



БЪЛГАРСКА АКАДЕМИЯ НА НАУКИТЕ

ИНСТИТУТ ПО ФИЗИКОХИМИЯ
„АКАД. РОСТИСЛАВ КАИШЕВ”



Михаела Георгиева Георгиева

*Безтоково отлагане на медни композитни
покрития върху полимерни подложки*

АВТОРЕФЕРАТ

на дисертация за присъждане

на образователната и научна степен „ДОКТОР”

Направление: 4.2. Химически науки

Електрохимия (вкл. химични източници на ток)

Научен ръководител: доц. д-р Мария Петрова

Председател на НЖ: проф. дхн Иван Кръстев

Рецензенти: проф. дхн Иван Кръстев

проф. дхн Райчо Райчев

Членове на НЖ: проф. дхн Асен Гиргинов

доц. д-р Людмил Фачиков

доц. д-р Мария Петрова

София, 2015

1. Въведение

Химичното отлагане на метали е метод, въведен от А. Brenner и G.E. Riddell през 1946 г. [1-2] и се основава на автокаталитична редукция на метални йони до метал върху каталитично активна повърхност, под въздействието на редуциращ агент, добавен в работния разтвор (електролит) [3].

Този метод има широко практическо приложение в съвременните технологии при производството на: нови материали за електрониката, енергетиката, фината механика, оптиката; устойчиви на износване и корозия материали; печатни платки с метализирани отвори и др.

Химичното помедяване осигурява отлагане на медно покритие с равномерна дебелина, както на повърхността на детайла, така и в отворите. Химично отложената мед притежава добра електропроводимост и голяма еластичност. Недостатък на този метод е слабата адхезия на металния слой към основата и трудното получаване на качествено покритие с голяма дебелина.

През последните години наред с химичното отлагане на медни покрития върху метални подложки, особено развитие този метод е получил и върху полимерни /текстилни/ подложки. Обект на интензивни изследвания е и получаването на композитни материали, които обединяват свойствата на металите от една страна и на неметалите от друга. Композити на основата на аморфни, структурирани, микро- и нановлакнести материали, с включени в тях високотвърди дисперсни частици намират все по-голямо приложение в практиката.

От прегледа на литературата се вижда, че композитните покрития на основата на матрица от т.нар. "меки метали" (*Cu*, *Zn* и *Cd*) са малко изследвани. Същевременно, медните композитни покрития, особено съдържащи диамантен прах, могат да бъдат използвани за окончателна обработка на твърди материали (скални материали, корунд, твърди сплави и др.), тъй като в меката и еластична медна матрица, в процеса на работа на инструмента, дребните частици от обработвания материал се включват и по този начин не нанасят неговата повърхност [4-7].

Понастоящем, на основата на изследвания са разработени и реализирани в практиката високоефективни и екологични технологии за получаване на нови типове композитни системи с подобрени функционални свойства осигуряващи отлична адхезия и желани свойства. Това допринася за разширяването сферите на приложение на изделията.

Подобни изследвания у нас са били развивани съвсем ограничено и то върху твърди метални подложки.

Казаното до тук ни мотивира да поставим като **цел** на настоящия дисертационен труд провеждането на научни изследвания, свързани с разработването и оптимизирането на състави на електролити и режими на работа за химично и електрохимично включване на микрочастици в медна матрици, отлагани върху гъвкави полимерни подложки.

Във връзка с изпълнението на тази цел бяха поставени следните **задачи**:

I. Получаване на медни покрития върху полимерни подложки:

- Установяване на подходящи състави и режими за предварителна обработка (активирание) и химично помедяване на полимерни подложки
- Подбор на подходящи полимерни подложки
- Определяне влиянието на параметрите на електролита върху скоростта на отлагане с помощта на статистическо моделиране
- Структурно охарактеризиране на химично отложените медни покрития

II. Получаване на абразивни материали върху гъвкави полимерни подложки:

- химични композитни “*Cu-D*”, “*Cu-BN*” и “*Cu-SiC*” покрития
- електрохимични композитни “*Cu-D*” покрития

III. Провеждане на трибологични изследвания на получените композитни покрития

III. Експериментална част

1. Видове подложки

Най-общо полимерните подложки, които са изследвани в дисертационния труд могат да се разделят на две големи групи:

- Гъвкави полимерни подложки - тъкан и нетъкан (РЕТ) текстил от полиетилен терефталат; текстил на основата на поливинилхлорид (PVIACID); базалтова тъкан и епоксиден стъклотекстолит.
- Твърди полимерни подложки – акрилнитрилбутадиенстиролов съполимер (ABS).

2. Технологична схема на предварителната обработка на подложките

В зависимост от вида на полимерната подложка необходимо беше тя да премине през следните основни операции, показани на фиг. 2.



Фиг. 2: Технологична схема за обработка на подложките

3. Видове електролити и условия на химично помедяване

Изследванията за химичното отлагане на медни покрития върху полимерни подложки беше извършено с три вида медни електролити, на които съставите и работните условия са показани в табл. 3.

Таблица 3: Състав и условия на работа на електролити за химично помедяване

	Тартаратен електролит (CuSO ₄)	Трилонатен електролит I (CuSO ₄)	Трилонатен електролит II (CuCl ₂)
CuSO ₄ ·5H ₂ O, g/l	10.0	10.0	-
CuCl ₂ ·6H ₂ O, g/l	-	-	5.4
HCHO (37 % p-p), ml/l	23.0	10.0	10.0
K-Na-Tartrate, g/l	70.0	-	-
Na ₂ -EDTA, g/l	-	40.0	35.0
NaOH	Корекция на pH		
pH	12.5 ÷ 12.8	12.8 ÷ 13.0	12.8 ÷ 13.0
Температура, °C	30 ÷ 35	40 ÷ 45	40 ÷ 45

4. Метализиране на дисперсни микрочастици

С цел получаването на композитни покрития с дисперсни частици с големи размери беше необходимо тяхното предварително метализиране, извършвано по следната технологична схема:

- ◆ Обработване в разтвор на 0.01 g/l натриев лаурилсулфонат (NaLS);
- ◆ Преактивиране в 3M HCl;
- ◆ Активиране в колоиден активатор (концентрат А-75-12);
- ◆ Акселериране в алкален разтвор (X-75-4 Accelerator);
- ◆ Химично помедяване в трилонатен електролит I (CuSO₄), T = 45 °C и τ = 30 min;
- ◆ Омокряне в разтвор на 0.01 g/l NaLS.

Така подготвените дисперсни частици бяха добавяни към основния електролит за химично помедяване.

5. Състав на електролита и режим за електрохимично помедяване

Електрохимичното отлагане на композитните покрития беше извършвано върху гъвкава подложка от PET с размери 20x20x0.5 mm, която предварително беше опроводена чрез химично помедяване (τ = 60 min). Съставът на електролита и режимът на работа, с които бяха проведени изследванията са показани в табл. 4 [120].

Таблица 4: Състав на електролита и режим за електрохимично помедяване

Сярно кисел електролит	
CuSO ₄ ·5H ₂ O, g/l	80.0
H ₂ SO ₄ , g/l	180.0
NaCl, g/l	0.09
DES, g/l	0.012
NaDTBPSA, g/l	0.008
PEO, g/l	0.010
pH	0.33
Температура, °C	25 +/- 1
Аноди	Cu + 0.006 %P
Катодна плътност на тока, A/dm ²	2 ÷ 4
Анодна плътност на тока, A/dm ²	1 ÷ 2

6. Методи и апаратура

◆ Масата на отложените химични покрития беше определена с помощта на *гравиметричен метод* по формулата:

$$\Delta m = M - M_0, [\text{g}] \quad (17)$$

където: Δm - масата на отложеното дисперсно покритие, [g], M_0 и M – съответно масата на образеца преди и след отлагане на покритието, [g].

При гъвкавите полимерни подложки беше въведено понятието „условна“, изчислена“ дебелина на покритието (δ , μm), поради факта, че те не са с дефинирана повърхност. Тя се определяше по формулата:

$$\delta = \frac{\Delta m \cdot 10^4}{\rho \cdot S}, [\mu\text{m}] \quad (18)$$

където: ρ – относително тегло на медта, [g/cm³]; S – площ на образците, [cm²]; Δm – масата на отложеното дисперсно покритие изчислена с уравнение 17, [g].

◆ За по-точно определяне на дебелината на медните покрития върху ABS подложката беше използван апарат за *рентгенов флуоресцентен анализ* (XRF) FISHERSCOPE® X-RAY XDVM.

◆ Морфологията и структурата на отложеното покритие, както и разпределението на частиците на дисперсоида върху неговата повърхност е изследвано с помощта на *сканираща електронна микроскопия* (SEM) (апаратура JSM 6390, JEOL, Japan). Средният брой съотложени дисперсни частици на квадратен сантиметър (N/cm²) беше определян въз основа на броя на частиците в композитното покритие от SEM снимки (броенето беше извършено в три произволно избрани зони при увеличение x200). С *енергийно дисперсионен спектрален анализ* (EDS /INCA) беше определян химичният елементарен състав на композитните покрития.

◆ За определяне на фазовия състав, параметрите на елементарната клетка, средния размер на кристалитите и напреженията в образците бяха използвани данни, получени с автоматичен *прахов дифрактометър* (XRD) Philips PW 1050, снабден с вторичен монохроматор, работещ с Cu K_α лъчение.

◆ С цел оценяването на адхезията на медните покрития беше използван *стандартен тест на адхезивна лепенка* [Type-Test-Method ASTM D 3359-83].

◆ Микротвърдостта на медните химични покрития върху ABS беше измерена *по метода на Викерс* с твърдомер Durimet II, на фирмата „Ernest Leitz GmbH”, Wetzlar, Germany.

◆ Влиянието на факторите върху процеса на химично отлагане на медни покрития върху полимерни подложки беше определено чрез провеждане на *пълнен факторен експеримент* (ПФЕ).

◆ Трибологичните изпитания бяха проведени с конструирано и изработено в ИФХ подходящо за целта устройство (Глава IV, т. 5, стр. 28).

7. Подбор на дисперсни микрочастици

За получаването на композитни медни покрития върху гъвкави подложки с определени практически приложения, бяха изследвани следните видове дисперсоиди:

- ❖ Диамант (D) с размери $3/5 \mu\text{m} \div 180/212 \mu\text{m}$.
- ❖ Борен нитрид (BN) в две модификации: алфа BN (hBN) с размер $1/5 \mu\text{m}$ и кубичен BN (cBN) с размери $50/63 \mu\text{m} \div 100/125 \mu\text{m}$.
- ❖ Силициев карбид (SiC) с размери $5/7 \mu\text{m} \div 100/125 \mu\text{m}$.

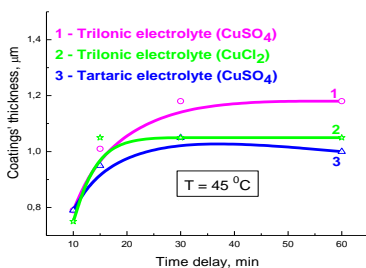
***Резултатите, показани в дисертацията са усреднени стойности от няколко измервания. Грешките са в рамките на символите.**

IV. Резултати и дискусия

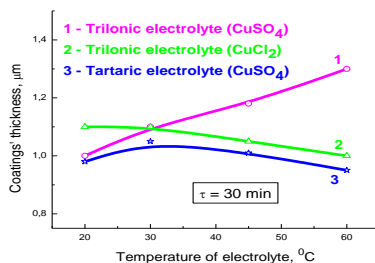
1. Получаване на химични медни покрития

Целта на проведените изследвания беше да се намери подходящ електролит (табл. 3) за получаване на медни композитни покрития върху гъвкава подложка. За по-голяма коректност и точност на резултатите беше избрано да се работи с подложка от ABS, която е най-близка по природа до PET подложката.

1.1. Избор на базов електролит за химично помедяване



Фиг. 5: Зависимост на дебелината на медно покритие от времето на отлагане и вида на електролита

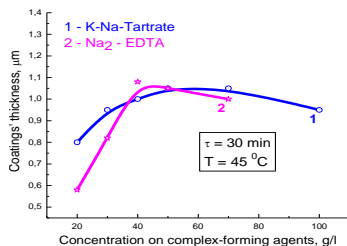


Фиг. 6: Зависимост на дебелината на медно покритие от температурата и вида на електролита

Резултатите от проведените изследвания (фиг. 5) показват, че при трилонатния електролит на основа $CuSO_4$ (крива 1) дебелината на медното покритие е най-голяма в сравнение с тази на трилонатния електролит с $CuCl_2$ (крива 2) и тартаратния електролит (крива 3).

Данните от проведените изследвания за влиянието на температурата на електролита върху дебелината на отложеното медно покритие (фиг. 6) показват, че при трилонатния електролит на основата на $CuSO_4$ (крива 1) се наблюдава пропорционално нарастване на скоростта на отлагане с повишаване на температурата в сравнение с останалите два електролита. За оптимална температура беше приета $T = 45\text{ }^\circ\text{C}$, защото при по-високите температури въпреки нарастващата дебелина на покритието се получаваха прахообразни покрития.

Проведени бяха изследвания за влиянието на концентрацията и вида на комплексообразувателя при наличие на $CuSO_4$ като основна сол в електролита.



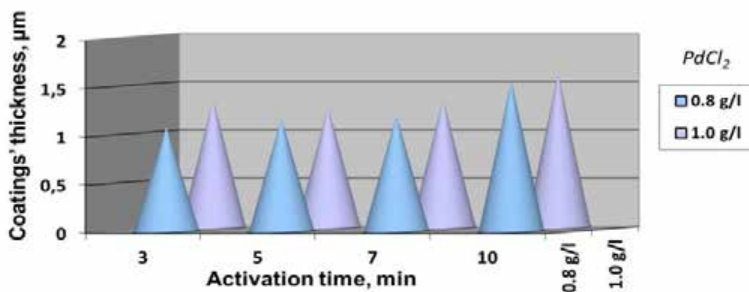
Фиг. 7: Зависимост на дебелината на медно покритие от концентрацията на комплексообразувателя в електролита

От данните на фиг. 7 се забелязва, че дебелините на медните покрития при двата комплексообразувателя в границите 40.0 g/l ÷ 70.0 g/l не се различават съществено. Електролитът с лиганд Na_2-EDTA се характеризира с отсъствие на пасивация на полученото покритие в сравнение с тартаратния електролит (фиг. 5 и 6) [13, 15, 37]. По литературни данни комплексът на Cu с $EDTA$ -йони е с по-малка константа на неустойчивост ($K = 1,6 \cdot 10^{-19}$), но е по-устойчив в сравнение с този на $Tartrate$ -йони ($K = 1,4 \cdot 10^{-10}$) [133-135].

1.2. Предварителна обработка на подложката. Оптимизиране на разтвора за активиране

На фиг. 8 са показани резултатите получени за влиянието на концентрацията на $PdCl_2$ и времето на активиране върху дебелината на медното покритие.

От хистограмата се вижда, че повишаването на концентрацията на $PdCl_2$ в разтвора води до нарастване на дебелината на медното покритие, което е в резултат на по-голямото количество сорбиран паладий върху полимерната повърхност. Това води до увеличаване броят на каталитично активните центрове върху които започва отлагането на медни ядра със сферична форма водещи до образуването на агрегати. Автокаталитичният редукционен процес обуславя нарастването им. Когато те станат енергетично нестабилни настъпва рекристализация, при което те се трансформират в по-големи монокристали. Образуват се вериги, между които се разполагат и кристали с по-малки размери. По този начин медния филм има хетерогенна структура [13-17, 65].



Фиг. 8: Зависимост на дебелината на медно покритие от времето на активиране и концентрацията на $PdCl_2$ ($T_{активатора} = 20^{\circ}C$)

Разликата в дебелината на медното покритие при двете концентрации на $PdCl_2$ не е особено голяма, поради което от икономическа гледна точка всички по-нататъшни изследвания бяха проведени с активиращ разтвор с 0.8 g/l $PdCl_2$ при време на активиране 5 min.

1.3. Оптимизиране съставът на трилонатен електролит за химично помедяване

От проведените изследвания, бяха определени следните оптимални концентрации на компонентите на трилонатния електролит (на основата на $CuSO_4$):

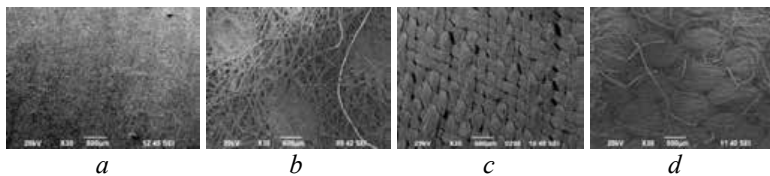
- ❖ Основна сол ($CuSO_4 \cdot 5H_2O$) - 10.0 g/l;
- ❖ Редуктор ($HCHO$) - 10.0 ml/l;
- ❖ Стабилизатор (стабилизатор 2 – продукт на ТУ-София) - 2.0 mg/l;
- ❖ Повърхностно активно вещество (натриев лаурилсулфонат – NaLS) - 0.01 ÷ 0.1 mg/l.

1.3.4. Подбор на подходящи полимерни подложки

Изследвани бяха следните видове подложки (Глава III, т. 1 от дисертационния труд): тъкан и нетъкан (PET) текстил от полиетилен терефталат, базалтова тъкан, стъклотекстолит, ABS и текстил на основата на поливинилхлорид “Piviacid”. Оказа се, че базалтът и стъклотекстолитът не са подходящи за поставените цели. Резултатите за останалите видове подложки (табл. 10 и фиг. 12) показват, че най-подходящ за получаване на композитни покрития е нетъканият текстил (PET), с който бяха проведени всички по-нататъшни изследвания в дисертационния труд.

Таблица 10: Зависимост на масата, респ. условната дебелина на медно покритие от вида на полимерната подложка ($T = 45^{\circ}\text{C}$ и $\tau = 60 \text{ min}$)

	ABS	Нетъкан текстил (PET)	Тъкан текстил	Piviacid текстил
$\Delta m, \text{g}$	0.0126	0.0653	0.0566	0.0629
$\delta, \mu\text{m}$	2.38	8.34	7.93	8.10



Фиг. 12: SEM изображения на повърхността на медно покритие върху: a) ABS; b) PET; c) тъкан текстил; d) “Piviacid” текстил ($T = 45^{\circ}\text{C}$ и $\tau = 60 \text{ min}$)

получени при Изследванията за скоростта на отлагане на медно покритие в зависимост от времето на отлагане (табл. 11) показаха, че до около 60-та минута количеството отделена мед нараства пропорционално с времето на отлагане, след което скоростта се понижава.

Таблица 11: Зависимост на масата, респ. условната дебелина на медното покритие върху PET подложка от времето на отлагане ($T = 45^{\circ}\text{C}$)

τ, min	10	30	60	300
$\Delta m, \text{g}$	0.0119	0.0255	0.0653	0.1026
$\delta, \mu\text{m}$	1.52	3.26	8.34	13.10

Този ефект може да бъде свързан с възможното протичане на реакцията на Каницаро (Глава II, уравнение 7, стр. 19 от дисертационния труд), при която вследствие взаимодействието на формалдехида с натриевата основа ефективната му концентрация в работния разтвор се понижава.

За да може да се удължи времето на работа на електролита беше необходимо провеждането на анализ за следене на изразходваното количество на NaOH и HCHO [121]. С помощта на методиката от стр. 47, от дисертационния труд беше установено, че работните разтвори трябва да се освежават на всеки 30 минути с 0.44 ml/l формалдехид и 0.4 g/l NaOH .

1.4. Определяне влиянието на параметрите на електролита върху скоростта на отлагане с помощта на статистическо моделиране

Чрез провеждането на пълен факторен експеримент (ПФЕ) е изследвано влиянието на концентрациите на основната сол, комплексообразователя, редуктора и времето на отлагане върху скоростта на химично получаване на медни покрития от трилонатен електролит, както и взаимодействието между отделните променливи. Получени бяха няколко математически модела, от които един е адекватен регресионен модел, за който бяха построени съответните повърхнини на отклика при следните независими променливи:

Factor_A – Концентрация на меден сулфат, g/l

Factor_B – Концентрация на формалдехида, ml/l

Factor_C – Време на отлагане, min

Контролният изходен параметър на процеса беше:

\bar{Y} (Var_1) – Дебелина на медното покритие, μm

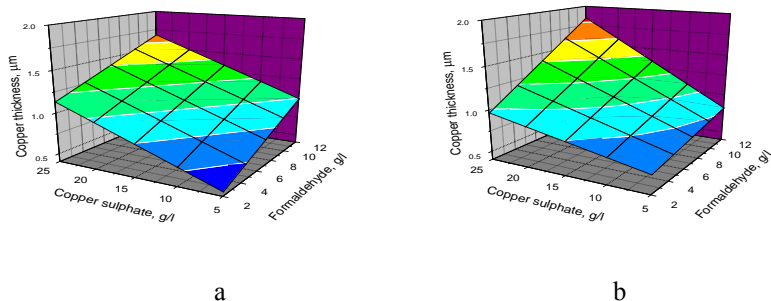
Регресионното уравнение за скоростта на отлагане приема следния вид:

$$\bar{Y} = 0.776 + 0.342 x_1 + 0.271 x_2 + 0.291 x_3 \quad (26)$$

Фиг. 17a представлява 3D зависимост на дебелината (\bar{Y}) като функция от изменението на концентрацията на медния сулфат (\tilde{x}_1) и на формалдехида (\tilde{x}_2) при фиксирано горно ниво на времето на отлагане $\tilde{x}_3 = 30 \text{ min}$. Тази графична зависимост на адекватния регресионен модел представлява равнина в пространството поради отсъствие на взаимодействия x_1x_2 ; x_1x_3 ; x_2x_3 ; $x_1x_2x_3$ (поради незначимост на регресионните коефициенти $b_{12} = +0.168$; $b_{13} = +0.069$; $b_{23} = +0.068$; $b_{123} = +0.011$) в регресионния модел.

На фиг. 17b е представена 3D зависимост на дебелината (\bar{Y}^* , табл. 14 от дисертационния труд) като функция от изменението на концентрацията на медния сулфат (\tilde{x}_1) и на формалдехида (\tilde{x}_2) при фиксирано горно ниво на времето на отлагане $\tilde{x}_3 = 30 \text{ min}$, като е включено и влиянието на най-силното взаимодействие x_1x_2 , при което уравнение 26 придобива следния вид:

$$\bar{Y}^* = 0.776 + 0.342 x_1 + 0.271 x_2 + 0.291 x_3 + 0.168 x_1x_2 \quad (27)$$



Фиг. 17: а) 3D-Равнина и б) 3D-Повърхнина

Поради присъствието на това двойното взаимодействие (уравнение 27), графичната зависимост представлява повърхнина в пространството.

1.5. Охарактеризиране на морфологията и структурните характеристики на химично получени медни покрития от трилонатен електролит

Структурното охарактеризиране на химично отложени медни слоеве и съпоставянето им с данните за електрохимично отложени, би дало възможност за обяснение на установените разлики в техните физико-механични характеристики, респ. за по-прецизното дефиниране на областите на тяхното приложение.

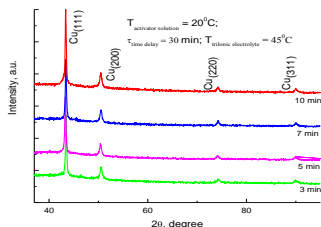
1.5.1. Рентгено-структурни изследвания

За проявяване на връзката между условия на отлагане и структурните характеристики на получените слоеве, беше използван метод с пълно профилно напасване (full-profile fitting). Дифрактограмите на образците бяха записани в подходящ режим за определяне на параметрите на елементарната клетка, средния размер на кристалитите и напреженията при всяка промяна на състава на електролита и режима на отлагане.

Изследвано беше влиянието на: времето на активиране на подложката в колоиден активатор; концентрацията на Cu^{2+} йони; концентрацията на редуктора ($HCHO$) и температурата на електролита върху скоростта на отлагане.

На фиг. 18 са представени дифрактограмите на отложени медни слоеве при различни времена на активиране въз основа на които в табл. 16 са

изчислени: параметър на решетката (a), [\AA]; размер на кристалитите (D), [nm] и вътрешни/микро-напрежения (Δv , rms) изразени в проценти относителна деформация, [%].



Фиг. 18: XRD-картина при различно време на активиране на PET подложка

Таблица 16: Зависимост на (a), (D), (Av. rms) и (δ) на медното покритие от времето на активиране в колоиден активатор, концентрацията на Cu²⁺ йони и HCHO в електролита, и температурата на електролита

	Lattice parameter (a), Å	Crystallite size (D), nm	Av. rms Strain, +/-0.003	δ, μm
Време на активиране, min (първа колона)				
3	3.618(1)	35.28	0.062	1.29
5	3.615(1)	33.28	0.048	1.18
7	3.6165(8)	36.74	0.064	1.21
10	3.6147(7)	60.19	0.088	1.57
Концентрация на CuSO₄·5H₂O, g/l (първа колона)				
1	3.605(3)	10.63	0.000	0.14
10	3.615(1)	33.28	0.048	1.18
30	3.6139(8)	34.54	0.083	1.85
50	3.6125(6)	42.16	0.122	4.72
Концентрация на HCHO, ml/l (първа колона)				
1	3.613735	10.84	0.000	0.22
10	3.615(1)	33.28	0.048	1.18
30	3.6161(6)	59.85	0.088	2.05
50	3.6144(9)	32.15	0.142	2.42
Температура на електролита, °C (първа колона)				
20	3.614(1)	29.83	0.129	1.88
30	3.6129(7)	42.05	0.115	2.25
45	3.615(1)	33.28	0.048	1.18
60	3.6158(3)	64.56	0.067	3.54
80	3.6172(3)	56.00	0.050	4.89

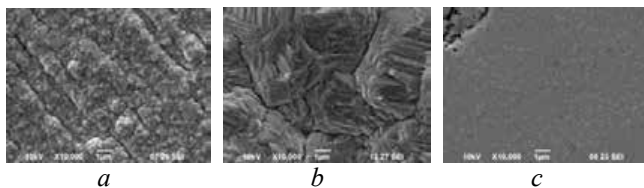
Аналогични дифрактограми са направени и за влиянието на останалите компоненти/параметри върху скоростта на отлагане (Глава IV, т. 1.5.1. на дисертационния труд). Наблюдава се постепенно увеличаване на интензитета на пиковете и стесняване на профила им с повишаване дебелината на покритието. След изчислителната обработка на дифрактограмите, резултатите показаха, че с увеличаване на времето на активиране, параметрите на елементарната клетка започват да се

доближават до равновесните параметри за Cu ($a = 3.515$ [Å] [Entry # 00-085-1326]), а размерът на кристалитите нараства практически двукратно за изучения времеви интервал на активиране. Повишават се, макар и незначително, и вътрешните напрежения (Av. rms).

От данните на фиг. 18 и табл. 16 се вижда, че дифракционната картина е чиста, няма включвания на компоненти от електролита, удостоверяваща еднозначно качеството на получените слоеве.

1.5.2. Електронно-микроскопски изследвания

На фиг. 22а е представено SEM изображение на типичната повърхностна морфология и структура на химично отложено медно покритие от възприет от нас като оптимален трилонатен електролит ($CuSO_4$), при $pH = 12.8 \div 13.0$, $T = 45$ °C и $\tau = 30$ min.



Фиг. 22: SEM изображения на повърхността на: а) химично медно покритие; б) електрохимично матово медно покритие; в) електрохимично блестящо медно покритие

От нея се вижда, че медното покритие е изградено от пирамидални кристалити с размери $\sim 0.1 - 0.5$ μm , които формират агломерати с няколкократно по-големи размери. Те са разположени равномерно върху повърхността на субстрата. Ясно очертани са линиите, по които се е движел отделящият се при редукцията на медните йони водород. Получаващата се структура е силно развита и грапава, което е добра предпоставка за съотлагане/включване в нея на дисперсоиди, които биха обусловили получаването на композитен материал с желани свойства.

На фиг. 22b и 22c са показани съответно SEM изображения на повърхността на електрохимично матово и блестящо медно покритие. От тях се вижда, че електроотложеното матово покритие е изградено от пирамидални агломерати, израсли по винтово-дислокационния механизъм, чиито размери ($3 - 10$ μm) са значително по-големи от тези на химично отложените медни покрития. Докато блестящите медни покрития са изключително финодисперсни и повърхностната им морфология се характеризира с размери $0.01 - 0.1$ μm на частиците [136, 138].

1.5.4. Микротвърдост

Измерените стойности за микротвърдостта (HV [kg/mm^2]) на трите вида медни слоеве кореспондират с установените данни от текстурния анализ, което е в съответствие с правилото на Petch and Hall [156-157] за зависимост в изменението на HV, а именно:

- за химично отложените слоеве – $\text{HV} = 135 \text{ kg/mm}^2$,
- за електрохимичните матови слоеве – $\text{HV} = 116 \text{ kg/mm}^2$,
- за електрохимичните блестящи слоеве – $\text{HV} = 225 \text{ kg/mm}^2$.

1.6. Изводи към “Получаване на химични медни покрития”

(1) Разработен и оптимизиран беше състав на разтвор (0.8 g/l PdCl_2) и режим на работа ($\tau = 5 \text{ min}$ и $T = 20 \text{ }^\circ\text{C}$) за активиране на полимерни подложки.

(2) Определени бяха съставът и условията за получаване на оптимална дебелина на медно покритие от трилонатен електролит: $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O} - 10.0 \text{ g/l}$; HCHO (37%) – 10.0 ml/l и $T = 45 \text{ }^\circ\text{C}$.

(3) Стабилността на трилонатния електролит беше оптимизирана чрез добавяне на *стабилизатор 2* (2.0 mg/l) и *NaLS* (като повърхностно активно вещество).

(4) Предложен беше адекватен математичен модел, описващ зависимостта на дебелината на медното покритие като функция от изменението на концентрацията на медния сулфат, на формалдехида и времето на отлагане. Моделът позволява:

- контрол, управление и прогнозиране на дебелината на химичното медно покритие (\bar{Y}) при дефинирани стойности на входящите параметри (x_i).
- оптимизиране на дебелината на медното покритие (\bar{Y}) чрез движение по градиента (по метода на Бокс-Уилсън) към максимални стойности на \bar{Y} .

(5) Проведените рентгеноструктурни и електронно-микроскопски изследвания показаха, че **химично отложените медни слоеве** се различават съществено от **електрохимично отложените матови и блестящи слоеве**:

- за химичните слоеве размерът на елементарните градивни блокчета е от порядъка на 33 nm и агломератите са с размери $0.1-0.5 \text{ }\mu\text{m}$
- за електрохимичните матови слоеве размерът на елементарните градивни блокчета е 148 nm и агломератите са с размери $3-10 \text{ }\mu\text{m}$

- за електрохимичните блестящи слоеве размерът на елементарните градивни блокчета е 22 nm и агломератите са с размери 0.01-0.1 μm .
- (6) Съществени разлики бяха намерени и по отношение на структурните параметри на трите вида медни покрития, както и в тяхната микротвърдост и текстура. Установено беше, че стойностите за микротвърдостта (HV) на медните слоеве се подреждат в следната последователност: $HV_{\text{matCu}} < HV_{\text{chemCu}} < HV_{\text{brightCu}}$. Този ред е обратен на реда на изменение на размера на кристалитите (D) и остатъчните вътрешни напрежения (σ) в трите типа покрития - $D_{\text{matCu}} > D_{\text{chemCu}} > D_{\text{brightCu}}$ и $\sigma_{\text{matCu}} > \sigma_{\text{chemCu}} \geq \sigma_{\text{brightCu}}$, което е в съответствие с правилото на Petch and Hall за зависимост в изменението на HV .
- (7) Изследвано беше отлагане на медна матрица от трилонатен електролит върху различни полимерни материали: полиетилен терефталат, базалтова тъкан и текстил на основата на поливинилхлорид. Най-добри резултати бяха получени при гъвкава подложка от нетъкан текстил на полиетилен терефталат (PET).

2. Получаване на химични композитни *мед-диамант* покрития

2.1. Получаване на композитни *мед-диамант* покрития върху три вида гъвкави подложки

При изследване възможността за съотлагане на диамантени частици (D) под формата на дисперсоиди в медна матрица, бяха използвани няколко вида гъвкави подложки.

Накратко, беше установено, че съотношението между изменението на масата (Δm , g), респ. условна дебелина (δ , μm) на покритието и брой регистрирани частици (N/cm^2) е оптимално при нетъкания текстил (PET), поради което всички по-нататъшни изследвания бяха провеждани с този вид подложка.

2.3. Влияние на хидродинамичния режим върху кинетиката на отлагане на композитното покритие и количеството на съотложените дисперсни частици

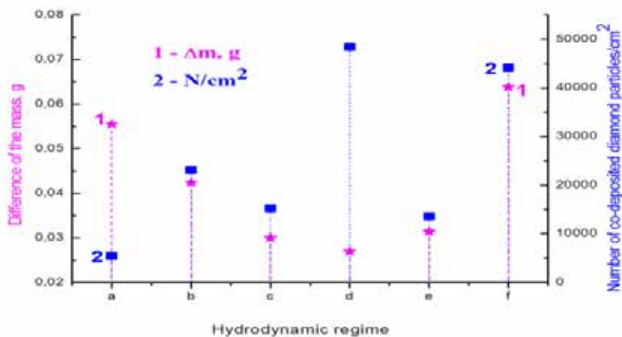
Изследвани бяха следните **режими** на отлагане, при които бяха варирани периодите на покой и въздушно разбъркване на електролита:

- “a” непрекъснато въздушно разбъркване;
- “b” 1 min въздушно разбъркване, 1 min покой;
- “c” 2 min въздушно разбъркване, 1 min покой;
- “d” 2 min въздушно разбъркване, 2 min покой;
- “e” 2 min въздушно разбъркване, 5 min покой;
- “f” 2 min въздушно разбъркване, 10 min покой.

На фиг. 28 са представени обобщените резултати, характеризиращи влиянието на хидродинамичния режим върху изменението на масата (Δm , g) на отложените медни покрития и броя съотложени диамантени частици (N/cm^2) (стр. 5).

От получените данни следва, че:

- най-голям брой съотложени диамантени частици са регистрирани при режимите “d” и “f”;
- най-голяма дебелина на медното покритие се наблюдава при режимите “a” и “f”;
- при режими на отлагане от “b” до “e” се наблюдава по-голямо съотлагане на диамантени частици в композитните покрития в сравнение с режим “a”, но дебелината на покритията е най-малка.

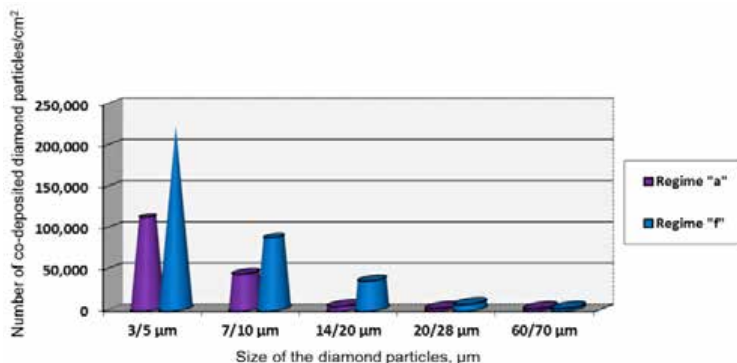


Фиг. 28: Зависимост на масата на медно композитно покритие и броя на регистрираните в покритието частици от режима ”разбъркване-покой” на електролита (5.0 g/l D 14/20 μ m, $T = 45$ °C и $\tau = 60$ min)

Представителна сравнителна извадка за броя на съотложените в покритието частици (от табл. 19 и 21 от дисертационния труд) е показана на фиг. 33, от където могат да се направят следните изводи:

- с увеличаване размера на диамантените частици в електролита съотложеният им брой в медната матрица се понижава;
- при режим “a”, броят на съотложените в медната матрица диамантени частици (за всички размери) е по-малък отколкото при режим “f”;
- при режим “f”, броят на включените диамантените частици с размер до 14/20 μ m е достатъчно голям, позволяващ получаването на медни композитни покрития, представляващи технологичен и технически интерес;

- проведените изследвания доказват, че броят на съотложените частици зависи пряко от съотношението на размерите на кристалитите, изграждащи металната матрица и тези на диамантените частици.



Фиг. 33: Зависимост на броя на съотложените в медното композитно покритие частици от размера на диамантените частици в работния електролит при режим "a" и режим "f" ($T = 45\text{ }^{\circ}\text{C}$ и $\tau = 60\text{ min}$)

Въз основа на тези резултати, всички по-нататъшни изследвания бяха проведени при режим "f" (2 min време на разбъркване, 10 min време на покой) и температура на електролита $45\text{ }^{\circ}\text{C}$.

2.4. Изследване влиянието на натриев лаурилсулфонат

Повърхностното напрежение на повечето електролити за химично метализиране, макар и сравнително ниско, не спомага за достатъчно доброто омокряне на по-голямата част от дисперсоидите. Поради тази причина те агломерират и не са разпределени хомогенно в целия обем на разтвора. Повърхностното напрежение между електролитния разтвор и дисперсните частици може да бъде намалено чрез добавяне на подходящи повърхностно активни вещества (ПАВ).

В светлината на представените резултати на фиг. 11 (стр. 61 от дисертационния труд) и на изследвания от редица автори [36, 42, 53, 57], беше проведен цикъл от експерименти за влиянието на натриевия лаурилсулфонат ($NaLS$) с различни размери диамантени частици.

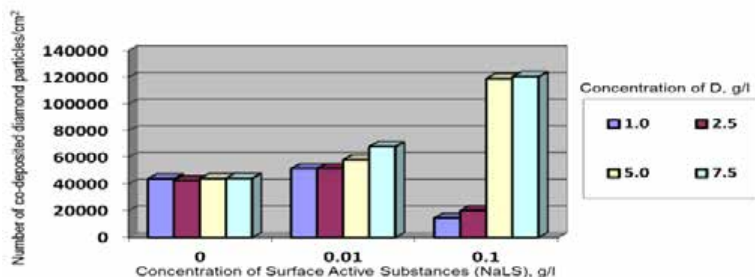
Табл. 23: Условия при които е изследвано влиянието на NaLS

	I ВАРИАНТ	II ВАРИАНТ	III ВАРИАНТ
в електролита	отсъствие на NaLS	добавен е 0.1 g/l NaLS	отсъствие на NaLS
диамантени частици	не са обработвани предварително с NaLS	не са обработвани предварително с NaLS	са обработвани предварително в продължение на 15 min в разтвори, съдържащи различни концентрации NaLS (0.01 g/l, 0.05 g/l, 0.1 g/l)

Накратко, съпоставянето на резултатите при трите вида обработки на частиците от табл. 23 показва, че предварителното третиране на диамантените частици в разтвор, съдържащ NaLS (*III вариант*), води до многократното повишаване на броя им както върху нишките, така и във вдлъбнатите зони на PET подложката.

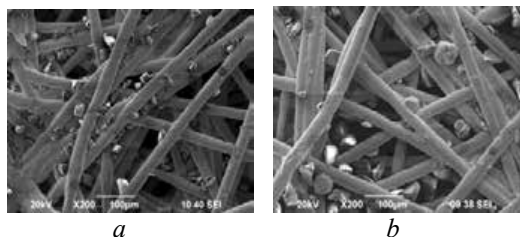
На получените композитни покрития при трите варианта бяха проведени изследвания за адхезията (Type-Test-Methode ASTM D 3359-83) от където се установи, че тези при *III вариант* имат най-добро сцепление с подложката и това послужи като основание по-нататъшните изследвания да бъдат провеждани съгласно тези условия.

Обобщена информация за влиянието на концентрациите на $D\ 14/20\ \mu\text{m}$ в електролита и на NaLS върху броя регистрирани в покритието частици е дадена на фиг. 35, от където може да се направи извода, че при високите концентрации на диамант (5.0 g/l - 7.5 g/l) ефективността на действието на NaLS е максимална при концентрация от 0.1 g/l.



Фиг. 35: Зависимост на броя регистрирани в медно композитно покритие частици от концентрациите на $D\ 14/20\ \mu\text{m}$ в електролита и на NaLS

Аналогични експерименти бяха проведени и с по-големи по размер диамантени частици ($D\ 20/28\ \mu\text{m}$ и $D\ 60/70\ \mu\text{m}$), при които обработването им с *NaLS* (*III вариант*) доведе до съществено повишаване на техния брой в покритието (фиг. 36), в сравнение със случаите при които те не бяха предварително обработвани с *NaLS*.



Фиг. 36: SEM изображения на повърхността на медно композитно покритие отложено върху PET с: а) $D\ 20/28\ \mu\text{m}$; б) $D\ 60/70\ \mu\text{m}$ ($0.01\ \text{g/l NaLS}$; режим “f”; $T = 45\ ^\circ\text{C}$ и $\tau = 300\ \text{min}$)

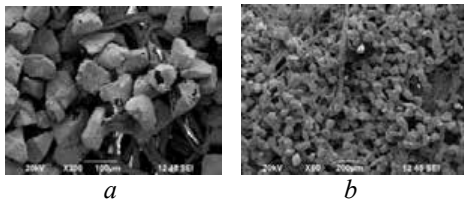
2.5. Получаване на композитни покрития с предварително метализирани диамантени частици

С цел получаването на медна матрица с големи размери диамантени частици (над $D\ 60/70\ \mu\text{m}$), бяха проведени изследвания при които частиците бяха предварително метализирани (Глава III, т. 4, стр. 4) и така добавени към разтвора за химично помедяване.

Таблица 27: Зависимост на масата, респ. условната дебелината на медно композитно покритие и броя на регистрираните в покритието частици от размера на предварително метализирани диамантени частици

	$D\ 60/70\ \mu\text{m}$	$D\ 100/125\ \mu\text{m}$
$\Delta m, \text{g}$	0.1972	0.1354
$(\delta, \mu\text{m})$	(25.18)	(17.29)
N/cm^2	118 980	30 000

От данните получени на табл. 27 и фиг. 37 се вижда, че въпреки големият размер на диамантените частици, количеството им в медното покритие значително нараства, в сравнение когато те не са предварително метализирани (табл. 26 от дисертационния труд и фиг. 36b).



Фиг. 37: SEM изображения на повърхността на: а) предварително метализиран D 60/70 μm ; б) медно композитно покритие с предварително метализиран D 60/70 μm (0.01 g/l NaLS; режим "f"; $T = 45\text{ }^\circ\text{C}$ и $\tau = 300\text{ min}$)

2.6. Изводи към "Получаване на химични композитни мед-диамант покрития"

(1) Изследвани бяха различни хидродинамични режими на отлагане и влиянието им върху дебелината и структурата на медната матрица, както и върху броя на съотлагашите се частици, като беше установен за оптимален - режим "f" (2 min разбъркване и 10 min покой).

(2) Получени бяха композитни мед-диамант покрития при следните оптимални условия:

- частици с размери до 7/10 μm е възможно да бъдат съотложени в медната матрица **предварително необработени с NaLS**
- по-едрите частици с размери до 20/28 μm е препоръчително да бъдат **предварително обработени с NaLS**
- за размери над 60/70 μm е целесъобразно да бъдат **метализирани**, преди добавянето им към разтворите за химично помедяване.

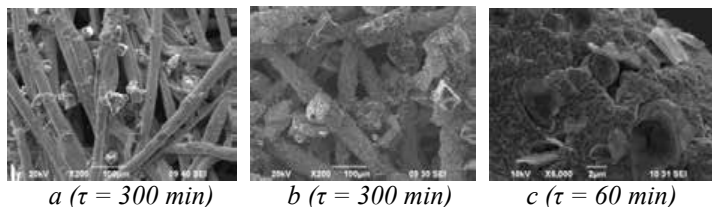
3. Получаване на химични композитни медни покрития с други видове дисперсоиди

Получени бяха композитни медни покрития и с други видове дисперсни частици (Глава III, т. 7, стр. 6):

- **борен нитрид (BN)** в две модификации:
 - кубичен (диамантоподобен) „cBN“ – представител на свръхтвърдите материали и с твърдост близка до тази на диаманта;
 - хексагонал (графитоподобен) „hBN“ - широко се ползва като твърда смазка;
- **силициев карбид (SiC)**, който има голяма химична устойчивост и якост.

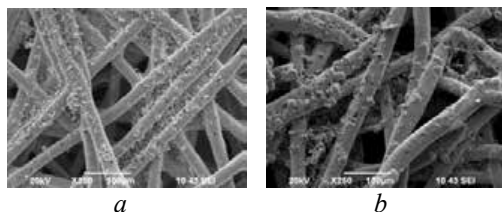
Накратко, проведените изследвания с тези два вида дисперсоиди показаха аналогични резултати както при тези с диамантени частици (Глава IV, т. 3.1 и т. 3.2 от дисертационния труд).

От SEM-снимките на фиг. 39 се виждат плътно помеднени влакна, между които се открояват метализирани зърна от *cBN*. Те са прикрепени към гъвкавата основа с медни „мостове”, които осигуряват определена механична якост на композита, което предполага възможности за тяхното използване като абразивен инструмент. От тези SEM-снимки се вижда изразената слюдеста/парцалеста форма на *hBN* (фиг. 39с) в сравнение с изразената кубична форма на *cBN* (фиг. 39 а-б)



Фиг. 39: SEM изображения на повърхността на медно композитно покритие отложено върху PET с: а) *cBN* 50/63 μm ; б) *cBN* 63/80 μm ; в) *hBN* 1/5 μm (5.0 g/l BN)

Проведени бяха изследвания с различни размери на *SiC* (от 5/7 до 75/90 μm). Резултатите на табл. 32 (от дисертационния труд) показаха, че размерът на дисперсоида оказва съществено влияние върху свойствата на композитното покритие, като при частици до 14/20 μm не се наблюдава голяма дебелина на покритията, но броят на включените в тях частици е твърде голям (фиг. 45а).



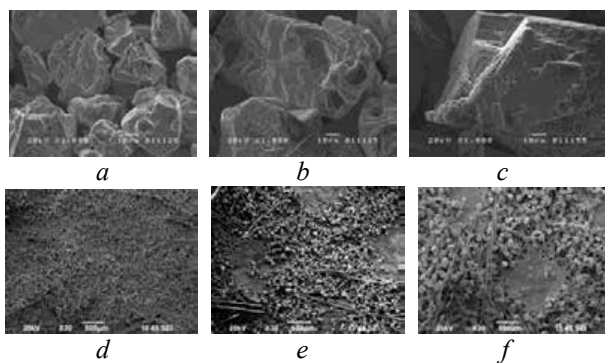
Фиг. 45: SEM изображения на повърхността на медно композитно покритие с: а) *SiC* 14/20 μm ; б) *SiC* 40/60 μm (5.0 g/l *SiC*, $T = 45\text{ }^\circ\text{C}$ и $\tau = 300\text{ min}$)

Голямата дебелина на покритието при SiC 40/60 μm (фиг. 45b) и SiC 75/90 μm най-вероятно се дължи на включването на по-малък брой, но по-големи частици. Именно тези размери на дисперсоидите могат да бъдат използвани за изработването на абразивни материали, въпреки че тяхното включване в медната матрицата е по-трудно, поради тяхната по-лесна седиментация.

3.1.2. Получаване на композитни покрития с предварително метализирани частици от cBN

С цел получаването на композитни мед- cBN покрития с големи по размер (над 63/80 μm) и брой включени частици, беше необходимо тяхното предварително метализиране (Глава IV, т. 3.1., условие “б”, стр. 98 от дисертационния труд и Глава III, т. 4, стр. 4). Изследванията бяха проведени с концентрация на $cBN = 5.0$ g/l, при $T = 45$ °C и $\tau = 300$ min.

На фиг. 41 d-f са представени SEM изображения на композитните покрития получени с различни размери на частиците, от където се вижда, че медта отложена върху PET основата е равномерна и непрекъсната. За разлика от нея (фиг. 41 a-c) слой от отложена мед върху cBN кристали е със силно развита повърхност, неравномерна дебелина и има слоест характер. Върху по-едрите кристали с по-малък брой повърхностни дефекти се отлагат слоести, неравномерни дебели медни покрития.

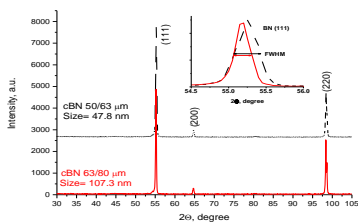


Фиг. 41: SEM изображения на повърхността на: предварително метализирани частици от cBN с размери: а) 50/63 μm ; б) 63/80 μm ; в) 100/125 μm ; и медни композитни покрития с предварително метализирани частици от cBN с размери: д) 50/63 μm ; е) 63/80 μm ; ф) 100/125 μm

Накратко, сравнявайки резултатите получени за покрития с предварително неметализираните частици с тези, при които частиците

предварително са метализирани, беше установено, че предварителното метализиране оказва съществено влияние за по-доброто инкорпориране на дисперсоида и добра адхезия, дори за частици с размери 100/125 μm .

Една от причините за различната степен на инкорпориране на дисперсоида в медната матрица е използването на различни фракции от *cBN*, чиято XRD-картина е показана на фиг. 42. Полуширината на рентгеновата дифракционна линия е обвързана с размера на кристалитите и концентрацията на линейни и точкови дефекти в изследвания образец. Като цяло колкото по-широк е дифракционният пик, толкова по-малък е размера на кристалитите съставляващи изследваната проба и толкова по-голяма е концентрацията на линейни и точкови дефекти. По-дребнозърнестите прахове от *cBN* (50/63 μm) са със силно развита повърхност, което спомага за закрепването им по повърхността на отлагачия се композит. С увеличаването на размера на частиците се увеличава размера на кристалитите и намалява концентрацията на линейните и точковите дефекти в тях. Активните центрове по повърхността играещи роля на центрове за зародишообразуване при отлагането на медта, намаляват и частиците се инкорпорираат по-трудно в покритието. Експериментално това е показано за двата размера *cBN* (50/63 μm и 63/80 μm) посредством директно сравнение на полуширините на пик с милерови индекси (111) за *cBN*.



Фиг. 42: XRD-картина на *cBN* 50/63 μm и *cBN* 63/80 μm .

Анализът за размерът на кристалитите е получен по метода на Ритвелд като беше използвана програмата BRASS (BremenRietveldAnalysisand-StructureSuite) [158]. Пробите с фракции на *cBN* 63/80 μm показаха добра кристалност и съответстващ среден размер на кристалитите (107 nm), докато за *cBN* 50/63 μm размерът на кристалитите намалява почти два пъти (до 47 nm).

Накратко, проведените изследвания за получаване на композитни покрития с предварително метализирани частици от *SiC* (Глава IV, т. 3.2.3. от дисертационния труд), показаха аналогични резултати, както при тези с предварително метализиран диамант и *cBN*.

3.3. Изводи към “Получаване на химични композитни медни покрития с други видове дисперсоиди”

(1) Успешно бяха включени алфа борен нитрид (hBN), кубичен борен нитрид (cBN) и SiC в медна матрица отложена по химичен път върху гъвкава PET основа при следните условия:

- за размери до $40/60 \mu m$ без предварително метализиране;
- за размери над $40/60 \mu m$ с предварително метализиране.

(2) Установено беше, че с увеличаване концентрациите на дисперсните частици и повърхностно активното вещество ($NaLS$), нараства условната дебелина на композитното покритие и броят на съотложените в него частици.

4. Електрохимично съотлагане на високотвърд дисперсоид в медна матрица

С цел получаването на медните композитни покрития с големи размери диамантени частици (в достатъчно количество) беше извършено електрохимично отлагане (Глава III, т. 5, стр. 4) върху PET подложка, която предварително беше химично опроводена (в трилонатен електролит при $T = 45^\circ C$ и $\tau = 60 \text{ min}$).

Изследвани бяха:

- две възможности за разположение на подложката – вертикално и хоризонтално;
- два хидродинамични режима на отлагане: режим “a” - непрекъснато разбъркване и режим “f” - 2 min разбъркване и 10 min покой;
- две плътности на приложения катоден ток – 2 A/dm^2 и 4 A/dm^2 ;
- времето на отлагане беше варирано от 20 min до 130 min.

Оптималните условия, които бяха избрани за провеждане на по-нататъшните изследвания, са:

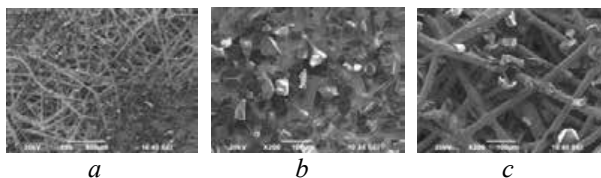
- 5.0 g/l диамантени частици с размери: $D 7/10 \mu m$, $D 60/70 \mu m$ и $D 180/212 \mu m$;
- хоризонтално разположение на подложката;
- хидродинамичен режим “f”;
- плътност на приложения катоден ток 2 A/dm^2 .

4.2. Получаване на електрохимични композитни мед-диамант 60/70 μm покрития

Данните от табл. 35 и фиг. 50 показват, че броят на съотложените частици е сравнително голям, като разпределението им както във вдлъбнатите зони на подложката, така и във влакнестите е приблизително от еднакъв порядък. Подобен резултат за този размер дисперсни частици, включени в медна матрица, може да се приеме за много добър.

Таблица 35: Зависимост на условната дебелина на медно композитно покритие и броя на регистрираните в покритието частици от времето на отлагане

τ , min	40	60
δ , μm	10	15
N/cm ²	Няма вкл. частици	3 200



Фиг. 50: SEM изображения на повърхността на електрохимично отложено медно композитно покритие върху активирана PET подложка: а) и с) влакнести участъци; б) вдлъбнат пресован участък (5.0 g/l D 60/70 μm и $\tau = 60$ min)

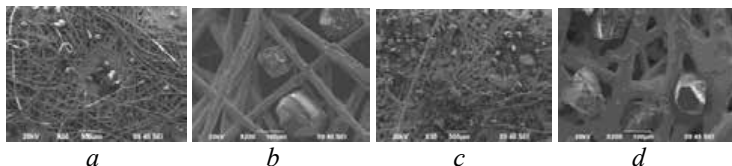
4.3. Получаване на електрохимични композитни мед-диамант 180/212 μm покрития

Следващият цикъл от изследвания беше свързан с експерименти, целящи електрохимично съотлагане в медната матрица на диамантени частици с още по-голям размер (D 180/212 μm), който не беше възможно да бъде съотложен в химичната медна матрица.

Таблица 36: Зависимост на условната дебелина на медно композитно покритие и броя на регистрираните в покритието частици от времето на отлагане

τ , min	60	130
δ , μm	15	30
N/cm ²	1 500	3 000

На табл. 36 и фиг. 51 a-b се вижда, че при размери на D 180/212 μm , броят им, съотложен в покритието е значително по-малък в сравнение с този, регистриран при по-малките частици (табл. 35). При двойно по-дългите времена на електролиза – 130 min (табл. 36), двойно се повишава както броят на съотложените частици, така и дебелината на покритието, което е едно значително преимущество на системата “гъвкава PET подложка – композитно *Cu-D* покритие”, респ. якостните и експлоатационните характеристики на такава система ще бъдат значително подобрени (фиг. 51 c-d). Такива изпитания остават за бъдещи изследвания.



Фиг. 51: SEM изображения на повърхността на електрохимично отложено медно композитно покритие върху активирана PET подложка: а) и б) $\tau_{\text{отл}} - 60 \text{ min}$; в) и д) $\tau_{\text{отл}} - 130 \text{ min}$. а) и в) едновременно наблюдение – пресовани и влакнести участъци; б) и д) влакнести участъци (5.0 g/l D 180/212 μm)

4.4. Изводи към “Електрохимично съотлагане на високотвърд дисперсоид в медна матрица”

- (1) Проведените изследвания показват, че електрохимичното съотлагане на високотвърд дисперсоид в медна матрица е един изключително перспективен начин за формиране на композитни “*Cu-D*” покрития.
- (2) При електрохимичния метод, размерът на съотлаганите (в достатъчно количество) диамантени е над 180/212 μm , докато при химичното съотлагане удовлетворяващи резултати (по отношение на броя съотложени частици) се получават с размери на диамантените частици в електролита до 60/70 μm .

5. Провеждане на трибологични изследвания

Във връзка с провеждането на реални трибологични изпитания на получаваните композитни слоеве върху PET подложка бе конструирано и изработено в ИФХ подходящо за целта устройство (фиг. 52). Съобразявайки се със спецификата на планираните от нас изследвания, получаваните полиращи дискове трябваше да изпълняват функцията на “работещо тяло”, а обектът на полиране – на “индентор”, т.е. предложената конструкция трябваше да решава обратната задача на стандартно произвежданите “Табер абразери”, използвани стандартно при трибологични изследвания. Този подход позволяваше максималното доближаване до изискванията и условията на реална експлоатация на изработваните от нас лабораторни дискове за полиране. Обектите на полиране бяха изрязани (под формата на цилиндрични “ядки” с размери: $\emptyset = 25 \text{ mm}$ и $L = 25 \text{ mm}$) от скални материали, находищата на които се намират в кариера “Враца” (за варовика); в кариера “Илинден” (за пиринския мрамор) и в кариера “Черноморец” (за Странджанския мрамор). След изрязването, образците бяха подлагани на предварително (грубо) полиране с търговски дискове Vulcat-100, IDT-800 и IDT-1800, с цел достигане на степен грапавост, след която е подходящо по-финното полиране и шлифоване с изработените от нас полиращи дискове. След грубото полиране образците от варовик се характеризират с коефициенти на грапавост $R_a = 1,94$ и $R_z = 12$, за мрамор “Илинден” ($R_a = 1,84$ и $R_z = 10,82$) и за мрамор “Странджа” ($R_a = 2,10$ и $R_z = 11,54$).

На устройството бяха фиксирани (плоско-паралелно на повърхността на получения от нас полиращ диск) подлаганите на полиране образци (варовик “Врачански”, мрамор “Илинден” и мрамор “Странджа”), благодарение на което беше възможно калибрирането на желания натиск на диска върху обекта на обработка. Полиращият ефект на изследваните материали беше определян въз основа на измерването с профилограф-профиломер Perthen на стойностите на коефициентите, характеризиращи изменението на повърхностната грапавост (R_a и R_z), съгласно методика, описана в [159].

Окомплектовано с полиращия диск и образеца за полиране, устройството беше монтирано на обикновен струг.



Фиг. 52: Устройството, на което бяха фиксирани (плоско-паралелно на повърхността на полиращия диск) полираните образци

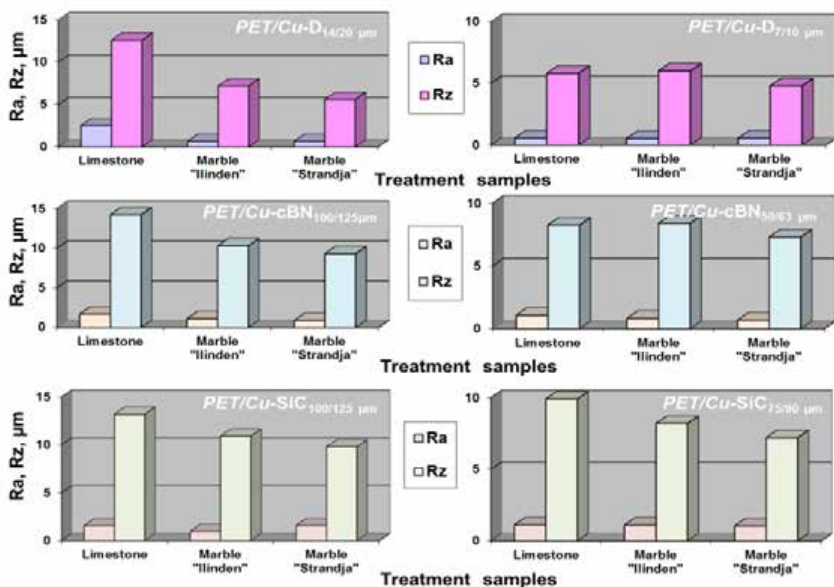
5.1. Охарактеризиране на полиращия ефект на химично отложени композитни слоеве

Целта беше охарактеризиране на полиращия ефект на химични медни композитни слоеве от “Cu-D”, “Cu-cBN” и “Cu-SiC” с различна едрина на дисперсните частици. Те бяха получени върху дискове от гъвкава PET подложка (фиг. 53) с диаметър $d = 7\text{ cm}^2$.



Фиг. 53: Диск от гъвкава PET подложка

При трибологичните изпитания бяха измерени стойностите на R_a и R_z при натоварване върху полиращия диск - 0.35 kg/cm^2 , скорост на въртене на диска 1000 об/мин и последователна смяна на дисковете в посока понижение на размера на частици на включения дисперсоид. Времето на полиране с всеки диск беше 8 min .

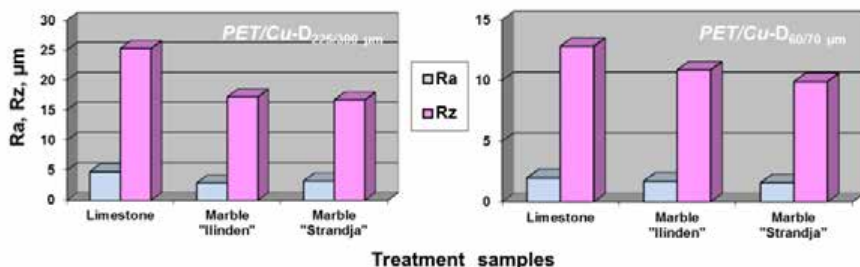


Фиг. 54: Трибологични изпитания на химично отложени медни композитни покрития върху PET

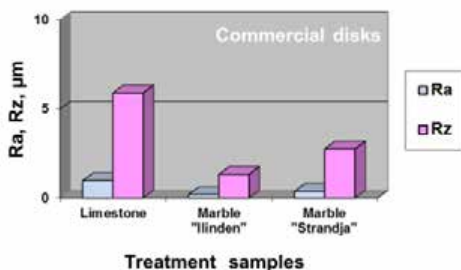
На хистограмите (фиг. 54) са представени резултатите за полиращия ефект на получените от нас дискове при различно избрани образци на полиране. Данните показват, че с намаляване размера на дисперсоида в композитното покритие, стойностите за R_a и R_z намаляват, като тези за R_a са незначителни.

5.2. Охарактеризиране на полиращия ефект на електрохимично отложени композитни слоеве

Аналогични изпитвания за полиращия ефект (фиг. 55) бяха проведени и с електрохимично отложени композитни слоеве "Cu-D" върху дискове от гъвкава PET подложка (фиг. 53), при условия същите както при химично отложените композитни дискове (Глава IV, т. 5.1.).



Фиг. 55: Трибологични изпитания на електрохимично отложени медни композитни покрития върху PET



Фиг. 56: Трибологични изпитания на полиращ диск - търговски продукт

Сравнявайки данните на фиг. 54 и 55 с тези на фиг. 56 (полиращ диск, който е търговски продукт) [159] може да се направи заключението, че абразивни дискове върху гъвкава PET подложка получени в лабораторни условия напълно съответстват с дисковете намиращи приложение в промишлената практика.

5.3. Изводи към “Провеждане на трибологични изследвания”

Изпитанията за полиращия ефект на получените дискове, в лабораторни условия (химично отложени *PET/Cu-D*, *PET/Cu-cBN*, *PET/Cu-SiC* и електрохимично отложени *PET/Cu-D*) върху образци от варовик и два вида мрамор, показаха постигането на стойности за коефициентите R_z и R_a , които напълно отговарят на данните получени от търговските продукти за финашна повърхностна обработка на подобни скални материали.

V. Основни приноси

- ❖ За първи път са получени химични композитни *Cu/D*, *Cu/BN* и *Cu/SiC* покрития с широк диапазон на размери на дисперсоидите ($3/7 \mu\text{m} \div 100/125 \mu\text{m}$) от трилонатен електролит върху гъвкава подложка от полиетилен терефталат.
- ❖ Определени са най-подходящият хидродинамичен режим “Г” и обработка на дисперсните частици с подходящо повърхностно активно вещество (*NaLS*) позволяващи включване в медна матрица на дисперсни частици с размери до $20/28 \mu\text{m}$. Показано е, че за по-едрите частици (над $60/70 \mu\text{m}$) е по-целесъобразно тяхното предварително метализиране, преди да се добавят към разтворите за химично получаване на композитни покрития.
- ❖ Показано е, че диамантени частици с много по-големи размери (над $180/212 \mu\text{m}$) могат да се включат успешно в медна матрица върху гъвкава подложка от PET чрез електрохимично отлагане. Оптималните резултати са оформени в заявка за патент No111366 (2012).
- ❖ С разработените в лабораторни условия технологични проучвания за химично и електрохимично отлагане на композитни материали на базата, на медна матрица и различни високотвърди дисперсоиди, са получени моделни образци-абразивни инструменти, с които са проведени изпитания за установяване на полиращите им свойства с конструирана в ИФХ за целта апаратура. Тези абразивни образци могат да бъдат използвани за финална повърхностна обработка на скални материали.

Наукометрични данни по темата на дисертацията**I. Списък на публикациите, включени в дисертацията****1. Публикации в реферирани списания**

- 1. M. Georgieva, M. Petrova, D. Dobrev, E. Velkova, D. Stoychev**, “*Chemical Deposition of Composite Copper-Diamond Coatings on Non-Metallic Substrate. Part I: Influence of the Composition of Trilonic Electrolyte and the Regime of the Deposition on the Rate Formation of Copper Matrix*”, *Materiale Plactice*, ISSN: 0025-5289; 48 (4), (2011), pp.269-272
- 2. M. Georgieva, M. Petrova, D. Dobrev, E. Velkova, D. Stoychev**, “*Chemical Deposition of Composite Copper-Diamond Coatings on Non-Metallic Substrate. Part II: Influence of the Hydrodynamic Regime on the Number of Co-Deposited Diamond Particles in Composite Copper-Diamond Layers*”, *Materiale Plactice*, ISSN: 0025-5289; 49 (1), (2012), pp.41-47
- 3. M. Georgieva, M. Petrova, D. Dobrev**, “*Synthesis and Investigation of Chemically Deposited Composite Coatings Cu/SiC on Polyethylene Terephthalate*”, *Compt. rend. Acad. bulg. Sci.*, ISSN: 1310-1331; 65 (11), (2012), pp.1521-1526
- 4. M. Georgieva, N. Razkazov, M. Petrova, G. Avdeev, D. Dobrev**, “*Preparation of chemical dispersion coatings with included boron nitride*”, *Trans. Inst. Metal Finishing*, ISSN: 0020-2967, 91 (2), (2013), pp. 96-100

2. Публикации в нереферирани списания

- 1. M. Georgieva, M. Petrova, Z. Noncheva, Ts. Dobrev**, “*System Studying for Creating a Statistical Model of the Electroless Copper Plating on Textiles*”, *Journal of International Scientific Publications: Materials, Methods & Technologies*, Volume 4, Part 1, ISSN 1313-2539, (2010) pp. 413-421
- 2. M. Georgieva, M. Petrova, Z. Noncheva**, “*Systematic studies of metal plating of textiles aimed at control and automation of the electroless copper process*”, *Nanoscience & Nanotechnology*, ISSUE 10, ISSN 1313-8995, (2010) pp. 141-144
- 3. M. Georgieva, M. Petrova, Ek. Dobreva, D. Stoychev**, “*Obtaining of Chemical Composite Coatings with Copper Matrix*”, IInd International Congress “Engineering, Ecology and Materials in Processing Industry”, Proceedings CD, ISBN 978-99955-81-00-8, (2011) pp. 1176-1185
- 4. M. Georgieva, G. Avdeev, M. Petrova, Ek. Dobreva, D. Stoychev**, “*Structure and Texture on Chemical Plating Copper Layers from Trilonic Electrolytes*”, IInd International Congress “Engineering, Ecology and Materials in Processing Industry”, Proceedings CD, ISBN 978-99955-81-00-8, (2011) pp. 1186-1196
- 5. M. Georgieva, M. Petrova, Ek. Dobreva, D. Stoychev, V. Chakarova**, “*Obtaining of electroless composite Cu/D and Cu/cBN materials for making of abrasive tools*”, XXXIV International Conference “Modern Electrochemical Methods”, ISBN 978-80-905221-2-1, (2014), pp. 44-48

3. Подадени заявки за патенти

1. **Д. Стойчев, Н. Разказов, Ек. Добрева, М. Георгиева**, “Електролит и метод за електрохимично получаване върху неметални и метални подложки на медни композитни слоеве, съдържащи диамантени частици, приложими при изработката на абразивни инструменти”, ВГ Патент No **111366** (2012)

II. Списък на забелязани цитати

1. **M. Georgieva, M. Petrova, D. Dobrev, E. Velkova, D. Stoychev**, “*Chemical deposition of composite copper - Diamond coatings on non-metallic substrate: I. Influence of the composition of trilonic electrolyte and of the regime of the deposition on the rate formation of copper matrix*”, (2011) *Materiale Plastice*, 48 (4), pp. 269-272

Is cited by:

1. **Georgieva J., Valova E., Mintsouli I., Sotiropoulos S., Arnyanov S., Kakaroglou A., Hubin A., (...), Dille J.**, “*Carbon-supported Pt(Cu) electrocatalysts for methanol oxidation prepared by Cu electroless deposition and its galvanic replacement by Pt*”, (2014) *J. Appl. Electrochem.*, 44 (2), pp. 215-224

2. **Novac R.I., Sandu A.V., Vasilescu E., Sandu I.**, “*Composite coatings in copper matrix with graphite as dispersed phase obtained by electrodeposition*”, (2015) *Revista de Chimie*, 65 (11), pp. 1306-1309

2. **M. Georgieva, M. Petrova, D. Dobrev, E. Velkova, D. Stoychev**, “*Chemical Deposition of Composite Copper-Diamond Coatings on Non-Metallic Substrate. Part II: Influence of the Hydrodynamic Regime on the Number of Co-Deposited Diamond Particles in Composite Copper-Diamond Layers*”, (2012) *Materiale Plastice*, 49 (1), pp.41-47

Is cited by:

1. **Bieliński J.**, “*Electroless metallization of carbon materials. Part. II. Diamond metallization*”, (2013) *Inżynieria Powierzchni (Surface Engineering)*, 1, pp. 3-13 (Polish)

2. **Novac R.I., Sandu A.V., Vasilescu E., Sandu I.**, “*Composite coatings in copper matrix with graphite as dispersed phase obtained by electrodeposition*”, (2015) *Revista de Chimie*, 65 (11), pp. 1306-1309

3. **M. Georgieva, N. Razkazov, M. Petrova, G. Avdeev, D. Dobrev**, “*Preparation of chemical dispersion coatings with included boron nitride*”, (2013) *Trans. Inst. Metal Finishing*, 91 (2), pp. 96-100

Is cited by:

1. **Walsh F.C., Ponce De Leon C.**, “*A review of the electrodeposition of metal matrix composite coatings by inclusion of particles in a metal layer: An established and diversifying technology*”, (2014) *Trans. Inst. Metal Finishing*, 92 (2), pp. 83-98

2. **Jelinek T.W.**, “*Advances in surface finishing - A review of the international literature in 2012/2013*”, (2014) *Galvanotechnik*, 105 (1), pp. 18-37

III. Списък на участията в конференции

1. Устни доклади

1. **M. Георгиева**, “Безтоково отлагане на медни покрития върху полимерни подложки”, III^т Пролетен семинар на младите учени и докторанти от БАН “Интердисциплинарна химия”, 23-25 април 2010, Витоша
2. **M. Георгиева, M. Петрова**, “Сравнителен анализ и експериментално оптимизиране на условията за химичното помедняване”, X Национална конференция по химия за студенти и докторанти, СУ-Химически факултет, София, 17-19 Май 2011
3. **M. Georgieva, M. Petrova, Ch. Jakob, M. Fritz**, “Obtaining of Electroless Dispersion Copper Coatings on Non-Metallic Substrates”, 1. Workshop Oberflächentechnik in Rahmen des 56 Internationalen Wissenschaftlichen Kolloquiums - TU-Ilmenau, September 15-16, 2011, Ilmenau, Germany
4. **M. Георгиева, M. Петрова**, “Химично метализиране на борен нитрид с цел получаване на дисперсни покрития”, XI Национална конференция по химия за студенти и докторанти, СУ-Химически факултет, София, 14-16 Май 2012
5. **M. Georgieva, M. Petrova, Ek. Dobрева, D. Stoychev, V. Chakarova**, “Obtaining of electroless composite Cu/D and Cu/cBN materials for making of abrasive tools”, XXXIV International Conference “Modern Electrochemical Methods”, May 19 - 23, 2014, Jetřichovice near Děčín, The Czech Republic
6. **M. Georgieva, M. Petrova**, “Application of Electroless Metallization Method for Obtaining of Composite Materials on Non-Metallic Substrates”, 16th International Conference “Materials, Methods & Technologies”, June 11-15, 2014, Hotel “Royal Castle”, Elenite Holiday Village, Bulgaria.

2. Постерни доклади

1. **M. Georgieva, M. Petrova, Z. Noncheva**, “Systematic Studies of the Metal Plating on Textiles Aimed Control and Automation of the Electroless Copper Process”, 11th Workshop “Nanoscience & Nanotechnology”, October 01-03, 2009, Varna, Bulgaria
2. **M. Georgieva, M. Petrova, Z. Noncheva, Ts. Dobrev**, “System Studying for Creating a Statistical Model of the Electroless Copper Plating on Textiles”, 12th International Symposium “Materials, Methods & Technologies” (MMT), June 11-15, 2010, Sunny Beach, Bulgaria
3. **M. Georgieva, M. Petrova, Ek. Dobрева, D. Stoychev**, “Codeposition of Diamond Particles in Nanostructured Copper Matrix Formed Chemically on Flexible Substrates”, 12th Workshop “Nanoscience & Nanotechnology”, November 26-28, 2010, Varna, Bulgaria
4. **M. Georgieva, M. Petrova, Ek. Dobрева, D. Stoychev**, “Obtaining of Chemical Composite Coatings with Copper Matrix”, IInd International Congress “Engineering, Ecology and Materials in Processing Industry”, March 09-11, 2011, Jahorina, Republic of Srpska

5. **M. Georgieva, G. Avdeev, M. Petrova, Ek. Dobрева, D. Stoychev**, *“Structure and Texture on Chemical Plating Copper Layers from Trilonic Electrolytes”*, IInd International Congress “Engineering, Ecology and Materials in Processing Industry”, March 09-11, 2011, Jahorina, Republic of Srpska
6. **M. Georgieva, M. Petrova, E. Dobрева**, *“Electroless Deposition of Multilayer Coatings on Flexible Substrates”*, 13th International Symposium “Materials, Methods & Technologies”, June 07-11, 2011, Sunny Beach, Bulgaria
7. **G. Avdeev, M. Georgieva, M. Tsvetkov, M. Petrova, K. Petrov, D. Stoychev**, *“Texture and Residual Stress of Chemically and Electrochemically Deposited Copper Layers”*, Third National Crystallographic Symposium with International Participation, October 03-05, 2011, Earth and Man National Museum, Sofia, Bulgaria
8. **M. Georgieva, M. Petrova, D. Stoychev**, *““Copper-Diamond” Composite Coatings Deposited by Electroless and Electrochemical Plating on Polyethylene Terephthalate Substrate”*, Fourth Regional Symposium on Electrochemistry of South-East Europe (RSE-SEE4), May 26-30, 2013, Ljubljana, Slovenia
9. **M. Georgieva, V. Chakarova, M. Petrova**, *“Obtaining of Electrless Composite Materials on Non-Metallic Substrates for Polishing of Rock Materials”*, 6th Balkan Conference on Glass Science & Technology and 18th Conference on Glass and Ceramics, October 01-04, 2014, Nessebar, Bulgaria
10. **M. Georgieva, V. Chakarova, M. Petrova**, *“Codeposition of BN Particles in Copper Matrix Formed Chemically on Flexible Textile Substrate”*, Научна конференция с международно участие посветена на 70-годишнината на СУБ и деня на народните будители, 31.10-01.11.2014, Разград, България