

РЕЦЕНЗИЯ

върху дисертационен труд за получаване на научната степен “**доктор на химическите науки**”, Направление 4.2.Химически науки, научна специалност „Електрохимия (вкл. химически източници на тока)”

Научна организация: Институт по физикохимия „Акад. Р. Каишев” - БАН

Автор на дисертационния труд: ЦВЕТИНА ВЕНКОВА ДОБРОВОЛСКА, доцент, д-р

Тема на дисертационния труд: “Електрохимично получаване, структура и свойства на двойни сплави от сребро, индий, кадмий и кобалт”

Рецензент: РАЙЧО ГЕОРГИЕВ РАЙЧЕВ, професор, дхн, инж. (ИЕЕС- БАН)

1. Кратки биографични данни за кандидата. Цв. Доброволска е родена през 1967 г. в гр. Нови Пазар. През 1991 г. завършва висше образование по специалността “Технология на електрохимичните производства” в Московския химико-технологичен институт, Русия. Завършила е и Висшия финансов Институт – гр. Свищов със специалност икономист-счетоводител. Работила е като технолог в галваничния цех на КТА”Мадара” - Шумен и като икономист-счетоводител във фирма „Алфа Комерс” – Шумен. В периода 2002-2005 г. е редовен докторант в ИФХ и през 2006 г. защитава дисертационен труд и придобива образователната и научна степен “доктор”. Същата година е избрана за научен сътрудник, а през 2010 г. става доцент в секция „Електрохимично отлагане на метали и сплави”. От м. април 2012 г. е научен секретар на ИФХ. Била е на специализации в Лабораторията по физикохимия и електрохимия на Минно-металургичната академия, гр. Краков, Полша със стипендия „Мария Кюри” (2005 г.) и стипендия на Полската научна фондация (2008 г.). Научната работа на доц. Доброволска е изцяло в областта на електрохимията и по-специално - по електроотлагане на метали и сплави и свойства на галванични покрития. Нейната научна продукция възлиза на 39 научни публикации, 15 доклада на научни форуми и глава в книга, върху които са забелязани общо 55 цитати. Била е ръководител е на проект по линията на НАТО и изпълнител по договор на ИФХ-БАН с Юмикор Галванотехник, Германия.

2. Актуалност на проблема. Развитието на високотехнологичните комуникационни системи, изчислителна техника, ракетостроене, самолетостроене и приборостроене поставят растящи изисквания към електрохимията за създаване на нови функционални и защитни покрития. Класическите еднокомпонентни галванични покрития обаче са изчерпали до голяма степен своите възможности и трудно могат да отговорят на новите високи изисквания за повърхностна модификация на материалите. В тази връзка, засиленият през последните години интерес на специалистите в областта на галванотехниката към получаване на сплавни покрития е стимулиран от богатите възможности, които тези покрития предлагат с уникалните си функционални и защитни свойства. Получаването на такива покрития обаче е свързано с по-сложни по състав електролити и по-сложни технологии за отлагане и контрол на електролитите, което изисква по-добро познаване на процесите за електрохимично сплавообразуване и отлагане на покрития, и налага фундаментален подход при тяхното изследване, какъвто е приложен в настоящия дисертационен труд.

Не бих могъл да не отбележа, че специалистите от ИФХ-БАН заемат традиционно едно достойно място в европейската наука за изследване и получаване на сплавни покрития. Много добра илюстрация на това е и настоящата дисертация, посветена на електрохимично получаване на покрития от бинерни сплави на сребро, индий, кобалт и кадмий и оценка на тяхната структура и свойства. В случай на

сребърни сплави, освен икономия на дефицитния метал сребро, се постига подобряване на механичните свойства и корозионна устойчивост на отложените слоеве, при запазване на основните функционални свойства на покритията от чисто сребро. Ето защо считам, че изследванията в дисертационния труд са напълно актуални и представляват безспорен интерес за електрохимията и материалознанието.

3. Обща характеристика на дисертационния труд. Рецензираният дисертационен труд е едно комплексно и значително по обем експериментално изследване върху подбора на подходящи електролити и кинетиката на отлагане на покрития от бинерни сплави Ag-In, Ag-Cd, Ag-Co, Cd-Co и In-Co, техния състав, структура, морфология и физикомеханични свойства, както и върху условията за получаване на пространствено-времеви структури на повърхността на покритията. Още тук бих желал да подчертая, че тези изследвания засягат доста сложни в електрохимично отношение електролити и сплавни системи, но те са изпълнени на много добро методично ниво, и най-важното - са насочени към решаване на научно-приложен проблем чрез фундаментални средства и подход - получаване на равномерни, качествени покрития от бинерни сплави с контролируем състав и структура.

Дисертационният труд е написан на 177 страници, илюстриран е богато с общо 143 графични зависимости и снимки и 11 таблици. Цитирани са към всяка глава на дисертацията общо 152 литературни източници. Дисертацията е оформена в структурно и техническо отношение много добре. Тя се състои от кратък увод и 7 глави посветени на използваните експериментални методи и отлагане съответно на сплавите Ag-In, Ag-Cd, Ag-Co, Cd-Co и In-Co. Всяка глава съдържа раздели по изследванията за подбор на електролити, електроотлагане на индивидуалните метали и на съответните сплави, влияние на условията на електролиза върху състава, фазовия състав, структурата и морфологията на сплавните покрития и оценка на техните свойства. Направената задълбочена дискусия на експерименталните резултати във всяка глава на дисертацията свидетелстват за много добрата научна ерудиция на дисертанта, за задълбоченото познаване на научните проблеми свързани с отлагането и структурата на галванични сплавни покрития, с явленията на самоорганизация и възникване на пространствено-времеви структури на повърхността на покритията.

Методи на изследване и достоверност на материала. При изследванията по дисертацията са приложени комплекс от съвременни физични техники за структурно характеризиране и химически анализ на получаваните покрития, електролити и утайки (рентгенова дифракция, рентгенов микроанализ, рентгенов флуорисцентен анализ, СЕМ наблюдения на повърхностната морфология на покритията, атомно-силова микроскопия, ядрено-магнитен резонанс и инфрачервена спектроскопия), електрохимични методи (циклична волтаперометрия, анодна линейна сканираща поляризация, ротиращ дисков електрод, техника за високоскоростно отлагане и др.) за изучаване на процесите на отлагане и разтваряне на метали, както и класически методи и съвременни техники за определяне на различни механични и физични характеристики на покритията. Избраните методи са не само съвременни, но и удачно приложени и съчетани за решаване на задачите на дисертационния труд.

Тук ще отбележа и някои пропуски в дисертацията в методично отношение: **(а)** В дисертационните материали липсва ясна и убедителна мотивация за избора за изследване на безсребърните бинерни сплави; **(б)** Липсва информация за възпроизводимостта на измерваните величини (съдържание на легиращ елемент в покритието, катодна използваемост на тока, вътрешни напрежения, скорост на отлагане, микротвърдост, контактно съпротивление и т.н.), както и дали е правена статистическа обработка на данните от различните измервания; **(в)** Не е мотивиран

избора на скоростта на разгъване на потенциала от 25 mV/s при волтаперометичните изследвания; (з) Не е мотивиран избора на катод (подложка) при отлагането на сплавните покрития – в едни случаи платина, а в други - на злато; (д) Неизяснен остава въпроса за устойчивостта на добавката от глюкоза към електролитите за отлагане на индий и сплавни покрития Ag-In. Тази добавка, респ. продуктите на нейния разпад в електролита могат да претърпят електрохимично окисление при електролизния процес, а получените продукти да влияят на процеса на отлагане на метал.

5. Научни и научно-приложни приноси на дисертационния труд. Научните и научно-приложните приноси на дисертационния труд се отнасят до получаването на нови материали (сплавни покрития), на нови и потвърдителни факти за електрохимично отлагане на сплави, както и на данни за структурата и функционалните свойства на покритията. Приемам по принцип научните приноси, формулирани на стр. 175-177 на дисертацията.

Основните научни приноси, по мое мнение, могат да се резюмират накратко в следното:

5.1. Разработена е процедура за приготвяне на бистри и стабилни алкални цианидни електролити за електрохимично отлагане на покрития от индий и сплави Ag-In с висока използваемост на тока. Установено е образуването на индиев комплекс в цианидния разтвор с участие на цианидни йони и разпадни продукти на добавката глюкоза.

5.2. Показано е, че от разработените цианидни и цианидно-хидроксидни електролити могат да се отлагат компактни и равномерни Ag-In сплавни покрития със съдържание на индий до 60%. Направена е оценка на влиянието на различните компоненти на електролита върху електродните процеси при отлагането на индий и сплави Ag-In. Получени са важни за приложението на сплавните Ag-In покрития данни за физикомеханичните им свойства (някои определени за първи път) – вътрешни напрежения, микротвърдост, контактно съпротивление, антифрикционни свойства и други, както и за влиянието на плътността на тока върху тези параметри.

5.3. Наблюдавано и изследвано е образуването на периодични пространствено-времеви структури при отлагането на сплавни Ag-In покрития от цианидни електролити. Установена е зависимост между съотношението на концентрациите на двата метала в електролита и плътността на тока, при която се получават възпроизводимо тези структури при галваностатични условия на отлагане. Приложен е успешно метода на анодна линейна сканираща волтаметрия в съчетание с рентгенова дифракция за определяне на фазовия състав на покрития с такива структури и е направена оценка на влиянието на термичното третиране върху фазовия състав.

5.4. Подбран е цианидно-пирофосфатен електролит за отлагане на сплавни Ag-Co покрития със съдържание на кобалт до около 70%. Получени са данни за физикомеханични и физични параметри на покритията и е направена оценка влиянието на кобалт върху тези параметри.

5.5. За първи път е наблюдавано и изследвано явлението самоорганизация при електроотлагане на сплав Ag-Cd от цианидни електролити. Получени са данни за фазовия състав на образуваните периодични пространствено-времеви структури (Cd и Cd₃Ag) и е установена връзка между образуването на тези структури и осцилациите на тока при електроотлагането покритията.

5.6. Демонстрирана е възможността за електрохимично отлагане на сплав Cd-Co с висока използваемост на тока. Получени са данни за анодните отнасяния на сплавни покрития и е установено съществуването на интерметална фаза в покритията, но с неизяснен количествен състав.

5.7. Показано е, че сплави In-Co със съдържание на индий в широки граници – от 20 до 80% могат да бъдат електроотложени от кисели цитратни електролити. За първи път са наблюдавани и са определени условията за получаване на периодични пространствено-времеви структури при отлагане на покрития от тази сплав.

6. Публикации по дисертационния труд. Дисертацията е написана на базата на една глава в книга (“Electrodeposition of silver-indium alloys” in *Electrolysis: Theory, Types and Applications*, Eds. S.Kuai and J.Meng, Nova Science Publ., 2010), 30 публикации, от които 18 са отпечатани в реномирани международни списания с ИФ (напр. *Electrochim. Acta*, (4 бр.), *J. Appl. Electrochem.* (2), *J. Solid State Electrochem.* (3), *ECS Transactions* (3), *J. Electrochem. Soc.*, *J. Electroanal. Chem.*, и др.), 4 бр. – в *Bulg. Chem. Commun.* (след придобиване на ИФ), 5 бр. - в международни и чужди списания без ИФ (напр. *Galvanotechnik* и др.), а 3 бр. са публикувани в редактирани сборници на международни научни форуми.

По 20 труда от дисертацията са забелязани общо 55 цитата, като преобладаващата част (49 бр.) са от чуждестранни автори. Така, че по наукометрични показатели дисертацията отговаря на препоръчителните изисквания в Правилника за условията и реда за придобиване на научни степени и за заемане на академични длъжности в ИФХ „Акад. Р. Каишев”-БАН (чл.5/б/).

7. Преценка в каква степен дисертационният труд е лично дело на дисертанта. За израстването на доц. Доброволска като квалифициран специалист по галванотехника безспорно важна роля са изиграли съществуващите традиции в ИФХ-БАН в областта на електрокристализацията и електрохимично отлагане на метали. Разработването на дисертационния труд на доц. Доброволска е започнало под ръководството и е проведено в тясно сътрудничество с проф. Иван Кръстев в Групата по електрохимично отлагане на метали, където има натрупан значителен опит в областта на отлагането на галванични, в т.ч. и на сплавни покрития, а колективът е получил вече висока оценка у нас и солидно международно признание. Личният принос и водеща роля на г-жа Доброволска в по-голямата част от изследванията по дисертацията, обаче, за мене са безспорни. За това свидетелстват писмените декларации на основните съавтори на дисертанта, както и статистическият анализ на публикациите по дисертацията – всичките 30 публикации са колективни трудове, но в над 50% от тях (т.е. в 16 бр.), обаче, дисертантът е на 1-во място, а в останалите трудове - на 2-ро място. Тя е първи автор и на главата в цитираната по-горе книга.

8. Приложение на резултатите от дисертационния труд. Настоящата дисертация е много добра илюстрация за богатите възможности на електрохимията за създаване на нови материали. Резултатите от изследванията по дисертацията имат пряко отношение към практиката и по-специално – към галванотехниката. Разработените електролити и условията за отлагане на различните сплави са добра основа за разработване на технологии за електрохимично отлагане на сплавни покрития, в т.ч. и на чисто индиеви покрития. Данните за физико-механичните и други функционални свойства на изследваните сплавни покрития са много добра основа за определяне и разширяване на сферите на тяхното приложение в електрониката, електротехниката, приборостроенето и др. Данните за нова интерметална фаза в електроотложени покрития на сплавта е важна информация за построяване на фазовата диаграма на състоянието на тази бинерна сплав. Положителното отразяване на редица трудове по дисертацията в литературата пък показва, че техни резултати се използват вече в научната практика.

9. Препоръки за бъдещи изследвания. Към изследванията по дисертацията не биха могли да се отправят критични бележки, които да засягат дълбоко тяхната целесъобразност, методичен подход и интерпретация на резултатите. Бих си позволил

обаче да направя няколко препоръки за бъдещи изследвания по проблеми на дисертацията:

а) Продължаване и разширяване на изследванията, особено – в научно-приложен аспект върху отлагането на сребърни сплави с различен състав, в посока на оценка на стабилността на електролитите при продължителна работа и престой, възможностите за корекция на електролитите, подбор на подходящи конвенционални аноди за технологични решения (вместо използваните при изследванията в дисертацията платинови аноди), подбор и изследване електроотлагането на покрития от екологосъобразни безцианови електролити, както и върху влиянието на температурата върху скоростта на отлагане и състава на сплавите.

б) Разширяване на изследванията върху корозионната устойчивост на покритията от сребърни сплави, която е важна тяхна характеристика и определя като типични катодни покрития защитна им способност. Още повече, че данните в литературата за влиянието на различните легиращи метали върху корозионната устойчивост на сплавните сребърните покрития са оскъдни;

в). Да се потърсят възможности за патентиране на някои оригинални електролити за отлагане на сплавни покрития

10. Преценка на автореферата. Авторефератът (50 стр.) отразява коректно и достатъчно пълно основните резултати и приноси на дисертационния труд. В текста обаче се цитират и дискутират редица фигури, които не са представени в реферата (напр. Фиг. 4.42, 5.27, 6.10, 6.28, 7.4, 7.6, 8.1, 8.6 и др.), което затруднява четенето му.

11. Заключение. В заключение считам, че представеният ми за рецензиране дисертационен труд по обем, методично ниво, научни приноси и научни публикации отговаря напълно на изискванията на ЗРАСРБ, ППЗРАСРБ и Правилника за условията и реда за придобиване на научни степени и за заемане на академични длъжности в ИФХ „Акад. Р. Каишев”-БАН (чл.2/2 и5/ и чл.5/6/).

На базата на всичко гореизложено, като изхождам преди всичко от научните и научно-приложните приноси на дисертационния труд, значението на получените резултатите за електрохимията и материалознанието, и по-специално – за електрохимичното отлагане на сплави, както и от това, че дисертантът има съществен принос за развитието на тематичното направление електрохимичното отлагане на сплавни покрития в ИФХ-БАН и се е утвърдила вече като висококвалифициран специалист в това важно за практиката направление, изразявам своето **положително становище** по представения дисертационен труд и препоръчам на членовете на Научното жури при ИФХ-БАН да гласуват положително за присъждане на **научната степен “доктор на химическите науки”** по направление 4.2 „Химически науки”, научната специалност „Електрохимия (вкл. химически източници на тока)”, на **доцент д-р Цветина Венкова Доброволска.**

София, 15.07.2014 г.

Рецензент:

/проф. дхн. Р. Райчев/