

РЕЦЕНЗИЯ

върху дисертационен труд за придобиване на **образователна и научна степен**

“Доктор” по професионално направление

5.10 Химични технологии (Химично съпротивление на материалите и защита от корозия)

Автор на дисертационния труд: инж. Димка Иванова Иванова

Тема на дисертационния труд:

АМОРФНО И КРИСТАЛНО ФОСФАТИРАНЕ НА ЦИНКОВИ ПОВЪРХНОСТИ

Рецензент: Рашко Стефанов Рашков, д-р, доцент, ИФХ -БАН

1.Кратки биографични данни и характеристика на научните интереси:

Димка Иванова е родена на 12 януари 1980 г. Средното си образование завършва през 1997 г. в гр. Венинград. В периода 1997-2002 г. следва в Химикотехнологичен и металургичен университет – София, специалност Технология на материалите и материалознание. През 2002 г. тя придобива професионална квалификация инж.-химик със защитата си на дипломна работа на тема „Органични инхибитори на корозията на стомана в кисела среда” в катедрата по Електрохимия и защита от корозия. Първите си стъпки в професионалната кариера извън университетската скамейка (2003-2004 г.) инж. Димка Иванова прави в Института по физикохимия при БАН, секция „Електрохимично получени материали и корозионни процеси”. На 1 март 2004 г. тя е зачислена като редовен докторант в ХТМУ по професионално направление 5.10 Химични технологии (Химично съпротивление на материалите и защита от корозия) по тема „Аморфно и кристално фосфатиране на цинкови повърхности”. По време на докторантурата Димка Иванова работи като хоноруван асистент в катедра „Неорганични и електрохимични производства”, специалност „Електрохимични технологии и защита от корозия” към ХТМУ, където преподава дисциплини като: „Корозия”, „Корозионна устойчивост на материалите”, „Корозия и защита на металите”, „Защита от корозия”, „Технологии за повърхностна обработка”, „Теория на корозионните процеси”, „Химично съпротивление на материалите” и др. От 2010 г. до сега тя е асистент в същата катедра. Взява участие и в редица договори като може би включването и в учебно производствената дейност (УПД-34), свързано с разработване, изследване и внедряване на препарати за

фосфатиране, пасивирание, обезмасляване, байцване и др. на метални повърхности, изиграва съществена роля в изработване на дисертационния ѝ труд. Очевидно е, че научните интереси на докторанта са насочени в областта на защита на металите от корозия и по специално защита на цинковани въглеродни стомани от корозия. Актуалността на тематиката засяга проектирането, подобряване на съществуващите и разширяване приложението на конверсионни покрития, които да заменят токсичните и вече забранени в много страни хроматни Cr(VI) - обработки. Между най-обещаващите кандидати се очертават фосфатите, молибдатите, перманганатите и волфраматите. В дисертационния труд се засягат процесите на фосфатиране като един от най-важните методи за повърхностна обработка на металите и свързаните с това оптимизиране параметрите на фосфатиращите процеси, изследване на структурата, устойчивостта и защитната способност на получаваните филми.

2. Преглед на дисертационния труд и анализ на резултатите.

Представеният ми за рецензиране дисертационен труд е написан на 146 страници, съдържа 72 фигури, 20 таблици и 19 приложения. Цитирани са 166 източника. Основните раздели са: Увод, Литературна справка, Експериментална част, Опитни резултати и обсъждане, Заключение, Литература и Приноси.

- Литературния обзор дава пълна представа за физичната природа и приложението на конверсионни покрития върху цинк. Направен е подробен преглед на известните конверсионни хроматни, молибдатни, перманганатни, цериеви, волфраматни и др. антикорозионни покрития. Особено внимание е обърнато на фосфатирането на металите, тъй като образуването на фосфатното покритие е резултат от протичането на повърхността на цинка на сложни процеси на корозия, зараждане и нарастване на кристали, скоростта на протичане и взаимното влияние на които, определят кинетиката на кристализация, структурата и свойствата на фосфатното покритие. На база на литературната справка е направено заключение, че хроматните конверсионни покрития проявяват най-добри характеристики при използването им в практиката, но поради силната си токсични са нежелани. От друга страна фосфатирането на покрити с Zn, Al и

техни сплави стоманени повърхности става все по-популярно, благодарение на добрата им защитна способност и отлична адхезия на последващите лаковобояджийски и полимерни покрития, което се дължи най-вече на непроводящата природа на фосфатните кристали; празнините между кристалитите закрепват слоевете боя, увеличавайки тяхната адхезия и след боядисване; фосфатния слой играе важна роля за поддържането на границата метал-полимер незасегната. В тази връзка е обоснована и целта на дисертационния труд - изследване на новоразработени препарати за аморфно и кристално фосфатиране на цинкови повърхности – определяне и оптимизиране на управляващите параметри на фосфатиращите процеси, изучаване на получените фосфатни покрития и тяхната защитна способност.

- За решаване на задачите при постигането на целта са използвани както физични така и електрохимични методи подробно описани в експерименталната част. По мое мнение, дисертантът е използвал всички възможни физични методи за охарактеризиране на повърхността. Освен това са прилагани и някои твърде специфични методи за определяне на корозионната устойчивост на покритията. Приятно впечатление прави детайлното описание на всички методики както и принципа на работа на съответния апарат, а не само загатване на използваната апаратура. Това означава, че дисертантът е добре запознат с методиките, което е една необходимост в обучителната програма на докторантурата.
- Резултатите и тяхното обсъждане в дисертационния труд на Димка Иванова са групирани в два раздела, съответно аморфни (по-тънки) и кристални (по-дебели) фосфатни покрития. И двата раздела започват с представяне стойностите на най-важните показатели, характеризиращи препаратите, с които са приготвени работните разтвори на опитните образци: плътност, ρ ; pH; проводимост, σ ; обща, K_O и свободна, K_C киселинност (таблици 4.1.1 и 4.2.1), с което се изпълнява първата от поставените задачи. Поради сложността на процесите съпровождащи образуването на фосфатното покритие, дисертантът е проследил влиянието на концентарцията, температурата и pH на фосфатиращите разтвори, катодната поляризация (като електрохимичен ускорител) и времетраенето на процеса върху скоростта на получаване на фосфатните покрития, отразено като втора задача.

Силно влияние върху процеса на фосфатиране оказват добавки от по-електроположителни от цинка метали. Поради тази причина са изследвани фосфатиращи препарати модифицирани с никел, калций и манган (за кристалните фосфатни покрития). Установено е, че повишаването на температурата на разтворите води до нарастване на масата/дебелината на покритията при всички стойности на рН за двата типа покрития. Изключение прави дотирания с калции препарат. Използването на катодната поляризация като електрохимичен ускорител при аморфните фосфатни покрития предизвиква също нарастване на масата/дебелината на получаваните аморфни покрития с времето при всички изследвани температури. В решаване на третата задача за изпълнението на поставената цел, дисертантът умело съчетава възможностите на микроскопските методи (SEM, EDS и AFM) за онагледяване на повърхностната морфология, състава и грапавостта на фосфатните покрития. Анализите показват, че повърхността е равномерно покрита с плътен фин филм при по-тънките аморфни покрития, а при по-дебелите покрития – със силно напукана/набраздена покривка. Също така по-тънките покрития са с по-висока грапавост, в сравнение с по-дебелите аморфни фосфатни покрития. За разлика от аморфните, кристалните фосфатни покрития нарастват сферолитоподобно. Размерите на кристалите са между 2 и 200 μm . При тях с помощта на XRD е установено, че основната фаза е хопеит – $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. В решаване на четвъртата задача е изследвана корозионната устойчивост в моделни водни разтвори на NaCl и NH_4NO_3 . Установено е при аморфните фосфатни покрития, че потенциалът на нефосфатираните образци е по-отрицателен от потенциала на фосфатираните, което показва че тези покрития проявяват защитни свойства спрямо цинка. За разлика от аморфните, при кристалните фосфатни покрития потенциалът на нефосфатираните цинкови образци заема междинни стойности – той е по-отрицателен за модифицирания с никел и немодифицирания цинков препарат, а за модифицираните с калций и манган препарати е с по-положителни стойности. Сравняването на резултатите от корозионните изпитвания в неутрална солена мъгла и електрохимичните измервания показва добра корелация между двата метода, взаимно допълване, а с това и по-пълно охарактеризиране на корозионно-

електрохимичното отнасяне на изследваните образци. Накрая, дисертационният труд завършва с технологична схема за фосфатиране на цинкови повърхности, с което се изпълнява и последната задача за изпълнението на целта.

3. Характеристика и оценка на приносите в дисертационния труд.

Приносите на дисертационния труд биха могли да се обобщят в следното:

В областта на създаване на нови материали са разработени препарати за аморфно и кристално фосфатиране на цинк и цинкови сплави като са определени стойностите на най-важните показатели, характеризиращи тези препарати.

Изучени и оптимизирани са стойностите на параметрите, управляващи фосфатиращите процеси – концентрация, температура, рН, продължителност, поляризация и др. Определени са състава, структурата, грапавостта, устойчивостта и защитната способност на аморфните и кристалните фосфатни покрития в моделни и стандартизирани среди и условия, и е направена оценка за техните качества, с което са обогатени съществуващите знания.

И като завършек на целия труд, в който е безпорен личният принос на кандидата, са разработени технологии за промишлено аморфно и кристално фосфатиране на цинк и негови сплави, които са внедрени в практиката.

4. Оценка на съответствието между автореферата и дисертационния труд.

Двторефератът отразява коректно резултатите, заключенията и приносите на дисертационния труд.

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

В дисертационния труд са включени 3 публикации, от които 2 са с импакт-фактор съответно в Applied Surface Science и Bulgarian Chemical Communication и 1 в списанието на ХТМУ. Дисертантът е взел участие с доклади на 3 международни конференции и 5 национални научни форума.

Съгласно Правилника на ХТМУ за условията и реда за придобиване на образователната и научна степен „доктор“, чл. 11 (4), дисертационният труд трябва да се основава най-малко на една научна публикация в списание с импакт-фактор или на две научни публикации в специализирани научни издания без импакт-фактор, или на три научни публикации в доклади на международни научни форуми, отпечатани в пълен текст в сборници с редактор. Очевидно е, че количествените показатели в случая за получаване на образователната и научна степен „доктор“ надхвърлят изисквания минимум.

6. Критични бележки и коментари.

Дисертационния труд е написан прилежно и граматически правилно, за което нямам забележки. Имам следните въпроси към дисертанта:

- защо потенциалът на базовия цинков препарат KAF-101ZT на фиг.4.2.3. се измества в положителна посока непрекъснато?
- имали обяснение защо потенциалът на нефосфатираните цинкови образци заема междинни стойности на фиг.4.2.4 и 4.2.5?
- защо кривата, описваща потенциала на нефосфатирана цинкова повърхност в първите 200-250 s се отмества с около 250 mV към по-положителни стойности, значително повече от фосфатираните образци на фиг.4.2.6?

7. Лични впечатления за дисертанта.

Познавам инж. Димка Иванова от 2003 г., когато беше назначена в Института по физикохимия при БАН в групата по «Нови нано материали». Още в началото ми направи впечатление нейната любознателност и склонността ѝ бързо да навлиза в една трудна материя, свързана с усвояването на сложни и непознати за нея методики. Тя се справяше с поставените ѝ задачи и единствено мога да съжалявам, че поради липса тогава на докторантско място в ИФХ, тя предпочете ХТМУ.

8. Заключение:

Предвид наукометричните данни, логичното и високо научно изложение на резултатите в дисертационния труд както и направеният анализ показват, че материалът е дисертабилен, а темата е изключително актуална, поради което с убеденост препоръчвам на членовете на научното жури да гласуват за присъждане на образователната и научна степен “доктор” на инж. Димка Иванова Иванова.

София

09.03.2015 г.

Рецензент:



/доц. д-р Р.Рашков/