

РЕЦЕНЗИЯ

върху дисертационен труд на тема
**МОДЕЛИРАНЕ НА ОКСИДНИ ФИЛМИ ВЪРХУ КОНСТРУКТИВНИ
МАТЕРИАЛИ ВЪВ ВИСОКОТЕМПЕРАТУРНИ ЕЛЕКТРОЛИТИ**
представен за придобиване на образователната и научна степен
„Доктор” по професионално направление 4.2 Химически науки
(Физикохимия)

от

маг. инж. Аюб Алами
редовен докторант в катедра „Физикохимия“
към Факултета по химични технологии
на Химикотехнологичния и металургичен университет - София

Научен ръководител: проф. д-н Мартин Божинов

Рецензент: проф. д-р Екатерина Жечева, Институт по обща и неорганична химия,
Българска академия на науките, София

Представеният изследователски труд от редовен докторант Аюб Алами за получаване на образователната и научна степен „доктор” е посветен на изучаването на механизмите на протичане на обща и локална корозия на конструктивните материали използвани в атомните електроцентрали. Деградацията на конструктивните материали в атомните електроцентрали под влияние на различните видове корозия е един от основните проблеми в хода на експлоатацията им. За да се ограничи корозията, понастоящем се извършват интензивни изследвания както върху оптимизирането на химичния състав на използваните материали, така и на охлаждащата течност. Вникването в механизма на протичащите корозионни процеси е от решаващо значение за прогнозиране появата на корозионно напукване. В този смисъл целта на настоящия дисертационен труд, а именно задълбочаването на познанията върху механизмите на корозия на конструктивни материали в атомните електроцентрали чрез изчислително моделиране на реакциите на образуването на оксидните корозионни слоеве съчетано с експериментални изследвания, е важна и актуална. Работата по дисертацията е част от

системните и задълбочени изследвания на ръководителя на дисертанта и неговата група върху формирането на оксидни филми върху метали и сплави в различни електролитни среди.

Докторант Аюб Алами е роден в Мароко и е възпитаник на Химикотехнологичния и металургичен университет – София, където през 2011 г. е получил диплома за образователно-квалификационна степен „магистър“ по специалността „Индустриална химия (с преподаване на френски език)“ и с професионална квалификация „инженер-химик“. Успехът му от следването му е отличен – среден успех от положените семестриални изпити отличен (5.78) и защита на дипломната работа отличен (6.00). От 2012 г. е зачислен като редовен докторант в катедра „Физикохимия“ на ХТМУ - София. Добрата цялостна подготовка на г-н Аюб Алами в Химикотехнологичния и металургичен университет - София, както и задълбоченото специализираното обучение, което той е получил като докторант в катедра „Физикохимия“, са предпоставка за успешното приключване на дисертационния му труд.

Дисертацията на Аюб Алами е написана на 122 страници, съдържа 18 таблици и 65 фигури. Цитирани са 101 литературни източника, като 35% от цитираната литература е публикувана през последните 10 години. Този факт разкрива още веднъж актуалността на избраната тема на докторантурата. Дисертацията е структурирана в 7 части: увод, литературен обзор, 3 глави съдържащи резултати, глава с изводи и литература..

Литературният обзор е написан на 66 страници и включва 48 фигури и 13 таблици. Описани са подробно процесите на получаване на корозионни оксидни филми, както влиянието на водно-химичния режим и окислително-редукционната способност на корозионната среда върху техните състав, морфологията и структура. Представени са съвременните модели за растеж на оксидните слоеве и е анализирана способността им за количествено прогнозиране на нарастването на филмите и на измененията в структурата им. Направен е изводът, че за количественото описание на процесите в системата метал/оксид/електролит най-подходящ е подход, който разглежда нарастването на оксидния слой и разтварянето на метала през него като резултат от последователни реакции на генериране, транспортиране и консумация на точкови дефекти – т.н. модел на смесената проводимост. Въз основа на литературния обзор е формулирана целта на настоящия дисертационен труд: изследване на процесите на корозия на конструктивните материали в атомните електроцентрали, като се

усъвършенства количествената предвиждаща способност на процедурите за моделиране на реакциите в оксидните слоеве и на междуфазовите граници със субстрата и корозионната среда (охлаждаща вода), в съчетание с резултати от приложението на експериментални методи за охарактеризиране на корозионните слоеве.

Главите, съдържащи резултатите от работата по дисертацията, са написани на 42 страници със 17 фигури и 5 таблици. Изследванията условно могат да се групират в две направления:

1. Развитие и усъвършенстването на модела на смесената проводимост като метод за моделиране на корозионните процеси при конструктивни материали. Анализ на чувствителността на модела към основните му параметри.

2. Моделиране и експериментално изследване на влиянието на условията, които симулират появата на корозионни пукнатини (сулфатните йони и разтворен в топлоносителя водород) върху състава, електричните и електрохимични свойства на оксидни филми върху неръждаема стомана. Като експериментални методи са използвани Оже електронна спектроскопия и електрохимична импедансна спектроскопия. Важен момент е, че измерванията на импедансните спектри са направени *in situ* в условията симулиращи корозионни пукнатини. Този експериментален подход дава възможност с достатъчна достоверност да се интерпретират получените резултати и да се направят недвусмислени изводи за механизма на протичащите процеси.

Основните приноси от дисертационния труд могат да се формулират както следва:

- Разработен е нов количествен подход към кинетиката на растеж на външния слой, основан на предположението, че той се формира при реакция на водата с катионите, пренасяни през междувъзлови места в кристалната решетка на вътрешния подслой. В рамките на модела на смесената електронна проводимост е предложена процедура за оценка на състава и дебелината на преходния слой, базираща се на транспорта на атомите на отделните метални компоненти чрез тънкослойна дифузия по ваканционен механизъм.

- Усъвършенстваната версия на модела на смесената проводимост е верифицирана чрез количествено сравняване на уравненията на модела с литературни експериментални данни за химичния състав в дълбочина на оксидни филми върху неръждаема стомана тип 304 и никелова сплав тип 690, формирани в условия на водно-

химичен режим на първи и втори контур на ядрени централи тип PWR. Определени са кинетичните и транспортни параметри на протичащите реакции.

- Проведено е изследване на чувствителността на усъвършенствувания модел на смесената проводимост по отношение на стойностите на скоростните константи на междофазовите граници, на интензитета на електричното поле и на коефициентите на дифузия на точкови дефекти, определящи кинетиката на растеж и състава на вътрешния и външния слой. Установено е, че параметрите, които определят растежа на вътрешния слой, се определят от генерирането и транспорта на хромени катионни ваканции, както и от интензитета на електричното поле. Дебелината и съставът на външния слой са свързани със скоростта на генериране и транспорта на междувъзлови катиони и в по-малка степен със скоростта на транспорт на кислород по ваканционен механизъм и неговото вграждане на границата вътрешен слой / електролит.

- Изследвани са електрохимичните импедансни спектри и чрез спектроскопски техники са получени данни за химичния състав в дълбочина на оксидни филми върху стомана тип 316L(NG), образувани при симулирани условия на корозионни пукнатини във високотемпературни електролити (10 ppm разтворен сулфат като H_2SO_4 и атмосфера от $N_2 + 0.01\%$ или $0.5\% H_2$) в реактори тип BWR. Въз основа на усъвършенствувания модел на смесената проводимост е разработена изчислителна процедура, чрез която могат успешно да се симулират количествено импедансните спектри и данните за състава на повърхностния слой в дълбочина. Оценени са параметрите на растеж и на разтваряне в изследваната електролитна среда и е установено, че влиянието на сулфатните йони върху растежа на повърхностните оксиди върху стоманата 316L (NG), както и измененията в състава и структурата на повърхностните слоеве, са много значими в присъствие на разтворен водород. Защитната способност на оксида не корелира с дебелината му, а е свързана с транспортните му свойства и с реакциите на междофазовите граници. Присъствието на сулфатни йони води до изменение на състава на вътрешния бариерен подслой в дълбочина и по-специално на степента на неговото обогатяване с Cr.

Общото ми впечатление от представения дисертационен труд е много добро. Работата по дисертацията е дала възможност на Аюб Алами да придобие познания в различни области на химията – физикохимия, химия на твърдото тяло и електрохимия. Докторантът се е запознал и използвал методи, базиращи се на различни принципи – изчислително моделиране в рамките на модела на смесената проводимост,

електрохимична импедансна спектроскопия и Оже електронна спектроскопия, така че считам, че образователната част от дисертацията също е изпълнена. В методично отношение равнището на изследването е на високо ниво, като е постигнато извличането на максималната информация от приложените методи. Резултати са убедителни и са интерпретирани компетентно. Освен към категорията „обогатяване на съществуващите знания“, изследванията в дисертацията могат да бъдат отнесени и към категорията „получаване на нови данни“, основно по отношение на резултатите за влиянието на сулфатните йони и на разтворения водород върху образуването на оксидни филми върху стомана.

Дисертацията е изградена върху два научни труда: една статия в *Journal of Solid State Electrochemistry* (ISI импакт фактор 2.316), публикувана през 2017 г., и един ръкопис изпратен за печат в *Bulgarian Chemical Communications* (ISI импакт фактор 0.238). Получените резултати са представени на два научни форума у нас – един устен доклад и един постер. Съавторите на публикациите и докладите са докторантът и неговия научен ръководител, което ми дава пълното основание да приема, че дисертационният труд и приносите в него са в достатъчна степен лично дело на докторанта.

Принципни възражения към изложения в дисертацията материал нямам.

В своята същност проведените изследвания имат пряко отношение към някои от значимите проблеми свързани с корозията на конструктивните материали във високотемпературни електролити, което определя добрите им перспективи за развитие в дългосрочен план. Получените в резултат на изследванията в дисертацията корелациите между състава, електрохимичните и електрични свойства на оксидите, формирани в отсъствие и присъствие на сулфат и разтворен водород, могат да бъдат използвани като индикатори за податливостта на материала към корозионно напукване под напрежение, така че усъвършенстваната версия на модела на смесената проводимост би могла да намери приложение при симулация на инициирането на корозионни пукнатини.

З а к л ю ч е н и е

В рамките на докторантурата магистър инженер Аюб Алами Антоан Рангелов е извършил задълбочено и аналитично изследване върху механизмите на корозия на конструктивни материали в атомните електроцентрали чрез изчислително моделиране

на реакциите на образуването на оксидните корозионни слоеве съчетано с експериментални изследвания. При неговото изпълнение докторантът е получил възможност да се запознае и да прилага съвременни изчислителни, електрохимични и физикохимични методи. Научните приноси и наукометричните показатели на дисертацията съответстват на препоръчителните изисквания на Правилника на Химикотехнологичния и металургически университет – София за придобиване на научната и образователна степен “доктор”. Всичко това ми дава основание да предложа най-убедено на Научното жури да гласува за присъждане на маг. инж. **Аюб Алами** образователната и научна степен “доктор”.

Рецензент:

Е. Жечева

проф. д-р Екатерина Жечева

30.04.2018 г.