

Заключение диссертационного совета 24.2.312.01, созданного на базе федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Казанский национальный исследовательский технологический университет», Министерство науки и высшего образования Российской Федерации, по диссертации на соискание ученой степени кандидата наук аттестационное дело № _____ решение диссертационного совета от 21.10.2025 г. № 12

О присуждении Казанцевой Ирине Сергеевне, гражданину Российской Федерации, ученой степени кандидата химических наук.

Диссертация «Влияние комплексов цинка и кадмия с нитрило-трис-метилефосфоновой кислотой на формирование оксидно-гидроксидных слоёв на поверхности стали в нейтральных водных средах, содержащих галогенид-ионы» по специальности 1.4.4. Физическая химия принята к защите 24.06.2025 г. (протокол заседания № 8) диссертационным советом 24.2.312.01, созданным на базе федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Казанский национальный исследовательский технологический университет» (ФГБОУ ВО «КНИТУ»), Министерство науки и высшего образования Российской Федерации, 420015, г. Казань, ул. К. Маркса, 68; совет утвержден приказом Рособрнадзора от 18.01.2008 г. № 1–50 (приказом Минобрнауки России № 714/нк от 02.11.2012 г. диссертационный совет 24.2.312.01, созданный на базе ФГБОУ ВО «КНИТУ», признан соответствующим действующим требованиям «Положения о совете...», приказом Минобрнауки России № 561/нк от 03.06.2021 г. диссертационному совету 24.2.312.01 установлены полномочия по защитах диссертаций на соискание ученой степени кандидата наук, на соискание ученой степени доктора наук на срок действия номенклатуры научных специальностей).

Соискатель Казанцева Ирина Сергеевна, 14.05.1972 года рождения, в 1994 г. окончила Удмуртский государственный университет. В 2025 г. окончила аспирантуру очной формы обучения Федерального государственного бюджетного учреждения науки «Удмуртский федеральный исследовательский центр Уральского отделения Российской академии наук», Министерство науки и высшего образования Российской Федерации. Работает в должности научного сотрудника группы химических структур и технологий отдела измерительных систем и информационных технологий Института механики Федерального государственного бюджетного учреждения науки «Удмуртский федеральный исследовательский центр Уральского отделения Российской академии наук», Минобрнауки России.

Диссертация выполнена в группе химических структур и технологий отдела измерительных систем и информационных технологий Института механики Федерального государственного бюджетного учреждения науки «Удмуртский федеральный исследовательский центр Уральского отделения Российской академии наук», Минобрнауки России.

Научный руководитель – доктор химических наук, Чаусов Федор Федорович, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки «Удмуртский федеральный исследовательский центр Уральского отделения Российской академии наук», Институт механики, группа химических структур и технологий отдела измерительных систем и информационных технологий, ведущий научный сотрудник, руководитель группы.

Официальные оппоненты:

– **Андреев Николай Николаевич**, доктор химических наук, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина Российской академии наук, лаборатория окисления и пассивации металлов и сплавов, заведующий лабораторией, главный научный сотрудник;

– **Кочур Андрей Григорьевич**, доктор физико-математических наук, профессор, федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Ростовский государственный университет путей сообщения», кафедра физики, заведующий кафедрой, дали положительные отзывы на диссертацию.

Ведущая организация – федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Вятский государственный университет» (ВятГУ), в своем положительном отзыве, подписанном заведующим кафедрой неорганических веществ и электрохимических производств, кандидатом химических наук, доцентом Кузьминым Антоном Валериевичем, указала, что представленная диссертация Казанцевой И.С. является законченной научно-квалификационной работой. Полученные автором диссертации результаты являются новыми, значимыми и содержат решение научной задачи, имеющей важное значение для развития физической химии, а именно – установление закономерностей влияния комплексов $\text{Na}_4[\text{Zn}\{\text{N}(\text{CH}_2\text{PO}_3)_3\}]$ (ZnNTP) и $\text{Na}_4[\text{Cd}(\text{H}_2\text{O})\{\text{N}(\text{CH}_2\text{PO}_3)_3\}]$ (CdNTP) на формирование и строение оксидно-гидроксидных слоев (ОГС) на поверхности низкоуглеродистой стали в нейтральных водных средах, в том числе, в присутствии галогенид-ионов. С помощью совокупности взаимодополняющих методов убедительно доказано, что противокоррозионное действие металлохелатных комплексов ZnNTP и CdNTP основано на их взаимодействии с ионами железа(II), образующимися при

окислении металла; что это взаимодействие происходит при встречной диффузии данных комплексов и ионов железа(II) в толще ОГС на поверхности металла и приводит к образованию труднорастворимых продуктов – гетерометаллических полиядерных комплексов FeZnNTP или FeCdNTP и гидроксидов цинка $Zn(OH)_2$ или кадмия $Cd(OH)_2$, которые заполняют поры, трещины, несплошности ОГС и затрудняют диффузию коррозионного агента к поверхности металла. Этот механизм ингибирования коррозии ZnNTP и CdNTP отличается от обычной оксидной и солевой пассивации координационным характером химических связей Fe-O в комплексных соединениях FeZnNTP и FeCdNTP, в которых связываются ионы железа(II) и предотвращается их дальнейшая диффузия. Кроме этого, автором диссертации развит метод РФЭС: разработана методика количественного определения методом РФЭС с послойным травлением ионами аргона комплексных соединений с различной структурой – ZnNTP и FeZnNTP, CdNTP и FeCdNTP – при их совместном присутствии в наноразмерных слоях на поверхности металла. Полученные автором результаты могут быть рекомендованы к практическому использованию, в частности, для разработки технологий защиты стальных конструкций и сооружений от коррозии металлохелатными ингибиторами коррозии в водных средах с примесями галогенид-ионов, для исследования в лабораторной практике механизма и эффективности действия других ингибиторов коррозии и для исследования закономерностей формирования защитных слоев на поверхности металлов в различных условиях, а также полученные автором новые сведения могут быть отражены в учебных пособиях и курсах лекций по дисциплинам «Физическая химия», «Спектроскопические методы исследования материалов, веществ и изделий», «Технология электрохимических производств и защита материалов от коррозии». Диссертация «Влияние комплексов цинка и кадмия с нитрило-трис-метиленфосфоновой кислотой на формирование оксидно-гидроксидных слоёв на поверхности стали в нейтральных водных средах, содержащих галогенид-ионы» полностью соответствует п. 9 «Положения о присуждении ученых степеней», утверждённого Постановлением Правительства РФ № 842 от 24.09.2013 г. (в действующей редакции), а ее автор Казанцева Ирина Сергеевна заслуживает присуждения ей учёной степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4. Физическая химия.

Соискатель имеет 34 опубликованные работы, из них по теме диссертации – 14, в том числе 12 статей (объемом 120 страниц) в журналах, входящих в Перечень ведущих рецензируемых научных журналов и изданий по группе научных специальностей 1.4. Химические науки, 2 тезиса докладов на конференциях различного уровня. Авторский вклад соискателя составляет более 85 %.

Наиболее значимые работы соискателя:

1. **Казанцева, И. С.** Влияние кадмиевого комплекса нитрило-трис-метилеифосфоновой кислоты на коррозионно-электрохимическое поведение низкоуглеродистой стали в нейтральных водных средах, содержащих хлорид-ионы / **И. С. Казанцева**, Ф. Ф. Чаусов, Н. В. Ломова, В. Л. Воробьев // Физикохимия поверхности и защита материалов. – 2023. – Т. 59, № 3. – С. 330–340. DOI: 10.31857/S0044185623700389 [**Kazantseva, I. S.** The Influence of the Cadmium Complex of Nitrilo-Tris-Methylenephosphonic Acid and Electrochemical Behavior of Low-Carbon Steel in Neutral Aqueous Media Containing Chloride Ions / **I. S. Kazantseva**, F. F. Chausov, N. V. Lomova, V. L. Vorobyov // Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces. – 2023. – Vol. 59, No. 3. – P. 493-503. – DOI 10.1134/s2070205123700454] (*№211 и №1083 из Перечня изданий, входящих в международные реферативные базы данных и системы цитирования по состоянию на 30.12.2022 г.; уровень в «белом списке» – 2; уровень в «белом списке» (ЕГПНИ) русской версии журнала – 1; согласно международной классификации – Q3; согласно рекомендациям ВАК при Минобрнауки России от 21.12.2023 г. №3-пл/1 – K1*);

2. **Kazantseva, I. S.** Inhibition Efficiency and Mechanism of Nitrilo-tris(Methylenephosphonato)Zinc on Mild Steel Corrosion in Neutral Aqueous Fluoride-Containing Media / **I. S. Kazantseva**, F. F. Chausov, V. L. Vorob'yov, N. V. Lomova, A. N. Maratkanova, I. K. Averkiev // Corrosion Reviews. – 2024. – V. 42, № 1. – P. 107-123. DOI: 10.1515/corrrev-2023-0011 (*Согласно п.5 Приказа №1586 от 12.12.2016 г. «Об утверждении правил формирования перечня рецензируемых научных изданий...» с поправками согласно Приказу № 99 от 12.03.2018 г.; уровень в «белом списке» – 1; согласно международной классификации – Q2; согласно рекомендациям ВАК при Минобрнауки России от 21.12.2023 г. №3-пл/1 – K1*);

3. **Казанцева, И. С.** Эффективность и механизм действия цинкового комплекса нитрило-трис-метилеифосфоновой кислоты как ингибитора коррозии низкоуглеродистой стали в нейтральных бромид- и иодидсодержащих водных средах / **И. С. Казанцева**, Ф. Ф. Чаусов, В. Л. Воробьев, Н. В. Ломова, Н. Ю. Исупов // Журнал физической химии. – 2024. – Т. 98, № 2. – С. 37–51. DOI: 10.31857/S0044453724020043 [**Kazantseva, I. S.** Efficacy and Mechanism of the Action of Zinc Complex Nitrilo-tris-Methylenephosphonic Acid As an Inhibitor of Corrosion in Low-Carbon Steel in Neutral Bromide- and Iodide-Containing Aqueous Media / **I. S. Kazantseva**, F. F. Chausov, V. L. Vorob'yov, N. V. Lomova, N. Yu. Isupov // Russian Journal of Physical Chemistry A. – 2024. – Vol. 98, No. 2. – P. 202-214. – DOI 10.1134/s0036024424020109] (*№272 и №620 из Перечня изданий, входящих в международные реферативные базы данных и системы*

цитирования по состоянию на 31.12.2023 г.; уровень в «белом списке» – 3; уровень в «белом списке» (ЕГПНИ) русской версии журнала – 1; согласно международной классификации – Q4; согласно рекомендациям ВАК при Минобрнауки России от 21.12.2023 г. №3-нл/1 – K2);

4. **Kazantseva, I.S.** Efficiency of a Cadmium Complex of Nitril-trismethylenephosphonic Acid As a Corrosion Inhibitor of Low-Carbon Steel in Neutral Iodide-Containing Aqueous Media and Features of Formation of Passivating Films under These Conditions / **I. S. Kazantseva**, F. F. Chausov, V. L. Vorob'ev, N. V. Lomova, N. Yu. Isupov // Russian Journal of Physical Chemistry A. – 2025. – V. 99, № 4. – P. 676-683. – DOI: 10.1134/S0036024425700293 (№272 из Перечня изданий, входящих в международные реферативные базы данных и системы цитирования по состоянию на 31.12.2023 г.; уровень в «белом списке» – 3; согласно международной классификации – Q4; согласно рекомендациям ВАК при Минобрнауки России от 21.12.2023 г. №3-нл/1 – K2).

На автореферат диссертации поступили отзывы от: доктора химических наук, профессора кафедры общей, неорганической химии и ИВТ в химии ФГБОУ ВО «Кубанский государственный университет» **Букова Н.Н.**; кандидата химических наук, научного сотрудника лаборатории химических источников тока ФГБУН Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН **Дороговой В.А.**; главного инженера АО «Ижевский электромеханический завод «Купол» **Низафарова Ф.Ф.**; доктора химических наук, доцента, заведующего кафедрой химии и химической технологии ФГБОУ ВО «Ижевский государственный технический университет имени М.Т. Калашникова» **Плетнева М.А.**; доктора химических наук, доцента, заведующего кафедрой физической химии ФГБОУ ВО «Кубанский государственный университет» **Фалиной И.В.**; кандидата химических наук, доцента, доцента кафедры фундаментальной и прикладной химии Института естественных наук ФГБОУ ВО «Удмуртский государственный университет» **Черепанова И.С.** и кандидата химических наук, доцента, доцента той же кафедры **Дидик М.В.**

Все отзывы **положительные**. Имеются вопросы и замечания: 1. Превышение рекомендуемого объема для авторефератов кандидатской диссертации за счет использования мелкого шрифта и одинарного междустрочного интервала, рисунки и таблицы не всегда обособлены абзацами, всё это приводит к неудобствам при прочтении текста автореферата; 2. В результате проведенного исследования автором предлагается выделение особого случая «координационной пассивации», исходя из координационного характера химических связей Fe-O в соединениях FeZnNTP и FeCdNTP. На наш взгляд, если принимать что координационные связи могут образовывать не только эти соединения, просим подумать авторов над термином

«барьерно-координационная пассивация» более точно отражающим описываемый механизм защиты; 3. Аббревиатура ББР обычно (в рН-метрии) расшифровывается как боратный буферный раствор, а боратно-борнокислый напоминает «масло-масляное»; 4. Из автореферата неясно влияние этого буфера на исследуемые процессы формирования ОГС, а, как известно, продукты его взаимодействия с ионами железа, цинка и кадмия также малорастворимы, и могут входить в состав защитных слоев (**Буков Н.Н.**); 1. В автореферате используются не очень удачные и точные формулировки, например, на странице 6 использован термин «сталь обыкновенного качества», была ли аттестована исходная поверхность? Была ли она как-то подготовлена? Далее в том же абзаце «стандартный автоматизированный потенциостат», какой потенциостат использовался для электрохимических измерений? 2. В разделе «апробация работы» указаны 5 научных конференций, однако в списке публикаций всего двое тезисов, с чем связано такое несовпадение? 3. Какова площадь поверхности, которая исследуется при помощи РФЭС (страница 7)? Сколько измерений проводилось для статистики? (**Дорогова В.А.**); 1. Автором проводились испытания для единственной марки стали обыкновенного качества – Ст3кп. Несмотря на то, что эта сталь является одной из самых распространённых в эксплуатируемом фонде металлоконструкций и сооружений, было бы очень информативно и полезно провести аналогичные испытания для других марок стали, включая, например, нелегированные конструкционные качественные стали и ряд сталей специального назначения. Сравнение полученных результатов показало бы, как влияет качество стали на эффективность ингибирования её коррозии. Мы надеемся, что при дальнейшем развитии темы автор восполнит этот пробел (**Низафаров Ф.Ф.**); 1. На с.7 автор пишет: «ОГС формируется в условиях встречной диффузии ионов Fe^{2+} и ионов OH^- и O^{2-} ». Однако в водной среде O^{2-} не существует (**Плетнев М.А.**); 1. В работе не были проведены коррозионные испытания в натурных условиях, что могло бы более убедительно показать антикоррозионные свойства изученных соединений; 2. Работа имеет ярко выраженное прикладное значение, однако охранные документы на РИД не представлены (**Фалина И.В.**); 1. В работе отсутствуют данные о макроструктуре и пористости пассивных слоев, что важно для понимания процессов формирования и поведения в коррозионных средах: желательно также оценить адгезию пассивных пленок к поверхности стали и их механические свойства; 2. Желательно было бы провести ускоренные коррозионные испытания в модельных агрессивных средах с применением независимых методов: гравиметрии, измерения электросопротивления и др. (**Черепанов И.С., Дидик М.В.**).

Выбор официальных оппонентов проводился из числа специалистов, компетентных в вопросах физической химии и электрохимии, а также рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии; обосновывался их публикационной активностью в этой области и способностью дать профессиональную оценку новизны и научно-практической значимости данного диссертационного исследования.

Ведущая организация (ВятГУ), в частности, кафедра технологии неорганических веществ и электрохимических производств, на заседании которой обсуждался отзыв на диссертацию Казанцевой И.С., широко известна своими успехами в области технологии гальванических покрытий; решением экологических проблем гальванотехники, в том числе с применением современных мембранных технологий; химических источников тока и процессов коррозии металлов; высокотемпературной электрохимии систем, содержащих редкоземельные металлы. По этим направлениям сотрудниками указанного подразделения опубликовано большое количество статей в таких журналах, как *Ceramics International*; *Journal of Applied Electrochemistry*; *Energies*; *Nanosystems: Physics, Chemistry, Mathematics*; *Journal of Non-Crystalline Solids*; *Электрохимия*; *Электрохимическая энергетика* и др., материалы неоднократно докладывались на международных и всероссийских конференциях.

Диссертационный совет 24.2.312.01 отмечает, что наиболее существенные результаты, полученные лично соискателем, и их научная новизна заключаются в следующем:

– *установлены* состав и строение оксидно-гидроксидных слоев, формирующихся в нейтральных водных средах на поверхности нелегированной углеродистой стали без добавления и с добавлением исследуемых металлохелатных комплексов нитрило-трис-метилеифосфоновой кислоты с цинком (ZnNTP) и кадмием (CdNTP);

– *выявлено*, что противокоррозионный эффект изученных соединений обусловлен их взаимодействием с ионами железа(II), образующимися при коррозии стали; это взаимодействие происходит непосредственно внутри оксидно-гидроксидных слоев на поверхности корродирующего металла, а труднорастворимые продукты взаимодействия уплотняют оксидно-гидроксидный слой, повышая его сопротивление диффузионному переносу деполяризатора к поверхности металла, тем самым защищая металл от коррозии;

– *показано*, что в рассматриваемых условиях сравнительная коррозионная активность галогенид-ионов убывает в следующем порядке: $\text{Cl}^- \approx \text{Br}^- > \text{I}^- \gg \text{F}^-$;

– *установлена* взаимосвязь между составом металлохелатных комплексов ZnNTP и CdNTP и особенностями накопления труднорастворимых продуктов их реакции в оксидно-гидроксидных слоях на поверхности металла: при использовании ZnNTP

труднорастворимые продукты реакции сосредоточены в основном в тонком (до 5 нм) внешнем слое; при использовании CdNTP формируется более пористый и диффузионно-проницаемый слой, имеющий значительно большую толщину; при этом для кадмиевого комплекса оптимальная концентрация для защиты стали от коррозии (0,1–0,2 г/дм³) примерно в 5 раз меньше, чем для цинкового (0,5–1,0 г/дм³);

– *обнаружено*, что изученные соединения действуют как ингибиторы коррозии избирательно – в первую очередь ускоряют формирование защитного слоя на участках наиболее интенсивной коррозии, т.е. в области питтингов, язв и т.п., таким образом «залечивая» дефекты поверхности;

– *разработана* методика сравнительного исследования тонких оксидно-гидроксидных слоев, формирующихся на поверхности стали в присутствии металлохелатных комплексов ZnNTP и CdNTP, основанная на анализе рентгеновских фотоэлектронных спектров, получаемых при послойном ионном травлении поверхностных слоев, и позволяющая определить глубину накопления продуктов реакции этих комплексов с продуктами коррозии.

Теоретическая значимость исследования обоснована тем, что:

– на основании полученных результатов *конкретизирован* механизм действия металлохелатных ингибиторов коррозии, что вносит вклад в развитие теории пассивности металлов;

– *установлены* закономерности участия галогенид-ионов в формировании оксидно-гидроксидных слоев на поверхности стали и *определены* факторы, обуславливающие влияние галогенид-ионов на коррозию стали: ионный радиус галогенида, растворимость галогенидных комплексов ионов железа(II) и железа(III);

– *выявлены* закономерности массопереноса металлохелатных комплексов ZnNTP и CdNTP в оксидно-гидроксидных слоях и их участия в формировании поверхностных слоев на стали, в том числе в присутствии галогенид-ионов;

– *установлены* факторы, определяющие влияние металлохелатных комплексов ZnNTP и CdNTP на пассивацию стали: стехиометрия реакций комплексов ZnNTP и CdNTP с ионами железа(II), координационный характер химической связи Fe–O в образующихся гетерополиядерных комплексах $[\text{Fe}_{1/2}\text{Zn}_{1/2}(\text{H}_2\text{O})_3\text{H}_4\{\text{N}(\text{CH}_2\text{PO}_3)_3\}]_n$ и $[\text{Fe}_{7/8}\text{Cd}_{1/8}(\text{H}_2\text{O})_3\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_2\text{PO}_3)_3]_n$ и их цепное полимерное строение.

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

– они служат физико-химической основой для создания технологий защиты стали и сплавов от коррозии, в частности, при разработке рекомендаций по наиболее эффективному использованию ингибитора коррозии «ЭФИКС» (ТУ 20.59.52.193-004-

07502963-2019) и его кадмий-содержащего аналога на предприятиях-потребителях этих ингибиторов;

- полученные физико-химические закономерности могут быть обобщены и применены к другим подобным системам;

- разработанная автором диссертации методика исследования тонких оксидно-гидроксидных слоев на поверхности стали может быть использована для разработки методов контроля состава и строения наноразмерных поверхностных слоев, сформированных в присутствии данных соединений.

Оценка достоверности результатов исследования выявила:

- использование комплекса современных физико-химических методов исследования анодного растворения металла, состава и строения поверхностных слоёв, установления структуры вещества;

- проведение измерений на современном, поверенном и откалиброванном оборудовании;

- согласованность результатов, полученных различными методами.

Все это подтверждает **достоверность и обоснованность** полученных результатов и сделанных на их основе выводов.

Личный вклад соискателя состоит в том, что в диссертации представлены результаты исследований, выполненных лично автором или при его непосредственном участии. Казанцева И.С. участвовала в планировании экспериментов, непосредственно проводила экспериментальные исследования, обработку и анализ полученных результатов, подготовку материалов статей и тезисов докладов по теме данной работы.

По своему содержанию **диссертация соответствует паспорту специальности**

1.4.4. Физическая химия по следующим пунктам:

- п. 6. Химические превращения, потоки массы, энергии и пространственных и временных структур в неравновесных системах;

- п. 7. Макрокинетика, механизмы сложных химических процессов, физико-химическая гидродинамика, растворение и кристаллизация;

- п. 9. Связь реакционной способности реагентов с их строением и условиями протекания химической реакции.

Рекомендации по использованию результатов диссертационного исследования.

Материалы диссертации могут быть использованы научными организациями и учебными заведениями, работающими в области физической химии, электрохимии и спектроскопических методов исследования веществ: ФГБУН «Институт физической химии и электрохимии имени А.Н. Фрумкина РАН», ФГБУН «Удмуртский

