**Корній Сергій Андрійович. Моделювання початкової стадії корозії металів із застосуванням квантово- хімічного підходу: дисертація канд. техн. наук: 05.17.14 / НАН України; Фізико-механічний ін-т ім. Г.В.Карпенка. - Л., 2003.**

|  |  |
| --- | --- |
| |  | | --- | | Корній С.А. Моделювання початкової стадії корозії металів із застосуванням квантово-хімічного підходу. – Рукопис.  Дисертація на здобуття вченого ступеня кандидата технічних наук за спеціальністю 05.17.14 – хімічний опір матеріалів та захист від корозії. – Фізико-механічний інститут ім. Г.В. Карпенка НАН України, м. Львів, 2003.  Дисертація присвячена дослідженню адсорбційно-хімічних процесів на початковій стадії корозії деформованих металів та сплавів у водних розчинах електролітів з використанням квантово-хімічного підходу та кластерних моделей поверхні.  Розрахунками енергетичних характеристик адсорбційно-десорбційних процесів на поверхні розділу фаз метал – водний розчин електроліту проведено теоретичну оцінку впливу іонів корозійно-активних водних розчинів на міцність металічного зв’язку. Виявлено закономірності впливу деформації кластерів металів і сплавів на теплоту адсорбції іонів із водних розчинів та енергетичні бар’єри виходу атомів металів з поверхні.  Запропоновано моделі початкової стадії селективного розчинення a-латуні, цинк-алюмінієвих сплавів та сплавів на основі заліза у водному розчині хлориду натрію, встановлено послідовність адсорбційно-хімічної взаємодії компонентів корозивного середовища з поверхнею та розраховано іонізаційні бар’єри виходу компонентів сплавів у розчин. Виявлено суттєву роль хлорид-іонів в інтенсифікації десорбції компонентів сплавів як деформованого, так і недеформованого станів. Для перевірки достовірності отриманих результатів проведено експериментальні дослідження селективного розчинення деформованих цинк-алюмінієвих сплавів у водному розчині хлориду натрію.  Ключові слова: селективна корозія, квантово-хімічний підхід, адсорбційно-хімічна взаємодія, теплота адсорбції, кластер, хлоридовмісне середовище, сплави, енергія десорбції. | |
| |  | | --- | | У дисертації запропоновано новий підхід до вирішення наукової задачі, яка полягає у вивченні закономірностей впливу водних розчинів електролітів на корозійне розчинення металів і сплавів з урахуванням деформації їх кристалічних ґраток із застосуванням квантово-хімічного методу досліджень поверхневих процесів та кластерних моделей метал – компоненти корозивного середовища.   1. Обґрунтовано можливість використання квантово-хімічного підходу до опису фізико-хімічних процесів початкової стадії взаємодії корозивного середовища з поверхнею металів і сплавів на основі розрахунку геометричної та електронної структури, енергій міжатомних зв’язків та потенціалів іонізації кластерних моделей. Показано, що для цього з точністю біля 90% достатньо застосовувати тришарові кластери металу з вмістом 50-60 атомів при використанні персональних комп’ютерів. 2. Удосконалено квантово-хімічний метод молекулярних орбіталей MNDO в частині його параметризації для атомів заліза, хрому й нікелю та показано його ефективність для розрахунків корозійно-адсорбційних процесів на кластерах, що містять згадані метали. 3. Розраховано енергетичні характеристики адсорбційних процесів на початковій стадії корозії поверхні (100) міді у галогенідовмісному середовищі. Виявлено зростання адсорбційної здатності галогенідів у ряду F– Сl–Br– I– та показано вплив їх специфічної адсорбції на процес корозійного розчинення міді внаслідок послаблення міжатомного зв’язку поверхневих атомів кластера міді, яке становить 4 – 6%. Констатовано, що неоднакова швидкість корозійного розчинення граней (100), (111) та (110) деформованого кластера міді у хлоридовмісному середовищі зумовлена не тільки різною ретикулярною густиною граней, але й адсорбційно-хімічною активністю хлорид-іонів, яка є найбільшою на поверхні грані (110). 4. Із використанням розроблених кластерних моделей початкової стадії селективного розчинення a-латуні та цинк-алюмінієвих сплавів у водному хлоридовмісному середовищі встановлено послідовність адсорбційно-хімічної взаємодії компонентів розчину з їх поверхнею та енергетичні бар’єри іонізації складових кластерів сплавів. Показано, що при взаємодії таких кластерів із компонентами хлоридовмісного середовища відбувається першочерговий вихід атомів цинку з поверхні завдяки меншому енергетичному бар’єру десорбції: *ЕD*Zn*=* 1,51 eB,*ЕD*Cu = 4,27 eB (a-латунь); *ЕD*Zn*=*2,50 eB,*ЕD*Al*=*4,17 eB(сплав Zn – 5%Al); *ЕD*Zn*=*2,43 eB,*ЕD*Al*=*4,35 eB (сплав Zn – 15%Al). 5. Розраховані закономірності селективного розчинення кластерів цинк-алюмінієвих сплавів підтверджено результатами досліджень селективної корозії сплавів Zn – 5%Al та Zn – 15%Al у розчині 3% NaCl + 0,001N HCl. Встановлено, що циклічні навантаження більше інтенсифікують розчинення цинку, ніж алюмінію – в 1,6 раза для сплаву Zn – 5%Al та в 1,2–1,4 раза для Zn – 15%Al. 6. Показано, що деформація кристалічної ґратки кластерів міді, a-латуні, цинк-алюмінієвих сплавів та сплавів на основі заліза в межах 0-2% при їх взаємодії з компонентами хлоридовмісного водного розчину підвищує адсорбційну здатність хлорид-іонів більше, ніж молекул води, в 2 – 2,5 раза, що свідчить про високу корозійну активність хлорид-іонів. 7. Встановлено енергетичні бар’єри іонізації складових кластера системи Fe – 18%Cr10%Ni (*ЕD*Fe = 3,205 eB, *ЕD*Cr*=* 4,702 eB, *ЕD*Ni= 6,054 eB) при його корозійному розчиненні у хлоридовмісному водному середовищі. З’ясовано, що деформація кристалічної ґратки такого кластера до 2% передусім активує вихід заліза у розчин внаслідок найбільшого росту теплоти адсорбції хлорид-іона над атомом заліза (на 10%) порівняно з атомами хрому та нікелю (відповідно на 7 та 5%) 8. Результати роботи застосовано у ТзОВ “Технологічний центр по захисту металів від корозії” (м. Львів) для попереднього встановлення оптимального складу легованих алюмінієм гарячих цинкових покрить із метою підвищення їх корозійної тривкості у хлоридовмісному середовищі за наявності механічних навантажень. | |