

РЕЦЕНЗИЯ

на

дисертационен труд

за присъждане на образователната и научна степен „Доктор“
по научна специалност 5.10 Химични Технологии (Технология на силикатите,
свързващите вещества и труднотопимите неметални материали)

Тема: ХЕТЕРОГЕННИ СТРУКТУРИ В НЕТРАДИЦИОННИ БОРАТНИ СЪТЪКЛА

Докторант: Даря Младенова Илиева

Научни ръководители: доц. д-р Елена Кашчиева и
проф. дхн Янко Димитриев

Рецензент: проф. д-р Александър Караманов,
Институт по Физикохимия – БАН

Инж. Даря Илиева е завършила Природо-математическа гимназия (профил химия) в гр. Монтана през 1998 година. Впоследствие е придобила бакалавърска и магистърска степени в Химикотехнологичен и металургичен университет (специалност: Материалознание - Технология на силикатите) съответно през 2002 и 2004 години. В периода 2005 – 2008 е била редовен докторант в същия университет, като на 12.12.2008 е отчислена с право на защита. Понастоящем Даря Илиева работи като асистент в Централна научно-изследователска лаборатория към ХТМУ.

Предоставената ми за рецензиране дисертация е написана на 108 страници, като резултатите от нея са обобщени в 8 таблици и 65 фигури. Основната цел на направените изследвания е изучаването на структурата,

разслояването, агрегацията и кристализацията на различни нетрадиционни боратно - молибденатни състави. Интересът към изследванията на материали с участието на MoO_3 може да се обоснове с техните специфични оптични и електрични свойства. В добавка, според някои автори, боросиликатните стъкла с добавка на MoO_3 са подходящи и за витрификация на радиоактивни отпадъци.

Първата част на дисертацията представлява литературен обзор върху природата и разнообразието от микронеоднородностите в оксидните стъкла, с акцент върху особеностите в структурата на боратните стъкла и ликвационните явления в тях. Тази част звучи професионално и компетентно. Положително впечатление прави и факта, че е използвана библиография от 182 публикации, голяма част от които са от последното десетилетие.

Експерименталната част на дисертацията на практика е разделена на три раздела, като всеки от тях включва и литературен обзор за изследваните системи. Общата библиография към експерименталната част включва 160 научни статии, справочници и учебници. Голям процент от тази литература е свързана и с научната работа на ръководителите на Даря Илиева и на техни предишни докторанти, което показва добри традиции и приемственост в изследването на различните системи боратни стъкла и материали от колегите в ХТМУ.

Първата част на дисертацията е свързана с описанието на фазообразуването и микроструктурата на трикомпонентни системи от вида $\text{B}_2\text{O}_3\text{-MoO}_3\text{-M}_n\text{O}_m$, като са изследвани следните системи с добавяне на оксиди на преходни метали:

- $\text{B}_2\text{O}_3\text{-MoO}_3\text{-CuO}$
- $\text{B}_2\text{O}_3\text{-MoO}_3\text{-W}_2\text{O}_3$
- $\text{B}_2\text{O}_3\text{-MoO}_3\text{-MnO}$
- $\text{B}_2\text{O}_3\text{-MoO}_3\text{-CoO}$
- $\text{B}_2\text{O}_3\text{-MoO}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$

Трябва да се отбележи, че в базовата двойна система $\text{B}_2\text{O}_3\text{-MoO}_3$ не се образуват двойни съединения и се наблюдава много широка област от течностно-течносно разслояване, докато добавянето на трети оксид, в зависимост от вида и количеството му, води както до поява на нови области на стъкловидно състояние, така и до образувани на нови сложни полифазни структури.

Във всяка от изследваните 5 трикомпонентни системи са стопени между 9 и 26 състава в количество от 3-4 г (5 г. шихта), което дава възможност за едно приемливо охарактеризиране на всеки един състав и на изследваните системи като цяло.

Топенето е извършено със задръжка от 20 минути при температури между $900\text{-}1200^\circ\text{C}$, като са използвани различни видове тигли: порцеланови, корундови или платинови. Стопилките са оставени да застинат в самия тигел или са охлаждаани чрез ролкова охладителна техника (тоест със скорост на охлаждане от $10^4\text{-}10^5\text{ K/s}$).

При охарактеризиране на избрани характерни състави са използвани различни техники: рентгенофазов анализ, диференциално термичен анализ, инфрачервена спектроскопия, електронна микроскопия (TEM и SEM) и др. В някои случаи при анализите се прави опит резултатите да се обяснят комплексно; в други случаи резултатите се тълкуват едностранно.

Втората част на дисертацията изучава микрохетерогенни структури в бинарни и многокомпонентни състави на база стъклообразувателите B_2O_3 , TeO_2 и GeO_2 , модифицирани с оксиди на преходни елементи (CoO , NiO , Fe_2O_3 , V_2O_5).

Основната експериментална работа в този раздел е свързана с микроскопски изследвания. SEM изследванията са извършени върху фрактури или полирани повърхностни. Изследванията с трансмисионна електронна микроскопия са проведени при директно наблюдение на фини прахови образци и чрез метода на въглеродно-платинената реплика.

Трябва да се отбележи, че последната техника, която за съжаление все по-рядко се използва, е особено подходяща за изучаване на стъкла склонни

към точно-течносно разслояване. За успешното прилагане на този метод и добра възпроизводимост на резултатите от много голямо значение е добрата подготовка на образците и прецизното нанасяне на C+Pt реплика чрез вакуумно термично изпарение.

От моя гледна точка някои от получените ТЕМ снимки с C+Pt реплика могат да се разглеждат като са най – добрите експериментални резултати, представени в дисертацията.

Качествени ТЕМ анализи са в основата и на третата част на дисертацията, която е свързана с изчисляването на параметрите на хетерогенните образувания в някои от ликвидиращите стъкла.

Резултатите от компютърната обработка на ТЕМ микрографиите с ликвидационни образувания основно са класифицирани според произхода и размерите като фонова наноразмерна структура (с размер 2-3 nm) и като сферични хетерогенности (от 10 до 20 nm и от 100 до 200 nm). Освен съвместното съществуване на тези различни по размер ликвидационни капки е показано наличието и на взаимно проникващи фази, както и на някои по сложни структури.

Дисертацията завършва с обща дискусия, в която е направен опит за многостранен анализ (структурен, термодинамичен, кинетичен, технологичен) на резултатите, със седем обобщаващи извода и с кратки приноси.

Автореферата е от 44 страници, като в него на практика са представени експерименталните резултати от дисертацията, заедно с общата дискусия, изводите и приносите. Добавен е и списък с публикациите, свързани с дисертацията, и са изброени конференциите на които са представени резултати от нея.

Като цяло приносите на дисертацията могат да бъдат оценени като научно-приложни. Получени са нови стъкловидни състави и са охарактеризирани структурите и фазовия състав на редица други състави, които не застъкляват. Прави се опит формирането на различни микрохетерогенни структури и тенденциите за точно–течносно разслояване

в резултат на смесването на различни нетрадиционни стъклообразуватели да се обясни със структурен и кинетичен анализ.

Трябва да се отбележи, че е извършен много голям по обем експериментална работа, при което са използвани различни техники на изследване. Използваните методики са избрани правилно и в повечето случаи резултатите, получени с различните методи, се тълкуват комплексно. Може да се направи и извода, че кандидатката е придобила добър опит като експериментатор, което е от решаващо значение за подобен вид изследвания. Имайки предвид настоящата и работа смятам, че това е положително за нейното бъдещото кариерно развитие.

Част от резултатите са публикувани в международното списание "Physics and Chemistry of Glasses: European Journal of Glass Science and Technology, Part B", което е с IF от 0.5 и в други 3 материала от международни конференции в България. Даря Илиева веднъж е втори автор и три път – трети автор. Забелязан е и един цитат.

Представен е и списък от 1 доклад и 6 участия с постери на различни международни и национални конференции. За съжаление в този списък не са посочени заглавията, имената и реда на авторите, както и автора който е представил съответните доклади за да се оцени правилно конкретния принос на докторантката.

Редно е да се отбележи, че част от резултатите в настоящата дисертация все още не са публикувани. Надявам се, че в близко време докторантката, с помощта на своите ръководители, ще оформи нови публикации.

При експериментални работи като настоящата дисертация, които се базират на много голям брой изследвани състави, е трудно да се достигне до едно детайлно разбиране на съществуващите взаимовръзки между състав и структура. Преобладаващата част от изследванията неизбежно се извършват само върху подбрани състави, което дава частична информация за способността да се образуват нови кристални или други фази в изследваните

концентрационни области. Освен това, при такъв вид изследвания много по-чести са и различни експериментални грешки и неточности.

Работата на Даря Илиева не прави изключение от това “правило” и според мен това трябва да се приеме като нещо нормално при една дисертация за образователната и научна степен „Доктор”.

В по-общ план мога да направя следните принципни забележки по експерименталната работа на дисертацията :

- При получаване на състави като изследваните, особено при по-високи температури на топене, трябва да се взима предвид и летливостта на някои от оксидите. Използването на различни тигли, които имат различна корозионна устойчивост, също влияе на химичния състав. Поради това е желателно да се изследва и химичния състав поне на някои от получените състави. Тълкуването на фазов състав на кристални фази само по ренгенографски данни също е неприемливо (стр. 52).
- В текста не винаги е добре изяснено кои от изследваните състави са получени при “бавно” охлаждане и кои чрез ролкова охлаждайна техника.
- Не е обяснено как са избрани съответните температури на топене. Странно е например, че състав с T_g от 520°C (Фиг. 6) е топен на 1000°C , докато състав с T_g от $\sim 200^{\circ}\text{C}$ (Фиг. 23) е топен на 1100°C .
- Някои от коментарите върху получените с ДТА резултати се нуждаят от преразглеждане. Освен съмнения върху точното определяне на температурата на застъкляване (неправилно описана в дисертацията като температура на омекване – например на стр. 59) някои от тези резултати са в сериозно противоречие и с правилото $T_g/T_m \sim 2/3$. Задължително е да се отбелязва и вида на пробите (монолитни или прахови), както и от коя част на образците са взети.

- При образуването на два макрослоя (както е показано например на Фиг. 10) не се разглежда хипотеза това явление да се дължи на по-бързото охлаждане на повърхността.
- Недостатъчно внимание е обърнато на възможната промяна на валентността на преходните метали. Може да се допусне, че степента на окисление в обема на образците и на тяхната повърхност е различна, както и че тя зависи от скоростта на охлаждане.
- Образуването на H_3BO_3 в някои от съставите и свързаните с това дискусии за тяхната „корозионна“ устойчивост не са достатъчно добре обяснени. Не е изяснено кога се образува H_3BO_3 – при кристализация по-време на охлаждането на стопилката или впоследствие.
- Резултатите, представени в таблица 4, които са свързани с изследване на химичния състав на различни области от обемни образци се нуждаят от доизясняване. В редица случаи определените концентрации на B_2O_3 изглеждат занижени, а тези на WO_3 – завишени.
- Броят на фигурите и таблиците, отбелязани в автореферата не съответства на тези от дисертацията. Вероятно това е предизвикано от неправилното отбелязване на някои от Фигурите в текста (например на стр. 62 вместо за Фиг. 28-а се говори за Фиг. 27-а).

Някои забележки трябва да се направят и по изводите и приносите на дисертацията. Изводите са много на брой и някои от тях са прекалено детайлни, докато приносите са представени в доста обща форма. Смятам, че:

- Извод (2) може да се премахне защото в голяма степен съвпада с извод (1).
- Не е напълно ясно дали извод (4) може изцяло да се свърже с само с настоящата дисертация.
- Извод (7) е прекалено дълъг и описателен.

- Извод (5), след пренаписване трябва да се представи като принос на дисертацията. Намирането на нови стъклообразуващи състави е сериозен експериментален резултат и спокойно може да се разглежда като принос за материалознанието.

Заключение

Независимо от направените забележки смятам, че в настоящата дисертация са представени многобройни експериментални резултати получени с различни изследователски техники, които са обяснени достатъчно задълбочено и професионално. Това показват, че докторантката притежава достатъчни теоретични знания, които са съчетани с умения на добър експериментатор.

Мога да направя извод, че този дисертационният труд отговаря на изискванията на Закона за развитие на академичния състав в Република България и на съответния Правилник на ХТМУ - София.

В резултат на впечатлението ми от представените материали давам положителна оценка както на дисертационния труд, така и на свързаните с него научни публикации и предлагам на почитаемото научно жури да присъди образователната и научна степен „доктор” по специалност „Технология на силикатите, свързващите вещества и труднотопимите неметални материали” на ас. инж. Даря Младенова Илиева.

София, 23 май 2012 г.

С уважение:



/Проф. д-р Александър Караманов/