

РЕЦЕНЗИЯ

На дисертационния труд на Десислава Николова Гергова, докторант при Института по физикохимия "Акад. Р. Каишев", БАН на тема „*Корозионно-защитно поведение на електрохимично отложени тънки цериево-оксидни слоеве върху неръждаема стомана ОС404*”, представен за получаване на образователната и научна степен „доктор” по специалност 01.05.14 „Електрохимия” (вкл. Химически източници на ток).

Рецензент: проф. дхн Асен Ангелов Гиргинов

1. Общи положения и кратки биографични данни за кандидата

Биографични данни

Десислава Гергова е родена на 15.01.1971 г. в гр. София. Придобила е две магистърски квалификации в ХТМУ, София: магистър по Технология на материалите и материалознание, със специализация „Електрохимия и защита от корозия” и магистър по Индустриален и фирмен мениджмънт. От 1999 година до сега работи в секция „Електрохимично получени материали и корозионни процеси” към Института по Физикохимия, БАН. В момента Десислава Гергова заема академичната длъжност главен асистент.

Като докторант при ИФХ, БАН г-жа Десислава Гергова е представила всички необходими документи по процедурата за присъждане на образователната и научна степен „доктор”.

2. Описание на представените материали

Тематика на дисертационния труд

Изследванията представени в дисертационният труд на Десислава Гергова са посветени на корозионно-защитното поведение на електрохимично отложени тънки цериево-оксидни слоеве върху неръждаема стомана ОС404.

Известно е, че транспортът е сред основните източници на газообразни замърсители в резултат на големият обем вредни емисии. При разработването на каталитичните конвертори, една от основните задачи е подбора на подходящ каталитичен носител. Една от причините за деактивирането на каталитичната система е промяната на корозионната устойчивост на металния субстрат. В голяма степен тя се дължи на високите работни температури и агресивните среди. Присъствието на NO_x , SO_x и H_2O в отпадните газове воят до образуването на HNO_3 и H_2SO_4 . Формирането на корозионни продукти също е причина за понижаване на ефективността на конвертора.

В съвременните конвертори на вредни газове, често се използва неръждаема стомана, с отложени тънки слоеве от цериев диоксид (CeO_2) и дицериев триоксид (Ce_2O_3). Тези слоеве са носители на каталитично активния слой от благороден метал. Приложението на тези слоеве се основава на способността на цериевия оксид да съхранява O_2 което дава възможност да се достигне оптимална конверсия на отпадните газове. Ето защо, от първостепенна важност е да се изучи и установи ролята на отложените върху стоманата слоеве от цериеви оксиди които, освен че

притежават собствено каталитично действие, повишават и корозионната устойчивост на стоманите.

Дисертационният труд на г-жа Гергова се отнася до един важен раздел на електрохимията свързан формирането на функционални цериево-оксидни слоеве върху неръждаема стомана. Изучаването на механизма на тяхното формиране, структура, химичен и фазов състав, свойства има съществено значение за изясняването на корозионните процеси в системата стомана/цериеви оксиди. В този смисъл, проведените изследвания са важни и актуални и представляват безспорен интерес от фундаментална и приложна гледна точка.

Обща характеристика на дисертационния труд

Дисертационният труд на гл.ас. Гергова е написан на 131 страници, съдържа 57 фигури, 17 таблици като цитирани са 143 литературни източници. Дисертацията се състои от осем глави, включващи въведение, литературен обзор, цели и задачи на изследванията, експериментални методи, експериментални резултати, изводи, заключение и основни приноси. След краткото въведение (глава I), в дисертацията е представен обстоен литературен обзор (глава II) в който е представено съвременното приложение на неръждаемите стомани като конструктивен материал при изработката на каталитични конвертори. Представени са приложенията на цериево-оксидните филми в катализаторите и методите за тяхното получаване. На основа на изводите от литературния обзор са дефинирани целите и задачите на дисертационния труд. В глава III е описана експерименталната техника (електроди, електролити, апаратура, методи на изследване) и експерименталните процедури. В глава IV са изложени получените резултати, техния анализ и тълкуване. В заключението (глава V) са обобщени основните резултати от проведените изследвания. В края на дисертацията са представени основните приноси (глава VI), както и цитираната литература (глава VII).

Като цяло, дисертационният труд е много добре оформен, написан е логично на добър и ясен научен език, което в пълна степен улеснява читателя.

Научни публикации и доклади, върху които е изградена дисертацията

Дисертационният труд на г-жа Гергова се основава на 7 публикации отпечатани в специализирани международни научни списания. Две от които са в *Surface and Coating Technology*, по една в *Corrosion Science*, *Electrochimica Acta*, *Bulg. Chem. Comm.*, *The Open Chemical Physics Journal* и издание на *NATO: Science for Peace and Security Series-B: Physics and Biophysics*.

Част от резултатите представени в дисертационния труд са били докладвани на международни и национални научни форуми:

“Nanostructured Materials in Electroplating” (2006) Сандански; „Europacat VIII” (2007) Финландия; „Nanoscale phenomena and structures” (2008) София; „Europacat IX” (2009) Испания; „NATO advanced study institute”, Nanotechnological basis for advanced sensors (2010) Созопол; „IV Пролетен семинар на младите учени и докторанти от БАН” - Интердисциплинарна химия (2011) София.

Осведоменост на дисертанта

Проведените в дисертационния труд изследвания са планирани на основата на обстоен и задълбочен литературен обзор. В него са систематизирани известните в литературата данни за приложението на неръждаемите стомани като конструктивен материал при изработката на каталитични конвертори. Предвид задачите на дисертационния труд основно внимание е обърнато на покритията от цериеви оксиди върху неръждаемите стомани. Задълбочено е коментирана тяхната роля при изработката на хетерогенни каталитични системи. Систематизирани са методите за получаване на цериево-оксидни филми.

Представеният литературен обзор ясно показва, че докторантката е запозната много добре със съвременното състояние на проблема. На основа на този обзор строго са ограничени и ясно мотивирани задачите на дисертацията: подбор на електрохимичен метод за катодно формиране на тънки филми от цериеви оксиди. Изследване влиянието на редица фактори (приложен потенциал, корозионна среда, термообработка) върху корозионно защитното поведение на тези тънки оксидни покрития. Предлагане на вероятен механизъм за защитното действие на формираните върху стоманата цериево-оксидни слоеве в две различни (окислителна и неокислителна) корозионни среди.

Експериментална методика и достоверност на резултатите

Изключително впечатление прави, че при проведените изследвания са използвани многобройни експериментални методи и съвременна апаратура. Корозионните процеси в системата $\text{Ce}_2\text{O}_3\text{-CeO}_2$ /стомана е изучено с класически електрохимични методи (потенциодинамични поляризационни изследвания, хронопотенциометрия). Повърхностните слоеве върху образците са изследвани чрез съвременни физични методи като рентгенова фотоелектронна спектроскопия (XPS), атомен емисионен спектрален анализ с индуктивно свързана плазма (ICP-AES), рентгенофазов анализ (XRD), сканираща електронна микроскопия (SEM), атомно силова спектроскопия (AFM). Използването на тези методи е гаранция за достоверността на получените резултати.

Последователност в провеждане на изследванията

При детайлното запознаване с дисертационния труд ясно се вижда логичната последователност на провеждане на изследванията и представяне на резултатите. Тази последователност може да се представи накратко както следва:

- Разумен подбор на корозионна среда: окислителна (HNO_3) и неокислителна (H_2SO_4) среда и детайлно изясняване на корозионното поведение на стоманата OC404 (без цериевооксидно покритие) в тези среди, преди и след термообработка.
- Изследвания върху корозионното поведение на системата $\text{Ce}_2\text{O}_3\text{-CeO}_2$ /OC404 преди и след термообработка в двете моделни среди.
- Изучен е механизъмът на защитно действие на формираните върху стоманата тънки филми от цериеви оксиди с отчитане влиянието на тяхната повърхностна концентрация.
- Изследвано е корозионно-защитното отнасяне на системата $\text{CeO}_2\text{-Ce}_2\text{O}_3$ /стомана в условия на саморазтваряне. Оценено е инхибиторното действие на

цериевите йони върху корозионното поведение в сярно-кисела среда на стомана OC404.

3. Обща характеристика на научно-изследователската и научно-приложната дейност на кандидата

Основни резултати от проведените изследвания

1. Показано е, че термообработката на стомана OC404 променя съществено химичния и фазов състав на повърхностния нативен защитен филм. При тази обработка значително нараства съдържането на желязо и хром, като намалява това на алуминия. При това всички елементи преминават изцяло в оксидно състояние. Снетите поляризационни криви както в окислителна (HNO_3), така и в неокислителна (H_2SO_4) среда показват, че предварителната термообработка оказва влияние върху границите на пасивната и транспасивна области.

2. В азотно-кисели среди електроотложените цериеви оксиди повишават корозионната устойчивост на системата Ce_2O_3 - CeO_2 /стомана както без, така и след термообработка. От една страна, стоманата проявява склонност към пасивация поради окислителното действие на средата. От друга страна, цериевите оксиди повишават концентрацията на Cr в модифицирания повърхностен защитен филм. В резултат присъствието на цериево-оксидните слоеве и окислително действащият компонент на средата (NO_3^-) показват синергичен ефект по отношение на повишаване на корозионната устойчивост на стоманата.

3. В сярно-кисели среди термообработката на стоманата променя електрохимичните параметри на корозионното отнасяне. Стоманата губи склонността си към самопасивация и корозията протича в условия на активно разтваряне, като се наблюдават зони на локална и обща корозия. Стационарният корозионен потенциал има стойности характерни за корозията с водородна деполяризация.

4. Предложен е механизъм на защитното действие от цериевите оксидни филми в сярно-кисела среда, който се основава на моделирано повишаване на повърхностната концентрация на цериевите оксиди върху стоманата. Показано е, че най-вероятната причина за възстановяване и запазване на пасивното състояние на стоманените образци е катодната реакция на редукция на CeO_2 , която протича при потенциали, характерни за пасивното състояние на стоманата.

5. Установено е, че след продължителна експонация на образците в корозионната среда, повърхностната концентрация на цериевите оксиди съществено намалява. Този ефект е резултат на редукцията на CeO_2 до Ce_2O_3 , който е неустойчив и се разтваря в киселите среди. При това установяващите се стойности на стационарният корозионен потенциал остават по-положителни от потенциала на пълна пасивация на стоманата.

6. Изследването на присъствието на цериеви йони в сярно-кисели среди е показало, че те се проявяват като инхибитор с окислително действие. При нетермообработената стомана се наблюдава отместване на корозионния потенциал в положителна посока, при което се стабилизира пасивното й състояние. Проведената термообработка води до напукване на нативния повърхностен защитен оксиден филм и до нарушаване на пасивното състояние на стоманата. При тези условия стационарният корозионен потенциал е отместен в отрицателна

посока и корозионният процес. се лимитира от катодната реакция на отделяне на водород. И в този случай, обаче добавянето на цериеви йони отстранява корозионния потенциал на стоманата в положителна посока, при което се осъществява прехода ѝ от активно в пасивно състояние.

4. Основни научни и научно-приложни приноси

Анализът на получените резултати представени в дисертационния труд показва, че като цяло те са целенасочени и обхващат изследванията в областта на корозионното отнасяне на електрохимично формирани тънки филми от цериеви оксиди върху неръждаема стомана OC404. Основните приноси в дисертационния труд могат да бъдат обобщени като:

Приноси с фундаментален характер

1. Установено е, че в азотно-киселите среди цериево-оксидните слоеве върху стомана проявяват синергичен защитен ефект с окислително действащия компонент на средата (NO_3^-), в резултат на което се постига значително подобряване на корозионната устойчивост на стоманата.

2. Намерено е, че в сярно-кисели среди корозията на термообработената неръждаема стомана протича при потенциали, характерни за корозия с водородна деполяризация. Формираните върху стоманата цериево-оксидни слоеве действат като ефективен катод, като отстраняват корозионния потенциал на системата в положителна посока - от зоната на активно разтваряне в зоната на устойчива пасивност на стоманата. Този ефект е резултат на обогатяването на стоманената повърхност с хромови и алуминиеви оксиди / хидроксиди.

3. Предложен е механизъм на спрегнато протичащи анодни и катодни реакции на корозията в системата $\text{CeO}_2\text{-Ce}_2\text{O}_3$ /стомана в разтвори на сярна киселина. Според тези представи цериево-оксидните покрития заместват водородната деполяризираща реакция с катоден процес на редукция на CeO_2 до Ce_2O_3 . Протичането на катодната реакция (редукция на Ce^{4+} до Ce^{3+}) е съпроводена с понижаване на повърхностната концентрация на CeO_2 . Този процес е причина за възстановяване и запазване на пасивното състояние на термообработените стоманени образци.

4. Показано е, че разтварянето на Ce_2O_3 в корозионната среда и обогатяването ѝ с инхибиращите цериеви йони, има за резултат отстраняване на корозионния потенциал в положителна посока. Неговите стойности, респ. големината на корозионните токове, се доминират от редокspotенциалите и обменните токове за редоксреакциите на двойката $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$. Намерено е, че в присъствие на цериеви йони се модифицира състава на пасивния филм, което е свързано с промяна на съотношенията на оксидите на желязото, хрома и алуминия. В резултат се наблюдава подобряване на корозионната устойчивост на изследваната стомана.

Приноси с приложен характер

1. Категорично е доказано, че носещите слоеве от цериеви оксиди в кисели среди едновременно с ролята им на носители на катализатор, осигуряват добра

защита от корозионно разрушаване на каталитичните конвертори служещи за обезвреждане на вредни газови емисии.

2. Определените концентрации, при които цериевите йони със своето инхибиторно действие водят до стабилизиране на пасивното състояние на стоманата са от първостепенна важност за практическото приложение на този тип конверторни системи.

5. Отражение на научните публикации на кандидата в българската и чуждестранна литература.

Както беше вече отбелязано, дисертационният труд на г-жа Гергова се основава на публикации отпечатани в реномирани международни научни списания (*Corrosion Science, Electrochimica Acta, Surface and Coating Technology*). Без съмнение само този факт е оценка за актуалността и значимостта на проведените изследвания. Забелязаните цитати върху трудовете от дисертацията са 23, при това само от чуждестранни автори.

Прави впечатление, че общият брой на публикациите на Гергова са двадесет, повечето от които в специализирани международни списания с импакт фактор. Върху тях до момента са забелязани 56 цитата, също само от чуждестранни изследователи.

6. Критични бележки и препоръки към научните трудове на кандидата.

В един дисертационен труд не може да бъде даден отговор на всички въпроси. В този смисъл към рецензията на труда имам една забележка и една препоръка:

1. В дисертацията е посочено, че в присъствие на кислород се формира двуцериев триоксид, а в инертна (аргонова) атмосфера – цериев диоксид. Този факт не е подкрепен с никакви експериментални доказателства.

2. Интерес представлява да се изучи корозионното поведение на системата $\text{CeO}_2\text{-Ce}_2\text{O}_3$ /стомана и в някои по-сложни среди, които са по-близки до тези които реално съществуват в конверторите за дезактивиране на вредните газообразни емисии.

7. Лични впечатления на рецензента за кандидата.

Нямам лични впечатления от гл.ас. Десислава Гергова. Представените материали обаче напълно ме убеждават, че тя е много добър и ерудиран изследовател, с широки интереси и висока компетентност в областта на електрохимичните технологии. Дисертационният труд представя г-жа Гергова като изграден изследовател със задълбочени познания в областта на получаването, охарактеризирането и свойствата на функционалните покрития от електроотложени върху стомана цериеви оксиди. Десислава Гергова е овладяла и приложила отлично редица съвременни методи и има определена визия за по-нататъшната си изследователска работа. За нейното научно развитие важна роля е изиграла дългогодишната съвместна работа с проф. Димитър Стойчев (научен консултант), утвърден учен в изследваната област.

С дисертационния си труд Гергова показва, че е способна успешно да поставя и решава задачи в тази важна и приложна област на електрохимията.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Представените в дисертационния труд резултати по своя обем, качество и значимост на проведените изследвания напълно отговарят на изискванията на Правилника на ИФХ “Акад. Р.Каишев” към БАН за придобиване на научни степени. Авторефератът на дисертацията е направен съгласно изискванията, като вярно отразява получените в дисертационния труд резултати и неговите приноси.

Ето защо, си позволявам да препоръчам на Почитаемото научно жури да предложи на Научния съвет на ИФХ да присъди на **Десислава Николова Гергова** образователната и научна степен „доктор” по специалност 01.05.14 „Електрохимия” (вкл. Химически източници на ток).

София
14.06.2012г.

Рецензент: