

Авторска справка за основните научни приноси в трудовете на гл.ас. д-р Евгения Иванова Вълва

във връзка с конкурса за доцент, обявен от ИФХ – БАН в ДВ бр.89 от 11.11.2011 г.

Химично (безтоково) отлагане на тройни и четворни метални покрития на основата на Ni-P и Co-P.

10 статии в международни издания с ИФ (I.3, I.11, I.12, I.18, I.19, I.20, I.21, I.22, I.23, I.25)

6 устни доклада на конференции (№ 1-5, 7)

3 стендови доклада (№ 1-3).

Въз основа на публикациите I.11, I.18, I.20-I.23 е защитена дисертация за придобиване на образователната и научна степен "доктор".

Работите I.3 и I.12 са поканени обзорни статии.

Включване на Zn в химично отложени Ni-P покрития.

Намерени са експериментални условия за химично отлагане на Ni-Zn-P. Съотлагането на Zn се извършва в алкални електролити, предизвиква значително намаляване на P, вследствие на което Ni-Zn-P покрития са поликристални и феромагнитни, за разлика от високофосфорните ($P > 10$ at.%) парамагнитни аморфни Ni-P покрития, отложени от същата вана, без цинкови йони. Изследванията с рентгенова дифракция (XRD), както и с дифракция на високоенергийни електрони (RHEED) свидетелстват за нанокристална структура с параметър на решетката, съвпадащ с този на чистия Ni. Трансмисионната електронна микроскопия (TEM) с енергийно-дисперсионна спектроскопия (EDS), приложена към изтънени Ni-Zn-P филми, показва изчезване на Zn и P от областите на междузърновите граници, заради селективното им разтваряне вследствие на слабо ецване. Тези резултати показват още веднъж, че Zn и P не са разтворени в решетката на Ni, която остава недеформирана, а са съсредоточени по границите на зърната. Обогащаването им с тези примесни компоненти намалява размерите на кристалитите и води до нанокристална структура. Чрез рентгенова фотоелектронна спектроскопия (XPS) е установено смесено състояние (частично окислено и преобладаващо напълно редуцирано) на съотложения Zn във вътрешността на покритията. Възможен е двойствен механизъм на включване на Zn – подпотенциално с пълна редукция и частично редуциране чрез хипофосфита, като окиси или хидроокиси.

Окончателно е доказан остатъчният характер на обогатената с Zn зона на границата Ni-P-Al подложка, подложена на двойна цинкатна обработка, след частичното разтваряне на цинкатния филм във ваната за химично никелиране. Показано е, че при подходящи параметри на процеса на химично отлагане, съчетано с адекватно третиране на алуминиевата подложка, се постига максимално отстраняване на цинкатния филм и еднородна повърхност за зараждане на химичното покритие. Това е предпоставка за добра адхезия, корозионна устойчивост и плътност на покритието.

Върху стомана и желязосъдържащи подложки Ni-P и Ni-Zn-P покрития могат да включват Fe. Отлагането започва с частично разтваряне на подложката поради заместителната реакция между Ni и Fe и последващо съотлагане на Fe с Ni и P, което продължава през порите и пукнатините до тяхното затваряне. Необходимо е да се отчита това явление при корозионните изпитания на Ni-Zn-P/Fe. (I.19, I.22, I.23, I.25)

Включване на W и Re в химично отложени Ni-P покрития.

Съставени са алкални вани, несъдържащи свободни амониеви йони, от които са получени покрития от Ni-W-P, Ni-Re-P и Ni-W-Re-P. Примесните W и Re са равномерно разпределени по дебелината на слоевете заедно с Ni и P, което се установява с Оже-електронна спектроскопия (AES) чрез построяване на профилите на елементите. Увеличаването на съдържанието на W е свързано с издребняване на структурата и тя става аморфна; паралелно с увеличаването на P, но при по-ниско съдържание, отколкото при Ni-P. Структурните изследвания с помощта на TEM и XRD показват, че по-ниското съдържание на W и P води до нанокристална структура, съставена от Ni фаза със СЦК решетка на чист Ni, като се наблюдава единствено повърхностно легиране на кристалитите с W. Примесните компоненти W и P обогатяват междузърновите граници. Резултатите от XPS показват, че във вътрешността на покритията W и Re са в метално състояние. Във връзка със специфичното разпределение на W и P на междузърновите граници, нанокристалната структура обуславя по-голяма склонност към окисление на повърхността. По тази причина аморфните покрития са по-перспективни за евентуалното им приложение като бариерни слоеве. Аморфните покрития са парамагнитни, а кристалните – феромагнитни. (I.20, I.21).

Включване на W в химично отложени Co-W-P покрития

Намерени са експериментални условия за включването на W в химично отложени аморфни и нанокристални Co-W-P покрития от електролит без свободни амониеви йони. С помощта на XPS е установено, че при кристалната структура се наблюдава по-интензивно окисление на повърхността, отколкото при аморфната. Във вътрешността на двата вида покрития компонентите са в неокислена форма. Структурните и магнитните изследвания показват, че W и P се разполагат предимно по междузърновите граници в поликристалните Co-W-P покрития. С диференциална сканираща калориметрия (DSC) в съчетание с измервания на хистерезисни криви е установено, че в сравнение с двойните Co-P покрития съотложеният W повишава термичната стабилност на аморфната структура и запазва ниска коерцитивната сила. Показано е, че магнитното поведение е силно чувствително към структурните трансформации вследствие на отгрев. (I.18).

Включване на Re в химично отложени Co-Re-P покрития

Получени са Co-(Re,Ni)-P покрития с изключително ниско съдържание на P, нанокристални, с колонообразна структура. Кристалитите са съставени от ХПО Co-(Re, Ni) сплав, т.е. Re частично се включва в кристалната решетка на кобалтовите сплави и частично обогатява границите на колонообразните нано-зърна. Тези резултати са

получени чрез комбинирано изследване с помощта на XRD, TEM-EDS и комбинация на сканираща електронна и Оже-електронна микроскопия върху специално изготвени тънки сечения чрез фино фокусиран йонен сноп (FIB).

Въз основа на данните, получени с XPS, е установено, че във вътрешността на покритието компонентите на химично отложените сплави Co–Re–P и Co–Re–Ni–P се намират в неокислено състояние. Особено важно е, че Re се съотлага в напълно редуцирана форма от перренатен разтвор. Предложена е схема за два възможни начина за неговото включване: с участие на реакция на диспропорциониране и редуциране на перрената до ренат, с усвояване на 2 електрона от хипофосфита и чрез директно редуциране и включване в кристалитите, с образуване на твърд разтвор. Чрез предложената хипотеза за редуцията на перрената в хипофосфитен разтвор се обяснява увеличената ефективност на разхода на хипофосфит при химично отлагане на Ni–Re–P, преимущественото включване на Re и намаляването на съдържанието на P в Co-(Re,Ni)-P. (I.11)

Хибридни покрития

1 статия в международно издание с ИФ (I.6)

1 устен доклад на международни конференции (№ 8).

Придаването на съвършено нови свойства чрез подходяща обработка на повърхността на сравнително евтини материали е една от целите на съвременните технологии. Образци от нисковъглеродна стомана са покрити най-напред с отложени химично аморфни Ni–Cu–P слоеве с доказани антикорозионни свойства и достатъчно термично стабилни, за да понесат без промени повишаването на температурата при следващата обработка. След това с помощта на катодно разпръскване върху тях са нанесени последователно слоеве от титан и титанов нитрид. Така чрез отлагане на хибридно покритие, съчетаващо „мокри” и „сухи” технологии, се постига едновременно значително подобряване на корозионната устойчивост и съществено повишаване на твърдостта и износоустойчивостта на изделията. За това свидетелстват резултатите от проведените комплексни структурни, електрохимични и механични изследвания. (I.6)

Получаване и характеризирание на материали за електрокатализа чрез безтоково отлагане на сплави (чрез т. н. transmetalation)

5 статии в международни издания с ИФ (I.2, I.5, I.7, I.9, I.10)

1 стендов доклад на международна конференция (№ 7)

Електрокаталитичната реакция на редуцията на кислорода (РРК) е лимитиращото звено в горивните елементи. Полагат се големи усилия да се намерят по-ефективни и стабилни катализатори на РРК от Pt при изготвяне на катода в тези елементи. Цели се и да се намали използването на Pt в електродите за РРК. Често се

стремят платината да е под формата на тънък слой на повърхността на електрода за РРК. Образци от покрития, съставени от микро-частици с ядро от Ni или Co и обвивка от Pt и Pt-Au, отложени върху стъкловиден въглерод в Солунския Университет са изследвани с XRD, SEM-EDS и сканираща Оже-електронна спектроскопия (SAES). Построени са Оже профилите на разпределение на компонентите чрез разпрашване с Ar от повърхността на частиците към подложката. Получена е информация за степента на покриване на ядрата с металите, образуващи обвивката. Изследванията на тези материали са свързани с изучаване възможността да се намали количеството на благородните метали при запазване на каталитичните им свойства. (I.9, I.10)

Смесени Pt-Au електрокатализатори за окисление на бор-хидриди, получени чрез галванично заместване на никелови покрития

Смесени Pt-Au покрития са получени чрез галванично заместване на Ni слоеве, отложени електрохимично върху подложки от стъкловиден въглерод (GC). Този процес, наречен “transmetalation”, включва спонтанното заместване на Ni атоми от повърхността със Au и Pt атоми, вследствие на имерсионен процес в хлоро-платинен и хлоро-златен еквимоларен кисел разтвор. Целта е полученият материал да се използва като катализатор за електрохимично окисление на бор-хидриди. Предимството е в заместването на скъпите катализатори от чиста Pt или Au, с материали от типа ядро-обвивка (core-shell), като ядрото е от неблагороден метал. Изследвани са съставът (чрез SEM-EDS и AES), структурата (с рентгенова дифракция под малък ъгъл, GXRD), както и електрохимичните характеристики на каталитичните материали. Доказано е образуването на непрекъсната обвивка от тънък филм от Pt-Au сплав върху Ni. Повърхността е обогатена с Au. Поведението на електродите Pt-Au/GC е сравнимо с това на Pt/GC и Au/GC. Електро-каталитичната активност на новите материали е много перспективна по отношение окислението на бор-хидриди, като при ниски свръхнапрежения е по-висока от тази на чистата Pt, поради образуването на сплав Pt-Au. (I.2, I.5, I.7).

Изследване на прахови катализатори Pt-Cu чрез XPS

Върху частици от въглерод CarbonVulcan XC72R са имобилизирани би-метални наночастици. Каталитичната активност на нано-праховете Pt/Cu/C зависи както състава им и неговото разпределение, така и от валентното състояние на компонентите. Получените резултати дават основание да се предполага че частиците са от типа ядро-обвивка с обогатяване на повърхността с Pt и образуване на сплав Cu_xPt_{1-x} във вътрешността. Тези резултати се съгласуват с извършените изследвания на нано-материалите с TEM-SAED и XRD. Това обуславя каталитична активност, близка до тази на подобните скъпо струващи катализатори, съдържащи само Pt. (Стенов доклад № 7).