

ВІДГУК

на дисертаційну роботу Сободош Наталії Йосипівни «Розроблення екологічно безпечної інгібувальної композиції на основі натрію альгінату для захисту алюмінієвого сплаву від корозії та трибокорозії», подану на здобуття наукового ступеня доктора філософії за спеціальністю 161 – Хімічні технології та інженерія

За результатами вивчення дисертаційної роботи, ознайомлення з опублікованими роботами здобувача за темою дисертації слід відзначити наступне.

Актуальність теми дисертації та зв'язок з науково-технічними програмами. Алюмінієво-мідні сплави серії Д16Т належать до класу дюралюмінієвих матеріалів і характеризуються підвищеною схильністю до локальних форм корозії внаслідок мікроструктурної гетерогенності, зумовленої наявністю інтерметалідних включень. Зазначені сплави широко використовуються у ряді галузей промисловості, де умови експлуатації передбачають тривалий контакт із хлоридовмісними середовищами.

Традиційно для захисту алюмінієвих сплавів застосовують хроматні та фосфатні конверсійні покриття або токсичні інгібітори корозії, екологічна небезпечність яких вимагає їх ефективної заміни. У цьому контексті розробка «зелених» інгібіторів корозії на основі природних біополімерів набуває високої актуальності. Натрій альгінат — полісахарид морського походження, що видобувається з бурих водоростей, — є нетоксичним, біодеградабельним та доступним матеріалом, який завдяки наявності карбоксильних та гідроксильних функціональних груп здатен адсорбуватися на металевих поверхнях та формувати захисні плівки.

Інгібувальні властивості полісахаридів стосовно алюмінієво-мідних сплавів залишається маловивченою галуззю. Більшість публікацій у цій сфері стосується захисту маловуглецевих сталей або чистого алюмінію, тоді як складні багатокомпонентні сплави типу Д16Т практично не досліджувалися в аспекті дії біополімерних інгібіторів. Особливо актуальним питанням є проблема корозійного руйнування алюмінієвих сплавів за умов одночасної дії корозивного середовища та механічних навантажень, що реалізується при трибокорозії. Таким чином, тематика дисертаційної роботи Сободош Наталії Йосипівни є своєчасною, науково обґрунтованою та такою, що відповідає пріоритетним напрямкам розвитку науки і техніки в Україні, зокрема у сфері нових матеріалів та екологічно чистих технологій.

Дисертаційна робота виконувалась в рамках науково-дослідних програм з розробки органо-неорганічних синергічних інгібувальних композицій у відділі корозії та протикорозійного захисту ФМІ ім. Г. В. Карпенка НАН України в рамках низки бюджетних тем (№№ держреєстрації 0125U001652, 0122U002137, 0126U003059), в яких авторка брала участь як виконавець.

Новизна представлених теоретичних та/або експериментальних результатів проведених здобувачем досліджень. У рамках вирішених у дисертації завдань отримано ряд нових наукових та практичних результатів.

- Вперше встановлено синергічний ефект бінарної системи «натрію альгінат – цинку ацетат» для захисту алюмінієвого сплаву Д16Т у нейтральних хлоридовмісних середовищах. Показано, що введення катіонів цинку підвищує ефективність інгібування з 60–70 % для

індивідуального альгінату до 95–98 % для суміші, забезпечуючи змішаний анодно-катодний механізм захисту та його пролонговану дію.

- Встановлено, що захист алюмінієвому сплавам забезпечується формуванням органо-неорганічних захисних шарів за координаційної взаємодії груп альгінату з поверхнею сплаву та утворенням малорозчинних алюмо- і цинк-альгінатних комплексів. Вперше показано визначальний вплив природи аніона солей цинку на структуру покриття; ацетат-іони сприяють формуванню найбільш щільного й стійкого захисного шару.
- Експериментально обґрунтовано ключову роль катіонів цинку у підвищенні захисної здатності композиції. Встановлено, що вони блокують катодні ділянки поверхні шляхом утворення головним чином малорозчинних гідроксидів цинку, забезпечуючи додаткове структурування та ущільнення при формуванні органо-неорганічної плівки з високими бар'єрними та антифрикційними властивостями.
- Встановлено вплив розробленої композиції на процеси репасивації алюмінієвого сплаву після механічного руйнування оксидної плівки. Доведено, що інгібітор прискорює відновлення пасивного стану, сприяє швидшому формуванню захисної плівки і як наслідок знижує густину корозійного струму на механічно активованій поверхні.
- Вперше виявлено закономірності трибокорозійної поведінки алюмінієвого сплаву в присутності розробленої композиції. Показано, що інгібітор одночасно прискорює репасивацію ювенільної поверхні та зменшує коефіцієнт тертя, що забезпечує зниження електрохімічної складової зносу та покращення морфології поверхні тертя.

Відсутність (наявність) порушень академічної доброчесності. Ознак порушення принципів академічної доброчесності не встановлено. Також під час перевірки дисертації не виявлено академічного плагіату, не встановлено фабрикації та фальсифікації даних, чи будь-яких інших порушень академічної доброчесності.

Ступінь обґрунтованості наукових положень, висновків і рекомендацій, сформульованих у дисертації. Обґрунтованість та достовірність наукових положень, висновків і рекомендацій забезпечується коректною постановкою завдань, високою точністю вимірювання показників при застосуванні широкого кола сучасних методів експериментальних досліджень, комплексним підходом до експериментальних досліджень із застосуванням загально відомих та апробованих методик експериментальної частини. Зміст дисертації викладено з урахуванням існуючих теорій фундаментальних наук та надбань практик. Достовірність результатів дисертаційної роботи підтверджується їхньою відтворюваністю, узгодженістю з відомими науковими та практичними результатами інших досліджень та логічним викладом основних результатів. Висновки повністю відповідають поставленим в роботі завданням та мають експериментальне підтвердження.

Оформлення та структура. Дисертаційна робота подана у вигляді рукопису і складається з анотації, вступу, чотирьох розділів, висновків, переліку з 245 використаних літературних джерел і додатку, що містить акт про використання результатів роботи в навчальному процесі.

Анотація стисло передає зміст наукової роботи.

Розділ 1 містить ґрунтовний огляд вітчизняної та зарубіжної наукової літератури з проблематики корозії алюмінієво-мідних сплавів та застосування природних полімерів як інгібіторів корозії. На основі літературного аналізу обґрунтовано основне завдання наукового дослідження, зокрема розроблення ефективної екологічно безпечної інгібувальної композиції на основі природного полісахариду натрію альгінату для захисту алюмінієвого сплаву Д16Т від корозії та трибокорозії.

У розділі 2 викладена методологічна складова роботи, яка є, безумовно, її сильною стороною. Дисертантка застосувала сучасний комплекс взаємодоповнюючих методів дослідження, що охоплює різні масштаби та аспекти корозійної поведінки матеріалу. Потенціодинамічні поляризаційні вимірювання дозволили встановити вплив інгібітора на анодні та катодні парціальні реакції та визначити тип контролю процесу інгібування. Електрохімічна імпедансна спектроскопія (EIC) надала детальну інформацію про структуру подвійного електричного шару та характеристики захисної плівки. Атомно-силова мікроскопія (АСМ) уможливила візуалізацію морфології поверхні до та після корозійних випробувань та підтвердила формування адсорбційного шару інгібітора. ІЧ-спектроскопія забезпечила ідентифікацію функціональних груп, задіяних в адсорбційній взаємодії, а квантово-хімічні розрахунки методом теорії функціоналу густини (DFT) надали теоретичне обґрунтування експериментально спостережуваних закономірностей. Застосовано і ряд унікальних пристроїв, розроблених у відділі корозії та протикорозійного захисту ФМІ НАН України, зокрема для дослідження ефективності інгібіторів корозії на стадії репасивації металу та для механічної активації поверхні металу в корозивному середовищі за умов зворотньо-поступального руху. Ці дослідження дозволили змоделювати процеси трибокорозії та провести унікальні корозійні дослідження. Застосований комплекс методів є оптимальним для вирішення поставлених завдань і відповідає сучасному рівню досліджень. Методичний підхід дисертантки заслуговує на високу оцінку.

У розділі 3 експериментально підтверджено, що природний полісахарид – альгінат натрію не є ефективним інгібітором щодо алюмінієвого сплаву Д16Т у 0,1% розчині NaCl. Отримані результати свідчать про змішаний характер інгібувальної дії NaAlg з переважним впливом на анодні процеси. Для підвищення ефективності інгібування автором рекомендовано використання разом з альгінатом натрію цинкових солей, що дозволило суттєво підвищити ступінь протикорозійного захисту. Встановлені оптимальні межі співвідношення компонентів у суміші. Серед цинкових солей пріоритетним є використання ацетату цинку. Показано, що механізм захисту композицією полягає в утворенні малорозчинних цинк-альгінатних комплексів, які адсорбуються разом з гідроксидами цинку з утворенням щільної захисної плівки.

У розділі 4 наведено дослідження, присвячені визначенню механізму захисної дії інгібувальної композиції на основі натрію альгінату та цинку ацетату на механічно активованій поверхні алюмінієвого сплаву. Продемонстровано, що інгібування розчину цієї композицією призводить до сповільнення анодного процесу під час трибокорозії внаслідок формування на поверхні сплаву захисної плівки з кращими антифрикційними властивостями та вищою механічною стійкістю порівняно з оксидною.

У висновках наведено основні наукові і практичні результати дисертаційної роботи.

За структурою, мовою та стилем викладення дисертація робота є завершеною науковою роботою, що відповідає чинним вимогам МОН України, які висуваються до дисертацій на здобуття наукового ступеня доктора філософії.

Публікації. За матеріалами дисертаційної роботи опубліковано 5 наукових праць у періодичних виданнях, включених до міжнародної наукометричної бази Scopus, та 9 публікаціях у матеріалах доповідей на міжнародних конференціях.

Апробацію результатів дисертації здійснювалася шляхом участі у вітчизняних та міжнародних науково-практичних конференціях. Участь у наукових форумах дозволила отримати незалежну фахову оцінку результатів від провідних спеціалістів у галузі електрохімії та корозійного захисту металів.

Зауваження та рекомендації

Позитивна загальна оцінка дисертаційного дослідження не виключає ряду зауважень та рекомендацій, спрямованих на підвищення наукового рівня роботи.

1. У дисертаційній роботі не наведено молекулярна маса використаного натрію альгінату, від якої залежить ряд параметрів досліджуваної системи (в'язкість розчину, ступінь адсорбції на поверхні металу, кількість функціональних груп, доступних для комплексоутворення, здатність формувати органо-неорганічну плівку). Відсутність цієї інформації не дозволяє повністю оцінити вплив полімеру на протикорозійну та трибокорозійну ефективність композиції.
2. Поляризаційні криві в роботі (п.3.1.1) розглянуто переважно з позиції зміни густини корозійного струму, без детального аналізу особливостей анодного та катодного процесів. Такий підхід дозволяє оцінити загальний рівень інгібувальної дії композиції, проте не дає повної картини щодо механізму впливу інгібітора на кінетику електродних реакцій, зокрема на процеси анодного розчинення алюмінію та катодного відновлення кисню, що обмежує глибину інтерпретації механізму інгібування.
3. Дисертанткою використано ряд цікавих та глибоких електрохімічних методів дослідження механізму дії обраних об'єктів. Проте для підтвердження результатів електрохімії бажано було б провести гравіметричні дослідження.
4. У дисертаційній роботі не представлено більш широкий аналіз залежності ступеня захисту алюмінієвого сплаву від концентрації натрію альгінату. Хоча здобувачка обґрунтовує вибір оптимальної концентрації композиції (1 г/л), відсутність концентраційних рядів для альгінату не дозволяє повною мірою оцінити мінімально необхідну та технологічно доцільну концентрацію полімеру, а також встановити межі, за яких альгінат проявляє максимальну інгібувальну дію. Очевидним є користь цієї інформації з огляду на варіабельність молекулярної маси альгінатів.
5. У поясненнях до рис. 3.1 відсутнє обґрунтування причин суттєвої зміни корозійного потенціалу алюмінієвого сплаву при різних концентраціях натрію альгінату. Зокрема, не пояснено, чому при концентрації 0,5 г/л потенціал зміщується в область більш негативних значень, тоді як при концентрації 1 г/л спостерігається його зсув у більш позитивний бік. Така поведінка потенціалу є важливою для розуміння механізму інгібування, а саме питань формування захисної плівки.

6. При візуалізації механізму формування захисної плівки (рис. 3.14) допущено ряд неточностей, що не дозволяє повністю коректно відобразити реальні процеси, що відбуваються на поверхні сплаву Д16Т. Наприклад, наведено реакцію взаємодії металевого цинку з водою та киснем з утворенням гідроксиду цинку, проте у досліджуваній інгібувальній системі основним джерелом Zn^{2+} є цинкові солі. Варто було б також відобразити утворення важкорозчинних гідроксидів цинку на катодних ділянках за присутності іонів OH^- та утворення малорозчинних алюмо- і цинк-альгінатних комплексів.

Усі зазначені зауваження носять суто дискусійно-рекомендаційний характер і жодним чином не применшують наукової цінності виконаного дослідження

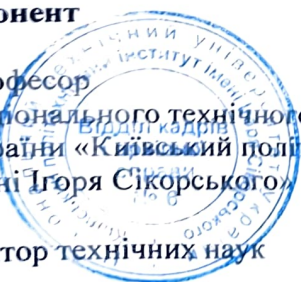
Загальні висновки

Дисертаційна робота Сободош Наталії Йосипівни «Розроблення екологічно безпечної інгібувальної композиції на основі натрію альгінату для захисту алюмінієвого сплаву від корозії та трибокорозії», подана на здобуття наукового ступеня доктора філософії, є завершеним, науково обґрунтованим та актуальним дослідженням у галузі протикорозійного захисту металів, у якій отримано нові науково та практично важливі результати, які є суттєвим вкладом у фундаментальне розуміння дії біополімерних інгібіторів корозії та розробку вітчизняних «зелених інгібіторів корозії» для алюмінієвих сплавів та захисту від трибокорозії.

За новизною отриманих результатів, ступенем їх обґрунтованості, обсягом проведених досліджень та повнотою матеріалів публікацій досліджень і їх апробації робота відповідає вимогам Наказу Міністерства освіти і науки України від 12.01.2017 р. №40 «Про затвердження Вимог до оформлення дисертації» та вимогам «Порядку присудження ступеня доктора філософії та скасування рішення разової спеціалізованої вченої ради закладу вищої освіти, наукової установи про присудження ступеня доктора філософії» затвердженого Постановою Кабінету Міністрів України від 12.01.2022 р. №44(зі змінами), а її автор Сободош Наталія Йосипівна заслуговує на присудження їй ступеня доктора філософії з галузі знань 16–Хімічна інженерія та біоінженерія за спеціальністю 161 – Хімічні технології та інженерія.

Опонент

Професор
Національного технічного університету
України «Київський політехнічний інститут
імені Ігоря Сікорського»
доктор технічних наук



Handwritten signature of the opponent.

Олена ЧИГИРИНЕЦЬ

