ОТЗЫВ ОППОНЕНТА

на диссертационную работу Номеровского Алексея Дмитриевича
«Гибридные покрытия на поверхности магниевых сплавов: формирование, защитные свойства, механизм деградации»,
представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4. Физическая химия

Актуальность темы. Работа посвящена решению одной из ключевых проблем, связанных с высокой электрохимической активностью магниевых материалов, – подавлению неконтролируемой коррозии за счет создания защитных слоёв, способных не только замедлять деградацию, но и адаптивно реагировать на локальные повреждения. Для сплавов МА8 (система Mg-Mn-Ce) и Mg–0,8Ca такая задача особенно важна, поскольку они рассматриваются как перспективные биорезорбируемые материалы, а также как конструкционные сплавы. Поэтому разработка гибридных покрытий, объединяющих барьерную функцию оксидной матрицы с активным действием ингибиторов, является практически значимой научной задачей.

Автор опирается на широкий набор независимых физико-химических методов, включающих РФЭС, КР-спектроскопию, ЭИС, ПДП, волюмометрию и гравиметрию, а также прецизионные локальные электрохимические методы SVET и SIET. Для изучения элементного и фазового анализа покрытий привлечены: СЭМ–ЭДС, РФА, GIXRD, а также микрорентгеновская дифракция с синхротронным излучением. Такое сочетание позволяет перекрёстно проверять данные о составе, морфологии и защитных свойствах слоёв. Полученные зависимости внутренне согласованы, а предложенные механизмы опираются на экспериментально фиксируемые изменения электрохимического поведения и состава поверхности.

В работе Номеровского А.Д. с использованием системного подхода установлено действие фумарата, гликолята и глюконата натрия на коррозию сплавов МА8 и Mg–0,8Ca; определена эффективность ингибиторов коррозии и показано преимущество фумарата натрия, для которого предложен механизм защитного действия, заключающийся в образовании металлорганического каркаса на поверхности сплава. На силикатно-фторидных покрытиях, сформированных методом плазменного электролитического оксидирования (ПЭО), впервые синтезированы слоистые двойные гидроксиды (СДГ), включающие бензотриазол и олеат натрия. Проведено сопоставление эффективности включения ингибитора коррозии в структуру СДГ при использовании одностадийного и двухстадийного способов. С применением методов локального электрохимического анализа исследована способность разработанных покрытий к самовосстановлению при искусственном повреждении и установлена эффективность самозалечивания. Полученные диссертантом результаты расширяют представления о механизмах активной антикоррозионной защиты магниевых сплавов.

Разработанные покрытия позволяют управлять скоростью деградации магниевых сплавов в хлоридсодержащих средах, что важно для медицинских биорезорбируемых имплантатов и для защиты конструкционных изделий. Наиболее перспективными являются системы с СДГ-содержащими слоями, пропитанными олеатом натрия, которые демонстрируют существенное снижение скорости коррозии сплава и высокое поляризационное сопротивление. Предложенные способы формирования покрытий являются технологичными, а используемые ингибиторы относятся к нетоксичным и экологически приемлемым соединениям.

Диссертация включает в себя введение, четыре главы, заключение и список литературы; изложена на 185 страницах, содержит 17 таблиц и 75 рисунков, библиографический список насчитывает 163 источника.

Во **введении** представлена актуальность, связанная с необходимостью управления скоростью коррозии магниевых сплавов для биомедицинского применения и использования в промышленности. Сформулированы цель и задачи, включающие изучение карбоксилатов, формирование ингибиторсодержащих ПЭО-покрытий, синтез слоистых двойных гидроксидов с ингибиторами и установление механизмов деградации и антикоррозионной защиты. Изложены научная новизна, практическая значимость и положения, выносимые на защиту, показывающие высокий уровень понимания предмета и объекта исследования.

В **первой главе** систематизированы сведения о коррозии магниевых сплавов в хлоридсодержащих средах, современных подходах к защите, включая применение «зелёных» ингибиторов коррозии и формирование ПЭО-покрытий, способах модификации ПЭО-слоёв полимерами и ингибиторами, концепции создания самовосстанавливающихся покрытий и применении СДГ как наноконтейнеров для модифицирующих компонентов. На основе критического анализа определены пробелы, связанные с отсутствием данных по действию карбоксилатов на сплавы МА8 и Mg–0,8Ca, а также совместимости выбранных ингибиторов коррозии с ПЭО-матрицей и ограниченность сведений об эффективности одностадийного и двухстадийного способах введения ингибиторов в СДГ. Это послужило основой для постановки задачи диссертации.

Вторая глава содержит характеристики исходных материалов (сплавы МА8 и Mg–0,8Ca) и химических реактивов. Описаны способы получения кальций-фосфатных и силикатно-фторидных ПЭО-слоёв, виды импрегнации кальций-фосфатных покрытий карбоксилатами с последующим нанесением слоя поликапролактона, подходы к синтезу СДГ на силикатно-фторидных слоях, а также способы одностадийного и двухстадийного введения бензотриазола и олеата натрия в СДГ. Представлен комплекс методов: СЭМ-ЭДС, РФЭС, РФА, GIXRD, КР-спектроскопия, электрохимическая импедансная спектроскопия, потенциодинамическая поляризация, волюмометрия и гравиметрия, локальные сканирующие электрохимические методы, а также микрорентгеновская дифракция с применением синхротронного излучения. Использование данного комплекса методов обеспечило получение взаимодополняющей информации о составе, структуре и электрохимическом поведении изучаемых материалов.

В **третьей главе** представлено описание влияние глюконата, гликолята и фумарата натрия на изменение скорости коррозии сплавов МА8 и Mg–0,8Ca в 0,9% растворе NaCl. С использованием методов волюмометрии, гравиметрии, ЭИС, ПДП и SVET/SIET установлена ингибирующая эффективность веществ. Показано, что добавление фумарата натрия в коррозионную среду обеспечивает наибольшее снижение скорости коррозии сплавов. На основе РФЭС, КР и локального электрохимического анализа предложен механизм, включающий адсорбцию карбоксилат-анионов на поверхности сплава с образованием металлорганического каркаса (для фумарата натрия). Для глюконата натрия обсуждена роль внутримолекулярной этерификации в процессе коррозии магниевого сплава. Описаны гибридные покрытия на основе кальций-фосфатного ПЭО-слоя, импрегнированного карбоксилатами и запечатанного поликапролактоном. Показано преимущество фумаратсодержащего покрытия, обеспечивающего наивысший уровень защитных свойств, в сравнении с другими покрытиями, импрегнированными карбоксилатами. Методами SVET/SIET подтверждено самозалечивание при повреждении покрытия и предложен механизм высвобождения ингибитора из пор в зону дефекта.

Четвёртая глава посвящена созданию гибридных СДГ-содержащих слоев на поверхности и в пористой части ПЭО-покрытий. На силикатно-фторидных ПЭО-слоях синтезированы СДГ, интеркалированные бензотриазолом и олеатом натрия; сопоставлены одностадийный и двухстадийный подходы к интеркаляции СДГ ингибиторами коррозии. Методами РФА, GIXRD, РФЭС, КР и μXRD подтверждено образование гидроталькитоподобной фазы и наличие ингибитора на поверхности и в межслоевом пространстве СДГ. Показано, что одностадийный синтез СДГ в присутствии ингибитора коррозии способствует уменьшению размер кристаллитов в материале, более полной герметизации пор и обеспечивает повышение в них содержание ингибитора. Изучены электрохимические свойства и коррозионная стойкость систем покрытий с бензотриазолом и олеатом натрия. Наилучшие антикоррозионные характеристики зафиксированы для гибридного покрытия, сформированного с применением одностадийного подхода в присутствии олеата натрия. Методами SVET/SIET установлена реализации процесса самозалечивания; предложены механизмы подавления процесса коррозии с образованием малорастворимых комплексов магния с ингибиторами. Установлен и проанализирован двухстадийный процесс высвобождения олеата натрия из состава покрытия.

Замечания и рекомендации по диссертационной работе:

1. В работе приведены скорости коррозии для разных систем защитных покрытий, сформированных на сплавах магния. Однако для продвижения возможности использования биорезорбируемых сплавов с разработанными защитными слоями в медицине желательно было провести сравнение достигнутых показателей со значениями, которые необходимы и достаточны для успешной консолидации костной ткани. Обеспечивает ли гибридное покрытие необходимую скорость коррозии имплантата не превышающую скорость восстановления костной ткани и не будет ли происходить избыточного выделения водорода в процессе деградации сплава с полученным защитным слоем?
2. В диссертации следовало бы более чётко выделить вклад в обеспечение защитных антикоррозионных свойств гибридного покрытия трёх следующих факторов: барьерных свойств базового ПЭО-слоя, функции СДГ-содержащего слоя, импрегнированного ингибиторами коррозии, и герметизирующего действия поликапролактона. Это позволило бы более точно оценить, какая составляющая антикоррозионного слоя определяет и отвечает за защитные свойства изделия на разных сроках выдержки материала.
3. В четвёртой главе для оценки антикоррозионных свойств СДГ-содержащих покрытий использован 3,5 % раствор NaCl, тогда как в биомедицинском контексте применения изучаемого материала более правильно проводить оценку электрохимических параметров в физиологическом растворе (например, 0,9 % растворе NaCl). Целесообразно пояснить выбор указанной концентрации и указать, как этот параметр влияет на сопоставимость полученных результатов с данными третьей главы.

Указанные замечания не носят принципиального характера и не снижают общей положительной оценки работы. Содержание диссертации полностью соответствует заявленной специальности 1.4.4. Физическая химия. Текст автореферата достаточно полно отражает основное содержание диссертации.

Заключение. Диссертация А.Д. Номеровского является завершённой научно-квалификационной работой, в которой решена актуальная научная задача физической химии – разработаны гибридные покрытия на магниевых сплавах с активной

антикоррозионной защитой и эффектом самозалечивания. По актуальности, научной новизне, объёму экспериментального материала и практической значимости работа соответствует требованиям, предъявляемым к кандидатским диссертациям, установленным пунктами 9-11 и 13,14 «Положения о присуждении учёных степеней», утверждённого Постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 года № 842 (в действующей редакции), а её автор, Алексей Дмитриевич Номеровский, заслуживает присуждения учёной степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4. Физическая химия (химические науки).

Оппонент:
Попович Анатолий Анатольевич, доктор технических наук (05.16.06 Порошковая металлургия и композиционные материалы),
директор Института машиностроения, материалов и транспорта; профессор Научно-образовательного центра «Конструкционные и функциональные материалы»; главный научный сотрудник Научно-исследовательской лаборатории «Лазерные и аддитивные технологии» Федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого» (ФГАОУ ВО «СПбПУ»)
Адрес места работы: 195251, г. Санкт-Петербург, ул. Политехническая, д. 29.
тел.: +7 (812) 294-46-20; email: popovich_aa@spbstu.ru

Подпись Поповича А.А. заверяю.

Подпись Поповича А.А.
УДОСТОВЕРЯЮ
Ведущий специалист
по кадрам
27 октября 2025