

Відгук

офіційного опонента на дисертаційну роботу

Воробійової Вікторії Іванівни

на тему “Інгібітори корозії металів комплексної дії на основі природних органічних сполук”,

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

1. Актуальність теми дисертаційної роботи

Наразі одним з найпростіших та сучасних способів розв’язання проблем корозії та протикорозійного захисту металів є застосування технологій інгібіторного захисту. Нормативні регулювання, пов’язані з використанням токсичних інгібіторів та розчинників, а також збільшення вартості сировини є стимулюючими факторами до розробки нових “зелених” засобів підвищення хімічного опору матеріалів. Актуальність та перспективність дисертаційної роботи пов’язана з високою затребуваністю розвитку вектору “зелених” технологій протикорозійного захисту в рамках концепції сталого розвитку для скорочення продукування відходів, поряд з вторинним використанням та переробкою вже наявних ресурсів. Дисертаційна робота Воробійової В.І. присвячена розробці нових екологічно безпечних інгібіторів для захисту металів в атмосферних умовах та водних нейтральних середовищах на основі органічних сполук, вилучених з агропромислових жомів плодово-ягідних культур. Спираючись на вищевикладене, дисертаційне дослідження Воробійової В.І. з розробки інгібіторів корозії із використанням природних органічних сполук є актуальним оскільки, по-перше, вирішує питання розробки та впровадження сучасних та екологічно безпечних технологій у сфері протикорозійного захисту металів, а по-друге, вирішує питання валоризації відходів агропромислового комплексу, що є економічно привабливим для державних та приватних підприємств.

Зв’язок роботи з науковими програмами, планами, темами

Доцільність та своєчасність дисертаційної роботи Воробійової В.І. підтверджує її зв’язок з темами науково-дослідних робіт, які виконувалися за безпосередньою участю автора на кафедрі фізичної хімії Національного технічного університету України «Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського», згідно з планами держбюджетних науково-дослідних робіт Міністерства освіти і науки України: №2719п «Розроблення, вдосконалення, керування і оцінювання екологічної сталості та безпеки промислових і територіальних утворень як систем із замкненими циклами» (номер державної

реєстрації 0114U002578, 2014-2015 рр.); №2044 «Високоєфективна модифікація поверхні металу екологічно-безпечними сполуками для надання нових функціональних властивостей» (номер державної реєстрації 0117U003854, 2017-2019 рр.); № 2223 «Нові нанодисперсні та наноструктуровані металовмісні оксидні матеріали поліфункціонального призначення» (номер державної реєстрації 0119U00137, 2019-2021 рр.); №2403 «Створення селективно реакційних металічних та композитних наноматеріалів з використанням екологічних іонних рідин нового покоління» (номер державної реєстрації 0121U100409, 2021-2023 рр.).

2. Ступінь обґрунтованості наукових положень, висновків і рекомендацій сформульованих у дисертації та їх достовірність.

Основні положення та висновки дисертації обґрунтовані достатньою кількістю якісно проведених досліджень, що у комплексі дозволило об'єктивно визначити вектор наукового пошуку. Робота має послідовну та логічну структуру і є комплексним та завершеним науковим дослідженням. Наукові положення і висновки дисертації базуються на результатах проведених експериментальних корозійних, електрохімічних методів дослідження, комплексі найсучасніших хроматографічних методів аналізу та ретельному дослідженні будови сполук і можливих механізмів перетворень із застосуванням сучасних фізико-хімічних методів встановлення їх структури і розрахункових методів. Як наслідок, дисертантом була розроблена загальна методологія створення «зелених» інгібіторів корозії комплексної дії на основі відходів продуктів переробки плодово-ягідної сировини. Про достовірність отриманих даних свідчить узгодженість отриманих результатів із розрахунковими та експериментальними даними інших дослідників. Коректне порівняння отриманих автором результатів з літературними даними дає підставу характеризувати рівень наукових положень і висновків дисертації як досить аргументований, що відповідає сучасному стану розвитку теоретичних основ корозії металів.

Основні наукові результати та положення дисертації представлені, доповідалися та обговорені на вітчизняних та закордонних конференціях та симпозіумах: «Проблеми корозії та протикорозійного захисту конструкційних матеріалів» (Львів 2018, 2020, 2022), Міжн. наук. інтернет-конф., «Наукова спільнота» (Польща, 2022 р), 3 і 4 ISE Satellite Student Regional Symposium on Electrochemistry «Promising Materials and Processes in Applied Electrochemistry» (Kyiv 2018, 2019), International Young Scientists Conference on Materials Science and Surface Engineering (MSSE 2021, 2019), Науково-техн. конф. молодих

науковців і спеціалістів Фізико-механічного Інституту ім. Г.В. Карпенка НАН України "КМН-2017" (Львів 2017) та інші.

Достовірність практичних рекомендацій підтверджена патентом України на корисну модель (№ 152897 «Спосіб отримання інгібіторів корозії сталі для корозійно-агресивних повітряних та водних середовищ») та актами апробації та перевірки результатів на ПАТ «ДГМ ГРУП», (м. Дніпро), АТ «ДНІПРОТЯЖМАШ», ТОВ ПКФ «СТАНКОГІДРОСЕРВІС» затвердженими у чинному порядку.

3. Структура та зміст дисертації

Структура дисертації цілком узгоджується з її назвою, метою і завданнями дослідження. Загальний обсяг дисертації становить 472 сторінки, робота містить 150 рисунків, 91 таблицю та 387 найменувань бібліографічних джерел, що відповідає чинним вимогам до докторських дисертацій. Зміст роботи та багатогранність висвітленої проблеми свідчать про високий рівень наукової компетентності автора.

У вступі (стор. 35-46) обґрунтовано актуальність роботи, запропоновано мету і задачі дослідження, висвітлено наукову новизну і практичне значення отриманих результатів. Також охарактеризовано особистий внесок здобувача у наукових публікаціях, де викладено основний зміст роботи.

У першому розділі (стор. 47-100) надано логічний та структурований аналіз сучасних наукових публікацій із досліджуваної проблеми. Продемонстровано основні сучасні підходи щодо прогнозування протикорозійної дії інгібіторів корозії та універсалізації їх захисних властивостей, визначені основні недоліки відомих методів. Зроблено аналіз світового досвіду щодо можливості використання органічних сполук отриманих з рослинної сировини, як потенційних інгібіторних сполук. Показано доцільність застосування методів антиоксидантної активності для оцінювання інігібувальних властивостей різних сполук на поверхні металів на основі встановлення кореляції між їх структурою та протикорозійною активністю.

У другому розділі (стор. 106-123) представлено об'єкти та методи досліджень, серед яких масометричні при підвищених значеннях постійної вологості повітря і температурі без та з періодичною конденсацією вологи на поверхні металів, а також в водно-сольових розчинах різної мінералізації в статичних та динамічних умовах, електрохімічні методи: потенціодинамічної поляризації, вольтамеромерії, метод поляризаційного опору. Також подано характеристику вихідних матеріалів, наведено опис експериментального устаткування. Детально представлена методологія проведення якісного та

кількісного аналізу складу екстрактів рослинної сировини з використанням методів ІЧ-, газової та рідинної хромато-мас-спектроскопії, високоефективної рідинної хроматографії (ВЕРХ), методу твердофазної мікроекстракції з газовою хроматографією у поєднанні з мас-спектрометрією (HS-SPME-GC-MS).

У третьому розділі (стор. 125-196) проаналізовано та обґрунтовано наукові аспекти вибору і цільового вилучення основних груп сполук вторинних метаболітів рослинної сировини для створення інгібіторів корозії комплексної дії, питання зв'язку адсорбційних, інгібувальних, антиоксидантних властивостей і параметрів поверхні металу з молекулярними параметрами органічних сполук, що дозволяють прогнозувати їх ефективність. На основі квантово-хімічних розрахунків обґрунтовано вибір параметрів реакційної здатності для моделювання систем та доведено перспективність використання показника антиоксидантної активності/здатності, як додаткового прогностичного та порівняльного параметру інгібувальної дії. Досліджено вплив розчинників, в тому числі і сучасних «зелених» розчинників, а саме новітніх низькотемпературних евтектичних розчинників на екстракцію цільових груп сполук, встановлено оптимальні умови екстрагування сировини, наведено результати дослідження якісного складу і кількісного вмісту основних груп сполук широкого переліку продуктів переробки плодово-ягідних культур та підтверджена перспективність її подальшої валоризації в галузі хімічної технології засобів протикорозійного захисту. На основі результатів досліджень запропоновано методику розробки інгібіторів корозії комплексної дії на основі природних органічних сполук потенційно перспективних агропромислових відходів.

У четвертому розділі (стор. 201-240) наведено результати корозійно-електрохімічних досліджень протикорозійних властивостей екстрактів жомів плодово-ягідних культур, а саме винограду, абрикосу, томату, персика. Доведена ефективність екстрактів як легких інгібіторів атмосферної корозії сталі. Вивчено процес формування, механізм захисної дії та структура захисних плівок, утворених легкими сполуками екстрактів на поверхні сталі.

У п'ятому розділі (стор. 242-309) представлено результати досліджень, спрямованих на оцінку ефективності інгібувальної дії рослинних екстрактів відносно сталі у корозійно-агресивних водних розчинах, та встановлення особливостей механізму захисту та закономірностей процесу формування плівок за участі рослинних екстрактів.

Шостий розділ (стор. 310-365) дисертації присвячено розробці та дослідженню захисних властивостей комбінаційних інгібіторів корозії на

основі природних органічних сполук та 3-амінопропілтриетоксисілану у корозійно-агресивному водному і атмосферному середовищах.

У 7 розділі (стор. 366-388) дисертації представлені результати практичного використання інгібіторів в протикорозійному захисті. Представлені результати апробації та дослідно-промислових випробувань розроблених композицій.

4. Наукова новизна і достовірність отриманих у роботі результатів, сформульованих положень та висновків.

Аналіз представлено до захисту наукового дослідження та публікацій дозволяють дійти висновку про наукову обґрунтованість і достовірність викладених авторкою результатів. Основні результати, викладені в дисертаційній роботі, відповідають критерію новизни в даній галузі. Серед найважливіших результатів слід зазначити розробку науково обґрунтованого підходу до отримання інгібіторів корозії комплексної дії на основі природних органічних сполук. Вперше теоретично обґрунтований та експериментально підтверджений зв'язок між антиоксидантною активністю та інгібувальною здатністю терпенових та поліфенольних сполук та суміші природних органічних сполук. Підтверджена успішність використання параметру антиоксидантної активності як прогностичного критерію інгібувальної дії рослинних екстрактів, що в сукупності є значним досягненням для розвитку теоретичних основ створення інгібіторів корозії металів.

Автором опрацьовано ряд оригінальних підходів до спрямованого виділення органічних сполук з рослинної сировини, що має вагоме теоретичне значення в хімічній технології та отримано новий експериментально підтверджений концептуальний підхід до використання трикомпонентного розчинника $i\text{-PrOH:EtOH:H}_2\text{O}$ для отримання екстрактів жомів плодово-ягідних культур комплексної інгібувальної дії. Новим є використання сучасних «зелених» низькотемпературних евтектичних розчинників для виділення природних органічних сполук і продуктів переробки рослинної сировини.

Уперше встановлено ефективність використання екстрактів жому винограду, абрикосу, персика та томату, отриманих трикомпонентним розчинником $i\text{-PrOH:EtOH:H}_2\text{O}/45:30:25$ як інгібіторів корозії вуглецевих сталей, міді та її сплавів в атмосферному та водних нейтральних середовищах ($Z=98-99\%$). Виявлено, що у водному середовищі закономірністю формування захисних плівок компонентами екстрактів жомів плодово-ягідних культур є пролонгований процес формування продуктів реакції конденсації, а саме

флаванол-антоціанових та флаванол-альдегідних аддуктів, що, як наслідок, викликає вторинне інгібування корозійного процесу і обумовлює протикорозійну ефективність рослинних екстрактів близьку до 98%.

Розвинуто та поглиблено сучасні наукові уявлення щодо закономірностей формування на поверхні сталі захисних плівок леткими сполуками рослинних екстрактів у атмосферному середовищі. Доведено, що пролонгований процес утворення на поверхні металу захисної плівки леткими сполуками екстрактів, зумовлений кінетикою їхнього випаровування і утворенням адсорбованих шарів, хімічними та структурними перетвореннями на поверхні сталі (в адсорбованих шарах).

Встановлено синергічний ефект підвищення інгібувальних властивостей рослинних екстрактів у атмосферному та водних нейтральних середовищах при сумісному використанні з 3-амінопропілтриетоксисіланом.

5. Практична значимість

Розроблені інгібітори мають високу ефективність у водних нейтральних середовищах в інтервалі температур (20–40 °C) у статичних умовах та у потоці рідини. Забезпечують інгібування при їх використанні як летких інгібіторів атмосферної корозії при постійній вологості повітря і температури без конденсації вологи на поверхні металу та в умовах впливу різних кліматичних факторів. Встановлена ефективність протикорозійної дії екстрактів у складі носіїв — силікагелю та інгібованого паперу для тимчасового захисту металовиробів. Розроблено комбінаційні інгібітори корозії сталі, на основі екстрактів рослинної сировини (4 види рослинних екстрактів) та триалкоксисілану (3-амінопропілтриетоксисілан), що забезпечують синергетичний ефект протикорозійної дії (Патент на корисну модель № 152897). Інгібіторні композиції можна використовувати: для запобігання корозії сталей і кольорових металів у водно-сольових розчинах та як засоби протикорозійного захисту від атмосферної корозії.

6. Повнота викладення результатів роботи у наукових працях.

Основні положення і висновки дисертаційного дослідження засновані на отриманих автором експериментальних даних та повністю викладені у наукових працях. Отримані результати не викликають сумнівів у їх достовірності, зроблені висновки досить аргументовані і спираються на практичні і теоретичні основи. Основні результати відображено в 4 розділах колективних монографій, 28 статтях фахових видань з яких 22 статті в періодичних виданнях, що індексуються наукометричною базою даних Scopus, серед яких, відповідно до класифікації SCImago Journal and Country

Rank або Journal Citation Reports 10 статей відносяться до першого та другого квартиля Q1-Q2 та 11 статей до третього квартиля (Q3), 6 у виданнях України, що включено до категорії «Б» Переліку наукових фахових видань України, в одному патенті України на корисну модель. Результати досліджень автора представлені в 17 доповідях на конференціях міжнародного та національного рівня.

7. Мова та стиль дисертації

Дисертація написана державною мовою, загалом грамотно, легко сприймається. Виклад матеріалу в роботі має логічну послідовність, науково грамотний, розділи взаємопов'язані та цілком розкривають поставлену мету. Тема і зміст дисертації відповідають паспорту спеціальності 05.17.14 – хімічний опір матеріалів та захист від корозії.

8. Дискусійні положення та зауваження щодо дисертаційної роботи

1. Необхідно було уточнити, які робочі корозивні середовища моделюються водно-сольовими розчинами, склади яких представлені в Таблиці 2.4. В тексті дисертації написано «переміщували в електроліт, що моделює умови атмосферної корозії (30 мг/дм³ натрію хлорид та 50 мг/дм³ натрію сульфат)». Слід дати літературне посилання на цей модельний розчин.
2. В Таблицях 3.1 і 3.7 дається перелік індивідуальних та модельних сполук, досліджуваних як складові рослинних екстрактів. На сторінці 134 описано дослідження інгібувальних властивостей основних представників групи терпенових сполук, а саме монотерпенових фенолів (тимол/карвакрол), терпеноїдів (ліналоол, β-циклоцитраль), альдегідів (ванілін, гексаналь, бензальдегід, 2-фенілацетальдегід) та терпенів (лімонен, циклоцитраль). В методичній частині слід було описати одержання цих сполук.
3. В методичній частині слід написати як визначали густину струму корозії металів в корозивних розчинах.
4. В методичній частині слід було уточнити методику вимірювання або оцінки товщини захисної плівки, сформованої інгібітором на поверхні металу.
5. В дисертації встановлено посилення захисної дії інгібіторів на основі природних органічних сполук внаслідок утворення ними комплексних сполук з катіонами металу. Тому в роботі вживається термін «інгібітори комплексної дії». Однак в літературі відомі також інгібітори комплексної дії, які гальмують корозію металу та водночас запобігають солевідкладенню. Тому в представленій дисертаційній роботі необхідно було уточнити значення терміну «інгібітори комплексної дії», дати додаткове пояснення.

6. В тексті дисертації трапляються технічні помилки, зокрема:

а) є посилання на рис. 2.2 – «для проведення динамічних випробувань застосовували циркуляційну лабораторну установку (рис. 2.2)». Але самого рисунку немає.

б) на сторінці 114 написано «Відповідно до «ЄСЗКС. Засоби тимчасового антикорозійного захисту. Методи визначення захисної здатності». Необхідно вказати номер стандарту.

в) на сторінці 105 в підрозділі 2.1.1 «Матеріали та модельні середовища» немає опису модельних середовищ. Однак в іншому підрозділі цей опис є.

г) в Таблиці 6.1 «Параметри поляризаційних кривих на сталі 20 в нейтральних водно-сольових розчинах при використанні комбінаційних інгібіторів (після витримки у розчині протягом 96 годин)» не приведено концентрацій інгібіторів.

д) У висновку 1 «На основі комплексу досліджень корозійно-електрохімічної поведінки у атмосферному та корозійному водному середовищі представників основних груп сполук плодово-ягідних культур запропонована класифікація та обґрунтовано критерії вибору цільового вилучення декількох груп сполук (поліфенольних та терпенових) для створення інгібіторів корозії комплексної дії» пропущено слово «металів».

9. Відповідність автореферату змісту дисертаційної роботи

Автореферат за структурою та технічним оформленням відповідає встановленим чинним вимогам. В ньому відображені головні результати дисертаційної роботи та наукові здобутки автора. За змістом автореферат ідентичний до тексту дисертаційної роботи.

10. Загальний висновок щодо відповідності дисертації встановленим вимогам

Дисертаційна робота **Воробйової Вікторії Іванівни «Інгібітори корозії металів комплексної дії на основі природних органічних сполук»** є завершеною науковою працею, в якій отримано нові наукові та практичні результати щодо теоретичного обґрунтування та нового вирішення науково-прикладної проблеми розроблення інгібітори корозії металів комплексної дії на основі природних органічних сполук шляхом використання екологічно безпечних, багатокomпонентних за складом рослинних екстрактів і комбінаційних сумішей на їх основі.

Автореферат за змістом ідентичний до тексту дисертаційної роботи, яка відповідає паспорту спеціальності 05.17.14.

Дисертація Воробйової В. І. за своєю актуальністю, науковою новизною, обґрунтованістю та достовірністю наукових положень, за отриманими новими науково обґрунтованими результатами, висновками, практичними рекомендаціями та реалізацією в промисловості сприяє вирішенню проблеми підвищення хімічного опору матеріалів та протикорозійного захисту. Робота відповідає вимогам пп. 7, 8, 9 "Порядку присудження та позбавлення наукового ступеня доктора наук" затвердженого постановою Кабінетів Міністрів України від 17 листопада 2021 р. № 1197, а її автор Воробйова Вікторія Іванівна заслуговує присудження наукового ступеня доктора технічних наук за спеціальністю 05.17.14 - хімічний опір матеріалів та захист від корозії.

Провідний науковий співробітник
відділу корозії та протикорозійного захисту
Фізико-механічного інституту
ім. Г.В. Карпенка НАН України, д.т.н.

І.М.Зінь

Підпис Зіня І.М. засвідчує:
Вчений секретар
ФМІ ім. Г.В. Карпенка
НАН України, к.т.н.



В.В. Корній