

РЕЦЕНЗИЯ

върху дисертационен труд за присъждане на образователната и научна степен “доктор” по Научна специалност 4.2 „Химически науки (Физикохимия)”

Научна организация: Химикотехнологичен и металургичен университет - София
Автор на дисертационния труд: Емад Абд Ел-Мула Абд Ел-Матер, магистър, редовен докторант в ХТМУ

Тема на дисертационния труд: “Корозия и защита на алуминиева сплав AA2024 с цериеви съединения в хлоридна среда”

Рецензент: Райчо Георгиев Райчев, професор, дхн, инж., ХТМУ - София

В рецензията си ще следвам традиционните въпроси при рецензиране на дисертационен труд за образователна и научна степен „доктор”:

1. Актуалност на проблема. Стремителното развитие на високотехнологичните системи, приборостроене, самолетостроене, космическа техника и особено – строгите екологични норми в ЕС поставят нови и растящи изисквания към материалознанието и антикорозионната защита за сигурност и устойчивост на инженерните съоръжения и прибори. Както е известно, много добрите механични и физикохимични свойства на алуминиевите, и в частност - на алуминий-медните сплави, осигуряват растящо приложение на тези сплави в самолетостроенето, приборостроенето, машиностроенето, бита. Сплавящите компоненти в алуминиевите сплави (основно мед, манган, магнезий, желязо) подобряват чувствително техните механични свойства в сравнение с чистия метал алуминий, но и водят до понижаване на корозионната им устойчивост, поради възникване на микрохетерогенност от отделянето на различни интерметални съединения в структурата на сплавта. Така, алуминиевите сплави стават чувствителни на различни форми на локализирана корозия (интеркристалитна и питингова).

Ето защо считам, че изследванията в настоящия дисертационен труд, насочени към оценка на ефективността на цериеви съединения като инхибитори на корозията на масово използвана в практиката алуминиева сплав и екологосъобразна алтернатива на класическата хроматната повърхностна обработка на детайли от този тип сплави, са напълно актуални и представляват безспорен интерес за материалознанието и защитата от корозия.

2.Обща характеристика на дисертацията и познаване на състояние на проблема от докторанта. Рецензираният дисертационен труд е едно добре планирано и системно експериментално изследване върху инхибиторните свойства на Ce(III) и Ce(IV) йони и механизма на тяхното действие по отношение на корозията на алуминиева сплав AA2024. Още тук бих желал да подчертая, че тези изследвания засягат много сложна в електрохимично и структурно отношение многокомпонентна сплав, обикновено с атмосферно формиран филм, в среда на хлориди с добавка на цериеви соли като инхибитори, поради което докторантът е трябвало да усвои и използва редица физични и електрохимични методи и техники, както и да преодолее значителни експериментални трудности. Такова едно съчетание на проблеми обаче е създало добра основа за получаване не само на интересни в академично отношение, но и полезни за практиката резултати, както и за постигане на образователните цели на докторантурата.

В обзорната част на дисертацията са разгледани накратко принципите на корозионно разрушаване и защитата на металите, направен е анализ на данните в литературата по механизма на корозия на алуминиевите сплави и съвременните методи за защита. Основателно, в литературния преглед е отделено най-голямо внимание на съществуващите данни за инхибитори на корозията на алуминий и особено - на цериеви

съединения. Разглежданият в тази част на дисертацията материал е систематизиран много добре, изложен е сбито и ясно, а литературният преглед е аналитичен, което показва, че докторантът е навлязъл дълбоко в изследваната от него област и е запознат много добре със специализираната литература в областта на корозията и защитата на алуминий и неговите сплави. Бих желал да изтъкна, че литературният обзор е целеви и завършва с ясно направено заключение за състоянието на проблема, на базата на което са формулирани и задачите на дисертационния труд.

Дисертацията е написана на 200 страници, съдържа 79 фигури и илюстрации, 18 таблици, цитирани са общо 322 съвременни литературни източници.

3. Методи на изследване и оценка на достоверността на материала. При изследванията по дисертацията са използвани комплекс от електрохимични и физични методики и техники: оптична металографска микроскопия (ОММ), атомно-силова микроскопия (AFM) и сканираща електронна микроскопия (SEM) – за наблюдение на топографията и оценка на състоянието на повърхността на образците; рентгенова фотоелектронна спектроскопия (XPS) и енергийно-дисперсионна рентгенова спектроскопия (EDX) – за определяне на повърхностния състав и разпределението на елементите; потенциодинамична поляризационна методика и електрохимична импедансна спектроскопия – за корозионно-електрохимични изследвания, оценка на скоростта на корозия на сплавтаа и инхибиторния ефект на изследваните цериеви соли.

Избраните методи са не само съвременни, но те са удачно съчетани и правилно приложени, поради което достоверността на експерименталния материал не буди съмнение. Особено полезно тук е прилагането на статистически анализ за оценка на възпроизводимостта на различни измервани величини. Нещо повече – докторантът е провел системни и много задълбочени изследвания върху влиянието на предварителната обработка на повърхността на опитните образци от изследваната алуминиева сплав върху корозионния процес и възпроизводимостта на тяхната повърхностна морфология и на получаваните корозионни параметри. На базата на тези изследвания е подбрана и процедурата за предварителната подготовка на образците (механично полиране) с оглед получаване на възпроизводими резултати от електрохимичните измервания.

Тук бих желал да отбележа и някои пропуски в представения дисертационен материал: (а) Липсва информация в какво състояние са образците от изследваната алуминиева сплав – без термична обработка или след традиционно за този тип сплави термично третиране - закаляване и нискотемпературно отвяряне за получаване на по-хомогенна структура; (б) Липсват мотиви за избора на 0.01 M NaCl като моделен корозионен разтвор за оценка на инхибиторните свойства на цериевите соли; (в) Липсва информация как е определян такъв важен корозионен параметър – потенциала на питингообразуване и др.

Независимо от тези пропуски, по мое мнение, дисертацията е структурирана логически, написана е на много добър английски и е оформена безупречно в техническо отношение.

4. Научни и научно-приложни приноси на дисертационния труд. Приносите в дисертацията имат основно научно-приложен характер и се отнасят до получаване на нови данни за действието на инхибитори на корозията на алуминиеви сплави и до разкриване на нови закономерности и факти за механизма на тяхното действие.

По мое мнение, *основните научни приноси* на дисертационния труд могат да се резюмират накратко, както следва:

1) Показано е, че методът на предварителна подготовка на опитните образци влияе силно върху параметрите на корозионния процес. Установено е, че механичното полиране е най-подходящ метод за предварителна подготовка на образци от изследваната сплав AA2024, осигуряващ най-добра възпроизводимост на корозионните параметри. Приложеният в дисертацията подход за оценка на влиянието на предварителната подготовка на образците върху възпроизводимостта на повърхностната

морфология и на резултатите от корозионно-електрохимични изследвания е методичен принос на докторанта.

2) Потвърдено е инхибиторното действие на цериевите соли по отношение на корозията на алуминиеви сплави. Установено е силно влияние на анионния състав на солите върху тяхната инхибиторна ефективност в реда:



3) Показано е, че $\text{Ce}(\text{III})$ соли притежават значително по-висок инхибиторен ефект в сравнение със $\text{Ce}(\text{IV})$ соли, което е свързано основно с действието на Ce^{4+} като паралелен деполяризатор (наред с кислорода) на корозионния процес.

4) Установено е, че $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ и $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_5$ по механизма на действие са „смесен“ тип инхибитори на корозията на алуминиевата сплав и влияят и на двете парциални корозионни реакции – редукцията на кислород и анодното разтваряне на метал (алуминий). Високият инхибиторен ефект на тези соли е обяснен логически с допълнителното защитно действие на нитратния йон като пасиватор.

5) Установен е интересен са практиката синергичен ефект в инхибиторното действие на сместа от $\text{Ce}(\text{III})$ - и $\text{Ce}(\text{IV})$ -нитрати в съотношение 80:20 (т. %).

6) С помощта на SEM наблюдения и EDX анализ е направена качествена характеристика на повърхностната морфология и на разпределението на основните химични елементи на повърхността на опитните образци от алуминиевата сплав след експониране в моделната корозионна среда с добавка на различни инхибитори – цериеви соли.

5. Преценка в каква степен дисертационният труд е лично дело на дисертанта. От предоставените ми материали стигам до извода, че дисертационният труд е лично дело на докторанта, като изследванията са проведени в катедра „Физикохимия“ и Лаборатория ЛАМАР при ХТМУ под ръководството на неговите научни ръководители - доц. д-р Мария Мачкова и проф. дхн Владимир Кожухаров. Особено полезни за провеждане на електрохимичните изследвания и анализ на резултатите са били консултациите на доц. д-р Иван Ненов.

6. Публикации по дисертационния труд. Резултатите от изследванията по дисертацията са обект на общо 8 публикации, в т.ч 2 публикации в списания с ИФ (*Bulg. Chem. Commun.* и *Mater. and Corrosion*), 3 публикации в университетски издания у нас (*JUCTM* и *Ann. Proc. Russe Univ.*), както и 3 доклада, публикувани в пълен текст в съответните сборници на 1 международна конференция (Германия, Карлсруе/2010 год.) и 2 национални конференции. Освен това, две работи са представени и са в процедура за отпечатване в реномираното международно списание *Corros. Sci.* Резултати от дисертационния труд са представени като доклади и постери на 2 международни конференции и 8 национални и регионални научни форуми. Така, че по наукометрични показатели дисертацията надхвърля значително препоръчителните изисквания в Правилника на ХТМУ за придобиване на научни степени (чл. 11, т. 4).

7. Приложение на резултатите от дисертационния труд. Резултатите от изследванията по дисертацията имат пряко отношение към практиката и по-специално – към антикорозионната защита на метали. Данните за инхибиторно действие на различните цериеви съединения са добра основа за разработване на екологосъобразни инхибиторни състави за химическа повърхностна обработка на детайли от алуминиеви сплави с цел защита от корозия, ефективни инхибиторни добавки към лакобояджийски защитни системи или хибридни зол-гелни покрития. Използваният в дисертацията подход за оценка на влиянието на предварителната подготовка на образците върху резултатите от корозионно-електрохимични изследвания, както и върху възпроизводимостта на повърхностната морфология могат да се прилагат в изследователската практика и за други алуминиеви сплави и инхибиторни системи.

8. Критични бележки и препоръки за бъдещи изследвания. Като препоръки при бъдещи изследвания по проблеми на дисертационния труд, бих желал да обърна внимание на следното:

а) Необходимо е да се разширят и задълбочат изследванията, особено във фундаментален аспект, върху механизма на синергичния ефект в инхибиторното действие на сместа от Ce(III)- и Ce(IV)-нитрати.

б) Необходимо е да се разширят изследванията по изясняване на устойчивостта на инхибиторното действие на цериевите съединения с времето (при продължителна експлоатация) и особено - при различни температури. Данните от такива изследвания са важни за изясняване на сферите и условията на приложение на тези инхибитори.

в) Бих препоръчал и провеждане на изследвания върху възможностите за внасяне на цериеви соли в различни органични покрития и по-специално в грунтового слой на защитни системи от органични покрития за алуминиеви сплави, а така също в перспективните хибридни неорганично-органични зол-гелни покрития. Важни за практиката биха били и изследвания по разработване на течни състави на базата на цериеви съединения за повърхностна химическа обработка на детайли и изделия от алуминиеви сплави с цел временна защита и консервация и др.

9. Преценка на автореферата. Авторефератът отразява коректно и достатъчно пълно основните резултати на дисертационния труд.

10. Заключение. В заключение считам, че представената ми за рецензиране дисертация по обем, методично ниво, научни и научно-приложни приноси и публикации в научната литература отговаря напълно на традиционните изисквания за дисертационен труд и на препоръчителните изисквания в Правилника на ХТМУ за придобиване на научни степени (чл. 11).

На базата на всичко изложено по-горе, като изхождам преди всичко от научните и научно-приложни приноси на дисертационния труд, значението на получените резултати за разработване на ефективна и екологосъобразна инхибиторна защита на важна за практиката алуминиева сплав, както и успешното изпълнение на образователните цели на докторантурата, изразявам своето положително становище и препоръчам с удоволствие на членовете на Научното жури при ХТМУ за провеждане на публичната защита на по-горния дисертационен труд, **да гласуват за присъждане на образователната и научна степен “доктор” на Емад Абд Ел-Мула Абд Ел-Матер.**

София, 18.01.2012 г.

Рецензент:



/проф. дхн Р. Райчев/