

РЕЦЕНЗИЯ

относно дисертационен труд за придобиване на образователна и научна степен „доктор“

по професионално направление 4.2. „Химически науки“,

(Физикохимия)

на тема:

„Моделиране на оксидни филми върху конструктивни материали във високотемпературни електролити“

Автор на дисертационния труд: инж. Аюб Алами, катедра „Физикохимия“, ХТМУ

научен ръководител: проф. дхн Мартин Божинов, катедра „Физикохимия“, ХТМУ

Рецензент : доц. д-р Ангелина Константинова Попова, катедра „Физикохимия“, ХТМУ, член на научно жури със заповед на Ректора на ХТМУ от 13.03.2018/Р-ОХ-99.

1. Кратки биографични данни.

Инж. Аюб Алами е роден на 13.11.1989 г. в гр. Казабланка, Кралство Мароко. Средното си образование завършва в Мароко, лицей „Улед Хриз“, специалност-Математически науки. През 2007 г. постъпва като редовен студент в ХТМУ, специалност „Индустриална химия (с преподаване на френски език)“. Той е отличен студент. През 2011 г. завършва висшето си образование с образователно-квалификационна степен „магистър“ и среден общ успех от курса на обучение Отличен (5.89). През 2012 г. е зачислен за редовна платена докторантура по научната специалност 4.2.Химически науки (Физикохимия) с научен ръководител проф. дхн Мартин Божинов (Заповед Р.ФХ-68/13.03.2012 г.).

Издържал е успешно изпитите по научната специалност на докторантурата, както и изпит по широкопрофилната дисциплина „Съвременни методи в теоретичната химия“,

специализиращата дисциплина „Процеси на междуфазовата граница метал/електролит“ и по френски език. Отчислен е с право на защита на 1.04.2016 г (със заповед на Ректора Р-ОХ-164/24.03.016 г.). Дисертационния труд е обсъден на катедрен съвет на катедра „Физикохимия“ на 16.02.2018 г. и е взето решение за готовност за защита пред научно жури. Горепозначеното показва, че процедурата по обучение и провеждане на научното изследване са в съответствие с изискванията на нормативната база.

В настоящия момент работи в агенция „Ембедком Инженеринг“ , където се занимава с моделиране на спирачни системи за авиацията и биомимикрия. Освен това е преподавал физикохимия и математика във Френския лицей „Виктор Юго“ в София. Бил и хонориран преподавател в катедра „Физикохимия“ на студентите от френската специалност.

2. Актуалност на разработвания проблем.

Корозията на металите е един от глобалните проблеми на човечеството. Огромни са загубите, които тя нанася върху икономиката на всяка страна. Загубите са преки (стойност на загубения вследствие корозията метал, стойност на заменяемите метални детайли, ремонти, разходи за защита от корозия и др.) и косвени (престои, аварии, нарушения на технологичния процес, в обема и качеството на продукцията). Съществени са и екологичните аспекти на проблема. Това определя голямото внимание, което се обръща на методите за борба с корозията, тяхното непрекъснато усъвършенстване и развитие.

Особено значим проблем е корозията при експлоатацията на атомните електроцентрали. В тази връзка се извършват целенасочени усилия за оптимизиране в антикорозионно отношение както на химичния състав на топлоносителите, така и на използваните материали. В дисертацията са разгледани два вида реактори – реактор с вода под налягане и реактор с кипящ слой. За първия вид реактори са характерни първи контур, втори контур и охлаждаща система (първи контур съдържа реактор, в който става изгаряне на радиоактивното вещество и получената топлина изпарява водата, получават се пари, които влизат във втория контур и задвижва намиращата се в него турбина, механичната енергия от турбината се конвертира в електрична посредством алтернатор; парите от втория контур постъпват за охлаждане в автономна охлаждаща система, често с речна вода). При реакторите с кипящ слой има само един контур и автономна охлаждаща

система (този контур се казва течност-пара, водата в него кипи вследствие на загряването; получената пара движи турбината).

В първи контур и помощните вериги на ядрените реактори върху повърхностите, които са в контакт с топлоносителя се формират различни оксиди и се отделят течнофазни корозионни продукти. Те обуславят явления, които засягат работата и поддръжката на реактора. Първият проблем е следствие от отлагането на частици и блокиране на неутроно-адсорбиращия бор върху горивото - това влияе върху неутронния поток и променя мощността на реактора. Вторият проблем касае активирането на корозионните продукти, които преминават през ядрото на реактора и водят до увеличаване на еквивалентната доза на йонизиращо излъчване на персонала. Трети проблем е опасността от корозионно напукване под напрежение – това е вид локална корозия със сериозни щети, засягаща почти всички отрасли на тежката промишленост. Мониторинга на корозионното напукване под напрежение понякога изисква и допълнителни спирания на централата със съответните разходи. Оптимизирането на спиранията от своя страна предполага добро познаване на този корозионен проблем.

Всичко това показва, че темата на дисертационния труд е с висока степен на актуалност както в научен, така и научно-приложен аспект.

В тази връзка е поставената цел на дисертационния труд – задълбочаване на познанията за механизмите, лежащи в основата на общата и локална корозия на конструктивните материали в атомните електроцентрали и усъвършенстване в количествено отношение на предвиждащата способност на процедурите за моделиране на реакциите в оксидните слоеве и на междуфазовите граници със субстрата и корозионната среда (охлаждаща течност). За постигането ѝ се използва комбинация от подходящи *in-situ* и *ex-situ* техники за охарактеризиране.

3. Преглед на дисертационния труд и анализ на резултатите.

Дисертационният труд съдържа 114 страници основен текст и приложение от 7 страници с изнесен в края текст под фигурите, заглавие на таблиците, използвани съкращения и легенда със символите. Показани са 65 фигури и 18 таблици. Литературният обзор съдържа 101 източника. Техният обхват е предпоставка за успешно теоретично

проучване. Основните раздели са: увод, в който се поставя проблема и се аргументира неговата актуалност. **Във вторият раздел** е направен пространен и задълбочен анализ на литературните източници, касаещи тематиката. Той показва много добро познаване на състоянието на проблемите от корозионно естество в атомните електроцентрали. Това включва конструктивните материали в ядрените централи и конкретно неръждаемата сплав AISI 304, нейната структура, морфология и състав на оксидните филми върху повърхността ѝ; характеризирането на този оксиден слой с различни техники. Разгледано е влиянието на състоянието на повърхността (в случай на електрополиране) върху скоростта на корозия. Обърнато е внимание на влиянието окислително-редукционната способност на корозионната среда чрез редокс потенциала върху дебелината на формираните оксидни слоеве и количеството на хром и никел в различните части на слоя. Разгледано е влиянието на проводимостта на топлоносителя. Обърнато е внимание на онечистванията от сулфати, нитрати, хромати, хлориди и др. в охлаждащата течност в първи и втори контур и тяхната роля в корозионния процес. Разгледани са девет съществуващи модела, описващи растежа на оксидните слоеве върху конструктивни материали и разтварянето на метала през слоя с акцент върху тяхната способност да прогнозира по количествен начин растежа и еволюцията на структурата на филмите.

Всяка част от това задълбочено научно проучване завършва с изводи на базата на критичното интерпретиране на състоянието на проблемите. Това е доказателство за много добрата теоретична подготовка на докторанта и способността му да разкрива проблемни области. Изходната изследователска задача е изпълнена успешно.

Оценявам положително дефинираната цел на дисертационния труд. За нейното реализиране е предвидено изпълнението на три ясно формулирани задачи. Към тяхното изпълнение се пристъпва в следващите части на дисертацията.

Третият раздел на дисертацията описва подробно версията на модела на смесена проводимост преди настоящия труд и подобренията, внесени в модела в рамките на настоящия труд. Разработен е нов количествен подход към кинетиката на растеж на външния слой на оксида. Той е основан на предположението, че последния се формира при реакция на водата с катионите, пренасяни през междувъзловите места в кристалната решетка на вътрешния подслой. Друго, не по-малко съществено подобрение е

предлагането на процедура за оценка на състава и дебелината на преходния слой между границата сплав/вътрешен слой и обема на сплавта. Важен момент в потвърждаването на модела, описващ електрохимичния процес, е количественото сравняване на изведените уравнения, обобщени в трансфер функцията на системата сплав/оксид/електролит с експериментални данни, получени чрез независим метод на електрохимична импедансна спектроскопия. Това е направено и получените резултати са много добри, моделът адекватно и количествено описва предположените процеси. **Четвъртият раздел** сумира резултатите от изследването на чувствителността на кинетични и транспортни параметри на предложения модел, описващи състава на два типа оксидни слоя – формирани върху две сплави – 304 неръждаема стомана и 690 никелова сплав. Слоевете са формирани при висока температура в симулирани топлоносители на първи и втори контур. Направено е количествено сравняване на уравненията на модела с експериментално получени чрез независимо XPS изследване на профили на оксиди в дълбочина. **Пети раздел** разглежда влиянието на разтворения сулфат и водород (получен от разлагането на водороден пероксид и продухване на системата при т.нар. водороден водохимичен режим) върху състава, електричните и електрохимични свойства на оксиди върху неръждаема стомана в чиста вода при висока температура. Изпитана е способността на предложения в дисертацията усъвършенстван модел на смесена проводимост да описва количествено процесите на междофазовите граници в оксидните филми и горе описаните системи при тези конкретни условия. Предвижданията на модела са сравнени с експериментални данни от независима електрохимична импедансна спектроскопия и това е дало възможност за оценяване на кинетични параметри в зависимост от времето на окисление в съответните електролити. Направено е и допълнително количествено сравняване на решенията на уравненията за растежа и състава на вътрешния и външния оксиден слой с експериментални резултати от ex-situ характеризиране с Auger електронна спектроскопия (AES) на профилите в дълбочина за оценка на дебелината и състава на оксидния филм. Този раздел решава и една от целите на дисертацията, а именно, че намерените корелации при горните условия на средата могат да се използват като индикатор за податливостта на материала към локална корозия (корозионно напукване под напрежение).

Считам, че експерименталните резултати и симулации са представни и обсъдени коректно и компетентно. Дисертацията завършва с адекватни ясно формулирани изводи и основни приноси. Оценявам положително, че текстът в изложението доказва изпълнението на поставените изследователски цели и задачи.

4. Оценка на съответствието между автореферата и дисертационния труд.

Авторефератът съответства по съдържание на дисертацията. В него липсва литературният обзор, но са дадени изводите от него. Това е обяснимо от гледна точка на изискванията за неговия обем.

5. Характеристика и оценка на приносите на дисертационния труд.

Дисертационният труд представлява актуално, комплексно и завършено научно изследване, допринасящо за задълбочаване на познанията за механизмите, лежащи в основата на общата и локална корозии на конструктивните материали в атомните електроцентрали.

Напълно съм съгласна с посочените от докторанта приноси. Достоверността им е безспорна. Приносите имат както научен, така и научно-приложен характер.

В дисертацията са посочени четири приноса, които в голяма степен съответстват на получените резултати и могат да се класифицират като доказване с нови средства на съществени нови страни в съществуващи научни проблеми и теории. Те обогатяват съществено научни познания в една много сложна област, а многофакторния анализ на корозионните процеси води до съществен приложен резултат. Накратко, бих обърнала специално внимание на следните от тях:

Внесено е съществено подобрение в съществуващия модел за смесена проводимост с прилагане на нов, количествен подход към растежа на външния оксиден слой.

Предложена е процедура за оценка на дифузионните коефициенти и дебелина на преходния слой в металния субстрат при растежа на оксида. Тази процедура е количествено проверена. Проведено е изследване на чувствителността на модела, което дава възможност за определяне на ключови за растежа на вътрешния слой параметри,

свързани с генериране и транспорт на хромени катионни ваканции и интензитет на електричното поле.

Като особено значим принос с научно-приложен характер бих изтъкнала разработената на базата на усъвършенствания модел изчислителна процедура, възпроизвеждаща количествено както *in-situ* импедансни спектри на фазовите граници, така и *ex-situ* резултати за дебелината и състава на оксида от техники за повърхностен анализ (XPS и Auger спектроскопия). Това дава възможност моделът да се използва като електрохимичен модул, корелиращ податливостта на материала към корозионно напукване под напрежение както в ядрените реактори, така и в други сфери на тежката промишленост.

Без съмнение, представените в дисертационния труд резултати и приноси са лично дело на докторанта, постигнати под компетентното ръководство на научния му ръководител. Считам, че представената разработка е от голяма значимост за науката и практиката.

6. Мнение за публикациите на докторанта по темата на дисертационния труд.

Представен е списък от четири публикации по дисертацията. Той се състои от една излязла статия в *Journal of Solid State Electrochemistry*, с импакт фактор 2,316 и една изпратена статия в *Bulg. Chem. Comm.* Освен това докторантът е участвал в една национална конференция и в научната постерна сесия за млади учени и студенти на ХТМУ. Статията в *Journal of Solid State Electrochemistry* е достатъчно красноречиво доказателство за научните постижения на дисертацията.

Наукометричните показатели отговарят на изискванията на ЗРАС и съответния Правилник за приложението му на ХТМУ.

7. Критични бележки и коментари.

Нямам критични бележки към дисертацията. Като препоръка смятам, че би било добре да се акцентира върху добрата възпроизводимост на резултатите, което е косвено маркирано в дисертацията. Интересна насока за бъдещи изследвания ще бъде приложението на усъвършенствания модел за други материали. Има пропуски в списъка с

използваните в дисертацията символи. Смятам, че този списък трябва да го има и в автореферата.. По мое мнение, работата, изпратена в Bulg. Chem. Comm., също трябва да се приложи към материалите по защитата.

8. Лични впечатления за докторанта.

Нямам преки впечатления от работата на докторанта по дисертацията, но имам впечатления от работата му като хоноруван асистент в катедра „Физикохимия“, които са отлични. Той се ползва и от много доброто отношение на студентите.

9. Заключение.

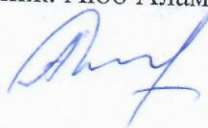
Дисертацията съдържа научни и научно-приложни резултати, които представляват оригинален принос в науката. Тя представлява значително по обем, пространно, богато на експериментален материал, задълбочено и компетентно в интерпретациите си изследване, в което умело са съчетани различни методи. Зад него прозира много добрата теоретична подготовка на докторанта. Това му е дало възможност за задълбочаване в една сложна интердисциплинарна област, изискваща познания в различни научни направления. За мен той е перспективен млад научен работник, с изградени способности за следващи самостоятелни научни разработки, който ще продължи успешно бъдещата си научна работа.

Дисертацията отговаря на изискванията на Закона за развитие на академичния състав в Република България (ЗРАСРБ), Правилника за прилагане на ЗРАСРБ и съответния Правилник на ХТМУ.

Имайки предвид гореизложеното, убедено давам своята *положителна оценка* за проведеното изследване, представено от рецензираните по-горе дисертационен труд, автореферат и приноси, и *предлагам на почитаемото научно жури да присъди образователната и научна степен „доктор“* на инж. Аюб Алами.

25.04.2018 г.

Рецензент:



доц. д-р. инж. Ангелина Попова