

РЕЦЕНЗИЯ

върху дисертационния труд на магистър Емад Матер,
“Корозия и корозионна защита с цериеви съединения на алуминиева сплав AA2024
в хлоридна среда”

за придобиване на образователната и научна степен “доктор”

Рецензент: Цветан Маринов Добрев, доцент, д-р

Рецензията е оформена, съобразно Правилника за придобиване на научни степени и заемане на академични длъжности в ХТМУ и представлява отговор на 8-те въпроса към рецензентите, за присъждане на образователната и научна степен „доктор”:

1. Кратки биографични данни и характеристика на научните интереси на кандидата

Не познавам лично магистър Емад Матер, но от представената папка с неговите документи аз останах сериозно впечатлен. Мога само да го поздравя за отлично завършеното висше образование (магистър по химия, в Университет Саут Вели, Египет), както и за отлично положените изпити по време на докторантурата му в ХТМУ. Успоредно с изпълнението на образователната докторантска подготовка, той е усвоил и приложил основни класически и съвременни методи за изследване на корозионните процеси.

Определено мога да заявя, че настоящата защита открива пътя на магистър Емад Матер на попрището на образованието и науката в областта на материалознанието и корозионните отношения на металите и сплавите.

2. Преглед на дисертационния труд и анализ на резултатите

Представеният ми за рецензиране дисертационен труд, в обем от 200 стандартни машинописни страници, включително 79 фигури, 18 таблици и 322 цитирания, е подразделен на литературен преглед, експериментална част, резултати и дискусии, заключения, научни приноси и литература.

В обзорната част на Дисертацията е направен задълбочен литературен преглед. От цитираните 322 литературни източника над 250 са публикувани през последните 10-12 години. Алуминиевата сплав AA2024 е един изключително

актуален обект за изследване, с широко практическо приложение в авиацията, космонавтиката и мореплаването, поради ценните ѝ механични, физични и химични свойства. В литературния обзор е направен анализ на видовете корозия; представени са основните методи за защита от корозия; систематизирани са представите за механизма на корозия на Al и сплавите му в разтвор на NaCl, като е отразена ролята на интерметалните съединения, например на S-фазата за питингообразуването (с.20). Показано е, че най-висока степен на защита притежават конверсионните хроматни филми, които се характеризират със самовъзстановяващ се, “self healing” ефект (с.27 и 34)). Токсичността (канцерогенността) на шествалетните хромови йони е довела до интензивни изследвания за намиране на равностойна алтернатива на защитните хроматни филми. Такава възможна алтернатива на хроматите са се оказали цериевите съединения като $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ и други, чиято инхибиторна защита се осъществява чрез утаяване на цериеви оксиди и хидроксиди върху интерметалните фази (фиг.1.10, с.40 и 48). Ниската токсичност и достъпност на цериевите съединения, тяхната равностойност на хроматите по защита от корозия и аналогичната способност за самовъзстановяване на защитните филми са достатъчни основания за провеждане на по-нататъшни системни изследвания (с.51).

В прегледаната литература, не е намерена систематизирана информация за влиянието на предварителната обработка върху корозионната защита на сплавта AA2024 и възпроизводимостта на резултатите. Не са намерени литературни данни за ролята на анионите в Ce соли и тяхната градация по защитна способност. Няма системни изследвания за ролята на концентрацията на Ce съединения и продължителността на изпитване в корозионната среда на NaCl. Няма адекватни данни за корозионно-защитния ефект на Ce(IV)-съединенията. Не е намерена информация за евентуален синергетичен ефект на Ce(III)- и Ce(IV)-солите при съвместна употреба като инхибитори.

Установените празноти в обзорната литература са послужили като достатъчни основания на докторанта и неговите ръководители при формулиране на целта на дисертационната работа, свързана с изследването ролята на предварителната обработка на образци от сплавта AA2024 и статистическа оценка

на възпроизводимостта на получените корозионни параметри, без и с Се съединения, както и определяне механизма на корозионна защита. Целта е обособена в 6 задачи, представени в настоящия дисертационен труд (с.53-54).

В методичната част на дисертацията са представени обстойно използваните експериментални методи и апаратура. Въз основа на информацията от литературата и натрупания богат опит в ХТМУ (в „Лаборатория по нови материали и изследване” (LAMAR) и в катедра „Физикохимия”), дисертантът е избрал широк спектър от съвременни и класически експериментални методи - електрохимични, физични и аналитични - за охарактеризиране на сплавта AA2024 при отделните етапи на изследване. С оглед на намаляване до минимум на случайно влияещи примеси, са използвани химикали с реагентна чистота от фирми с доказано реноме (като Fluka, Alfa и др.). Избраната методология дава възможност за определяне на основните корозионно-електрохимични параметри, съответно: корозионният потенциал (E_{corr}), потенциалът на питингово зародишообразуване (E_{pit}), устойчивостта срещу питингово зародишообразуване ($E_{\text{pit}} - E_{\text{corr}}$), поляризационното съпротивление (R_p), съпротивлението на прехода (R_{ct}) на същинската електрохимична реакция, както и статистически данни за възпроизводимостта на изследванията. Комплексните изследвания дават представа за механизма на протичащите корозионни процеси, характера и степента на инхибиторна защита.

В експерименталната част са представени в логична последователност изследванията върху корозионната устойчивост на алуминиевата сплав AA2024 при различни корозионни условия.

За установяване на степента на възпроизводимост на предварителната обработка, образците от Al сплав AA2024 са обработени по три различни начина: S_1 – само обезмасляване, S_2 – само механично полиране и S_3 – механично полиране+алкално ецване и изпитвани в корозионна среда на NaCl. Същите са окачествявани чрез микроскопски, поляризационни и импедансни измервания. Установено е, че образците само с механично полиране (S_2) са покрити с равномерен плитък питинг в местата с интерметални фази (S-фаза) за разлика от сериите с другите две обработки (S_1) и (S_3) и са с най-ниско съпротивление на

прехода (R_{ct}), което е в съответствие с най-ниското поляризационно съпротивление (R_p) при същите образци. Механично обработените образци, G_2 , са показали най-ниско относително стандартно отклонение, δ ; най-добра възпроизводимост на анодните поляризационни криви и най-добра устойчивост срещу питингово зародишообразуване (табл.3.2, 3.4 и 3.5, фиг.3.10, с.89, 91 93 и 97).

От проведените поляризационни изследвания с 4-те вида **Ce(III)-соли** е установено, че при ниска концентрация на инхибитора (10^{-5} M) защитното действие е слабо проявено, докато при 1×10^{-2} M е наблюдавано дуалистично поведение на $Ce(NO_3)_3$ и $(NH_4)_2Ce(NO_3)_5$, съответно най-висока катодна- и най-ниска анодна плътност на тока с плавни пасивни плата на анодните криви (фиг.3.13, с.100; фиг.3.14, с.101), поради краткият престой в корозионната среда и бавното утаяване на Ce оксиди и хидроксиди върху катодните интерметални участъци (кълъстери). Друг съществен момент е липсата на потенциал на питингово зародишообразуване, E_{pit} , наблюдаван при Ce(III)-сулфат и Ce(III)-хлорид. По-силно изразеният инхибиторен ефект при Ce соли с NO_3^- аниони е обяснен с тяхното окислително, пасивиращо действие и изместване на $E_{сорт}$ в положителна посока (с.102), проявено двукратно, като в местата на дефектите (т.н. „кисели” питинги в анодните участъци) нитратите способстват за допълнително окисление на Al и нарастване дебелината на оксидния слой, докато при питингите в интерметалните участъци нитратите активират катодния процес (с.103). При $Ce_2(SO_4)_3$ инхибиращият ефект се дължи на преимуществена адсорбция на SO_4^{2-} аниони върху анодните участъци, а при $CeCl_3$ - на механично блокиране на анодните участъци от образуваните анодни продукти. Установено е, че най-ниски катодни и анодни плътности на тока се наблюдават при концентрация на $Ce(NO_3)_3$ 1×10^{-3} M ($pH \geq 5$, фиг.3.16, с.106), оптимална и по отношение на Ce(IV)-съединенията (табл.3.6, с.98).

Количествени критерии за защитната способност на инхибиторите са инхибиторната ефективност (IE) и коефициентът за защитна способност (γ), определяни чрез поляризационното съпротивление, R_p (табл.3.7, с.108-110). С най-високи стойности на IE и γ , бавно повишаващи се с престоя в корозионната среда са $Ce(NO_3)_3$ и $(NH_4)_2Ce(NO_3)_5$. **Импедансните изследвания** потвърждават поляризационните, че най-силна IE притежава $Ce(NO_3)_3$ в реда: $Ce(NO_3)_3$

$(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_5 > \text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3 > \text{CeCl}_3$. Нарастването на R_{ct} като f (от престоя в корозионната среда) е свързано с намаляване капацитета на двойния електричен слой, Q_{edl} (фиг. 3.21 и 3.22, с.119).

Чрез SEM и EDX (EDS) на образците след престой 600 ч в 0.01 M NaCl и 1×10^{-3} M $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ е доказано формирането на два вида питинг: единият «алкален» питинг - при интерметалните центрове (главно от S-фаза, фиг.3.26, с.125), а другият «кисел» питинг – в местата с дефекти в оксидния Al-слой, блокиран от окислителното, пасивиращо действие на NO_3^- - анионите, за разлика от другите инхибитори (с.125-126). Съвсем основателно следва подразделянето на инхибиторите на по-силно - $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ и $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_5$ и по-слабо ефективни - $\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3$ и CeCl_3 .

При Ce(IV)-солите за разлика от Ce(III), съответно $\text{Ce}(\text{NO}_3)_4$, $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$ и $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$, pH се повишава с времето, като за около 600 ч. се променя с около 3 единици. Подобно е повишаването на pH и при намаляване на концентрацията на Ce(IV)-солите от 10^{-2} M до 10^{-5} M (табл.3.9, с.138), като е наблюдавано промотиране и равномерна корозия при високите концентрации на инхибиторите и инхибиране на локалната питингова корозия при ниските (Фиг. 3.37-3.39, с.138-140). По-ниските концентрации на Ce(IV)-солите, по-дългият престой, както и по-високите pH водят до промяна на катодния деполяризиращ процес – от Red на $\text{H}^+ \rightarrow \text{H}_2 \uparrow$ (при ниско pH) до Red на $\text{O}_2 \rightarrow \text{OH}^-$ (при почти неутрално pH), каквито са условията и механизма на защита при Ce(III)-соли (с.140). Установено е, че $\text{Ce}(\text{NO}_3)_4$ е с най-добър инхибиращ ефект, а $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$ – с най-слаб (Табл.3.10 и 3.11, с.141-142). **Импедансните** изследвания потвърждават кинетичния механизъм на корозионния процес, като $\text{Ce}(\text{NO}_3)_4$ и $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$ инхибират, а $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$ ускоряват корозионния процес, наблюдавано от общото съпротивление, $|Z|$ при Боде и от R_{ct} при Nyquist кривите (Фиг.3.40-3.43, с.143-145). При по-дълъг престой в корозионната среда с инхибиторите $\text{Ce}(\text{NO}_3)_4$ и $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$ се наблюдават 2 различни хода на Nyquist кривите – кинетичен механизъм с капацитивен полукръг при високите честоти и дифузионен механизъм с линейна зависимост на Z''/Z' при ниските честоти (фиг.3.44, (b), (c)), за разлика от кривите с $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$, където не се наблюдава смяна на кинетиката, а наличие на

адсорбция при ниските честоти (фиг.3.44, (d)). **SEM и EDX** окончателно потвърждават резултатите от поляризационните и EIS изследванията за смяна на катодната деполяризираща реакция от Red на $H^+ \rightarrow H_2 \uparrow$ на Red $O_2 \rightarrow OH^-$ с повишаване на pH и на престоя в корозионната среда. Най-добрата IE на $Ce(NO_3)_4$ се обяснява с най-голямото количество Ce-оксиди/хидроксиди в/у интерметалните центрове, поради основната алкализираща катодна реакция на Red на O_2 , благоприятстваща образуването на Ce хидроксиди (Табл.3.12-3.14, с.148, 152, 153).

Сравнителните изследвания на Ce(III) и Ce(IV)-соли за инхибиторна ефективност (IE) и поляризационно съпротивление (R_p) показват, че $IE_{Ce(III)} > IE_{Ce(IV)}$. Причина за по-слабия инхибиращ ефект на Ce(IV) е, че освен Red на O_2 , протича и Red на $Ce^{4+} \rightarrow Ce^{3+}$ в/у интерметалните катодни центрове (с.154-156).

Импедансните измервания и повърхностната морфология потвърждават поляризационните, че Ce(III) е по-добър инхибитор от Ce(IV), поради различния механизъм на катодните процеси при Ce(IV), което е предпоставка за интеркристалитна корозия (Фиг.3.49-3.52, с.157-160). Според **XPS анализът** около 16 % от Ce(III) се окислява до Ce(IV)-хидроксид, при което се получава стабилизиране на Ce-оксид/хидроксид слоя, поради практическата неразтворимост на $Ce(OH)_4$ (2×10^{-48} , спрямо 1.6×10^{-20} на $Ce(OH)_3$) (с.161). Ако се използва само Ce(IV)-сол протичат само паралелните реакции на Red на O_2 и на $Ce(IV) \rightarrow Ce(III)$.

Проведени са системни изследвания на смес от Ce(III)/Ce(IV) в 0.01 M NaCl, при които е установен синергетичен ефект при съотношение на $Ce(NO_3)_3 : Ce(NO_3)_4 = 80:20$ %, изразяващ се в минимална катодна плътност на тока (i_c), максимално съпротивление на прехода (R_{ct}), максимално поляризационно съпротивление (R_p) и максимална токова ефективност (IE). Инхибиторната ефективност на тази комбинация е около 3 пъти по-добра от тази на $Ce(NO_3)_3$ и около 7 пъти по-добра от тази на $Ce(NO_3)_4$ (фиг.3.54-3.56, табл.3.14, с.165-166).

Заклученията в дисертационния труд отразяват най-съществените резултати по отношение на ролята на предварителната обработка на алуминиевата сплав AA2024, степента на инхибиторна защита на Ce(III)- и Ce(IV)-солите и силният синергетичен инхибиращ ефект на комбинацията между тях, както и установените

два вида питинг и съвсем логичния най-силен защитен инхибиторен ефект на церий(III)-нитрата.

3. Оценка на съответствието между автореферата и дисертационния труд

Авторефератът е оформен съгласно изискванията на Закона за развитието на академичния състав в Република България (ЗРАСРБ) и Правилника за неговото приложение. Той отразява правилно основните резултати, изводи и научни приноси на дисертационния труд.

4. Характеристика и оценка на приносите на дисертационния труд

Дисертационният труд представлява мащабна експериментална работа с оригинални научни и научно-приложни постижения. Той може да бъде характеризиран като обогатяване на съществуващите знания в областта на корозията и защита от корозия на алуминиевите сплави. Придобитите знания и опит по изследване на алуминиевата сплав AA2024, разширяват възможностите за нейното още по-ефективно използване при изработване на аерокосмически и морски средства с особени изисквания за качество, функционалност и сигурност.

Формулираните приноси вярно отразяват резултатите от експерименталните изследвания, като по отношение на първите два приноса имам следните коментари: а) Към първия принос: За първи път са получени оригинални и съпоставими експериментално доказани резултати, за възпроизводимостта на механичното полиране като най-добра предварителна обработка на сплавта AA2024; б) Към втория принос: Системните изследвания на инхибиторната ефективност и механизма на инхибиторно действие на $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ и на $\text{Ce}(\text{NO}_3)_4$, убедително доказват, че най-високата инхибиторна ефективност на $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ се дължи освен на Се оксид/хидроксида, но и на частичното окисление на $\text{Ce}(\text{III})$ -йоните до $\text{Ce}(\text{OH})_4$ -практически неразтворимо съединение допълнително уплътняващо защитния слой на $\text{Ce}(\text{III})$ оксид/хидроксида.

В заключение към тази точка, приемам обстоятелствата обективни заключения и формулираните научни приноси в дисертационния труд. Те отразяват вярно и пълно основните научни резултати от изследванията.

5. Мнение за публикациите на дисертанта по темата на дисертационния труд

Дисертационният труд на магистър Емад Матер се основава на 10 публикации, отпечатани в авторитетни специализирани списания като: “Bulgarian Chemical Communications”, “Corrosion Science”, “Journal of UCTM”, “Materials and Corrosion” и в сборници от конференции, в пълен текст, с редактори, съответно - 4 – в списания с импакт фактор (3-те под печат), 1 – в годишник на ХТМУ (под печат), 1 – в сборник от Международна конференция и 4 – в сборници от Национални конференции. Основните съавтори на докторанта са неговите научни ръководители, като в 9 от публикациите той е на първо място, а в 1 – на 2-ро. Няма никакво съмнение, че докторантът е имал водеща роля при оформянето и публикуването на тези статии. Една част от публикациите са излезли от печат през последните 1-2 години, а другите са под печат, поради което е предстоящо тяхното отразяване (цитиране) в специализираната литература.

6. Критични бележки и коментарии

При всяка печатна работа се срещат технически печатни грешки. Тук те са рядкост и са несъществени, поради което няма да се спирам върху тях.

По отношение на някои от фигурите е използван неконтрастен цвят и някои от кривите или означенията в анетките едва се виждат, например на: фиг.3.3, с.81; фиг.3.16, с.107 и фиг.3.37, с.138.

В представените от докторанта публикации са направени обстоятелни изследвания за удължаване на ефективния живот на инхибиторите, чрез тяхното стабилизиране по зол-гел метода (публ. № 6) или чрез наноконтейнери (публ. № 1). Тези изследвания за стабилизиране на инхибиторите биха могли да бъдат продължени, предвид възможностите за практическо реализиране на Се соли за устойчива и дълготрайна защита на алуминиевата сплав AA2024 от корозия.

Тези мои забележки и препоръки по никакъв начин не се отнасят към високопрофесионално извършените изследвания и оформлението на дисертационния труд.

7. Лични впечатления за дисертанта

Както казах в т.1 от настоящата рецензия, моите впечатления за докторанта се базират на дисертационния труд, автореферата, публикациите, CV и списък на конференциите, в които е представял своите резултати.

Имам впечатления и от коментирането на някои моменти от дисертационния труд, чрез е-мейл кореспонденция след номинирането ми за член на НЖ.

Дисертационният труд и авторефератът са оформени чисто, ясно и прегледно, на високо професионално ниво.

Определено мога да заявя, че магистър Емад Матер е постигнал много в по-нататъшното си образователно и научно израстване през 3-годишния докторантски период. Проведените изследвания са допринесли не само до получаване на оригинални резултати, но и за съществено повишаване на образователната и научна квалификация на дисертанта, каквито са и основните цели на докторантурата.

Предвид на гореказаното моето лично становище е, че дисертационният труд и приносите са лично негово дело.

8. Заключение

Пред нас е представен един задълбочен научен труд с ясно формулирана цел и постижения. Дисертационният труд по обем, ниво и значимост на получените резултати отговаря напълно на изискванията на ЗРАСРБ и Правилника за неговото приложение.

За важността и достоверността на изследванията може да се съди, както по постановката на задачата, използваните съвременни експериментални методи, получените оригинални резултати, така и по отговорността, прецизността и последователността при изпълнение на цялостната работа по дисертацията.

Представените в дисертацията резултати са в унисон с тенденциите за провеждане на целенасочени научни изследвания за решаването на основни въпроси на науката и икономиката.

В заключение позволяте ми с удоволствие и убеденост да препоръчам на уважаемото Научно жури при ХТМУ да присъди на магистър Емад Матер образователната и научна степен "Доктор".

31.01..2012 г.

Рецензент:

(доцент д-р Цв. Добрев)