

А В Т О Р С К А С П Р А В К А
на научните приноси във всички трудове
на доцент д-р Николай Стоянов Божков

Досегашната ми дейност, включително работата ми в ИФХ-БАН, обхваща научни и научно-приложни изследвания в следните области:

Област 1 - Получаване, състав, корозионно-електрохимично поведение и защитна способност на електроотложени покрития за защита на нисковъглеродни стомани от корозия. Мерки за предпазване и превенция от корозия включително корозионен мониторинг. Основни научни области на интерес са били:

- 1.1. Цинкови и сплавни цинкови покрития, включително многослойни системи на тяхна основа;
- 1.2. Композитни цинкови и сплавни цинкови покрития с вградени полимерни наночастици, нанотръбички или наноконтейнери, съдържащи инхибитор на корозия;
- 1.3. Конверсионни повърхностни пасивни филми;
- 1.4. Покрития на основата на сплави на никела и кобалта;
- 1.5. Композитни покрития на основата на никела;
- 1.6. Обработка с ръждопреобразовател;
- 1.7. Повърхностна физическа обработка на метални материали - например с лазер или гореща пластична деформация;
- 1.8. Корозионно напукване;
- 1.9. Корозионен мониторинг.

Област 2 - Изследване на корозионните процеси в железобетон и предлагане на защитни мероприятия.

Област 3 – Други статии.

Съавтор съм на общо 91 научни труда (включително два като самостоятелен автор), касаещи горните тематични области. Тези работи са публикувани предимно в чуждестранни списания, повечето от които с IF или SJR, а също така в пълен текст в сборници доклади на симпозиуми, конгреси и конференции с българско и международно участие. Имам излезли от печат две глави от книги и един патент по горната тематика. До момента съм установил 474

цитата на мои публикации от български и чуждестранни автори. Всички излезли досега публикации корелират с един от основните тематични приоритети на ИФХ-БАН, отнасящи се до авангардни материали и технологии на базата на електрохимично получени метални, сплавни и модифицирани полимерни покрития със защитни, декоративни и електрокаталитични свойства.

Основните приноси съгласно гореизброените области на научен интерес и изследвания могат да бъдат резюмирани по групи както следва:

Област 1, т. 1.1. Цинкови и сплавни цинкови покрития, включително многослойни системи на тяхна основа

Установени и оптимизирани са условията на електроотлагане (състав на електролита, рН, плътност на тока, температура, хидродинамика) на подбрани двойни и тройни галванични сплави на цинка – Zn-Mn, Zn-Co, Zn-Ni-P, Zn-Fe-P. Изследвано е корозионното им поведение в подбрани моделни среди.

Сплави Zn-Mn: Получени са сплавни покрития с ниско съдържание на Mn (до 11 т.%) при разбъркване, от стабилен сулфатен електролит, който е устойчив и не дава характерната за повечето цинк-манганови вани утайка. Изследвана е кинетиката на съвместното електрохимично отлагане на двата метала. Установено е, че сближаването на потенциалите се постига при определено съотношение между двата вида йони [78]. Според вида и количествата използвани добавки в базовите електролити се получават сплави с различен състав и структура. Фазовите им особености са установени рентгенографски. При наличие само на омокряща добавка е идентифицирано интерметалното съединение $MnZn_7$, което се характеризира с равномерно разпределение на мангана в основния метал и се наблюдава в почти чист вид при галваничната сплав Zn-Mn(11т.%). При наличието и на блясъкообразувател сплавта представлява цинкова матрица с включен в нея легиращ компонент [60,78].

Корозионното поведение на тези покрития е изследвано в моделни среди на 5% NaCl и 1N Na_2SO_4 (рН 6) – [59] - с различни методи: поляризационно съпротивление (R_p), потенциодинамични поляризационни криви (PDP), Камера “Солена мъгла” (NSS). Потвърдени бяха по-добрите корозионни характеристики на сплавта в сравнение с чистия цинк [77,60,63-65]. Повишените защитни характеристики на сплавта в сравнение с чистия цинк са обяснени с появата на корозионен/ни продукт/и с ниско произведение на разтворимост ($10^{-14.2} - 10^{-57}$) [59,60,63-65,73]. Последните са регистрирани с рентгеноструктурен анализ (XRD) и рентгенова

фотоелектронна спектроскопия (XPS). В среда на 5% NaCl това е съединението цинков хидроксихлорид (ЦХХ), което подобрява корозионната устойчивост като затруднява проникването на процеса в дълбочина. В среда на 1N Na₂SO₄ се появяват цинкови хидроксисулфати, които също имат ниско произведение на разтворимост и подобряват корозионната устойчивост [57,59].

Предложен е модел, обясняващ повишената корозионна устойчивост на галваничните сплави Zn-Mn. При контакт с цинка манганът се разтваря и преминава в разтвора под формата на йони, като освобождава електрони. Последните взаимодействат с водородните йони, отделя се водород и стойността на рН нараства, като започва да се образува ЦХХ. Това съединение е регистрирано и при обикновения цинк в камера “Солена мъгла”, но при него то се появява след по-дълъг интервал от време [57,59,60,63-65]. В тези сплави манганът формално може да бъде разглеждан като аноден протектор, чието действие продължава до пълното му разтваряне. Процесът е свързан с повишаване на рН на средата (особено близко по повърхността) и предизвиква появата на корозионен/ни продукт/и с ниско произведение на разтворимост. Тези особености на мангана (едновременно разтваряне и образуване на допълнителен слой с бариерни свойства) може да се разглеждат като двойно защитно действие на този елемент [63].

Сплав Zn-Co:

Това сплавно покритие има добри корозионни характеристики при ниско съдържание на легиращия компонент - в рамките на няколко процента. Сплавите са получени от стабилен електролит с две органични добавки - омокряща и блясъкообразуваща. Корозионното им поведение е изследвано в моделна среда на 5% NaCl чрез измерване на Rp и PDP. Потвърдена бе по-добрата и корозионна устойчивост в сравнение с обикновения цинк. Установено бе наличие на пасивни зони в хода на анодните криви за тази сплав за разлика от цинка [40,50-53,58].

Благоприятното влияние на легиращия компонент и тук е свързано с възникване на корозионен продукт с ниско произведение на разтворимост (ЦХХ) с бариерни свойства в агресивна моделна среда с хлорни йони. Този слой затруднява развитието на корозионния процес в дълбочина [62,72]. Предложен е модел, обясняващ ролята на кобалта за появата на това съединение – тук процесът започва с разтваряне на цинка, отделяне на водород и алкализирание на средата до рН на образуване на ЦХХ, т.е. предлаганият модел се различава донякъде от този за сплавта Zn-Mn, но крайният ефект е практически същият – ускорено образуване върху повърхността на корозионен продукт с бариерен ефект [40,50,57,62].

Сплав Zn-Ni-P:

Получени са електрохимично сплавни покрития Zn-Ni-P с определен състав и структура от сулфатни електролити. Фазовият състав е смес от η -фаза (ХПО) на цинка с едно или повече интерметални съединения от типа Ni_5Zn_{21} и/или Ni_3Zn_{22} . Количествата на включваните фосфор и никел в сплавта са в определена взаимовръзка без изявен пропорционален характер. Изследвани са електродните процеси на отлагане и разтваряне и повърхностната морфология на сплави с различен състав. Предложен е модел относно включването на фосфора в процеса на електроотлагане [15].

Изследвани са анодното поведение и корозионните отнасяния на сплавта в моделна среда на 5% разтвор на NaCl. Измерено е поляризационното съпротивление за период от 30 дни при стайна температура паралелно с обикновени цинкови покрития [9]. Установено е, че сплавите със съдържание на цинк над 65%, никел до около 10,5% и фосфор до 3% показват няколко пъти по-добри защитни показатели сравнение с конвенционалните цинкови покрития. Сплавите, получени в присъствие на фосфоросъдържащи добавки, но несъдържащи фосфор, имат по-висока корозионна устойчивост в сравнение със сплави Zn-Ni, получени от електролити без наличие на фосфоросъдържащи добавки в тях. Направено е предположение относно влиянието на различната повърхностна структура на покритията, получени в присъствие на фосфор, която наред с фазовия състав има съществено влияние върху корозионните характеристики [5,7,9].

Сплав Zn-Fe-P:

Електрохимично са получени сплавни покрития Zn-Fe-P с определен състав и структура от сулфатни електролити. С помощта на метода на цикличните волтаперометрични (CVA) криви е установено, че практически не е възможно съотлагане на цинк с фосфор без наличието на железни йони в електролита. От друга страна, по-голямо съдържание на фосфор има в покритията, получени при по-ниски стойности на рН (1,8 - 2), но при тях се наблюдава и процес на саморазтваряне на цинка, което води до неравномерни по състав и външен вид слоеве [35]. Изследванията на сплавното покритие в моделна корозионна среда от 5% NaCl показва много по-високи стойности на Rp за изследвания период в сравнение с обикновения цинк [5, 35].

Многослойни системи:

Електрохимично са получени двуслойни галванични системи с повишена защитна способност срещу корозия, състоящи се от Zn, Zn-Mn и/или Zn-Co(от кисела или алкална вана) [77]. Установено е, че последователното отлагане на отделните слоеве води до повишаване на

Rp на тези системи в моделна корозионна среда на свободно аериран разтвори на 5% NaCl. Реализирани са различни видове многослойни системи, предимно с подслой от сплави на цинка с висока корозионна устойчивост (например Zn-Mn) и горен слой от блестящ цинк или Zn-Co от кисела вана, съответно с или без финашен хроматен филм [77].

Бе констатирано, че нехроматираните сплави Zn-Co(3%) имат повишена корозионна устойчивост в сравнение с чистия цинк, докато при хроматираните образци това не се наблюдава. При двуслойна система с подслой Zn-Co(3%) и завършващ слой от хроматиран цинк се реализира много добра защитна способност за продължителен период от време в резултат от по-добрите качества на хроматирания цинк, от една страна, и забавянето на корозионния процес в дълбочина поради наличието на по-устойчивия Zn-Co(3%), от друга [69].

Показана е възможност чрез прилагане на кулонометричния метод да се определят дебелините на отделните слоеве в многослойни системи от цинк и някои негови сплави. Установен е критерий за характеризиране на защитната способност на отделните слоеве и на многослойната система като цяло. Тъй като всеки галваничен слой има различна електрохимична активност, потенциалните разлики между отделните покрития могат да се регистрират при тяхното разтваряне и да се изчисли дебелината им, т.е. площта под кривите потенциал/време, нормализирана по време и плътност на тока [72].

Проведени са изследвания относно възможността за получаване на многослойни системи на основата на сплавни покрития CoW с различно съдържание на легиращия компонент. Установено е, че добавката на Na-волфрамат деполяризира отлагането на кобалта и облекчава вграждането на W в сплавите. Получени са сплави със съдържание на W до 40 т.%. Установени са промени в микротвърдостта и корозионното поведение в 1N H₂SO₄ [68].

Изследвания на многослойни галванични системи, състоящи се от цинк и сплави Zn-Mn с различен количествен и фазов състав, са проведени и в моделна среда на 1N Na₂SO₄. Установено е, че получените системи демонстрират повишение стойности на Rp за продължителен период от време в сравнение с еднослойните покрития, което се дължи в значителна степен на новообразуваните корозионни продукти – цинкови хидроксисулфати (ЦХС). Показана е връзка между корозионната устойчивост и наличието на съединението MnZn₇, което има значителен принос за нейното нарастване [54].

Изследвани са и многослойни системи, състоящи се от три слоя – Zn, Zn-Mn и Zn-Co – с различна дебелина, като завършващият слой е от цинк (с или без финашен пасивен филм).

Установено е, че многослойните системи демонстрират по-добри защитни характеристики в сравнение с еднослойните такива, което силно зависи от последователността на отделните слоеве – например когато слой от Zn-Mn е нанесен директно под цинка корозионната устойчивост е по-добра, отколкото в случая когато там се отлага Zn-Co. Дадено е обяснение, че това се дължи най-вероятно на повишеното съдържание на Mn [36].

Подобни системи са реализирани и с отлагане на композитни покрития с вградени полимерни наночастици (с или без финален пасивен филм). Установено е, че корозионното поведение силно зависи вида на изследването – например при условията на отворена верига системите с композитни слоеве имат по-добра защитна способност в сравнение със случая на изпитване в условията на външна анодна поляризация [29].

Област 1, т. 1.2. Композитни цинкови и сплавни цинкови покрития с вградени полимерни наночастици, нанотръбички или наноконтейнери с инхибитор на корозия

Установени са електрохимичните условия на отлагане и са получени композитни цинкови и цинкови сплавни покрития (Zn-Co, Zn-Mn) с вградени полимерни наночастици, наричани още стабилизирани полимерни мицели - СПМ. СПМ могат да бъдат на база дву- или триблокови съполимери. Ядрото на СПМ е хидрофобно и се състои от полипропилен оксид или полистирен, а обвивката (короната) е хидрофилна и е на основата на полиетилен оксид или полихидроксиметакрилат. Композитните цинкови и сплавни покрития се отлагат от същите електролити като галваничните, но с добавка на определени количества СПМ. Концентрацията на СПМ е особено важна с оглед получаване на оптимална корозионна устойчивост и защитна способност по отношение на стоманената подложка [1,4,12,25,31,33,40,42,43,50,52,53, 61].

Изследвано е влиянието на СПМ върху катодните и анодни процеси на отлагане и разтваряне с помощта на циклична волтаперометрия. Установено бе, че при чистия цинк наличието на СПМ не води до деполяризация или свръхполяризация, но катодният (и аналогично анодният) процеси са по-интензивни [4]. При сплавта Zn-Co с наличие на СПМ в електролита се наблюдава известна деполяризация в катодната зона и по-интензивни анодни процеси в сравнение с обикновените галванични сплави. При сплавта Zn-Mn има свръхполяризация в присъствие на СПМ, но за разлика от Zn и Zn-Co анодните процеси тук са по-слабо изразени в сравнение с галваничната сплав без наличие на СПМ в електролита [4].

Установено е влиянието на полимерните включения върху корозионната устойчивост на цинка и две от неговите сплави (Zn-Co и Zn-Mn) [4,12,18,40,43,50,51,56,58] с помощта на методите PDP, EIS (Electrochemical impedance Spectroscopy), SVET (Scanning Vibrating Electrode Technique). Установено е, че наличието на СПМ в металната матрица на цинка води до нарастване на корозионната устойчивост в моделна среда, съдържаща хлорни йони. Предложен е модел, обясняващ това явление, съгласно който на повърхността възниква смесен филм от корозионни продукти на цинка (цинков хидроксихлорид в разтвор на NaCl) и СПМ. Това води до по-голямо забавяне и на корозионния процес (по-добър бариерен ефект) в сравнение със случая, когато филмът се състои само от цинков хидроксихлорид.

Изследванията с анодна поляризация в моделен разтвор на 5% NaCl показаха, че най-силно влияние СПМ оказват върху хода на анодната крива при обикновения цинк, където се появява „псевдо-пасивна зона”, която по принцип не се наблюдава за цинка в тази среда [12,40,33,52,53]. При сплавта Zn-Co не се констатират особени изменения в хода на анодните криви за самата сплав и за нейния композитен вариант. При сплавта Zn-Mn единствената разлика е по-ранната склонност към пасивиране при наличие на СПМ [4].

За разлика от цинка, наличието на СПМ в сплавта Zn-Co влошава защитните показатели в тази среда [40]. Този резултат се дължи на различната структура и морфология на повърхността при сплавта, където в металната матрица възникват допълнителни вътрешни напрежения, водещи до по-бързото отделяне на някои зони от покритието. Освен това наличието на СПМ променя текстурата на тази сплав, която от (100) и (101) преминава в (110) и (103) – [1]. При сплавта Zn-Mn обаче при наличие на СПМ се наблюдава подобрене на корозионните показатели в тази среда [4]. Тези резултати бяха потвърдени и от измерване на поляризационното съпротивление на пробите за период от 300 часа.

Получени бяха и цинкови композитни покрития, съдържащи вградени полимерни наноконтейнери с инхибитор бензотриазол [2]. Използвано бе ядро от алфа-хематит, което последователно бе обвито с два слоя полимери по метода “layer-by-layer”. Първият слой (полиакрилова киселина) бе отрицателно зареден, а вторият – полидиметилдиалиламониев хлорид – положително. Между двата слоя бе вкарано определено количество от инхибитора. Тъй като полимерната обвивка се разпада/разкъсва при намаляване на стойността на рН, то при развитие на корозионния процес в даден момент се очаква инхибиторът да се освободи от полимерната обвивка и да забави корозията в зоната около наноконтейнера. Получените

резултати по методите PDP, Rp, EIS потвърдиха тези очаквания. С помощта на циклична волтамперометрия бе изследвано влиянието на наноконтейнерите върху катодните и анодни процеси. Установено бе, че наличието на полимерни наноконтейнери силно деполяризира катодния процес и усилва хода на анодния. Потенциодинамичните изследвания показаха, че композитното цинково покритие се отличава с по-нисък корозионен ток и с по-дълга анодна крива в моделна среда на 5% NaCl [2].

Област 1, т. 1.3. Конверсионни повърхностни пасивни филми;

В моделна среда на свободно аериран разтвор на 5% NaCl беше оценявана защитната способност на различни видове хроматни пасивиращи филми (на база Cr⁶⁺) върху галваничен цинк. Тези конверсионни филми са получавани от български (разработени в ИФХ-БАН) и германски (на “Атотех”) разтвори за хроматиране – безцветни, черни, “Дъга”, зелени. Използвани са утвърдени и стандартизирани методи за изпитание – потенциодинамични (PD) поляризационни криви, поляризационно съпротивление (Rp), Камера “Соленя мъгла”, метод на Паач. Разработени са две модификации на последния метод, които са приложени успешно при тестовете. Най-добро съответствие между получените данни по отделните методики за защитната способност на пасивните филми има между Камера “Соленя мъгла” и Rp [83,84].

Установено е и влиянието на състава, структурата и морфологията върху защитната способност на филмите [80]. С помощта на рентгенова фотоелектронна спектроскопия (XPS) е определен елементния и химичен състав на хроматните филми и настъпилите промени след корозионно третиране в 5% NaCl. Установено бе, че значителна част от хромовите оксиди преминават в хлориди на тривалентния хром, докато оксидът на шествалентния хром на практика напълно се разтваря. Направен е изводът, че в края на периода филмите се дехромират и обогатяват на цинк, като в резултат корозионната им устойчивост намалява в значителна степен [80]. С помощта на атомно-абсорбционен анализ е определено количеството на йоните на хрома и цинка в моделната среда след продължително корозионно третиране на хроматирани цинкови покрития. Установено е, че скоростта на нарастване на концентрацията на тези йони в 5% NaCl е в добро съответствие както с променящото се съдържание на двата метала във филма, така и с неговата защитна способност [80,83,84].

Тези конверсионни разтвори са приложени и за обработка на някои сплавни покрития на цинка – например за сплавта Zn-Mn. Установено е значително подобрене на защитните

показатели след хроматиране – удължава се хода на анодните потенциодинамични криви, а пораженията в Камера „Солена мъгла” са по-слаби отколкото при цинка [74,75]. Дадено е обяснение на това явление, дължащо се на устойчивия, плътен и с добра адхезия към сплавта конверсионен филм.

След забраната за използване на шествалентен хром усилията се насочиха към разработване на конверсионни състави на тривалентния хром или безхромни такива. Използвани бяха състави са на база соли на тривалентния хром с калиев или амониев оксалат, с които са третирани както обикновен цинк, така и на някои негови сплави като Zn-Co [8,32]. Получените данни за Rp показват значителни подобрение на защитните показатели при тези филми. При безхромните не се наблюдава подобрение нито при цинка, нито при сплавта. Приложени са методи за определяне състава на корозионните продукти след третиране в моделен разтвор на 3% NaCl – XRD, XPS. Установена е появата на някои съединения на хрома като Cr_2O_3 , $\text{Cr}(\text{OH})^3$, CrOON и други, които формират допълнителен филм с бариерни свойства и запълват част от порите. Изследвани са още повърхностната морфология на тези филми и са приложени тестовете Камера „Солена мъгла”, EIS и SVET, които потвърждават положителното влияние на хромитния филм върху корозионните показатели [3,19,21,26,27]

Област 1, т. 1.4. Покрития на основата на сплави на никела и кобалта

Сплав Ni-W: Получени са от сулфаматен електролит, като съдържанието на W е до 20%. Корозионното поведение е изследвано в 1N H_2SO_4 чрез снемане на анодни потенциодинамични поляризационни криви (PDP) и измерване на Rp. Морфологията, структурата и състава на повърхността са определяни чрез SEM и микросондов анализ. От анодните криви е установено, че сплавите с ниско съдържание на W (до 6г%) имат по-добра корозионна устойчивост и по-добре изразена пасивна зона от тези с по-високо (~19%). Резултатите са обяснени с промени в структурата на покритието, наличието на дефекти и образуване на лесно разтворими съединения на W, които се натрупват по границите на зърната и ускоряват скоростта на корозия. Налице са и процеси на селективно разтваряне на Ni и обогатяване на повърхността с W. Изследвано е корозионното поведение на Ni-W и при наличие на хлорни йони в моделната среда [79].

Сплав Co-W: Получени са електрохимично от сулфаматен електролит. Установено е, че добавянето на натриев волфрамат към разтвора деполаризира отлагането на кобалта и облекчава вграждането на W в покритията. Количеството на легиращия компонент не влияе върху

микротвърдостта на покритията, а морфологията им се характеризира с фино-зърнеста структура при по-високи съдържания на волфрам. Максималното съдържание на волфрам е около 40%, което се постига при специални условия [68].

Сплав Co-Ni-Fe: Получават се от сулфатен електролит в широк интервал от температури и катодни плътности на тока. Електрохимичното им поведение е изследвано с циклични волтамперометрични (CVA) и поляризационни PD криви. Установено е, че скоростта на промяната на потенциала влияе по-силно върху хода на катодните криви от промяната на температурата. Допълнителни изследвания относно скоростната константа и обменния ток дават по-ясна картина за скоростта на електродните реакции [76].

Въз основа на литературни данни е направен преглед на многокомпонентните сплавни системи на металите от групата на желязото (двойни и тройни) и на модела на образуването им. Последният е свързан със състоянието на повърхността и електрохимичните процеси, строежа на ДЕС и състава на електролита. Дадени са базови състави на електролити за отлагане на някои сплави на металите от тази група [66].

Сплав Ni-Co-Mn-S: Корозионната устойчивост и анодното поведение на сплавта са определяни чрез измерване на Rp и PD криви в две свободно аерирани моделни среди – 5% NaCl и H₂SO₄ с различни концентрации (съответно 0,1; 0,5; 1 N). Установена е обща тенденция към намаляване на скоростта на корозия с нарастване количеството на Co до 50т.%, което се дължи на силно намаленото количество на сярата. Покритията с 18т.% Co демонстрират един особен ефект - скоростта на корозия при тях силно нараства, а корозионният потенциал рязко се измества в отрицателна посока. В двете среди не са установени типични пасивни състояния, което е в резултат на активизиращото действие на сярата и ниската склонност на кобалта към пасивиране там. Дискутирани са някои качествени промени в обемната и повърхностна структура на сплавта - нарастване на дисперсността, поява на втора фаза и др. Разгледано е влиянието на сярата и мангана върху корозионните процеси [70,71]. С помощта на SEM са характеризирани промените в тези сплави след проведена термообработка при 450 °C за 20 часа. Установено е, че последната подобрява корозионните параметри на покритието в 5% NaCl, докато в 0,5N H₂SO₄ подобен ефект има единствено в зоната на средните концентрации от Co (18 – 25%). Термообработката води и до изчезване на аномалния ефект при 18% Co и намаляване на корозионната устойчивост на сплавта с нарастване на съдържанието му [70,71].

Област 1, т. 1.5. Композитни покрития на основата на никела

Установени са условията за получаване на никелови композитни покрития с вградени многостенни въглеродни нанотръбички (ВН). Проведени са корозионни изпитания в моделна среда, състоящата се от 0,5 М Na₂SO₄ и 0,5 М Н₃ВО₃ при стойност на рН 2 в условията на външна анодна поляризация и е установена подобрена корозионна устойчивост, която се дължи на вградените ВН [20]. В друга статия е описана установката и условията за получаване на никелови композитни покрития с вградени наносфери [41]. И в двете работи е изследвана повърхностната морфология на получените покрития.

Област 1, т. 1.6. Обработка с ръждопреобразовател

Описано е приготвянето, качествените показатели и приложението на ръждопреобразовател за употреба при ръждясали стоманени повърхности. Проведено е изпитване в моделна среда на 0,5М Na₂SO₄ и е показано положителното влияние на ръждопреобразователя върху корозионното поведение на образците в условията на външна анодна поляризация [23]. В същата моделна среда са проведени и изпитания на ръждясали стоманени образци, третирани със състави за преобразуване на ръжда, предоставени от фирма “Acrylon” [85]. Направени са металографски напречни шлифове, с които е показана степента на преобразуване на ръждата и са направени изводи за евентуално практическо приложение. Резултатите позволяват да се направи връзка между степента на ръждопреобразуване и промените в повърхностната морфология, от една страна и защитната способност на получения филм, от друга.

Област 1, т. 1.7. Повърхностна физическа обработка на метални материали – например с лазер или гореща пластична деформация

Изследвано е изменението на някои механични и електрохимични свойства на Армко-желязото, както и на нисколегирана (“Корат”) и нисковъглеродна (08-КП) конструкционни стомани след лазерно въздействие. Определена е тяхната твърдост, която е по-висока при облъчените образци, и са снети поляризационни криви в 3% разтвор на NaCl и 0,5М разтвор на Na₂SO₄ за различни стойности на рН. От получените резултати следва, че лазерната обработка има различно влияние върху изследваните механични и електрохимични показатели. Дискутиран е механизма за образуване на пасивен слой и оказаното върху него влияние в резултат на облъчването [86].

Третирането с лазер може да се приложи успешно и при електроотлагане от сулфатни разтвори на някои метали – например кобалт и желязо. Това облъчване - с импулсен Nd- или Ar-лазер - се използва за допълнителна обработка както при предварително отложени слоеве, така и по време на самия процес. Снети са катодни поляризационни криви, а корозионното поведение е изследвано чрез PD криви в 3% NaCl. Измервана е микротвърдостта на пробите и е използвана сканираща електронна микроскопия. Допълнителното лазерно третиране на тези покрития оказва влияние върху твърдостта и корозионната им устойчивост в 3% разтвор на NaCl [81].

Подобни изследвания са проведени и при електроотлагане на сребро от сулфатен електролит. Получаваните покрития са оценявани качествено със SEM и е измервана микротвърдостта им. Корозионната устойчивост е определяна чрез PD криви в моделна среда от 0,9N KNO₃ + 0,1N HNO₃ и е установено, че облъчените проби имат по-висока плътност на тока. Като цяло тук картината е по-неясна, както и закономерностите за въздействието на лазерния лъч върху покритието. Все пак това третиране може да се използва, ако е необходима по-висока скорост на отлагане или се касае за трудно достъпни повърхности [67].

В друга работа е установено влиянието на термо-деформационните условия в процеса на пластичната деформация върху структурообразуването и корозионното поведение на подбрана нисколегирани стомана – 10Г2САФ. Използвани са различни режими на деформационно третиране и е констатирано тяхното влияние върху структурата. Корозионната устойчивост е изследвана по тегловния метод и метода на Rp в моделна среда, имитираща атмосферна корозия в замърсена промишлено-градска атмосфера – 0,5M Na₂SO₄, pH 6. Установен е ефектът на промените в структурата на стоманата върху скоростта на корозия. С помощта на SEM са представени резултатите от корозионното третиране върху повърхностната морфология. Направени са препоръки относно различните режими на обработка [82].

Област 1, т. 1.8. Корозионно напукване

Направена е подробна литературна справка и е анализирано състоянието на проблема - корозионно разрушаване на металните материали в агресивни среди под въздействието на механични напрежения. Дискутирани са зависимостите между основните фактори, които го обуславят, като напрежението, пластичната деформация и хетерогенността в метала, потенциала на повърхността, концентрацията, състава и pH на средата и др. Анализирани са характерните особености на това вредно явление. Разгледани са по-актуалните теории за обяснение на

процеса, моделите на разпространение на корозионните пукнатини, начините за създаване на напрегнати състояния и използваните устройства за натоварване на опитните образци. Направена е класификация на методите за изследване и регистриране на самото явление (корозионни, електрохимични и физични), като първите два са разгледани по-подробно [87-90].

Област 1, т. 1.9. Корозионен мониторинг

Проведени са изследвания и корозионен мониторинг на аустенитни (18Cr10NiTi) и нисковъглеродни (38GN2MFA) стомани, използвани за направа на някои от конструкциите в АЕЦ „Козлодуй“ в моделни среди, съдържащи най-често срещаните в топлообменниците на централата корозионни агенти. Установено е благоприятното влияние на моноетаноламина като смесен инхибитор. Осъществени са потенциодинамични изследвания в условия, близки до водохимичния режим, използван в централата [11, 17].

Направен е Мьосбауеров и XPS анализ на корозионни продукти, снети от вътрешната повърхност на топлообменниците [39,47]. Установено е, че те съдържат основно магнетит и малко хематит, което е благоприятно от корозионна гледна точка. Конструиран е електрод за имитация на корозионни процеси в пукнатини (чиито размер може да бъде променян) и са осъществено предварителни изследвания [11, 17].

Област 2 - Изследване на корозионните процеси в железобетон и предлагане на защитни мероприятия.

Проведени са изпитания в циментов екстракт (с добавка съответно на 1% и 3,5% NaCl) относно възможността за приложение на полимерни наночастици от типа Pluronic P 123 за подобряване на корозионната устойчивост на арматурна стомана в железобетон. Установени са оптималните концентрации на частиците и тяхното влияние върху разпределението и размера на порите в бетона. Наличието на частиците като цяло подобрява корозионната устойчивост на стоманата, което се доказва с помощта на PDP и EIS изследвания, но са необходими допълнителни изследвания [14].

Друга статия разглежда възможността за приложението на отпадъчни материали (т.н. „червена кал“) за осигуряване на подобрена корозионна устойчивост на арматурата в железобетона. Проведени са изследвания с помощта на EIS, PDP, SEM, EDX, CVA методи относно електрохимичното поведение, морфологията, а също така и на състава на слоя

продукти, който се образува върху повърхността на стоманата в моделни среди с и без наличие на хлориди. Установено е като цяло благоприятното влияние на предлагания материал (до определена концентрация), тъй като той стимулира пасивирането и съответно подобрява корозионната устойчивост [22,38]. Предложено е обяснение на получените резултати.

Разгледана е възможността за използване на методите EIS и Rp за характеризиране на корозионното поведение на стомана в железобетон и за натрупване на информация за свойствата на циментовата матрица [24,44,46]. Потърсена е съпоставка между електрохимичното поведение и микроструктурните свойства [44].

Осъществени са електрохимични и микроструктурни изследвания върху корозията на стоманата в железобетон, като са въведени хибридни материали – обвити с полимерни слоеве частици CaO. Целта е тяхното натрупване в зоната около метала и съответно забавяне на корозионните процеси. Изследван е състава на новообразуваните продукти с помощта на XRD, приложени са още методите SEM и ESEM. Резултатите са обещаващи, тъй като е установено, че частиците формират слой с бариерни свойства [28,30].

Други статии в тази област разглеждат възможността за прилагане на катодна защита с ниска плътност на тока ($1-3 \text{ mA/m}^2$) в агресивна моделна среда на 10% NaCl [34]. Разгледани са промените в големината и разпределението на порите в резултат на режима, както и тези в повърхностната морфология. Приложени са методите EIS, PDP и Rp. Въз основа на получените резултати е установена зависимост между образуването на слоя корозионни продукти, степента на неговото преобразуване, морфологията и други параметри на циментовата матрица [45]. Направено е заключението, че режимът на прилаганата катодна защита трябва да бъде оптимизиран допълнително [34,46,49].

Подобни електрохимични техники за защита и контрол при бетона и железобетона са разгледани и коментирани в [37]. Особено внимание е обърнато в случая, когато се налага контрол при наличието на значителни количества хлорни йони [44,48,49]. Установен е състава на новопоявилите се корозионни продукти с помощта на методите XRD и EDX. Коментирани са вида, разпределението и влиянието на тези продукти върху корозионните отнасяния [48,49].

Област 3 – Други статии.

Разработен е токов колектор и носител на електродна маса на основата на т.н. „медна пяна”, чиято структура позволява равномерна обемна проводимост на цинковата електродна

маса и улеснява преноса на електрони между активния електроден материал и колектора, като освен това подобрява механичната устойчивост на системата като цяло и ограничава образуването на дендрити при зареждане на електрода [6].

Създадена е апаратура и методика за получаване на метални и оксидни наночастици и регулиране на размера им с помощта на въртящ се електрод(катод) в двуслойна вана от несмесващи се водни и органични разтворители. Съоръжението осигурява възможност за контрол над различни параметри, включително на зараждането и растежа на получаваните наночастици, в зависимост от времето на престой в средата и скоростта [13].

С помощта на Раманова и Инфрачервена спектроскопия са изследвани профилите на оптическо отражение на цинкови покрития с дебелина 2-10 микрона, отложени върху нисковъглеродна стомана с оглед евентуално приложение в слънчевата енергетика [16].

Показана е възможността за приложение на гъотит, получен от лабораторно култивирани бактерии, като прекурсор за синтез на електрохимично активен наноразмерен алфа- Fe_2O_3 за приложение в хибридна система батерия-суперкондензатор. Системата показва много добра възпроизводимост на процесите на заряд и разряд [10].

Изследвани са експлоатационните качества на подобрени силикатни емайлени покрития, предназначени за използване в геотермални обекти у нас. Въз основа на проведените изпитания е констатирана отличната корозионна устойчивост на използваните материали и възможността за продължителната им употреба в различни по състав геотермални води [91].