

## РЕЦЕНЗИЯ

върху дисертационен труд за придобиване на научната и образователна степен “доктор” по научната специалност 01.05.14 „Електрохимия (вкл. химически източници на тока)”

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

**Автор на дисертационния труд:** **Евгения Иванова Вълва**, гл.асистент в ИФХ - БАН

**Тема на дисертационния труд:** “Включване на Zn, W и Re в Ni-P и Co-P покрития при химично отлагане”

**Рецензент:** **Райчо Георгиев Райчев**, професор, дхн, инж. (ИЕЕС - БАН)

**1. Кратки биографични данни за кандидата.** Е. Вълва е родена в гр. София през 1950 г. Завършила е средно образование през 1968 г. в гр. Москва, а висше - по специалността „Физика на твърдото тяло” във Физическия Факултет на СУ през 1974 г. Същата година постъпва на работа в ИФХ-БАН, където работи и понастоящем като главен асистент. През 1984 г. е избрана за научен сътрудник към секция „Фазообразуване и кристален растеж”, а през 1992 г. преминава на работа в секция „Електрохимично получени материали и корозионни процеси”. Нейната научна работа е в областта на електрохимично зародишообразуване и нарастване на метални слоеве, химично отлагане на метални покрития, получаване на магнитни слоеве и др. Съавтор е на 37 публикации в научни списания и в сборници на международни форуми, в т.ч. 28 публикации в международни списания с ИФ, съавтор е на европейски патент и на 1 самостоятелна работа. Тези публикации са получили вече солидно международно признание - забелязани са общо 365 цитати от специалисти в областта. Гл. ас. Вълва е участвала в разработването на 3 договора с чуждестранни фирми (САЩ и Япония), 2 научно-изследователски проекти по линията на НАТО и 4 двустранни договори за сътрудничество между ИФХ-БАН и Свободния университет – Брюксел.

**2. Актуалност на проблема.** Развитие на високотехнологичните комуникационни системи, микроелектроника, приборостроене и машиностроене поставят растящи изисквания към електрохимията за създаване на нови функционални метални слоеве и защитни покрития. Класическите галванични покрития са изчерпали, до голяма степен, възможностите си и трудно могат да отговорят на някои нови изисквания за повърхностна модификация на материалите. В тази връзка, химически отложените покрития намират растящо приложение в практиката, поради някои технологични предимства и простота на метода на автокаталитично (безтоково) отлагане. Този метод осигурява равномерност, малка пористост, висока твърдост и корозионна устойчивост на получаваните покрития, както и възможност за отлагането им върху различни материали. Най-важно място сред този вид покрития заемат Ni-P покрития, които са намерили вече широко приложение при производството на магнитни дискове и като защитно-функционални покрития в различни сфери на машиностроенето и приборостроенето. Един от най-рационалните подходи за подобряване на функционалните свойства и термичната устойчивост на Ni-P покрития и особено - за разширяване на тяхното приложение в микроелектронните технологии, е легирането им с трети компонент (Cu, Sn, Zn, W, Re и др.). Ето защо считам, че изследванията в настоящия дисертационен труд, насочени към получаване и физикохимично характеризиране на химично отложени покрития от тройни сплави на основата на Ni-P и Co-P са напълно актуални и представляват безспорен интерес за електрохимия и материалознанието.

**3. Обща характеристика на дисертацията и познаване на състояние на проб-**

**лема от докторантката.** Рецензираният дисертационен труд е добре планирано и комплексно експериментално изследване върху автокаталитичното отлагане на Ni-Zn-P, Ni-W-P, Ni-Re-P, Co-W-P и Co-Re-P покрития, характеризиране на структурата им, състоянието и разпределението на съотложените елементи в покритията, както и оценка на техните магнитни и механични свойства. Бих желал да подчертая още тук, че тези изследвания засягат много сложни във физикохимично и структурно отношение трикомпонентни сплавни системи, поради което докторантката е трябвало да усвои и приложи редица съвременни, някои използвани за първи път за изследвания у нас, експериментални методи и техники, както и да преодолее значителни експериментални трудности. Образователните цели на докторантурата безспорно са изпълнени много успешно, а представените дисертационни материали характеризират Е. Вълва като един напълно изграден и висококвалифициран специалист-експериментатор и научен работник, владеещ съвременни физични и физикохимични изследователски методи, с много добра теоретична подготовка по физикохимия, електрохимия и материалознание.

Дисертационният труд е написан на 87 стр., съдържа 44 фигури и илюстрации и 13 таблици, цитирани са 174 литературни източници.

В обзорната част на дисертацията е направен аналитичен преглед на данните в литературата по структурата, свойствата, условията и механизма на химично отлагане на тройни сплавни покрития на основата на Ni-P и Ni-Co. Основателно, в литературния преглед най-голямо внимание е отделено на съществуващите данни за условията и механизма на включване на Zn, W, Re в химично отложени Ni-P и Co-P покрития. Разглежданият в тази част на дисертацията материал е систематизиран много добре, изложен е сбито и ясно, което показва, че докторантката е навлязла дълбоко в изследваната от нея област и е запозната много добре със специализираната литература в областта. Литературният преглед завършва с ясно направено заключение за състоянието на изследванията по трикомпонентни химично отложени сплави, на базата на което са формулирани задачите на дисертационния труд.

**4. Методи на изследване и оценка на достоверността на материала.** При изследванията по дисертацията са използвани широк арсенал от най-съвременни физични методики и техники: аналитична електронна микроскопия с енергийно-дисперсионна спектроскопия (EDS) – за елементен анализ и определяне на разпределението на елементите по дебелина на покритията; вълнова дисперсионна спектроскопия (WDS) – за определяне ниско съдържание на P в покритията в присъствие на рений; Оже електронна спектроскопия (AES) – за определяне на разпределението на Re в покрития с нанокристална структура; сканираща трансмисионна електронна микроскопия (TEM) и различни варианти на TEM изображения, както и рентгенова дифракция (XRD) – за изучаване на структурата на покритията; сканираща електронна микроскопия (SEM) – за изучаване на повърхностната морфология; рентгенова фотоелектронна спектроскопия (XPS) – за определяне на повърхностния състав на покритията и разпределението на елементите по дълбочина, и други конвенционални физични и електрохимични техники за определяне на някои физикомеханични и магнитни свойства, както и корозионната устойчивост на покритията. Избраните методи са не само съвременни, но са удачно съчетани и правилно приложени, поради което достоверността на експерименталния материал не буди никакво съмнение.

Тук бих желал да отбележа и някои пропуски в представения дисертационен материал: **(а)** В дисертацията липсват мотивите за използването на различни подложки при отлагането на покрития: нисковъглеродна стомана, медни, комбинирани - никел-фосфорен подслоя върху различни метални и керамични подложки и др., както и данни за влиянието на подложката върху кинетиката на отлагане различните покрития; **(б)** Липсва информация как са подбрани условията за предварителна подготовка на различните видове подложки за отлагане; **(в)** Липсва и мотивация за избора на моделна

среда за корозионни изпитания; (г) Докторантката би могла да спести прекомерното, по мое мнение, използване на някои съкращения и чуждици и др.

Независимо от тези пропуски и непълноти, по мое мнение, дисертацията е структурирана и оформена технически много добре, написана е професионално, с ясно разграничаване на собствените от чужди резултати и техното прецизно цитиране.

**5. Основни научни и научно-приложни приноси на дисертационния труд.** Приносите на дисертационния труд се отнасят до получаване и характеризиране на нови материали (многокомпонентни сплавни покрития), доказване на нови факти и закономерности, както и получаване на потвърдителни факти.

По мое мнение, *основните научни приноси* на дисертационния труд могат да се резюмират накратко, както следва:

1) Експериментално е доказано, че обогатената с цинк зона на междуфазовата граница Ni-P/Al подложка е резултат на непълното разтваряне на цинкатния филм, получен при предварителната цинкатна обработка на алуминиевата повърхност, от електролита за химично отлагане на Ni-P покрития.

2) Установени са важни за практиката закономерности при съотлагането на Zn при химично отлагане на Ni-P покрития – намаляване на съдържанието на P в Ni-Zn-P покрития, при което се формира нанокристална структура; включване на желязо в Ni-P и Ni-Zn-P покрития при отлагането им върху стоманена подложка, като е предложен механизъм на този процес.

3) Показано е, че структурата на химично отложени Ni-W-P покрития зависи силно от състава им. Установено е, че при увеличаване на съдържанието на W и P се формира аморфна структура, като покритията показват по-висока микротвърдост, по-малка склонност към окисление и по-висока корозионна устойчивост в сравнение с техните кристални аналози, както и по отношение на Ni-P покрития.

4) Установено е различно състояние на Zn, W и Re при съотлагането им в Ni-P и Co-P покрития – W и Re се отлагат в напълно редуцирано състояние, докато Zn се отлага в „смесено“ състояние – частично окислено и преобладаващо редуцирано състояние.

5) Показано е, че магнитните свойства на химично отложени Co-W-P покрития зависят силно от структурата и термично иницирираните изменения в нея и е потвърдена по-високата склонност към окисление на покрития с кристалната структура спрямо тази на покрития с аморфна структура.

6) Предложена е схема на редукция на перрената до метален Re в хипофосфитен разтвор с участието на реакция на диспропорциониране и редукция на перрената до ренат, което обяснява повишената ефективност на разхода на хипофосфит при химично отлагане на Ni-Re-P покрития и др.

**6. Преценка в каква степен дисертационният труд е лично дело на дисертантката.** От предоставените ми материали и от лични впечатления стигам до извода, че представеният дисертационен труд е лично дело на гл. ас. Вълва, като изследванията са проведени в групата и под ръководството на проф. дхн Стефан Армянов (научен консултант), където има натрупан значителен опит, международна известност и сътрудничество в областта на химично отлагане на покрития и тяхното физикохимично характеризиране.

**7. Публикации по дисертационния труд.** Резултатите от изследванията по дисертацията са обект на 6 публикации в реномирани международни списания с ИФ (*J. Electrochem. Soc.* – 5 бр., *J. Appl. Electrochem.* – 1 бр.). Части от дисертационния труд са докладвани на 8 международни научни конференции, проведени в САЩ, Чехия, Германия, Гърция и у нас. По публикациите са забелязани общо 80 цитати (всичките от чуждестранни автори), което е изключително постижение за дисертационен труд за образователна и научна степен “доктор”. Нещо повече, всички трудове са цитирани многократно, като трудове № 1, 3, 4 и 5 от Списъка са цитирани над 10 пъти - съответно

25, 18, 11 и 15 пъти. Така, че по всички наукометрични показатели дисертацията надхвърля многократно изискванията в Правилника за условията за придобиване на научни степени и заемане на академични длъжности в ИФХ-БАН - чл. 5 (4).

**8. Приложение на резултатите от дисертационния труд.** Резултатите от изследванията по дисертацията имат пряко отношение към практиката и по-специално – към приложната електрохимия и материалознанието. Тези резултати са много добра основа за разработване на технологии за химично отлагане на широка гама от трикомпонентни сплавни покрития на основата на Ni-P и Co-P. Данните за магнитните и механични свойства на тези покрития, за повърхностната морфология и разпределението на елементите по дълбочина на покритията са особено полезни за оценка на възможностите за приложението им като функционални покрития и слоеве. Широкото отразяване на трудовете по дисертацията в литературата пък показва, че нейните резултати се използват вече в научната практика.

**8. Критични бележки и препоръки за бъдещи изследвания.** Като препоръки при бъдещи изследвания по проблеми свързани с тематиката на дисертационни труд, бих желал да обърна внимание на следното:

1) Необходимо е да се разширят изследванията, особено във фундаментален аспект, върху термично иницираните промени в структурата на тройни химично отложени покрития в аморфно състояние при отгряване под температурата на кристализация (структурна релаксация, възможности за формиране на нанокристални структури и т.н.) с оглед оценка на тяхното влияние върху магнитните и механични свойства и корозионно-електрохимични отнасяния на покритията.

2) Считаю така също за целесъобразно да препоръчам да се разширят и задълбочат изследванията с различни електрохимични и физични методи по оценка на корозионната устойчивост на различните химично отложени многокомпонентни покрития, която е важна тяхна характеристика и определя, до голяма степен, приложението им като защитни покрития. Още повече, че данните в литературата за влиянието на трети сплавящ компонент върху корозионната устойчивост на Ni-P и Co-P покрития върху корозионно-електрохимичните отнасяния и електрокаталитични свойства на тези покрития са оскъдни и др.

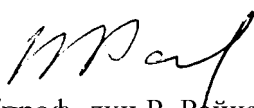
**10. Превенка на автореферата.** Авторефератът отразява напълно коректно основните резултати и постижения на дисертационния труд.

**11. Заключение.** В заключение считам, че представената ми за рецензиране дисертация по обем, методично ниво, научни приноси и публикации в научната литература отговаря напълно на изискванията в Правилника за условията за придобиване на научни степени и заемане на академични длъжности в ИФХ-БАН.

На базата на изложеното по-горе, като изхождам преди всичко от научните и научно-приложните приноси на дисертационния труд, значението на получените резултати за по-пълно разбиране и управление на процесите на химично отлагане на многокомпонентни покрития на Ni-P и Co-P основа и оценка на техните физикохимични свойства, много добро отражение и приемане на тези резултати от специалистите в областта, както и отличната подготовка на докторантката в областта на физикохимия, електрохимия и материалознание, препоръчам с убеденост и удоволствие на членовете на Научното жури при ИФХ-БАН да гласуват положително за присъждане на научната и образователна степен **“доктор”** по научната специалност 01.05.14 „Електрохимия (вкл. химически източници на тока)” на г.л. **асистент Евгения Иванова Вълва**.

София, 23.06.2011 г.

Рецензент:

  
/проф. дхн Р. Райчев/