

## **ВІДЗИВ**

офіційного опонента на дисертаційну роботу **КОРНІЯ Сергія Андрійовича**  
**“ПРОГНОЗУВАННЯ МЕХАНІЗМІВ ВЗАЄМОДІЇ МЕТАЛЕВИХ СИСТЕМ З КОРОЗИВНИМ**  
**СЕРЕДОВИЩЕМ МЕТОДАМИ КВАНТОВОЇ ХІМІЇ ”**

представлену на здобуття наукового ступеня доктора технічних наук за спеціальністю 05.17.04 – “Хімічний опір матеріалів та захист від корозії”

### **Актуальність роботи**

Об’єктивна і своєчасна інформація є однією з головних запорок безпечної експлуатації виробництв в умовах агресивних середовищ. При цьому експериментальні методики не забезпечують повне розкриття на атомно-молекулярному рівні механізмів деградації металів, особливо локальних видів корозійного руйнування. Особливо це стосується виробництв, що мають великий вплив на економіку, екологію тощо. Хімічна і нафтопереробна галузі в цьому розумінні є одними з найбільш вагомих. Корозійні і корозійно-механічні пошкодження в цих галузях є найчастіше причиною аварій і виходу з ладу обладнання і апаратури.

Однак на сьогодні не розроблено надійного підходу, який би встановлював науково-обґрунтовані співвідношення між корозійними властивостями матеріалів, їх атомно-електронною структурою та взаємодією в системі метал–середовищ.

Сумісний вплив середовища та механічних навантажень зумовлює руйнування бар’єрних оксидних плівок і роль локальних ділянок суттєво зростає у загальній корозії матеріалу. Через обмеженість розрахункових даних щодо взаємодії частинок середовища із поверхнею значно ускладнюється створення нових засобів протикорозійного захисту, зокрема науково обґрунтований вибір інгібіторів корозії.

Тому особливо актуальний розвиток мікроскопічних моделей і уявлень про елементарний акт корозії – дослідження структурних, електронних та енергетичних змін під час виходу іонізованого атома з поверхні металу в середовище.

Важливим напрямком сьогодні є також розробка нових джерел струму – паливних комірок, ефективність яких суттєво залежить від властивостей бінарних наночастинок платини. Такі наночастинки, крім задовільних каталітичних властивостей, повинні мати високу корозійно-морфологічну стабільність. Проте на практиці зі збільшенням каталітичних властивостей каталізаторів швидше перебігають процеси окиснення та руйнування. Тому актуальним є вивчення механізму цих процесів та шляхів їх подолання, що буде сприяти створенню нових ефективних каталітичних електродів для електрохімічних джерел струму.

Приймаючи до уваги вище сказане, вважаю, що робота С.А.Корнія присвячена актуальній і важливій проблемі прогнозування корозійних процесів на основі вивчення фізико-хімічних закономірностей взаємодії корозивного середовища з багатокомпонентними металевими системами на атомно-молекулярному рівні.

### **Зв’язок роботи з науковими програмами, планами, темами.**

Дисертаційна робота виконана у відділі фізико-хімічних методів протикорозійного захисту металів ФМІ НАН України у рамках: відомчого замовлення НАН України «Вивчення механізму корозії активованих механічними напруженнями легких сплавів з поверхнево модифікованими шарами та покриттями» 2005–2007 рр., № 0105U004303; «Дослідження механізму трибокорозії легких сплавів із захисними покриттями» 2008–2010 рр., № 0107U004303; «Дослідження впливу механічного активування поверхні

металів, схильних до пасивування, на їх взаємодію з середовищем різної агресивності» 2011–2013 рр., № 0111U002383; «Дослідження впливу електрохімічних характеристик та розміру локальних електродних ділянок на корозійне руйнування поверхні гетерогенних сплавів» 2014–2016 рр., № 0114U004008; проектів цільової комплексної програми фундаментальних досліджень 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» 2007–2009 рр., № 0107U009826 та «Фізико-хімічні основи формування стабільних бінарних наночастинок платини та прогнозування їх корозійної стійкості у середовищах низькотемпературних паливних комірок» 2010–2014 рр., № 0110U005667; 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» 2010–2014 рр., № 0110U005668; проекту програми цільових досліджень та розвиваючих ініціатив (УНТЦ–НАН України) «Створення нових інгібіторів корозії металів для нафтогазової промисловості із застосуванням екологічно безпечних поверхнево-активних речовин» 2014–2016 рр., № 0114U000835, в яких автор був відповідальним виконавцем.

### **Ступінь обґрунтованості наукових положень.**

Наукові положення і висновки, сформульовані у дисертації Корнія С.А., є достатньо обґрунтованими та добре апробованими квантово-хімічним методом функціоналу густини в кластерному наближенні із використанням обмінно-кореляційних функціоналів для опису взаємодії між атомами металів.

Достовірність кожного пункту наукових положень і результатів забезпечується застосуванням сучасних методів квантово-хімічних розрахунків із застосуванням нових підходів та ліцензійних програм, співставленням результатів розрахунків з роботами вітчизняних і зарубіжних дослідників та збіжністю результатів теоретичних прогнозів з експериментальними дослідженнями сучасними методами та дослідно-промисловою перевіркою.

Отже, дисертація Корнія С.А. є завершеною науковою роботою з широкою апробацією результатів, в якій розв'язано суттєву науково-прикладну проблему розвитку методології прогнозування корозійних процесів на основі розробки їх атомно-молекулярних моделей та удосконалення методики квантово-хімічного розрахунку.

### **Структура та зміст дисертації**

Дисертацію, що складається із анотації, вступу, восьми розділів, загальних висновків, містить 60 таблиць та 110 рисунків, список використаних джерел (416 літературних посилань) та чотири додатки. Обсяг основного тексту дисертації складає 325 сторінок друкованого тексту та відповідає об'єму для докторських дисертацій. Написано доброю технічною українською мовою.

Основний зміст дисертаційної роботи викладено у напрямку від опису та аналізу відомої літератури, присвяченої питанням квантово-хімічної оцінки процесів, що відбуваються на атомно-молекулярному рівні, обґрунтування об'єкту та предмету дослідження, аналізу процесів корозійного руйнування шляхом квантово-хімічних розрахунків через теоретичні дослідження, формулювання на підставі цих результатів робочих гіпотез і їх експериментальну перевірку і до практичного підтвердження отриманих результатів та формулювання висновків.

У *вступі* обґрунтовано актуальність теми досліджень, сучасні наукові підходи локального вивчення корозійних процесів металів і сплавів та розвитку методики

теоретичних квантово-хімічних розрахунків та прогнозу корозійної тривкості багатокомпонентних матеріалів у агресивних середовищах; сформульовано мету й основні завдання та напрямки її досягнення, вказано зв'язок роботи з науковими проектами та темами, подано наукову новизну, практичну цінність та достовірність отриманих результатів із вказівкою відомостей про їх впровадження. Наведено вихідні дані до виконання роботи, визначено кваліфікаційні ознаки дисертації, особистий внесок здобувача та апробацію результатів.

**Перший розділ** присвячено теоретичним уявленням щодо використання методів квантової хімії до розрахунку процесів взаємодії металів та сплавів із корозивним середовищем. Так, наведено низку результатів розрахунків параметрів корозійних процесів, які забезпечують коректну інтерпретацію експериментальних даних, деякі моделі корозійного розчинення поверхні із використанням атомістичних підходів, моделі трибокорозійної взаємодії.

Підкреслено недосконалість існуючих квантово-хімічних моделей корозійного руйнування матеріалів, а також доцільність застосування квантово-хімічних методів для аналізу атомно-молекулярних зв'язків у системі метал–корозивне середовище, для оцінювання інгібувальних властивостей різних сполук на поверхні матеріалів на основі встановлення кореляції між їх структурою та протикорозійною активністю.

На основі аналізу визначено напрями досліджень та сформульовані завдання роботи, які слід вирішити.

**У другому розділі** запропонована та описана комплексна методика теоретичної оцінки та прогнозування стабільності і корозійної тривкості багатокомпонентних систем у середовищі, а також апробовано квантово-хімічні методи та порівняно отримані результати з існуючими експериментальними даними.

Обґрунтовано вибір кластерних моделей поверхні алюмінієвого сплаву сплаву (чистий алюміній, інтерметаліди  $Al_2Cu$  та  $Al_2CuMg$ ) та бінарних наночастинок платини.

Розширено методику квантово-хімічного розрахунку взаємодії корозивного середовища з кластерами з урахуванням водного середовища, зарядового стану корозійно-активних іонів, а також заряду поверхні.

Запропоновано методику розрахунку впливу заряду іонів  $X^-$  у кластерній системі метал–середовище, яка враховує перетворення енергії в зв'язках, потенціал іонізації кластера та спорідненість до електрона.

Представлена розроблена автором методика моделювання поверхневого комплексу метал–іон середовища з урахуванням впливу розчинника, яка дозволяє оцінювати енергію адсорбції розчинника, міцність хімічних зв'язків корозійних іонів з поверхнею кластера, зміну енергії зв'язків поверхневих атомів та ін. в тому числі в залежності від віддалі до поверхні.

Запропоновано комплексну методику теоретичного оцінювання та прогнозування корозійно-морфологічної стабільності бінарних наночастинок платини у середовищі низькотемпературних паливних комірок. За такою методикою розраховано структури оболонкових бінарних нанокластерів срібло–мідь та підтверджено експериментальні дані утворення у процесі хімічного синтезу біметалевих наночастинок з ядром із атомів срібла.

Показана необхідність використання методу функціоналу густини для розрахунку характеристик хімічних зв'язків на поверхні металу в середовищі з урахуванням електронної кореляції для багатоелектронних атомів. Апробовано розроблену методику для розрахунку взаємодії атомів водню з кластерами заліза.

Обґрунтовано вибір квантово-хімічних програм для моделювання та розрахунку систем метал–корозивне середовище, в тому числі для прогнозу та оцінки інгібувальної здатності неорганічних та органічних (рамноліпіди) речовин для захисту алюмінієвих сплавів. Запропоновано низку квантово-хімічних дескрипторів, що характеризують реакційну здатність молекул інгібіторів та їх можливість блокувати корозійні процеси.

У **третьому розділі** наведено результати квантово-хімічних досліджень механізмів взаємодії корозивного середовища з локальними електродними ділянками поверхні алюмінієвих сплавів – інтерметалідами  $Al_2Cu$  та  $Al_2CuMg$ , які змодельовані в кластерному наближенні. Методом функціоналу густини оцінено їх корозійну тривкість у водному середовищі із вмістом гідроксид- та хлорид-іонів.

Розрахунками характеристик взаємодії молекули води зі складовими кластерів інтерметаліду встановлено, що шар міді кластера  $Al_2Cu(100)$  більш гідрофільний, ніж алюмінієвий, а на ньому більш імовірно є конкурентна адсорбція корозійно-активних іонів.

Встановлено, що надатомна адсорбція хлорид-іона існує лише на шарі міді поверхні (100) кластера  $Al_2Cu$ , тобто атоми магнію в кластері інтерметаліду знижують термодинамічну стійкість за рахунок вищої енергії зв'язку хлорид-іона з поверхнею кластера під час адсорбції хлорид-іона.

Було показано, що водне середовище послаблює адсорбційну здатність хлорид-іонів майже втричі на кластері (100) та вдвічі на кластері (110) інтерметаліду.

Встановлено меншу реакційну здатність гідроксид-іона на поверхні кластерів інтерметалідів порівняно із хлорид-іоном (енергія зв'язку менша в 1,2–1,5 рази). Причому в інтерметаліді реакційна здатність шару алюмінію змінюється внаслідок міцнішого зв'язку з хлорид-іонами у міжвузлях, ніж з гідроксил-іонами у місткових положеннях.

Розрахунками показано що для атомів алюмінію порівняно із атомами міді енергія виходу  $E_d$  більш ніж у 1,5 рази, а енергетичний бар'єр виходу алюмінію з інтерметаліду є нижчий проти чистого кластера алюмінію майже вдвічі.

Було показано, що перенесення електронів між  $Cu$  та  $Al$  є важливим чинником у зміні енергії виходу (іонізації) внаслідок різної електронегативності міді та алюмінію, збільшення міжатомних віддалей алюмінію в інтерметаліді порівняно із чистим алюмінієм, а також меншого координаційного числа.

Розрахунками встановлено, що середовище понижує бар'єри виходу алюмінію та міді в ряді  $H_2O < OH^- < Cl^-$ . При цьому найбільше на поверхню (100) інтерметаліду впливають хлорид-іони, зменшуючи початкову стадію розчинення алюмінію майже вдвічі. Встановлено, що на розчиненому атомі алюмінію залежно від його віддалі до поверхні існує незначний заряд, який за наявності середовища збільшується. Це підтверджує факт, що анодне розчинення металу починається з іонізації атомів, а тільки потім йде перенесення іонів металу в розчин.

За наявності атомів магнію у кластері енергетичні бар'єри розчинення (виходу) атомів міді та алюмінію понижуються на 16 та 12% відповідно, а атоми магнію володіють найменшим бар'єром. Тобто інтерметаліди  $Al_2CuMg$  на початковій стадії корозії можуть розчинятися швидше у водному розчині хлориду, ніж інтерметаліди  $Al_2Cu$ . Механізм корозійне руйнування вивчених інтерметалідних сполук – селективний.

Виявлено, що зміна заряду поверхні несуттєво впливає на міжатомні зв'язки в кластері під час взаємодії його з молекулами води, окрім зв'язку  $Al-Al$ . Показано, що корозійна тривкість інтерметаліду в лужному розчині визначається здебільшого зарядом поверхні, ніж адсорбційною здатністю іонів.

Встановлено, що хлорид-іон найвідчутніше впливає на енергію міжатомних зв'язків кластера інтерметаліду.

Показано збільшення відносної енергії зв'язку під час адсорбції молекули води на деформованих кластерах, яке складає до 2...3% на кластері (100)  $Al_2Cu$ , до 5% – на кластері (110)  $Al_2Cu$  та 5...6 % на кластері  $Al_2CuMg$  залежно від місць адсорбції. Вплив деформації на зв'язування хлорид-іонів з поверхнею кластерів значно сильніший, ніж молекул води.

**Четвертий** розділ роботи містить результати квантово-хімічних розрахунків інгібувальних властивостей поверхнево-активного рамноліпідного біокомплексу –

продукту біосинтезу бактеріального штаму *Pseudomonas sp.* PS-17 – на поверхні алюмінієвих сплавів.

Наведені експериментальні дані щодо ефективності інгібувальних властивостей біокомплексу. Вивчено особливості електронної і геометричної структур молекул рамноліпиду та енергетику їх взаємодії з катіонами алюмінію, міді, цинку та кальцію, які зв'язуються з певними адсорбційними центрами молекули.

Розраховані значення  $E_{\text{НОМО}}$  і  $E_{\text{ЛУМО}}$  рамноліпиду, встановлено, що електронні густини НОМО локалізовані на карбоксильних і карбонільних групах рамноліпиду, кисневі атоми яких є донорами електронів. Проаналізовані локалізацію електронних густин, встановлені центри в молекулі, на яких найбільш вірогідні нуклеофільні, електрофільні і радикальні реакції.

Показано, що рамноліпід може інгібувати поверхню алюмінію або міді через адсорбційне зв'язування гідрофільних частин карбоксильних, карбонільних і гідроксильних груп за донорно-акцепторним механізмом, тоді як гідрофобна частина  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_6$  обернена від поверхні металу.

Встановлено, що молекули рамноліпиду здатні утворювати комплексні сполуки з катіонами розчину ( $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ) та солюбілізувати слабозчинні неорганічні сполуки, які містять аніони, наприклад, фосфатний залишок. Взаємодія рамноліпиду з  $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2$  може супроводжуватися формуванням комплексної сполуки  $\text{Zn}(\text{R}-\text{COO})_2$  та вивільненням аніонів  $\text{PO}_4^{3-}$ , що і було покладено в основу 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» (м. Дрогобич).

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 на інгібувальну здатність синергічної композиції цеоліт–кальцію (цинку) фосфат на поверхні алюмінієвого сплаву та на стабільність кластерів цеоліту  $\text{Ze}(\text{SiO}_2)_{30}$  суттєво впливають іони кальцію, цинку, алюмінію та міді, що проявляється у зміні величини енергетичної щільності  $\Delta$ , у суттєвому викривленні геометрії кластера та в деяких випадках повною перебудовою його структури. В роботі проаналізований вплив кількості цих іонів при адсорбції на активність кисневих центрів каркасу цеоліту.

Показано, що цеоліт, зокрема клиноптилоліт, суттєво впливає на процеси, що перебігають на поверхні металів в агресивних середовищах. Цеоліти з надлишком іонів кальцію сильніше сорбують іони водню, ніж іони цинку, а отже, можуть більш ефективно сповільнювати корозійне руйнування.

З урахуванням результатів розрахунків розроблені інгібувальні пігменти для лакофарбових покриттів.

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

В роботі проаналізовано енергетичний стан системи розділених симетричних кластерів алюмінію, міді (ГЦК-структура) та заліза, хрому (ОЦК-структура) кубооктаедричної будови із урахуванням складників середовища. На основі квантово-хімічного розрахунку електронної структури таких кластерів запропоновано методику оцінки поверхневої енергії та енергії контактної взаємодії.

Виявлено, що поверхнева енергія досить суттєво залежить від кристалографічної орієнтації поверхні, причому для ГЦК металів вона найбільша на грані (111), а для ОЦК металів – на грані (110), що відповідає експериментальним значенням.

Детальний аналіз електронної структури поверхні кластерів виявив суттєву зміну питомої густини заряду на поверхні за наявності частинок корозивного середовища. Встановлено, що за наближення різнорідних кластерів існує певний зарядовий максимум, значення якого змінюється залежно від складу середовища.

Показано, що за умови внесення різних молекул у міжкластерний простір рівноважна віддаль може зменшуватися (для води), збільшуватися (для іонів хлору).

Для оцінки впливу середовища на контактуючі поверхні запропоновано розраховувати зміну спінових електронних густин на поверхні на основі аналізу квантово-хімічних даних, які характеризують поляризацію атомно-молекулярних орбіталей, перерозподіл атомних зарядів та визначають підвищену поверхневу адсорбційну активність атомних центрів контактуючих поверхонь.

Встановлено, що зі зростанням енергії контактної взаємодії між кластерами на їх поверхнях можуть виникати вторинні структури, які реально зумовлені трибокорозійними процесами, що є доказом експериментальних даних, наприклад зниження коефіцієнта тертя в парі сплав Д16Т – сталь ШХ-15 у хлоридовмісному середовищі порівняно із водним.

У **сьомому** розділі досліджено корозійно-морфологічну стабільність бінарних наночастинок платини  $Pt_NMe_M$  оболонкової структури як електродів низькотемпературних паливних комірок у корозивному середовищі, зокрема, квантово-хімічно оцінено їх стійкість до окиснення. Враховано вплив корозивного середовища в моделі з включенням іонів гідроксиду, а також іонів гідроксонію та іонів хлору, які моделюють наявність кислого середовища.

Виявлено, що молекули води впливають на поверхневі властивості бінарних нанокластерів у надатомних адсорбційних положеннях через послаблення відносної енергії зв'язку атомів платини  $\Delta E_{Pt-Pt}$ , найбільше для нанокластерів  $Pt_{42}Co_{13}$  та  $Pt_{42}Ni_{13}$ .

Розрахунками спільної адсорбції  $H_2O$  та  $H_3O^+$  на поверхні нанокластерів встановлені переважальні адсорбційні положення.

Детально розглянуто механізм взаємодії кисню з поверхнями бінарних нанокластерів  $Pt_{42}Co_{13}$ , який пояснює кращі функціональні характеристики наночастинок  $PtCo$  оболонкової структури проти змішаної структури та чистої платини для їх використання як електродів паливних комірок.

Окрім природи нанокластерів, вирішальним впливом на швидкість відновлення кисню, є геометричне розташування атомів реакційного центра

Підвищену активність бінарних нанокластерів  $Pt_{42}Co_{13}$  оболонкової моделі пояснено зміною міжатомних віддалей Pt–Pt внаслідок впливу атомів кобальту підповерхневого шару, а також реакційною здатністю поверхні до окиснення, зокрема, міцністю хемосорбційного зв'язку з атомарним киснем.

Розрахована енергія зв'язку атомарного та молекулярного кисню з поверхнями нанокластерів. Встановлено, що визначальний вплив на адсорбцію молекули кисню на цих структурах мають атоми поверхневого шару нанокластерів. На всіх нанокластерах атом кисню адсорбується у міжвузлових положеннях.

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. Розрахунки свідчать, що зі збільшення кількості іонів хлору на поверхні нанокластера в місткових положеннях зменшується їх енергія зв'язку, а також значно послаблюється зв'язок центрального атома платини з нанокластером.

Показано, що суттєво збільшується енергія зв'язку гідратованих іонів хлору на поверхні бінарних нанокластерів платини, які містять атоми хрому, заліза, нікелю та рутенію.

На розчинення поверхні нанокластерів впливає також поляризація нанокластерів,

яка змодельована в роботі внесенням позитивного заряду у систему нанокластер-середовище.

Таким чином, процеси структурної та енергетичної деградації бінарних наночастинок платини оболонкової структури під впливом складників середовища  $O_2$ ,  $H_2O$ ,  $Cl^-$ ,  $OH^-$ ,  $H_3O^+$  залежать від типу ядра та визначаються як їх адсорбційною здатністю, так і утворенням комплексів.

У **восьмому** розділі наведено результати квантово-хімічного моделювання деградації бінарних наночастинок платини отруєнням їх поверхні 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 до отруєвання, змінюючи геометричні та енергетичні характеристики взаємодії поверхневих атомів платини з молекулою  $CO$ .

Отриманий результат пояснено різною електронною густиною  $5d$ -орбіталі металів, яка значно залежить від геометричних параметрів. Молекула  $CO$  зв'язується з поверхнею нанокластера  $Pt_{42}Fe_{13}$  у надатомних положеннях, а з рештою нанокластерів – у міжвузлових зі зростанням довжини зв'язку в  $CO$  у ряду  $Pt_{42}Fe_{13} < Pt_{42}Ni_{13} < Pt_{42}Co_{13}$ . Виходячи з цього, на поверхні нанокластера  $Pt_{42}Ni_{13}$  відбувається переддисоціаційний стан молекули  $CO$ , а на нанокластері  $Pt_{42}Co_{13}$  може взагалі проходити її дисоціація.

Встановлено лігандний механізм впливу нікелю на зв'язування  $Pt-CO$  через його дію на електронну структуру поверхневих атомів платини внаслідок  $\pi$ -зв'язку.

Збільшення енергії зв'язку сірководню виявлено на всіх розглянутих бінарних нанокластерах у ряду  $Pt_{55} < Pt_{42}Fe_{13} < Pt_{42}Ni_{13} < Pt_{42}Co_{13}$ . При цьому можлива дисоціація  $H_2S$ .

Як і під час адсорбції сірководню, енергія зв'язку діоксиду сірки збільшується на всіх розглянутих нанокластерах у ряду  $Pt_{55} < Pt_{42}Fe_{13} < Pt_{42}Ni_{13} < Pt_{42}Co_{13}$ , що закономірно, оскільки в обох випадках адсорбційний зв'язок з молекулами здійснюється через атом сірки, враховуючи нижчу енергію зв'язку у міжвузловому положенні, нанокластер  $Pt_{42}Fe_{13}$  буде менше отруюватися  $SO_2$ , ніж моноплатиновий нанокластер.

У роботі 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  $X$  для таких випадків: взаємодія нанокластерів із молекулою кисню, окиснення поверхні атомарним киснем, отруєвання поверхні молекулами  $CO$ ,  $H_2S$ ,  $SO_2$ .

### **Новизна наукових положень, висновків і рекомендацій**

В роботі викладено ряд цікавих нових наукових положень. Основним науковим здобутком можна вважати наступне.

Автором запропонований удосконалений на атомно-молекулярному рівні методичний підхід прогнозу корозійної тривкості багатокомпонентних металевих систем з використанням методу функціоналу густини, який дозволяє комплексно оцінювати як процеси адсорбційної взаємодії, так і залежності енергій іонізації поверхневих комплексів металів залежно від віддалі до поверхні, що в сукупності дозволяє враховувати ефекти енергетичної релаксації поверхневих активних центрів.

Квантово-хімічними розрахунками описаний механізм корозії у лужному та кислому середовищах інтерметалівдів  $Al_2Cu$  та  $Al_2CuMg$  в присутності хлорид іонів за рахунок пониження активаційних бар'єрів виходу атомів алюмінію та магнію із цих сполук у середовище.

Встановлено механізм інгібувальної дії поверхнево-активного рамноліпідного біокомплексу на алюмінієвих сплавах, який проявляється не тільки у адсорбційному зв'язуванні функціональних груп його молекул з поверхнею, а також формуванні

рамноліпідних комплексів з корозійно розчиненими катіонами алюмінію і міді та комплексів, утворених взаємодією рамноліпиду з малорозчинними фосфатами кальцію та цинку з одночасним вивільненням у середовище фосфат-іонів.

Встановлено закономірності впливу ядра бінарних наночастинок оболонкової структури PtMe на їх взаємодію з активними складниками середовища паливних комірок за двома механізмами – лігандним, коли ядро змінює електронні властивості платини, або морфологічним, що визначається зміною розподілу активних центрів на поверхні за впливу легувальних компонентів.

Квантово-хімічним аналізом взаємодії ряду молекул та іонів з бінарними нанокластерами Pt<sub>42</sub>Me<sub>13</sub> встановлено закономірності їх структурно-енергетичної деградації, виявлено можливість утворення поверхневого комплексу [Pt<sup>n+</sup>(OH<sup>-</sup>)(H<sub>2</sub>O)<sub>4</sub>]<sup>n-1</sup>, енергія активації виходу якого у середовище є більшою для нанокластерів з кобальтом та рутенієм, ніж для Pt<sub>55</sub>.

### **Значення одержаних результатів для практики.**

Розроблені та представлені в роботі атомно-молекулярні моделі корозійного процесу, побудовані в залежності від ряду параметрів, що включають як оцінку поверхні металів та сплавів, так і тип середовища і його складників, в сукупності дозволяють встановити функціональний взаємозв'язок між квантово-хімічними показниками та експериментальними даними. Це в свою чергу дозволяє цілеспрямовано прогнозувати стійкість металевих систем в тому чи іншому середовищі та обирати ефективні складники середовища з метою більш ефективного захисту від корозійного руйнування.

Запропонований в роботі метод функціоналу густини, який охоплює широке коло квантово-хімічних ефектів, важливих для перехідних металів, дозволяє суттєво знизити комп'ютерні ресурси, одночасно підвищуючи рівень якості квантово-хімічних розрахунків, що проводяться на нанорівні.

З використанням квантово-хімічних розрахунків надано практичні рекомендації щодо шляхів створення нових бінарних наноматеріалів на основі платини для низькотемпературних паливних комірок.

Розроблені практично-методичні підходи при створенні бінарних частинок типу срібло-мідь як домішок для високоефективних мастильних матеріалів, пройшли досліду перевірку на ТОВ «Універсальна бурова техніка».

Знайшли своє підтвердження при впровадженні на ДПЦ «Львівантикор» теоретичні результати квантово-хімічних розрахунків щодо шляхів модифікування цеолітів, для створення ефективних інгібувальних пігментів для лакофарбових покриттів.

Встановлені закономірності між структурою рамноліпиду та їх інгібувальними властивостями знайшли підтвердження при розробці та впровадженні ефективних біоПАР на НВК «Галичина».

### **Повнота викладу результатів роботи в наукових фахових виданнях.**

Основний зміст дисертації викладено у 47 працях. З них 2 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; два патенти України на корисну модель та 14 публікацій у матеріалах міжнародних конференцій та симпозіумів.

Найсуттєвіші положення дисертації Корнія С.А. було ґрунтовно апробовано при обговоренні на вітчизняних і міжнародних конференціях. Аналіз опублікованих праць свідчить, що вони в достатній мірі відбивають основні положення дисертації.



Автореферат за змістом тотожний до тексту, основних положень та висновків дисертації.

### Зауваження до дисертації

1. Чи можливо застосування запропонованого автором параметру активності нанокластеру - енергетичної активності, який був використаний для визначення адсорбційної здатності бінарного нанокластера платини під час утворення зв'язку зі складниками газового середовища (із молекулами кисню, CO, H<sub>2</sub>S, SO<sub>2</sub>) для, наприклад, металів у розчинах, що містять поверхнево-активні речовини. Бажано уточнити та окреслити коло можливих для досліджень систем.
2. В тексті дисертації на стор. 238 для розрахунку вказана формула 6.1. Проте не зрозуміло ця формула є відомою чи запропованою автором. Якщо формула відома, то було б бажано зробити посилання, якщо запропонована автором, то потрібні пояснення.
3. Розраховані енергії активації адсорбції молекули кисню на поверхні нанокластерів платини, представлені на рисунку рис.7.10 (стор.273) свідчать про те, що для всіх систем значення в наданому положенні є екстремальними. В одних випадках (наприклад для кластера Pt<sub>42</sub>Co<sub>13</sub> оболонкової і пропорційної структури) для цього положення спостерігається найнижче значення енергії, а для кластеру платини Pt<sub>55</sub> навпаки максимальне значення. Чи є цьому пояснення.
4. В роботі деякі висновки тільки констатуються і не підтверджуються конкретними результатами. Так, в 5 розділі вказується про те, що застосувавши модифікований кальцієм цеоліт сумісно з цинкфосфатним пігментом досягається синергічний протикорозійний ефект. Бажано було підтвердити це розрахунками за відомим алгоритмом. На стор. 232 стверджується про результати електрохімічної імпедансної спектроскопії інгібованих покриттів (з додаванням кальційвмісного цеоліту і цинкфосфату) з наскрізними дефектами. Необхідно було б в роботі привести або результати, або посилання на опубліковані праці.
5. В розділі 5 приведені дослідження інгібувальної ефективності модифікованих цеолітів. При цьому відсутня характеристики утворюваних на їх основі суспензій. Оскільки цеоліти є мало розчинними речовинами, то більш коректним було використання спеціального терміну, наприклад, витяжка. При цьому бажано було б надати більш детальну характеристику такої суспензії, наприклад рН, концентрацію іонів цинку та кальцію.
6. Не повними можна вважати аналізи деяких рисунків електрохімічних досліджень автора. Так, із аналізу рисунка 5.9 не зрозуміло чому безструмовий потенціал сплаву Д16Т в розчинах цеоліту, модифікованому кальцієм (крива 2) в розчині цинкфосфату ( 3 крива) по відношенню до фонового розчину зсув в анодну область більший, ніж при сумісному застосуванні (кальційвмісного цеоліту і цинкфосфату ) (4 крива). Чи є пояснення до анодної кривої (рис. 5.8 і 5.9) вказаного сплаву в розчині кальційвмісного цеоліту, оскільки на цій кривій спостерігається декілька невеликих піків. Чи можна їх проаналізувати шляхом квантово-хімічної оцінки процесів, що можуть відбуватися на поверхні електроду при зсуві потенціалу в позитивну сторону.
7. В розділі 7 вивчено процес деградації частинок бінарних нанокластерів на основі перехідних металів. При цьому хотілося б уточнити чи можна виготовляти каталізатори оболонкового типу, які є найбільш ефективними. А якщо можна, то чи є такі технології або конкретні практичні рекомендації щодо їх виготовлення.
8. В роботі інколи трапляються неточності або некоректні фрази.

- Наприклад на стор. 185 фраза «деформація розтягу кластерів інтерметалідів в межах 0...2% зумовлює підвищення енергії зв'язку молекул води та хлоридів, тобто сприяє активації корозійних процесів» не відображує який саме зв'язок мається на увазі.
- На стор 284 помилково вказано, що моделювання катодної поляризації є виключення із системи певного числа електронів, а не навпаки.
- На стор. 186 сказано, що внесення атомів магнію у кластер  $Al_2Cu$  зумовлює пониження енергії активації атомів міді та алюмінію. Проте не вказано для якого процесу розглядається енергія активації (виходу атомів в розчин або ін.).
- В роботі трапляються фрази, які є загально відомими. Наприклад у висновках до розділу 3 (стор. 185) сказано про те, що хлорид-іон сприяє більш інтенсивному корозійному розчиненню атомів алюмінію, ніж міді із інтерметаліду  $Al_2Cu$ . А потрібно приводити лише нові доказані автором висновки.

### Висновки

Дисертаційна робота Корнія С. А. “Прогнозування механізмів взаємодії металевих систем з корозивним середовищем методами квантової хімії” є завершеним науковим дослідженням, а зроблені зауваження не впливають на високий науковий та практичний рівень роботи, яка загалом справляє дуже позитивне враження. Одержані в роботі нові науково обґрунтовані результати в сукупності забезпечують розв'язання важливої проблеми прогнозування корозійної тривкості металевих систем та встановлення закономірностей і механізмів їх локального корозійного руйнування на основі розвитку атомно-молекулярних моделей процесів та удосконалення методики їх квантово-хімічного розрахунку.

За своєю новизною і актуальністю отриманих результатів, їх достовірністю та практичною значимістю робота задовольняє вимогам п.9, 10 “Порядку присудження наукових ступенів”, що висуваються до докторських дисертацій, а її автор – Корній С.А. заслуговує присудження йому наукового ступеня доктора технічних наук за спеціальністю 05.17.14 – “Хімічний опір матеріалів та захист від корозії”.

### Офіційний опонент

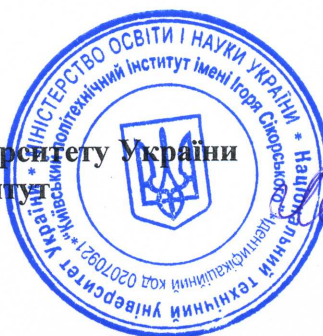
Завідувач кафедри фізичної хімії  
 Національного технічного університету України  
 «Київський політехнічний інститут  
 імені Ігоря Сікорського»  
 доктор технічних наук, професор



О.Е.Чигиринець

### Вчений секретар

Національного технічного університету України  
 «Київський політехнічний інститут  
 імені Ігоря Сікорського»




А.А. Мельниченко