

ЗАКЛЮЧЕНИЕ ДИССЕРТАЦИОННОГО СОВЕТА ГУ.4
ПО ДИССЕРТАЦИИ
НА СОИСКАНИЕ УЧЕНОЙ СТЕПЕНИ КАНДИДАТА (ДОКТОРА) НАУК

аттестационное дело № _____
решение диссертационного совета от 06.02.2025 № 1

О присуждении Кабирову Вадиму Рафаиловичу, гражданину Российской Федерации, ученой степени кандидата технических наук.

Диссертация «Физико-химические особенности получения поверхностно-модифицированных металлов с минимальным углеродным следом» по специальности 1.4.4. Физическая химия принята к защите 29.11.2024, протокол заседания № 8, диссертационным советом ГУ.4 федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Санкт-Петербургский горный университет императрицы Екатерины II» Минобрнауки России, 199106, Санкт-Петербург, линия 21-я В.О., дом 2, приказ ректора Санкт-Петербургского горного университета о создании диссертационного совета от 06.02.2023 № 152 адм, с изменениями от 31.03.2023 № 485 адм, от 30.06.2023 № 1006 адм, от 13.07.2023 № 1090 адм, от 03.11.2023 № 1638 адм, от 13.11.2024 № 1707 адм.

Соискатель, Кабиров Вадим Рафаилович, 01 февраля 1996 года рождения, в 2020 году с отличием окончил федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Санкт-Петербургский горный университет» по направлению подготовки 18.04.01 Химическая технология.

С 01.10.2020 года по 30.09.2024 года являлся аспирантом очной формы обучения кафедры общей и физической химии федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Санкт-Петербургский горный университет императрицы Екатерины II» Минобрнауки России.

Работает руководителем направления в ПАО «Газпром нефть».

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

Научный руководитель – доктор технических наук, профессор **Сырков Андрей Гордианович**, федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Санкт-Петербургский

горный университет императрицы Екатерины II», кафедра общей и технической физики, профессор.

Официальные оппоненты:

Барбин Николай Михайлович – доктор технических наук, доцент, федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Уральский институт Государственной противопожарной службы Министерства Российской Федерации по делам гражданской обороны, чрезвычайным ситуациям и ликвидации последствий стихийных бедствий», учебно-научный комплекс техносферной безопасности, пожаротушения и аварийно-спасательных работ, ведущий научный сотрудник;

Жилина Екатерина Михайловна – кандидат химических наук, федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт металлургии имени академика Н.А. Ватолина Уральского отделения Российской академии наук, лаборатория редких тугоплавких металлов, старший научный сотрудник;

дали положительные отзывы на диссертацию.

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, председателем заседания, Нечаевым Игорем Владимировичем, кандидатом химических наук, доцентом, секретарем заседания, и утвержденном Костиным Дмитрием Владимировичем, доктором физико-математических наук, доцентом, проректором по науке, инновациям и цифровизации, указала, что в работе Кабирова Вадима Рафаиловича рассмотрена актуальная тема изучения физико-химических особенностей гетерогенного восстановления и модифицирования технически значимых металлов, что важно при выработке решений, направленных на повышение эффективности синтеза металлов, а также снижение эмиссии нежелательных продуктов. В работе проведён твердотельный гидридный синтез Ni, Si и Fe путём восстановления твёрдых оксидов этих металлов летучими восстановителями. Проанализирован механизм образования диоксида углерода при восстановлении оксидного сырья. Предложено техническое решение для снижения эмиссии диоксида углерода путём последовательного восстановления сырья в парах этилгидридсилоксана и в метане. Проведена модификация поверхности промышленно-выпускаемых порошков Ni, Si и Fe с образованием аммониевых и кремнийорганических соединений в поверхностном слое.

Измерены сорбционные и антифрикционные свойства модифицированных образцов. Показано, что поверхностно-модифицированные металлы, получающиеся при твердотельном гидридном синтезе, проявляют более высокие водоотталкивающие и антифрикционные свойства, чем адсорбционно-модифицированные чистые металлы. Проведено квантово-химическое моделирование ряда молекул восстановителей металлов, а также молекул аммониевых поверхностно-активных веществ и поверхностных модификаторов. Полученные ряды усиления электрофильно-нуклеофильных свойств восстановителей и модификаторов могут помочь в прогнозировании их химической активности.

Результаты диссертационной работы в достаточной степени освещены в 23 печатных работах, в том числе в 2 статьях – в изданиях из перечня рецензируемых научных изданий, в которых должны быть опубликованы основные научные результаты диссертаций на соискание ученой степени кандидата наук, на соискание ученой степени доктора наук (далее – Перечень ВАК), в 2 статьях – в изданиях, входящих в международную базу данных и систему цитирования Scopus. Получено 1 свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ.

Общий объем – 7,7 печатных листов, в том числе 4,0 печатных листов – соискателя.

Публикации в изданиях из перечня рецензируемых научных изданий, в которых должны быть опубликованы основные научные результаты диссертаций на соискание ученой степени кандидата наук, на соискание ученой степени доктора наук:

1. Сырков, А.Г. Электрофильно-нуклеофильные и гидрофобные свойства поверхностно-модифицированных металлов / А.Г. Сырков, **В.Р. Кабиров** // Chemical Bulletin. – 2024. – Т. 7. – №2. – С. 13-25. (ВАК-МБД №51 от 25.12.2023).

Соискателем описаны физико-химические особенности адсорбции молекул на дисперсных металлах методом квантово-химического моделирования и рассмотрены аспекты гидрофобизации поверхности. Проведена оценка адсорбционного взаимодействия с кластерной модельной поверхностью в программном комплексе Gaussian-09. Установлено, что образцы, содержащие в поверхностном слое металла модификаторы с различными электрофильно-нуклеофильными свойствами характеризуются лучшей гидрофобностью, а также меньшим количеством гидрофильных центров поверхности. Также, установлена ключевая роль четвертичных аммониевых соединений (ЧАС) в гидрофобизации поверхности за счет обеспечения более сильного электродонорного взаимодействия с

металлической поверхностью и формирования подготовительного ЧАС-подслоя для структурно подобных функциональных групп.

2. Сырков, А.Г. Разработка поверхностно-модифицированных металлических добавок с минимальным углеродным следом для лакокрасочных покрытий / А.Г. Сырков, И.В. Плескунов, **В.Р. Кабиров**, Н. Р. Прокопчук, А.А. Масленников // Полимерные материалы и технологии. – 2024. – Т. 10. – №2. – С. 26-33. (ВАК №2102 ред. от 23.04.2024).

Соискателем проведены экспериментальные исследования по оценке влияния добавки Fe-продуктов, полученных в условиях твердотельного гидридного синтеза (ТГС) при комбинированном воздействии смеси этилгидридсилоксана и молекулярного водорода, на защитные свойства лакокрасочных покрытий на стали. Установлена линейная зависимость между гидрофобностью и антикоррозионными свойствами нанесенных покрытий как для стандартных составов покрытий, так и для составов с наноструктурированным наполнителем, полученным методом ТГС металлов с модифицированной поверхностью. Проанализированы данные о коррозии стали с нанесенными покрытиями в воздушной атмосфере, содержащей 0,04–0,50 мг/м³ примесей KCl, HCl, SO₂, и при относительной влажности 70–100%. Покрытие из олифы натуральной с наполнителем снижает скорость коррозии стали более, чем в 3 раза, покрытие из эмали XB с наполнителем — в 2,5 раза.

Публикации в изданиях, входящих в международную базу данных и систему цитирования Scopus:

3. Yachmenova, L.A. Features of obtaining surface-modified metals with minimal carbon footprint / L.A. Yachmenova, A.G. Syrkov, **V.R. Kabirov** // Non-ferrous Metals. – 2023. – №2. – P. 33-40.

Ячменова, Л.А. Особенности получения поверхностно-модифицированных металлов с минимальным углеродным следом / Л.А. Ячменова, А.Г. Сырков, **В.Р. Кабиров** // Нежелезные металлы. – 2023. – №2. – С. 33-40.

Соискателем описаны физико-химические особенности получения поверхностно-модифицированных дисперсных металлов (Ni, Cu) в условиях твердотельного гидридного синтеза (ТГС) из оксидного сырья и ключевые аспекты снижения эмиссии диоксида углерода. Показано, что при последовательном восстановлении оксидов металлов этилгидридсилоксаном (I стадия) и метаном (II стадия) в условиях ТГС, достигается практически полное восстановление ($\alpha = 99,5\%$) до металла на I стадии, если добавить к парам ЭГС не более 2,5% об. H₂. Эмиссия CO₂ при этом составляет 0,03–0,05 т CO₂ на тонну металла. С помощью программных пакетов Gaussian-

09, Gaussview и HyperChem установлено расчетным путем, что значения энергии адсорбции на металле (Cu, Fe) этилгидридсилоксана и модификаторов в виде четвертичных соединений аммония находятся в диапазоне 58-127 кДж/моль. Это отвечает химическому взаимодействию в системе металл-адсорбат и согласуется с данными рентгенофотоэлектронной спектроскопии, полученными ранее.

4. Syrkov, A.G. Electrophilic-nucleophilic properties as a factor in the formation of antifriction and hydrophobic properties of surface-modified metals with ammonium and organosilicon compounds / A.G. Syrkov, **V.R. Kabirov**, A.P. Pomogaibin, Ngo Quoc Khanh // Kondensirovannye Sredy Mezhfaznye Granitsy. – 2021. – Vol. 23. – №2. – P. 282-290.

Сырко́в, А.Г. Электрофильно-нуклеофильные свойства как фактор формирования антифрикционных и гидрофобных свойств поверхностно-модифицированных металлов аммонийными и кремнийорганическими соединениями / А.Г. Сырко́в, **В.Р. Каби́ров**, А.П. Помога́йбин, Нго Куок Кхань // Конденсированные среды и межфазные границы. – 2021. – Т. 23. – №2. – С. 282-290.

Соискателем измерены фундаментальные трибологические характеристики (сила и коэффициент трения) для образцов на основе меди в составе масла И-20 и сопоставлены с гидрофобностью присадок и антифрикционными свойствами систем. Для физико-химического обоснования механизма гидрофобизации поверхности и антифрикционного эффекта модифицированных дисперсных металлов проведено исследование электрофильно-нуклеофильных свойств активных веществ-модификаторов, наносимых на металл, с использованием метода квантово-химического моделирования в программном комплексе HyperChem. Определены дипольный момент, энергия высшей занятой и низшей вакантной молекулярных орбиталей, электрофильно-нуклеофильные свойства. Получены серии возрастания нуклеофильных/электрофильных свойств и дипольного момента для модификаторов. Определены донорно-акцепторные свойства, различия в характеристиках молекул активных веществ алкамона, триамона и гидрофобизирующей кремнийорганической жидкости. Установлены закономерности формирования гидрофобных и антифрикционных свойств компонентов систем индустриальное масло И-20 – поверхностно-модифицированный металл с различными электрофильно-нуклеофильными свойствами наносимых веществ.

Публикации в прочих изданиях:

5. Musina, D.T. Electrophilic and nucleophilic modifiers as a factor of formation of lipophilic properties of surface-modified materials / D.T. Musina,

V.R. Kabirov, Ngo Quoc Khanh // Materials Science Forum. – 2021. – Vol. 1040. – P. 94-100.

Мусина, Д.Т. Электрофильные и нуклеофильные модификаторы как фактор формирования липофильных свойств поверхностно-модифицированных материалов / Д.Т. Мусина, **В.Р. Кабиров**, Нго Куок Кхань // Материаловедческий форум. – 2021. – Т. 1040. – С. 94-100.

Соискателем проведена оценка влияния электрофильно-нуклеофильных свойств модификаторов на формирование свойств поверхностно-модифицированных металлов. Установлены закономерности гидрофобизации поверхности при наслаивании молекул аммонийных и кремнийорганических соединений с различными электрофильно-нуклеофильными свойствами на дисперсные металлы. Предложены рекомендации по использованию модификаторов для получения высоко- и супергидрофобных материалов.

6. **Кабиров, В.Р.** Углеродный след в процессе твердотельного гидридного синтеза металлических продуктов на основе железа / **В.Р. Кабиров**, А.Г. Сырков, Д.Т. Кабирова, Нго Куок Кхань // Сборник научных трудов международного симпозиума «Нанозифика и Наноматериалы». – 2021. – С. 133-137.

Соискателем определена эмиссия диоксида углерода при получении Fe-продуктов в условиях твердотельного гидридного синтеза и показана перспективность снижения углеродного следа получаемых материалов. Показано, что процесс твердотельного гидридного синтеза имеет существенные перспективы получения металлов с минимальным углеродным следом.

7. Мусина, Д.Т. Изучение электрофильно-нуклеофильных свойств олигомера этилгидридсилоксана - активного вещества гидрофобизирующей кремнийорганической жидкости ГКЖ-94 / Д.Т. Мусина, **В.Р. Кабиров**, Нго Куок Кхань // Сборник научных трудов международного симпозиума «Нанозифика и Наноматериалы». – 2020. – С. 163-170.

Соискателем проведено изучение электрофильно-нуклеофильных свойств молекул олигомера этилгидридсилоксана (активное вещество гидрофобизирующей кремнийорганической жидкости ГКЖ-94) методами квантово-химического моделирования. Определено направление дипольного момента и распределение электростатического потенциала.

8. Pleskunov, I.V. Quantum-Chemical Modeling of Quaternary Ammonium Compounds for Modification of Metal Surface (Book Chapter) / I.V. Pleskunov, **V.R. Kabirov**, A.G. Syrkov, N.R. Prokopchuk. New Material

Preparation and Properties in Nanotechnology. – New York: Nova Science Publishers, Inc., 2020. – P. 75-83.

Плескунов, И.В. Квантово-химическое моделирование четвертичных аммониевых соединений для модификации поверхности металлов (глава книги) / И.В. Плескунов, **В.Р. Кабиров**, А.Г. Сырков, Н.Р. Прокопчук. Получение и свойства новых материалов в нанотехнологиях. – Нью-Йорк: Nova Science Publishers, Inc., 2020. – С. 75-83.

Соискателем проведено квантово-химическое моделирование молекул четвертичных аммониевых соединений. Определены электрофильно-нуклеофильные свойства, дипольный момент, распределение электростатического потенциала молекул модификаторов поверхности дисперсных металлов.

9. Плескунов, И.В. Влияние железосодержащих наноструктурированных добавок на защитные свойства лакокрасочных покрытий на основе олигомеров / И.В. Плескунов, А.Г. Сырков, Н.Р. Прокопчук, **В.Р. Кабиров** // Полимерные материалы и технологии. – 2019. – №3. – С. 24-30.

Соискателем проведены экспериментальные исследования по оценке влияния добавки Fe-продуктов твердотельного гидридного синтеза на защитные свойства лакокрасочных покрытий на основе битумного лака, краски БТ-177, грунтовки-эмали ХВ-0278 и олифы натуральной с наполнителем на основе железа в одинаковых концентрациях. Показана перспективность применения испытанных покрытий с наполнителем на основе железа и препаратов на основе четвертичных соединений аммония с разноразмерными молекулами для защиты от коррозии стали в техногенной атмосфере горно-химических предприятий на открытом воздухе.

10. Syrkov, A.G. Stabilization of disperse metals by nitrogen-containing tensides with different-sized molecules / A.G. Syrkov, V.V. Taraban, **V.R. Kabirov**, M.O. Silivanov // Journal of Physics: Conference Series. – 2019. – Vol. 1313. – P. 012052.

Сырков, А.Г. Стабилизация дисперсных металлов азотсодержащими поверхностно-активными веществами с молекулами разного размера / А.Г. Сырков, В.В. Тарабан, **В.Р. Кабиров**, М.О. Силиванов // Физический журнал: Серия конференций. – 2019. – Т. 1313. – С. 012052.

Соискателем проведена оценка стабилизации свойств дисперсных металлов за счет применения аммониевых и кремнийорганических поверхностно-активных веществ. Установлено, что сорбция паров воды образцом на основе дисперсной меди снижается в 1,5 раза за 145 часов, что обусловлено последовательным наслаиванием четвертичных аммонийных

соединений (ЧАС) с разноразмерными углеводородными радикалами у атома азота (C_{1-2} и C_{17}). Определено, что последовательная обработка ЧСА с большим C_{17} -радикалом и органогидридсилоксаном приводит к снижению адсорбции паров воды в 3 раза. Установлено, что нанесение двухкомпонентных слоев структурно близких компонентов способствует формированию образцов (на основе Al и Cu), устойчивых к воздействию паров воды.

11. **Kabirov, V.R.** Adsorption of water vapors on dispersed copper containing different-sized molecules of ammonium compounds / **V.R. Kabirov**, A.G. Syrkov, V.V. Taraban // Applied Aspects of Nano-Physics and Nano-Engineering. – 2019. – P. 277-283.

Кабилов, В.Р. Адсорбция паров воды на дисперсной меди, содержащей разноразмерные молекулы аммонийных соединений / **В.Р. Кабилов**, А.Г. Сырков, В.В. Тарабан // Прикладные аспекты нанопизики и наноинжиниринга. – 2019. – С. 277-283.

Соискателем количественно оценена адсорбция паров воды на поверхности модифицированного четвертичными аммониевыми соединениями порошка меди (ПМС-1). Установлено, что образцы, модифицированные в смешанном и последовательном режимах обоими модификаторами (алкамоном (А) и триамоном (Т)) быстрее других достигают адсорбционно насыщенного состояния, что обусловлено малым количеством гидрофильных центров на поверхности металлов. На основании экспоненциальных зависимостей водоотталкивающих свойств и измеренного интегрального показателя трения образцов от времени установлена тенденция снижения интегрального показателя трения с ростом кинетического коэффициента адсорбции в ряду: Cu/T/A, Cu/T, Cu/A.

12. Pleskunov, I.V. Reactivity and protective properties of surfacemodified dispersed aluminum–perspective filler of organopolymer compositions / I.V. Pleskunov, **V.R. Kabirov**, A.G. Syrkov, N.R. Prokopchuk // Applied Aspects of Nano-Physics and Nano-Engineering. – 2019. – P. 271-276.

Плескунов, И.В. Реакционная способность и защитные свойства поверхностно-модифицированного дисперсного алюминия – перспективного наполнителя органополимерных композиций / И.В. Плескунов, **В.Р. Кабилов**, А.Г. Сырков, Н.Р. Прокопчук // Прикладные аспекты нанопизики и наноинжиниринга. – 2019. – С. 271-276.

Соискателем экспериментально оценена реакционная способность и защитные свойства поверхностно-модифицированного порошка алюминия.

13. **Кабилов, В.Р.** Применение компьютерного квантово-механического моделирования для научного обоснования

энергосберегающей технологии наслаивания молекул разного размера на металлы / **В.Р. Кабиров**, А.Г. Сырков, А.Э. Коротаева // *Материалы XV Международного форума-конкурса молодых ученых «Проблемы недропользования» II часть.* – 2019. – С. 241-242.

Соискателем выполнено квантово-химическое моделирование молекул веществ-модификаторов поверхности и предложено обоснование аспектов энергосбережения метода наслаивания аммониевых и кремнийорганических соединений на металлах.

14. Плескунов, И.В. Водоотталкивающие свойства порошка меди, модифицированного аммониевыми соединениями, при длительном взаимодействии с насыщенными парами воды / И.В. Плескунов, Н.Р. Прокопчук, А.Г. Сырков, **В.Р. Кабиров** // *Труды БГТУ. Серия 2: Химические технологии, биотехнология, геоэкология.* – 2019. – №2. – С. 98-105.

Соискателем изучена временная зависимость водоотталкивающих свойств поверхностно-модифицированного порошка меди при длительном взаимодействии с насыщенными парами воды. Показано, что сложно-немонотонная временная зависимость величины сорбции паров воды (α , г/г) модифицированными порошками на основе меди в интервале от 24 до 216 часов со средней относительной погрешностью 5-7 % аппроксимируется уравнением на основе линейной функции и функции Гаусса.

15. Syrkov, A.G. Influence of acid-base and adsorptive characteristics of disperse aluminum modified by ammonium compounds on antifriction effect in lubricant / A.G. Syrkov, M.O. Silivanov, **V.R. Kabirov**, I.V. Pleskunov // *IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering.* – 2018. – Vol. 387. – P. 012076.

Сырков, А.Г. Влияние кислотно-основных и адсорбционных свойств дисперсного алюминия, модифицированного соединениями аммония, на антифрикционный эффект в смазке / А.Г. Сырков, М.О. Силиванов, **В.Р. Кабиров**, И.В. Плескунов // *Серия докл. науч. конф. Издательства Института физики: Материаловедение и машиностроение.* – 2018. – Т. 387. – С. 012076.

Соискателем изучено влияние кислотно-основных и адсорбционных свойств поверхностно-модифицированного порошка алюминия на антифрикционный эффект в составе индустриального масла И-20 на машине трения ДМ-29М. Построены кривые распределения активных адсорбционных центров порошков на основе алюминия в зависимости от константы кислотной диссоциации (кислотной силы - pK_a) индикаторов. Существенное снижение антифрикционных и водоотталкивающих свойств образца Al/T/A (последовательная обработка металла в парах триамина и алкамона) по сравнению с образцом Al/(A+T) объясняется увеличением основных центров Бренстеда с $pK_a = 9,5$ и менее интенсивным

взаимодействием четвертичных аммониевых соединений с Льюисовскими кислотными центрами с $pK_a = 14,2$.

16. **Кабилов, В.Р.** Возможности квантово-химического моделирования при описании насаивания четвертичных соединений аммония на дисперсных металлах / **В.Р. Кабилов**, Д.Т. Мусина // Сборник трудов посвященный 15-летию работы Международного симпозиума «Нанопизика и Наноматериалы» 28-29 ноября 2018. – 2018. – С. 87-93.

Соискателем выполнено квантово-химическое моделирование молекул четвертичных аммониевых соединений с целью физико-химического описания процессов поверхностного модифицирования дисперсных металлов.

17. Pleskunov, I.V. Reactivity and protective properties of surface modified dispersed aluminum–perspective filler of organopolymer compositions / I.V. Pleskunov, **V.R. Kabirov**, A.G. Syrkov, N.R. Prokopchuk // Smart Nanocomposites letters. – 2018. – Vol. 2. – P. 131-137.

Плескунов, И.В. Реакционная способность и защитные свойства поверхностно-модифицированного дисперсного алюминия – перспективного наполнителя органополимерных композиций / И.В. Плескунов, **В.Р. Кабилов**, А.Г. Сырков, Н.Р. Прокопчук // Письма в умные наноконпозиты. – 2018. – Т. 2. – С. 131-137.

Соискателем охарактеризованы защитные и антикоррозионные свойства поверхностно-модифицированного порошка алюминия и возможности его применения в составе лакокрасочных материалов.

18. **Kabirov, V.R.** Adsorption of water vapors on dispersed copper containing different-sized molecules of ammonium compounds / **V.R. Kabirov**, A.G. Syrkov, V.V. Taraban // Smart Nanocomposites letters. – 2018. – Vol. 1. – №2. – P. 137-143.

Кабилов, В.Р. Адсорбция паров воды на дисперсной меди, содержащей разноразмерные молекулы аммонийных соединений / **В.Р. Кабилов**, А.Г. Сырков, В.В. Тарабан // Письма в умные наноконпозиты. – 2018. – Т. 1. – №2. – С. 137-143.

Соискателем установлены закономерности адсорбции паров воды на поверхности порошка меди, модифицированного разноразмерными аммониевыми соединениями.

19. Syrkov, A.G. Water repellent properties of dispersed metals containing low-dimensional forms of ammonium compounds on the surface / A.G. Syrkov, **V.R. Kabirov**, M.O. Silivanov // Journal of Physics: Conference Series. – 2017. – Vol. 872. – P. 012048.

Сырков, А.Г. Водоотталкивающие свойства дисперсных металлов, содержащих на поверхности низкоразмерные формы аммонийных

соединений / А.Г. Сырков, **В.Р. Кабиров**, М.О. Силиванов // Физический журнал: Серия конференций. – 2017. – Т. 872. – С. 012048.

Соискателем изучены водоотталкивающие свойства поверхностно-модифицированных порошков металлов, содержащих низкоразмерные формы аммониевых соединений. Получены и охарактеризованы экспоненциальные временные зависимости водоотталкивающих свойств дисперсной меди с адсорбированными четвертичными соединениями аммония.

20. Сырков, А.Г. Временная зависимость водоотталкивающих свойств модифицированного порошка меди и традиции изучения низкоразмерных систем в Горном Университете / А.Г. Сырков, **В.Р. Кабиров** // Материалы Международного форума-конкурса молодых ученых «Проблемы недропользования» II часть. – 2017. – С. 256-257.

Соискателем установлена временная зависимость водоотталкивающих свойств поверхностно-модифицированного порошка меди, а также установлена историческая преемственность изучения низкоразмерных физико-химических систем в Горном университете.

21. Фадеев, Д.В. Гидрофильные свойства Al-пудры с адсорбированными аммониевыми и кремнийорганическими соединениями / Д.В. Фадеев, А.Г. Сырков, **В.Р. Кабиров** // Материалы Международного форума-конкурса молодых ученых «Проблемы недропользования» II часть. – 2016. – С. 243.

Соискателем охарактеризованы гидрофильные свойства образцов на основе алюминиевой пудры ПАП-2, содержащих аммониевые и кремнийорганические соединения в поверхностном слое.

22. Фадеев, Д.В. Влияние газовой среды на адсорбционные и трибологические свойства металлических продуктов твердотельного гидридного синтеза / Д.В. Фадеев, **В.Р. Кабиров**, Л.А. Ячменова, А.Г. Сырков // Материалы Международного форума-конкурса молодых ученых «Проблемы недропользования» II часть. – 2015. – Т. 150. – С. 62-63.

Соискателем установлены физико-химические особенности влияния газовой среды при проведении всех стадий твердотельного гидридного синтеза в среде очищенного природного газа (метана) на адсорбционные и трибологические свойства металлических продуктов.

23. Фадеев, Д.В. Получение новых гетерогенных материалов, содержащих поверхностно-наноструктурированные металлы, и изучение их свойств / Д.В. Фадеев, **В.Р. Кабиров**, А.Г. Сырков // Материалы Всероссийской конференции «Химия и химическое образование XXI века». – 2015. – С. 95.

Соискателем проведен синтез и оценка свойств поверхностно-модифицированных металлов, полученных методом наплавления разноразмерных молекул четвертичных и кремнийорганических соединений на металлах и методом твердотельного гидридного синтеза из оксидного сырья.

Патенты/свидетельства на объекты интеллектуальной собственности:

24. Свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ № 2024612276. Программа моделирования процесса твердотельного гидридного синтеза поверхностных соединений металлов: № 2024611408: заявл. 29.01.2024: опубл. 30.01.2024 / **Кабиров В.Р.**, Сырков А.Г., Силиванов М.О., заявитель Санкт-Петербургский горный университет – 2 с.

Соискателем разработана программа моделирования процессов получения поверхностно-модифицированных металлов в условиях твердотельного гидридного синтеза. Программа позволяет моделировать физико-химические процессы и выбирать необходимые режимы синтеза (время проведения стадий, температура реакции и др.) для прогнозирования и анализа процессов восстановления и формирования Si-C-содержащих поверхностных структур.

Апробация диссертационной работы проведена на научных конференциях международного и всероссийского уровня:

1. Международная научно-практическая конференция «Прогрессивные научные исследования – основа современной инновационной доктрины» (февраль 2024 года, г. Екатеринбург);
2. Международная научно-практическая конференция «Фундаментальные и прикладные научные исследования: актуальные вопросы, достижения и инновации» (февраль 2024 года, г. Пермь);
3. Международный симпозиум «Нанопизика и Наноматериалы» (ноябрь 2018, ноябрь 2020, ноябрь 2021, г. Санкт-Петербург);
4. Международный форум-конкурс молодых ученых «Проблемы недропользования» (апрель 2015 года, апрель 2016 года, апрель 2017 года, апрель 2019 года, г. Санкт-Петербург).

В диссертации Кабирова Вадима Рафаиловича отсутствуют недостоверные сведения об опубликованных соискателем работах, в которых изложены основные научные результаты диссертации.

На диссертацию и автореферат поступили отзывы от:

Н.Р. Прокопчука, д.х.н., профессора, члена-корр. НАН Беларуси, профессора кафедры полимерных композиционных материалов Белорусского государственного технологического университета; **В.И. Марголина**, д.т.н.,

профессора, профессора кафедры микрорадиоэлектроники и технологии радиоаппаратуры ФГАОУ ВО «Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет «ЛЭТИ» им. В.И. Ульянова (Ленина); **Н.Н. Рожковой**, д.х.н., старшего научного сотрудника, заведующего лабораторией физико-химических исследований наноматериалов ФГБУН «Институт геологии Карельского научного центра РАН»; **С.Н. Салтыкова**, д.х.н., руководителя по направлению разработки ПАО «Норильский никель»; **М.М. Сычева**, д.т.н., профессора, заведующего кафедрой теоретических основ материаловедения и **В.В. Томаева**, к.ф.-м.н., доцента кафедры теоретических основ материаловедения ФГБОУ ВО «Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет)»; **В.Н. Нараева**, д.х.н., профессора, заведующего кафедрой технологии неорганических веществ ФГБОУ ВО «Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет)»; **С.А. Немова**, д.ф.-м.н., профессора, профессора высшей школы физики и технологий материалов ФГАОУ ВО «Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого»; **М.Ф. Имаева**, д.ф.-м.н., ведущего научного сотрудника ФГБУН «Институт проблем сверхпластичности металлов РАН»; **А.Е. Кузько**, к.ф.-м.н., доцента, заведующего кафедрой нанотехнологий, микроэлектроники, общей и прикладной физики и **С.Д. Пожидаевой**, к.х.н., доцента, доцента кафедры фундаментальной химии и химической технологии ФГБОУ ВО «Юго-западный государственный университет»; **Н.А. Лапатина**, к.х.н., доцента кафедры теоретической и прикладной химии ФГБОУ ВО «Санкт-Петербургский государственный университет промышленных технологий и дизайна».

В отзывах дана положительная оценка диссертационного исследования, отмечены актуальность выбранной темы, научная новизна, теоретическая и практическая значимость диссертации, логическое построение работы с использованием актуальной научной и статистической информации, однако, имеется ряд замечаний:

1. На стр. 16 и 18 автореферата соискатель говорит о том, что сделанные квантово-химические расчеты адсорбции веществ не противоречат более ранним данным РФЭ-спектров. При этом не приводятся ни сами спектры, ни необходимые численные значения энергии связи электронов для металла и атомов адсорбата. В приводимой ссылке на свою работу с ошибочным номером [5] (на самом деле это ссылка [6]) все эти подробности также не сообщаются, а дается отсылка на работы своих коллег по научной группе (д.т.н. **В.И. Марголин**).

2. На стр. 20 две публикации соискателя имеют одинаковый номер (№2), общее число публикаций не 6, а 7. Проверить ссылки 3, 5 на стр. 14 и ссылку [5] на стр. 16 (д.х.н. **Н.Н. Рожкова**).

3. Затрудняет восприятие материала то, что нумерация таблиц в основном тексте несплошная. Приводятся таблицы (см. стр. 13 и 15) только с номерами 2 и 4, таблица 1 и таблица 3 вынесены в приложение после заключения на стр. 20 (д.х.н. **С.Н. Салтыков**).

4. Из текста автореферата не совсем ясно, что точно соискатель подразумевает под понятием «углеродный след»? На стр. 10-14 речь идет о том, что это удельная величина эмиссии CO₂, отнесенная к 1 кг металла. Далее речь идет о безэмиссионных методах модифицирования поверхности промышленных порошков меди (д.х.н. **В.Н. Нараев**).

5. Учитывая значимость результатов квантово-химического моделирования для выводов работы, было бы целесообразно найти возможность привести схемы визуализации соответствующих расчетов: модели молекул, направление векторов дипольного момента, распределение заряда и потенциала, скриншот экрана с выведенными туда значениями энергии молекулярных орбиталей и т.д. (д.ф.-м.н. **С.А. Немов**).

6. Непонятно, что соискатель понимает под словосочетанием «для трансмиссии предприятий...» на стр. 19 в конце вывода 2. Наверное, все-таки речь идет о внедрении присадок «для трансмиссий оборудования предприятий...»? (к.ф.-м.н. **А.Е. Кузько**, к.х.н. **С.Д. Пожидаева**).

7. Из текста автореферата на совсем понятно, как инструментально и кем подтверждался факт подавления оксидирования поверхности металла в процессе твердотельного гидридного синтеза? (к.х.н. **Н.А. Лапатин**).

8. В автореферате не в достаточной мере отражены аспекты улучшения антикоррозионных свойств лакокрасочных покрытий в присутствии полученных дисперсных металлов (описаны в разделе 4.3 диссертации) (д.ф.-м.н. **М.Ф. Имаев**)

Выбор официальных оппонентов и ведущей организации обосновывается наличием исследований и публикаций по теме диссертационной работы и их компетентностью в области диссертации.

Диссертационный совет отмечает, что на основании выполненных соискателем исследований:

разработано физико-химическое обоснование получения поверхностно-модифицированных металлов с минимальным углеродным следом и регулируемые антифрикционными свойствами;

предложено использовать комбинацию газообразных реагентов при получении поверхностно-модифицированных металлов: в условиях

твердотельного гидридного синтеза (ТГС) – двух гидридных восстановителей (этилгидридсилоксана и добавки безуглеродного реагента H_2) для снижения эмиссии диоксида углерода; в условиях наслаивания ПАВ-применять для модифицирования металла совместно реагент-электрофил и реагент-нуклеофил для достижения улучшенных гидрофобных и антифрикционных свойств поверхности металла;

доказана целесообразность применения результатов работы для совершенствования и развития технологий получения поверхностно-модифицированных дисперсных металлов с усиленными антифрикционным эффектом и водоотталкивающими свойствами, что делает перспективным использование этих металлов в качестве добавок к смазочным и лакокрасочным композициям;

введены современные представления о физико-химических процессах, протекающих на поверхности металла, о связи термостабильности Si-C-групп в этилгидридсилоксане с подавлением эмиссии CO_2 при восстановлении оксидов металлов (Fe, Cu, Ni).

Теоретическая значимость исследования обоснована тем, что:

доказана возможность применения кремнийорганических восстановителей со связью Si-H в структуре молекулы для подавления выделения диоксида углерода при восстановлении до металла оксидного сырья углеродсодержащими реагентами;

применительно к проблематике диссертации результативно (эффективно, то есть с получением обладающих новизной результатов) **использованы** современные инструментальные методы анализа состава и структуры получаемых металлических продуктов (РФА, РФЛА, химический анализ, РФЭ-, EDX-спектроскопия, метод БЭТ), а также методы квантово-химического моделирования для оценки электрофильно-нуклеофильных свойств молекул модификаторов и семи гидридных восстановителей; для характеристики адсорбционного взаимодействия с поверхностью металла с применением программных продуктов HyperChem, Gaussian;

изложены результаты исследования закономерностей восстановления до металла оксидного сырья в среде этилгидридсилоксана с добавкой водорода (2,5 об. % H_2) и модифицирования четвертичными аммониевыми соединениями, а также оценки антифрикционных и гидрофобных свойств полученных металлов;

раскрыты физико-химические особенности формирования поверхностно-модифицированных металлов в условиях получения в среде смеси различных восстановителей-модификаторов, в том числе роль адсорбционного взаимодействия восстановитель-металл;

изучены антифрикционные и водоотталкивающие свойства поверхностно-модифицированных металлов, включая твердые продукты ТГС, а также установлено, что образцы, содержащие одновременно алкамон и этилгидридсилоксан или алкамон и триамон в поверхностном слое металла, характеризуются лучшими гидрофобными и антифрикционными свойствами среди адсорбционно-модифицированных материалов (уступая только ТГС-продуктам) ввиду различной электрофильно-нуклеофильной природы примененных модификаторов;

проведена модернизация метода получения поверхностно-модифицированных металлов из оксидного сырья в условиях ТГС с целью интенсификации процесса и минимизации эмиссии диоксида углерода.

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

разработаны и внедрены в компании GMS (Акт от 29.09.2023) с ожидаемым экономическим эффектом не менее 8 млн руб./год и могут быть использованы для увеличения ресурса работы трансмиссии и улучшения качества смазки на основе индустриального масла И-20 промышленного оборудования; для снижения углеродного следа при получении металлических присадок к смазке;

определены перспективы практического применения получаемых дисперсных металлов в составе смазочных и лакокрасочных композиций различного назначения, а также даны рекомендации по синтезу металлических продуктов – присадок для органополимерных материалов;

создана программа для ЭВМ для моделирования режимов процесса твердотельного гидридного синтеза поверхностных соединений металлов;

представлены физико-химические особенности получения поверхностно-модифицированных металлов: данные о влиянии структуры и электрофильно-нуклеофильных свойств молекул модификаторов, энергетические характеристики адсорбции молекул этилгидридсилоксана и четвертичных аммониевых соединений на поверхности, обоснование механизма восстановления оксида до металла в условиях ТГС в среде смеси этилгидридсилоксана и водорода (2,5 об. %).

Оценка достоверности результатов исследования выявила:

для экспериментальных работ результаты получены на поверенном оборудовании, в том числе на установках Центра коллективного пользования высокотехнологичным оборудованием, кафедр автоматизации технологических процессов и производств, общей и технической физики, общей и физической химии, химических технологий и переработки энергоносителей; показана воспроизводимость результатов исследования в

различных условиях, включая условия промышленных испытаний при внедрении разработок по диссертации;

теория построена на известных, проверяемых данных, в т.ч. для предельных случаев, согласуется с опубликованными экспериментальными данными по теме диссертации или по смежным отраслям;

идея базируется на анализе передового опыта в области совершенствования твердотельного гидридного синтеза и получения поверхностно-модифицированных дисперсных металлов, а также на основе анализа данных квантово-химического моделирования свойств молекул реагентов-восстановителей;

использованы общенаучные методы сравнения, анализа и синтеза, статистические методы обработки экспериментальных данных и аппроксимации, а также квантово-химические модели изолированных молекул и адсорбции на металлической поверхности;

установлено соответствие полученных результатов поставленной цели исследования и отсутствие противоречий выводов и рекомендаций соискателя положениям теоретико-методологической базы по теме диссертации;

использованы современные методы сбора, обработки и анализа отечественной и зарубежной литературы по теме диссертации.

Личный вклад соискателя состоит в участии при постановке цели и задач научного исследования; в анализе зарубежной и отечественной научной литературы, посвященной методам получения поверхностно-модифицированных дисперсных металлических материалов; проведении экспериментальных и теоретических исследований, необходимых для синтеза металлических продуктов; интерпретации результатов экспериментов, в т.ч. методами квантово-химического моделирования; участии в публикации статей по теме диссертации.

В ходе защиты диссертации критических замечаний высказано не было.

Соискатель Кабиров В.Р. ответил на задаваемые ему в ходе заседания вопросы и привел собственную аргументацию по обоснованию положений диссертационной работы.

На заседании 6 февраля 2025 диссертационный совет принял решение присудить **Кабирову В.Р.** ученую степень кандидата технических наук за решение научно-технической задачи – разработку физико-химического обоснования процессов получения поверхностно-модифицированных металлов с минимальным углеродным следом и регулируемые

антифрикционными свойствами, имеющей важное значение для научно-технологического развития страны.

При проведении тайного голосования диссертационный совет в количестве 15 (кроме того 1 не участвовал в голосовании) человек, из них 8 докторов наук (по научной специальности рассматриваемой диссертации), участвовавших в заседании, из 17 человек, входящих в состав совета, проголосовали: за 12, против 1, недействительных бюллетеней 2.

Председатель
диссертационного совета

Ученый секретарь
диссертационного совета

06.02.2025 г.



Карапетян
Кирилл Гарегинович

Герасимов
Андрей Михайлович