

Відгук
офіційного опонента на дисертаційну роботу
Воробйової 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

Зменшення довговічності металоконструкцій, металевих деталей машин, вузлів та апаратів через корозію потребує ефективних і економічних методів захисту, серед яких вагоме місце займає застосування інгібіторів. Однак, більшість промислових інгібіторів не в повній мірі задовольняють санітарно-гігієнічним вимогам протикорозійного захисту, застосування їх призводить до забруднення навколишнього середовища. Сьогодні на часі – використання «зелених технологій» і залучення вторинних природних ресурсів до створення нових засобів протикорозійного захисту.

Вважаю, що робота Воробйової Вікторії Іванівни, яка присвячена вирішенню проблеми підвищення протикорозійного захисту шляхом розробки інгібіторів корозії комплексної дії з використанням природної екологічно чистої сировини – відходів агропромислового комплексу, є актуальною і важливою як у науковому, так і в практичному значенні.

2. Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами

Доцільність та своєчасність дисертаційної роботи Воробйової В.І. підтверджує її зв'язок з темами науково-дослідницьких 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.).

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

Наукові положення і висновки, сформульовані у дисертації Воробйової В.І. підтверджуються:

- використанням досягнень фундаментальних наук (теоретичної хімії, фізичної хімії, хімічного опору матеріалів тощо) та сучасних стандартизованих методів досліджень (електрохімічних, масометричних, спектральних, хроматографічних, сканівної електронної мікроскопії, квантово-хімічних розрахунків електронної будови молекул інгібіторів та ін.) у вирішенні прикладної проблеми підвищення протикорозійного захисту від атмосферної корозії та в агресивних водних середовищах, шляхом створення інгібіторів корозії комплексної дії на основі природних органічних сполук;

- отриманням великої кількості систематизованого матеріалу з вивчення протикорозійного захисту, а також використанням сучасних методів обробки результатів експерименту;

- узгодженістю отриманих результатів з висновками відомих вітчизняних і зарубіжних науковців.

Результати дисертації пройшли апробацію на 17 міжнародних і вітчизняних науково-технічних та науково-практичних конференціях.

Достовірність практичних рекомендацій підтверджено патентом України на корисну модель № 152897- Спосіб отримання інгібіторів корозії сталі для корозійно-агресивних повітряних та водних середовищ; актами промислових випробувань спільно з ПАТ «ДГМ ГРУП», (м. Дніпро). АТ «ДНІПРОТЯЖМАШ» (м. Дніпро) та ТОВ ПКФ “СТАНКОГІДРОСЕРВІС” (м. Дніпро).

Робота має послідовну та логічну структуру і є комплексним та завершеним науковим дослідженням.

4. Загальна характеристика роботи, структура та зміст дисертації

Структура дисертації цілком узгоджується з її назвою і відповідає науковій спеціальності та меті, поставленої для вирішення наукової проблеми. У дисертації стисло, логічно та аргументовано представлено зміст і результати роботи із достатньою кількістю посилань на публікації інших авторів.

Дисертація та автореферат оформлені відповідно до вимог ВАК України. Зміст та суть автореферату відповідає змістові дисертації та дає повне уявлення про наукову цінність та практичну значущість роботи.

Загальний обсяг дисертації становить 472 сторінки, містить 150 рисунків, 91 таблицю та 387 найменувань бібліографічних джерел, що відповідає чинним вимогам до докторських дисертацій.

У вступі (стор. 35-46) описано актуальність створення інгібіторів корозії комплексної дії на основі рослинних екстрактів і прогнозування ефективності їх дії; сформульовано мету і задачі дослідження, висвітлено наукову новизну і практичне значення отриманих результатів. Описано особистий внесок здобувача, наведено відомості щодо апробації та публікацій за темою дисертації.

У першому розділі (стор. 47-105) наведено огляд інформаційних джерел щодо загальних тенденцій розвитку та сучасний стан виробництва “зелених” інгібіторів корозії в Україні та Світі. Акцентовано увагу на перспективності розробки та використання інгібіторів корозії комплексної дії на основі природних органічних сполук рослинної сировини та продуктів їх переробки. Наведено особливості корозійних процесів та основні механізми дії інгібіторів корозії металів у нейтральному водному та атмосферному середовищах. Окреслені сучасні підходи щодо прогнозування протикорозійної ефективності інгібіторів корозії. Обґрунтовано доцільність та перспективність валоризації відходів переробки рослинної сировини як джерела природних органічних сполук для подальшого створення засобів протикорозійного захисту.

У другому розділі (стор. 106-124) наведено характеристики досліджуваних матеріалів (сталі марок Ст20, Ст3, КПО8, міді М2, латуні Л-62), рослинної сировини та розчинників для екстракції органічних речовин, склад корозивних середовищ. Охарактеризовані методи проведення експерименту, серед яких гравіметричний та електрохімічні методи: потенціодинамічної поляризації, поляризаційного опору, вольтамперометрії. Детально представлена методологія проведення якісного та кількісного складу екстрактів рослинної сировини, що визначені методом ІЧ-, газової та рідинної хромато-мас-спектроскопії, високоефективної рідинної хроматографії, методом твердофазної мікроекстракції з газовою хроматографією у поєднанні з мас-спектрометрією. Наведено опис спектрофотометричних методів оцінки антиоксидантної активності рослинних екстрактів. Сформульовані загальні методичні принципи квантово-хімічних розрахунків.

У третьому розділі (стор. 125-200) обґрунтовано вибір рослинної сировини та визначені оптимальні параметри екстракції для отримання

інгібіторів корозії комплексної дії. Проведено прогнозну оцінку адсорбційної здатності та визначено інгібувальні властивості основних груп сполук вторинних метаболітів рослинної сировини. Наведено оцінку протикорозійної ефективності широкого переліку терпенових сполук, альдегідів при формуванні захисної плівки із газової фази та поліфенольних, терпенових, сульфур- та нітрогеновмісних сполук при формуванні захисної плівки у водному розчині.

На основі комплексу теоретичних (комп'ютерне моделювання розчинності сполук COSMO-RS) і практичних досліджень визначено вплив розчинника на ефективність виділення груп сполук вторинних метаболітів рослинної сировини із широкого переліку продуктів переробки плодово-ягідних культур. Зокрема, увагу було приділено екстракції рослинної сировини новітніми низькотемпературними евтектичними розчинниками (НЕР). Оптимізація складу суміші екстрагенту дозволила встановити, що оптимальним є використання системи екстрагентів *i*-PrOH:EtOH:H₂O із відсотковим співвідношенням розчинників у діапазонах 50–40%; 25–30%; 15–25%, відповідно. Розрахований індекс полярності знаходиться у межах 5,87–6,37 і є критеріальним параметром для системи екстрагентів відносно досліджуваної сировини. На основі комплексу хроматографічних методів аналізу (ГХ-МС, РХ-МС та ВЕРХ) встановлено, що система розчинників *i*-PrOH:EtOH:H₂O/45:30:25 забезпечує отримання екстрактів із широким спектром та збалансованим вмістом органічних сполук: альдегідів (14,34-29,19%), кетонів (1,07-7,7%), спиртів (1,5-8,4%), терпенів/монотерпенових фенолів (8,06-12,34 %) поліфенольних сполук – флавоноїдів, фенольних кислот (16,59-21,12%), антоціанів (10,7-17,75%), флавонолів (9,9-14,75%). У результаті досліджень запропоновано методіку розробки інгібіторів корозії комплексної дії на основі природних органічних сполук, екстрагованих з перспективної рослинної сировини агропромислових відходів.

У четвертому розділі (стор. 201-241) наведено результати дослідження «зелених» летких сполук екстрактів як інгібіторів атмосферної корозії сталі. Вивчено процес формування, механізм захисної дії та структуру захисних плівок, утворених леткими сполуками екстрактів на поверхні сталі. Досліджено зміну складу екстрактів в процесі самочинного випаровування його летких сполук методом твердофазної мікроекстракції з газовою хроматографією у поєднанні з мас-спектрометрією. Наведено випробування функціональних властивостей інгібітованих матеріалів (папір, силікагель/цеоліт) для захисту сталі в умовах атмосферної корозії.

У п'ятому розділі (стор. 242-309) представлено результати досліджень, спрямованих на оцінку інгібувальної дії рослинних екстрактів відносно сталі у

корозійно-агресивних водних розчинах різної мінералізації з нейтральним рН. Встановлено механізми інгібування, проведено дослідження поверхневих плівок, утворених при введенні екстрактів рослинної сировини у водне середовище. На основі комплексу корозійних, мікроскопічних, спектральних методів дослідження встановлено, що закономірністю формування захисних плівок на поверхні металу компонентами екстрактів жомів плодово-ягідних культур є пролонгований процес формування продуктів реакції конденсації, а саме флаванол-антоціанових та флаванол-альдегідних аддуктів. Встановлено хемосорбційний тип взаємодії сполук при адсорбції їх у водному сольовому середовищі на сталевій поверхні.

Шостий розділ (стор. 310-365) дисертації присвячено розробці та дослідженню захисних властивостей комбінаційних інгібіторів корозії на основі природних органічних сполук та 3-амінопропілтриетоксисилану у корозійно-агресивному водному і атмосферному середовищах. Встановлено синергічний ефект підвищення інгібувальних властивостей рослинних екстрактів в зазначених середовищах при сумісному використанні з 3-амінопропілтриетокси-силаном. Наведено результати оцінки ефективності інгібіторів корозії комплексної дії щодо кольорових металів (мідь, латунь).

У **сьомому розділі** (стор. 366-388) дисертації представлено результати практичного використання інгібіторів в протикорозійному захисті. Наведено результати порівняння розроблених інгібіторів із промисловими комерційними інгібіторами. Представлено результати апробації та дослідно-промислових випробувань розроблених композицій. Наведено оцінку техніко-економічної ефективності та екологічної безпечності (SDS/MSDS) використання запропонованих інгібіторів в протикорозійному захисті. Розроблені інгібітори мають комплексну дію і за своєю ефективністю не поступаються або перевищують захисну дію відомих вітчизняних інгібіторів корозії. Запропоновано та апробовано використання інгібіторів у складі змащувально-охолоджувальних рідин (ЗОР) та лакофарбових покриттів (ЛКП), що дозволило підвищити короткостроковий захист після технологічних операцій із використанням ЗОР (10–15%) та надійність захисту ЛКП.

Висновки відтворюють узагальнену оцінку результатів наукових досліджень, наведених в дисертаційній роботі, мають необхідні кількісні показники.

У **додатках** представлено допоміжний матеріал необхідний для повного сприйняття дисертації.

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

Робота має наукову новизну, яка полягає в розробці інгібіторів корозії комплексної дії на базі природних органічних сполук, розвитку та поглибленні наукового обґрунтування фізико-хімічних закономірностей захисту металів від корозії при їхньому застосуванні в корозійно-агресивному повітряному та водних нейтральних середовищах.

Серед найважливіших наукових положень слід зазначити теоретично обґрунтований та експериментально підтверджений зв'язок між антиоксидантною активністю та інгібувальною здатністю терпенових, поліфенольних сполук та суміші природних органічних сполук. Підтверджено доцільність використання параметру антиоксидантної активності як критерію прогнозування інгібувальної дії рослинних екстрактів, що в сукупності має важливе значення для розвитку теоретичних основ створення інгібіторів корозії металів.

Автором опрацьовано ряд оригінальних підходів до спрямованого вилучення органічних сполук з рослинної сировини, що має теоретичне значення для розвитку хімічних технологій. Запропоновано використання трикомпонентного розчинника – ізопропанол : етанол : вода із співвідношенням складових у діапазонах (%) 50-40:25-30:15-25 (варіативний індекс полярності 5,9-6,3) для отримання екстрактів жомів плодово-ягідних культур комплексної інгібувальної дії. Новим є використання сучасних «зелених» низькотемпературних евтектичних розчинників для інтенсифікації виділення саме поліфенольних сполук із продуктів переробки рослинної сировини.

Уперше встановлено ефективність використання екстрактів жому винограду, абрикосу, персика та томату, отриманих трикомпонентним розчинником i -PrOH:EtOH:H₂O/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.

Доведено, що пролонгований процес утворення на поверхні металу захисної плівки леткими сполуками рослинних екстрактів, зумовлений кінетикою їхнього випаровування і утворенням адсорбованих шарів, хімічними та структурними перетвореннями на поверхні сталі (в адсорбованих шарах).

Встановлено, що підвищення інгібувальної дії рослинних екстрактів при сумісному використанні з 3-амінопропілтриетоксисиланом відбувається внаслідок перебігу хемосорбційних процесів з утворенням силоксанових (Si-O-Si), (Si-O-C) та метал-силоксанових (Si-O-Fe) зв'язків, що сприяє формуванню на поверхні металу полімерподібної плівки. Виявлено синергічний ефект підвищення інгібувальних властивостей рослинних екстрактів у атмосферному та водних нейтральних середовищах при сумісному використанні з 3-амінопропілтриетоксисиланом.

6. Практична значимість

Автором у роботі розроблені синергетичні композиції інгібіторів корозії, які мають високу ефективність у водних нейтральних середовищах в інтервалі температур (20–40°C) у статичних умовах та у потоці рідини. Розроблені матеріали захищені патентом України, що свідчить про їх принципову ідейну новизну (Патент на корисну модель № 152897). Інгібіторні композиції можна використовувати як присадки до миючих засобів внутрішніх порожнин обладнання (статичні умови); інгібіторна присадка до мастильно-охолоджуючих рідин. 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.

Практичну значимість підтверджують успішні результати промислових випробувань спільно з ПАТ «ДГМ ГРУП», (м. Дніпро). АТ «ДНПРОТЯЖМАШ» (м. Дніпро) та ТОВ ПКФ «СТАНКОГІДРОСЕРВІС» (м. Дніпро).

Особливістю представленої роботи є наявність великого масиву експериментальних даних. Всі представлені дослідження спрямовані на вирішення конкретних практичних задач. Обсяг та рівень опрацювання матеріалу, представленого в дисертації, свідчить про потужну експериментальну роботу, що її здійснила Воробйова Вікторія Іванівна.

7. 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. Основні результати відображено в 4 розділах колективних монографій, 28 статтях фахових видань: 22 статті в періодичних виданнях, що індексуються наукометричною базою даних Scopus (серед яких, відповідно до

класифікації SCI mago Journaland Country Rank або Journal Citation Reports, 10 статей відносяться до першого та другого квартиля Q1-Q2 та 11 статей до третього квартиля Q3); 6 статей у виданнях України, що включено до категорії «Б» Переліку наукових фахових видань України; 1 патенті України на корисну модель. Результати досліджень автора представлені в 17 доповідях на конференціях міжнародного та національного рівня.

Зміст автореферату повністю відповідає основному змісту дисертації.

8. Мова та стиль дисертації

Дисертація написана державною мовою, 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.

9. Дискусійні положення та зауваження щодо дисертаційної роботи

1. У методичній частині роботи не зазначено, що в складі інгібіторних композицій використовували полісілоксани як компоненти синергісти, не наведено їх характеристику. Чим обгрунтовано вибір саме 3-амінопропілтриетоксисилану, тетраетоксисилану, вінілтриетоксисилану.

2. Не зрозуміло тлумачення (стор. 139) «...катодний процес може бути пов'язаний, як із відновленням розчиненого кисню адсорбованого киснем, так і відновленням самої плівки».

3. В роботі відсутні дослідження щодо з'ясування питання, які саме розчини утворюють отримані екстракти – молекулярні чи колоїдні. Визначеність в цьому питанні суттєво впливає на пояснення механізму формування захисного шару сполук інгібіторів на поверхні металу.

4. Доречно було б провести дослідження характеру адсорбції інгібіторів, наприклад, з використанням методу диференціальної ємності, який для різних молярних концентрацій інгібіторів дає достовірні дані до побудови ізотерм адсорбції.

5. Дискусійними є питання щодо результатів вимірювання миттєвого поляризаційного опору (стор. 263-265):

- на стор. 263 автором зазначено, що для досліджуваних інгібіторів ЕЖВ, ЕЖА, ЕЖП, ЕЖТ в 0,5 М NaCl поляризаційний опір «суттєво підвищується після 48-50 годин занурення (12-16 кОм) і далі вже залишалася на постійно

високому значенні до 280 годин випробувань», тоді як на рис.15 б, г спостерігаємо поступове зниження поляризаційного опору з часом. Так, наприклад, для інгібітору ЕЖТ це зниження становить від 10 кОм (48 год) до 7,6 кОм (280 год). Якщо це пов'язано з руйнуванням захисного шару, то викликає сумнів припущення, що на поверхні металу утворюється полімерна плівка (як в подальшому зазначає автор на стор. 288).

- спостереження щодо зниження поляризаційного опору в період витримки 25-35 годин в розчині 0.5М NaCl з інгібіторами є констатацією результатів досліджень і ніяк не пояснюється автором (стор. 264-265).

- процеси на поверхні сталі 20 у фоновому розчині 0.5М NaCl набувають змін без присутності інгібітору (рис. 5.15). Чи досліджувався вплив формування оксидного шару на поверхні сталевих електродів протягом експерименту.

6. Дискусійним є твердження автора, що в розчині 0.5М NaCl з інгібіторами на сталевій поверхні формується «адсорбційно-полімеризаційний шар» (стор.283 і далі по тексту):

- загальновідомо, що за виміром крайового кута змочування поверхню вважають гідрофобною коли значення $\cos \theta$ наближається до 0, а сам кут до 90 і більше градусів (що притаманно полімерним плівкам). Автором отримані значення $\cos \theta$ у діапазоні 0,857-0,743 (стор. 290). Такі значення скоріше характеризують наявність на поверхні сталевих зразків адсорбованого шару зі сполук, що входять до складу інгібіторів, з незначними гідрофобними властивостями, а не полімерної плівки, якій притаманні високі гідрофобні ефекти;

- викликає також сумнів, що за показником Ra (середнє арифметичне абсолютних значень відхилень профілю в межах базової довжини) можна зробити висновок про перебіг процесу часткової полімеризації адсорбованих сполук екстракту (стор. 287);

- результати ІЧ-спектроскопії доводять утворення аддуктів у вигляді ди- і тримерів та адсорбцію їх на поверхні зразка без утворення у класичному розумінні «полімерної» плівки.

7. Відомо, що більшість сталевих конструкцій експлуатується в умовах корозії під напруженням, тому як в науковому, так і практичному аспекті цікавим і корисним було б проведення досліджень ефективності розроблених інгібіторів стосовно гальмування корозійно-механічного руйнування.

8. В тексті дисертації трапляються технічні помилки, зокрема:

- стор. 62-69, табл.1.3 – посилання на літературні джерела [156-160] не співпадають з наведеними в Списку використаних джерел (стор. 394);

- стор. 107 – «Сировину перед екстракцією сушили при температурі 35 °С протягом 2 годин *до постійної температури*», замість «...*до постійної маси*»;
 - стор. 263 – посилання на рис. 5.16 (поляризаційні анодні та катодні криві на сталі 20) замість рис. 5.15 (зміна поляризаційного опору);
 - стор. 264 – посилання на гравіметричні дослідження рис. 5.16, замість 5.14;
 - стор 266-270 – значення стаціонарних потенціалів електрода, наведені в табл. 5.3, не співпадають зі значеннями (рис. 5.16-5.17) отриманими з відповідних поляризаційних кривих. Можливо, за рахунок зміщення вісі координат;
 - стор. 271, 277 – після таблиці 5.4 йде відразу табл. 5,7 (відсутні табл. 5.5. та.5.6);
 - стор. 277 – в тексті надано посилання на табл. 5.8. і сказано, що зразки експонувалися 288 годин, а в самій таблиці наведено час експонування 48 годин.
- Є описки. Наприклад, стор. 270 «...час форсування» замість «час формування»; стор. 271 «...та відбувається впливу» замість «...та не відбувається впливу» тощо.

Висловлені зауваження мають уточнюючий характер і не зменшують загальної наукової цінності роботи, яка виконана на належному експериментальному і теоретичному рівні.

10. 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.

11. 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 інгібіторів 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.

Офіційний опонент:

доктор технічних наук, професор кафедри
хімії, технологій та фармації

Національного університету

"Чернігівський колегіум" імені Т.Г. Шевченка,

професор

 Ольга СИЗА

Підпис д.т.н., проф. О.І. Сизої засвідчую.

Начальник відділу кадрів

Національного університету

"Чернігівський колегіум" імені Т.Г. Шевченка





Оксана СЕРЕДА