

РЕЦЕНЗИЯ

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

“Доктор” по професионално направление

4.2. Химически науки „Електрохимия“

Автор на дисертационния труд: инж. Веселина Петрова Чакърва

Тема на дисертационния труд: „Получаване и охарактеризиране на Ni-P покрития върху различни видове подложки“

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

1. Общи положения и кратки биографични данни за кандидата.

Едно от важните преимущества на химичното метализиране на изделия спрямо електрохимичното отлагане е равномерността на покритието, което ги прави предпочитан материал за покриване на различни елементи в самолетостроенето, корабостроенето, за покритие на тръби за газовата и нефтената индустрия и др. Освен това тези покрития притежават добра корозионна устойчивост. Така например, химично отложените Ni-P покрития се отличават с по-добри трибологични свойства и корозионно защитна способност от галванично получените никелови покрития. Съотлагането на дисперсни частици към химично получените Ni-P покрития водят до повишена износоустойчивост, нисък коефициент на триене, за което намират широко приложение при изработването на абразивни инструменти. Напоследък се забелязват дори изследвания на химично отложени Ni-P сплави като каталитичен материал за електроди при производството на водород. Друго важно преимущество на химичното метализиране е опроводяване на диелектрици. Един от недостатъците обаче е големия брой операции за предварителна обработка преди същинското метализиране. За това усилията на учените са насочени към облекчаване на процеса чрез разработване на технологични схеми за директно метализиране. Част от тези проблеми и по специално условията за получаване на химични Ni и Ni-P покрития върху различни подложки, тяхното охарактеризиране и възможността за различни приложения са обект на настоящия дисертационен труд, изготвен от **инж. Веселина Чакърва**. Тя е завършила Бакалавърска степен, Катедра „Неорганични химични технологии“ в ХТМУ през 2011. През 2012-2014 в същия университет придобива Магистърска степен по Електрохимия и защита от корозия на тема: “Химично отлагане на композитни никел-фосфорни покрития върху гъвкави подложки” с научен ръководител доц. д-р М. Петрова и консултант доц. д-р Ил. Гаджов. Очевидно е, че дисертационен труд, изготвен от инж. Веселина Чакърва е продължение на изследванията, залегнали в дипломната ѝ работа. За периода 2011 – 2017, 2019-2024 е назначена като химик в Институт по физикохимия към БАН, а през 2017 - 2019 е асистент в същия институт. На 01.01.2020 е зачислена като докторант на самостоятелна подготовка в ИФХ-БАН и е отчислена с право на защита на 01.12.2022 г.

2. Описание на представените материали.

Научната продукция на докторанта Веселина Чакърова обхваща 13 труда в реферирани международни списания, 2 труда в нереперирани международни списания и един патент. По време на своето назначение в Института по физикохимия, тя е взела участие в 14 проекта, като на един е била и ръководител. Тези проекти до голяма степен корелират с тематиката на докторантурата ѝ. Дисертационният труд на докторанта Веселина Чакърова е структуриран върху 5 публикации – една в *Archives of Metallurgy and Materials* с квантил Q2, една в *Trans. Inst. Met. Finish.*, с квантил Q2, 2 в *Bulg. Chem. Commun* с квантил Q4 и една в *Electrocatalysis* с квантил Q3, което сумарно са 79 точки при минимум 30. Основна част от резултатите са докладвани на 12 национални и 22 международни научни форуми. Очевидно докторантът не само е изпълнил, но и надхвърлил изискуемият минимум според действащия правилник за условията и реда за придобиване на научни степени и за заемане на академични длъжности в Института по физикохимия.

3. Обща характеристика на научно-изследователската и научноприложната дейност на кандидата.

Представеният ми за рецензиране дисертационен труд е написан на 110 страници, съдържа 64 фигури и 35 таблици. Цитирани са 120 източника, разпределени в съответните раздели. Основните раздели са: Въведение, Теоретична част, обхващаща кратък исторически преглед и литературна справка, Експериментална част, Опитни резултати и дискусия.

Във въведението са рамкирани преимуществата на химично отложените Ni-P покрития спрямо галванично отложените, отнасящи се до по-добра равномерност на слоя, по-добри трибологични свойства и по-добра корозионна устойчивост. Упоменати са и широкият спектър от приложения на тези покрития включително използването им за каталитичен материал при производството на водород както и за опроводяването на диелектрици. Подробно описание на свойствата на химично отложените Ni-P покрития и влиянието на компонентите на разтворите за тяхното получаване както и процесите на предварителна подготовка са нагледно представени в теоретичната част. Направен е задълбочен преглед на използваните диамантени частици, частици от борен нитрид и силициев карбид, като подходящи дисперсоиди за съотлагане в никеловата матрица и прилагането им като абразивни материали. На база критичен анализ на литературния обзор са направени изводи, че причините за антикорозионните свойства на Ni-P покрития все още не са напълно изяснени. Освен това твърде малък брой изследвания засягат електрокаталитичната активност на тези покрития. Въз основа на тези изводи ясно е формулирана целта на дисертационния труд, а именно: химично отлагане на Ni-P и композитни Ni-P покрития върху различни видове подложки (гъвкави и твърди) и охарактеризирането им по отношение на абразивна способност, корозионна устойчивост и електрокаталитична активност. Набелязани са основни задачи за постигане на целта на дисертацията:

1. Установяване на оптимален състав и режим на работа на разтвор за химично отлагане на Ni-P покрития. Определящи фактори са стабилност и производителност на разтвора, външен вид и адхезия на покритието.

2. Химично отлагане на композитни Ni-P покрития върху полиетилен терафталат (PET) чрез използване на микродисперсни частици различаващи се по състав и размер.
3. Изследване на корозионното отнасяне на Ni-P и композитни Ni-P покрития върху акрилнитрил-бутадиен-стирен (ABS) в сулфатна и хлоридна среда.
4. Изследване на електрокаталитичните свойства на химично отложени Ni-P покрития по отношение на реакцията на отделяне на водород (HER) и кислород (OER) в алкална и на HER в кисела среда.
5. Изследване на възможността за подготвяне на повърхността на ABS за метализиране чрез химично отлагане на Ni слой от разтвор несъдържащ редуктор.

За изпълнението на поставените задачи са използвани както физични, така и електрохимични методи описани в „Експерименталната част“. Тук са отбелязани подбора на подложки и микродисперсни частици, технологичните схеми на предварителна обработка на подложките както и съставите и режими на работа на разтвори за химично отлагане на Ni и Ni-P покрития.

В раздела опитни резултати и дискусия са представени основните резултати систематизирани в четири глави, отговарящи на поставените задачи. В първата е изследвано влиянието на състава и режима на работа върху скоростта и стабилността на разтвора за химично отлагане на Ni-P покрития върху гъвкава подложка от PET. От получените резултати са избрани състав и работни условия на базов разтвор. С него са отложени композитни Ni-P покрития, включващи диамантени, бор-нитридни и силициево карбидни частици с различен размер. Извършени са огромен брой експерименти за изясняване влияние размерността на частиците, времето на отлагане върху масата на композитното покритие, температурата и шест типа хидродинамични режими. Установено е, че за вграждане на дисперсните частици от значение е тяхното предварително омекване с ПАВ и избор на подходящ хидродинамичния режим. Така например, при частици с по-малки размери е подходящ режим на постоянно въздушно разбъркване, докато при по-едрите частици е комбиниран режим на работа – период на разбъркване и период на покой. Абразивните свойства на композитните покрития са демонстрирани при обработка на варовик като е установено, че по-едрите частици снемат по-голямо количество маса, но най-силен е ефектът при диамантените частици. Изследванията по отношение на корозионната устойчивост на химично отложени Ni-P покрития са извършени в моделни алкална, неутрална и кисела среди. Показано е, че химични Ni-P покрития с по-високо съдържание на P имат по-добра корозионна устойчивост в сравнение с електротложен Ni. Този факт се свързва със съдържанието на P в Ni-P покрития, тъй като Ni се разтваря преимуществено и повърхността се обогатява на P. Направена е съпоставка на корозионна устойчивост на химични Ni-P и композитни Ni-P покрития в камерата за солена мъгла. Установено е загуба на тегло и при двата типа покрития, като при композитните покрития загубата е по-голяма, Това се отдава на корозия на покритието около частиците и в следствие тяхното механично отстраняване.

В следващата глава са отразени резултати от системни изследвания по отношение на реакцията на отделяне на водород (HER) и реакцията на отделяне на кислород (OER) върху образци от стомана с електроотложен Ni и отложени химични Ni-P покрития в алкална и кисела среда. Установено е, че в алкална среда с намаляване на съдържанието на P в химичното Ni-P покритие намалява свръхнапрежението на отделяне на водород като при електроотложения Ni каталитичния ефект е най-добър. За разлика от HER, химично

отложените покрития с по-високо съдържание на P се отличават с по-добра активност по отношение на OER в сравнение с електроотложен Ni. В кисела среда по отношение на HER каталитичната активност нараства с увеличение съдържание на P в покритието до стойности около 7 wt. %, след което намалява и при 18.1 wt. % се доближава до тази на електроотложения Ni. Този факт се свързва с реалната площ, промяната на вътрешноприсъщата активност на електрода вследствие на легирането на Ni с P както и фазовият състав, много добре илюстриран с TEM и XRD анализите.

В четвъртата част от експерименталните резултати е представен оригинален метод за модифициране на активирания образец от ABS с никелов слой, при който операциите акселериране и класическо химично никелиране са заместени от електролит несъдържащ редуциращ агент. Извършени са значителен брой експерименти относно влиянието на основните компоненти на никеловия разтвор върху неговата стабилност и проводимост. Изследванията показват, че върху обработения в присъствие на пропионова киселина образец от ABS може да бъде отложена електрохимично мед от класически кисел електролит.

От казаното до тук е видно, че поставените задачи са изпълнени, а обемът, анализите и дискусиите на високо научно ниво напълно удовлетворяват критериите за дисертационния труд за придобиване на степен „доктор“. Авторефератът отразява коректно резултатите, заключенията и приносите на дисертационния труд.

4. Основни научни и научно-приложни приноси.

Приносите на дисертационния труд биха могли да бъдат резюмирани както следва:

- Получени са абразивни материали на основата на композитни химични Ni-P покрития с различни по състав и размер дисперсоиди (диамантени, бор-нитридни и силициево карбидни частици). Композитните покрития са отложени върху гъвкава подложка от полиетилен терафталат (PET) и са проведени трибологични изпитания. По този начин е доказано тяхното приложение в практиката за абразивна обработка на варовик.
- Установени са работни условия, при които се отлагат химични Ni-P покрития с по-добри електрокаталитични свойства в сравнение с електроотложен никел по отношение на реакцията на отделяне на водород в алкална и кисела среда и на реакцията на отделяне на кислород в алкална среда. Изяснено е влиянието на P в покритието, неговата повърхност и фазов състав върху електрокаталитичните отнасяния на тези покрития.
- Предвид практическата насоченост на изследваните материали, дисертантът е отделил специално внимание на тяхното корозионно поведение. Изследвано е корозионното отнасяне на тънки химични Ni-P покрития с различно съдържание на фосфор в кисела, неутрална и алкална среда. Определени са корозионните характеристики и са показани измененията в състава и морфологията на покритията вследствие на корозионното въздействие. Изследванията засягат не само химични Ni-P покрития, но и композитните Ni-P покрития. При последните е взето под внимание размерността на частиците.

- За мен, безспорно, най-съществения принос на дисертационния труд е оригиналният метод за опроводяване на активиран ABS чрез обработване в алкален разтвор, съдържащ никелов сулфат и лимонена киселина при температура над 40°C. При този метод процесите на акселерирание и химичното никелиране се заместват само от един процес. По този начин цялостният процес на химично никелиране става по-икономичен поради намаляване на операциите, понижаване на разхода на химикали и на промивни и отпадни води. Освен това предотвратява спонтанното разпадане на разтвора за химично никелиране вследствие на отклонения в технологичния режим. В присъствие на пропионова киселина в Ni разтвор за обработката на образец от ABS се образува неплътен никелов слой. Твърдението е успешно илюстрирано посредством XPS анализ. Този слой е в окислено състояние с дебелина достатъчна за последващо електроотлагане на мед от класически кисел електролит.

Бих подчертал, че приносите на дисертационния труд са съществени както в научно, така и в научно-приложно отношение и представляват по-нататъшно развитие и обогатяване на знанията в областта на химичното отлагане на Ni-P покрития върху различни материали.

5. Отражение на научните публикации на кандидата в българската и чуждестранната литература.

Дисертационния труд на докторанта Веселина Чакърва включва общо 5 публикации в списания с IF. До момента на предоставяне на материалите за рецензиране, по статиите са представени общо 8 цитата от чуждестранни автори. Този факт говори за актуалността и съдържателност на дисертацията.

6. Критични бележки и препоръки.

Имам няколко технически забележки към:

Автореферата – надписите на легендите на фигурите са трудно различими.

Дисертацията – увеличенията на снимките от фиг. 30, 32 и 34 е добре да бъдат едни и същи.

Имам следните въпроси:

- Как се оценява адхезията (стр.46)?
- Как определяте броя на включените частици (стр.49)?
- Каква е връзката с рН в таблица 23 (стр.62)?

Тези технически забележки в никакъв случай не омаловажават резултатите от дисертационния труд и не влияят на тяхното интерпретиране.

7. Лични впечатления на рецензента за кандидата.

Познавам инж. Веселина Чакърва от назначението ѝ в Института по физикохимия при БАН. Правеше ми впечатление нейното трудолюбие и любознателност при навлизането в една трудна материя, свързана с усвояването на сложни и непознати за нея методики.

Тя притежава значителен опит в областта на научните изследвания и технологичните разработки. Този опит е получил количествено изражение под формата на участие в редица национални и международни проекти, като DAAD - Междуинститутско сътрудничество с

TU Ilmenau, Germany - “Химично получаване на метални и метал-композитни покрития” и “Охарактеризиране на електроди за съхранение на водород, използвани при алкална електролиза”, рамков договор за научно-изследователска дейност в областта на електрохимичните технологии за повърхностна обработка между CEST, Austria и ИФХ БАН, проект ДФНП-17-127/31.07.17 г, INFRAMAT, включително бенефициент по Национална научна програма „Млади учени и постдокторанти“, модул „Млад учен“ за периода 30.04.2020 г.- 28.04.2024 г. и др. През последните години тя получава редица награди на национално ниво, напр. награда за постерен доклад - “Корозионна устойчивост на химични Ni-P покрития получени върху полимерна подложка (ABS)”, V Научен семинар по физикохимия за млади учени и докторанти, 19-21 Април 2016, София; награда за постерен доклад “Corrosion tests of chemical Ni-P coatings in sulphate or chloride media”, 4th Interdisciplinary PhD Forum with International Participation, May 16 – 19, 2023, Sandanski, Bulgaria; награда за постерен доклад - “Electroless nickel oxy-hydroxide structures on different substrates”, 5th Interdisciplinary PhD Forum with International Participation, 16 – 19 April 2024, Kyustendil, Bulgaria. Всичко това ми дава основание да смятам, че заслугата за извършването на изследванията по дисертационния труд е до голяма степен нейна.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Логичното и високо научно изложение на резултатите в дисертационния труд, както и направения анализ показват, че материалът е дисертабилен, а темата е изключително актуална. Научните приноси и наукометрични данни отговарят напълно на изискванията на ЗРАСРБ и Правилника за условията и реда за придобиване на научни степени и за заемане на академични длъжности в института по физикохимия “акад. Р. Каишев”. Предвид гореказаното и постигнатото ниво на квалификация на докторанта, моята оценка е положителна и с убеденост препоръчвам на членовете на научното жури да гласуват за присъждане на образователната и научна степен “Доктор” по професионално направление 4.2. Химически науки „Електрохимия“ на инж. Веселина Чакърлова.

София,
27.01.2025 г.

Рецензент: