

А В Т О Р С К А С П Р А В К А

ЗА НАУЧНИТЕ, НАУЧНО-ПРИЛОЖНИ И ПРИЛОЖНИ ПРИНОСИ В ТРУДОВЕТЕ

на гл. ас. д-р Здравка Кирилова Карагъзова

представена за участие в конкурс за заемане на академичната длъжност „доцент” по научно направление 5. Технически науки; професионално направление 5.6. „Материали и материалознание”; научна специалност „Динамика, якост и надеждност на машините, уредите, апаратите и системите (за космически изследвания)”, обявен в ДВ бр.13 от 17.02.2015г.

Номерацията на трудовете е съгласно СПИСЪК НА НАУЧНИТЕ ТРУДОВЕ И РАЗРАБОТКИ, представени за участие в конкурса за доцент (папка ZK_Spisuk_trudove_za konkursa.doc).

В представените за участие в конкурса научни трудове доминира научната и научно-приложната дейност. Приоритетна част от работите е насочена към актуалната в днешно време тематика, касаеща наноразмерното състояние на материалите. Създаването и изследването на материали със структури в наноразмерната област позволява получаване на нови свойства, породени от изключително малките им размери. Принос за изясняване на процесите и явленията, протичащи при тези критични размери под 100 nm имат методите и техниките за изследване на характеристиките и функциите, отличаващи тези материали. Разработването на иновативни методи за отлагане на покрития и създаването на технологии за нови повърхностни обработки е една възможност за създаване на наноразмерни структури. Приложението на тези нови структури в производството на машини и детайли създава потенциал за революционни технологични възможности във важни сектори на индустрията. Поради това производството и приложението на наноматериалите са един от приоритетите, ползващи се със специалната подкрепа на Европейския съюз за създаване на наукоемки продукти и продукти с висока добавъчна стойност и за развитието на иновационни технологии за получаване на материали с подобрени физико-механични и експлоатационни характеристики, водещи до повишена ефективност на работа и удължен живот на работните повърхности. Това е и причината Програма “Хоризонт 2020” да насочва ресурси към тези определяни като ключови технологии със стратегическо значение.

Съществена част от публикациите, представени за рецензиране, е свързана с нови изследвания върху методите за отлагане на покрития; иновиране на износени детайли; усъвършенстване на съществуващи технологии и създаване на нови такива с използването на наноразмерни уякчаващи частици за получаване на наноструктурни слоеве и материали. Работите са в следните тематични области:

1. Отлагане върху метални макроповърхности на покрития с повишени физико-механични свойства
 - 1.1. Свойства на композитни никелови покрития с микро- и нано- добавки
 - 1.2. Свойства на композитно покритие апатит-нанодиамаант
 - 1.3. Имерсионно (химическо) калаено покритие върху мед и медни сплави
 - 1.4. Имерсионно (химическо) покритие от сребро върху мед и медни сплави
2. Безтокови покрития, отложени върху микро- и нано- повърхности
 - 2.1. Покритие от безтоков никел върху микроразмерен диамаант
 - 2.2. Покрития от мед, сребро, желязо и никел, отложени по безтоков метод върху наноразмерни частици

2.3. Свойства на композитни материали с вградени покрити с никел уякчаващи микро- и нанодиаманти.

2.4. Прилагане на наноразмерни прахове, покрити по безтоков метод при модифициране на различни марки чугун

1. Отлагане върху метални макроповърхности на безтокови покрития с подобрени физико-механични свойства

1.1. Свойства на композитни никелови покрития с микро- и нано-добавки

Предпочитан и привлекателен метод, осигуряващ необходимите функционални свойства на детайлите е методът за безтоково отлагане на никелови покрития, обект на изследване в по-голямата част от представените в конкурса работи. Учените и инженерите намират идеята за приложение на тези покрития за космически изследвания за доста атрактивна. Поради очевидните проблеми с надеждността, свързани с този пазарен сегмент, обект на задълбочена оценка са методите за безтоково никелиране, успешно тествани и широко използвани в годините в сглобки на двигатели, серво клапани, колесници, лопатки на турбини и други подобни. За разлика от твърдия хром, високо фосфорните никелови покрития, устойчиви на натиск повишават контактната якост на тези важни компоненти. Преимущество на никеловия процес е и по-ниската токсичност за работа от хрома. Изброените предимства предполагат сигурност в приложението на тези методи.

Освен предпочитан метод за метализация, безтоковите никелови покрития са предпочитан материал за получаване на композитни никелови покрития. Композитното покритие е уникално покритие с диспергирани в твърдата матрица уякчаващи частици, връзката с които трябва да е достатъчно здрава, за да действа композитът като едно цяло при механични натоварвания и други въздействия. Относно диспергираната втора фаза има голяма възможност за избор. Видът, свойствата и размерът на вградените дисперсни частици променят структурата и функционалните свойства на отложения слой, като износоустойчивост, коефициент на триене, термоустойчивост, абразивност, твърдост.

Съществуват много изследвания върху вграждане на дисперсоиди с микронни размери. Ново и перспективно направление е създаването на покрития, съдържащи наноразмерни частици. Представените по-долу серия публикации [1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 14, 15, 21, 19] са насочени към изследване и разработване на технологии за създаване на композитни покрития с наночастици.

Изследвани са безтокови никелови покрития, отложени върху стомани и чугуни по усъвършенствана технология, създадена по метода ЕФТТОМ-НИКЕЛ. Използвани са добавки към работните разтвори от наноразмерни частици от детонационен нанодиамант DND с размер 2-6 nm, наноразмерен бор NB с размер 50-60 nm, наноразмерен титанов нитрид TiN с размер 50 nm и микроразмерен кубичен борен нитрид μcBN с размер 8-10 μ . Изследвано е влиянието на технологичните параметри на процеса за безтоково никелиране върху свойствата на покритието; зависимостта на микроструктурата и физико-механичните свойства на получените покрития от вида на използваните уякчаващи частици и вида на покривания образец. Получено е подобрене на физико-механичните характеристики на покритията с вградени наночастици. Анализът на получените резултати е основание за формулиране на следните приноси:

1.1.1. Нови методи за получаване:

За първи път към разтвори за отлагане на композитни никелови покрития е добавен наноразмерен диамант. Наноразмерният диамант, наричан детонационен нанодиамант (DND) е получен по детонационен метод -US Patent No. 5353708. DND е използван както самостоятелно, така и в комбинация с наноразмерен бор (NB). Покритията са нанесени върху образци от стомана и високояк чугун в лято състояние и след изотермично закаляване (ADI) [8, 9, 2, 4, 5].

1.1.2. Нови зависимости:

Установени са нови експериментални зависимости за влиянието на добавки от наночастици - DND, NB, TiN върху физико-механичните свойства на никелови покрития, получени по метода ЕФТТОМ-НИКЕЛ. Изследвани са микротвърдост, и износоустойчивост на следните покрития [6, 7, 8, 9, 11, 2, 4, 5].

1. Ni
2. Ni+DND (еднослойно покритие)
3. Ni/ Ni+DND (двуслойно покритие)
4. Ni/ Ni+DND+NB (двуслойно покритие)
5. Ni/ Ni+TiN (двуслойно покритие)

Получени са нови експериментални зависимости за влиянието на технологичните параметри на процеса на отлагане (концентрация на DND, добавка на DND в суспензия или в сухо състояние, отлагане на еднослойно композитно покритие Ni+DND или двуслойно такова Ni/Ni+DND) върху физико-механичните свойства на получените покрития [9].

Получени са експериментални резултати за зависимостта на масовото износване от пътя на триене и на скоростта на масовото износване от времето; интензивността на износване и износоустойчивостта за образци с различни по състав покрития, отложени върху ляти и изотермично закалени чугуни [6, 7, 8, 11, 4, 5].

1.1.3. Получаване и доказване на нови данни и факти

1.1.3.1. Покрития върху стоманени образци [9, 10, 2, 3].

Доказано е при наблюдение с атомно силов микроскоп NanoScan, че композитните покрития Ni/Ni+DND и Ni+ μ sBN са плътни, равномерно покриващи повърхността на образците [3].

Доказано е предимството на отлагане на двуслойно покритие (Ni/Ni+DND), в сравнение с еднослойно - (Ni+DND) по отношение на микротвърдост и износоустойчивост на покритията [9].

Доказано е предимството на използване на добавка от DND в суспензия пред добавка в сухо състояние към разтвора за отлагане по отношение на микротвърдост и износоустойчивост на покритията [9].

Установени са следните експериментални данни за покритията (Ni, Ni+DND и Ni/Ni+DND):

- двуслойното покритие Ni/Ni+DND има по-висока твърдост (13000 MN/m^2) в сравнение с тази на покритията Ni и Ni+DND (в суспензия), съответно – 4900 и 12750 MN/m^2) [9].

- двуслойното покритие Ni/Ni+DND има най-ниска степен износване (0,0022 g/l) (5-7 пъти по-ниска в сравнение с тази на покритията Ni, Ni+DND (в суспензия), съответно 0,018 и 0,012 g/l [9].

- след термична обработка микротвърдостта нараства до 2 пъти за всички изследвани покрития в сравнение с нетермообработено покритие. Режим на термична обработка: 290°C в течение на 6 часа.

- най-висока микротвърдост, измерена по Кнуп (1608 НК 0,02), е получена за покритията Ni/Ni+DND след термична обработка, отложени върху навъглеродени стомани [3] която е с около 11% по-висока от микротвърдостта на термообработено покритие Ni (1452 НК 0,02).

Определена е оптималната концентрация от (5г/л) на DND в разтвора за отлагане, която осигурява най-висока микротвърдост и концентрация от (3г/л), осигуряваща най-висока износоустойчивост на покритията [9]. Изследвани са концентрации на DND в диапазона 0-5 г/л.

Установено е наличието на кристална фаза Ni₃P в покритията Ni/Ni+DND след термична обработка при температура 290°C в течение на 6 часа [10].

Установена е аморфна структура на покритията Ni/Ni+DND след отлагане [26].

Установено е наличие на въглерод в спектъра на покритието Ni/Ni+DND, който вероятно се дължи на вграден DND [3].

1.1.3.2. Покрития върху чугуни

Изследвани са два състава чугуни:

1. Fe – 3,76C-2,12Si-0,35Mn-0,019S-0,032P wt %
2. Fe-3,63C-2,59Si-0,30Mn-0,010S-0,034P-0,53Cu wt%.

Установена е най-висока микротвърдост при:

Изотермично закален чугун ADI:

със състав 1 с покритие Ni/Ni+DND (552 НК0,02);
за състав 2 с покритие Ni/Ni+DND и Ni/Ni+ TiN (588 НК0,02).

Лят чугун със състав 1 с покритие Ni (538 НК0,02);

лят чугун със състав 2 с покритие Ni/Ni+TiN (604 НК0,02) [6, 7, 8, 11, 4, 5].

Установено е, че покритията след термична обработка при 290 °С, 6 h имат микротвърдост 2 пъти по - висока в сравнение с тази на покритията без термична обработка. Най-висока микротвърдост имат покритията, съдържащи наноразмерен диамант Ni/Ni+DND, нанесени върху образци: от лят чугун със състав (1) (1154 НК0,02). Получена е микротвърдост за изотермично закален чугун ADI със състав (1 и 2) (1112 НК0,02) [6, 7, 8, 11, 4, 5].

Констатирано е, че ляти чугуни със състав 1 с композитни покрития, съдържащи наноразмерни добавки, имат по-висока износоустойчивост от тази на образци без покрития (2-5 пъти). Същите покрития имат износоустойчивост 4-10 пъти висока в сравнение с образци с никелово покритие без добавки [4].

Установено е, че само покритието Ni/Ni+DND , без и с термична обработка, нанесено върху образци от изотермично закален чугун (състав 1), показва по-висока износоустойчивост (съответно $0,88 \cdot 10^7$ и $0,69 \cdot 10^7$) от тази на образца без покритие ($0,65 \cdot 10^7$) [6, 4].

Образец с покритие Ni/Ni+DND върху лят чугун със състав 1 след термична обработка има по-висока износоустойчивост ($2,97 \cdot 10^7$), в сравнение с образец без покритие ($0,52 \cdot 10^7$) [6, 4].

Констатирано е, че никелови покрития, съдържащи DND, отложени върху чугуни със състав (2), имат с $33 \div 37$ % по-висока износоустойчивост в сравнение с тази на покритията без нанодиамант [8, 5].

Констатирано е, че покрития Ni и Ni/Ni+TiN върху образци от лят високояк чугун (състав 2) след термична обработка имат от 15 до 45 % по-висока износоустойчивост от тази на образците без термична обработка [7, 11].

Констатирано е, че изследваните покрития от Ni/Ni+TiN върху изотермично закален сферографитен чугун (състав 2) след термична обработка имат с 34 % по-висока износоустойчивост в сравнение с износоустойчивостта на същите покрития без термична обработка.

Горното покритие е нанесено върху изотермично закален сферографитен чугун (състав 2) и върху лят чугун (състав 2). Получена е с 30-50% по-висока износоустойчивост в сравнение с износоустойчивостта на същите покрития, отложени върху лят високояк чугун след термична обработка [7, 11].

За образци от лят и изотермично закален високояк чугун ADI (състав 1) с покритие Ni/Ni+TiN е установена корелация между морфологията на повърхността след трибологично изследване и износоустойчивостта.

Установена е липса на корелация между микротвърдостта на покритията и износоустойчивостта за част от същите образци (състав 1). Предполага се, че това е свързано с влиянието на графитната фаза в чугуна върху формирането на адхезионната връзка между покритието и чугунената подложка [6].

Констатирано е, че по-високата износоустойчивост за покритията Ni и Ni/Ni+TiN върху образци от лят високояк чугун (състав 2) след термична обработка при 290°C , 6 h кореспондира с по-високата им микротвърдост [7].

1.1.4. Обогавяване на съществуващите знания

Потвърдено е положителното влияние на добавки от нано- и микроразмерни уякчаващи частици към разтворите за отлагане на безтокови никелови покрития върху физико-механичните им свойства – микротвърдост, износоустойчивост [6, 7, 8, 9, 10, 11, 2, 3, 4, 5].

1.1.5. Приноси за приложение

1.1.5.1. В научната практика

Доказано е предимството на използвания за първи път DND като уякчаваша добавка към разтвори за отлагане на безтоково никелово покритие за получаване на покрития с повишена микротвърдост, подобрена износоустойчивост.

Доказано е положителното влияние на термичната обработка при 290°C в течение на 6 часа върху физико-механичните свойства на всички изследвани покрития.

Установени е предимството на отлагане на двуслойно покритие (Ni/Ni+DND), в сравнение с еднослойно - (Ni + DND) и предимството на използване на добавка от DND в суспензия пред добавка в сухо състояние.

Разработена е методика и е проведено изследване на износването на никелови композитни наноструктурни покрития с устройство по класическата схема „диск-диск“ на TABER ABRASER модел

1.1.5.2. В инженерната практика

Определени са следните технологични параметри за получаване на покрития с подобрени физико-механични свойства:

- оптимална концентрация на DND в разтвора за отлагане
- оптимално време на отлагане на двуслойното покритие Ni/Ni+DND при използване на добавката от DND в суспензия - 15 минути [9].

Доказано е на практика, че по –твърдите и по-износоустойчиви композитни никелови покрития с DND удължават живота на работната повърхност на покритите образци 2 пъти [2].

Доказано е на практика повишение до 10 пъти на ефективността на работа на покрити с Ni/Ni+DND и термообработени металообработващи инструменти (фрези) [14].

Установено е, че покритието Ni/Ni+DND е възможно да се прилага без промяна на геометрията на зъбни колела и всъщност се явява окончателна обработка [19].

Измерена е контактна якост на образци, покрити с двуслойно покритие: първи слой – електроискрово нанасяне, втори слой от покритие Ni/Ni+DND - 1200-1300 Мра [21].

В заключение може да се каже, че методът за получаване на покритие Ni/Ni+DND дава възможност за автоматизирано управление на технологичните процеси за получаване на равномерни по дебелина и хомогенни по структура покрития, като се явява окончателен процес. Проведените експерименти, получените резултати и техният анализ потвърждават очакванията за получаване на покрития с подобрени качества. Това дава възможност за изработване на нови машинни детайли и възстановяване на окончателни геометрични размери и свойства на дефектирани и износени машинни детайли, включително за области като космически изследвания.

Доказаните предимства на композитните никелови покрития, отложени по безтоков метод гарантират сигурност при експлоатация на машините и детайлите. Това обяснява интереса на научната общност към тези покрития и приложението им в космическото материалознание. Възможността за регулиране на технологичните параметри на процеса, позволяващо получаване на различен металургичен състав и различни свойства, предлагането на разнообразни материали за уякчаващи частици, открива огромен потенциал, дължащ се на перспективите за създаване на напълно нови продукти със строго специфични свойства или усъвършенстване на съществуващи решения, позволяващи подобрене на експлоатационните качества на материалите. Откриват се перспективи за решение на нерешими преди инженерни проблеми, подобрене на ефикасността на съществуващи продукти, съхранение на дефицитни материали. Методът има също и екологични предимства - намаляване на отпадъчните води от производството и намаляване потреблението на енергия.

Във връзка с изпълнение на задачи по международния проект „ОБСТАНОВКА“, в който участват 6 държави: Англия, България, Полша, Русия, Украйна и Чехия, на Международната Космическа Станция с транспортният космически кораб „Прогрес 18М“ на 12.02.2013 г. в 00:40 ч. са доставени материали, осигуряващи жизнената

дейност на космонавтите и апаратура, в това число и за провеждане на научни изследвания. Изпратени са 11 научни прибора, като четири от тях са разработени в Института за Космически Изследвания и Технологии - БАН. Един от експериментите включва изследване на свойствата на дисперсноуякчена алуминиева сплав, предназначена за открития космос, върху която е отложено двуслойно композитно покритие Ni/Ni+DND за подобряване на повърхностните характеристики на сплавта. След престой не по-малко от 6 месеца комплексът „ОБСТАНОВКА” ще бъде върнат на земята за последващи изследвания.

1.2. Свойства на композитно покритие апатит-нанодиамант [18]

Създадено е ново композитно покритие апатит-нанодиамант върху метални импланти за заздравяване на връзката на импланта с костната система.

Получено е плътно, хомогенно покритие, характеризиращо се с повишени еластичност и твърдост и по-добра адхезия към металната основа в сравнение с чистото покритие от апатит.

Предложеният композит може да се използва като материал за покриване на метални импланти.

1.3. Имерсионно (химическо) калаено покритие върху мед и медни сплави [13, 34, 35]

Имерсионното калаено покритие е подходящо за приложение в производството на печатни платки и електронни компоненти за получаване на плътни, корозионно устойчиви слоеве с добре спойваеми повърхности.

Разработена, изследвана и е внедрена в редовно производство технология за нанасяне на калай по химически начин. Покритието от калай намира приложение за подобряване на припойваемостта на материали, използвани в металообработването, електротехниката и електрониката.

Създаден е разтвор за покаляване на мед и медни сплави, работещ при стайна температура, който запазва активността си продължително време без да се образуват утайки.

Отложени са полублестящи калаени слоеве с висока плътност, умокрящи се добре от оловно-калаени припой. Не се наблюдава образуването на вискери в процеса на съхранение на покритите образци.

Установено е влияние на използваните добавки към разтвора за покаляване върху зърнистостта на полученото калаено покритие.

Показана е зависимост на корозионната устойчивост и спойваемостта на покритията от степента на зърнистост на покритието.

Доказана е необходимостта от редуциране на влиянието на окислителните процеси, съпътстващи разтварянето на медни атоми в процеса на химическата реакция, поради негативния им ефект върху стабилността на разтвора и спойваемостта на покритието.

1.4. Имерсионно покритие от сребро върху мед и медни сплави [36]

Сребърните покрития намират приложение за създаване на стабилно контактно съпротивление, отлична спойваемост, топлоустойчивост, корозионна устойчивост в условия на висока влажност.

Разработен е разтвор за отлагане на сребро по химически начин, преимуществото на който е, че се избягва използването на високотоксичните цианидни йони.

Получени са плътни, безпорести, равномерни по дебелина покрития с добра спойваемост за покриване на детайли от мед и мени сплави.

2. Безтокови покрития, отложени върху микро- и нано- повърхности

Голям проблем при използването на уякчаващи частици като добавки към различни материали е равномерното им разпределение и задържането им в матрицата. Ефективен метод, позволяващ по-добро хомогенизиране, по-добро омокряне и по-здраво захващане в съответната среда на добавените частици е нанасяне на покритие върху тях, вида на което се определя в зависимост от характеристиките на матрицата и съобразно целите на използване.

Металните покрития са една възможност за решение на споменатите по-горе проблеми. Те променят повърхностните свойства на покривания материал, проявявайки свойствата на отложения метал. Такива метали могат да бъдат никел, мед, желязо и др., също така и техни сплави. Целта е осигуряването на траен, равномерен слой върху покриваните повърхности. В част от научните трудове, представени за участие в конкурса, се разглежда и решава въпросът за покриване на микро- и наночастици с равномерни, плътни метални слоеве с цел използването им като добавки към сплави и метални покрития за подобрене на физико-механичните характеристики на изработените от тях детайли.

2.1. Покритие от безтоков никел върху микроразмерен диамант

За целите на проект "I-Stone"-“Създаване на ново поколение инструменти за обработка на камък, базирано на нанотехнологиите” <http://www.istone.ntua.gr/>, усилията са насочени към създаване на иновативни материали и мултифункционални продукти. Чрез използване на микро- и наноразмерни диамантени частици като уякчаващи частици са получени композитни материали за производство на режещи и пробивни инструменти [17, 20]. Резултат от проведените експерименти са приносите в тази област:

2.1.1. Нови методи за получаване:

Използвана е добавка от DND към разтвор за безтоково никелиране на микроразмерен диамант за установяване на по-добър и устойчив контакт при вграждането на микронните диамантени частици в композита.

Усъвършенстван и адаптиран за нуждите на проекта е метод за нанасяне на покритие от никел-нанодиамант върху микроразмерни диамантени частици. Продуктът е използван като уякчаваща добавка към метални композитни материали. Покритието е нанасяно върху микроразмерен диамант с размер 50 μm .

2.1.2. Приноси за приложение в инженерната практика

Създадена, експериментално проверена и е използвана полупромишлена технология за покриване на микроразмерен диамант със слой Ni/Ni+DND.

Получени са покрития, повишаващи термо устойчивостта на микронните диамантени частици в процеса на синтероване на сегменти за рязане на камък.

2.2. Покрития от сребро, мед, желязо и никел, отложени по безтоков метод върху наноразмерни частици [22, 1, 16, 23, 30].

Основна цел при нанасяне на покрития е използваната технология да осигурява плътни, равномерни покрития с добра адхезия към покриваните повърхности. Повърхността на уякчаващите частици, обикновено не е каталитично активна в разтворите за метализация, затова тя трябва да бъде предварително активирана, за създаване на условия за селективно отлагане.

2.2.1. Нови методи за получаване:

Разработени и изследвани са методи за модифициране повърхността на наноразмерни частици от DND, TiN, SiC, AlN чрез нанасяне на покрития от сребро, мед, никел и желязо [16, 22, 23].

Осъществено е отлагане на покритие от желязо и никел върху наноразмерен TiN и са разработени методи за покриване. В наличната ни литература не е открит такъв тип покритие. Полученият наноматериал успешно е използван при модифициране на стопилки на основата на желязо [56].

Разработени са методи за покриване на наноразмерни частици SiC с мед и сребро. Доказана е експериментално ефективността му като наномодификатор за сплави на алуминиева основа (AlSi7Mg) [56].

Разработена е технология за покриване на наноразмерен TiN с желязо и никел. Покритите частици са използвани за модифициране на стомани. В резултат на това е получено издребняване на микроструктурата и повишаване на механичните свойства [56].

Установено е с ТЕМ анализ, че покритието от желязо върху наноразмерен TiN е равномерен аморфен слой от наноглобули (1-2 nm) [22].

Доказано е, че наноглобулите оформят много компактен слой върху кристалите TiN, който е монослой [22].

Установена е по-здрава връзка между наноглобулите и кристалите TiN, отколкото тази между самите наноглобули, което се потвърждава и от наличието на оформените монослоеве наноглобули [22].

2.2.2. Нови зависимости:

Получени са експериментални резултати за зависимостта на дебелината на покритието от предварителната подготовка на материалите [16].

2.2.3. Получаване и доказване на нови данни и факти

Анализът на резултатите определя предимство на метода за модифициране на повърхността на частиците чрез активиране и сенсбилизация преди отлагане на покритие [56].

Определен е технологичен режим, осигуряващ най-добри показатели на покритията от никел. Основни параметри на технологичния режим са: рН = 4,6 и Т = 50°C [56].

Установено е, че при гореописаните режими количеството на отложения никелов слой е в границата 18-20 тегл.% [56].

Определен е технологичен режим на работа на разтвора за безтоково нанасяне на покритие от желязо с параметри на процеса: рН = 10 и Т = 85°C [56].

Установено е, че при гореописаните режими количеството на отложения слой желязо е в границата 28-30 тегл.% [56].

2.2.4. Друго обогатяване на съществуващите знания

Потвърдено е положителното влияние на предварителната активация и сенсбилизация на покриваните повърхности върху дебелината на получаваните покрития

2.2.5. Приноси за приложение

2.2.5.1. В научната практика

Определени са технологичните параметри на процеса на предварителна подготовка на уякчаващите частици (оптимална концентрация на активатор и сенсбилизатор).

Доказано е предимството на използване на добавка от уякчаващи частици в суспензия пред добавка в сухо състояние за получаване на равномерни, плътни покрития.

Доказано е предимството на използване на методи за деагрегиране на покриваните частици за получаване на стабилни суспензии, осигуряващи достъп на работния разтвор до цялата обработвана повърхност.

2.2.5.2. В инженерната практика

Създадени, експериментирани и са използвани технологии за отлагане на покрития от никел, мед, сребро и желязо върху различни по природа наноразмерни уякчаващи частици.

2.3. Композитни материали с вградени покрити с никел уякчаващи микро- и нанодиаманти.

Редица изследвания показват, че използването на покрити уякчаващи частици като диспергиращи добавки към композитни материали оказва влияние на тяхната структура, което е причина за промяна в структурно зависимите им свойства. Плътните, безпорести слоеве, които се получават при нанасянето на покрития по безтоков начин, осигуряват добра корозионна защита на субстратите и подобрена адхезия на диспергираната фаза с матричната среда, в резултат на което, степента на откъсване на частиците се редуцира до 20-40%. Важен фактор, влияещ на ефикасността на работа на инструментите, изработени от такива материали, е степента на изпъкналост на вградените частици. При по-голяма изпъкналост на частиците обикновено се постига по-добра ефикасност на работа. След отлагане на покритие, изпъкналостта на частиците нараства с 30%.

Изброеното до тук е основание за по-задълбочени изследвания върху влиянието на вградени в различни матрични среди покрити микро- и нанодобавки върху свойствата на получените композитни материали.

В работите [1-a,b; 16, 17, 20, 30] микро- и наноразмерни добавки от микро- и нанодиамант (DND) са покрити с никел и са внедрени в композитни никелови покрития и композитен материал за изработване на инструменти за рязане на камък. Изследвани

са микроструктурата и физико-механичните свойства, като микротвърдост, износоустойчивост, някои механични свойства на получените композитни материали.

Анализът на експерименталните резултати позволява да бъдат формулирани приносите:

2.3.1. Нови методи за получаване:

Разработен е нов ЕКОЛОГИЧНО ЧИСТ композитен матриал за изработване на инструменти за рязане на камък, в който токсичният елемент кобалт е заменен с калай. За по-добри експлоатационни качества на режещите сегменти сплавта е уякчена с вграждане на покрити с Ni/Ni+DND микроразмерни диамантени частици [17, 20].

2.3.2. Нови зависимости:

Установени са нови експериментални зависимости за влиянието на нано добавка от DND към разтвори за отлагане на никелови покрития по безтоков метод върху физико-механичните им свойства, по-точно: микротвърдост, износоустойчивост [1].

Изследвани са покритията:

1. Ni/ Ni+DND
2. Ni/ Ni+DND (метализиран)

2.3.3. Получаване и доказване на нови данни и факти

Получени са еднакви резултати за микротвърдостите на покритието Ni/Ni+DND с вграден непокрит DND и покритието Ni/Ni+ DND с вграден покрит DND [1].

Установено е, че композитни покрития с вграден непокрит DND се износват много по-бързо в сравнение с покрития с вграден покрит DND. Получените стойности за износване за двата вида покрития са съответно 0,0142g и 0,0062g при 1000 оборота на завъртане на триещи абразивни дискове [1].

Изследвано е износването на галванично покритие Ni-DND и безтоково покритие Ni-DND. И за двата вида покрития е използван метализиран DND. Наблюдава се значително по-бързо износване при продължително тестване ($6 \cdot 10^3$ оборота на триещите дискове) за галваничното покритие Ni/Ni-DND (0,0085g), в сравнение с износването на безтоковото покритие Ni/Ni-DND (0,0027g) [1].

Доказано е, че никеловото покритие на нанодиамант подобрява термо-защитата му, а никеловото покритие на микронен диамант подобрява захващането му от металната матрицата (до 80%), като осигурява подобрене на продуктивността на работа на микронния диамант до 70% [17, 20].

2.3.5. Приноси за приложение

2.3.5.1. В научната практика

Доказано е предимството на използвания за първи път метод за безтоково никелиране ЕФТТОМ-НИКЕЛ за покриване на микро и наночастици и използването им като уякчаваща добавка за получаване на композитни материали с подобрени експлоатационни характеристики.

2.3.5.2. В инженерната практика

Доказано е предимството на използваните покрити наночастици пред непокрити такива. Доказателство за това е по-високата износоустойчивост на получените покрития.

Предложен е режим за метализиране на наноразмерни уякчаващи частици, осигуряващ увеличение на началното им тегло до 50%.

Доказан е 3 пъти по-висок среден срок на експлоатация на работни сегменти, изработени от праховометалургични сплави на медна основа, съдържащи покрити с Ni/Ni+DND микронни диаманти като уякчаващи частици [30].

Създадена, експериментирана и вече е използвана технология за отлагане на безтокови покрития на никелова основа върху наноразмерни частици и използването им за уякчаване на композитни материали, получавани праховометалургично или чрез отлагане на покрития [20, 1, 17].

Установен е удължен експлоатационен срок и повишена износоустойчивост на работни сегменти, закрепени по периметъра на стоманен диск носител за мокро рязане на мрамор. Сегментите са изработени от сплави, несъдържащи кобалт, с добавка на покрити с Ni/Ni+DND микронни диаманти частици. Приложението на новия композит позволява увеличение на скоростта на рязане на дисковете (от 32 m/s до 60 m/s) и намаление на необходимото количество добавка от диамант до 40%. Изследването е проведено във връзка с работа по договор по БПП на ЕК I-Stone [20, 17].

2.4. Прилагане на наноразмерни прахове, покрити по безтоков метод при модифициране на различни марки чугуни

Предимствата на използване на покрити наноразмерни добавки за модифициране на чугуни са описани в част от трудовете, представени за участие в конкурса [25, 26, 27, 31, 32, 24, 23, 28, 29, 33].

2.4.1. Нови методи за получаване:

За първи път са използвани добавки от TiN, TiCN, cBN, за въвеждане в течната стопилка при леење на отливки от чугун. Използвано е никелово покритие на наночастиците. Приложена е усъвършенствана технология, основана на метода ЕФТТОМ-НИКЕЛ [25, 26, 27, 31, 32, 24, 28, 29, 33]

2.4.2. Нови зависимости:

Установени са нови експериментални зависимости за влиянието на покрити нано добавки от TiN, TiN+TiCN, cBN върху микроструктурата и физико-механичните им свойства, по-точно: микротвърдост, износоустойчивост, ударна жилавост, якост на опън на високояки и изотермично закалени сферографитни чугуни [25, 26, 27, 31, 32, 24, 28, 29, 33].

Изследвани са чугуни със състав:

- (1) Fe-3,55C-2,67Si-0,31Mn-0,009S-0,027P-0,040Cu-0,025Cr-0,020Ni-0,039Mg wt%.
- (2) ironisFe-3.54C-2.47Si-0.66Mn-0.02S- 0.03P-0.04Cu-0.02Cr-0.008Ni-0.048Mg wt%.

Получени са експериментални резултати за зависимостта на масовото износване от пътя на триене и на скоростта на масовото износване от времето; интензивността на износване и износоустойчивостта за образци с различни нанодобавки.

Изследвани са експериментално и са получени зависимости за промяната на количеството остатъчен аустенит в процеса на изпитване на износоустойчивост на изотермично закалени чугуни със структура долен и горен бейнит [31, 28, 29, 33].

2.4.3. Получаване и доказване на нови данни и факти

Доказана е ефективността от използване на добавки от покрити наноразмерни частици DND и TiN в процеса на леене за формиране на нови центрове на кристализация за получаване на по-финна структура и подобрени механични характеристики [23].

Наблюдавано е увеличение на количеството и размера на графитната фаза без промяна на формата на графитните зърна в лятите сферографитни чугуни с наномодификатори, промотирано най-вече в присъствието на нанодобавки TiCN+TiN [25, 27].

Установена е промяна на количественото съотношение между структурни елементи с различна твърдост в лятите чугуни с нанодобавки (TiN, TiCN+TiN, cBN) в резултат на горното заключение, което повлиява общата им твърдост. Тенденцията е в намаление на общата твърдост при използване на нанодобавки. Най-ниска твърдост е определена при чугуни със състав 1 с модификатор cBN (170 HB) [25, 27, 24].

Установена е с 55-81% по-висока износоустойчивост за лятите чугуни с нанодобавки ($14,08 \times 10^6$ - $15,87 \times 10^6$) спрямо износоустойчивостта на чугуни без наномодификатори ($8,77 \times 10^6$) [25, 27, 24].

Измерени са по-висока твърдост (422 HV 10 за състав 1; 405 HV 10 за състав 2) и якост на опън (1387 МПа за състав 1; 1563 МПа за състав 2) за изотермично закалени чугуни със структура долен бейнит и наномодификатор cBN в сравнение със същите образци без нанодобавки (съответно твърдост 388 HV 10 за състав 1; 392 HV 10 за състав 2 и якост на опън 1332 МПа за състав 1; 1467 МПа за състав 2) [24].

Установено е, че наличието на наномодификатори влияе на морфологията на бейнитния ферит и на кинетиката на бейнитното превръщане и ускорява превръщането на аустенит в бейнит в процеса на изотермично закаляване на сферографитни чугуни. Това оказва влияние на получените резултати за твърдост на образците. Твърдостта на образците с наномодификатори за чугуни със структура горен бейнит варира от 312-319 HV10 и е по-ниска от твърдостта на чугуни със структура долен бейнит - 405-422. Количеството на остатъчния аустенит за първия вид чугуни е в границите 27,1 – 31,8%, и е по-високо от същото количество за втория вид чугуни, съответно 21,0-24,9. Това се свързва с особеностите на механизма на бейнитното превръщане в горния и долен интервал на бейнитната област [26, 31, 24, 28, 29, 33].

Установена е по-висока ударна жилавост за образци от изотермично закален чугун с нанодобавки (5-27%) и по-висока износоустойчивост (1-72%) в сравнение с образци без нанодобавки [26, 31, 24, 28, 29, 33].

Установено е с X-Ray анализ преди и след трибологичния тест, че метастабилният остатъчен аустенит търпи частично превръщане в деформационен мартензит при триене, което повлиява износоустойчивостта. В най-висока степен тази зависимост е изразена при чугуни с наномодификатори TiCN+TiN, при които е измерена най-висока износоустойчивост:

- за чугуни със структура долен бейнит с и без наномодификатор износоустойчивостта е съответно $12,3 \cdot 10^6$ и $7,13 \cdot 10^6$

- за чугуни със структура горен бейнит с и без наномодификатор износоустойчивостта е съответно $9,42 \cdot 10^6$ и $7,67 \cdot 10^6$.

За същите чугуни е постигната и най-висока степен на превръщане на остатъчния аустенит в деформационен мартензит:

- за структури долен бейнит превръщането на остатъчния аустенит в деформационен мартензит е 51% с наномодификатор и 18,3% без наномодификатор
- за структури горен бейнит стойностите са 57,2% с наномодификатор и 22,5% без наномодификатор [31, 28, 29, 33].

2.4.5. Приноси за приложение

2.4.5.1. В научната практика

Доказано е предимството от използване на покрити наночастици като модифицираща добавка при получаване на чугуни с подобрени експлоатационни характеристики.

Доказано е положителното влияние на нанодобавките върху микроструктурата, физико-механичните им свойства и процесите на фазово превръщане при чугуни.

Установено е влиянието на процеса на триене върху фазовите превръщания в композитните материали и настъпващите, в резултат на това, промени във физико-механичните характеристики на материалите.

2.4.5.2. В инженерната практика

Създадена, експериментирана и е използвана технология за отлагане на безтокови покрития на никелова основа върху наноразмерни частици с приложение за модифициране на чугуни.

София
10.04.2015г.

Подпис:
/гл.ас. д-р З.Карагъзова/