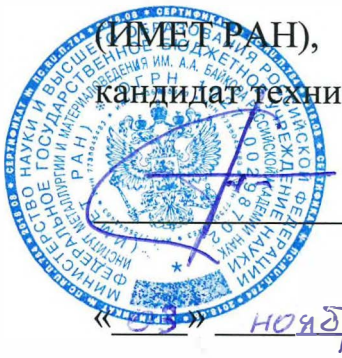
УТВЕРЖДАЮ

Заместитель директора по научной работе Федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской академии наук (ИМЕТ РАН),

кандидат технических наук



_____А.В. Самохин

«05» ноября 2026 г.

ОТЗЫВ ВЕДУЩЕЙ ОРГАНИЗАЦИИ

на диссертационную работу Номеровского Алексея Дмитриевича на тему: «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 исследования

Магниевые сплавы обладают уникальным комплексом свойств – низкой плотностью, высокой удельной прочностью и биосовместимостью, что делает их перспективными материалами для авиастроения, автомобилестроения, а также для медицинского применения в качестве биорезорбируемых имплантатов. Однако их широкое практическое использование ограничивается крайне низкой коррозионной стойкостью в хлоридсодержащих средах, в том числе в физиологических растворах. Преждевременное разрушение имплантата может нарушить процесс заживления костной ткани, а выделяющийся при коррозии магния водород способен нанести существенный вред организму. В связи с этим разработка эффективных методов защиты, в частности, создание покрытий, обладающих не только барьерными свойствами, но и функцией активной

антикоррозионной защиты (способностью к самозалечиванию), является одной из наиболее востребованных научно-практических задач. Диссертационная работа Номеровского А.Д. посвящена решению именно этой актуальной проблемы – разработке для магниевых сплавов гибридных покрытий нового поколения, сочетающих высокие барьерные свойства с активной антикоррозионной защитой за счет ингибиторов коррозии и эффекта самозалечивания.

Степень обоснованности научных положений и выводов, сформулированных в диссертации

Обоснованность научных положений и выводов, представленных в диссертационной работе, обеспечивается продуманной постановкой задач, системным подходом к их решению и применением комплекса взаимодополняющих экспериментальных методов. Автором использованы такие физико-химические методы, как СЭМ–ЭДС, РФА, GIXRD, РФЭС, КР-спектроскопия, электрохимическая импедансная спектроскопия, потенциодинамическая поляризация, волюмометрический и гравиметрический анализ скорости коррозии, а также локальные электрохимические методы сканирующего вибрирующего зонда и ионоселективного электрода (SVET/SIET). Для исследования фазового состава покрытий дополнительно применялась микрорентгеновская дифракция с использованием синхротронного излучения. Полученные данные воспроизводимы, статистически обработаны и согласуются между собой. Сформулированные в диссертации положения и выводы логично вытекают из анализа полученных экспериментальных результатов, не противоречат современным представлениям физической химии и материаловедения и подтверждаются независимыми измерениями. Убедительно обоснованы выводы о влиянии карбоксилатов на коррозионное поведение сплавов МА8 и Mg–0,8Ca, о закономерностях формирования гибридных покрытий на основе ПЭО-слоёв и слоистых двойных гидроксидов, а также о механизмах активной антикоррозионной защиты и самозалечивания. Предложенные механизмы деградации и защитного действия опираются на экспериментально установленные результаты и корректно интерпретируют наблюдаемые эффекты.

Общая характеристика диссертационной работы

Диссертация состоит из введения, четырёх глав, заключения и списка литературы. Работа изложена на 185 страницах, содержит 17 таблиц, 75

рисунков. Список литературы оформлен корректно и включает 163 источника.

Введение содержит обоснование актуальности темы, формулировку цели и задач, научной новизны, теоретической и практической значимости, а также включает перечень положений, выносимых на защиту.

Первая глава представляет собой аналитический обзор литературы. В ней систематизированы сведения о магниевых сплавах, их коррозионном поведении, существующих ингибиторах коррозии (включая карбоксилаты), защитных покрытиях, получаемых методом плазменного электролитического оксидирования, полимерных материалах для модификации защитных слоев, самовосстанавливающихся покрытиях и слоистых двойных гидроксидах как наноконтейнерах для ингибиторов. На основе критического анализа литературы автором выявлены нерешённые вопросы и сформулированы задачи исследования.

Вторая глава содержит описание экспериментальных методов, применяемых в диссертационной работе. Приведены характеристики исходных материалов (сплавы МА8 и Mg-0,8Ca), реактивов и методов формирования покрытий: кальций-фосфатных и силикатно-фторидных ПЭО-слоёв, их импрегнация карбоксилатами, нанесение поликапролактона, синтеза слоистых двойных гидроксидов, интеркалированных бензотриазолом и олеатом натрия. Описаны методы исследования состава, структуры и свойств покрытий (СЭМ-ЭДС, РФА, GIXRD, РФЭС, КР, ЭИС, ПДП, волюмометрия, гравиметрия, SVET/SIET, μXRD).

В третьей главе содержатся результаты изучения влияния карбоксилатов (фумарата, гликолята и глюконата натрия) на коррозионную деградацию сплавов МА8 и Mg-0,8Ca в физиологическом растворе. Установлены закономерности ингибирующего действия исследованных карбоксилатов, предложен механизм антикоррозионной защиты, включающий стадию формирования металлорганических каркасов. Описано создание гибридных покрытий на основе кальций-фосфатного ПЭО-слоя, импрегнированного карбоксилатами и запечатанного поликапролактоном, исследованы их электрохимические свойства и способность к самозалечиванию.

Четвёртая глава посвящена формированию и исследованию ПЭО-покрытий, модифицированных слоистыми двойными гидроксидами. Рассмотрены одностадийный и двухстадийный подходы к введению бензотриазола и олеата натрия в СДГ, изучено влияние способа введения

ингибитора на морфологию и защитные свойства покрытий. Методами SVET/SIET подтверждена способность покрытий к самозалечиванию, предложены механизмы активной антикоррозионной защиты.

В заключении обобщены основные результаты работы и сформулированы выводы, соответствующие поставленной цели, задачам и положениям, выносимым на защиту, а также представлена теоретическая и практическая значимость проанализированных экспериментальных данных. Полученные в диссертации результаты открывают перспективы для создания биорезорбируемых магниевых имплантатов с контролируемой скоростью деградации, а также могут быть использованы для защиты конструкционных магниевых сплавов в промышленности.

Научная и практическая ценность результатов работы

Диссертация вносит весомый вклад как в фундаментальные представления о коррозии магниевых сплавов, так и в прикладные разработки защитных покрытий на поверхности функциональных материалов.

Научная новизна результатов диссертационной работы

Научная новизна заключается в том, что впервые проведено сравнительное исследование фумарата, гликолята и глюконата натрия в качестве ингибиторов коррозии магниевых сплавов МА8 и Mg–0,8Ca, в том числе с ПЭО-покрытием на поверхности сплавов, установлен ряд увеличения эффективности их действия (глюконат → гликолят → фумарат) и показано, что фумарат натрия снижает скорость коррозии в 5–8 раз, достигая эффективности до 81 %. Предложен механизм ингибирующего действия карбоксилатов, включающий адсорбцию анионов на поверхности сплава и образование металлорганического каркаса в случае фумарата натрия. Впервые на силикатно-фторидных ПЭО-покрытиях синтезированы слоистые двойные гидроксиды, интеркалированные бензотриазолом и олеатом натрия, и показано преимущество одностадийного способа введения ингибитора перед двухстадийным подходом. Методами SVET/SIET впервые экспериментально подтверждена способность разработанных покрытий к самозалечиванию и предложены механизмы активной антикоррозионной защиты с образованием малорастворимых комплексов $Mg(BTA\text{-}H)_2$ и $Mg(C_{17}H_{33}COO)_2$ в зоне дефекта.

Практическая значимость результатов работы.

Практическая значимость заключается в разработке для магниевых сплавов технологичных и масштабируемых методов формирования гибридных покрытий, позволяющих управлять скоростью деградации материала. Наиболее эффективная система на основе ПЭО со слоистыми двойными гидроксидами и ингибиторами SiF-СДГ(ОЛ) снижает скорость коррозии до 0,014 мм·год$^{-1}$, что делает возможным создание биорезорбируемых имплантатов с заданным сроком службы. Полученные результаты также применимы для защиты конструкционных магниевых сплавов в авиа- и автомобилестроении. Используемые ингибиторы и методы нанесения покрытий экологичны, что особенно важно для биомедицинского применения.

Соответствие диссертации и автореферата требованиям Постановления Правительства РФ

Диссертационная работа Номеровского Алексея Дмитриевича соответствует критериям, установленным Постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г. № 842 «О порядке присуждения ученых степеней». Работа выполнена по специальности 1.4.4. Физическая химия, а ее содержание, структура и оформление соответствуют предъявляемым требованиям. Автореферат корректно отражает основное содержание диссертации.

Соответствие содержания диссертации специальности, указанной в аттестационном деле

Содержание диссертации полностью соответствует специальности 1.4.4. Физическая химия. Работа посвящена изучению физико-химических свойств коррозионно-активных материалов, а также разработке способов формирования гибридных покрытий, определению механизма их антикоррозионной защиты, что входит в паспорт специальности 1.4.4. Физическая химия.

Достоверность результатов исследования

Полученные в ходе исследования результаты можно с уверенностью назвать достоверными, что подтверждается использованием современного научно-лабораторного оборудования и аттестованных методик исследований для изучения высокоэнтропийных сплавов и материалов на их основе, значительным количеством воспроизводимых экспериментальных данных и сопоставлением

полученных результатов с результатами других отечественных и зарубежных авторов. Достоверность полученных результатов также подтверждается публикациями в высокорейтинговых научных журналах и докладами и обсуждениями результатов на конференциях.

Характеристика работы и личный вклад соискателя

Диссертация Номеровского А.Д. является законченной научно-квалификационной работой, выполненной на высоком теоретическом и экспериментальном уровне. Изложение материала приведено в логической последовательности, содержание представлено ясно и четко. Личный вклад соискателя в сделанной работе является определяющим: им лично выполнен основной объем экспериментов по формированию гибридных покрытий, проведены электрохимические и локальные электрохимические измерения (SVET/SIET), осуществлены обработка и интерпретация полученных данных, сформулированы научные положения и выводы. Автор продемонстрировал глубокие знания в области физической химии, электрохимии и материаловедения, а также способность самостоятельно планировать и проводить сложные прецизионные эксперименты, анализировать их результаты и делать обоснованные выводы.

Подтверждение опубликования основных результатов диссертации в научной печати.

По теме диссертации опубликовано 28 печатных работ, в том числе 1 монография (в соавторстве), 10 статей в рецензируемых научных журналах из перечня ВАК, 16 материалов конференций, а также 1 патент РФ. Опубликованные работы в полной мере отражают содержание диссертации и соответствуют всем требованиям Высшей аттестационной комиссии.

Среди основных работ по теме диссертации можно отметить следующие:

1. Гнеденков А.С., Синебрюхов С.Л., Марченко В.С., Номеровский А.Д., Кононенко Я.И., Сергиенко В.И., Гнеденков С.В. Самозалечивающиеся покрытия для защиты функциональных материалов от коррозии: стратегии формирования, механизм действия. Москва: ТЕХНОСФЕРА, 2025. 358 с. DOI: 10.22184/978-5-94836-661-6 (монография)
2. Nomerovskii A.D., Gnedenkov A.S., Sinebryukhov S.L., Gnedenkov S.V. Preparation of a layered double hydroxide on the PEO-coated MA8 magnesium

alloy: electrochemical and corrosion properties // St. Petersburg State Polytechnical University Journal: Physics and Mathematics. 2022. Vol. 15 (3.1). P.197–203. DOI: 10.18721/JPM.153.133

3. Gnedenkov A.S., Sinebryukhov S.L., Nomerovskii A.D., Filonina V.S., Ustinov A.Yu., Gnedenkov S.V. Design of self-healing PEO-based protective layers containing in-situ grown LDH loaded with inhibitor on the MA8 magnesium alloy // Journal of Magnesium and Alloys. 2023. Vol. 11 (10). P.3688–3709. DOI: 10.1016/j.jma.2023.07.016
4. Гнеденков А.С., Номеровский А.Д., Филонина В.С., Синебрюхов С.Л., Минаев А.Н., Гнеденков С.В. Композиционные покрытия с наноконтейнерами из слоистых двойных гидроксидов, заполненных ингибитором коррозии // Вестник ДВО РАН. 2023. № 6 (232). С.65–75.
5. Gnedenkov A.S., Sinebryukhov S.L., Nomerovskii A.D., Marchenko V.S., Ustinov A.Y., Gnedenkov S.V. Carboxylates as green corrosion inhibitors of magnesium alloy for biomedical application // Journal of Magnesium and Alloys. 2024. Vol. 12 (7). P.2909–2936. DOI: 10.1016/j.jma.2024.07.004
6. Гнеденков А.С., Синебрюхов С.Л., Марченко В.С., Номеровский А.Д., Кононенко Я.И., Сергиенко В.И., Гнеденков С.В. Гибридные покрытия с эффектом самозалечивания на поверхности функциональных материалов // Вестник ДВО РАН. 2024. № 6 (238). С.41–56. DOI:10.31857/S0869769824060046
7. Гнеденков А.С., Синебрюхов С.Л., Номеровский А.Д., Гнеденков С.В. Самовосстанавливающиеся покрытия, содержащие слоистые двойные гидроксиды, импрегнированные ингибитором коррозии, для антикоррозионной защиты магниевых сплавов // Теоретические основы химической технологии. 2024. Т. 58 (6). С.772–783. DOI: 10.31857/S0040357124060104 [Gnedenkov A.S., Sinebryukhov S.L., Nomerovskii A.D., Gnedenkov S.V. Self-healing coatings containing layered double hydroxides impregnated with a corrosion inhibitor for anticorrosion protection of magnesium alloys // Theoretical Foundations of Chemical Engineering. 2024. Vol. 58 (6). P.2017–2027. DOI: 10.1134/S0040579525601074].
8. Гнеденков А.С., Номеровский А.Д., Марченко В.С., Синебрюхов С.Л., Гнеденков С.В. Формирование фумаратсодержащего smart-покрытия для антикоррозионной защиты магниевого сплава МА8 // Вестник ДВО РАН.

2025. № 4 (242). С.54–66. DOI: 10.7868/S3034530825040059
9. Гнеденков А.С., Номеровский А.Д., Марченко В.С., Синебрюхов С.Л., Гнеденков С.В. Влияние фумарата и гликолята натрия на снижение интенсивности процесса коррозии магниевого сплава // Вестник ДВО РАН. 2026. № 2 (246). С.19–29. DOI: 10.7868/S3034530826020028
10. Гнеденков А.С., Номеровский А.Д., Марченко В.С., Синебрюхов С.Л., Гнеденков С.В. Композиционные карбоксилатсодержащие покрытия для эффективной защиты магниевых сплавов от коррозии // Химическая физика. 2025. Т. 44, № 11. С.16–27. DOI: 10.7868/S3034612626110023
11. Gnedenkov A.S., Nomerovskii A.D., Marchenko V.S., Prutskov G.V., Lu X., Ustinov A.Yu. The sodium oleate effect on protective properties of PEO-LDH-coating on MA8 magnesium alloy // Smart Materials in Manufacturing. 2027. Vol. 5. P.100165. DOI: 10.1016/j.smmf.2026.100165

Апробация результатов работы

Основные результаты диссертационного исследования прошли апробацию на 12 научных конференциях, в том числе международных и всероссийских. Среди них: Sixth Asian School-Conference on Physics and Technology of Nanostructured Materials (Владивосток, 2022), I научно-практическая школа-конференция Института наук о жизни и биомедицины ДВФУ (Владивосток, 2022), XXIV Международная научно-практическая конференция студентов и молодых учёных имени выдающихся химиков Л.П. Кулева и Н.М. Кихнера (Томск, 2023), IV форум молодых учёных «Будущее биомедицины» (Владивосток, 2023), Всероссийская конференция по электрохимии с международным участием (Москва, 2023), XIII научная сессия-конкурс молодых учёных Института химии ДВО РАН (Владивосток, 2024), XIII Всероссийская конференция с международным участием «Химия твёрдого тела и функциональные материалы 2024» (Санкт-Петербург, 2024), Всероссийский форум молодых учёных «Медицинская наука: вчера, сегодня, завтра» (Москва, 2024), X и XI Всероссийские научные молодёжные школы-конференции «Химия, физика, биология: пути интеграции» (Москва, 2024, 2025), XXV и XXVI Международные научно-практические конференции имени Л.П. Кулева и Н.М. Кихнера (Томск, 2024, 2025), VII Asian School-Conference on Physics and Technology of Nanostructured Materials (Владивосток, 2025).

Рекомендации по использованию результатов и выводов диссертационной работы.

Результаты исследований и разработок соискателя рекомендуются к использованию в научно-исследовательских организациях и вузах, занимающихся разработкой и изучением функциональных покрытий для защиты от коррозии, а также материалов для биомедицинского применения. В частности, полученные данные могут быть востребованы в Институте химии ДВО РАН, Национальном исследовательском технологическом университете «МИСИС», Институте металлургии и материаловедения им А.А. Байкова РАН, Институте общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Томском политехническом университете, Московском государственном университете им. М.В. Ломоносова, Институте физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, Институте металлургии им. академика Н.А. Ватолина УрО РАН, Дальневосточном федеральном университете, а также в других организациях, ведущих исследования в области физической химии, электрохимии, коррозии и защиты материалов.

Материалы диссертации рекомендуется использовать в образовательном процессе при подготовке студентов по направлениям «Химия», «Физическая химия», «Химическая технология», «Материаловедение и технологии материалов», «Физика», а также в программах, связанных с биомедицинским материаловедением и защитой от коррозии.

Полученные результаты могут найти применение при разработке новых технологий создания биорезорбируемых имплантатов с контролируемой скоростью деградации, а также при совершенствовании методов антикоррозионной защиты конструкционных магниевых сплавов, что в конечном счёте будет способствовать повышению надёжности и долговечности изделий, снижению экологической нагрузки и материальных затрат за счёт сокращения потерь материалов от коррозии.

В качестве замечаний по диссертационной работе можно отметить следующее:

1. В работе детально исследовано коррозионное поведение сплавов МА8 и Mg–0,8Ca в присутствии карбоксилатов и в составе гибридных покрытий, однако испытания ограничены модельными средами (0,9 % раствор NaCl, 3,5 % раствор NaCl, 0,05 М раствор NaCl) и относительно короткими временами

выдержки. Для оценки реальной возможности биомедицинского применения сформированных защитных слоев целесообразно было бы провести более длительные испытания образцов в средах, имитирующих физиологические жидкости (например, Minimum Essential Medium, раствор Хэнкса), а также оценить сохранение защитных свойств покрытий и кинетику высвобождения ингибитора на протяжении всего периода заживления костной ткани.

2. Большее внимание в работе надо было бы уделить кинетике деградационного поведения исследуемых материалов, особенно кинетическим зависимостям скорости коррозии во времени на более длительных сроках испытаний.

3. В работе предложен механизм ингибирующего действия глюконата натрия, включающий внутримолекулярную этерификацию глюконовой кислоты с образованием глюконо-δ-лактона. Данная гипотеза представляет несомненный интерес, однако нуждается в дополнительном экспериментальном подтверждении. Проведение спектроскопических исследований (например, ЯМР или *in situ* ИК-спектроскопия) позволило бы зафиксировать образование лактона непосредственно в процессе коррозии и тем самым усилить обоснованность предложенного механизма.

4. Поликапролактон используется в работе в качестве герметизирующего слоя, однако его собственная деградация и влияние на кинетику высвобождения ингибитора изучены недостаточно. Представляется важным исследовать, как изменяется проницаемость полимерного слоя для коррозионной среды во времени, и оценить, не становится ли процесс его растворения лимитирующей стадией для проявления эффекта самозалечивания на поздних сроках эксплуатации материала с покрытием. Дополнительный интерес представляет изучение возможности использования других более тонких или биоразлагаемых полимерных слоёв с регулируемой скоростью деградации.

5. Работа демонстрирует высокие защитные свойства покрытий, содержащих слоистые двойные гидроксиды, однако данные по кинетике высвобождения ингибитора получены только для системы с олеатом натрия. Проведение аналогичных исследований для бензотриазолсодержащих слоев позволило бы провести сравнительный анализ и установить общие закономерности высвобождения ингибиторов из СДГ-модифицированных покрытий.

Указанные замечания носят рекомендательный характер, не затрагивают

основных положений диссертации и не снижают общую положительную оценку работы, ее научную и практическую значимость.

Заключение

Диссертационная работа Номеровского Алексея Дмитриевича на тему «Гибридные покрытия на поверхности магниевых сплавов: формирование, защитные свойства, механизм деградации» представляет собой законченное исследование, направленное на решение актуальной научной проблемы – создания покрытий нового поколения, обеспечивающих управляемую деградацию магниевых сплавов и их активную защиту от коррозии. Автором предложены и экспериментально обоснованы подходы к формированию гибридных слоёв, сочетающих барьерные свойства оксидной матрицы с направленным высвобождением ингибиторов и эффектом самозалечивания. Полученные результаты расширяют теоретические представления о процессах коррозии сплавов магния и защитного действия слоев на межфазных границах, а также имеют выраженную прикладную ценность для биомедицинского материаловедения и разработки биорезорбируемых имплантатов. Содержание работы свидетельствует о способности автора самостоятельно ставить и решать сложные научные задачи, корректно интерпретировать экспериментальные данные и формулировать обоснованные выводы.

Представленная диссертационная работа «Гибридные покрытия на поверхности магниевых сплавов: формирование, защитные свойства, механизм деградации» выполнена на высоком научно-техническом уровне и является завершённой научно-исследовательской работой, содержащей новые научно-технические и технологические решения, направленные на создание на медицинских магниевых сплавах покрытий нового поколения, обеспечивающих их управляемую деградацию и активную защиту от коррозии за счет формирования гибридных слоёв, сочетающих барьерные свойства оксидной матрицы с направленным высвобождением ингибиторов и эффекта самозалечивания. Полученные результаты имеют важное значение для отечественных медицины, здравоохранения, биомедицинских химии и материаловедения, обеспечивая создание биорезорбируемых имплантатов с улучшенным комплексом эксплуатационных характеристик.

Диссертация соответствует всем требованиям, установленным пунктами 9-11 и 13, 14 «Положения о присуждении ученых степеней» (в действующей

редакции), утвержденного Постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 года № 842, а ее автор, Номеровский Алексей Дмитриевич, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4. Физическая химия (химические науки).

Диссертационная работа Номеровского Алексея Дмитриевича рассмотрена и обсуждена в ИМЕТ РАН на совместном коллоквиуме сотрудников Лаборатории прочности и пластичности металлических и композиционных материалов и наноматериалов, Лаборатории пластической деформации металлических материалов и Лаборатории конструкционных сталей и сплавов (2 ноября 2026 г. протокол №3). Отзыв составлен на основании диссертации, автореферата и публикаций Номеровского А.Д.

Председатель коллоквиума
Заведующий лабораторией прочности и
пластичности металлических и композиционных
материалов и наноматериалов, главный научный
сотрудник, чл.-корр. РАН, д.т.н. Колмаков Алексей Георгиевич

Ученый секретарь коллоквиума
ведущий научный сотрудник, к.т.н. Кобелева Любовь Ивановна

Подписи А.Г. Колмакова и Л.И. Кобелевой заверяю:
Начальник отдела кадров О.А. Бурмакова

Сведения о ведущей организации:
Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской академии наук (ИМЕТ РАН)
Адрес: 119334, г. Москва, Ленинский проспект, 49
Телефон: +7 (499) 135-20-60
Адрес электронной почты: imet@imet.ac.ru
Сайт: https://www.imet.ac.ru/