

## РЕЦЕНЗИЯ

върху дисертационния труд „Получаване и корозионно охарактеризиране на конверсионни, несъдържащи  $\text{Cr}^{6+}$ , защитни покрития върху алуминий“, представен от ас. инж. Рени Алипиева Андреева, докторант при Института по Физикохимия „Акад. Ростислав Каишев“ БАН, за получаване на образователната и научна степен „доктор“ по професионално направление Химически науки (4.2), Научна специалност Електрохимия (вкл. Химически източници на ток), код 01.05.14.

*Рецензент: проф. дхн инж. Асен Ангелов Гургинов, ХТМУ-София*

### БИОГРАФИЧНИ БЕЛЕЖКИ

В периода (2001 – 2006) Рени Андреева е следвала и се е дипломирала в Химико-технологичния и Металургичен Университет, София, последователно като бакалавър и инженер-магистър по специалността „Електрохимия и защита от корозия“. През (2005 – 2015) работи като химик в “Института по Физикохимия, БАН“, секция „Електрохимия и корозия“. От 2015 г. – до момента е асистент към същата секция.

### ОБЩА ХАРАКТЕРИСТИКА НА ДИСЕРТАЦИОННИЯ ТРУД

#### Тематика на дисертационния труд

Необходимо е да се отбележи, че поставените за изследване задачи в дисертационния труд са както много **важни**, така и много **актуални**. Алуминият и неговите сплави притежават редица ценни физико-електрични и конструктивни характеристики поради което намират все по-широко приложение във всички области на индустриалното производство. В последните години се наблюдава все по-нарастващ интерес към създаването на нови ефективни покрития върху изделията от промишлените алуминиеви сплави. В резултат на формирането на различни типове покрития се постига значително повишаване на корозионната защита, създаване на декоративни покрития, придаване на нови функционални свойства (износоустойчивост, химична устойчивост, твърдост, електроизолационни свойства, развита специфична повърхност и др.) върху алуминиевите повърхности. В този смисъл, представените в дисертационния труд изследвания на процесите свързани с формирането на цериеви конверсионни покрития върху една от най-използваните алуминиеви сплави (Al 1050) са много актуални. Този тип покрития представляват алтернатива на класическите ( $\text{Cr}^{6+}$ )-съдържащи защитни покрития. От друга страна тези изследвания са важни защото разширяват познанията за формирането на този тип конверсионни покрития. Използваните модерни съвременни методи е позволило тяхното детайлно охарактеризиране, като са определени техния химичен

състав, морфология, дебелини, защитни свойства. Чрез контролиране на параметрите на процесите се получават покрития които могат да намерят непосредствено практическо приложение.

### **Структура на дисертационния труд**

Дисертационният труд на ас. Рени Андреева е написан на 111 страници, съдържа 33 фигури и 11 таблици, като са цитирани 102 литературни източници. Дисертацията е изложена в 8 части в които последователно са представени:

#### ***(I) Въведение***

В него са посочени възможностите за формиране на цериеви конверсионни слоеве върху алуминий и неговите сплави. В резултат, чрез подходящо комбиниране на различните химични и механични свойства се формират ефективни повърхностни покрития с широки функционални приложения.

#### ***(II) Литературен обзор***

Обобщени и анализирани са методите и процесите при химично модифициране на алуминиевите повърхности в кисели и алкални разтвори. Особено внимание е обърнато на модифицирането на алуминиевите повърхности в несъдържащи  $\text{Cr}^{6+}$  разтвори (в съответствие с директивите и законодателството на ЕС). Подробно са обсъдени цериевите конверсионни покрития и по специално влиянието на природата на  $(\text{Ce}^{3+})$ -съдържащите прекурсори и режимите (температура, време, рН) на имерсионна обработка върху защитните свойства на формираните конверсионни слоеве. Коментирана е ролята на  $\text{H}_2\text{O}_2$  при окислението на  $\text{Ce}^{3+}$  до  $\text{Ce}^{4+}$ , както и на добавката от  $\text{CuCl}_2$  при формирането на  $\text{CeO}_2$  върху алуминиевите повърхности.

#### ***(III) Експериментална методика***

Представена е използваната експерименталната техника (материали, електролити, електроди, методи на изследване, апаратура). Подробно са описани условията за отлагане на конверсионни филми върху алуминиевите образци изработени от промишлената сплав Al 1050. Представени са използваните електрохимични методи: потенциодинамични поляризационни изследвания, хроноамперометрични и хронопотенциометрични измервания. Описани са физичните методи и използваната апаратура за охарактеризиране на формираните покрития: XPS (рентгенова фотоелектронна спектроскопия), SEM (сканираща електронна микроскопия) и EDS (енерго-дисперсионна рентгенова спектроскопия).

#### ***(IV) Експериментални резултати и дискусия***

В тази част са описани получените експериментални резултати, техният анализ и тълкуване.

Подробно е изучено влиянието на основните параметри (състав и съотношение на компонентите в електролита, време на формиране, температура, предварителна обработка на електродната повърхност и др.) върху процесите на образуване на цериевите конверсионни покрития. Свойствата на формираните системи са охарактеризирани със споменатите електрохимични и физични методи.

#### ***(V) Изводи и заключения***

Получените експериментални резултати са систематизирани, подробно коментирани като са направени съответните изводи и обобщения.

#### ***(VI) Приноси***

В края на дисертационния труд са представени основните приноси на дисертационния труд.

#### ***(VII) Използвана литература***

Представени са цитираните в дисертацията 102 литературни източници.

#### ***(VIII) Приложения към дисертацията***

Като приложения са представени отпечатаните научни трудове и доклади върху които е изградена дисертацията.

***Дисертационният труд е оформен много добре, написан е ясно с което не създава проблеми на читателя.***

#### **Публикации и доклади, върху които е изграден дисертационния труд**

Дисертацията на Рени Андреева се основава на: шест публикации с (IF и SJR)-фактори, три от които са отпечатани в списанията: *Transactions of the Institute of Metal Finishing*, *Journal of Physics: Conference Series*, *Int. J. Electrochem. Sci* и три в *Bulg. Chem. Comm.*; две публикации са в списания без (IF и SJR)-фактор; шест доклада са били представени на специализирани локални (4) и международни (2) конференции и симпозиуми.

#### **Автореферат**

Авторефератът на дисертацията е направен в съответствие с изискванията, като напълно отразява получените в дисертацията експериментални резултати и направените приноси. Дисертантката коректно е представила всички необходими за защитата документи.

## **НАУЧНА И НАУЧНО-ПРИЛОЖНА ДЕЙНОСТ НА КАНДИДАТА**

#### **Осведоменост на дисертанта и достоверност на получените резултати**

Литературната осведоменост на инж. Рени Андреева не буди съмнение. В дисертацията е представен задълбочен литературен обзор, който е позволил ясно да бъдат мотивирани проведените експериментални изследвания. Използването на голям брой съвременни методи са гаранция за достоверността на получените експериментални резултати.

#### **Последователност на провеждане на изследванията**

Заслужава да се отбележи логичната последователност на провеждане на изследванията и представяне на резултатите в дисертационния труд:

1. Формиране на конверсионни слоеве от различни състави: разтвори с различна концентрация на ( $\text{Ce}^{3+}$ ) и ( $\text{Cu}^{2+}$ ) йони; водни разтвори, съдържащи  $\text{Ce}^{3+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  и  $\text{H}_2\text{O}_2$  (без и след станатна обработка); неводен разтвор съдържащ  $\text{Ce}^{3+}$ , в отсъствие на  $\text{H}_2\text{O}_2$

2. Получаване и охарактеризиране на защитната способност в корозионна среда (0.1 M NaCl) на химично формирани конверсионни слоеве от водни разтвори на  $\text{CeCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ , в отсъствие на окислител. Оценка на влиянието на концентрацията на ( $\text{Ce}^{3+}$ ) и ( $\text{Cu}^{2+}$ ) йоните, както и на температурата и продължителността на имерсионната обработка.
3. Изследване влиянието на предварителната обработка на алуминиевата повърхност при отлагането на цериево-оксидните слоеве от водни разтвори съдържащи  $\text{Ce}^{3+}$  и  $\text{Cu}^{2+}$  йони върху техните характеристики (химичен състав, химично повърхностно състояние на елементите, тяхната дебелина и корозионно-защитна способност).
4. Изграждане на конверсионни слоеве от разтвори, съдържащи  $\text{Ce}^{3+}$  върху предварително анодирани образци и охарактеризиране на тяхната защитна способност.
5. Подробни XPS спектри и SEM микрофотографии на повърхността на формираните различни типове покрития.

## НАУЧНИ И НАУЧНО-ПРИЛОЖНИ ПРИНОСИ

Справката за научните приноси, която ас. Рени Андреева е представила, вярно и достатъчно пълно отразява научните и научно-приложни приноси на дисертацията. Тъй като тази справка ще бъде представена на защитата, едно повторно и отделно коментиране на тези приноси и в рецензията считам за нецелесъобразно. Ето защо, най-общо и в най-съкратена форма ще резюмирам само най-основните резултати в дисертационния труд:

1. Убедително е доказано, че формирането на конверсионни (Ce)-съдържащи корозионно-защитни слоеве върху Al 1050 отложени както имерсионно, така и електрохимично е алтернатива на хроматните конверсионни слоеве. Разработените и оптимизирани електролити на базата на  $\text{Ce}^{3+}$  йони позволяват замяната на токсичните ( $\text{Cr}^{6+}$ )-съдържащи електролити и технологии. Това е показано чрез сравнителни изследвания при които са съпоставени техните основни структурни и антикорозионни характеристики.
2. Систематично е изучено влиянието от добавката от медни йони в работните разтвори върху процесите на формиране на конверсионните покрития. Показано, че с повишаване на концентрацията на  $\text{Cu}^{2+}$  се повишава броят, на формиращите се медни кълстери върху алуминиевата повърхност. Установено е, че при оптимална концентрация те имат определен каталитичен ефект при формирането на покритията – слоевете са по-богати на церий (IV) и демонстрират по-добри защитни способности. Електрохимичните измервания са позволили да бъдат установени оптималните състави на работните разтвори. Изследвано е влиянието на температурата.
3. Създаден е модел за механизма на формиране на конверсионните покрития основан на едновременното протичане на спрегнати реакции на редукция на кислород върху активните катодни участъци и на анодното окисление (разтваряне)

на алуминиевия субстрат. В резултат в разтвора се образуват аква-комплекси, които водят до формиране на  $\text{CeO}_2$  върху алуминиевата повърхност.

4. Показано е, че формираните конверсионни слоеве са изградени от два компонента: цериево-оксиден и алуминиево-оксиден. Тяхното съотношение и разпределение в дълбочина се определят както от предварителната обработка на алуминиевата повърхност, така и от състава на работния разтвор. От тези фактори също така зависи химичният състав и химичното състояние на елементите в слоя. От основно значение за корозионно-защитната способност е количеството формиран  $\text{CeO}_2$  ( $\text{Ce}^{4+}$ ).

5. Установено е, че предварителната обработка на алуминиевата повърхност също влияе върху защитните характеристики на формираните цериево-конверсионни покрития. Определени са оптималните условия на този тип третиране.

6. Цериеви конверсионни покрития са формиран и върху предварително анодирани алуминиеви повърхности. Изследвано е бариерното поведение на системата  $\text{Al}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{CeO}_x$ . Наличието на бариерен слой в порестите  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -матрици подобрява съществено корозионното поведение на формираните слоеве. При подходящо предварително запълване на порите са констатирани (XPS изследвания) промени в химичния състав които подобряват защитните свойства (по отношение появата и развитието на питингова корозия) на системата  $\text{Al}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{CeO}_x$ .

### **КРИТИЧНИ БЕЛЕЖКИ И ПРЕПОРЪКИ**

Към рецензирания дисертационен труд по същество нямам забележки. Към дисертантката имам един въпрос и една препоръка свързана с евентуални бъдещи изследвания:

- Една от най-основните характеристики на покритията е тяхната дебелина. В този смисъл бих искал малко подробности за определянето на дебелините както на конверсионните покрития, така и тези на формираните анодни филми.
- Формираните в разтвор на  $\text{H}_3\text{PO}_4$  порести анодни оксидни филми се характеризират със сравнително широки пори. При анодиране на алуминий в други минерални киселини (сярна, оксалова, хромена) се получават  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -матрици с потесни пори. Представлява интерес да се направят сравнителни изследвания при формиране на цериево конверсионни покрития върху порести матрици с различни структурни характеристики.

### **ЛИЧЕН ПРИНОС НА ДИСЕРТАНТА**

Нямам непосредствени впечатления от работата на дисертантката. Представените материали обаче убедително показват, че инж. Рени Андреева е овладяла и приложила успешно редица съвременни методи за химично и електрохимично формиране и охарактеризиране на цериево конверсионни покрития. С представения дисертационен труд тя показва, че може да анализира и тълкува получените резултати. Определено считам, че ас. Андреева е ерудиран изследовател

с много добри познания и опит в областта на електрохимията и защитата от корозия и по специално по отношение на функционалните покрития върху алуминий и неговите сплави. Представените в дисертационен труд изследвания свидетелстват, че в голяма степен получените резултати са нейно лично дело. С дисертационния си труд тя убедително показва, че е способна успешно да поставя и решава задачи в тази важна и приложна област на материалознанието.

### **ЗАКЛЮЧЕНИЕ**

В заключение ще отбележа, че в представения дисертационния труд са получени важни резултати, които безспорно разширяват познанията за формирането и свойствата на защитните церигово конверсионните покрития. Включените в дисертацията резултати по своя обем и качество напълно отговарят на изискванията на Правилника на ИФХ „Акад. Ростислав Каишев“, БАН за придобиване на научни степени. Това ми дава основание да предложа на Почитаемото научно жури да присъди на ас. инж. Рени Алипиева Андреева образователната и научна степен „доктор“ по професионално направление Химически науки (4.2), Научна специалност Електрохимия (вкл. Химически източници на ток), код 01.05.14.

*13.01.2019*

*Подпис:*

