

ВІДГУК

офіційного опонента доктора технічних наук, професора

Татарченко Галини Олегівни 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

Питання корозії та протикорозійного захисту металів є актуальним для всіх економічно розвинених країн, оскільки щорічні збитки від корозійного руйнування досягають від 5 до 20 %, що приводить до втрат від 2 до 5 % їх національного доходу. Одним з превалюючих методів підвищення хімічного опору матеріалів у різних сферах промисловості, залишається використання інгібіторів корозії та протикорозійних засобів захисту металів на їх основі. Однак проблематичним є селективність протикорозійної дії традиційних інгібіторів корозії у певному корозійному середовищі, а також невідповідність екологічним та економічним вимогам сьогодення.

В дисертаційній роботі Воробйової В.І. вирішується актуальна науково практична задача розробки «зелених» інгібіторів корозії комплексної дії з високою захисною здатністю як у корозійно-агресивних водних, так і повітряних/атмосферних середовищах для потреб значного сегменту промисловості.

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, 2019-2021рр.); №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

Зміст дисертації Воробйової В.І. викладено з урахуванням існуючих теорій фундаментальних наук та надбань практики. Обґрунтованість та достовірність наукових положень дисертаційної роботи забезпечується великим обсягом експериментального матеріалу та глибоким і багатостороннім аналізом літературних джерел, які охоплюють сучасні уявлення щодо створення інгібіторів корозії на основі природних органічних сполук. Наукові положення і висновки, сформульовані у дисертації, є достатньо обґрунтованими, що забезпечено використанням експериментальних корозійних, електрохімічних методів, комплексу найсучасніших хроматографічних методів аналізу та ряду теоретичних методів досліджень, а саме спеціальних методів комп'ютерного моделювання сольватації сполук COSMO-RS, застосування квантово-хімічних розрахунків реакційної здатності сполук. Про достовірність отриманих даних свідчить узгодженість отриманих результатів із розрахунковими та експериментальними даними інших дослідників.

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), Міжнародний науковий інтернет-конференції, “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-технічної конференції молодих науковців і спеціалістів Фізико-механічного Інституту ім. Г.В. Карпенка НАН України “КМН–2017” (Львів 2017) та інші.

Достовірність практичних рекомендацій підтверджена патентами 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.

4. Структура та зміст дисертації

Основний зміст дисертації Воробйової В.І. викладено за класичною схемою – від аналізу відомої інформації з огляду науково-технічної літератури через теоретичні дослідження шляхом квантово-хімічних розрахунків, експериментальну перевірку зроблених висновків до практичного підтвердження ефективності наукових розробок, формулювання висновків. Загальний обсяг дисертації становить 472 сторінки, робота містить 150 рисунків, 91 таблицю та 387 найменувань бібліографічних джерел, що відповідає чинним вимогам до докторських дисертацій.

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) наведено огляд інформаційних джерел, щодо тенденції розвитку та сучасного стану виробництва “зелених” інгібіторів корозії. Акцентовано увагу на особливостях корозійних процесів та основних механізмах дії інгібіторів корозії металів у нейтральному водному та атмосферному середовищах та перспективності розробки інгібіторів комплексної дії. Продемонстровано основні сучасні підходи щодо прогнозування протикорозійної дії інгібіторів корозії та універсалізації їх захисних властивостей, визначені основні недоліки відомих методів. Показано доцільність застосування методів антиоксидантної активності для оцінювання інгібувальних 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, вольтамерометрії, метод поляризаційного опору. Також подано характеристику вихідних матеріалів, наведено опис експериментального устаткування. Детально представлена методологія проведення якісного та кількісного склад екстрактів рослинної сировини визначали, що визначені методом ІЧ-, газової та рідинної хромато-мас-спектроскопії, вискоефективної рідинної хроматографії (ВЕРХ). Методом 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, інгібуючих, 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 інгібуючої 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 інгібуючих властивостей екстрактів жомів плодово-ягідних культур, а саме винограду, абрикосу, томату, персика. Доведена ефективність екстрактів як летких інгібіторів атмосферної корозії сталі. Вивчено процес формування, механізм захисної дії та структура захисних плівок утворених леткими сполуками екстрактів на поверхні сталі.

У п'ятому розділі (стор. 242-309) представлено результати досліджень, спрямованих на оцінку інгібуючої дії рослинних екстрактів відносно сталі у корозійно-агресивних водних розчинах, та встановлення особливостей механізму захисної їхньої дії і 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 сьомому розділі (стор. 366-388) дисертації представлені результати практичного використання інгібіторів в протикорозійному захисті. Представлені

результати апробації та дослідно-промислових випробувань розроблених композицій.

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

Воробйовою В.І. особисто створено науково обґрунтований підхід до отримання інгібіторів корозії комплексної дії на основі природних органічних сполук і прогнозування їхніх інгібуючих властивостей, який базується на дослідженні широкого спектра органічних сполук рослинної сировини та використанні комбінованого розчинника для їх вилучення, оцінюванні антиоксидантної активності як прогностичного параметра інгібуючої дії та встановленні зв'язку їхніх захисних властивостей з хімічними перетвореннями сполук на поверхні сталі та у корозійному середовищі.

Автором роботи теоретично обґрунтовано та експериментально підтверджено концептуальний підхід до використання трикомпонентного розчинника *i*-PrOH:EtOH:H₂O для отримання екстрактів жомів плодово-ягідних культур комплексної інгібуючої дії.

Уперше запропоновано використання антиоксидантної активності як прогностичного параметра інгібуючої дії рослинних екстрактів.

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, що, як наслідок, викликає вторинне інгібування корозійного процесу і обумовлює проінгібуючий ефект рослинних екстрактів 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.

6. Практична значимість роботи

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). Інгібуючі композиції можна використовувати для запобігання корозії сталей і кольорових металів у водно-сольових розчинах та як засоби протикорозійного захисту від атмосферної корозії.

У **висновках** сформульовані основні результати проведених теоретичних і експериментальних досліджень.

7. Повнота викладення результатів роботи у наукових працях

Основний зміст дисертації Воробйової В.І. викладено у 50 наукових працях, у тому числі 4 розділи у співавторстві в колективних монографіях, 28 статей у наукових фахових виданнях з них 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, 1 патент України на корисну модель, тези 17 доповідей в збірниках матеріалів конференцій.

Аналіз друкованих праць дозволяє зробити висновок, що основні результати дисертації викладені повністю.

8. 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.

Разом із тим дисертаційна робота Воробйової В.І. не позбавлена окремих недоліків та дискусійних питань.

9. Дискусійні положення та зауваження щодо дисертаційної роботи

1. В розділі 2.1.1 Матеріали та модельні середовищі, у таблиця 2.1, не наведено хімічний склад досліджуваних кольорових металів, міді, латуні;
2. На стор. 108 не вказано параметри ультразвукової обробки при отриманні екстрактів.
3. У пункті 2.4 не вказано відповідно до якого нормативного документа проведено оцінка інгібіторів на фунгіцидність.

4. В методиці у пункті 2.6.5 не вказано протокол визначення вмісту терпенових сполук у отриманих екстрактах.

5. У розділі 3, представлені результати досліджень, що спрямовані на встановлення прогностичної оцінки адсорбційної здатності та визначення інгібуючих властивостей основних груп сполук вторинних метаболітів рослинної сировини. Однак дослідження наведені відносно сталі, а дослідження відносно кольорових металів не були проведені.

6. Не зрозуміло чому при отриманні поляризаційних анодних кривих поляризацію здійснено до $-0,3 \div -0,5$ В.

7. Оцінка інгібаторних властивостей сульфур та нітрогенвмісних сполук представлена обмеженим переліком модельних сполук (іберін, 2-фенілізоціанат, 3-індол-3-карбініол). Бажано було розширити перелік сполук для встановлення корелятивної залежності.

8. Не зрозуміло, чому на отриманих EDX точкового спектра з поверхні сталі 3 не ідентифіковано нітроген, оскільки він присутній в молекулі APTES.

9. При дослідженні ефективності дії у водному середовищі (розділ 5, стор. 252-253) з динамічних умов циркуляції розчину не обґрунтовано вибір швидкості потоку та тривалість досліджень саме 120 годин.

10. Дискусійним є питання, щодо модифікації компонентного складу у водному розчині (стор. 280-281), оскільки наявність Fe-флавоноїдних комплексів після 24 годин експозиції сталі у водній системі та збільшену кількість гідроксикислот (4-гідроксибензойна кислота (4-HBA); 3,4-дигідроксибензойна кислота (3,4-DHBA); (протокатехінова кислота); 3,4,5-тригідроксибензойна кислота (3,4,5-THBA); галова кислота; 2,4,6-тригідроксифенілглюксілова кислота; (2,4,6-THPGA)), що є продуктами складного окиснення саме флавоноїдів, буде впливати подальше формування саме флавоноло-альдегідних аддуктів. Не описано запропонований механізм окиснення флавоноїдів.

11. У розділі 6 встановлено синергічний ефект інгібаторних композицій з силаном, і на думку автора це пов'язано із формуванням плівок складної

структури, однак не спростовано варіант підвищення захисної дії за рахунок простого підвищення гідрофобності поверхні.

Відмічені недоліки не применшують високої теоретичної та науково-практичної цінності дисертаційної роботи. Одержані у роботі результати є важливими для багатьох галузей промисловості - хімічної, металургійної, переробної.

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 інгібітори корозії металів комплексної дії на основі природних органічних сполук шляхом використання екологічно безпечних, багатокомпонентних 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, проф.,
завідувач кафедри будівництва,
урбаністики та просторового
планування, Східноукраїнського
національного університету
імені Володимира Даля

 Галина ТАТАРЧЕНКО

Підпис Татарченко Г.О. засвідчую:

Вчений секретар СЧУ ім. В. Даля



 Григорій БОЙКО