

РЕЦЕНЗИЯ

Относно: дисертационния труд за придобиване на образователната
и научна степен "доктор" по научната специалност
5.10 "химични технологии (химично съпротивление на материалите
и защита от корозия) на
инж. МЛАДЕНКА ХРИСТОВА ЛУКАЙЧЕВА

Рецензент: проф. дн Цоло Вълков Рашев

1. Кратки биографични данни

Инж. – химик Младенка Христова Лукайчева е родена на 18.07.1972 г. Завършва ХМТУ 1996 г. с магистърска специализация по защита от корозия. Отлично владее английски, френски и руски езици. Работила е в Института по физико-химия (1996-2001), ТУ- София (2001-) и паралелно работи на половин работен ден в Института по заваряване (2001-). Инж. Лукайчева е зачислена като задочен аспирант към ХТМУ на 09.03.2007г. Тя е автор/съавтор на 14 научни труда, в т.ч. 5 публикации в научни списания, 9 доклада на научни конференции и водещ автор на учебно помагало "Corrosion of materials and methods of control", ТУ – София, 2012.

Нейните научни интереси са в областта на електро-химичните процеси и защита от корозия, химични източници на ток.

Дисертационният и труд е на тема "Корозия на високоазотни неръждаеми стомани във водни разтвори на фосфати" в обем от 186 стр., четири приложения, 70 фиг., 23 таблици и 195 литературни източници.

2. Преглед на дисертационния труд и анализ на резултатите

Дисертантката е изготвила изчерпателен литературен обзор от 55 стр. (необичайно обемист). Използвала е 195 източника, болшинството на латиница. Проличава задълбоченото запознаване с темата, за което несъмнено е допринесло владението на три от основни технически езици.

Основната цел на дисертационния труд е определяне на корозионно-електрохимичното поведение на две високоазотни марки стомани (Cr18Mn12N и Cr23N1.2, произведени в ИМСТ-БАН), в разтвори на фосфорна киселина и на ортофосфати, съдържащи различни концентрации хлорни йони.

Така формулираната цел е несъмнено актуална, но в дисертацията нейната актуалност не е обоснована, затова се спрам по-подробно. Двете високоазотни стомани са оригинални (защитени с патенти) и не са изследвани за поведението във фосфатни среди. Високо Азотните Стомани – ВАС са съществена новост за техниката и се развиват интензивно през последните десетилетия. Привеждам две от оценките за тях:

- "Азотът е и трябва да се счита елемент с особено голямо значение" пише проф. Пикеринг (САЩ).

- "Високоазотните стомани са ново поколение съвременни материали " пише проф. Щайн (Германия).

Започвайки от 1988-89 и до сега редовно се провеждат международни научни конференции "ВАС". Последната се проведе в Индия 2012г. , а следващата ще се проведе в Германия през 2015 г.

За сега ВАС се влагат основно във военната промишленост, защото тяхното производство в чужбина е все още скъпо – произвеждат се по така наречените двустадийни (двойно претопяване) методи (PESR, PARP и др.) в Германия, Русия, Австрия и др. Информацията за тяхното приложение е доста засекретена, но проф. Щайн неотдавна публикува статия със съобщение за редовно производство на самолети с влагане на ВАС в най - отговорни детайли – лагери, сопла, колесници... Внедрители са най-големите авио фирми в САЩ и света – Локхит-Мартин за военни самолети и Бойнг – за граждански лайнери, в т.ч. най-големия самолет в света – Бойнг 777.

България беше и сега е все още водеща страна в няколко основни направления за развитието на ВАС като метода на Голямата Стоманодобивна Вана (ГСВ=BSB), Електрошлаково Претопяване под Налягане (СППН=ESRP) и др., като има и десетки патенти за нови марки ВАС. Българските методи са близо 5 пъти по - високо производителни и до 2 пъти по – евтини от алтернативните методи. Едновременно, създадените нови марки ВАС, в т.ч. и двете марки - предмет на настоящата дисертация (в сравнение с конвенционалните аналози), са до 300 % по – високо яки при добър комплекс от останалите характеристики, което позволява значително олекотяване на конструкциите.

Дисертантката инж. Лукайчева е проучила добре ситуацията в света и се е спряла на две български марки неръждаеми ВАС, защитени с два наши патента (патент САЩ N 4116683 и европатент EP N119111681).

Известно е, че неръждаемите стомани са основния метален материал за развитието на химията, фармацията, хранително – вкусовата промишленост, строителството и др.. Цената им , обаче, е много висока, главно поради високата цена на никела, която сега възлиза на

18000 Э/т. и е с трайна тенденция за увеличение (преди 1960 г. е била 1520 $\text{\$/т.}$, т.е.-оскъпяването е близо 10 пъти). С други думи, участието на никела в цената на тон конвенционална неръждаема стомана е много скъпо - 1600 $\text{\$}$, докато еквивалентния 1% азот в новите стомани струва под 300 $\text{\$}$ в т..

Дисертантката правилно е отбелязала фактите за въздействието на никела като алерген при хора и животни и директивата на ЕС N 94/27/ЕС за забрана използването на никела като медицински импланти и т.п.. Между другото, сега се готви още по-широко забранителна директива.

Дисертантката не е обосновала избора на обекта на своите изследвания (фосфатите), вероятно разчитайки на факта, че тяхното значение за страната е без съмнение. Това е вярно, но можеше да се приведат няколко убедителни цифри за приложението на фосфатите в торовото производство.

Инж. Лукайчева владее добре експерименталните методики, като използва и съвременна апаратура. Списъка на използваните методики е много дълъг (няма да го привеждам), но ще подчертая, че той е необходим защото проводимостта и йонната сила на фосфатните разтвори силно зависят както от вида на фосфата (а те са няколко), така и от неговата концентрация, което допълнително пречи в изясняване механизмите на протичащите процеси.

Преди да премина към прегледа на резултатите от дисертационния труд искам да отбележа два съществени момента:

Първо. За качеството на експерименталните образци. Има съществена разлика в чистотата на експерименталните образци от трите стомани:

- конвенционалната стомана Cr18Ni9 е произведена промишлено в 100 т. електропещ в световно известния концерн Круп – Германия при гарантирано отделяне на течната стомана от шлаката чрез леене с междинна кофа и на машина за непрекъснато леене;

- двете високоазотни стомани са получени в лабораторна пещ с вместимост 10 кг. в лабораторията на ИМСТ-БАН при леене без отделяне на шлаката от течната стомана и без междинна кофа, като част от шлаковите включения (оксиди, сулфиди и др.) остават в слитъка, блокирани при много бързата му кристализация. Естествено, това силно влошава корозионната устойчивост, особено питинга. При промишлените пещи течните стомани и шлаката гарантирано се разделят конструктивно и технологично.

Второ. Ниво и обективност на изследванията. Трябва да подчертая моята обща констатация, освен за високото техническо и методическо ниво, и за пълната обективност на

изследванията и резултатите от тях, тъй като е използвана апаратура, която автоматично фиксира получените резултати като текст и графика.

2.1. Корозионно – електро - химично поведение на безникеловата ВАС Cr18Mn12N и конвенционалната никелосъдържаща Cr18Ni9 в разтвор на фосфорна киселина

Постигнати са интересни и полезни резултати:

- Получените поляризационни зависимости (Фиг.4-1) доказват стабилна и широка пасивна област за всички концентрации на киселина ($75\% \text{H}_3\text{PO}_4 + \text{NaCl}$) както за ВАС (Cr18Mn12N), така и за конвенционалната никелосъдържаща стомана (Cr18Ni9), което е икономически много важен факт;

- Високоазотната стомана Cr18Mn12N е по - чувствителна към корозия при ниски концентрации на хлоридите, обаче в 75% - киселина H_3PO_4 и съдържание на хлорид над 0.1% М двете стомани имат практически еднаква устойчивост, което също е много добър резултат;

- Твърде интересен факт – присъствието на хлор оказва по - неблагоприятно въздействие върху анодното поведение на конвенционалната (никелсъдържащата) стомана;

- Върху повърхностите и на двете стомани, в разтвори на 75% - фосфорна киселина, не са регистрирани питинги дори при максимално използваните от дисертантката концентрации;

- При по - високите концентрации на хлорид, размерът и броят на големите питинги нараства при конвенционалната стомана и значително превишава тези при високоазотната стомана Cr18Mn12N;

- Стомана Cr18Mn12N проявява по-ниска устойчивост към обща корозия и всички концентрации на киселината в сравнение с конвенционалната стомана Cr18Ni9, но при анодна поляризация над $-0.3 \text{V}(\text{SCE})$ двете стомани имат общи показатели;

- Двете високоазотни стомани не оказват съществено влияние върху пасивната област – ширина, пасивен ток и потенциал на питингообразуване, т.е. запазват ги в благоприятни интервали.

2.2 Корозионно –електрохимично поведение на трите стомани в разтвор на NaH_2PO_4

При изследване на двете високоазотни стомани и сравнителната конвенционална стомана са постигнати следните основни резултати:

-Потенциалът на отворена верига (ОСР) при разтвори на фосфорна киселина, с и без добавка на NaCl, е най-положителен за високоазотната нискоманганова стомана Cr23Ni1.2;

-Във всички разглеждани фосфатни водни разтвори и трите стомани преминават в състояние на спонтанно пасивиране;

-Противно на конвенционалното очакване репасивационната способност на конвенционалната стомана Cr18Ni9 се влошава с увеличаване концентрацията на фосфата;

-Много важно за питинговата корозия – при всички приложени потенциали скоростта на появата на питинг върху ВАС марка Cr18Mn12N е най-ниска;

-Поведението на ВАС марка Cr23Ni1.2 е по-близко до поведението на конвенционалната никелсъдържаща стомана Cr18Ni9, отколкото до ВАС марка Cr18Mn12N;

-Наблюдаваните върху конвенционалната стомана Cr18Ni9 микропитинги са повече, с по-големи размери и проникване по дълбочина в стоманената матрица в сравнение с ВАС марка Cr18Mn12N;

-ВАС марка Cr23Ni1.2 е най-устойчивата срещу питинг от трите изследвани стомани;

Общ извод по раздел 2.2 : Увеличаването на концентрацията на азот в стоманите води до подобряване на пасивацията и репасивацията. Дисертантката правилно обяснява този много важен факт с увеличаването на концентрацията на азот и съответно - на хром в пасивния филм, водещо до подобряване на пасивацията (наблюдавано и от други автори – Mc Вее и др.). И действително, принципно важно е, че за сега само българските методи позволяват легирането с висок процент на хром (22-25%), който е феритообразуващ, но взема участие в конструирането на аустенитни стомани.

2.3.Корозионно – електрохимично поведение на трите стомани в разтвор на Na_2HPO_4 с и без NaCl

Основните резултати са:

-Инкубационното време за питингообразуване има следния низходящ ред:

Cr18Mn12N>Cr23Ni1.2>Cr18Ni9

-Двете високоазотни стомани са по - устойчиви срещу питинг в сравнение с конвенционалната стомана Cr18Ni9 и обуславят следния низходящ ред на устойчивост срещу питинг: Cr23Ni1.2>Cr18Mn12N>Cr18Ni9

-В разтвор 0.1M Na_3PO_4 + 0.5M NaCl редът на устойчивост срещу питинг е низходящ:

Cr23Ni1.2>Cr18Mn12N>Cr18Ni9,

като при конвенционалната стомана Cr18Ni9 питингите са с устойчиво бързо развитие;

-Данните от потенциостатичния метод сочат около 20 пъти по- голямо инкубационно време и за двете ВАС, в сравнение с конвенционалната стомана Cr18Ni9, като стомана Cr23Ni1.2 е най –добрата от трите стомани. (При поляризация, близка до потенциала на питингообразуване, разликата е близо два пъти).

3.Оценка на съответствието между автореферата и дисертационния труд

Съответствието е пълно.

4.Характеристика и оценка на приносите от дисертационния труд

Приносите имат научен и научно- приложен характер.

Като цяло считам, че дисертантката е подценила оформяването на приносите: предложила е 4 приноса (а всички резултати от нейните изследвания са нови в световен мащаб и значителна част от тях – приносни!); не се вижда оригиналността в международен мащаб; те не са формулирани съгласно изискванията и по такъв начин не отразяват достойно дисертационния труд. Считам, че дисертацията е достатъчна по обем, изпълнена е на високо техническо и методично равнище и едновременно високо приносно. На прима виста предлагам чернова на няколко приноса:

1. Доказана е благоприятната роля на особено високи концентрации на азот (до 1.23%) за подобряване на устойчивостта на неръждаеми стомани срещу корозия във фосфатни среди.

2. Доказано е, че инкубационното време при високоазотните стомани Cr18Mn12N и Cr23Ni1.2 е около 20 пъти по-голямо от това за конвенционалната стомана Cr18Ni9. (При поляризация, близка до потенциала на питингообразуване, разликата остава два пъти).

3. Доказано е ,че във фосфатни среди питингите се зараждат при положителни потенциали с по-ниска скорост и се репасивират, докато при конвенционалните никелсъдържащи стомани питингите са с устойчиво бързо развитие.

4. Доказан е следния низходящ ред на репасивация на стоманите :



5. Високоазотните икономнолегирани безникелови аустенитни стомани Cr23Ni1.2 и Cr18Mn12N са с по-добра корозионна устойчивост във фосфатни среди от конвенционалната и широко разпространена в света никелосъдържаща аустенитна стомана от типа Cr18Ni9. Доказана е възможност за замяната. Този принос е най-важния за науката и практиката.

6. Направена е качествена и количествена оценка на различни основни фактори (рН, концентрации, химични състави на стоманите и др.) върху корозионно - електрохимичните

параметри и характера на корозионните процеси, протичащи върху повърхността на дадените стомани, като получените данни могат да се ползват за изработване на стандарти и справочници.

Избраните методи за изследване са съвременни, сполучливо съчетани и приложени, което прави резултатите достоверни.

В заключение - кратко обобщение: Няма стомана "панацея", но изследванията на инж. Лукайчева доказват, че високоазотните безникелови аустенитни стомани Cr23Ni12 и Cr18Mn12N превъзхождат по корозионна устойчивост (във водни разтвори на фосфати) конвенционалната никелосъдържаща аустенитна стомана Cr18Ni9 и, че нейната замяна е възможна. От двете високоазотни стомани марката Cr23Ni12 е по-подходяща. Логично е да се очакват още по-добри резултати за високоазотните стомани при сравнимо промишлено производство. Основания за тези оптимистични изводи ми дават нашите многогодишни лабораторни и промишлени изследвания, публикациите на Л. Джамбазова и И. Рашева, както и в моите монографии. Аналогични са резултатите от изследванията на български и чуждестранни учени за българските ВАС в среда на сярна киселина, солна киселина и редица хранителни киселини.

Считам, че мога да добавя аргументирано: има и значителна техническа, има и значителна икономическа изгода (на база на нашите лабораторни и промишлени изследвания и оценки на фирми от Германия, Русия, Япония, Китай и други).

Докторската дисертация е изпълнена в голям обем, много прецизно и отговорно, високо професионално и приносно. Дисертационният труд е лично дело на инж. Лукайчева, проведено основно на катедра "Неорганични и електрохимични производства" – ХТМУ, под научното ръководство на доц. д-р Л. Фачиков.

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

В списъка са включени 4 научни труда, от които 3 на английски език и един на български. От тях една особено значима статия е приета за публикуване във високоспециализираното списание *Corrosion on Engineering Science and Technology* през 2013 г., on line (с импакт фактор); статия в годишника на ХТМУ с бележка за приемане за печат; два доклада в резюме на постер сесии (от които един на международния форум "Sofia Electrochem. Days 2012"). Публикациите отразяват съществената част на дисертацията и са достатъчни за защитата.

6. Критични бележки

Имам малко на брой и несъществени критични бележки :

6.1. Технически пропуски: не преведени текстове в някои фигури и таблици, например фиг.4-3.; номерата на таблиците и фигурите са направени по глави, формулите и приносите са без номера, което затруднява рецензирането и дискусията;

6.2. Изследваните български стомани са обозначени от дисертанта различно - като азотосъдържащи, азотни и др. , а правилното название е високоазотни, което е прието след редица обсъждания на международните научни конференции във Варна 1989г. и Киото-Япония 1997г.

Дисертационният труд е написан ясно, логично, граматически правилно и е оформен естетично.

Възникнаха няколко въпроса:

1. На стр. 32⁸ пише: "Кинетиката на процеса на разтваряне е обратна на термодинамичните принципи". Какво имате предвид?

2. Защо не са отразени българските публикации?

3. Същност на хипотезата (принос 3).

4. Каква е обосновката за избор на стоманите и фосфатите? Накратко.

7. Лични впечатления

Личните ми впечатления са малко – само от предварителната защита, но са благоприятни. Контактите ми като рецензент потвърдиха първоначалното ми благоприятно впечатление.

8. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Дисертационният труд убедително доказва, че инж. – химик **Младенка Христова Лукайчева** образователно и научно е оформен учен и затова моята оценка относно присъждането на образователната и научна степен "доктор" е

НЕСЪМНЕНО ПОЛОЖИТЕЛНА.

14.....01.2014

София

Рецензент:

