

ВІДГУК

офіційного опонента на дисертаційну роботу

КОРНІЯ СЕРГІЯ АНДРІЙОВИЧА

«Прогнозування механізмів взаємодії металевих систем з корозивним середовищем методами квантової хімії»

подану на здобуття наукового ступеня доктора технічних наук за спеціальністю 05.17.14 – хімічний опір матеріалів та захист від корозії

На основі аналізу дисертаційної роботи Корнія С.А., яка є науковою працею у вигляді рукопису та складається із анотації, вступу, 8 розділів, висновків, списку використаних джерел та додатків, розгляду автореферату здобувача сформульовано узагальнені висновки щодо актуальності, наукової новизни, практичної значимості, ступеня достовірності та обґрунтованості отриманих результатів, а також подано загальну характеристику та структуру роботи.

Актуальність теми досліджень та її зв'язок із науковими темами та проектами. Розроблення нових наукових підходів до вивчення корозійних процесів на поверхні металів та сплавів на атомно-молекулярному рівні, зокрема із використанням квантово-хімічного підходу, є актуальною науково-прикладною проблемою, вирішення якої дасть змогу не лише проводити оцінку властивостей матеріалів у різних корозивних середовищах та прогнозувати їх корозійну тривкість, а й цілеспрямовано, науково-обґрунтовано вибирати методи їх захисту. Розв'язання такої проблеми гальмується недосконалістю атомно-молекулярних моделей та методик квантово-хімічного розрахунку, що не дає змоги в повній мірі встановлювати науково-обґрунтовані співвідношення між атомно-електронною структурою в системі метал–середовище та корозійними властивостями матеріалів. Відсутність таких співвідношень зумовлює слабку практичну реалізацію отриманих розрахункових даних, зокрема під час створення та прогнозування властивостей нових каталітичних електродів для паливних комірок. В той час, як каталітичні властивості нанорозмірних електродів вивчені на сьогодні досить детально, даних щодо корозійно-морфологічної тривкості їх поверхні є дуже мало, що суттєво гальмує створення та виробництво електродів. Отримані експериментальні дані потребують інтерпретації на атомно-молекулярному рівні із використанням різноманітних моделей, що зумовлено особливостями протікання реакцій на наночастинках та розмірними ефектами в наносистемах. Таким чином, атомно-молекулярне моделювання із використанням методів квантової хімії надає значні можливості для оцінки різних механізмів корозії під час взаємодії в системі метал–середовище, опису характеру цієї взаємодії на нанометровому рівні та для встановлення напрямків протікання корозійних процесів. Вирішенню таких проблем присвячена дисертаційна робота Корнія С.А.

Дисертаційна робота виконувалась в рамках низки тем відомчого замовлення НАН України, проектів цільової комплексної програми фундаментальних досліджень НАН України «Фундаментальні проблеми наноструктурних систем, наноматеріалів, нанотехнологій», проекту державної цільової науково-технічної програми «Нанотехнології та наноматеріали», а також проекту програми цільових досліджень та розвиваючих ініціатив (УНТЦ–НАН України).

Загальна характеристика роботи, її структура та зміст. Метою роботи у формулюванні здобувача є розвиток фундаментальних наукових основ опису корозійних процесів на поверхні металів та сплавів на атомно-молекулярному рівні з удосконаленням методик квантово-хімічного розрахунку взаємодії середовища з ними для встановлення закономірностей і механізмів локального корозійного руйнування багатокомпонентних металевих систем та прогнозування їх властивостей.

Поставлені для досягнення мети завдання були вирішені, про що свідчать зміст роботи та автореферату, публікації та практичні впровадження наукових положень.

Дисертація Корнія С.А. викладена на 325 сторінках основного тексту. Робота ілюстрована 60 таблицями та 110 рисунками, список використаних джерел містить 416 найменувань.

У вступі обґрунтовано актуальність проблеми створення нових моделей корозійного руйнування матеріалів та розвитку методик прогнозування стабільності і корозійної тривкості матеріалів у корозивних середовищах із використанням квантово-хімічного підходу; сформульовано мету й основні завдання та напрямки її досягнення, вказано зв'язок роботи з науковими проектами та темами, подано наукову новизну і практичну значимість отриманих результатів із вказівкою відомостей про впровадження результатів роботи, описано особистий внесок здобувача, наведено відомості про апробацію результатів роботи і про публікації за темою роботи, подано короткий опис структури і обсягу дисертації.

Перший розділ містить аналіз сучасного стану використання методів квантової хімії до розрахунку процесів взаємодії металів та сплавів із корозивним середовищем. Тут наведено низку результатів розрахунків корозійних процесів, які забезпечують коректну інтерпретацію експериментальних даних. В огляді підкреслено недосконалість існуючих квантово-хімічних моделей корозійного руйнування матеріалів, що не дає змоги практично реалізовувати отримані розрахункові дані, зокрема під час досліджень корозійних властивостей локальних електродних ділянок сплавів, а також під час створення нових нанорозмірних електродів та прогнозування їх функціональних характеристик для низькотемпературних паливних комірок. На основі проведеного аналізу окреслено коло проблем, актуальних до вирішення.

У другому розділі сформульовані загальні методичні принципи моделювання поверхні металу та квантово-хімічного розрахунку поверхневих процесів взаємодії з корозивним середовищем, запропоновано комплексну методику теоретичної оцінки та прогнозування стабільності і корозійної тривкості кластерних систем у середовищі та проведено її апробацію.

У третьому розділі наведено результати квантово-хімічних досліджень взаємодії компонентів корозивного середовища з локальними електродними ділянками поверхні алюмінієвих сплавів – інтерметалідами Al_2Cu та Al_2CuMg , які змодельовані в кластерному наближенні та методом функціоналу густини оцінено їх корозійну тривкість у водному середовищі із вмістом гідроксид- та хлорид-іонів. Здобувачем запропоновано оцінювати вплив корозивного середовища на поверхню металевих систем квантово-хімічними залежностями енергії взаємодії металічних комплексів з перенесенням заряду від віддалі до

поверхні в кластерному наближенні із виокремленням трьох областей: пружної, розриву зв'язку та вільної зони утворення зв'язку з середовищем, які сумарно характеризують корозійне руйнування залежно від складу середовища та типу атомів металу. Запропонованою методикою встановлені механізми та закономірності взаємодії інтерметалідів Al_2Cu та Al_2CuMg із складниками корозивного середовища, які визначаються шаруватою структурою інтерметалідів та наявністю локальних електродних ділянок із різною кристалографічною орієнтацією, що зумовлює зміну адсорбційної здатності корозійно-активних іонів та вищу енергію зв'язку із хлорид-іонами, ніж гідроксид-іонами, порівняно із чистим алюмінієм. Показано, що стосовно корозійного розчинення інтерметаліди Al_2Cu та Al_2CuMg є складними електрохімічними системами із катодними та анодними областями, якими можуть служити ділянки із різною кристалографічною орієнтацією поверхні або створені внаслідок часткового електронного переносу локальні адсорбційні центри алюміній–мідь. Встановлено закономірності впливу пружної деформації інтерметалідів на їх корозійну взаємодію із хлоридовмісним середовищем та показано підвищення відносної енергії зв'язку хлорид-іонів на 20-25% за деформації розтягу кластерів інтерметалідів до 2%.

Четвертий розділ присвячений теоретичній оцінці інгібувальних властивостей рамноліпідного біокомплексу на поверхні алюмінієвих сплавів на основі отриманих квантово-хімічних розрахункових даних щодо геометричної та електронної структури його складових, що підтверджено експериментальними результатами. Розраховані квантово-хімічні параметри електронної структури молекули рамноліпиду та його сполук із фосфатами цинку та кальцію дали змогу запропонувати механізм інгібувальної дії поверхнево-активного рамноліпідного біокомплексу на алюмінієвих сплавах в умовах постійного утворення свіжих поверхонь, зокрема, трибокорозії, який полягає у адсорбційному зв'язуванні функціональних груп його молекул з поверхнею, а також формуванні рамноліпідних комплексів, утворених взаємодією рамноліпиду з малорозчинними фосфатами кальцію та цинку. Отримані дані свідчать про можливість формування на поверхні металу комплексних плівок рамноліпід–метал (гідрофобного бар'єру), які послаблюють активний процес перенесення частинок під час корозійного руйнування металу. Теоретичні результати підтверджено експериментально отриманими даними щодо ефективності екологічно-безпечної інгібувальної композиції на основі рамноліпідного біокомплексу та неорганічної сполуки – фосфату цинку, що зумовлює синергізм захисної дії інгібувальної композиції.

У п'ятому розділі проведено розрахунки геометричної та електронної структури іонно-модифікованих цеолітів клиноптилолітового типу та їх синергічних композицій з цинком та кальцієм, а також оцінено інгібуючу здатність на алюмінієвому сплаві. Отримані електронні характеристики кластерів цеолітів із сорбованими іонами дали змогу зробити висновок про те, що цеоліт може суттєво впливати на властивості корозивних середовищ на поверхні металів. Цеоліти, які містять у своєму складі надлишок іонів кальцію, більш схильні до сорбції іонів водню і таким чином можуть запобігати проникненню цих іонів до поверхні металу, сповільнюючи процес корозійного руйнування. Встановлено ефект підсилення активності електрондонорних центрів цих кластерів модифікованих іонами кальцію та їх здатності до сорбції іонів водню, що пов'язано із підвищенням електронної густини на атомах

кисню. Експериментально підтверджено, що кальцій- та цинквмісні цеоліти здатні інгібувати корозію алюмінієвого сплаву в синтетичному кислому дощі. Встановлені вищі протикорозійні властивості Са-модифікованого цеоліту порівняно із Zn-модифікованим під час інгібування корозії алюмінієвого сплаву пояснено легшим іонним обміном іонів кальцію на корозійно-активні іони середовища, які блокуються клиноптилолітом, із відповідно більшим виходом Ca^{2+} в розчин.

У шостому розділі змодельовано процес трибокорозійної взаємодії двох металів у середовищі. Для цього здобувачем розроблено методіку теоретичної оцінки поверхневої енергії та енергії адгезії кластерів металів із врахуванням корозивного середовища, яка базується на квантово-хімічному розрахунку електронної структури контактуючих кластерів металів та впливі на їх поверхню адсорбованих компонентів. Запропонована методіка дала змогу зафіксувати підвищення енергії контактної взаємодії кластерів алюміній-залізо під впливом корозійно-активних іонів хлору, що зумовлено адсорбцією їх у трьохцентрових положеннях алюмінію збільшенням питомої густини заряду на поверхнях контактуючих кластерів. При цьому енергія контактної взаємодії залежить від впливу молекул та іонів середовища на поверхню контактуючих металів, внаслідок чого здійснюється перерозподіл поверхневого заряду або електронної густини та змінюється електронна структура поверхневих адсорбційних центрів.

Розроблена в попередніх розділах методіка моделювання та розрахунку взаємодії корозивного середовища із металевими системами використана у **сьомому розділі** для оцінки корозійно-морфологічної стабільності практичних систем – бінарних наночастинок платини як електродів низькотемпературних паливних комірок. На основі використання квантово-хімічного методу функціоналу густини проведено теоретичну оцінку та спрогнозовані фізико-хімічні властивості бінарних нанокластерів платини типу Pt_nMe_m кубооктаедричної структури «ядро-оболонка» (Me – Cr, Fe, Co, Ni та Ru) у середовищі низькотемпературних паливних комірок. Розраховано адсорбційні характеристики впливу складників середовища на поверхнево-активний стан бінарних нанокластерів платини оболонкової структури різного розміру та встановлені механізми адсорбційної взаємодії молекул та іонів з поверхнею нанокластерів і закономірності їх корозійно-морфологічної стабільності. Запропоновано модель зміни корозійно-морфологічного стану поверхні бінарних наночастинок платини оболонкової структури у кислому середовищі низькотемпературних паливних комірок із вмістом молекул та іонів H_2O , Cl^- , OH^- , H_3O^+ , яка базується на розрахунку адсорбційних характеристик взаємодії складників середовища з поверхнею та активаційних бар'єрів виходу іонів платини за допомогою методу функціоналу густини.

У восьмому розділі вивчено функціональні характеристики бінарних наночастинок платини у середовищі, яке містить монооксид вуглецю та сірковмісні сполуки. На основі використання квантово-хімічних методів запропоновано модель отруювання бінарних наночастинок платини PtMe оболонкової структури активними компонентами середовища низькотемпературних паливних комірок, яка базується на розрахунку адсорбційних характеристик взаємодії молекул CO , H_2S та SO_2 з поверхнями модельних нанокластерів, що дозволило встановити схильність нанокластерів

до утворення міцного хемосорбційного зв'язку із вказаними молекулами в залежності від типу ядра нанокластера та положень адсорбції на їх поверхнях. Аналізом розрахованих характеристик в системі Me–CO(H₂S, SO₂) встановлені фізико-хімічні закономірності впливу металів Fe, Co, Ni, які складають ядро бінарних нанокластерів оболонкової структури Pt₄₂Me₁₃, на взаємодію їх поверхні з молекулами CO, H₂S та SO₂. Для оцінки механізмів взаємодії в наносистемах бінарні наночастинки платини–складники середовища запропоновано характеристику активності бінарного нанокластера – енергетичну активність, яку можна визначати відношенням енергій когезії бінарного та моноплатинового нанокластерів при утворенні зв'язку із середовищем.

В **Додатках** наведено акти впровадження результатів роботи, два деклараційні патенти України, а також алгоритми та деякі вихідні файли розрахункових даних квантово-хімічних програм.

Наукова новизна отриманих результатів. Здобувачем запропоновано удосконалений методичний підхід для теоретичної оцінки корозійної тривкості металевих систем на атомно-молекулярному рівні із використання методу функціоналу густини, який базується на встановленні залежностей енергії взаємодії розчинених комплексів метал-середовище від їх віддалі до поверхні, що дозволило коректно враховувати ефекти структурної та енергетичної релаксації активних центрів поверхні у корозивному середовищі.

Вперше встановлений атомно-молекулярний механізм та закономірності корозії інтерметалідних фаз Al₂Cu та Al₂CuMg у лужному та кислому середовищах та квантово-хімічними розрахунками показано, що їх корозійне розчинення визначається шаруватою структурою фаз із збільшеними міжатомними віддальми Al–Al та створеними внаслідок часткового електронного переносу локальними корозійно-адсорбційними центрами, які понижують активаційні бар'єри виходу атомів алюмінію у середовище.

Вперше встановлений механізм інгібувальної дії поверхнево-активного рамноліпідного біокомплексу на алюмінієвому сплаві, який полягає в хемосорбційному зв'язуванні функціональних груп його молекул з поверхнею металу, а також формуванні рамноліпідних комплексів, які можуть утворюватися через взаємодію молекули рамноліпиду з малорозчинними фосфатами кальцію та цинку.

Встановлено закономірності та механізми впливу ядра бінарних нанокластерів оболонкової структури Pt₄₂Me₁₃ (де Me – Fe, Co, Ni) на взаємодію їх поверхні з киснем та молекулами CO, H₂S та SO₂. Показано, що менша реакційна здатність до окиснення бінарних нанокластерів Pt₄₂Co₁₃ визначається електронними властивостями атома кобальту підповерхневого шару, який розташований у трьохкоординатних положеннях, чим пояснено кращі функціональні характеристики таких нанокластерів.

Квантово-хімічним аналізом взаємодії молекул та іонів H₂O, Cl⁻, OH⁻, H₃O⁺ встановлено закономірності структурно-енергетичної деградації поверхні бінарних нанокластерів Pt₄₂Me₁₃ та вперше виявлено можливість утворення комплексу [Ptⁿ⁺(OH⁻)(H₂O)₄]ⁿ⁻¹, енергія активації виходу з поверхні якого є найбільшою для нанокластерів з кобальтом та рутенієм. Показано, що локальний зв'язок хлорид-іонів на гідратованій поверхні нанокластерів може приводити до блокування функціональних центрів їх поверхні за рахунок високої адсорбційної здатності цих іонів або до розчинення поверхневих

атомів платини з утворенням комплексів $[(PtCl)(H_2O)]^{n-1}$, енергія активації виходу яких з поверхні $Pt_{42}Co_{13}$ у середовище є співмірною із нанокластером Pt_{55} .

Розвинуто та поглиблено теоретичні уявлення щодо механізму впливу компонентів корозивного середовища на поверхні контактуючих металічних кластерів аналізом перерозподілу електронної густини в енергетично вигідних положеннях кластерів, в яких переважно адсорбуються компоненти середовища, що якісно узгоджується із положеннями теорії структурно-термічної активації поверхні під час трибокорозії.

Практична значимість отриманих результатів. Розроблені здобувачем моделі корозійного руйнування матеріалів та отримані залежності параметрів взаємодії компонентів середовища з поверхнею металевих систем від їх структури та складу дають змогу встановити функціональний взаємозв'язок між розрахованими атомно-молекулярними характеристиками впливу середовища на метали та їх корозійними властивостями. Таким чином запропонований підхід може використовуватися для спрямованого підбору матеріалів для їх використання у корозивних середовищах. При цьому коректно враховується відклик кристалічного оточення на структурні зміни активних центрів поверхні, що дає можливість використовувати розвинутий підхід для побудови теоретичних моделей, які відповідають сучасному рівню деталізації корозійно-електрохімічних процесів. Розроблено низку практичних рекомендацій щодо прогнозування властивостей та створення нових ефективних бінарних наноматеріалів на основі платини для низько-температурних паливних комірок. Зокрема, квантово-хімічно показано, що бінарні наночастинки оболонкової структури на основі платини ($Pt_{42}Co_{13}$) завдяки вищій стійкості до окиснення є перспективними для виготовлення електродів електровідновлення кисню паливних комірок.

Отримані наукові результати та положення використано під час: дослідно-промислової перевірки нанорозмірних додатків до мастильних матеріалів на основі бінарних наночастинок срібло-мідь, що використовуються у вузлах тертя бурових доліт та знижують коефіцієнт тертя на 10 % на ТОВ «Універсальна бурова техніка»; створення нових інгібувальних пігментів на основі цеолітів та наноструктурованих фосфатів для лакофарбових ґрунтувальних покриттів на поліуретановій основі, впроваджених на ДПІЦ «Львівантикор»; тестування та оптимізації складу нових екологічно-безпечних інгібіторів корозії на основі рамноліпідних біо-ПАР на НВК «Галичина», де підтверджено їх ефективність.

Ступінь обґрунтованості наукових положень, висновків та практичних рекомендацій, їх достовірність. Обґрунтованість та достовірність наукових положень та висновків дисертаційної роботи С.А.Корнія базуються на чіткому формулюванні проблеми, шляхів її вирішення, виборі достовірних моделей поверхні металів та сучасних квантово-хімічних методів теорії функціоналу густини. При цьому застосовано широкоцитовані у науковій літературі ліцензовані програмні пакети StoBe та NWChem.

Про достовірність отриманих результатів квантово-хімічної оцінки корозійної тривкості інтерметалідів алюмінію в середовищі та інгібувальної здатності рамноліпідів і модифікованих цеолітів свідчить їх якісне узгодження із експериментальними даними. Достовірність комплексної методики оцінювання корозійно-морфологічної стабільності бінарних наночастинок

платини в середовищі встановлена порівнянням отриманих результатів із розрахунковими та експериментальними даними інших авторів.

Отримані в роботі результати обговорені на авторитетних міжнародних наукових конференціях та симпозиумах.

Повнота викладення основних результатів роботи. Основні результати дисертаційної роботи в повній мірі опубліковані у в 47 наукових працях. З них два розділи у монографіях, 29 статей у наукових фахових виданнях України та інших держав (п'ять з них без співавторів), з яких 13 статей індексовані міжнародними наукометричними базами (Scopus, WoS), 14 публікацій у матеріалах міжнародних конференцій та симпозиумів. Отримано два патенти України на корисну модель. Основні наукові положення і висновки, наведені у дисертаційній роботі та авторефераті, ідентичні між собою. Автореферат повністю відображає актуальність роботи, її зміст та суть отриманих наукових результатів, їх практичну значимість чітко виокремлює особистий внесок здобувача та засвідчує апробацію результатів. В докторській дисертації не використовуються матеріали кандидатської дисертаційної роботи.

Оцінка мови, стилю та оформлення дисертації та автореферату. Дисертація написана грамотно, державною мовою. Виклад матеріалу має логічну послідовність, розділи взаємопов'язані та цілком розкривають поставлену мету.

Тема та зміст дисертаційної роботи відповідає паспорту спеціальності 05.17.14 – хімічний опір матеріалів та захист від корозії.

Дисертація та автореферат оформлені відповідно до вимог ДАК України та наказу Міністерства освіти та науки України № 40 від 12.01.2017р.

Зауваження до дисертаційної роботи.

1. Як відомо в алюмінієвому сплаві наявні катодні та анодні ділянки, зокрема Al_2Cu – катодне включення, а Al_2CuMg – анодне. Чи розрізняються ці інтерметаліди з такої точки зору під час проведення квантово-хімічних розрахунків?
2. У роботі розглядаються статичні квантово-хімічні моделі корозії. Однак корозія є динамічним процесом, тому у розрахунках слід враховувати динамічні характеристики, зокрема швидкості переміщення частинок або температуру системи.
3. Під час розрахунків взаємодії кисню з бінарними нанокластерами платини отримані ряд енергетичних характеристик. Однак процес електровідновлення кисню є складним процесом із утворенням іонів кисню різної валентності. Слід було розглянути ці іони та їх вплив на поверхню нанокластерів.
4. В таблицях 5.2. та 5.3, а також на графіку 5.6 дисертації та рис. 15 автореферату наведені розраховані заряди на атомах кисню цеоліту з конкретними номерами. Однак не зрозуміло яким атомам кисню вони відповідають на кластері цеоліту, що зображений на мал. 13 автореферату.
5. Автор наводить результати розрахунків взаємодії іонів хлору з бінарними нанокластерами, які використовують для виробництва електродів паливних комірок. Однак не пояснено звідки потрапляють ці

- іони на електроди паливних комірок і чи існують експериментальні результати досліджень впливу хлору на платинові електроди.
6. На стор. 165 дисертації отримано енергію зв'язку із знаком «мінус», а на стор. 166 на зведеному графіку енергія зв'язку вже наведена з додатнім знаком. Чи це є описка?
 7. У тексті дисертації зустрічаються окремі незначні помилки та описки комп'ютерного редагування. Зокрема на стор. 212 дисертації у підсумках до розділу 4 замість «алюмінієвого сплаву» вставлено «вуглецеву сталь».

Перераховані вище зауваження, побажання та незначні неточності не зменшують вагомості отриманих результатів та не змінюють загальної позитивної оцінки дисертаційної роботи.

Загальні висновки.

Загалом дисертаційна робота **Корнія Сергія Андрійовича** «Прогнозування механізмів взаємодії металевих систем з корозивним середовищем методами квантової хімії» є завершеною науковою працею, в якій отримано нові, важливі в науковому та практичному плані результати, що є суттєвим вкладом у галузь хімічного опору матеріалів та захисту від корозії, зокрема вирішено наукову проблему теоретичної оцінки та прогнозування поведінки матеріалів у корозивних середовищах, використовуючи квантово-хімічний підхід.

Дисертаційна робота відповідає вимогам пунктів 9, 10, 12, 13 «Порядку присудження наукових ступенів», затвердженого Постановою Кабінету міністрів України № 567 від 24 липня 2013 р., щодо докторських дисертацій, а її автор **Корній Сергій Андрійович** заслуговує присудження йому наукового ступеня доктора технічних наук за спеціальністю 05.17.14 – хімічний опір матеріалів та захист від корозії.

Офіційний опонент:

Провідний науковий співробітник
відділу електрохімічного матеріалознавства
та електрокаталізу
Інституту загальної та неорганічної хімії
ім. В.І.Вернадського НАН України,
старший науковий співробітник,
доктор технічних наук

 О.Л. Берсірова

Підпис О.Л. Берсірової засвідчую:
Вчений секретар ІЗНХ НАН України
канд. хім. наук



Л.С. Лисюк