

О Т З И В

на Дисертационния труд на тема:

“КРОЗИЯ НА ВИСОКОАЗОТНИ НЕРЪЖДАЕМИ СТОМАНИ ВЪВ ВОДНИ РАЗТВОРИ НА ФОСФАТИ”

от доц. д-р Л. Петков

Докторант: Младенка Лукайчева

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

Младенка Лукайчева по настоящем заема академичната длъжност гл. асистент в катедра «Химия», Технически Университет – София. Завършила е магистърска степен в ХТМУ – София, през 1996 г., специалност «Електрохимични производства и защита от корозия». След завършване на висшето си образование, е работила като химик в ИФХ – БАН.

Научните интереси на М. Лукайчева са от областта на материалознанието и по-конкретно са свързани с корозионно-електрохимичното поведение на неръждаеми стомани. Акцентът на изследователската и работа в последните години и ясно очертана област на нейните научни интереси се явява електрохимичното охарактеризиране и изучаването на корозионните параметри на високоазотни стомани във фосфатни разтвори. Тази област съответства на съвременно направление на изследователската работа насочена към намирането на алтернативи на стомана съдържаща, проявяващите се при някои приложения канцерогенни свойства, никел с друг елемент, който да не променя и дори да подобрява корозионните характеристики на стоманата.

Научно-изследователската насоченост на докторантката се потвърждава и от съдържанието на публикационната и дейност, която включва 5 статии в научни списания, 4 доклада в пълен текст и 5 като резюмета в сборници от научни конференции. Освен това е била и член на научен колектив при разработването на два договора, финансирани от НИС – ТУ София.

Докторантката владее отлично английски, френски и руски език, съавтор е на Ръководство за упражнения на английски език «Corrosion of materials and methods of control».

2. Преглед на Дисертационния труд и анализ на резултатите

В дисертационния труд са проведени сравнителни изследвания на корозионното поведение на високоазотните стомани Cr18Mn12N и Cr23N1,2 и хромникелова Cr18Ni9 в моделна среда – разтвори на ортофосфати в отсъствие или присъствие на хлоридни йони.

Чрез електрохимични методи – потенциал на отворена верига, циклична волт-амперометрия, галваностатична и потенциостатична методика са определени основните

параметри на корозионния процес: E_{corr} – корозионен потенциал, i_{corr} – плътност на корозионния ток, E_{pass} – потенциал на пасивация, E_{pitt} – потенциал на питингообразуване, t_i – инкубационно време и др.

Чрез физични методи – оптична и сканираща електронна микроскопия, енергиинодисперсна рентгенова спектроскопия и фотоелектронна спектроскопия са изучавани елементния състав на пасивните филми и състоянието на повърхността, състава на корозионните продукти и на питингите, наличието на неметални включвания и др.

В резултат на проведените експерименти са получени следните по-важни резултати:

✚ Чрез метода на потенциал на отворена верига:

- установено е, че и за трите стомани в разтвор на NaH_2PO_4 потенциалът се измества в положителна посока до постоянна стойност като най-високи стойности са налице при стомана Cr23Ni1,2. Аналогичен резултат се наблюдава при изследването в разтвори на Na_2HPO_3 и Na_3PO_3 . Изследванията във фосфатни разтвори с наличие на натриев хлорид показват изменение на потенциала в отрицателна посока; за разтвор на 0,1 M Na_3PO_3 това е най-добре изразено при стомана Cr18Mn12N, до $-0,35 \text{ V (SKE)}$.

✚ Цикличен потенциодинамичен поляризационен метод

- за разтвори на NaH_2PO_3 е наблюдавана пасивна зона като хлоридните йони не изменят корозионния потенциал E_{corr} , но влияят върху ширината на пасивната зона ΔE_{pass} , около 1V за Cr18Mn12N и Cr23Ni1,2 и 0,6 V за Cr18Ni9. В разтвори на Na_2HPO_3 повишаването на концентрацията на фосфатите разширява ΔE_{pass} и отменя E_{pitt} към положителни стойности. При изследванията в Na_3PO_3 е установено влияние на концентрацията върху E_{corr} ; При увеличаването на концентрацията в интервала 0,01 – 0,5 M E_{corr} за стомани Cr18Mn12N и Cr18Ni9 се измества потенциалът се измества в отрицателна посока, докато при стомана Cr23Ni1,2 се наблюдава обратна зависимост. Концентрацията на фосфата в присъствие на хлоридни йони влияе силно върху възникването на питингова корозия като с намаляването на концентрацията на фосфата E_{pitt} се измества в отрицателна посока. Изключение прави стомана Cr23Ni1,2, където E_{pitt} остава много близък до потенциала на репасивация E_{rp} и питингова корозия не се развива.

✚ Галваностатичен метод

- установено е, че големината на тока ($10 - 60 \mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$) не влияе върху стойността на стационарния потенциал, но оказва влияние върху времето на неговото установяване; с повишаването на тока това време намалява. В разтвори на NaH_2PO_3 в присъствие на хлориди не се наблюдава стабилен потенциал на нарастване на питинги за стомана Cr23Ni1,2. За стомани Cr18Mn12N и Cr18Ni9 такива потенциали са налице. Големината на тока не влияе върху E_{ss} и в разтвори на Na_2HPO_3 . В присъствие на натриев хлорид – 0,5 M е налице питингообразуване като стойностите на E_{pitt} за класическата стомана са по-отрицателни в сравнение с азотосъдържащите стомани. Освен това, в случая на стомана Cr23Ni1,2 стабилно питингообразуване се наблюдава при висока плътност на тока $60 \mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$. Изследванията в разтвор на Na_3PO_3 показват много нисък ток на зараждане на

питинги за класическа стомана - $10 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$; за азотосъдържащи стомани тази стойност е $60 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$.

✦ Потенциостатичен метод

При потенциали по-големи от E_{pitt} е определяно инкубационно време t_i , както и $1/t_i$ – скорост на зараждане на питингите. Установено е, че най-бързо нарастване на питинги е налице при стомана Cr18Ni9, а най-бавно при стомана Cr18Mn12N. В разтвори на Na_3PO_3 в присъствие на хлориди питингите се зараждат при положителни потенциали и с много ниска скорост и репасивират за азотосъдържащи стомани, докато при стомана Cr18Ni9 питингите са устойчиви и се развиват бързо.

✦ Физични методи

Чрез физични методи е направен анализ на пасивираната повърхност, на корозионните участъци, състава на корозионните продукти и неметалните включвания.

Експерименталната част на дисертационната работа завършва с обобщение на резултатите и анализ на влиянието на природата на фосфатите на хлоридите и на състава на стоманата върху корозионното поведение. По специално по отношение на азота е отбелязано, че същия води до намаляване на i_{corr} , отместване на E_{pitt} в положителна посока, разширяване на ΔE_{pass} , удължаване на инкубационното време t_i и до аморфна структура на пасивния филм.

Следва да се отбележи комплексния характер на изследването проведен с различни методи, позволяващи получаването на подробни сведения относно корозионното поведение на стоманите, състава на пасивните филми и на корозионните продукти върху повърхността и в питингите. Тези резултати дават възможност да се установи връзка между състава на стоманата, корозионноелектрохимичните параметри, състава на пасивните слоеве и на корозионните продукти; също така да се предложи модел за зараждане и развитие на питинги по повърхността на азотосъдържащи стомани. Считам, освен това за напълно обосновано заключението относно възможността за замяна на класическата хром-никелова стомана с азото съдържащи стомани Cr18Mn12N и Cr23N1,2.

3. Оценка на съответствието между Автореферата и Дисертационния труд.

Давам положителна оценка относно съответствието между Дисертационния труд и Автореферата. Последният представя цялостно методиките на експериментиране, резултати от изследванията с електрохимичните методи, оптичните и физични методи. Представени са също така в цялостен вид анализа и обобщението на резултатите, заключението и приносите на Дисертационната работа.

5 Мнение за публикациите на докторантката по Дисертационния труд

С дисертационни труд са представени 2 публикации (едната от тях е в списание с импакт-фактор) и 2 резюмета едното от които е свързано с участие в национална конференция с международно участие. Всички статии и резюмета на доклади са след 2011

г. и са пряко свързани с настоящата изследователска работа на докторантката. След запознаването с статиите и резюметата считам, че включените резултати се явяват главно съдържание на Дисертационния труд със съответния акцент по отношение на високооцотни стомани, тяхното корозионно поведение във фосфатни среди, съдържащи или несъдържащи хлориди и сравнителните показатели с класическите хром-никелови стомани.

Съгласно регламента на ХТМУ е необходима една публикация в списание с импакт-фактор. В предвид на това, представените публикации, доклади и резюмета съответстват и превишават изискванията относно публикационната дейност при разработването на Дисертация за научно-образователната степен «Доктор».

7. Лични впечатления за докторанта

Познавам Докторантката като студентка от специалност «ЕТЗК». След завършването на образователната степен магистър имам впечатления от работата и в ИФХ – БАН, участието и в научни конференции, съвместна работа с катедрата. Считам, че в реализацията като възпитаник на специалност «ЕТЗК» и инженер химик Младенка Лукайчева израстна като изследовател от областта на материалознанието, умеещ да използва съвременни методи, да интерпретира и публикува научни резултати. Следва да се отбележи, че цялата и професионална дейност е в организации където се провеждат научни изследвания – ИФХ – БАН, Институт по заваряване, ТУ – София, ХТМУ – София, което несъмнено е съдействало за формирането и като научен работник. Младенка Лукайчева има дългодишен опит като университетски преподавател, като отличното владение на английски език и дава възможност да участва активно в дейностите свързани с чуждоезиково обучение в Техническия Университет – София.

8. Заключение

Дисертационният труд на М. Лукайчева съдържа важни научни и научно-приложни приноси от областта на съвременното материалознание - корозионно-електрохимичното поведение на високолегирани стомани. При разработването на работата са използвани голям брой електрохимични и физични методи за анализ. Направено е обобщено и задълбочено интерпретиране на резултатите.

Считам, че по обем и съдържание Дисертационният труд е на високо научно ниво, напълно отговаря на изискванията на ХТМУ относно публикационната дейност и в предвид на това давам положителна оценка на работата и предлагам на инж. Младенка Лукайчева да се присъди научно-образователната степен – ДОКТОР.

13. 01. 2014.

Изготвил.....

/ доц. д-р Л. Петков/