

ЗАКЛЮЧЕНИЕ ДИССЕРТАЦИОННОГО СОВЕТА ГУ 2020.2
ПО ДИССЕРТАЦИИ
НА СОИСКАНИЕ УЧЕНОЙ СТЕПЕНИ КАНДИДАТА НАУК

аттестационное дело № _____
решение диссертационного совета от 27.10.2020 № 2

О присуждении **Кущенко Алексею Николаевичу**, гражданину Российской Федерации, ученой степени кандидата технических наук.

Диссертация «Особенности формирования сорбционных свойств и гидрофобности металлов, содержащих в поверхностном слое аммониевые и кремнийорганические соединения» по специальности 02.00.04 – Физическая химия принята к защите 24.08.2020 г., протокол № 1 диссертационным советом ГУ 2020.2 федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Санкт-Петербургский горный университет» Минобрнауки России, 199106, Санкт-Петербург, 21-я линия, дом 2, приказ ректора Горного университета от 22.07.2020 № 947 адм.

Соискатель, Кущенко Алексей Николаевич, 1992 года рождения, в 2015 году окончил федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Санкт-Петербургский горный университет»; в 2020 году освоил программу подготовки научно-педагогических кадров в аспирантуре очной формы обучения на кафедре общей и технической физики федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Санкт-Петербургский горный университет» Минобрнауки России. Диплом об окончании аспирантуры выдан 8 июня 2020 г.

Диссертация выполнена на кафедре общей и технической физики в федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Санкт-Петербургский горный университет» Минобрнауки России.

Научный руководитель – доктор технических наук, профессор Сырков Андрей Гордианович, федеральное государственное бюджетное

образовательное учреждение высшего образования «Санкт-Петербургский горный университет» Минобрнауки России, кафедра общей и технической физики, профессор.

Официальные оппоненты:

Тутов Евгений Анатольевич, доктор химических наук, доцент, федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Воронежский государственный технический университет», кафедра физики, профессор;

Пак Вячеслав Николаевич, доктор химических наук, профессор, федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Российский государственный педагогический университет им. А.И. Герцена», главный научный сотрудник НИИ Физики.

Ведущая организация – **федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Воронежский государственный университет»**, г. Воронеж в своем положительном отзыве, подписанном Козадеровым Олегом Александровичем, доктором химических наук, доцентом, заведующим кафедрой физической химии; утвержденном Чупандиной Еленой Евгеньевной, доктором фармацевтических наук, профессором, первым проректором – проектором по учебной работе, указала, что диссертация представляет собой законченную научно-квалификационную работу, в которой содержится решение актуальной научной задачи физической химии – установление закономерностей формирования сорбционных, гидрофильно-липофильных свойств, гидрофобности, а также связи свойств со строением поверхностного слоя металлов с хемосорбированными четвертичными соединениями аммония и производными органосилоксанов, что важно не только для развития теории физикохимии поверхностных явлений, микро- и нанодисперсных систем, но также для теории и практики процесса гидрофобизации (пассивации) металлов и создания новых наноструктурированных материалов с улучшенными противокоррозионными и антифрикционными свойствами.

Соискатель имеет 9 опубликованных работ, в том числе по теме диссертации опубликовано 9 работ, из них в рецензируемых научных изданиях опубликовано 4 работы.

Общий объем – 2,9 печатных листов, в том числе 1,5 печатных листа – соискателя.

Публикации в изданиях из Перечня ВАК

1. Сырков, А.Г. Изменение сорбционных свойств дисперсной меди, содержащей в поверхностном слое аммониевые соединения, при длительном взаимодействии с парами воды / А.Г. Сырков, И.В. Плескунов, В.С. Кавун, В.В. Тарабан, А.Н. Кущенко // Конденсированные среды и межфазные границы. – 2019. – Т.21, № 1. – С. 146–154. (Scopus)

Личный вклад: синтезированы образцы на основе порошка меди марки ПМС-1 с нанесенными на поверхность по различным программам аммониевыми соединениями и органогидридсилоксаном. Измерены изотермы сорбции паров воды.

2. Сырков, А.Г. Влияние температуры на твердотельный гидридный синтез металлов по данным термодинамического моделирования / А.А. Слободов, А.Г. Сырков, Л.А. Ячменова, А.Н. Кущенко, Н.Р. Прокопчук, В.С. Кавун // Записки Горного института. – 2019. – Т.239. – С. 550–555. (Scopus, Web of Science)

Личный вклад: поиск и расчет стандартных и высокотемпературных термодинамических характеристик веществ, необходимых для термодинамического моделирования.

Публикации в изданиях, входящих в международные базы данных и системы цитирования (Scopus)

3. Syrkov, A.G. Solid-state hydride synthesis of metals as a perspective way of mineral processing and nanostructured regulation of material properties / L.A. Yachmenova, A.G. Syrkov, A.N. Kushchenko, V.V. Tomaev // Topical Issues of Rational Use of Natural Resources. – 2019. – P. 455–461.

Личный вклад: анализ РФЭ-спектров металлических продуктов ТГС.

4. Syrkov, A.G. Tribochemical peculiarities of lubricant composition with

surface-modified metal powder / A.G. Syrkov, M.O. Silivanov, A.N. Kushchenko // Journal of Physics. – 2016. – V.729, N1. – 012026.

Личный вклад: проведены измерения адсорбционных свойств поверхностно-модифицированных порошков металлов.

Публикации в прочих изданиях:

5. Сырков, А.Г. Экранирование активных центров поверхности дисперсного алюминия при адсорбции аммониевых соединений / А.Г. Сырков, М.О. Силиванов, А.Н. Кущенко, И.В. Плескунов // Материалы VIII Всероссийской конференции «Физико-химические процессы в конденсированных средах и на межфазных границах – ФАГРАН-2018». Воронеж: Изд. «Научная книга». – 2018. – С. 362–364.

Личный вклад: индикаторным методом (метод Нечипоренко А.П.) измерены спектры распределения центров адсорбции и вычислены значения функции кислотности поверхности для образцов на основе алюминия.

6. Syrkov, A.G. Estimation electrical and optical properties of molecules of ammonium compounds for layering on metals / A.G. Syrkov, A.N. Kushchenko, V.S. Kavun // XIV: Proceedings of the Conference "21 century: fundamental science and technology". – North Charleston, USA.V.3. – 2017. – P. 96–99.

Личный вклад: расчет диэлектрической проницаемости и молекулярной рефракции молекул алкамона и триаомна (препаратов на основе ЧСА).

7. Сырков, А.Г. Твердотельный гидридный синтез металлов – перспективный путь переработки минерального сырья и наноструктурного регулирования свойств материалов / Л.А. Ячменова, А.Г. Сырков, А.Н. Кущенко, Н.С. Цыва // Сборник трудов Международного форума-конкурса молодых ученых “Проблемы недропользования”. СПб: СПбГУ, 2018. – С.119-123.

Личный вклад: анализ полученных РФЭ-спектров поверхностного слоя металлических продуктов ТГС.

8. Сырков, А.Г. Оценка дипольных моментов разноразмерных молекул перспективных адсорбатов на основе аммониевых соединений для

наслаивания на металлах / А.Г. Сырков, А.Н. Кущенко, М.О. Силиванов // Научный альманах. – 2017. – Т.3, №4. – С. 294-299.

Личный вклад: расчет дипольных моментов молекул алкамона и триамона (препаратов на основе ЧСА), определение их показателей преломления.

9. Силиванов, М.О. Возможности применения индикаторного метода для изучения и контроля физико-химических характеристик наноматериалов и нанопокровов // М.О. Силиванов, А.Н. Кущенко, Л.А. Ячменова // Сборник научных трудов Международного симпозиума "Нанозифика и Наноматериалы – НИН-2019". СПб. – 2019. – С. 244-249.

Личный вклад: обзор литературы по кислотным и основным центрам Льюиса и Бренстеда.

Апробация диссертационной работы проведена на научно-практических мероприятиях с докладами: Всероссийской конференции с международным участием «Физико-химические процессы в конденсированных средах и на межфазных границах» - «ФАГРАН» (Воронеж, 8-11 октября 2018); на Международной научно-практической конференции "21 век: фундаментальная наука и технологии" (North Charleston, USA, 14-15 ноября 2017); Международном форуме-конкурсе молодых ученых «Проблемы недропользования» (секция «Геоинформационные системы и нанотехнологии», Санкт-Петербург, 18-20 апреля 2018); на Международном симпозиуме «Нанозифика и Наноматериалы» (Санкт-Петербург, ноябрь 2013, 2016, 2017, 2018, 2019).

В диссертации Кущенко А.Н. отсутствуют недостоверные сведения об опубликованных соискателем работах, в которых изложены основные научные результаты диссертации.

На диссертацию и автореферат поступили отзывы от: д.т.н., профессора **И.Б. Пантелеева**, заведующего кафедрой Химической технологии тугоплавких неметаллических и силикатных материалов ФГБОУ ВО «Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет)»; член-корр. НАН РБ, д.х.н., профессора **Н.Р. Прокопчука**,

профессора кафедры Полимерных композиционных материалов учреждения образования «Белорусский государственный технологический университет»; д.х.н., профессора **Л.М. Миронович**, профессора кафедры Фундаментальной химии и химической технологии ФГБОУ ВО «Юго-Западный государственный университет»; к.х.н., доцента **С.Д. Пожидаевой**, доцента кафедры Фундаментальной химии и химической технологии ФГБОУ ВО «Юго-Западный государственный университет»; д.т.н., доцента **Н.М. Барбина**, директора Института физических и химических проблем и техносферной безопасности ФГБОУ ВО «Уральский государственный аграрный университет»; д.т.н., профессора **В.И. Марголина**, профессора кафедры Микрорадиоэлектроники и технологии радиоаппаратуры ФГАОУ ВО «Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет "ЛЭТИ" им. В.И. Ульянова (Ленина)»; д.ф.-м.н., профессора **С.А. Немова**, профессора Высшей школы физики и технологий материалов Института машиностроения, материалов и транспорта ФГАОУ ВО «Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого»; д.х.н., профессора **О.А. Шиловой**, главного научного сотрудника лаборатории неорганического синтеза ФГБУН Ордена Трудового Красного знамени Института химии силикатов им. И.В. Гребенщикова РАН; к.х.н. **И.Н. Цветковой**, старшего научного сотрудника лаборатории неорганического синтеза ФГБУН Ордена Трудового Красного знамени Института химии силикатов им. И.В. Гребенщикова РАН; д.х.н., профессора **В.И. Кодолова**, профессора кафедры химии и химической технологии ФГБОУ ВО «Ижевский государственный технический университет им. М.Т. Калашникова».

В отзывах дана положительная оценка проведенных исследований, отмечена актуальность выбранной темы, высокая степень проработки вопроса и профессиональный подход к решению поставленных задач, однако в некоторых из них имеются замечания:

Автор не обосновывает выбор конкретной марки медного порошка (ПМС-1), хотя только в ГОСТ 4960-75 «Порошок медный

электролитический» упоминаются целых пять марок медного порошка.
(д.т.н. Пантелеев И.Б.)

Из текста автореферата раздела «Цели и задачи» следует, что автор планирует« ... установить и описать закономерности формирования ... фазового состава металлов». Проводились ли эти исследования методом РФА, из содержания автореферата неясно. (д.т.н. Пантелеев И.Б.)

В автореферате предельно кратко, возможно, из-за ограниченности объема, изложены вопросы внедрения результатов на практике (стр. 5).
(д.т.н. Марголин В.И.)

Из текста автореферата не совсем ясно, какой физический или физико-химический смысл имеют коэффициенты при математическом описании временной зависимости сорбции паров воды образцами на основе меди.
(д.ф.-м.н. Немов С.А.)

Из текста автореферата сложно понять, опирался ли автор, обсуждая перспективы полученных твердых веществ для создания новых супергидрофобных материалов, на стандартные измерения краевого угла смачивания, угла стекания? (д.х.н. Шилова О.А.)

Из текста автореферата не совсем ясно, какие численные значения перечисленных исходных термодинамических характеристик веществ использованы для расчетов в процессе термодинамического моделирования? Возможно, эти данные есть в диссертации? (д.т.н. Барбин Н.М.)

Выбор официальных оппонентов и ведущей организации обосновывается компетентностью оппонентов в соответствующей отрасли науки и наличием у них публикаций в сфере исследования, а также широкой известностью ведущей организации своими достижениями по соответствующей теме исследования отрасли наук и способностью определить научную и практическую значимость диссертационной работы.

Диссертационный совет отмечает, что на основании выполненных соискателем исследований:

разработан подход к описанию временных зависимостей сорбционных характеристик меди, содержащей в поверхностном слое аммониевые и

кремнийорганические модификаторы, при длительном взаимодействии (не менее 200 ч) с насыщенными парами воды;

предложена методика усиления гидрофобных свойств стабилизированного порошка меди, основанная на последовательном нанесении из газовой фазы аммониевого препарата (алкамона) с углеводородным C_{17} -радикалом у атома азота и этилгидридсилоксана;

доказана перспективность использования твердотельного гидридного синтеза (ТГС) металлов ($M=Fe, Ni, Cu$) для регулирования гидрофильно-липофильных свойств поверхности и получения высокогидрофобных металлов.

Теоретическая значимость исследования обоснована тем, что:

доказаны научные положения о применимости твердотельных методов получения поверхностно-модифицированных металлов, основанных на хемосорбции аммониевых и кремнийгидридных соединений, для повышения гидрофобного эффекта поверхности и устойчивости благородных металлов к воздействию влагосодержащих сред, а также вносящие вклад в расширение представлений о механизме и технологии формирования высоко- и супергидрофобных материалов на основе металлов;

применительно к проблематике диссертации результативно использован комплекс базовых химических, инструментальных и теоретических методов исследования, в том числе, программный продукт ASTICS для термодинамического моделирования фазово-химических форм продуктов синтеза и стехиометрии брутто-реакций восстановления металла из дихлорида меди;

изложены результаты теоретических и экспериментальных исследований по определению величин сорбции, виду изотерм сорбции паров воды на поверхностно-модифицированных образцах стабилизированной дисперсной меди, ранее отсутствовавшие в литературе;

раскрыты теоретические представления об усилении гидрофобности при структурном подобиі веществ-модификаторов, наносимых на металл, закономерности влияния на гидрофобность металла аммониевых подслоев:

установлено, что при формировании внешнего слоя из алкамона (C_{17} -радикал у азота) наиболее эффективно действует подслой низкомолекулярного тримона ($C1$ -, $C2$ -радикалы у атома азота); при формировании внешнего гидрофобного слоя этилгидридсилоксана на металле – подслоем алкамона;

изучена последовательность и установлены ряды возрастания гидрофобности металлических продуктов в зависимости от строения поверхностного слоя, вида металла ($M=Fe, Ni, Cu, Al$) и используемого метода синтеза; получены данные справочного характера о сорбционных свойствах металлических продуктов металлических продуктов ТГС и об усилении гидрофобного эффекта в ряду: никель-медь-железо.

Значение полученных соискателем результатов исследования для практики подтверждается тем, что:

разработана и внедрена с экономическим эффектом в ООО «Джи Эм Си» (компания GMC, Москва) методика контроля и отбора эффективных присадок на основе железа и меди, удовлетворяющих стандартам NSF, к промышленным смазкам (Акт внедрения результатов НИР от 27.05.2020); используется при разработке коррозионно-стойких присадок, смазок и защитных покрытий для трансмиссии и оборудования цеха пищевой соли;

определены перспективы применения синтезированных образцов с регулируемыми гидрофобными и сорбционными характеристиками поверхности для увеличения ресурса работы промышленного оборудования во влагосодержащих агрессивных средах;

создана система научно-практических рекомендаций по режимам обработки дисперсных металлов в парах веществ-модификаторов и восстановления металлов в условиях ТГС для достижения максимального гидрофобного эффекта и стабилизации сорбционных свойств металлических продуктов при длительном воздействии и высоком относительном давлении ($P/P_0 = 0,98 \pm 0,02$) паров воды;

представлены структурно-химические закономерности получения высокогидрофобных металлов, технологические приемы, технические решения и рекомендации, которые имеют народнохозяйственное решение,

поскольку позволяют повысить работоспособность, долговечность дисперсных металлов и узлов машин, функционирующих в условиях химически активных сред.

Оценка достоверности результатов исследования выявила:

для экспериментальных работ результаты получены на современном сертифицированном оборудовании с использованием широкого комплекса прецизионных взаимодополняющих методов исследования (РФЭ-, EDX-спектроскопии, рентгенофлюоресцентного анализа и др.); достигнута взаимосогласованность выводов и соответствие ряда результатов литературным данным; достоверность и корректность выводов работы подтверждена также актом о внедрении при практической реализации результатов;

теоретические положения построены на проверяемых данных, не противоречат литературным данным по тематике диссертации, в том числе в смежных областях;

идея базируется на анализе и развитии имеющихся в отечественной и зарубежной литературе современных данных по тематике диссертации, с выработкой концепции работы, реализованной путем синтеза и исследования опубликованных ранее материалов и обобщения полученных результатов;

установлено соответствие авторских результатов современным принципам описания адсорбционных взаимодействий и восстановления металлов из твердых соединений; использованы современные методики сбора и обработки исходной информации, компьютерный анализ и статистическая обработка полученных экспериментальных данных с применением специализированных программных продуктов.

Личный вклад автора заключается: в синтезе образцов, исследовании их сорбционных свойств, обработке и интерпретации результатов измерений; лично проведены исследования адсорбции паров воды и гидрофобности дисперсных металлов на основе никеля и железа, полученных методом ТГС, и поверхностно-модифицированных образцов на

основе меди, а также поиск и расчет исходных термодинамических данных с целью термодинамического моделирования процесса ТГС.

На заседании 27.10.2020 года диссертационный совет принял решение присудить Кущенко А.Н. ученую степень кандидата технических наук за решение важной научно-технической задачи установления закономерностей формирования сорбционных, гидрофильно-липофильных свойств, гидрофобности металлов, а также связи свойств со строением поверхностного слоя металла с хемосорбированными четвертичными соединениями аммония и производными органосилоксанов.

При проведении тайного голосования диссертационный совет в количестве 9 человек, из них 8 – докторов наук по специальности рассматриваемой диссертации, участвовавших в заседании, из 9 человек, входящих в состав совета, дополнительно введены на разовую защиту – нет, проголосовали: за – 9, против – нет, недействительных бюллетеней – нет.

Председатель
диссертационного совета



Черемисина Ольга Владимировна

Ученый секретарь
диссертационного совета

Пономарева Мария Александровна

27.10.2020 г.