

## РЕЦЕНЗИЯ

на дисертационния труд **„Цинкови композитни покрития с вградени полимерни частици – получаване и защитна способност“**, представен от **Нели Димитрова Божкова**, докторант на самостоятелна подготовка в „Институт по физикохимия“- БАН за присъждане на образователната и научна степен „доктор“, по професионално направление 4.2 Химически науки, Електрохимия (вкл. химични източници на ток).

*От проф. дхн Асен Гиргинов,  
катедра Физикохимия, ХТМУ*

Дисертационният труд на ас. Нели Божкова е посветен на електрохимичното формиране на **композитни (хибридни) цинкови покрития** посредством вграждане на наноразмерни полимерни частици с цел подобряване на техните антикорозионни и защитни характеристики.

### АКТУАЛНОСТ НА ПРОБЛЕМА

Дисертационният труд на ас. Нели Божкова се отнася до един важен раздел на електрохимията свързан с формирането на защитни цинкови композитни покрития върху стоманени повърхности. В дисертационния труд е изследвано електрохимичното формиране на тези композитни покрития с вградени стабилизирани наноразмерни полимерни частици от мицелен тип „ядро-обвивка“. Изучаването на механизма на тяхното формиране, структура, химичен и фазов състав, защитни свойства има съществено значение за изясняването на корозионните процеси в системата стомана/цинкови слоеве. В този смисъл, проведените изследвания са важни и актуални и представляват безспорен интерес от приложна и фундаментална гледна точка.

### ОБЩА ХАРАКТЕРИСТИКА НА ДИСЕРТАЦИОННИЯ ТРУД

Дисертационният труд на ас. Божкова е написан на 112 страници, съдържа 43 фигури, 5 таблици, като са цитирани 253 литературни източници.

Дисертацията на Нели Божкова се основава на пет публикации в списания с IF (или SJR): *Applied Surface Science* – 1 брой, *ECS Transactions*- 2 броя, *Bulgarian Chemical Communications*- 2 броя и две други - съответно в Book “*Engineered Metal Matrix Composites: Forming Methods, Material Properties and Industrial Applications*” и пълен текст представен в Proceedings

(CD) of 2<sup>nd</sup> International Conference Corrosion and Material Protection), EFC Event 322, SVUOM, Prague, Czech Republic.

Материали от дисертационния труд са включени в девет доклада на четири международни (Чехия, Полша, Англия, Китай) и пет локални научни конференции.

Заслужава да се отбележи, че една от публикации (*Applied Surface Science*) е цитирана 22 пъти (от чуждестранни учени).

Дисертационният труд е изложен в седем раздела: въведение, литературен обзор, цели и задачи на дисертационния труд, експериментална техника, резултати и дискусия, основни изводи и приноси.

В литературния обзор е направен задълбочен преглед на типовете и характерните особености на корозията и методите за защита от корозия. Подробно е разгледана класификацията, получаването, свойствата и приложението на цинковите композитни покрития с вградени полимерни частици.

В експерименталната част са описани методите за получаване на полимерни наночастици (ПЧ), определянето на тяхната форма и размери. Представена е информация за използваните електролити, електролизната клетка, както и описание на използваната апаратура за формиране на композитните покрития. Описани са и различните методи за оценка на корозионната устойчивост и защитна способност на формираните покрития.

След стегнато и логично изложение на получените експериментални резултати и съответната дискусия, дисертационният труд завършва с основните заключения и изводи, както и формулиране на научните приноси.

Накрая в дисертационния труд е представена цитираната литература, както и списък на научните публикации и доклади на дисертантката.

Дисертационният труд е написан логично, на издържан научен език. Композирането и оформлението му в пълна степен улесняват читателя.

## **ЕКСПЕРИМЕНТАЛНА МЕТОДИКА И ДОСТОВЕРНОСТ НА РЕЗУЛТАТИТЕ**

Изследванията са проведени чрез използването на съвременна експериментална техника. Широко са използвани модерни физични методи и класически електрохимични измервания.

Формата и размера на полимерните наночастици (ПЧ) са определяни чрез динамично светоразсейване (DLS), трансмисионна електронна спектроскопия (ТЕМ). Чрез сканираща електронна спектроскопия (SEM) е охарактеризирана повърхностната морфология на композитните покрития.

Корозионната устойчивост и защитната способност на композитните цинкови покрития са изследвани чрез потенциодинамични измервания (PDP), електрохимична импедансна спектроскопия (EIS), измерване на поляризационното съпротивление ( $R_p$ ) и сканираща-вибрационна електродна техника (SVET). Проведени са изследвания в камера „Соленя мъгла” (NSS). Образците са структурно охарактеризирани чрез рентгеноструктурен анализ (XRD).

## ОСВЕДОМЕНОСТ НА ДИСЕРТАНТА

Представеният литературен обзор ясно показва, че докторантката е запозната много добре със съвременното състояние на поставените за изследване задачи. На основа на обзора строго са ограничени и ясно дефинирани задачите на дисертацията. Заслужава да се отбележи логичната последователност на провеждане на изследванията и представяне на резултатите в дисертационния труд:

- Формиране на цинкови композитни покрития с вградени стабилизиращи наноразмерни полимерни частици от мицелен тип „ядро-обвивка”;
- Комплексно корозионно охарактеризиране на защитните свойства на формираните покрития чрез съвременни експериментални методи;
- Допълнителна повърхностна обработка на композитните покрития с подходящи конверсионни разтвори и получаване на защитни пасивни филми.

## ПРИНОСИ НА ДИСЕРТАЦИОННИЯ ТРУД

Справката за научните приноси, която Нели Божкова е представила, вярно и достатъчно пълно отразява научните и научно-приложни приноси в дисертацията. Тъй като тази справка ще бъде представена на защитата, едно повторно и отделно коментиране на тези приноси и в рецензията считам за нецелесъобразно. Ето защо, най-общо и в най-съкратена форма ще резюмирам само най-основните резултати в дисертационния труд:

1. Използвани са четири типа полимерни частици (ПЧ) които електрохимично са вградени в цинковата матрица при отлагане на композитни защитни покрития върху стоманени подложки. Определена е (ТЕМ) формата и размерите на ПЧ в дестилирана вода и в електролита за поцинковане. Чрез стойностите на поляризационното съпротивление е определена тяхната оптимална концентрация в електролита за поцинковане. От (SEM) наблюденията е установено, че и четирите типа полимерни частици

са равномерно вградени в цинковата матрица, като част от тях са напълно покрити от метала.

2. Развит е модел в който са описани етапите на вграждането на полимерните частици (ПЧ) в металната матрица: формиране на т.н. йонен облак от  $Zn^{2+}$  около частиците; навлизане на част от хидратирани йони в хидрофилната обвивка; образуване на координационни връзки между  $Zn^{2+}$  и кислорода от хидрофилните вериги. В резултат възникват цинкови полимерни агрегати (ЦПА). След което следва конвективен пренос на ЦПА към електродната повърхност. Под действието на приложени потенциал ЦПА мигрират през ДЕС и се адсорбират върху катода. След редукцията на цинковите йони (от ЦПА и тези присъстващи в електролита) се осъществява вграждане на полимерните частици в композитното покритие.

3. Формираните покрития които са показали подобрени защитни характеристики са комплексно охарактеризирани с различни съвременни методи. Проведени са систематични сравнителни изпитвания на корозионна устойчивост и защитна способност на чисто цинково покритие и на формираните композитни покрития.

- Потенциодинамичните изследвания са послужили като оценка за поведението на покритията в моделна корозионна среда (5% NaCl). Резултатите са показали, че с най-добри защитни характеристики са композитните покрития от типа ZnB и ZnD.

- Снетите (EIS) спектри са показали, че композитното покритие от типа ZnB е с най-добри показатели (най-нисък корозионен ток). Получените резултати са обяснени със структурата на този тип полимерни частици, които притежават стабилизирано ядро и корона, което ги прави „по-плътни” и затруднява проникването на хлорните йони в покритието. При всички покрития се формира слой от корозионен продукт - цинков хидроксихлорид (ЦХХ) който възпрепятства както проникването на хлорните йони, така и отвеждането им в обема на моделната среда. Данните от EIS са интерпретирани с подходящи еквивалентни схеми. Резултатите получени чрез електрохимичния импеданс се съгласуват с тези от потенциодинамичните изследвания.

- Проследено е изменението на поляризационното съпротивление ( $R_p$ ) на композитните покрития при продължителен престой в корозионната среда (до 168 часа). Получените резултати са интерпретирани на основа размерите на съответните полимерни частици. И по този метод композитните покрития от типа ZnB и ZnD са показали най-добри защитни свойства.

- Чрез сканираща вибрационно-електродна техника (SVET) е проследена локализацията и развитието на корозионните процеси върху повърхността на най-добрите композитни покрития (ZnB и ZnD), като са определени

потенциално опасните зони. И с този метод е показано, че корозионните продукти проявяват значителен бариерен ефект. Получените резултати дават известно предимство на покритието ZnB.

- Проведени са сравнителни корозионни изпитвания на чистото и композитното (ZnB) цинково покритие в камера „Солена мъгла“. Върху образците е формиран цветен пасивен филм чрез обработка в конверсионен състав. Визуалното наблюдение на повърхността убедително е показало, че композитното цинково покритие има повишена корозионна устойчивост.

4. На основа на получените резултати е представен модел за развитието на корозионните процеси при чистото и съответно композитното цинковото покритие. В присъствие на ПЧ корозионните процеси се локализируют в металните зони около частиците. Наличието на ПЧ в металната матрица променя характера на корозионния процес от предимно локален към общ, при който пораженията са в по-малка дълбочина.

5. С цел да се получи допълнителна информация за ролята на присъствието на ПЧ в композитното покритие е проведен и рентгеноструктурен анализ на чистото цинково покритие и композитното (ZnB)-покритие (корозионно нетретирано и съответно корозионно третирано). Установено е, че формираният корозионен продукт (ЦХХ) е в по-голямо количество при композитното покритие. Получена е също визуална представа за разпределението на ПЧ и корозионния продукт (ЦХХ) върху повърхността на композитното покритие.

6. Проучена е също така и възможността за формиране на защитни пасивни филми чрез допълнителна повърхностна обработка на покритията в подходящи конверсионни разтвори.

В заключение, убедено може се заключи, че в представения дисертационен труд са получени интересни приложни и теоретични резултати.

## **ЛИЧЕН ПРИНОС НА ДИСЕРТАНТА**

Нямам непосредствени впечатления от работата на дисертантката. Представените материали обаче убедително показват, че Нели Божкова успешно е овладяла както електрохимичното формиране, така и комплексното охарактеризиране на защитни цинкови композитни покрития с вградени полимерни частици. Определено считам, че г-жа Божкова е ерудиран изследовател с много добри познания в областта на цинковите покрития върху нисокоевглеродни стомани. С представения дисертационен труд тя показва, че е способна успешно да поставя и решава задачи в тази важна и приложна област на материалознанието.

## **КРИТИЧНИ БЕЛЕЖКИ И ПРЕПОРЪКИ ЗА БЪДЕЩИ ИЗСЛЕДВАНИЯ**

Към рецензирания труд по същество нямам забележки. Бих искал, обаче да отбележа че:

1. В дисертационния труд е отбелязано, че дебелините на покритията са в диапазона 8-10 микрона, но не е представена информация за методите по които са определяни.

2. Освен това считам, че от интерес е едно по-подробно изследване на разпределението на ПЧ в дълбочина на композитните покрития.

### **АВТОРЕФЕРАТ**

Авторефератът на дисертацията е направен съгласно изискванията, като напълно и вярно отразява получените в дисертацията резултати и нейните приноси. Дисертантката е представила всички необходими за защитата документи.

### **ЗАКЛЮЧЕНИЕ**

В заключение ще отбележа, че представеният дисертационен труд съдържа значими научни и научно-приложни приноси. Той представя ас. Нели Божкова като умел експериментатор и изграден учен със задълбочени познания в областта на защитните цинкови покрития. Включените в дисертацията изследвания и научните трудове върху които е изградена дисертацията напълно отговарят на Правилника за придобиване на научни степени и заемане на академични длъжности в ИФХ, БАН.

Всичко това ми дава основание с убеденост и удоволствие да препоръчам на членовете на уважаемото Научно жури да гласуват за **присъждането на образователната и научна степен „доктор” на ас. Нели Димитрова Божкова по професионално направление 4.2 Химически науки, Електрохимия (вкл. химични източници на ток).**

29.06.2017

Подпис: