

РЕЦЕНЗИЯ

върху дисертационен труд за придобиване на научната и образователна степен “доктор” по научната специалност 01.05.14 „Електрохимия (вкл. химически източници на тока)”

Научна организация: Институт по физикохимия „Акад. Р. Каишев” - БАН

Автор на дисертационния труд: инж. Десислава Николова Гергова, гл.асистент в секция „Електрохимично получени материали и корозионни процеси” при ИФХ - БАН

Тема на дисертационния труд: “Корозионно-защитно поведение на електрохимично отложени тънки цериево-оксидни слоеве върху неръждаема стомана ОС 404”

Рецензент: Райчо Георгиев Райчев, професор, дхн, инж. (ИЕЕС - БАН)

1. Кратки биографични данни за кандидата. Десислава Гергова е родена през 1971 г в гр. София. Завършила е висше образование по специалността „Технология на материалите и материалознание” с магистърска специализация по „Електрохимия и защита от корозия” в ХТМУ през 1998 г. Има и магистърска степен по специалността „Индустриален мениджмън” от същия Университет. От 1999 год. е на работа в ИФХ-БАН, където работи и понастоящем като главен асистент към секция „Електрохимично получени материали и корозионни процеси”. Нейната научна работа е главно в областта на електрохимично синтезиране на каталитични оксидни слоеве върху стомана и тяхното корозионно-електрохимично характеризирание. Съавтор е на 20 публикации в научни списания и в сборници на международни форуми, в т.ч. 15 публикации в международни списания. Тези публикации са получили вече положителна оценка - забелязани са общо 56 цитати от чуждестранни специалисти. Гл. ас. Гергова е участвала с доклади и постерни съобщения в общо 19 научни форуми у нас и чужбина.

2. Актуалност на проблема. Изясняването на условията за устойчива работа на каталитичните конвертори за намаляване на вредните емисии в отработените газове на двигателите с вътрешно горене е научно-техническа задача с огромно значение за автомобилния транспорт и екологията. В тази връзка, една съвременна тенденция е замаяната на класическия керамичен носител с метален конструктивен материал (неръждаема стомана) при изработката на каталитични конвертори, поради значителните предимства във функционалните свойства (механични характеристики, топлопроводност, специфично тегло). И докато някои недостатъци на металните носители като топлоустойчивост се преодоляват успешно с подбор на подходящо легирана (например с алуминий, силиций) хромова стомана, а специфичната повърхност се повишава с подходяща повърхностна химична или електрохимична обработка, то редица въпроси свързани с корозионната устойчивост на стоманения носител остават до голяма степен - неизяснени. При експлоатацията на каталитичните конвертори в условията на високотемпературни натоварвания и наличие на силно агресивни среди (главно разредени минерални киселини, получени при взаимодействието на NO_x , SO_x и H_2O в отпадните газове) са възможни сериозни корозионни поражения на металните конструктивни елементи, а формираните корозионни продукти могат да понижат чувствително активността на каталитичната система. Ето защо считам, че изследванията в настоящия дисертационен труд, насочени към изясняване на защитното действие на носещи слоеве от цериев оксид върху широко използвана като конструкционен материал Ст-АІ стомана в серно- и азотнокисели среди са напълно актуални, а получените резултати представляват безспорен интерес за разработването на съвременни

каталитични конвертори за автомобилния транспорт, а така също за корозията и защитата на материалите в най-общ академичен аспект.

3. Обща характеристика на дисертацията и познаване на състоянието на проблема от докторантката. Рецензията на дисертационен труд е едно обширно, много добре планирано и изпълнено експериментално изследване върху корозионно-електрохимичните отношения на неръждаема феритна стомана тип OC404, модифицирана с електрохимично отложени цериево-оксидни слоеве, в моделни кисели среди. Изследванията в дисертацията са проведени върху сложни в електрохимично и корозионно отношение метал-оксидни системи, поради което докторантката е трябвало да усвои и приложи редица съвременни физични методи, а така също да преодолее значителни експериментални трудности. Приложените съвременни експериментални методи и техники, направената обстойна дискусия и обосновани заключения от получените резултати показват, че образователните цели на докторантурата са изпълнени много успешно, а представеният дисертационен труд характеризира Д. Гергова като един квалифициран специалист-експериментатор в областта на приложната електрохимия, с много добра подготовка по електрохимия и корозия.

Дисертационният труд е написан на 131 стр., съдържа 57 фигури и илюстрации и 17 таблици, цитирани са 143 литературни източници.

В обзорната част на дисертацията е направен аналитичен преглед на данните в литературата по съвременните тенденции при изработване на каталитични конвертори за отпадъчни газове при работа на двигатели с вътрешно горене (ДВГ) и протичащите в тях процеси, както за приложението и ролята на цериевите оксиди като носители в катализаторната система на конвертора. Основателно, значително внимание е отделено на съществуващите методи за синтезиране на цериево-оксидни филми. Направен е кратък преглед на приложението на редкоземните елементи като инхибитори на корозията на метали и като компоненти на различни видове защитни покрития върху стомана и алуминий. Разглежданият в обзорната част на дисертацията материал е систематизиран много добре, изложен е сбито и ясно, което показва, че докторантката е навлязла в изследваната от нея област и е запозната много добре със специализираната литература. Литературният преглед е целеви и завършва с ясно направени изводи за приложението на неръждаема стомана в каталитичните конвертори, възможността за защита на стоманата от корозия посредством електрохимично отложения носещ слой от цериев оксид в каталитичните конвертори, както и за необходимостта от изследвания върху механизма на защитно действие на цериево-оксидни филми в кисели корозионно-агресивни среди.

4. Методи на изследване и оценка на достоверността на материала. При изследванията по дисертацията са използвани утвърдени електрохимични методи: хронопотенциометрия – за проследяване на измененията в корозионния потенциал и потенциодинамична поляризационна техника – за определяне на основните корозионно-електрохимични параметри на изследваните образци от стомана, както и широк арсенал от съвременни физични методики и техники: рентгенова фотоелектронна спектроскопия (XPS) – за определяне на състав на повърхностните слоеве; рентгенофазов анализ (XRD) – за изучаване на фазовия състав на слоевете; енергийно-дисперсионна спектроскопия (EDS) и сканираща електронна микроскопия (SEM) – за изучаване на повърхностната морфология и структурата на слоеве; атомно силова микроскопия (AFM) – за изследване на повърхностна структура на различни образци след експониране в корозионната среда; атомно емисионен спектрален анализ (AES) – за изследване на изменения в йонния състав на корозионната среда и др. Избраните методи са удачно съчетани и според мене - правилно приложени, поради което достоверността на експерименталния материал не буди съмнение.

Тук ще отбележа и някои пропуски в представения дисертационен материал: (а) В дисертацията липсват мотивите за избора на концентрациите на моделните среди за

корозионни изследвания; (б) Липсва и мотивация за избора на условията на термично третиране на стоманените образци (450 °C/2 ч., въздушна среда); (б) За съжаление, не са проведени сравнителни изследвания върху корозионно-електрохимичните отнасяния на неръждаемата стомана и защитните свойства на цериево-оксидни филми и в смесени сярно-азотнокисели среди (каквито, най-вероятно се формират при експлоатацията на каталитичните конвертори).

Независимо от тези пропуски и непълноти, по мое мнение, дисертацията е структурирана и оформена много добре, написана е с ясно разграничаване на собствените от чужди резултати и техното прецизно цитиране.

5. Основни научни и научно-приложни приноси на дисертационния труд.

Приносите на дисертационния труд се отнасят до получаване и характеризиране на нови материали (защитни свойства на електрохимично синтезирани цериево-оксидни филми върху стомана), доказване на нови и получаване на потвърдителни факти.

Основните научни приноси на дисертационния труд, по мое мнение, могат да се резюмират накратко:

1) Показано е, че електрохимично формираните върху неръждаема феритна стомана носещи слоеве от цериеви оксиди, освен известната им функционална роля (съхранение на кислород) в каталитичната система на конверторите за очистване на отходните газове на ДВГ, притежават и много добри защитни свойства по отношение на корозията на стоманата в кисели среди. Този резултат е от съществено значение за осигуряване на защита от корозионно разрушаване на каталитичните конвертори изработени от неръждаема стомана, респ. за осигуряване на устойчива работа на каталитичната система поради снижаване на емисиите от корозионни продукти.

2) Установено е, че формираните на повърхността на неръждаемата стомана цериево-оксидни филми и нитратните йони от азотнокиселата среда имат синергично действие в подържането на устойчиво пасивно състояние на стоманата, респ. за подобряване на нейната корозионна устойчивост в такива агресивни среди.

3) Показано е, че цериево-оксидният филм повишава корозионната устойчивост на неръждаемата стомана и действа като ефективно катодно покритие, което подпомага възникването на устойчива пасивност.

4) Получени са данни за състава и структурата на повърхностния филм върху стоманата след електрохимично отлагане на цериеви оксиди, последващо термично третиране и продължителна експониране на образците в корозионната среда.

5) Предложен е механизъм на спрегнато протичащите катодни и анодни реакции на корозионния процес на неръждаемата стомана със цериево-оксиден филм на повърхността, съгласно който при наличие на този филм, корозионният потенциал на системата се измества в положителна посока до стойности, при които възможността за протичане на водородна деполяризираща реакция се изключва напълно и тя се замества с катодна реакция на редукция на CeO_2 до Ce_2O_3 .

6. Преценка в каква степен дисертационният труд е лично дело на дисертантката. От предоставените ми материали и от лични впечатления мога да направя заключение, че представеният дисертационен труд е лично дело на гл. ас. Д. Гергова, като изследванията са проведени в групата и под ръководството на нейния научен консултант проф. д-р Димитър Стойчев, където има натрупан значителен опит в областта на електрохимично получаване на оксидни каталитични филми и тяхното физикохимично характеризиране.

7. Публикации по дисертационния труд. Резултатите от изследванията по дисертацията са обект на общо 7 публикации, в т. ч. 5 публикации в международни списания с ИФ (*Electrochim. Acta*, *Corros. Sci.*, *Surface & Coat. Technol.*, *Open Chem. Phys. J.*), 1 - в *Bulg. Chem. Commun.* и 1 - в редактиран сборник на научен форум на НАТО „*Nanotechnological Basis for Advance Sensors*”. Части от дисертационния труд са докладвани на 6 международни научни конференции, проведени във Финландия,

Испания и у нас, както на Национален семинар на млади учени. По публикациите от дисертацията са забелязани общо 23 цитати, което е едно много добро постижение за дисертационен труд за образователна и научна степен “доктор”. Така, че по всички наукометрични показатели, дисертацията надхвърля значително изискванията за „доктор” в Правилника за условията за придобиване на научни степени и заемане на академични длъжности в ИФХ-БАН - чл. 5 (4).

8. Приложение на резултатите от дисертационния труд. Резултатите от изследванията по дисертацията имат пряко отношение към практиката и по-специално – към работата на каталитичните конвертори за очистване на отпадни газове на ДВГ от вредни емисии, а така също към защитата на материалите от корозия. Тези резултати са особено полезни при разработване на каталитични конвертори от неръждаема стомана и оценка на възможностите за тяхната защита от корозия. Данните за инхибиторното действие на цериевите йони в кисели среди са полезна информация за прилагане на инхибиторна защита от корозия на стомани в кисели агресивни среди с помощта на добавки от цериеви соли.

9. Критични бележки и препоръки за бъдещи изследвания. Като препоръки при бъдещи изследвания по проблеми свързани с тематиката на дисертационния труд, бих желал да обърна внимание на следното:

1) Считаю за целесъобразно да се разширят изследванията, особено във фундаментален аспект, върху защитното действие на електрохимично формирани цериево-оксидни филми върху подложки и от други видове стомани, освен изследваната стомана (феритна легирана двойно с хром и алуминий), както и да се оценят възможностите за прилагане на цериево-оксидни покрития като защитна система в практиката за някои специални детайли (например в автомобилостроенето, самолетостроенето и т.н)

2) Считаю така също за целесъобразно, с оглед приложението на цериевите оксиди като носители на катализатора в каталитичните конвертори, да препоръчам, при възможност, да се разширят изследванията за оценка на механичната и корозионна устойчивостта на електрохимично отложените цериеви слоеве върху неръждаема стомана в газови среди (моделиращи отходни газове на ДВГ) при повишени температури.

10. Преценка на автореферата. Авторефератът на дисертацията отразява напълно коректно основните резултати и постижения на дисертационния труд.

11. Заключение. В заключение считам, че представената ми за рецензиране дисертация по обем, методично ниво, научни приноси и публикации в научната литература отговаря напълно на изискванията в Правилника за условията за придобиване на научни степени и заемане на академични длъжности в ИФХ-БАН (т.5.4).

На базата на всичко изложено по-горе, като изхождам преди всичко от научните и научно-приложните приноси на дисертационния труд, значението на получените резултати за разработването на съвременни каталитични конвертори за очистване на отходни газове на ДВГ и тяхната защита от корозия, много доброто отражение на тези резултати в литературата, както и много добрата подготовка на докторантката в областта на електрохимия и корозия, препоръчам с удоволствие на членовете на Научното жури при ИФХ-БАН да гласуват положително за присъждане на образователната и научна степен “доктор” на гл. асистент инж. Десислава Николова Гергова.

София, 15.06.2012 г.

Рецензент:

/проф. дхн Р. Райчев/