

А В Т О Р С К А С П Р А В К А
на научните приноси във всички трудове
на гл. ас. д-р Нели Димитрова Божкова

Досегашната ми дейност в ИФХ-БАН обхваща научни и научно-приложни изследвания в следните области:

Област 1 – Подобряване на корозионната устойчивост и защитната способност на нисковъглеродна стомана с помощта на електроотложени галванични и/или композитни (хибридни) покрития; инхибитори на корозия; конверсионни пасивни филми.

Основни научни подобласти са:

1.1. Цинкови и цинкови сплавни галванични и композитни (хибридни) покрития с вградени полимерни наночастици (стабилизирани полимерни мицели), включително многослойни системи на тяхна основа;

1.2. Цинкови композитни (хибридни) покрития, съдържащи наноконтейнери с инхибитор на корозия;

1.3. Композитни (хибридни) покрития с вградени различни видове неорганични или органични частици – ZnO, SiO₂, PANI, въглеродни сфери, въглеродни нанотръбички;

1.4. Инхибитори на корозия;

1.5. Конверсионни повърхностни пасивни филми.

Област 2 – Получаване и корозионно охарактеризиране на защитни системи на базата на зол-гел покрития.

Област 3 - Други статии.

До момента съм съавтор на общо 41 научни труда, касаещи горните тематични области. Тези статии са публикувани предимно в чуждестранни списания, повечето от които с IF или SJR, а също така в пълен текст в сборници доклади на симпозиуми, конгреси и конференции с българско и международно участие.

Също така имам излезли от печат четири статии със съавтори под формата на глави от книги и един патент, също със съавтори, по горната тематика.

До момента съм установила 80 цитата на мои публикации от български и чуждестранни автори, от които 58 са върху трудове, които не са включени в моята дисертация. Всички излезли досега публикации корелират с един от основните тематични приоритети на ИФХ-БАН, отнасящи се до авангардни материали и технологии на базата на електрохимично получени метални, сплавни и модифицирани полимерни покрития със защитни, декоративни и електрокаталитични свойства.

Основните приноси съгласно гореизброените тематични области на научен интерес и проведените от мен изследвания могат да бъдат резюмирани по групи както следва:

Област 1 - Подобряване на корозионната устойчивост и защитната способност на нисковъглеродна стомана с помощта на електроотложени галванични и/или композитни (хибридни) покрития; инхибиторни композиции; конверсионни пасивни филми.

Област 1, 1.1. Цинкови и цинкови сплавни галванични и композитни (хибридни) покрития с вградени полимерни наночастици (стабилизирани полимерни мицели), включително многослойни системи на тяхна основа

Цинкови и цинкови сплавни галванични покрития

Установени и оптимизирани са условията на електроотлагане (състав на електролита, рН, плътност на тока, температура) на цинково покритие от слабо кисел електролит, както и някои двойни сплави на този метал – Zn-Mn [12, 14, 20] и Zn-Co [20, 32, 34, 38, 39, 41]. Корозионното поведение на тези покрития (включително многослойни системи на тяхна основа [31]) е изследвано в моделна среда на 5% NaCl с различни методи: поляризационно съпротивление (R_p), потенциодинамични поляризационни криви (PDP), електрохимичен импеданс (EIS) и други с оглед да бъде определена ефективността им по отношение на класическото цинково покритие.

Експериментите потвърдиха по-добрата корозионна устойчивост на двата вида сплави в сравнение с чистия цинк в тази среда, като резултатите бяха обяснени с появата на корозионен продукт с ниско произведение на разтворимост ($10^{-14.2}$) [12, 20, 28, 34]. Последният е установен с помощта на рентгеноструктурен анализ (XRD) [17, 23, 34] и рентгенова фотоелектронна спектроскопия (XPS) [28]. Това е съединението цинков хидроксихлорид (ЦХХ), което притежава т.н. „барьерни свойства“ и подобрява корозионната устойчивост, затруднявайки проникването на разрушаващия процес в дълбочина. Защитното действие на сплавния компонент (Mn или Co) най-общо е свързано с локално повишаване на рН на средата, което благоприятства появата на корозионния продукт с ниско произведение на разтворимост.

Сплавното покритие Zn-Co е блестящо и с много добър декоративен вид, както и с по-добри корозионни характеристики от цинка при ниско съдържание на легиращия компонент - в рамките на 1-3 тегловни процента. При сплавта Zn-Mn, която също демонстрира повишена корозионна устойчивост в сравнение с цинка в моделен разтвор на 5% NaCl, легиращият компонент е по-голямо количество (около 11 т.%), като покритието е матово. И двата вида сплави са получени от стабилни електролити. Реализирани са и различни видове многослойни системи с добра корозионна устойчивост в същата моделна среда. В тях като подслоя се използва сплавта Zn-Mn(11 т.%) поради не особено добрия си декоративен вид. Като финален (завършващ) слой се използва или блестящо цинково покритие или сплав Zn-Co(1-3 т.%) с много добър вид. Системите могат да се обработват в конверсионни състави, т.е. да бъдат съответно с или без допълнителен повърхностен филм [14, 19, 25, 29, 31].

Въз основа на получените резултати бяха разработени цинкови и цинкови сплавни композитни (хибридни) покрития и системи с вградени полимерни наночастици (стабилизиращи полимерни мицели - СПМ). Изследванията бяха реализирани както следва:

Цинкови композитни (хибридни) покрития

Установени бяха електрохимичните условия на отлагане на композитни цинкови покрития с четири различни вида полимерни частици [17, 20, 23, 25, 28, 34, 36, 38, 39, 40, 41]. Използваните полимерни частици (ПЧ) са получени от дву- или триблокови съполимери и са от типа „ядро-обвивка“. Ядрото е хидрофобно е на базата на полипропилен оксид (РРО) или полистирен (PS), а обвивката е хидрофилна и е от полиетилен оксид (РЕО) или полихидроксиметакрилат (РНЕМА). Установено бе, че важна роля играе предварителната стабилизация на частиците. Тя позволява да бъдат стабилизиращи ядрото, обвивката или и двете

части. Процесът на стабилизация бе осъществяван с ултравиолетова обработка или атомно-трансферна радикалова полимеризация в присъствието на различни реагенти (например макро-или фотоинициатори). Големината и формата на вгражданите в цинковата матрица частици бе определяна с Трансмисионен електронен микроскоп (ТЕМ), а външния вид на получаваните покрития - с помощта на сканираща електронна микроскопия (SEM) [20, 23, 25, 28, 34, 36, 38].

Композитните цинкови покрития се отлагат от същите електролити като галваничните, но с добавка на определени количества ПЧ, като концентрацията на последните е особено важна с оглед получаване на оптимална корозионна устойчивост и защитна способност [17, 20, 25, 31]. Изследвано бе влиянието на ПЧ върху катодните и анодни процеси на отлагане и разтваряне с помощта на циклична волтаперометрия. Установено бе, че при цинка наличието на ПЧ не води до деполяризация или свръхполяризация, но катодният (и аналогично анодният) процеси са по-интензивни [17, 20].

Корозионната устойчивост на композитните цинкови покрития бе изследвана с помощта на методите поляризационно съпротивление (R_p), потенциодинамични поляризационни криви (PDP), електрохимичен импеданс (EIS), сканираща вибрационно-електродна техника (SVET), атомно-силова микроскопия (AFM). Изследванията с външна анодна поляризация в моделен разтвор на 5% NaCl показаха, че най-силно влияние ПЧ оказват върху хода на анодната крива при обикновения цинк, където се появява т.н. „псевдо-пасивна зона”, която по принцип не се наблюдава за цинка в тази среда [23, 34]. Измерванията по методите на R_p и EIS също така като цяло потвърдиха повишените защитни параметри на композитните покрития в сравнение с обикновените цинкови [17, 20, 25, 28]. Съществено значение оказва концентрацията на частиците, като с нейното нарастване защитните показатели в моделната среда леко се влошават. С помощта на метода SVET бе изследвана появата и развитието на корозионните процеси върху повърхността на образците, както и разпределението на катодните и анодни токове. Установено бе, че локалните корозионните процеси първоначално са по-интензивни върху повърхността на композитните покрития, но след известен (не особено дълъг) период тенденцията се обръща и върху последните започва затихване на интензивността на процеса, като поразените зони върху повърхността частично се разширяват, но не се развиват в дълбочина. Причината за това е появата на смесен филм съдържащ ЦХХ и полимерни частици. Последните са устойчиви в тази среда и присъствието им във филма допринася за трансформацията на локалната корозия в обща, за разлика от ситуацията при галваничния цинк,

където продължава да се развива локална корозия [23, 25, 28, 29, 36]. Наличието на този смесен филм бе потвърдено с помощта и на методите XRD и XPS [17, 20, 23, 28, 29, 34], както и AFM [36].

Цинкови сплавни композитни (хибридни) покрития

Тези покрития се получават по аналогичен начин както цинкови – използват се електролитите за галваничните сплави с добавка на определено количество частици при идентични условия на електроотлагане. Установено е влиянието на полимерните включения върху корозионната устойчивост на сплавите Zn-Co(1-3 т.%) и Zn-Mn(11т.%) [20, 31, 34, 38] с помощта на същите методи както при цинка. При сплавта Zn-Co не бяха констатирани особени изменения в хода на анодните криви за нейния композитен вариант. Изследванията с CVA показаха известна деполяризация в катодната зона и по-интензивни анодни процеси в сравнение с обикновените галванични сплави [20]. За разлика от случая с композитното цинково покритие обаче, наличието на ПЧ в сплавта влошава донякъде защитните показатели в тази среда [34]. Този резултат се дължи на различната структура и морфология на сплавта, където в металната матрица възникват допълнителни вътрешни напрежения и известна промяна в текстурата, водещи до по-бързото отделяне (отлепване) на някои зони от покритието [34].

При сплавта Zn-Mn(11т.%) обаче наличието на ПЧ подобрява корозионните показатели в тази среда [20], като резултатите бяха потвърдени и от измерване на поляризационното съпротивление на пробите за продължителен времеви период. При тази сплав се наблюдава и по-ранна склонност към пасивирането и в присъствие на ПЧ в условията на външна анодна поляризация [20]. Изследванията с CVA показаха, че се наблюдава появата на свръх-поляризация в присъствие на ПЧ, но за разлика от Zn и сплавта Zn-Co тук анодните процеси са по-слабо изразени в сравнение с галваничната сплав без наличие на ПЧ в електролита [20].

Област 1, т. 1.2. Цинкови композитни (хибридни) покрития, съдържащи наноконтейнери с инхибитор на корозия

Цинкови хибридни покрития, съдържащи полимерни наноконтейнери с ядро от хематит

Получени бяха и цинкови композитни покрития, съдържащи вградени полимерни наноконтейнери с инхибитор бензотриазол [18]. Използвано бе ядро от алфа-хематит, което последователно бе обвито с два полимерни слоя по метода “layer-by-layer”. Първият слой бе от

полиакрилова киселина (PAA) и бе отрицателно зареден, а вторият бе от полидиметил-диалиламониев хлорид (PDADMAC) с положителен заряд. Между двата слоя бе включено определено количество от инхибитора. Тъй като полимерната обвивка е чувствителна към промяната на стойността на рН, тя се разкъсва при намаляването на този параметър. Поради това при развитие на корозионния процес в даден момент инхибиторът се освобождава от полимерната обвивка и започва да забавя скоростта на корозия в зоната около наноконтейнерите (НК). Получените резултати по методите PDP, Rp и EIS потвърдиха тези очаквания. С помощта на циклична волтаперометрия бе изследвано влиянието на НК върху катодните и анодни процеси. Установено бе, че наличието им силно деполяризира катодния процес и увеличава скоростта в анодната част. Потенциодинамичните изследвания показаха, че композитното цинково покритие се отличава с по-нисък корозионен ток в моделна среда на 5% NaCl в условията на външна анодна поляризация [18].

Цинкови хибридни покрития, съдържащи полимерни наноконтейнери с ядро от каолинит

В друго изследване са разгледани възможностите за получаване на НК с ядро от каолинит [13, 16] и инхибитор бензотриазол. Целта бе да бъде повишена корозионната устойчивост и защитна способност на покритието, тъй като е известно, че каолинитът има добре изразени бариерни свойства, които се очаква да възпрепятстват проникването на корозионните агенти в дълбочина. Приложена е същата техника за полимерно капсулиране както при хематита. С помощта на CVA метода е установено влиянието на НК върху катодните процеси на отлагане и анодните – на разтваряне. Установено бе, че в присъствие на НК катодният процес протича със свръхнапрежение в сравнение както по отношение на чистия цинк, така и по отношение на композитното покритие с вградени НК с хематитно ядро [13,16]. Получените резултати по методите PDP, Rp и EIS потвърдиха, че в моделна среда на 5% NaCl композитното покритие притежава по-добри корозионни показатели - по-дълга анодна крива в условията на външна анодна поляризация, по-високо поляризационно съпротивление в края на 30-дневен изпитвателен период и повишени импедансни характеристики. Допълнителна яснота по отношение на защитната способност на това композитно покритие показаха изследванията с XRD и XPS методите, където бе установен състава на корозионните продукти, един от които е с добре изразени защитни свойства поради ниското си произведение на разтворимост – ЦХХ. Трябва да се добави още, че и тук (както и в случая с НК с ядра от хематит) се получава смесен

защитен филм от ЦХХ, остатъци от полимерната обвивка и зони, където инхибиторът се е разпространил. Всичко това допринася за увеличената корозионна устойчивост на този вид композитни покрития.

Цинкови хибридни покрития, съдържащи полимерни наноконтейнери с ядро от ZnO

Тези композитни покрития съдържат наноконтейнери с ядро от ZnO и инхибитор сафранин. Ядрата ZnO се обработват с полиетиленимин (PEI) с оглед допълнително стабилизиране на получената суспензия, а капсулирането на сафранина се реализира с помощта на техниката “layer-by-layer”, т.е. послойно. За целта се използват полиакрилова киселина (ПАА) и полиетиленимин (PEI). За разлика от предходните два случая тук първоначално се отлага тънък подслой от полимерно модифициран ZnO, последван от завършващ цинков слой. Целта бе да се получи система, в която подслоят да се нанесе непосредствено до защитаваната стоманена подложка от нисковъглеродна стомана с оглед да окаже бариерен ефект при проникването на хлорните йони в дълбочина. Корозионните изследвания потвърдиха подобрените защитни характеристики на покритието – по-дълга анодна крива при външна поляризация и по-висока стойност на поляризационното съпротивление в сравнение с обикновеното цинково покритие [5].

Област 1, т. 1.3. Композитни (хибридни) покрития с вградени различни видове неорганични и органични частици – ZnO, CuO, PANI, въглеродни сфери, въглеродни нанотръбички;

Цинкови хибридни покрития с вградени полимерно модифицирани частици от ZnO

Тези композитни покрития бяха приготвяни съгласно описанието по-горе, но в случая полимерно модифицираните частици ZnO бяха вградени директно в покритието без наличие на НК с инхибитор [5]. Приложени бяха същите методи за оценка и бе установено, че дори в отсъствие на инхибитор наличието на тези частици води до повишени антикорозионни показатели в сравнение с обикновеното цинково покритие, макар и не в степента, която се регистрира при наличието на НК с инхибитор.

Цинкови хибридни покрития с вградени полимерно модифицирани частици от CuO

Тези покрития бяха разработени с оглед евентуалното им комбинирано приложение срещу локална корозия и биокорозия предвид доказаните бактерицидни свойства на CuO. Беше приложена същата полимерна модификация с помощта на полиетиленимин (PEI) както при

частиците ZnO и НК с полимерно модифициран ZnO. Изследванията са още в начален стадий, но получените на този етап резултати са обнадеждаващи и проучванията ще продължат.

Цинкови хибридни покрития с вградени частици PANI

Получени са хибридни покрития на цинкова основа с вградени PANI-частици в металната матрица в едноетапен процес чрез електроотлагане върху подложки от нисковъглеродна стомана [11, 15]. Целта е директно да се използват инхибиторните свойства на полианилина (PANI) за подобрена защита срещу корозия в среда, съдържаща хлорни йони (5% разтвор на NaCl). Известно е, че полианилинът (PANI) е инхибитор на корозията, който засяга катодните и анодните процеси. Силната му адсорбция върху метални повърхности се дължи главно на наличието на делокализирани π -електрони в PANI-макромолекулите [11]. PANI-частиците (в концентрация от 0,025 g/l) се добавят към изходния цинков електролит в диспергирана форма. Това се получава чрез окислителна полимеризация в присъствието на стабилизатори - поливинилпиролон (PVP) или колоиден SiO₂. Установено е, че по-добри резултати (стабилна дисперсия и по-добър декоративен вид на покритията) се получават във втория случай [11].

Проведените изследвания с CVA показаха, че наличието на PANI-частиците определено повлиява катодните и анодни процеси. В катодната зона се наблюдава силна деполяризация с около 100 mV в сравнение със същия процес на отлагане на обикновеното цинково покритие, но при по-ниска стойност на тока. В анодната област се регистрира по-забавен процес в сравнение с този на цинка. Корозионните изследвания потвърдиха благоприятното влияние на тези частици върху защитната способност на тези покрития – по-високи стойности на Rp след 50 дни престой в среда на 5% NaCl и по-нисък корозионен ток и по-дълга анодна крива при външна поляризация. С помощта на методите XRD и XPS се установен състава на нововъзникналия смесен слой от корозионни продукти, където основен компонент е ЦХХ, но също са налични и частиците PANI, които оказват инхибиращо действие върху развитието на корозионните процеси [11].

Освен по гореописания начин тези частици бяха подложени и на допълнителни полимерни модификации посредством използване на амфифилен триблоков съполимер Pluronic F127 [10], както и с полиетиленимин (PEI) - [4]. И в двата случая се установи, че наличието на частици PANI облекчава катодния процес на отлагане на покритието, най-вероятно поради по-големия си размер и заемане на по-голяма площ върху подложката. И тук проведените

експерименти потвърдиха повишените защитни характеристики на композитните покрития в сравнение с обикновеното цинково – по-дълги анодни поляризационни криви, по-висока стойност на R_p за период от 45 дни престой в моделната корозионна среда на 5% NaCl, по-висок импеданс (по-голяма стойност на R_p по оста X).

Цинкови хибридни покрития с вградени полимерно модифицирани въглеродни сфери

Описан е един възможен начин за приготвяне на стабилна водна суспензия на частици от въглеродни сфери с положителен заряд с цел едновременно електроотлагане с цинк върху подложка от нисковъглеродна стомана [9]. За да се стабилизира суспензията срещу агрегиране, върху повърхността на сферични въглеродни частици се адсорбира три-блоков амфифилен съполимер Pluronic F127, който съдържа полиетиленоксидни (PEO) блокове като хидрофилни сегменти и полипропиленоксидни (PPO) блокове като хидрофобна част. С помощта на сканираща електронна микроскопия визуално е потвърдена стабилността на получената суспензия. Частиците бяха вградени в цинковото покритие чрез съвместно електроотлагане. Влиянието на въглеродните сфери върху катодните и анодните процеси бяха оценени с циклични волтаперометрични изследвания. Електрохимичните изследвания са проведени в моделна корозионна среда (5% разтвор на NaCl с pH 6.7) посредством методите PDP, R_p и EIS и бе потвърдена по-високата защитна способност на хибридното покритие в сравнение с тази на обикновения цинк [9].

Никелови композитни покрития с вградени въглеродни нанотръбички

Получени са електрохимично блестящи и полублестящи никелови композитни покрития, които се отличават с добри физико-механични свойства, декоративен външен вид и повишена корозионна устойчивост в два моделни корозионни среди – 0,5M Na₂SO₄ и 0,5M H₃BO₃ [26]. Използван е стабилен електролит, в чиито състав са добавени многостенни въглеродни нанотръбички (Multiwall Carbon Nanotubes). Анализирани са защитните свойства и декоративният вид на тези слоеве в зависимост от концентрацията, разпределението и вида на използваните MWCNT. Тяхното влияние върху катодното и анодното поведение е изследвано с помощта на циклична волтаметрия (CVA), а морфологията на повърхността – с помощта на SEM. Изследванията показват, че тези покрития имат повишена корозионна устойчивост и защитна способност в тази моделна среда при външна поляризация. Тези характерни параметри се влошават, когато към електролитите за получаване се включат някои добавки като захарин или бутиндиол, най-вероятно в резултат на присъстващата сяра. Независимо от това, тези

видове покрития могат да се използват не само като отделни защитни слоеве, но и като подслои в многослойни системи.

В друго изследване [35] е показана възможността да се получат със специална апаратура два вида никелови нанокмпозитни покрития с вградени въглеродни наносфери и с частици TiO_2 . Получените материали са характеризирани по отношение на техните фотокаталитични свойства за евентуално практическо приложение.

Област 1, т. 1.4. Инхибитори на корозия

Синтезирани са азот-съдържащи хетероциклични ди-катионни съединения с антиоксидантни свойства, които са охарактеризирани чрез ЯМР спектроскопия. Тяхното инхибиторно действие срещу корозия за защита на стомана и поцинкована стомана е изследвано чрез електрохимични поляризационни методи за оценка на потенциалната годност тези съединения да бъдат включени като инхибитор в хибридни цинкови галванични покрития [8]. Това проучване установи, че съединенията имат добре изразено защитно действие срещу корозия в моделна среда на 5% NaCl – по-нисък корозионен ток и по-високо поляризационно съпротивление в продължение на 70 дни – което ги прави подходящи за тази бъдеща цел.

Област 1, т. 1.5. Конверсионни повърхностни пасивни филми

В моделна среда на свободно аериран разтвор на 5% NaCl е оценявана защитната способност на различни видове хроматни пасивиращи филми (на база конверсионни разтвори, съдържащи съединения на Cr^{3+}) върху покрития от галваничен и композитен цинк [19, 25, 29, 30]. Използвани бяха състави на база соли на тривалентния хром с калиев [14, 19] или амониев оксалат [21], с които са третираны както обикновен цинк, така и на някои негови сплави като Zn-Co. Използвани са и безхромни варианти на конверсионни състави, които обаче не показват добри защитни характеристики [21]. Получени са конверсионни филми с различен цвят – прозрачен, сиво-черен и светлозелен. Последният филм демонстрира най-добри защитни характеристики при изпитания в Камера „Солена мъгла“ – бал 10 в продължение на 22 цикъла [19]. В някои от случаите обаче определени конверсионни филми не водят до подобряване на защитните показатели при композитния цинк вероятно поради факта, че по времето на престой в конверсионния разтвор е настъпило по-ускорено разтваряне на метала и вследствие на това допълнително „изпадане“ на част от включените в покритието полимерни частици [25, 29].

Изследванията потвърждават възможността за получаване на Cr^{3+} -съдържащи и безхромни филми върху цинк и сплав Zn-Co с ниско съдържание на кобалт. За охарактеризиране на тези покрития и филми са използвани утвърдени и стандартизирани методи за изпитване – PDP, Rp, EIS, сканиращо-вибрационна електродна техника (SVET), Камера „Солена мъгла“ (NSS) [19, 21, 25, 27, 29, 30, 32]. Повърхностната морфология е определяна с помощта на SEM. Корозионната устойчивост на филмите е изследвана в моделни среди на 3% и на 5% NaCl. Методите XPS и XRD показват някои новопоявили се съединения, които образуват смесен слой и запълват порите на филма в определена степен, като допълнително възпрепятстват проникването на корозионната среда. Всички те играят ролята на бариерни слоеве и инхибират корозията на цинка [21].

Конверсионни филми са получени също така и върху сплавни цинкови покрития [12, 27, 32]. Получените резултати показват подобрене на защитните показатели при хром-съдържащите филми за разлика от безхромните такива.

Област 2 - Получаване и корозионно охарактеризиране на защитни системи на базата на зол-гел покрития

Постигната е повишена корозионна устойчивост на нисковъглеродна стомана чрез многослойни екологосъобразни системи с бариерни свойства на основата на зол-гел покрития от ZrO_2 (горен, повърхностен слой) и TiO_2 (подслой). Разтворът на циркониевия прекурсор се запазва постоянен, докато разтворът на TiO_2 е модифициран с два различни типа полимери, добавяни поотделно към него. Анализирани са фазовият състав (с помощта на методите XRD, EDX и XPS), морфологията на повърхността (посредством SEM и AFM) и защитната способност срещу корозия (с PDP) в моделен разтвор на 5% NaCl. Оценена е степента на хидрофобност чрез измерване на контактния ъгъл. Двата вида полимерни модификации демонстрират повишени защитни свойства върху корозионната устойчивост на покритията при условия на външна поляризация в сравнение с немодифицирания титанов слой. В допълнение, аморфната структура на циркониевия слой и относително плътната му и хидрофобна повърхност също подобряват антикорозионните характеристики на системата в тази среда [3]. Подобни изследвания са проведени и за многослойни системи от същите изходни компоненти, където се осъществени два различни варианта: първата система се състои от три подслоя и повърхностен слой от ZrO_2 , а втората – от един подслой TiO_2 и три последователни слоя от ZrO_2 [6].

Охарактеризирането на системите и приложените методи са идентични. Системите са аморфни и плътни, като демонстрират повишена корозионна устойчивост в сравнение с нисковъглеродната стомана в моделна среда с хлорни йони.

В друго изследване са получени плътни, силно текстурирани, хидрофобни покрития от ZrO_2-TiO_2 (1:1) с аморфна структура, съответно с помощта на органичен или неорганичен циркониев прекурсор [2]. Изследвана е тяхната защитна способност в избрана моделна корозионна среда на 5% NaCl. Покритията показват добра корозионна устойчивост, което е демонстрирано както чрез тегловния метод, така и с помощта на потенциодинамични поляризационни криви. Образците са охарактеризирани посредством методите XRD, XPS [7], AFM, инфрачервена спектроскопия (IRS), SEM, диференциален термичен анализ (DTA-TG), измерване на контактния ъгъл. Установено е, че степента на влияние на някои фактори, като температурата на термообработка (ТТ) и видът на циркониевия прекурсор е различна. Потенциодинамичните криви на образци, термично третирани при 400°C, демонстрират по-добре изразен ефект на циркониевия прекурсор в сравнение с ТТ, тъй като прилагането на органична циркониева сол влошава зоните на анодна пасивация. Обратно на това, покритията, получени от органичните и от неорганични циркониеви прекурсори, показват сходна корозионна устойчивост, т.е. влиянието на прекурсора е минимизирано. Вероятно влиянието на някои комплексни структурни и повърхностни фактори като например аморфната структура, гладкостта на повърхността и нейната хидрофобност, както и химичният състав (ниско съдържание на хидроксилни групи) допринасят за подобрените антикорозионни свойства на тези покрития [2].

Повишена корозионна устойчивост на нисковъглеродна стомана е постигната чрез новоразработено хибридно многослойно покритие, съставено от цинков подслоя (1 микрон), среден слой от хитозан (CS) и зол-гел покритие от ZrO_2 като завършващ слой. Средният хитозанов слой се получава чрез потапяне на поцинкованата стомана в 3% воден разтвор на винена киселина. Получени и изследвани са две системи с хитозанов слой – първата е оставена да съхне на стайна температура в продължение на 2 седмици, а другата е изсушавана при 100 °C в продължение на един час. След отлагането на CS образците се потапят в разтвор на изопропанолов зол на циркониев бутаоксид, съдържащ малки количества полиетилен гликол (PEG400). Процесите на потапяне и сушене са повторени три пъти, след което системата е термообработена при 180 °C. Получени два вида образци за изпитване - такива, чиито среден

слой хитозан е изсушен при стайна температура и такива, където CS е третиран при 100 °C. Пробите са охарактеризирани с помощта на DTA-TG, XRD, XPS и AFM. Хидрофобността на покритията е оценена чрез измерване на контактния ъгъл. Използвани са два електрохимични теста - PDP и EIS - за определяне на корозионната устойчивост и защитната способност на покритията в 5% NaCl. Получените резултати показваха, че системите тип „сандвич“ защитават надеждно стоманената подложка в тази корозионна среда. Новополучените хибридни многослойни системи с междинен слой от CS имат плътна структура и хидрофобен характер. Те демонстрират положителни ефекти върху защитната способност в условията на външна поляризация, независимо от различните характеристики като морфология, размери на зърната, грапавост и ъгъл на контакт [1].

Област 3 - Други статии

Корозионен мониторинг

Проведени са изследвания и корозионен мониторинг на аустенитни (18Cr10NiTi) и нисковъглеродни (38GN2MFA) стомани, използвани за направа на някои от конструкциите в АЕЦ „Козлодуй“ в моделни среди, съдържащи най-често срещаните в топлообменниците на централата корозионни агенти. Установено е благоприятното влияние на моноетаноламина като смесен инхибитор. Осъществени са потенциодинамични изследвания в условия, близки до водохимичния режим, използван в централата. Направен е Мъосбауеров и XPS анализ на корозионни продукти, снети от вътрешната повърхност на топлообменниците [22, 33, 37]. Установено е, че те съдържат основно магнетит и малко хематит, което е благоприятно от корозионна гледна точка. Конструиран е електрод за имитация на корозионни процеси в пукнатини (чиито размер може да бъде променян при необходимост) и са осъществени предварителни изследвания [22].

Синтез и моделиране на размера на наночастици

Съвместно с колеги от Техническия университет в град Тбилиси, Грузия, е създадена апаратура и методика за получаване на метални и оксидни наночастици, както и за регулиране на размера им с помощта на въртящ се електрод (катод) в двуслойна вана от несмесващи се водни и органични разтворители. Съоръжението осигурява възможност за контрол над различни параметри, включително на зараждането и растежа на получаваните наночастици, в зависимост от времето на престой в средата и скоростта на въртене на катода [24].

Бъдещите изследвания на моята научна дейност ще бъдат насочени към търсене на начини за подобряване корозионната устойчивост и защитна способност на нисковъглеродни стомани и могат да се систематизират в няколко направления:

- Намиране на подходящи състави за пасивни защитни филми, щадящи околната среда;
- Подбор на частици с различни функционални свойства за получаване на композитни (хибридни) покрития;
- Екологосъобразни инхибитори за третиране на корозионни среди или включването им в защитно покритие върху стоманата;
- Разработване на тънки зол-гел покрития.