

РЕЦЕНЗИЯ

върху дисертационен труд за придобиване на образователната и научна степен “доктор”, Направление: 4.2. Химически науки, Научна специалност: „Електрохимия (вкл. химически източници на тока)”

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

Автор на дисертационния труд: инж. Миглена Цветкова Пешова, асистент в секция „Електрохимия и корозия” при ИФХ - БАН

Тема на дисертационния труд: *“Електрохимично получаване и корозионно поведение на тройни сплави Zn-Fe-P и Zn-Ni-P”*

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

1. Кратки биографични данни за кандидата. Миглена Пешова е родена в гр. Своге през 1983 г. Завършила е висше образование в ХТМУ с бакалаварска степен по специалността „Неорганични химични технологии” през 2007 г. и магистърска специализация по „Електрохимия и защита от корозия” през 2009 г. През 2007 г. постъпва на работа в ИФХ-БАН като химик, където работи и понастоящем в секция „Електрохимия и корозия”. През 2015 г. е зачислена като докторант на самостоятелна подготовка. Нейната научна работа е в областта галванично отлагане на цинк и негови сплави и тяхната повърхностна обработка. Съавтор е на 7 публикации в научни списания и е взела участие с доклади и постерни съобщения в 12 научни форуми у нас и чужбина. Участвала е в разработването на общо 8 научни проекта, в т. ч. 2 проекта по европейски програми и един договор с чуждестранна фирма (Чехия).

2. Актуалност на проблема. Известно е, че цинковите покрития са най-широко използваните в практиката защитни покрития на изделия и детайли от черни метали, като делът на галванично получените покрития е над 65%. Цинкът е типично анодно покритие, което осигурява протекторна защита на стоманената повърхност във вода и при атмосферни условия. При тези условия обаче скоростта на саморазтваряне на цинка е висока, т.е. неговата корозионна устойчивост – относително ниска, тъй като образуването на повърхността филм от цинков хидроксид не осигурява добра защита и частично или напълно се трансформира в хидроксидно-карбонатен филм под въздействието на CO_2 . Рационалните пътища за повишаване на корозионната устойчивост на цинковите покрития са пасивационна обработка и легирането им. Легирането на цинка с Fe, Co, Ni води не само до повишаване на корозионната устойчивост на покритията, но и до подобряване на някои техни физикомеханични свойства, поради което бинерните сплавни покрития Zn-Fe, Zn-Co, Zn-Ni са намерили вече приложение в практиката. През последните години значителен интерес предизвикват тройни сплави, получени чрез съотлагане на неметален елемент (главно фосфор) към бинерните цинкови сплави, тъй като това може да подобри допълнително корозионната устойчивост на покритията, както и тяхната повърхностна морфология.

Може да се заключи, че изследванията в настоящия дисертационен труд, фокусирани основно върху електрохимично получаване на тройни сплави Zn-Fe-P и Zn-Ni-P са напълно актуални, а получените резултати представляват безспорен интерес за създаването на съвременни екологосъобразни системи за антикорозионна защита на изделия и съоръжения от нисковъглеродни стомани, а така също за галванотехниката и защитата на металите от корозия в най-общ академичен аспект.

3. Обща характеристика на дисертацията и познаване на състоянието на проблема от докторантката. Рецензираният дисертационен труд е едно доста обширно и много добре изпълнено експериментално изследване върху електрохимичното отлагане на сплавни покрития Zn-Fe-P и Zn-Ni-P и оценка на тяхната корозионна устойчивост, както и разработване на екологосъобразен състав на базата на Cr(III) за химично пасивиране на покритията. Изследванията в дисертацията са проведени върху сложни в електрохимично отношение сплавни системи, поради което докторантката е трябвало да усвои и приложи съвременни физични методи и техники, а така също да преодолее значителни експериментални трудности. Успешно приложения арсенал от електрохимични и физични техники, представеният аналитичен преглед на състоянието на съвременните изследвания по отлагане на цинкови сплави, както и направените обосновани изводи от получените в работата резултати са достатъчно указание, че образователните цели на докторантурата са изпълнени много успешно и характеризират М. Пешова като квалифициран специалист и експериментатор в областта на приложната електрохимия, с много добра подготовка по електрохимия и корозия на металите.

Дисертационният труд е написан на 138 стр., съдържа 52 фигури и илюстрации и 8 таблици, цитирани са 153 литературни източници.

В общата част на дисертацията е направен кратък преглед на теорията на електроотлагане на сплави и влиянието на условията на електролиза върху състава на сплавите. Направен е аналитичен обзор на данните в литературата по електрохимично отлагане на двойни и тройни сплави на цинка и на използването на хроматни конверсионни разтвори за химична повърхностна обработка на цинкови покрития. Материалът в обзорната част на дисертацията е систематизиран много добре, изложен е накратко и ясно, което показва, че докторантката е навлязла доста дълбоко в изследваната област и е запозната със специализираната литература. Литературният преглед завършва с изводи за възможностите за получаване на тройни сплави Zn-Fe-P и Zn-Ni-P и на тази основа са формулирани и задачите на дисертационния труд.

4. Методи на изследване и оценка на достоверността на материала. При експерименталните изследвания по дисертацията са използвани утвърдени съвременни електрохимични методи: *циклична волтамперометрия* – за оценка на влиянието на компонентите на електролитите върху кинетиката на отлагане на сплавите, *гальваностатичен метод* – за отлагане на чист цинк и негови сплави, *потенциодинамична поляризационна техника* – за определяне на корозионната устойчивост на цинка и цинковите сплави в моделна корозионна среда, *измерване на поляризационното съпротивление* – за качествена оценка на защитната способност на покритията, *електрохимична импедансна спектроскопия* – за допълнителна оценка на поляризационното съпротивление на различните сплави, както и съвременни физични методики и техники: *рентгенова фотоелектронна спектроскопия (XPS)* – за определяне на състава на повърхностните слоеве на покритията, *рентгеноструктурен анализ* – за изследване на структурата и фазовия състав на слоевете, *сканираща електронна микроскопия (SEM)* – за изучаване на повърхностната морфология на покритията и *енергийно-дисперсионна спектроскопия (EDS)* – за микросондов анализ на изследваните образци. Избраните методи са не само съвременни, но и удачно съчетани и правилно приложени, поради което достоверността на експерименталния материал в дисертацията не буди съмнение.

Тук ще отбележа и някои *пропуски и непълноти* в представения дисертационен материал: **(а)** В дисертацията липсват мотиви за избора на воден разтвор на 5% NaCl като моделна и представителна корозионна среда за оценка на корозионната устойчивост и защитна способност на покритията; **(б)** Липсват мотиви за избора на температура разтворите за отлагане на всички видове сплавни покрития при 40⁰C; **(в)** Липсва информация за възпроизводимостта на такива важни експериментално получени

(или изчислявани) корозионно-електрохимични параметри, които характеризират различните покрития – поляризационно съпротивление и корозионен ток; (г) Като критерий за защитната способност на покритията е приет измереното поляризационно съпротивление в моделната среда. Действително поляризационното съпротивление е важен показател за защитната способност на покритията, тъй като е директно свързано с корозионния ток (т.е. с корозионната устойчивост на покритията), но този показател е недостатъчен и може да служи само за приблизителна и начална оценка на тази способност. За пълна оценка на защитната способност на протекторни покрития обаче е необходимо да вземат предвид и други показатели като анодна поляризуемост на покритията, величината на диференц-ефекта, равномерността, порестостта и други физико-механични показатели на различните покрития.

Независимо от тези пропуски, по мое мнение, дисертацията е структурирана правилно, оформена е технически много добре и е написана на добър научен език.

5. Основни научни и научно-приложни приноси на дисертационния труд. Приносите на дисертационния труд се отнасят до получаване и характеризиране на нови материали – тройни цинкови сплави, доказване на нови и получаване на потвърдителни факти за тези сплави. Приемам приносите, представени на стр. 124 на дисертацията.

Основните научни и научно-приложни приноси на дисертационния труд, по мое мнение, биха могли да се резюмират накратко и по следния начин:

1) Подбрани са подходящи стабилни разтвори за електрохимично отлагане на сплави Zn-Fe-P и Zn-Ni-P и са получени тройни цинкови сплави Zn-Fe-P и Zn-Ni-P в широк диапазон от състави. Получени са данни за влиянието на някои основни параметри (рН на електролита и плътност на тока) на условията на електролиза върху състава на покритията.

2) Получени са данни за структурата, фазовия състав и повърхностна морфология на покритията от тройни сплави Zn-Fe-P и Zn-Ni-P.

3) Установено е, че корозионната устойчивост и защитната способност на изследваните тройни сплавни покрития, макар и в различна степен в зависимост от състава им, са по-високи в сравнение с тези показатели на чистите цинкови покрития.

4) Разработен е екологосъобразен състав на базата на Cr(III) за химично пасивиране на покритията от чист цинк и тройни цинкови сплави и е показано, че получените след повърхностна химична обработка конверсионни филми подобряват съществено корозионната устойчивост на покритията.

На базата на тези комплексни резултати са предложени състави на тройни сплави Zn-Fe-P и Zn-Ni-P, перспективни за практическо приложение в защитни системи на стоманени изделия и конструкции.

6. Преценка в каква степен дисертационният труд е лично дело на дисертантката. Познавам М. Пешова като студентка в катедра „Електрохимия и защита от корозия“ на ХТМУ и имам отлични впечатления от нейната работа. От предоставените ми материали мога да направя заключение, че дисертационният труд е лично дело на М. Пешова, като изследванията са проведени под непосредственото ръководство на нейните научни консулганти доц. Стефана Виткова и проф. Николай Божков и в сътрудничество с ас. Васил Бъчваров. В тази група на секция „Електрохимия и корозия“ има натрупан значителен опит, както и национално и международно признание в областта на галванично отлагане на цинкови сплави.

7. Публикации по дисертационния труд. Резултатите от изследванията по дисертацията са обект на общо 6 публикации в научни списания и сборници от доклади на научни конференции, в т. ч. 3 публикации в списания с ИФ, от които 2 в международни списания (*Materials Chem. Phys. u Central Europ. J. of Chem.*) и 1 - в *Bulg. Chem. Commun.*. Части от дисертационния труд са докладвани на 6 международни и

национални научни форуми, проведени у нас и чужбина. По публикациите на дисертацията са забелязани вече 14 цитата, което е едно отлично постижение за дисертационен труд за образователна и научна степен “доктор”. Така, че по всички наукометрични показатели, дисертацията *отговаря* и дори надхвърля изискванията за научна степен „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 електрохимично отлагане на цинкови сплави с цел защита от корозия на обикновени стомани. Разработените състави на разтвори и режими за отлагане на тройни сплави Zn-Fe-P и Zn-Ni-P и екологосъобразен състав на базата на Cr(III) за химично пасивиране на покрития от цинк и негови сплави са много добра основа за технологични решения. Данните за корозионната устойчивост на цинковите покрития във водни среди на хлориди са полезна информация за избор на сплавно покритие и изясняване на сферите на приложение.

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

1) Необходимо е да се разширят и задълбочат изследванията за по-пълна оценка на защитните свойства на различните сплавни цинкови покрития, вкл. и след пасивационна химическа обработка, чрез използване на ускорени атмосферни изпитания, изпитания във водна среда, както и микроскопски наблюдения на характера на корозионните поражения в различни среди и оценка на физико-механичните свойства на покритията и др.

2) Да се потърсят възможности за патентиране на оригинален състав на базата на Cr(III) за химично пасивиране на покрития от цинк и цинкови сплави.

10. Преценка на автореферата. Авторефератът отразява достатъчно пълно и коректно основните изследвания, резултати и постижения на дисертационния труд.

11. Заключение. В заключение считам, че представената ми за рецензиране дисертация по обем, методично ниво на изследванията, научни и научно-приложни приноси, както 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.

На базата на гореизложеното, като изхождам преди всичко от научните и научно-приложните приноси на дисертационния труд, значението на получените резултати за разработване на съвременни екологосъобразни технологии за отлагане и повърхностна обработка на цинкови сплави, както и много добрата подготовка на докторанката в областта на приложна електрохимия и защита на металите от корозия, препоръчам с удоволствие на членовете на Научното жури при ИФХ-БАН да гласуват **положително** за **присъждане на образователната и научна степен “доктор”** (Направление 4.2 „Химически науки”, Електрохимия, вкл. химически източници на тока) на **ннж. Миглена Цветкова Пешова.**

София, 06.08.2019 г.

Реценз

/ *Т. Димитров* /