

гл. ас. д-р инж. Димка Иванова Иванова
катедра: „Неорганични и електрохимични производства“

РЕЗЮМЕТА НА ОСНОВНИТЕ РЕЗУЛТАТИ

1). Фосфатиране на нисковъглеродни стомани в цинкови и модифицирани фосфатиращи препарати

(Работи: Показател 7 – № 1, 2, 7, 9; Показател 8 – № 10)

Изследвано е формирането на кристални фосфатни покрития върху нисковъглеродна стомана с новоразработени препарати, съдържащи цинк и модифицирани с никел, калций или манган в различни отношения. С помощта на гравиметричен, химични, електрохимични и физични методи са определени характеристиките на препаратите (плътност, рН, проводимост, обща и свободна киселинност) и тези на получените покрития (дебелина, фазов и химичен състав, структура, защитна способност). Концентрационната област варира от 5 to 20% об., докато температурният ефект е изучаван в диапазона 20 – 80°C.

Показано е, че присъствието на Ni-фосфат увеличава дебелината и скоростта на формиране на покритията за всички работни концентрации (5 – 20%, об.) и концентрации (20 – 80°C) на разтворите. При същите условия, Са-фосфат оказва незначително влияние, докато Мп-фосфат намалява скоростта на отлагане и дебелината на покритията. Получените резултати показаха, че покритията формирани в цинкови и манганови разтвори съдържат следните фази: хопеит, фосфофилит, хуреолит, квазихопеит, стронцит и смес от тях.

Влиянието на P_2O_5 и NO_3^- – отношение върху дебелината/масата на покритията, техния фазов състав и структура е изследвано в 15 % об. фосфатиращи разтвори, съответно 1:1.80; 1:3.12 and 1:7.06.

Всички покрития, формирани във фосфатиращите препарати показаха добра устойчивост в моделен 3.5 % NaCl разтвор.

2). Аморфно фосфатиране на стоманени, цинкови и алуминиеви повърхности

(Работи: Показател 7 – № 3, 5; Показател 8 – № 11)

Изследвано е влиянието на различни фактори върху формирането, състава и морфологията на покритията, получени при третиране на алуминий (Al – 99.5 %) и нисковъглеродни стоманени повърхности в разтвори, съдържащи амониеви и натриеви фосфати, MoO_4^{2-} - промотиращи йони, буфери, омекотители, неорганични активатори, както и ПАВ.

Използвани са гравиметричен и електрохимичен методи, оптична микроскопия, трансмисионна и сканираща микроскопия с EDX, XPS и атомно силова микроскопия за определяне влиянието на концентрацията (2.0÷11 об. %), pH (2-6), температурата (20-80°C) и скоростта на разбъркване (0-2000 об. min⁻¹) върху процеса на фосфатиране. Дебелината на фосфатните покрития върху цинкови повърхности нараства с увеличаване плътността на катодния ток, при еднакви други условия.

Съставът на фосфатните покрития включва фосфор, кислород, молибден и никел, и следователно, предположение за възможните химични съединения.

3). Корозия на различни материали

(Работи: Показател 4 – № 1, 3; Показател 7 – № 4, 6, 8; Показател 8 – № 12)

Изследвано е влиянието на студената пластична деформация (0÷80 %) върху главните механични характеристики, микроструктурата и остатъчните напрежения на нисколегирана (Cr~2 %) въглеродна стомана. Резултатите показаха, че с увеличаване степента на деформация се наблюдава значително нарастване на якостта на опън, границата на провлачане и твърдостта на изследваната стомана. Относителното удължение се понижава с около един порядък. Корозионното поведение на пластично деформираната стомана е изследвано в моделни разтвори на сярна киселина. Установено е, че най-високата скорост на корозия кореспондира на 40-50 % – на деформационна област.

Проведено е сравнително изследване на корозионното поведение на два типа стомани, предназначени като конструкционни материали за минната индустрия. Тествани са образци от широко използваната въглеродна стомана ст. 25 и ново разработената нисколегирана стомана КР-355 (0.96 % Cr, 0.36 % Cu). Изпитванията са проведени в моделни среди, съдържащи главните агресивни компоненти във минните води. Установено е, че стомана КР-355 притежава по-висока механична якост и по-висока корозионна устойчивост във всички тествани среди.

Изследвано е отношението между състава на корозионните продукти и податливостта на нисковъглеродна стомана (0.17% C) към корозионно напукване в амониевонитратни разтвори при различни потенциали. Чувствителността към корозионно напукване на стоманата в потенциалния интервал (-0.5 V – 1.5 V, SCE), е определяна с помощта на метода на постоянна ниска скорост на деформация. Съставът на филма от корозионни продукти е дефиниран посредством Мъосбаурева спектроскопия. Показано е, че в областта с най-висока чувствителност към корозионно напукване (0.0 V – 0.8 V, SCE) съставът на филма се състои, главно от FeOOH, както и от някакво количество γ -Fe₂O₃. При потенциали, извън посочената област, където устойчивостта на стоманата към корозионно напукване нараства значително, оксиди с шпинелна структура Fe₃O₄ и γ -Fe₂O₃ се съдържат във филма.

Корозионното поведение на нисковъглеродна стомана (0.17 % C) във водни разтвори на течен тор при различни концентрации (0.2, 0.4, 0.6 1.0 % vol. and concentrate) и температура (20, 40, 60°C) е изследвано с помощта на гравиметричен и електрохимичен методи. Стоманата може да бъде препоръчана като добър и сравнително евтин конструкционен материал за изработване на инсталации, оборудване, резервоари и други съоръжения, използвани за работа с този течен тор.

Корозията на имплантите е включена в темата за биосъвместимост, защото тя е определящ фактор по отношение освобождаването на метални йони в тялото и евентуалното разрушаване на металния имплант. Проведено е сравнително изследване на две аустенитни неръждаеми стомани (Cr18Ni9 и Cr18Mn12N) в две моделни изкуствени среди (слюнка). Характерът на корозионната атака и състава на корозионните продукти са определени с помощта на SEM и EDX анализи. Доказано е, че стомана Cr18Mn12N проявява по-висока корозионна устойчивост в изследваните среди.

Хибридни наноструктурирани sol-gel покрития, синтезирани при стайна температура, използвайки vinyltrimethoxysilane (VTMS) като силиконов прекурсор и methylmethacrylate (MMA) или hydroxyethylmethacrylate (HEMA) като органични материали, в различни пропорции. Покритията са отложени върху стоманена основа и термично третирани при 25 and 200°C. Съставът и структурата на покритията са характеризирани посредством FTIRS, XRD, BET-анализи, EDS, SEM и AFM. Корозионната устойчивост на покритията е изследвана с електрохимична потенциодинамична техника в моделна 0.5 M Na₂SO₄ корозионна среда. Показано е, че покритието влияе на двете парциални корозионни реакции, с по-голям ефект върху анодното разтваряне.

4). Синтез на интерметални наночастици

(Работи: Показател 4 – № 4, 5, 6, 9, 10; Показател 8 – № 13, 14, 15)

Интерметални (Co-Sn, Ni-Sn, Co-Ni) наноразмерни частици са синтезирани чрез химична редукция с NaBH₄ във водни разтвори на хлоридни соли на Co, Ni и Sn (CoCl₂.6H₂O, NiCl₂.6H₂O и SnCl₂.2H₂O) при стайна температура. Също така са получени *in situ* нанокомпозитни материали чрез същия метод за синтез на наночастиците, но прилагайки “template” техника с използване на въглероден носител (подложка). Съотношението на металните компоненти е избрано според фазовите диаграми на съответните бинарни (Co-Sn, Ni-Sn, Co-Ni) системи: Co: Sn = 35: 65, Ni: Sn = 45: 55, Co : Ni = 50: 50. Като носител се използва графит и въглерод на прах. За да се избегне агрегиране на наночастиците, към реакционните разтвори се добавя бета-циклодекстрин. Независимо от елементарния състав, наноразмерните частици се характеризират със сравнително висока специфична повърхностна площ (SSA). Ni-Sn наночастиците се

характеризират с най-голяма SSA ($80 \text{ m}^2/\text{g}$), докато Co-Sn частиците имат най-малка SSA ($69 \text{ m}^2/\text{g}$).

Морфологията, специфичната повърхност, елементният и фазовият състав на синтезираните интерметални наночастици и техните въглеродни нанокомпозити са изследвани с помощта на сканираща електронна микроскопия (SEM), BET, енергийно-дисперсивна спектроскопия (EDS) и рентгенова дифракция (XRD) съответно. Разпределението на елементите по повърхността (повърхностният състав) и в обема на получените нанопрахове (синтезираните интерметални наночастици и техните нанокомпозити с въглеродна матрица) е изучено с изследователските методи EDS и XPS. Снети са и карти за разпространение на всеки елемент. Пригответените нанопрахове (Co-Sn, Ni-Sn, Co-Ni) и техните въглеродно-базирани нанокомпозити са изследвани също с FTIR спектроскопия в средната IR област от 4000 до 400 cm^{-1} . Проведените с FTIR спектроскопия изследвания установяват атомно-молекулните групи, образувани в наночастиците Co-Ni и техните въглерод-съдържащи нанокомпозити.

Изследванията, проведени върху интерметалните наночастици, синтезирани с различни носители, показват, че морфологията, размерът и специфичната повърхност на частиците са подходящи за използване като катализатори, електродни материали в литиево-йонни батерии и като магнитни материали за биомедицински приложения.

5). Други работи

(Работи: Показател 4 – № 2, 7, 8)

Оптимизирани са методите на синтез и определени факторите, влияещи на електрохимичната стабилност, при получаването MnO_2 – шпинел, който е много привлекателен и перспективен като катоден материал за разнообразни приложения. Катодните материали, базирани на MnO_2 – шпинел, са с високо токоотдаване до 90%, скорости на разряд и до 1000 цикли живот.

Легирани литиеви кобалтати $\text{LiCo}_{1-y}\text{M}_y\text{O}_2$ ($\text{M} = \text{Mn, Ni, } y = 0.1, 0.3, 0.5$) са пригответени чрез нискотемпературна твърдофазна реакция. Структурата на образците е характеризирана чрез XRD. Специфичната повърхностна площ е определена с метода В.Е.Т. Електрохимичните характеристики на съединенията са изучавани с циклична галваностатична клетка във високоволтова област между 3.0 и 4.8 V спрямо Li/Li^+ електрод. Показано е, че вида и количеството на легиращия елемент влияе силно на структурата, електрохимията и продължителността на цикличните характеристики на изследваните материали. $\text{LiCo}_{0.9}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ показва най-добри резултати, в сравнение към всички други съединения.

Електрохимичното получаване на Zr, Ce и Y оксиди от алкохолни разтвори са изследвани и характеризирани чрез SEM и XPS. Възможността от използването на оксидни системи като катода при процеса на получаване на хипохлорит, е изучавано чрез волуметрично определяне на използваемостта на тока по отношение на водородната

реакция в NaClO 6.8 g dm^{-3} . Установено е, че стоманения катод с покритие от $1\text{-}2 \text{ }\mu\text{m}$ $\text{ZrO}_2\text{-CeO}_2\text{-Ce}_2\text{O}_3$, дава възможност за значително подобряване на процеса на получаване на хипохлорит, ш сравнение с катод само от стомана.

Забележка: Номерирането на работите са в съответствие с Приложения ба и бг.