

ВІДГУК

офіційного опонента на дисертаційну роботу Корнія Сергія Андрійовича «Прогнозування механізмів взаємодії металевих систем з корозивним середовищем методами квантової хімії», подану до захисту на здобуття наукового ступеня доктора технічних наук зі спеціальності 05.17.14 «Хімічний опір матеріалів та захист від корозії»

Актуальність теми дисертації. Застосування експериментальних корозійно-електрохімічних методів не завжди в повній мірі дає змогу дослідити корозію металів у локальному масштабі. Корозія нанорозмірних ділянок відрізняється від такої на великорозмірних зразках металу. На сьогодні немає надійних методів, які б дали змогу встановити залежності між корозійною тривкістю металічних матеріалів, їх атомно-електронною структурою та локальною взаємодією в системі метал–середовище. Через недостатність даних щодо атомно-молекулярної взаємодії компонентів середовища із металом значно ускладнюється створення нових технологій та засобів протикорозійного захисту, зокрема цілеспрямований синтез нових інгібіторів корозії. Виходячи з вказаних передумов дисертаційна робота Корнія С.А., яка присвячена розробленню нових наукових підходів до вивчення корозійних процесів на локальних ділянках поверхні металів та сплавів на атомно-молекулярному рівні та прогнозуванню корозійної тривкості металевих систем, є надзвичайно актуальною.

Дослідження корозії багатокомпонентних металевих систем, зокрема алюмінієвих сплавів, на атомно-молекулярному рівні практично не проводили. Дотепер розроблено лише окремі моделі корозійного руйнування таких сплавів у середовищі на основі термодинамічних рівнянь без урахування локальних взаємодій. Особливо актуальним є розроблення мікроскопічних моделей для дослідження структурних, електронних та енергетичних змін в момент переходу іонізованого атому з поверхні металу в середовище.

Останнім часом такі підходи виявилися дуже важливі під час розроблення паливних комірок, зокрема для досліджень фізико-хімічних властивостей їх компонентів, бінарних наночастинок платини. Електроди паливних комірок повинні мати не лише задовільні каталітичні властивості, але й високу корозійно-морфологічну стабільність в агресивному середовищі. Однак, маючи високі каталітичні властивості, платинові бінарні наночастинок деградують у середовищі, що не можна пояснити за даними експериментальних досліджень. Вивчення механізму корозійної деградації платинових наночастинок квантово-хімічними методами може допомогти у створенні ефективних каталізаторів для електрохімічних джерел струму.

Отже, розроблення нових наукових методичних підходів до вивчення корозії металів, сплавів та багатокомпонентних металевих матеріалів у локальному масштабі на атомно-молекулярному рівні є актуальною науковою та прикладною проблемою в галузі хімічного опору матеріалів, вирішення якої дасть можливість створити наукові основи для прогнозування корозійної тривкості матеріалів в різних умовах експлуатації та розроблення високоефективних методів їх захисту.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами. Робота виконана у рамках тем відомчого замовлення НАН України; проектів цільової комплексної

програми НАН України «Фундаментальні проблеми наноструктурних систем, наноматеріалів, нанотехнологій» «Комп'ютерне моделювання модифікованих наночастинок на основі нанокластерів платини та паладію для створення ефективних каталізаторів відновлення кисню у низькотемпературних паливних комірках» та «Фізико-хімічні основи формування стабільних бінарних наночастинок платини та прогнозування їх корозійної стійкості у середовищах низькотемпературних паливних комірок»; проекту державної цільової науково-технічної програми «Нанотехнології та наноматеріали» «Розробка наноструктурованих матеріалів на поліуретановій, поліепоксидній та кремнійорганічній основах з покращеними характеристиками для протикорозійного захисту металоконструкцій та освоєння їх виробництва в дослідно-промислових умовах»; проекту спільної програми цільових досліджень та розвиваючих ініціатив УНТЦ та НАН України «Створення нових інгібіторів корозії металів для нафтогазової промисловості із застосуванням екологічно безпечних поверхнево-активних речовин», в яких автор був відповідальним виконавцем.

Загальна характеристика роботи, її структура та зміст. Метою роботи 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. Дисертаційна робота Корнія С.А. викладена на 399 сторінках та складається зі вступу, восьми розділів, висновків, переліку використаної літератури (416 посилань) та додатків. Всі розділи між собою логічно взаємопов'язані.

У вступі описано актуальність створення нових наукових підходів для вивчення механізму локальної корозії металів, сплавів та багатокомпонентних металевих матеріалів та прогнозування їх стабільності і корозійної тривкості в агресивних середовищах із використанням квантово-хімічних методів; сформульовано мету й основні завдання та напрямки досліджень, вказано зв'язок роботи з науковими проектами та темами, подано наукову новизну, практичну цінність та достовірність отриманих результатів. Описано особистий внесок здобувача, наведено відомості про апробацію роботи і публікації за темою дисертації.

Перший розділ присвячено огляду сучасного стану застосування квантово-хімічних методів до вивчення взаємодії металів та сплавів із корозивним середовищем, наведено приклади розрахунків параметрів корозійних процесів, підкреслено недосконалість існуючих квантово-хімічних моделей для дослідження локальної корозії сплавів та для прогнозування функціональних характеристик нанорозмірних електродів низькотемпературних паливних комірок. Показано доцільність застосування методів квантової хімії для оцінювання інгібувальних властивостей різних сполук на поверхні матеріалів на основі встановлення кореляції між їх структурою та протикорозійною ефективністю. На основі проведеного аналізу наукової літератури окреслено коло актуальних проблем, які слід вирішити.

У другому розділі розвинуто методичні підходи до моделювання поверхні металу та квантово-хімічного розрахунку його взаємодії з корозивним середовищем, запропоновано комплексну методику теоретичної оцінки та прогнозування стабільності і корозійної тривкості багатокомпонентних систем у середовищі, а також апробовано квантово-хімічні методи та порівняно їх результати з експериментальними даними.

Для коректного опису енергетики корозійного розчинення розроблено методику, яка дає можливість моделювати поверхневий комплекс метал-іон середовища з урахуванням впливу розчинника та оцінювати енергію адсорбції розчинника, міцність хімічних зв'язків корозійних іонів з поверхнею кластера та зміну енергії зв'язків поверхневих атомів із рештою атомів кластера з побудовою залежностей енергії виходу металічних комплексів у середовище від віддалі до поверхні.

Виконано порівняльний аналіз методів квантової хімії та акцентовано на необхідності використання методу функціоналу густини для розрахунку характеристик хімічних зв'язків на поверхні металу в середовищі з урахуванням електронної кореляції для багатоелектронних атомів, яка залишається поза увагою в напівемпіричних методах.

У третьому розділі наведено результати квантово-хімічних досліджень механізмів взаємодії корозивного середовища з локальними електродними ділянками поверхні алюмінієвих сплавів – інтерметалідами Al_2Cu та Al_2CuMg .

Встановлено меншу реакційну здатність гідроксид-іона на поверхні кластерів інтерметалідів порівняно із хлорид-іоном. Показано, що в інтерметаліді реакційна здатність шару алюмінію змінюється внаслідок міцнішого зв'язку з хлорид-іонами у міжвузлах, ніж з гідроксил-іонами у місткових положеннях. Тобто шар міді інтерметаліду змінює не лише положення адсорбційних центрів, але й величину енергії зв'язку, сприяючи сильнішому зв'язуванню з хлорид-іонами.

Розрахунками енергії виходу E_d комплексів $MeX^-(H_2O)$, утворених під час взаємодії кластера інтерметаліда поверхні (100) зі середовищем встановлений характерний гармонійний її ріст E_d до утворення адсорбованих комплексів з певною енергією зв'язку. При цьому енергетичний бар'єр виходу є нижчий для атомів алюмінію порівняно із атомами міді більш ніж у 1,5 рази, а енергетичний бар'єр виходу алюмінію з інтерметаліду є нижчий проти чистого кластера алюмінію майже вдвічі.

Розраховано, що середовище понижує бар'єри виходу алюмінію та міді в ряді $H_2O < OH^- < Cl^-$ внаслідок формування комплексу $MeX^-(H_2O)$. При цьому найбільше на поверхню (100) інтерметаліду впливають хлорид-іони, які стабілізують сформований комплекс алюмінію на найменшій віддалі від неї, зменшуючи початкову стадію розчинення алюмінію майже вдвічі.

Встановлено, що після внесення атомів магнію у кластер енергетичні бар'єри розчинення атомів міді та алюмінію понижуються, при цьому атоми магнію володіють найменшим бар'єром. Інтерметаліди Al_2CuMg на початковій стадії корозії можуть розчинятися швидше у водному розчині хлориду, ніж інтерметаліди Al_2Cu . Показано, що деформація розтягу кластерів інтерметалідів в межах 0...2% зумовлює підвищення енергії зв'язку складників середовища, пришвидшуючи корозійні процеси, що особливо помітно на поверхні (110) кластерів.

У четвертому розділі квантово-хімічними методами вивчено інгібувальні властивості поверхнево-активного рамноліпідного біокомплексу – продукту біосинтезу бактеріального штаму *Pseudomonas sp.* PS-17 стосовно корозії алюмінієвих сплавів.

Встановлено, що такий біокомплекс може бути ефективним в інгібуванні корозії алюмінієвого сплаву Д16Т у дистильованій воді та 0,1%-му розчині натрію хлориду за відносно невеликих концентрацій, а найсильніший протикорозійний ефект є у середовищі, інгібованому його синергічною сумішшю з фосфатом цинку.

Встановлено, що молекули рамноліпиду здатні не лише зв'язуватися з поверхнею металу, а й утворювати комплексні сполуки з катіонами розчину та солюбілізувати слабозчинні неорганічні сполуки, які містять аніони, наприклад, фосфатний залишок. При цьому рамноліпід вступає в реакцію комплексоутворення завдяки карбоксильним групам. Найстійкіші комплекси формуються з катіонами алюмінію, що може спричиняти його поверхнєве зв'язування, запобігаючи подальшому розчиненню поверхні алюмінію або його сплаву.

Взаємодія рамноліпиду з $Zn_3(PO_4)_2$ може супроводжуватися формуванням комплексної сполуки $Zn(R-COO)_2$ та вивільненням фосфат-іонів. Описаний механізм взаємодії органічного інгібітора рамноліпиду та неорганічного цинку фосфату створює передумови для одержання синергічної інгібувальної композиції на основі рамноліпідних та фосфатовмісних сполук. Одержані результати використано для оптимізації складу нової інгібувальної композиції рамноліпідного біокомплексу, ефективність якої підтверджено дослідно-промисловою перевіркою на НВК «Галичина».

У п'ятому розділі виконано квантово-хімічні розрахунки геометричної та електронної структур іонно-модифікованих цеолітів клиноптилолітового типу та їх синергічних композицій з цинком та кальцієм, а також оцінено їх інгібувальну здатність на алюмінієвому сплаві.

Розрахунки засвідчили, що іони кальцію та цинку суттєво впливають на стабільність кластерів цеоліту $Ze(SiO_2)_{30}$. Простежується збільшення енергії зв'язку вказаних іонів із кластером цеоліту з підвищенням кількості сорбованих іонів на ньому. Іони кальцію суттєво підвищують електронну густину на вільних атомах кисню кластера. Тому вони можуть збільшувати активність кисневих центрів кластера цеоліту, сприяючи сорбції не лише інших металічних катіонів, а й іонів водню.

Розраховані геометричні та електронні характеристики кластерів цеолітів зі сорбованими іонами дають змогу зробити висновок про те, що цеоліт може суттєво впливати на властивості агресивних середовищ на поверхні металів. Цеоліти, які містять надлишок іонів кальцію, схильніші до сорбції іонів водню, а отже, можуть запобігати проникненню цих іонів до поверхні металу, сповільнюючи корозійне руйнування.

Отримані результати розрахунків іонно-модифікованих цеолітів підтверджено експериментально під час дослідження гальмування корозії алюмінієвого сплаву суспензіями цеоліту. Встановлено, що найбільше корозія алюмінієвого сплаву гальмується у суспензії цеоліту, модифікованого іонами кальцію. Вищі захисні властивості кальцій-модифікованого цеоліту можуть бути зумовлені кращим інгібувальним ефектом іонів кальцію, що вивільняються з цеоліту за цих умов корозії металу, порівняно з іонами цинку, та легшим іонним обміном іонів кальцію на корозійно-активні іони середовища, як свідчать квантово-хімічні розрахунки.

Отримані результати розрахунків геометричної та електронної структур модифікованих цеолітів іонами кальцію та цинку були використані в оптимізації складу інгібувальних пігментів на основі цеолітів та наноструктурованих фосфатів для лакофарбових покриттів, розроблених за участі ДПЦ «Львівантикор». З додаванням до ґрунтувального шару разом з цинк-фосфатним пігментом цеоліту, іонно-модифікованого кальцієм, суттєво поліпшуються захисні властивості поліуретанового покриття.

У шостому розділі наведено результати моделювання впливу корозивного середовища на контактну взаємодію металів та запропоновано методу квантово-хімічного розрахунку поверхневої енергії та енергії контактної взаємодії.

Встановлено, що молекула води між кластерами спричиняє збільшення енергії контактної взаємодії для всіх розглянутих кластерів майже на 9%, тоді як корозійно-активні іони Cl^- підвищують її у 1,3–3,8 рази, що зумовлено формуванням гідратованого хлорид-іона, який утворює комплекс з атомами металу, посилюючи тим самим енергію взаємодії.

Отримані результати свідчать, що під час контакту двох металів можуть активуватися адсорбційні процеси, в результаті чого відбувається адсорбція на поверхні металу, а також можливе утворення хімічного зв'язку типу $Me-Cl$. Внаслідок цього послаблюється зв'язок поверхневих атомів, появляються ненасичені валентності на поверхні і взаємодія між двома контактуючими площинами посилюється.

Отримані результати пояснено елементами теорії структурно-термічної активації поверхні під час трибокорозії, в якій енергія активації поверхні пов'язана зі збільшенням енергії контактуючих поверхонь під час тертя внаслідок зміщення рівноважних положень поверхневих атомів (деформації) та виділення теплоти (структурна та термічна активації, відповідно). Виділена енергія в результаті такої активації може йти на утворення міжатомних зв'язків між контактуючими поверхнями (коли контакт здійснюється у вакуумі) або сприяє хемосорбції частинок, їх дифузії, тобто формуванню вторинних структур на поверхні (коли між контактуючими поверхнями є середовище). Отже, що більше значення виділеної енергії, то більша імовірність протікання процесів хемосорбції, дифузії та хімічних реакцій. Зі зростанням енергії контактної взаємодії між кластерами на їх поверхнях можуть виникати вторинні структури, які реально зумовлені трибокорозійними процесами.

У сьомому розділі досліджено корозійно-морфологічну стабільність бінарних наночастинок платини як електродів низькотемпературних паливних комірок у корозивному середовищі, зокрема, квантово-хімічно оцінено їх стійкість до окиснення.

Виявлено, що молекули води впливають на поверхневі властивості бінарних нанокластерів у надатомних адсорбційних положеннях через збільшення електронного заряду як на поверхневих атомах платини, так і атомах підповерхневого шару та підвищення енергії зв'язку проти неадсорбованих нанокластерів платини. Іони гідроксилу значно підвищують сумарну енергію зв'язку, особливо у міжвузлових місцях нанокластерів, що може зменшувати адсорбцію кисню та погіршувати їх функціональні характеристики.

Розглянуто механізм взаємодії кисню з поверхнями бінарних нанокластерів Pt_2Co_{13} , який пояснює кращі функціональні характеристики наночастинок $PtCo$ оболонкової структури проти змішаної структури та чистої платини для їх використання як електродів паливних комірок. Встановлено визначальну роль легувального складника у формуванні підвищеної реакційної здатності поверхневого шару нанокластерів. Встановлено, що бінарний нанокластер Pt_2Co_{13} оболонкової моделі найменш схильний до окиснення, менше отруюється адсорбованим киснем, що сприяє каталітичним реакціям під час його електровідновлення.

Встановлено, що іони хлору можуть суттєво впливати на поверхневий стан нанокластерів платини, що проявляється у розчиненні поверхневих атомів платини із утворенням гідратованих хлоридів платини або міцних зв'язків $Pt-Cl$ із блокуванням

активних функціональних центрів поверхні. Адсорбція іонів поодиноких хлору на поверхні нанокластера платини із урахуванням гідратної оболонки може лише блокувати активні центри, в той час як їх шар сприяє деградації поверхні через послаблення металічних зв'язків з подальшим розчиненням поверхні.

Процеси структурної та енергетичної деградації бінарних наночастинок платини оболонкової структури під впливом складників середовища залежать від типу ядра та визначаються як їх адсорбційною здатністю, так і утворенням комплексів, які мають вищий енергетичний бар'єр виходу з поверхні нанокластерів $Pt_{42}Ru_{13}$ та $Pt_{42}Co_{13}$ порівняно із Pt_{55} , що свідчить про більшу їх стійкість до руйнування у цьому середовищі.

У восьмому розділі наведено результати квантово-хімічного моделювання деградації бінарних наночастинок платини контактуванням їх поверхні з монооксидом вуглецю та сірковмісними сполуками, які знижують функціональні характеристики наночастинок як електродів паливних комірок.

Встановлено, що ядро бінарних нанокластерів оболонкової моделі $Pt_{42}Ni_{13}$, $Pt_{42}Co_{13}$, $Pt_{42}Fe_{13}$ суттєво впливає на їх стійкість, змінюючи геометричні та енергетичні характеристики взаємодії поверхневих атомів платини з молекулою CO. При цьому енергія зв'язку CO з поверхнею зростає в ряду $Pt_{55} \leq Pt_{42}Ni_{13} < Pt_{42}Co_{13} < Pt_{42}Fe_{13}$.

Запропоновано характеристику адсорбційної здатності бінарного нанокластера – енергетичну активність, яка визначається відношенням енергії когезії моноплатинового нанокластера до енергії когезії бінарного під час утворення зв'язку зі складниками середовища. Квантово-хімічними розрахунками встановлено, що енергетична активність бінарних нанокластерів оболонкової структури зменшується зі збільшенням їх розмірів у ряду $Pt_{12}Me_1 < Pt_{32}Me_6 < Pt_{42}Me_{13}$. Використовуючи розраховану характеристику – енергетичну активність, можна оцінювати корозійно-морфологічну стабільність бінарних наночастинок оболонкової структури, а також їх схильність до окиснення та отруювання домішковими сполуками.

Наукова новизна одержаних результатів.

Удосконалено методичний підхід для теоретичного оцінювання та прогнозування корозійної тривкості багатокомпонентних металевих систем на атомно-молекулярному рівні із використання методу функціоналу густини.

Вперше квантово-хімічними розрахунками встановлені атомно-молекулярний механізм та закономірності корозії інтерметалідів Al_2Cu та Al_2CuMg у лужному та кислому середовищах, які визначаються більшою адсорбційною здатністю на їх поверхнях хлорид-іонів, ніж гідроксид-іонів, порівняно із чистим алюмінієм.

На основі розрахованих квантово-хімічних параметрів електронної структури молекули рамноліпиду та його сполук із фосфатами цинку та кальцію вперше встановлено механізм інгібувальної дії поверхнево-активного рамноліпідного біокомплексу на алюмінієвих сплавах.

Розвинуто та поглиблено теоретичні уявлення про механізм впливу складників корозивного середовища на поверхні контактуючих металів. Встановлено, що енергія контактної взаємодії металічних кластерів за наявності хлоридовмісного середовища змінюється внаслідок перерозподілу заряду в енергетично вигідних положеннях поверхні, де переважно адсорбуються складники середовища.

Встановлено фізико-хімічні закономірності впливу ядра бінарних наночастинок оболонкової структури $PtMe$ (де Me – Fe, Co, Ni, Cr) на їх взаємодію з активними складниками середовища паливних комірок O_2 , CO, H_2S та SO_2 за двома механізмами

– лігандним, коли ядро змінює електронні властивості платини, або морфологічним, що визначається зміною розподілу активних центрів на поверхні за впливу легувальних компонентів, внаслідок чого погіршуються або поліпшуються функціональні властивості наночастинок.

Обґрунтованість і достовірність наукових положень, висновків та рекомендацій. забезпечено сучасним квантово-хімічним методом функціоналу густини із застосуванням ліцензованих програмних пакетів StoBe та NWChem. Для розрахунку адсорбції складників корозивного середовища на поверхні вживали емпірично підібрані парні потенціали та напівемпіричні методи квантової хімії, які широко застосовуються та добре описують ці взаємодії. 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.

Практичне значення одержаних результатів.

Розроблено теоретичну базу для створення нових ефективних бінарних наноматеріалів на основі платини для низькотемпературних паливних комірок. Встановлено енергетично стабільні структури бінарних наночастинок срібло–мідь як додатків до мастильних матеріалів, що використовують у вузлах бурових доліт. На основі цих наночастинок створені мастильні композиції, які пройшли дослідно-промислово перевірку на ТОВ «Універсальна бурова техніка». Отримані наукові результати щодо геометричної та електронної структури іонномодифікованих цеолітів використано під час розробки інгібувальних пігментів на їх основі для поліуретанових протикорозійних покриттів, які впроваджені на ДПЦ „Львівантикор”. Встановлено кореляційні залежності між електронною структурою рамноліпідних композицій та їх інгібувальними властивостями, які використані під час оптимізації складу нових екологічно безпечних інгібіторів корозії на НВК «Галичина».

Повнота викладення результатів роботи в опублікованих працях, ідентичність автореферату і основних положень дисертації. Результати дисертаційної роботи в достатній мірі відображені в 29 статтях у фахових журналах України та виданнях інших держав, з яких 13 статей індексовані міжнародними наукометричними базами; два патенти України на корисну модель та 14 публікацій у матеріалах міжнародних конференцій та симпозіумів.

Зауваження по суті виконаних досліджень:

1. Не зрозуміло, чому саме інтерметаліди Al_2Cu та Al_2CuMg як компоненти алюмінієвого сплаву беруться до розрахунку характеристик адсорбції, (підрозділ 3.1, пункт 2.1.1). Було б доцільно розрахувати взаємодію корозивного середовища також на інших інтерметалідах, зокрема на інтерметалідах заліза Al_7Cu_2Fe .

2. У роботі було б доцільно дослідити, як змінюється активаційний бар'єр виходу атомів алюмінію з Al_2CuMg у середовище в процесі зниження вмісту магнію в цьому компоненті алюмінієвого сплаву (наукова новизна, пункт 2).

3. Отримані автором розрахункові дані відповідають експериментальним даним щодо впливу корозійно-активних іонів на поверхню алюмінію, на якій відсутня бар'єрна плівка (наприклад, оксиду алюмінію), що відбувається під час трибокорозії з утворенням ювенільних поверхонь. Однак оксидна плівка на алюмінієвому сплаві суттєво впливає на адсорбцію молекул води та іонів розчину тому доцільно її було врахувати.

4. Не цілком зрозумілим є припущення автора, сформульоване на стор. 175. Дослівно: „Після розчинення поверхневих атомів алюмінію з інтерметалідної сполуки можна припустити, що нерозчинені атоми міді діятимуть як катод по відношенню до чистого алюмінію навколо включення Al_2Cu . Проте відстань між атомами міді, що залишилися, і атомами алюмінію, які знаходяться у фазі чистого алюмінію є, очевидно, більшою, ніж відстань між іон-атомами міді та алюмінієм другого шару в інтерметалідній сполуці. Тому корозія розповсюджуватиметься в основному в глибину матеріалу по інтерметалідній сполуці. Цим і пояснюється альтернативний механізм корозії алюмінієвих сплавів (рис. 3.17).” Однак не зрозуміло, про що тут йде мова – про інтерметалічне включення Al_2Cu , що знаходиться в алюмінієвому сплаві, чи про окремо взятий інтерметалід, а під чистим алюмінієм розуміють α -твердий розчин алюмінієвого сплаву?

5. Автор на стор. 180 стверджує, що “внесення іонів гідроксилу в надатомні адсорбційні положення кластера спричиняє кількаразове збільшення енергії адсорбційного зв'язку як на алюмінію, так і на міді (табл. 3.7). Це узгоджується з відомим фактом інтенсивного розчинення алюмінію у лужному розчині, а також відповідає висновкам теоретичної праці [90] про зростання теплоти адсорбції ОН⁻ у порівняно з H_2O майже на порядок.” Однак тут не зрозуміло, про який адсорбційний зв'язок йдеться; між якими сполуками?

6. Автором встановлено високу інгібуючу дію комплексів на основі рамноліпиду, зокрема щодо сплаву Д16Т. Однак біоПАР може деградувати, наприклад, за умов істотного підвищення температур і механічного навантаження під час трибохімічних процесів. Тому варто було навести умови (діапазон зміни параметрів), за яких рамноліпиди забезпечують інгібуючу дію.

7. У розділі 5 (табл. 5.6) наведено енергії активації адсорбції та утворення хімічного зв'язку під час взаємодії не гідратованих та моногідратованих низки іонів (Гідрогену, кальцію, магнію тощо). Варто було врахувати характерне координаційне число (ступінь гідратації) для вказаних іонів, що дало б змогу точніше оцінити інгібувальну дію модифікованого клиноптилоліту. Також доцільно було б спробувати пов'язати значення цих енергій з характеристиками іонів елементів, які адсорбуються (електронегативність елемента, зарядом ядра атома тощо). Це дало б змогу спрогнозувати ймовірність взаємодії з клиноптилолітом інших іонів.

8. Вислів «Цеоліти, які містять у своєму складі надлишок іонів кальцію...» (стор. 225) не зовсім коректний, оскільки надлишок катіонів не можливий – має дотримуватись принцип електронейтральності цеоліту.

9. Під час опису розробленої методики квантово-хімічного розрахунку поверхневої енергії та енергії адгезії металів, які контактують, у корозивному середовищі (стор. 235) необхідно уточнити обґрунтування мети розробки цієї методики та можливість її застосування в наукових дослідженнях або на практиці.

10. Такий висновок з розділу 6, як “При цьому зниження коефіцієнта тертя у цьому ряді підтверджено [379] результатами електронної мікроскопії та хімічного аналізу, які показують зменшення ширини доріжки у хлоридовмісному середовищі, а також утворенням дисперсних хлоридів на їх поверхні” необхідно підтвердити

додатковим літературним посиланням, крім [379]: Також не зрозуміло, що мається на увазі під словосполученням «у цьому ряді».

11. Чим зумовлений вибір бінарних нанокластерів платини оболонкової структури? Можливо потрібно було розглянути інші структури, зокрема структури із наявними поверхневими атомами інших перехідних металів.

12. У роботі присутні декілька некоректних висловів та неточностей:

- Технічна помилка: замість терміну „інтерметалідні сполуки” в тексті дисертації слід вживати термін „інтерметалічні сполуки”.
- На схемі, показаній на рисунку 3.17, іони міді Cu^+ та металічна мідь позначені однаковими зеленими точками, що утруднює сприйняття матеріалу.
- У назву рисунку 2.15: “Розрахунок енергії зв’язку іонів хлору та гідроксиду за термодинамічним підходом (суцільна лінія)” слід написати “зв’язку з поверхнею”

Загальний висновок

Наведенні зауваження принципово не впливають на загальну позитивну оцінку дисертаційної роботи. В цілому можна стверджувати, що дисертація Корнія Сергія Андрійовича являє собою закінчену працю, яка робить суттєвий внесок у вирішення важливої науково-прикладної проблеми – теоретичного обґрунтування та прогнозування корозійної тривкості багатокомпонентних металевих систем та встановлення закономірностей і механізмів їх локального корозійного руйнування на основі розвитку атомно-молекулярних моделей процесів у системі метал–середовище та удосконалення методики їх квантово-хімічного розрахунку із використанням методу функціоналу густини в кластерному наближенні.

Дисертаційна робота добре оформлена, матеріал викладений чітко, у логічній послідовності, в гарному стилі. Автореферат повністю відповідає змісту дисертації. За актуальністю, науковим рівнем, новизною, практичною цінністю робота "Прогнозування механізмів взаємодії металевих систем з корозивним середовищем методами квантової хімії" в повній мірі відповідає вимогам ДАК до докторських дисертацій та «Порядку присудження наукових ступенів» (Постанова Кабміну № 567), а її автор Корній Сергій Андрійович заслуговує на присвоєння наукового ступеня доктора технічних наук за спеціальністю 05.17.14. – хімічний опір матеріалів та захист від корозії.

Завідувач кафедри хімії
і технології неорганічних речовин
Національного університету
«Львівська політехніка», д.т.н., проф.

Знак З.О.

Підпис проф. Знака З.О. засвідчує
Вчений секретар
Національного університету
«Львівська політехніка», к.т.н.



Брилинський Р.Б.