

РЕЦЕНЗИЯ

върху дисертационен труд за присъждане на образователната и научна степен „доктор“ по професионално направление 5.10 „Химични технологии“, научна специалност „Химично съпротивление на материалите и защита от корозия“

Научна организация: Химикотехнологичен и металургичен университет - София

Автор на дисертационния труд: Младенка Христова Лукайчева, инж., гл. асистент в Техническият университет - София

Тема на дисертационния труд: „Корозия на високоазотни неръждаеми стомани във водни разтвори на фосфати“

Рецензент: Райчо Георгиев Райчев, професор, дхн, инж., член на Научно жури назначено със Заповед # НД-20-440/27.11.2013 г. на Ректора на ХТМУ

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

1. Кратки биографични данни за кандидата. Младенка Лукайчева е родена през 1972 г. в гр. София. Завършила е висше образование в ХТМУ по специалността „Технология на материалите и материалознание“ със специализация „Електрохимия и защита от корозия“ през 1996 г. След завършването, започва работа в Института по физикохимия – БАН като химик, където работи до 2001 г. В периода 2001 – 2004 г. работи като специалист в Деканата за чуждестранни студенти на ТУ – София, а през 2004 г. е избрана за асистент към катедра „Химия“ на същия университет, където работи и понастоящем като гл. асистент. През 2007 г. е зачислена като задочен докторант към катедра „Неорганични и електрохимични производства на ХТМУ“. Научната работа на М. Лукайчева е в областта на корозия на метали и електрохимично отлагане на метални слоеве. Съавтор е на 5 публикации в научни списания и 9 доклада на научни конференции, участвала е в 2 научни проекти по линията на НИС при ТУ-София. Тя е съавтор на учебно помагало „Корозия на материалите и методи за контрол“ (на английски език) за студенти от англоезични специалности на ТУ.

2. Актуалност на проблема. Интересът към неръждаемите азотни стомани е стимулиран от непрекъснато нарастващите изисквания за сигурност на инженерните съоръжения и апарати в химическата промишленост, енергетиката, транспорта, строителството и бита, както и от растящите цени на дефицитните метали, използвани като легиращи елементи (никел, титан, ниобий, молибден) в класическите неръждаеми стомани. Азотните стомани са икономически целесъобразна алтернатива на аустенитните хром-никелови неръждаеми стомани и в редица случаи могат да заменят последните като конструкционни материали. В тази връзка, едно от най-значителните постижения на българската металургия е разработването в ИМет-БАН на различни марки хром-манган азотни и хром-азотни стомани и оценка на влиянието на термичната и пластична обработка върху техните механични свойства. Същевременно редица важни въпроси от корозията и корозионната устойчивост на разработените азотни стомани, като устойчивост на пасивното състояние, склонност и механизъм на развитие на различни форми на локална корозия и други, които определят сферите на приложение на тези стомани, остават в голяма степен неизяснени.

Ето защо считам, че изследванията в настоящата дисертация насочени към оценка на корозионната устойчивост на разработени в ИМет-БАН аустенитни хром-манган-азотни и хром-азотни стомани в среди на фосфати са напълно актуални и представляват безспорен интерес за металознанието и корозията и защитата на металите.

3.Обща характеристика на дисертацията и познаване на състояние на проблема от докторанта. Рецензираният дисертационен труд е едно обширно по обем, добре планирано и проведено сравнително експериментално изследване върху корозионно-електрохимичните отнасяния на две азотни неръждаеми аустенитни стомани - хром-манган-азотна $Cr18Mn12N$ и хром-азотна $Cr23N1.2$ и на класическата неръждаема хром-никелова стомана $Cr18Ni9$ във водни среди на фосфати (фосфорна киселина и ортофосфати) с различно съдържание на хлоридни йони. Бих желал да отбележа още тук, че тези изследвания засягат доста сложни в електрохимично и корозионно отношение системи метал/електролит, поради което докторантът е трябвало да приложи редица електрохимични методи и физични техники. Такова едно съчетание на проблеми и преодоляване на експериментални трудности, обаче е създало една добра база за получаване на интересни в академично отношение, и преди всичко - на полезни за практиката резултати, а така също и за успешно реализиране на образователните цели на докторантурата. Последното, убеден съм, ще бъде особено полезно за инж. Лукайчева като млад преподавател по химия в ТУ-София.

Дисертацията е написана на 186 страници, съдържа 70 фигури и илюстрации и 23 таблици, цитирани са общо 195 съвременни литературни източници.

В обзорната част на дисертацията е направен кратък литературен преглед на аустенитните неръждаеми стомани, като е отделено основно внимание на данните за азотни неръждаеми стомани. Разгледано е по-обстойно корозионното поведение и различните форми на корозия на неръждаемите стомани, анализирани са основни проблеми, определящи корозионната устойчивост на тези стомани – пасивно състояние, условия и механизъм на развитие на характерната за тези стомани питинговата корозия. Разглежданият в тази част на дисертацията материал е систематизиран много добре, изложен е сбито и ясно, а литературният преглед е аналитичен, което показва, че М. Лукайчева е навлязла дълбоко в изследваната от нея област и е запозната със специализираната литература в областта на корозията на неръждаеми стомани и състоянието на изследванията по азотни стомани.

Ще отбележа също, че дисертацията завършва с аналитично обобщение на експерименталните резултати в светлината на известни от литературата данни, за влиянието на природата на фосфата, състава на стоманата и съдържанието на легиращите елементи върху корозионно-електрохимичното поведение на изследваните стомани, както и оценка на възможностите на приложените електрохимични методи за охарактеризиране на корозионното поведение на стоманите.

4. Методи на изследване и оценка на достоверността на материала. При изследванията по дисертацията са използвани 4 добре утвърдени електрохимични методи и техники за изследване на метални системи в пасивно състояние и оценка на склонността им към питингообразуване: изменение на корозионния потенциал с времето, потенциодинамична поляризационна техника, хронопотенциометрия и хроноамперометрия, както и съвременни физични техники: рентгенова фотоелектронна спектроскопия (XPS) и енергийно-дисперсионна рентгенова спектроскопия (EDX) – за анализ на повърхностните слоеве и неметални включения в образци от стоманите, определяне на елементния състав на пасивните слоеве на образците при различни условия на средата, сканираща електронна микроскопия (SEM) и оптична микроскопия – за определяне на микроструктурата и за наблюдения на повърхностната морфология и характер на корозионните поражения. Избраните методи са не само съвременни, но те са удачно съчетани и правилно приложени, поради което достоверността на експерименталния материал в дисертацията не буди съмнение.

Дисертацията е структурирана логически, написана е на много добър научен език и е оформена прецизно в техническо отношение.

Тук бих желал обаче да отбележа и някои пропуски в представения дисертационен материал: (а) Липсва ясна мотивация за избора на изследваните корозионни среди – водни разтвори на фосфорна киселина и ортофосфати; (б) Липсва информация дали е правена статистическа обработка и каква е възпроизводимостта на важни за оценка на корозионната устойчивост на изследваните стомани, измервани или изчислявани величини, като например: плътност на корозионния ток, плътност на тока в пасивната зона, потенциал на питингообразуване, потенциал на репасивация, инкубационно време и скорост на развитие на питинги и др.; (в) Липсва мотивация за избора на скоростта на разгъване на потенциала 1 mV/s при изследванията с потенциодинамичния поляризационен метод; (г) В дисертацията не са представени резултати от изследвания и данни за корозионно-електрохимичните параметри на хром-азотната $Cr23Ni1.2$ стомана в разтвори на фосфорна киселина без и в присъствие на хлоридни йони и др.

5. Научни и научно-приложни приноси на дисертационния труд. Приносите в дисертацията най-общо се отнасят до получаване на нови данни за характера на корозия и корозионната устойчивост на нови конструкционни материали – азотни хромови и хром-манганови стомани, разработени у нас.

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

1) Методичен принос на дисертацията е прилагането на комплекс от взаимно допълващи се и потвърждаващи резултатите електрохимични методи (цикличен потенциодинамичен, потенциостатичен хроноамперометричен и галваностатичен хронопотенциометричен) за оценка на устойчивостта на пасивното състояние и склонността на изследваните азотни стомани към питингова корозия в среди на фосфати с различно съдържание на хлоридни йони.

2) Получени са данни за корозионно-електрохимичните параметри, определящи корозионната устойчивост на азотните неръждаеми стомани - хром-манган-азотна $Cr18Mn12N$ и хром-азотна $Cr23Ni1.2$ в широк обхват на водни среди на фосфати с различно съдържание на хлоридни йони и са сравнени с параметрите на масово използваната в практиката неръждаема хром-никелова стомана $Cr18Ni9$ при аналогични условия и е установено:

- в разтвори на фосфорна киселина, хром-манган-азотната стомана има по-ниска устойчивост на обща корозия в сравнение с класическата хром-никелова стомана. Присъствието на хлориди в средата влияе неблагоприятно върху корозионната устойчивост и на двете стомани;

- в разтвори на ортофосфати, най-висока устойчивост на обща корозия показва хром-азотната стомана, докато хром-манган-азотната и хром-никеловата стомани притежават близка, но по-ниска корозионна устойчивост при сравними условия. При увеличаване на концентрацията на фосфатите, скоростта на корозия и при трите стомани намалява;

- видът и концентрацията на ортофосфатите не влияе съществено върху параметрите на пасивното състояние и за трите изследвани стомани, а наличието на хлоридни йони във фосфатните разтвори очаквано води до стесняване на пасивната зона.

3) Направена е оценка на склонността на изследваните стомани към питингова корозия в среди на ортофосфати, съдържащи хлоридни йони и е установено:

- склонността и на трите изследвани стомани се определя от съотношението $Cl^-/H_nPO_4^{(n-3)}$. При нарастване на концентрацията на фосфата - потенциалът на питингообразуване се измества в положителна посока, а при нарастване на концентрацията на хлорида – в отрицателна посока;

- при азотните стомани се наблюдават метастабилни питинги, докато при хром-никеловата стомана такива не се развиват;

- потенциалът на репасивация зависи слабо от вида и концентрацията на фосфата, но се влияе силно от състава на стоманата. – според способността си за репасивация, изследваните стомани се подреждат: хром-манган азотна $Cr18Mn12N$ > хром-никелова стомана $Cr18Ni9$ > хром-азотна $Cr23Ni1.2$.

4) Получените в дисертацията експериментални резултати са надеждно указание за възможна замяна на класическата неръждаема хром-никелова стомана $Cr18Ni9$ с азотсъдържащите стомани $Cr18Mn12N$ и $Cr23Ni1.2$ във водни среди на фосфати.

6. Препенка в каква степен дисертационният труд е лично дело на дисертанта. От предоставените ми материали и от лични впечатления, стигам до извода, че дисертационният труд е лично дело на М. Лукайчева, като изследванията са проведени в секция „Електрохимия и защита от корозия“ под ръководството на научния ръководител на докторанта - доц. Людмил Фачиков и в сътрудничество с гл.ас. д-р Боряна Цанева.

7. Публикации по дисертационния труд. Резултатите от изследванията по дисертацията са обект на 2 публикации (документирано приети за отпечатване) – съответно в *Corrosion Eng. Sci. Tech.* (специализираното международно списание с ИФ) и наше университетско издание *J. Chem. Technology Metallurgy*. Освен това, части от дисертационния труд са представени като доклади на две научни конференции, в т.ч едната - международна (*Sofia Electrochemical Days, 2012*) Така, че по наукометрични показатели дисертацията отговаря на препоръчителните изисквания в Правилника на ХТМУ за придобиване на научни степени и заемане на академични длъжности (чл. 11, т. 1 и т. 4).

8. Приложение на резултатите от дисертационния труд. Резултатите от изследванията по дисертацията имат пряко отношение към практиката и по-специално – към металознанието и корозията на металите. Данните за корозионната устойчивост на изследваните азотни стомани $Cr18Mn12N$ и $Cr23Ni1.2$ са надеждна основа за изясняване на възможностите за тяхното приложение в среди на фосфорна киселина и водни разтвори на ортофосфати и указание за възможна замяна на класическите неръждаеми хром-никелови стомани от типа 18-8 с азотни хром-манганови и особено с високоазотни хромови стомани в условията на химически активни среди на фосфати. От интерес за практиката са и данните за скоростта на обща корозия и условията за развитие на питингова корозия на изследваните азотни стомани в среди на фосфати, съдържащи хлоридни йони,

9. Критични бележки и препоръки за бъдещи изследвания. Като препоръки при бъдещи изследвания по проблеми на дисертационния труд, бих желал да предложа:

а) Необходимо е да се разширят и задълбочат изследвания върху механизма и кинетиката на нарушаване на пасивното състояние на азотни хромови и хром-манганови стомани в среди на фосфати, съдържащи халогенни йони;

б) Да се разширят изследвания върху корозионната устойчивост на различните азотни стомани във фосфатни среди и при повишени температури (освен при стайна температура, при която са проведени изследванията в дисертационния труд) с оглед оценка на влиянието на температурата върху общата корозия и особено върху устойчивостта на пасивния филм и склонността към питингообразуване на стоманите в присъствие на хлоридни йони и др.

10. Препенка на автореферата. Авторефератът отразява коректно и достатъчно пълно резултатите на дисертационния труд.

11. 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 изискванията на Закона за развитие на академичния състав на Р. България и на препоръчителните изисквания в Правилника на ХТМУ за придобиване на научни степени и заемане на академични длъжности (чл. 11).

На базата на всичко изложено по-горе, като изхождам преди всичко от научно-приложните приноси на дисертационния труд, значението на получените резултати за по-пълно и по-добро разбиране на корозионните отнасяния на азотните неръждаеми стомани, както и успешното изпълнение на образователните цели на докторантурата, изразявам своето **положително** становище и препоръчам 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 гл. асистент инж. Младенка Христова Лукайчева.**

София, 28.12.2013 г.

Рецензент:

/проф. дхн Р. Райчев/