

## РЕЦЕНЗИЯ

на дисертационния труд на инж. Миглена Цветкова Пешова, докторант на самостоятелна подготовка в секция "Електрохимия и корозия" към Институт по физикохимия „акад. Ростислав Каишев“ на тема „ЕЛЕКТРОХИМИЧНО ПОЛУЧАВАНЕ И КОРОЗИОННО ПОВЕДЕНИЕ НА ТРОЙНИ СПЛАВИ Zn-Fe-P И Zn-Ni-P“ за придобиване на образователната и научна степен "доктор" в направление 4.2. ХИМИЧЕСКИ НАУКИ, ЕЛЕКТРОХИМИЯ (вкл. химични източници на тока) с консултанти: доц. д-р Стефана Виткова и проф. д-р Николай Божков.

Член на научното жури и рецензент професор д-р Антон Ангелов Момчилов.

Ас. инж. Миглена Цветкова Пешова е завършила Химикотехнологичния и Металургичен Университет, гр. София като бакалавър със специалност "Неорганични химични технологии", специализация "Силикатни технологии" през 2007 г. След това продължава образованието си в магистърска степен в специалността „Електрохимия и защита от корозия“, която завършва през 2009 г. като инженер-химик. Инж. Пешова е приета на работа в Института по физикохимия като химик в секция "Електрохимия и корозия". През 2014 е зачислена като докторант на самостоятелна подготовка в същата секция с тема на дисертацията: "Електрохимично получаване и корозионно поведение на тройни сплави Zn-Fe-P и Zn-Ni-P". От 2015 г. е назначена за асистент в института. Трябва да се отбележи, че асистент инж. Миглена Пешова сега участва в един и е участвала в седем научно-изследователски проекти, както национални, така и международни още от постъпването си в института.

Дисертационният труд е в областта на един основен проблем и досега, а именно корозионното разрушаване на металите и сплавите, влагани в редица производства. Това явление е достатъчно нежелано и може да доведе до редица опасни последствия свързани с безопасността на различни съоръжения и конструкции. Освен тях то влияе силно отрицателно върху икономиката, водейки до големи загуби световен мащаб. На са за пренебрегване и отрицателните екологични аспекти. Едни от най-широко използваните материали са нисковъглеродните и нисколегираните стомани. Те намират редица приложения като конструктивни материали в строителството, в машиностроенето, в автомобилостроенето и др. Известно е, че цинкът има силно отрицателен потенциал. Затова един от най-използваните методи за защита е поцинковането на стоманените детайли. В не много агресивни среди цинкът постепенно корозира като продуктите на корозия донякъде защитават цинковата повърхност и така удължават защитата на основния детайл. Основни недостатъци на

тази защита са лошото поведение в силно корозионни среди и недобра адхезия към последваща лаково-бояджийска обработка. Основен метод за подобряване на корозионната устойчивост на цинковото покритие е хроматирането на цинка в  $\text{Cr}^{6+}$  - съдържащи пасивиращи състави. От 2007 г. обаче използването на съединения на  $\text{Cr}^{6+}$  е забранено съгласно редица европейски директиви поради тяхната токсичност за човешкото здраве и замърсяването на околната среда. Затова изследванията са насочени към разработване на състави, базирани на  $\text{Cr}^{3+}$ .

Напоследък изследванията за подобряване на корозионната устойчивост на цинковото покритие са насочени към получаването на сплави с други метали като например Ni, Fe, Co и др. Внасянето на неметали към тези сплави като фосфор например също допринася за подобряване на корозионната устойчивост на покритието. Затова темата на настоящия дисертационен труд е напълно обоснована.

Дисертацията е написана на 138 страници, като последните две са приложения, включващи използваните публикации и участията в конференции. Тя съдържа 52 фигури, повечето от които с подфигури, 8 таблици и са цитирани 153 научни статии.

Дадени са теоретичните основи на съвместното отлагане на два метала с еднакви или близки потенциали. Разгледани са възможностите за съотлагане на метали със значителна разлика в равновесните потенциали. Показана е възможността за сближаване на потенциалите при отлагането на двата метала чрез използване на повърхностно активни вещества (ПАВ), комплексообразуватели или чрез отлагане на по-електроположителния метал в условията на граничен ток. Точно и ясно е изяснен механизма на действие за всеки отделен метод. Дискутирано е влиянието на условията при съотлагане на метали върху състава на получената сплав, а именно плътността на тока, температурата и разбъркването. Изяснена е и кинетиката на електрохимичното съотлагане.

Направен е задълбочен научен обзор на съвременното състояние на проблема, като са използвани над сто цитирани научни литературни източника. Разгледано е съотлагането на двоичните системи Zn-Fe и Zn-Ni от кисели и алкални електролити, както и на тройните системи Zn-Fe-P и Zn-Ni-P. Дискутирани са механизмите на съотлагане на Ni-P. Направен е анализ на условията за електрохимично получаване на съответните композити. Разгледан е процесът за получаване на конверсионни хроматни филми върху тези композити. Обобщаването на данните от научната литературна справка е спомогнало за правилното формулиране на целта и задачите, както и за анализа и тълкуването на получените резултати в дисертацията.

Избраната методика на изследване, описана в експерименталната част, включва химични (анализ на йони) и физични методи за анализ като SEM, EDS, XRD, XPS. Електрохимичните методи включват електрохимично отлагане в електролизна клетка както и електрохимични тестове за охарактеризиране на обекта на изследване. Също така са направени корозионни изследвания в моделна среда. Проведените изследвания дават адекватно решение на поставената цел и задачи в дисертационния труд. Приложените охарактеризиращи техники ясно показват, че е налице изпълнението на образователната част от докторантката по време на изследователската дейност. Също така е изпълнен и надхвърлен изискуемия минимум от кредити за допускане до защита.

Естество и оценка на достоверността на получените резултати.

За получаването на покрития Zn-Fe са използвани два електролита и два за Zn-P покрития. Мамерено е съединение, което има двойна роля в електролита – предотвратява окислението на йоните  $Fe^{2+}$  и сближава потенциалите на съотлагащите се метали. Използвана е циклична волтамперометрия за изучаване условията на съотлагане. На база на резултатите от изследванията са изказани основателни предположения за протичането на процеса. Намерена е зависимост на количеството на фосфора в тройния композит в зависимост от условията на отлагане. Изучена е морфологията и фазовият състав на отложените композити чрез добре подбрани методики. Разработен е нов състав за химично пасивиране на тройни композити с използване на  $Cr^{3+}$  йони. Направени са корозионни изпитания чрез различни адекватно подбрани методи на изследване. Резултатите от електрохимичния импедансен анализ са интерпретирани с моделни еквивалентни схеми, базирайки се на протичащите процеси. Показани са най-устойчивите на корозия композити. Резултатите от изследванията са обобщени в седем достоверни извода.

За композитите Zn-Ni-P също са използвани четири електролита. Новостта е използването на  $\beta$ -аланин, който също има двойно действие. Новост е и използването на хипофосфорна киселина, която замества част от натриевия хипофосфит. Отново цикличната волтамперометрия е използвана за определяне условията за съотлагане и състава на получените композити. Дискутирано е аномалното количество на Zn в композита като са разгледани два възможни механизма. Разгледани са и двата механизма на съотлагане на Ni-P при наличието на новия компонент в електролита (хипофосфорната киселина). Установено е, че по-ниските pH благоприятсват включването на фосфора. Направени са заключения при кои условия на отлагане кой механизъм действа. Изучена е морфологията и състава на композитите. На база на

корозионните изпитания са установени най-устойчивите композити. Показане изменението на химичния и фазов състав под въздействието на корозионните условия. Дискутирано е корозионното поведение на Zn89.6Ni10.4P0, Zn76.3Ni17.7P6 и Zn87.3Ni10.7P3 на база на получените резултати. Показане и влиянието на морфологията върху корозионната устойчивост на покритията. Разработена е методика за получаване на конверсионни филми с Cr3+. Изучена е тяхната морфология и състав. Проведените корозионни изпитания установяват най-устойчивия композит с конверсионен филм.

Резултатите от изследванията са обобщени в ясни и точни изводи. В глава VII е направен точен анализ на характеристиките на композитите с желязо и никел.

Приносите в дисертационния труд са свързани с електрохимичното получаване (отлагане) на двойни и тройни защитни композитни покрития за стоманени детайли. Формулираните приноси могат да се обобщят според мен както следва:

- за първи път е използвана комбинация от две фосфоросъдържащи съединения като източник на фосфор и  $\beta$ -аланин, като буфер и комплексообразувател;

- разработен е нов екологосъобразен състав за химично пасивиране на базата на съединение на Cr3+. Същият позволява обработката както на чисто цинково покритие, така и на тройни цинкови сплави, съдържащи фосфор;

- получени са широк кръг от състави на тройни цинкови сплави Zn-Fe-P и Zn-Ni-P от електролити, качествено различни от досега известните в литературата, които могат да намерят практическо приложение;

- корозионната устойчивост и защитната способност на всички тези сплави, определени в моделна среда на 5% NaCl, е по-висока в различна степен от същите показатели на обикновените цинкови покрития.

Познавам бегло инж. Пешова от следването и в катедра „Електрохимия и защита от корозия“. Смятам, че тя е с добри теоретични познания и вече натрупан практически опит. Това ще послужи за изграждането и като добър учен.

Основната част от резултатите в дисертационния труд са оформени и отразени в шест публикации. Три от тях са в списания с импакт фактор, две в списания без импакт фактор, а една в сборник от международна конференция. Искам да отбележа, че резултатите от изследванията са докладвани на шест международни и национални конференции. Трябва да подчертая и цитируемостта на публикациите, което

потвърждава тяхната стойност. Смятам, че всичко това напълно покрива изискванията за защита на дисертационен труд.

Резултатите на дисертационния труд демонстрират приложимостта на получените тройни композити поради по-добри защитни свойства. Това, разбира се, е подчертано и в приносите.

Направеният сравнителен обобщаващ анализ на свойствата на композитите Zn-Fe-P и Zn-Ni-P дава добри насоки за бъдеща изследователска работа. Смятам, че последният принос в дисертацията е също една достатъчно добра насока за по-нататъшна работа в тази област.

Дисертацията и авторефератът са написани в ясен и стегнат стил като последният отразява точно основните положения и приноси на дисертационния труд.

Дисертационният труд е написан на ясен и разбираем език, но се намират езикови грешки. Ето някои забележки от общ характер:

- думата обикновен в множествено число се пише само с едно „н“, а не с две, както е написана в т. 2 на приносите;
- на стр. 107, абзац 3 е написано „...няма данни относно...“, по-добре е да се употреби „за“ вместо относно;
- като езикова и терминологична грешка е често употребявания израз „повърхностна морфология“ тъй като и двете думи означават едно и също нещо;

По съществуващото на работата имам следните забележки:

- в теоретичната част на стр. 12 в уравнение 6 индексите са изписани така, че изискват усилие за да се разберат като такива;
- от резултатите от електрохимичните импедансни измервания на поляризационното съпротивление е направено заключение, че нарастването му е особено изразено при сплавите  $Zn_{85,4}Fe_{14}P_{0,6}$  и  $Zn_{70,3}Fe_{28,5}P_{1,2}$ . При повнимателно вглеждане в резултатите се вижда, че това важи само за последната, защото за останалите нарастването е с около 250 – 300  $\Omega$ .

Въпросите, които имам са по-скоро от любопитство и за доуточняване:

- каква е дебелината на покритията в таблица 2, тъй като процентното разпределение на състава е установено с EDS анализ?

- кой от двата механизма на аномално отлагане на цинка е по-вероятно да действа при вашите условия?
- на фиг. 17 се забелязва зависимост между увеличаването на фосфора в композита и намаляване на поляризационното съпротивление. Дали има логично обяснение тази зависимост или тя е случайна?

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Дисертационният труд представлява по обем и по качество на изпълнението сериозно научно изследване за електрохимичното получаване на тройни композити, както и разработването на оригинален метод за получаване на конверсионен филм на база на  $\text{Cr}^{3+}$  йони. Това ми дава основание с убеденост да препоръчам на уважаемите членове на Научното жури да гласуват за присъждането на образователната и научна степен „доктор“ по професионално направление 4.2. Химически науки, научна специалност 01.05.14 Електрохимия (вкл. химични източници на ток) на ас. инж. Миглена Цветкова Пешова.

19.09.19.