

СВЕДЕНИЯ О РЕЗУЛЬТАТАХ ПУБЛИЧНОЙ ЗАЩИТЫ ДИССЕРТАЦИИ

Диссертационный совет Д 212.267.06, созданный на базе федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Национальный исследовательский Томский государственный университет», извещает о результатах состоявшейся 25 декабря 2014 года публичной защиты диссертации Дубининой Оксаны Валерьевны «Межфазные превращения на границе раздела «железо (сталь) – полимерный гель-электролит» и их использование для реставрации металлических объектов» по специальности 02.00.04 – Физическая химия на соискание ученой степени кандидата химических наук.

Время начала заседания: 14-30.

Время окончания заседания: 16-10.

На заседании присутствовали 14 из 20 членов диссертационного совета, в том числе 13 докторов наук по специальности 02.00.04 – Физическая химия:

1. Курина Л.Н., председатель диссертационного совета, доктор химических наук, 02.00.04

2. Филимошкин А.Г., заместитель председателя диссертационного совета, доктор химических наук, 02.00.04

3. Мальков В.С., ученый секретарь диссертационного совета, кандидат химических наук, 02.00.04

4. Водянкина О.В., доктор химических наук, 02.00.04

5. Восмериков А.В., доктор химических наук, 02.00.04

6. Головкин А.К., доктор химических наук, 02.00.04

7. Колпакова Н.А., доктор химических наук, 02.00.04

8. Малиновская Т.Д., доктор химических наук, 02.00.04

9. Манжай В.Н., доктор химических наук, 02.00.04

10. Отмахов В.И., доктор технических наук, 02.00.04

11. Полещук О.Х., доктор химических наук, 02.00.04

12. Сироткина Е.Е., доктор химических наук, 02.00.04

13. Соколова И.В., доктор физико-математических наук, 02.00.04

14. Чайковская О.Н., доктор физико-математических наук, 02.00.04

Заседание ведёт председатель диссертационного совета доктор химических наук, профессор Курина Лариса Николаевна.

По результатам защиты диссертации тайным голосованием (результаты голосования: за присуждение ученой степени – 14, против – нет, недействительных бюллетеней – нет) диссертационный совет принял решение присудить О.В. Дубининой учёную степень кандидата химических наук.

Заключение диссертационного совета Д 212.267.06
на базе федерального государственного автономного образовательного
учреждения высшего образования
«Национальный исследовательский Томский государственный университет»
Министерства образования и науки Российской Федерации
по диссертации на соискание ученой степени кандидата наук

аттестационное дело № _____

решение диссертационного совета от 25.12.2014 г., № 17

О присуждении **Дубининой Оксана Валерьевне**, гражданке Российской Федерации, ученой степени кандидата химических наук.

Диссертация **«Межфазные превращения на границе раздела «железо (сталь) – полимерный гель-электролит» и их использование для реставрации металлических объектов»** по специальности **02.00.04 – Физическая химия**, принята к защите 24 октября 2014 года, протокол № 9, диссертационным советом **Д 212.267.06** на базе федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Национальный исследовательский Томский государственный университет» Министерства образования и науки Российской Федерации (634050, г. Томск, пр. Ленина, 36, приказ о создании диссертационного совета № 1986-1419 от 14.11.2008 г.).

Соискатель **Дубинина Оксана Валерьевна**, 1984 года рождения.

В 2006 году соискатель окончила государственное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Томский государственный университет».

В 2014 году соискатель очно окончила аспирантуру федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего профессионального образования «Национальный исследовательский Томский государственный университет».

Работает в должности инженера-технолога 2-й категории в Закрытом акционерном обществе «Научно-производственная фирма «Микран».

Диссертация выполнена на кафедре аналитической химии федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Национальный исследовательский Томский государственный

университет» Министерства образования и науки Российской Федерации и на кафедре наноматериалов и нанотехнологий федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Национальный исследовательский Томский политехнический университет» Министерства образования и науки Российской Федерации.

Научный руководитель – кандидат химических наук, **Лямина Галина Владимировна**, федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Национальный исследовательский Томский государственный университет», докторант второго года обучения химического факультета; федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Национальный исследовательский Томский политехнический университет», кафедра наноматериалов и нанотехнологий, доцент.

Официальные оппоненты:

Смагин Владимир Петрович, доктор химических наук, доцент, федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Алтайский государственный университет», кафедра аналитической химии, доцент

Магаева Анна Алексеевна, кандидат химических наук, федеральное государственное бюджетное учреждение науки Томский научный центр Сибирского отделения Российской академии наук, Отдел структурной макрокинетики, старший научный сотрудник

дали положительные отзывы о диссертации.

Ведущая организация – федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Самарский государственный технический университет», г. Самара, в своем положительном заключении, подписанном **Рублинецкой Юлией Вячеславовной** (доктор химических наук, доцент, кафедра «Аналитическая и физическая химия», заведующая кафедрой) указала, что изучение превращений металлов и их соединений на межфазной границе с твердыми полимерными электролитами актуально для прогнозирования стабильности структур, предполагающих наличие контакта металл – гель; для создания нетрадиционных подходов к анализу веществ;

разработки методик формирования фазового состава поверхности металлов и сплавов. Автором изучено влияние природы полимерного геля, металла и фазового состава на процессы, протекающие на поверхности и в объеме полимерных гель-электролитов при контакте с металлами в отсутствие и при наложении электрического тока и предположены механизмы их протекания; изучены процессы, проходящие на границе раздела железо (сталь) – полимерный гель и водный электролит при воздействии внешнего электрического поля; рассчитаны электрические характеристики данных процессов, позволяющие предположить отличия в механизмах их протекания в различных средах. Исследование механизмов данных процессов необходимо для осуществления контроля над свойствами полимерного геля и предсказания его поведения при контакте с исследуемой поверхностью. Изменяя компоненты полимерной матрицы можно управлять процессами, происходящими на поверхности металла, что в итоге позволит создавать новые методики для решения ряда практических задач, в частности, процессов реставрации, очистки и восстановления поверхности металлических объектов.

Соискатель имеет 10 опубликованных работ, в том числе по теме диссертации – 10 работ, опубликованных в рецензируемых научных изданиях – 4 (из них 2 статьи в журналах, включенных в Web of Science), в приложении к научному журналу – 1, в сборниках материалов международных конференций – 5 (из них 1 зарубежная конференция); общий объём работ – 5,07 п.л., авторский вклад – 2,44 п.л.

Наиболее значимые научные работы по теме диссертации:

1. Лямина Г.В., **Камчатная (Дубинина) О.В.**, Акимова О.Л., Фирхова Е.Б., Вайтулевич Е.А., Мокроусов Г.М. Полимерный гель-электролит как среда для очистки, восстановления и травления поверхностей металлов // Бутлеровские сообщения. – 2011. – Т. 24, № 2. – С. 51-57. – 0,71 / 0,35 п.л.

2. Laymina G., **Kamchatnaia (Dubinina) O.**, Plotnikova A., Izaak T., Anishenko E., Mokrousov G. Application of a voltammetric method for investigation the formation mechanisms of silver nanoparticles in multicomponent solutions // Journal of Solid State Electrochemistry. – 2012. – Vol. 16, Is. 7. – P. 2473-2480. – 0,58 / 0,30 п.л. – DOI: 10.1007/s10008-012-1788-2

3. **Dubinina O.V.**, Lyamina G.V., Mokrousov G.M. Application of Polymer Gel-Electrolytes for Cleaning and Restoration of Steel Objects // Advanced materials research. – 2014. – Vol. 1040. – P. 8-13. – 0,58 / 0.30 п.л.

На автореферат поступили 5 положительных отзывов. Отзывы представили:

1. **В.И. Сачков**, д-р хим. наук, доц., профессор кафедры химии и технологии материалов современной энергетики Северского технологического института – филиала Национального исследовательского ядерного университета «МИФИ», *с замечанием* о возможности применения рентгеноструктурного анализа ближнего порядка для изучения структурных превращений полимерных гелей после контакта с окисленной поверхностью металла.
2. **А.В. Коршунов**, д-р хим. наук, доц., профессор кафедры общей и неорганической химии Национального исследовательского Томского политехнического университета, *с замечаниями*: не приведены значения коррозионных потенциалов железа и сталей в растворах и в контакте с гелями; не обсуждается роль кислорода в системах «металл – раствор» и «металл – гель»; не приведены данные спектрофотометрии в видимой области спектра, в которой поглощают комплексы переходных металлов; *и с вопросом*: каким образом микронные частицы оксидов переходят в объем полимерной матрицы при контакте окисленного металла с гелем?
3. **М.А. Сухаренко**, канд. хим. наук, старший преподаватель кафедры «Общая и неорганическая химия» Самарского государственного технического университета, *с вопросами* о способе подготовки образцов для исследования фазового состава металлической поверхности и о трудности расшифровки данных.
4. **М.В. Федорищева**, канд. физ.-мат. наук, старший научный сотрудник лаборатории материаловедения покрытий и нанотехнологий Института физики прочности и материаловедения СО РАН, г. Томск, *с замечаниями*: в выводах не отражена модель строения полимерных гелей различного состава; модель процесса окисления сталей на границе раздела с полимерным гелем описана без должной детализации.
5. **В.В. Лёвина**, д-р техн. наук, профессор кафедры функциональных наносистем и высокотемпературных материалов Национального исследовательского технологического университета «МИСиС», г. Москва, *с вопросом*: как результаты

моделирования процессов, протекающих на границе раздела «металл – полимерный гель», используются на практике? *и с замечанием:* описание результатов ДСК-анализа носит поверхностный характер.

Авторы отзывов отмечают большой объём экспериментальных данных, полученных с помощью современных экспериментальных методов, высокий уровень исследовательской техники, включающей не только получение результатов, но также их обработку и анализ, вклад данной работы в изучение процессов, протекающих на границе раздела «железо (сталь) – полимерный гель-электролит».

Выбор официальных оппонентов и ведущей организации обосновывается тем, что В.П. Смагин является специалистом по синтезу и исследованию систем на основе акрилатных полимеров и трифторацетатов металлов; А.А. Магаева является признанным специалистом в области изучения и синтеза многокомпонентных твердофазных систем; Самарский государственный технический университет является одним из ведущих научно-исследовательских центров России, в котором работает большое число специалистов в области электрохимии и исследования окислительно-восстановительных свойств сложных систем.

Диссертационный совет отмечает, что на основании выполненных соискателем исследований:

разработан научный подход, позволивший выявить качественно новые закономерности реакций, протекающие на границе раздела «железо (сталь) – полимерный гель-электролит» и в других подобных им многокомпонентных системах;

предложены нетрадиционные подходы к формированию фазового состава металлов и сплавов на основе железа с использованием гелей на основе метакриловых сополимеров, наполненных полиэтиленгликолем и ионогенными компонентами;

доказано, что полимерный гель-электролит на основе метакриловых сополимеров, наполненных полиэтиленгликолем и ионогенными компонентами, обеспечивает большую скорость и селективность электрохимической реакции восстановления оксида железа на поверхности металла по сравнению с жидкими

электролитами; растворяет оксидные формы (Fe_2O_3 и FeOOH) с окисленной поверхности железа и сталей марок 65 Г и 0.8 КП при адгезионном контакте, с окисленной поверхности стали марки 12Х18Н10Т при проведении электролиза.

Теоретическая значимость исследования обоснована тем, что:

доказаны положения, вносящие вклад в расширение представлений о процессах, протекающих на границе раздела «железо (сталь) – полимерный гель-электролит»:

а) при взаимодействии гель-электролита с окисленной поверхностью железа ($\alpha\text{-Fe}$) и сталей (65Г, 0.8КП, 12Х18Н10Т) фазы Fe_2O_3 и FeOOH сорбируются полимерной матрицей и распределяются в геле в виде комплексных соединений и коллоидных частиц, при этом скорость сорбции снижается в ряду $65\text{Г} > 0.8\text{КП} > 12\text{Х18Н10Т}$, что связано с увеличением содержания легирующих компонентов в сталях;

б) наложение электрического поля в области активного растворения металла на систему полимерный гель – металл (сталь) приводит к увеличению скорости сорбции окисленных фаз (Fe_2O_3 и FeOOH) с поверхности железа и сталей (65Г и 0.8КП) и удалению фазы FeNi с поверхности стали марки 12Х18Н10Т;

в) в среде полимерного геля скорость коррозии меняется в ряду $\alpha\text{-Fe} < 65\text{Г} < 0.8\text{КП} < 12\text{Х18Н10Т}$ (в отличие от ПЭГ и воды, где наблюдается обратная закономерность), что связано с образованием комплексов ионов легирующих элементов с функциональными группами полимера, и, как следствие, предотвращением образования защитной пассивирующей пленки;

г) при сравнении процессов, протекающих на границе раздела металл – полимерный гель-электролит и металл – жидкая среда показано, что полимерный гель-электролит обеспечивает большую скорость и селективность реакции восстановления оксида на поверхности железа;

применительно к проблематике диссертации результативно использован комплекс электрохимических и физических методов исследования, в т.ч. рентгенофазовый анализ, растровая электронная микроскопия, оптическая микроскопия, ИК-спектроскопия, термический анализ и использование методов

математической статистики для оценки результатов измерений;

изложены аргументы и доказательства по влиянию природы и состава компонентов полимерного геля и природы и фазового состава поверхности металла, с которой контактирует полимер, на процессы, протекающие на состав и строение формирующихся межфазных границах;

раскрыты неосвещенные моменты в экспериментальных результатах по особенностям формирования межфазных границ «железо (сталь) – полимерный гель-электролит»;

изучены закономерности, связанные с управлением процессами, протекающими на границе раздела «металл – полимерный гель-электролит», которые определяются составом участников межфазных превращений и условиями осуществления реакций.

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

разработаны методики целенаправленного формирования межфазных границ требуемого состава, а также химические и электрохимические способы подготовки металлической поверхности с помощью полимерных систем на основе метакриловых полимеров, низкомолекулярных компонентов и органических растворителей;

создан новый вариант методики очистки и восстановления поверхности железосодержащих металлических объектов от продуктов коррозии.

Рекомендации об использовании результатов диссертационного исследования. Полученные результаты могут быть использованы для создания методик подготовки металлов и сплавов в технологии очистки, реставрации и восстановления. Теоретические представления и данные по реакциям, протекающим на границе раздела «металл – полимерный гель-электролит», могут послужить предпосылками для последующей разработки нового процесса целенаправленного формирования фазового состава поверхностей металлов и сплавов без использования сложного оборудования.

Материалы диссертационной работы представляют несомненный практический интерес для специалистов научно-исследовательских организаций –

Института физической химии и электрохимии РАН им. А.Н. Фрумкина (г. Москва), Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН (г. Екатеринбург), Институт химии твердого тела УрО РАН (г. Екатеринбург), Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН (г. Москва), а также высших учебных заведений, в частности, Самарского государственного технического университета, при разработке курсов лекций и практических занятий.

Оценка достоверности результатов исследования выявила:

результаты получены на сертифицированном оборудовании с привлечением современных физико-химических и физических методов анализа. Результаты независимых методов воспроизводимы и согласуются между собой;

теория построена на известных, проверяемых данных и согласуется с опубликованными экспериментальными данными по теме диссертации;

использовано сравнение авторских данных и данных, полученных ранее;

установлено качественное совпадение авторских результатов с результатами, представленными в независимых источниках по процессам, протекающим на границе раздела «металл – полимерный гель-электролит», в тех случаях, когда такое сравнение является обоснованным;

использованы современные методики измерения.

Научная новизна результатов исследования заключается том, что впервые на примере железа (α -Fe) и сталей марок 65Г, 0.8КП, 12Х18Н10Т:

изучены процессы, протекающие в отсутствие и при наложении внешнего электрического поля на межфазной границе металл (соединение металла) – ионопроводящая твердая композиция на основе метакрилатсодержащего полимера, ионогенного компонента (CF_3COOH и $\text{CF}_3\text{COONH}_4$) и растворителя.

доказано протекание сорбции в объем полимерного геля соединений металлов с поверхности железа и сталей при непосредственном контакте.

показано, что существенную роль при процессе сорбции играет конформация полимерных цепей в геле.

установлены отличия в процессах, протекающих в среде полимерного геля и жидких электролитах: с увеличением содержания легирующего элемента в стали

скорость коррозии уменьшается в водном электролите и возрастает в среде полимерного геля.

на этой основе *предложен* новый вариант методики очистки поверхности железосодержащих металлических объектов от продуктов коррозии.

Личный вклад соискателя состоит в: непосредственном участии соискателя в получении исходных данных и научных экспериментах, обработке и интерпретации экспериментальных данных, выполненных автором, личном участии в апробации результатов исследования, подготовке основных публикаций по выполненной работе.

Диссертация соответствует п. 9 Положения о присуждении ученых степеней, является научно-квалификационной работой, в которой содержится решение задачи в области развития представлений о закономерностях процессов, протекающих на межфазных границах под действием внешних полей, имеющей значение для развития физической химии.

На заседании 25.12.2014 г. диссертационный совет принял решение присудить **Дубининой О.В.** учёную степень кандидата химических наук.

При проведении тайного голосования диссертационный совет в количестве 14 человек, из них 13 докторов наук по специальности 02.00.04 – Физическая химия участвовавших в заседании, из 20 человек, входящих в состав совета, проголосовал: за – 14, против – нет, недействительных бюллетеней – нет.

Председатель
диссертационного совета

Ученый секретарь
диссертационного совета

25.12.2014 г.



Курина Лариса Николаевна

Мальков Виктор Сергеевич