

## СТ А Н О В И Щ Е

Върху дисертационния труд „Електрохимично получаване, структура и свойства на двойни сплави от сребро, индий, кадмий и кобалт“ представен от д-р Цветина Венкова Доброволска, доцент при Института по Физикохимия „Акад. Ростислав Каишев“, БАН за присъждане на научната степен „доктор на химическите науки“ по професионално направление 4.2. Химически науки, научна специалност 01.05.14 Електрохимия (вкл. химични източници на ток).

Изготвил становището: *проф. дхн инж. Асен Ангелов Гиргинов,*  
*катедра “Физикохимия”, ХТМУ, София*

### 1. АКТУАЛНОСТ НА ПРОБЛЕМАТИКАТА НА ДИСЕРТАЦИОННИЯ ТРУД

Развитието на високите технологии поставят все по-нови изисквания по отношение създаването на покрития със специфични характеристики. Сплавните покрития често притежават уникални функционални и защитни свойства. Формирането на този тип покрития изисква както фундаментален подход, така и по-сложни технологични решения при строго контролиране на процесите. В този смисъл, тематиката на представения дисертационен труд е много актуална и важна, защото значително разширява и обогатява познанията в областта на теорията и приложението на галванични покрития от бинерни сплави на сребро, индий, кобалт и кадмий.

### 2. ОЦЕНКА НА ПРЕДСТАВЕНИТЕ МАТЕРИАЛИ

Като цяло, в дисертационния труд на доц. Доброволска са обобщени резултатите от систематични изследвания на електрохимичните процеси при отлагането на пет двойни сплави (Ag/In, Ag/Co, Ag/Cd, Cd/Co и In/Co), както и на възникването на периодични пространствено-времеви структури и тяхното влияние върху свойствата на формираните покрития.

В дисертационния труд са включени тридесет и един публикувани труда: от тях една глава от книга, осемнадесет публикации в международни специализирани списания с импакт фактор (*Electrochimica Acta, Journal of Solid State Electrochemistry, J. Appl. Electrochem, J. Electroanal. Chem., J. Electrochem. Soc, Russ.J. Electrochem., Archives of Metallurgy and Materials, Revista Mexicana de Ingeniera Qumica, ECS Transactions*), четири в български списания с импакт-фактор (*Bulgarian Chemical Communications*), пет в реферирани списания без импакт-фактор и три доклада от международни конференции.

Заслужава да се отбележи, че по-голямата част от публикациите включени в дисертационния труд са в реномирани международни списания. Публикациите представляват безспорен интерес за изследователите които работят в областта на сплавните покрития.

### 3. ОСНОВНИ НАУЧНИ И НАУЧНО-ПРИЛОЖНИ ПРИНОСИ

Проведените в дисертационния труд изследвания са планирани на основата на обтоен и задълбочен литературен обзор. На основа на този обзор строго са ограничени и

ясно мотивирани задачите, логичната последователност на изследванията и представянето на резултатите. Тази последователност включва: подбор на електролити, изследване на електродните процеси в присъствие на съответните йони, формиране на покритията и изясняване влиянието на условията върху тяхния състав, външен вид, свойства, морфология и фазов състав. При системите, в които фазовата диаграма показва наличието на интерметални съединения е наблюдавана самоорганизация (периодични пространствено-времеви структури) върху електродната повърхност.

Представената от доц. Доброволска справка точно и пълно отразява научните и научно-приложните приноси в нейните трудове. Накратко приносите за петте изследвани бинерни сплавни покрития могат да бъдат обобщени:

#### Електроотлагане на сплав (Ag/In)

Разработен е стабилен алкален цианиден електролит за отлагане на индий сребро-индиева сплав с висока използваемост на тока при продължителни експлоатационни условия. Изучени са електродните процеси при отлагането на индий и (Ag/In)-сплави. Определени са важни физикомеханични характеристики на формираните покрития. Наблюдавано и описано е явлението на самоорганизация при отлагането на тези сплави от цианидни електролити. Установени са съотношението на двата метала в електролита и плътността на тока, при които се наблюдава появата на самоорганизация в галваностатичен режим.

#### Електроотлагане на (Ag/Co)

Намерен е електролит (цианидно-пирофосфатен) в който е възможно да се отлагат сплавни покрития (Ag/Co) с високо (до 70 тегл.%) съдържание на кобалт. Изучено е влиянието на съотложения кобалт върху физикомеханичните свойства (вътрешни напрежения, контактното съпротивление, магнитосъпротивление, микрогравитост, микротвърдост и др.) на формираните сплавни покрития.

#### Електроотлагане на сплав (Ag/Cd)

За първи път е наблюдавано и описано явлението на самоорганизация при отлагането на (Ag/Cd) сплав от цианидни електролити. Периодични пространствено-времеви структури в покритията, съдържащи фазите (Cd) и (Cd<sub>3</sub>Ag) са наблюдавани при високи плътности на тока.

#### Електроотлагане на (Cd/Co)

Намерени са условия за отлагане на тази сплав с висока (над 90%) ефективност на тока при контролиране на съотношението на двата метала. Идентифицирана е и неизвестна по състав интерметална фаза.

#### Електроотлагане на сплав (In/Co)

И при отлагане на тази сплав е наблюдавано и описано явлението на самоорганизация. Заслужава да се отбележи, че за първи път получаване на пространствено-времеви структури се наблюдава в сплавна система в която отсъства сребро и от нецианиден (цитратен) електролит. Чрез вариране на условията могат да бъдат формирани покрития със различно съотношение на двата метала.

## 4. ПРЕЦЕНКА НА АВТОРЕФЕРАТА

Авторефератът е направен съгласно изискванията, като точно отразява получените в дисертацията резултати и нейните приноси. В него има и някои пропуски – в текста се коментират графични зависимости, които не са показани.

## **5. МЕТОДИКА И ДОСТОВЕРНОСТ НА РЕЗУЛТАТИТЕ**

Изследванията представени в дисертационния труд са проведени при използване на: електрохимични методи: (циклична волтамперометрия, галваностатична поляризация, линейна сканираща поляризация, ротиращ дисков електрод и др.); физични методи: (сканираща електронна микроскопия, рентгенова дифракция, рентгенов микроанализ, рентгенов флуорисцентен анализ и др.) и специфични техники за определяне на различни свойства на покритията. Този интелигентен подбор на експериментални техники е позволил получаването на широк поглед върху процесите протичащи при формиране на бинерните сплавни покрития, както и за количествена оценка на различни техни характеристики. Използването на тези методи е гаранция за достоверността на получените резултати.

## **6. ПРИНОС НА ДОКТОРАНТА**

Обект на изследванията на доц. Доброволска са сложни системи, които изискват използването на голям брой различни методи. Това обяснява нейното сътрудничество с различни български и чуждестранни изследователи. Анализът на научните трудове обаче убедително показва, че получените резултати в най-голяма степен са нейно лично дело. Разбира се, за нейното оформяне като утвърден учен от решаващо значение е дългогодишния опит на колектива в ИФХ-БАН работещ в областта на електро-кристализацията и електроотлагането.

## **7. КРИТИЧНИ БЕЛЕЖКИ И ПРЕПОРЪКИ ЗА БЪДЕЩИ ИЗСЛЕДВАНИЯ**

По представените в конкурса научни трудове по същество нямам критични бележки. Към представените материали имам две препоръки:

1. Една важна характеристика на всяко покритие е неговата делбелина. В този смисъл е добре да се представят по-подробни данни за дебелините на формираните сплавни покрития.

2. Предвид интересните функционални свойства на получаваните покрития, заслужава доц. Доброволска да положи усилия за тяхното реално приложение.

## **8. ЛИЧНИ ВПЕЧАТЛЕНИЯ ЗА КАНДИДАТА**

Нямам непосредствени впечатления от научната дейност на д-р Доброволска. Запознаването ми, обаче с представените материали ме убеждава, че тя е ерудиран изследовател, с широк спектър от интереси и висока компетентност в областта на електрохимията на галваничните покрития. Тя се ползва със заслужен авторитет в българската и чуждестранната електрохимична колегия, което я определя като един от много добрите учени в Института по Физикохимия при БАН.

## **9. ЗАКЛЮЧЕНИЕ**

В заключение, ще отбележа, че дисертационният труд представя доц. Доброволска като изграден учен с много добри познания и умения в теоретичните и приложни аспекти

на електроотлагането на галванични покрития от различни метали. Тя владее редица съвременни електрохимични и физични методи, както и специфичната експериментална техника използвана при изследванията в тази област. С представения дисертационен труд тя показва, че може да поставя и успешно да решава теоретични и приложни проблеми в тази важна и приложна област на електрохимията.

Включените в дисертацията изследвания по своя обем, по качество на изпълнението и по значимост на получените резултати отговарят на изискванията за една успешна защита. Всичко това ми дава основание с убеденост да препоръчам на уважаемите членове на Научното жури да гласуват за присъждането на научната степен „доктор на химическите науки” на доц. д-р Цветина Венкова Лоброволска.

05.09.2014 г.

Член на журито:

(проф. д-р Асен Гиргинов)