



ТЕХНИЧЕСКИ УНИВЕРСИТЕТ – СОФИЯ
МАШИННО-ТЕХНОЛОГИЧЕН ФАКУЛТЕТ
Катедра „Материалознание и технология на материалите”

Здравка Кирилова Карагьозова

**МИКРО- И НАНОСТРУКТУРНИ КОМПОЗИТНИ
НИКЕЛОВИ ПОКРИТИЯ, ОТЛОЖЕНИ ПО БЕЗТОКОВ
МЕТОД**

АВТОРЕФЕРАТ

на дисертация
за присъждане на образователната и научна степен „ДОКТОР”

София, 2014



ТЕХНИЧЕСКИ УНИВЕРСИТЕТ – СОФИЯ
МАШИННО-ТЕХНОЛОГИЧЕН ФАКУЛТЕТ
Катедра „Материалознание и технология на материалите”

Здравка Кирилова Карагьозова

**МИКРО- И НАНОСТРУКТУРНИ КОМПОЗИТНИ
НИКЕЛОВИ ПОКРИТИЯ, ОТЛОЖЕНИ ПО БЕЗТОКОВ
МЕТОД**

АВТОРЕФЕРАТ

на дисертация
за присъждане на образователната и научна степен „ДОКТОР”

в област на висше образование
5. Технически науки
професионално направление 5.1. Машинно инженерство
научна специалност „Материалознание и технология на
машиностроителните материали”

Научен ръководител:

доц. д-р Жулиета Атанасова Калейчева

Научно жури:

проф. д-р инж. Виктор Анчев - рецензент
доц. д-р инж. Валентин Манолов – рецензент
чл.кор. проф. д-р инж. Димитър Бучков
проф. д-р инж. Йордан Генов
доц. д-р инж. Жулиета Калейчева

Дисертационният труд съдържа 186 страници, структуриран в 9 глави, основни резултати и изводи, приноси. Включва 164 фигури и 42 таблици. Библиографията обхваща 169 литературни източника. Представени са 13 публикации по темата на дисертационния труд.

Дисертационният труд е обсъден и предложен за защита на заседание на Разширен Катедрен Съвет на катедра „Материалознание и технология на материалите” към Машинно-Технологичен Факултет при Технически Университет – София, проведено на 31.03.2014 г. (протокол № 7).

Докторантката е главен асистент към Българска Академия на Науките, Институт по Космически Изследвания и Технологии, направление „Космическо Материалознание”.

Защитата на дисертационния труд ще се състои на 12.09.2014 г. от 14:00 часа в зала 2140 на Технически Университет – София на открито заседание на Научното Жури.

Материалите по защитата са на разположение на интересуващите се в секретариата на Машинно-Технологичен Факултет, блок 3, стая 3230 и на Интернет страницата на Технически Университет – София.

Автор: маг. хим. Здравка Кирилова Карагьозова

Заглавие: Микро и наноструктурни композитни никелови покрития, отложени по безтоков метод.

Тираж: 50 броя
Печатна база при ТУ - София

I. ОБЩА ХАРАКТЕРИСТИКА НА ДИСЕРТАЦИОННИЯ ТРУД

Актуалност на проблема

В промишленото производство надеждността за работа на машините и апаратите зависи от физико-механичните свойства на техните детайли. Тези свойства са в зависимост от характеристиките и качествата на повърхността на детайлите. Поради това напоследък разработката на техники за нови повърхностни обработки на материалите придобива все по-голямо значение за подобряване на техните свойства.

Отлагането на покрития на повърхността на материалите е една възможност за решаване на проблема. Видът на покритието се определя в зависимост от характеристиките на покривания материал и съобразно целите на използване.

Металните покрития осигуряват слой, който променя повърхностните свойства на работещите детайли, като те придобиват свойствата, характерни за отлагания метал. Такива метали могат да бъдат никел, мед, желязо и др., също така и техни сплави [1]. В повечето случаи целта е получаване на траен, равномерен слой.

Осигуряването на търсените при определени условия на работа свойства, а именно - висока твърдост, изнosoустойчивост, технологичност, при равномерност на отлагане дори и при сложни форми е възможно при химическите (безтокови) методи за отлагане на покрития. Приложението на високо ефективни безтокови процеси позволява повишена производителност, спестяване на скъпи метални материали, с което се решават важни технически и икономически задачи [2].

От изключително значение са безтоковите никелови покрития. Безтоковите никелови покрития се очаква да изместят от пазара токсичните, съдържащи хром покрития, поради нарастващия интерес към проблемите за защита на околната среда и защита здравето на работещите [3].

Никеловите покрития се използват също като матрица за отлагане на композитни покрития. Последните са уникални покрития с диспергирани съотложени ултрафинни твърди уякчаващи частици (като керамики, диамант, флуорополимери и др.) в твърдата матрица. Размерът на диспергираните частици (микро- или нано-) също влияе на повърхностните свойства [4].

Наноразмерните частици имат все по-нарастваща популярност при изследванията в областта на нанотехнологиите. За това най-вече са отговорни изключителните им физико-механични свойства, обусловени от малкия им размер.

Сравнени с материалите с микронни размери, наноматериалите проявяват различни и дори нови уникални свойства [5]. Нанокompозитите са композитни материали с поне една фаза, притежаваща свойства на наноматериалите.

Очакваните резултати при използване на наноразмерни уякчаващи частици са в насока подобрене на физико-механичните свойства на покритите повърхности като с това се откриват нови перспективи за тяхното приложение в много отрасли на индустрията, в които работните детайли са подложени на корозия, износ, високо натоварване, което обяснява големия интерес от страна на учените към по-задълбочени изследвания в тази област.

Цел и задачи на дисертационния труд

Въз основа на резултатите от анализа на състоянието на проблема бе формулирана **целта на дисертационния труд**: „Установяване на влиянието на уякчаващите микро- и наноразмерни частици върху физико-механичните свойства на никелови покрития, отложени по безтоков метод”.

За постигане на целта бяха поставени за изпълнение следните основни **задачи**:

1. Изследване на влиянието на уякчаващи микро- и наночастици (детонационен нанодиамант (DND), наноразмерен бор (NB), микроразмерен кубичен борен нитрид (μcBN) върху структурата, микротвърдостта, корозионната устойчивост, износоустойчивостта, адхезионната якост на никелови композитни покрития, отложени по безтоков метод.
2. Установяване на влиянието на технологичните параметри на процеса на отлагане върху физико-механичните свойства на композитно никелово покритие с уякчаващи частици от DND.
3. Установяване на влиянието на термичната обработка върху структурата (аморфна, кристална) и фазовия състав на покритието с най-добри свойства.
4. Проектиране и експериментиране на технологичен режим за отлагане на безтоково композитно никелово покритие на базата на получените експериментални резултати.
5. Получаване на безтоково композитно никелово покритие по разработения технологичен режим върху реални детайли и изследване на микроструктурата и свойствата му.

Методологична основа

Представените в дисертационния труд резултати са получени с подбор и използване на подходящи материали и методики за реализиране на поставената цел и решаване на задачите, обект на докторската работа.

Изработени са образци от специално подбрани стомани, които след съответна предварителна обработка са покрити по безтоков метод за отлагане на композитни никелови покрития. Правилният избор на съответните методи за тестване на адхезия, корозионна устойчивост, износоустойчивост, контактна умора дава възможност за задълбочени и обстойни анализи, позволяващи получаване на пълна и точна информация за условията на получаване и характера на безтоковите никелови покрития. Прилагането на тези методики на изследване към покрития, получени от работни разтвори, съдържащи различни уякчаващи частици, е основание за получаване на обобщени изводи за доказване на възможностите на технологията за безтоково никелиране и за получаване на покрития с подобрени физико-механични свойства.

Обем и структура на дисертационния труд

Дисертационният труд съдържа увод, 9 глави с общо 164 фигури и 42 таблици в тях, заключение, приложение, списък на използваните съкращения и 169 литературни източника с общ обем на работата 186 страници и се състои от въведение, анализ на резултатите, публикувани във включената литература, характеризиращи сегашното състояние на разглеждания проблем; цели и задачи, определени на основание на неразрешени до този момент въпроси, касаещи проблематиката; използвани материали и методики, проведени експерименти и тестови методи и получени резултати, обсъждане на експерименталните резултати и задълбочен анализ, основни изводи, постигнати приноси в научно и практическо отношение, библиография и приложение с резултати от конкретни изследвания в реални условия и участие в проекти, касаещи работата по дисертацията.

Научна новост

1. Използвана е за първи път добавка от детонационен нанодиамант DND, получен по US Patent 5353708, при отлагане на композитни никелови покрития.
2. Установени са нови експериментални зависимости за влиянието на технологичните параметри на процеса на отлагане върху структурата и физико-механичните свойства на получените покрития.
3. Доказано е подобрене на физико-механичните свойства на покритията Ni/Ni+DND в сравнение с тези на покритията Ni, Ni/Ni+DND+NB, Ni+ μ cBN след термообработка при 290°C за 6 ч.

Практическа приложимост

Постигнатите резултати са полезни и вече са приложени при:

1. Проектиране и реализиране на технологични режими за получаване на композитни никелови покрития Ni/Ni+DND върху детайли, подлагани на износване и високо натоварване.
2. Разработване и внедряване на технология за отлагане на покритие Ni/Ni+DND върху зъбни колела с цел повишена ефективност на работния процес.

Апробация на изследванията

Основните резултати върху дисертационната работа са описани в 13 публикации, съответно в сборници с доклади на международни научни конференции и конференции с международно участие: Conference with International Participation Space, Ecology, Nanotechnology, Safety 2007 и 2008г.; Workshop Nanoscience and Nanotechnology 2007, 2008, 2013г.; International Conference on Advanced Nanomaterials ANM 2008; Новейшие разработки российских и болгарских организаций в области нанотехнологий и наноматериалов, МИСиС, Москва; Международна Конференция, АМО 9 и АМО 10; Международен Конгрес Машини, Технологии, Материали, MTM 2009; X International Symposium on Explosive Production of New Materials: Science, Technology, Business, and Innovations (X EPNM); Open Conference, Newcastle University, UK (2010); International Conference Bultrib '12; Conference ACN'2011 и др.

2. ОСНОВНО СЪДЪРЖАНИЕ НА ДИСЕРТАЦИОННИЯ ТРУД

УВОД

В увода е обоснована актуалността на проблема, подчертани са предимствата на избрания метод за повърхностна обработка на материалите чрез отлагане на безтокови покрития и очакваните резултати при изследването и характеризирането на физико-механични свойства на получените покрития.

Описани са основните насоки на работа, проведените експерименти и крайната цел за създаване на нова технология за повърхностна обработка на детайли, изработени от достъпни и евтини материали, за получаване на покрития с подобрени характеристики и свойства, които откриват перспектива за тяхното приложение в много отрасли на промишлеността, където се използват детайли, подлагани на високо натоварване, износване и контактна умора.

ГЛАВА 1. Анализ на състоянието на проблема

Направен е анализ на представените в специализираната литература изследвания относно механизма и методите на получаване на метални покрития. В известната литература са представени много резултати от изследване на влиянието на микро- и наноразмерни частици, добавени в разтворите за отлагане на покрития върху физико-механичните им свойства. Някои от представените анализи на тези резултати доказват твърдо установени факти, като:

1.2.4. Безтоковите покрития са предпочитени за получаване на равномерни покрития при сложни детайли

1.2.5. Добавката на твърди уякчаващи частици към работния разтвор води до подобрене на физико-механичните свойства на покритията

1.2.6. Термообработката на отложените покрития подобрява физико-механичните им свойства.

В много случаи се получават противоречиви данни, поради което остават проблеми, водещи до необходимост от дискутиране, изясняване и уточняване влиянието на редица фактори.

Например противоречиви и несистематизирани са данните за:

1.2.7. Влиянието на природата, размера и състоянието на добавените частици към работния разтвор върху структурата и физико-механичните свойства на покритията.

1.2.8. Не е установена точно температурата на преход от аморфно в кристално състояние на покритията.

1.2.9. Противоречиви са резултатите за влиянието на термичната обработка върху физико-механичните свойства на покритията.

ГЛАВА 2. Експериментални материали и методи

2.1. Материали за изследване

Във втора глава са описани използваните материали и приложения за тестване на изследваните образци методики.

Образците за покриване и тестване са изработени от стомани 42 Cr Mo4 (HRC 30), 65 Г (HRC60), 17CrNiMo6. Изборът на този вид стомани е направен както с научна, така и с практическа насоченост. Научната цел е изследване зависимостта на структурата и свойствата на получените покрития от типа и състоянието на основата на използваните образци, докато практическата – избор на стомани подходящи за производство на зъбни колела с перспектива за приложение на получените покрития в

индустрията при производство на зъбни колела, работещи в условия на високи натоварвания. Стоманените образци се подлагат на предварителна обработка за постигане на желана повишена твърдост преди отлагане на покритията (Таблица 1).

Таблица 1. Производствен цикъл за обработка на образците

<i>No</i>	<i>Етап на обработка</i>
1.	Рязане и машинна обработка на образците (позволено шлайфане)
2.	Нормализация
3.	Шлайфане Ra 0,32
4.	Газово навъглеродяване
5.	Шлайфане, полиране Ra 0,31
6.	Безтоково отлагане на покрития

2.1.2. Избор на уякчаващи частици

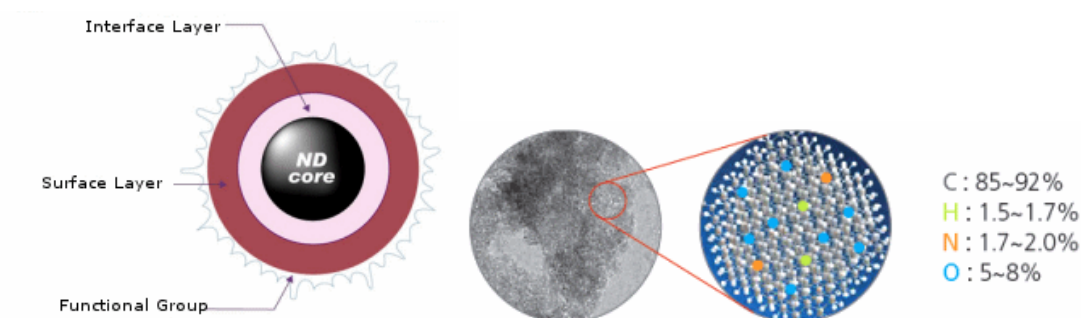
За изследване влиянието на уякчаващи частици, добавени в разтвора за безтоково никелиране върху свойствата на отложените покрития, са използвани нано- и микроразмерни частици, а именно наноразмерен диамант, получен по детонационен метод, наричан детонационен нанодиамант (DND), наноразмерен бор (NB), микроразмерен кубичен борен нитрид (μcBN). Изборът на тези видове частици е направен, за да се изследва зависимостта на структурата и физико-механичните свойства на получените покрития от влиянието на факторите: размер, вид и количество на добавени уякчаващи частици към разтвора за отлагане на покрития; също и на режима на термообработка на отложените покрития. Включването на DND като уякчаваща добавка е вследствие на все по-нарастващата популярност на наноразмерните частици при изследванията в областта на нанотехнологиите [6], дължаща се на изключителните им физико-механични свойства, обусловени от малкия им размер. Наноразмерните диаманти са част от наноматериалите, чието производство, модификация и използване представляват все по-голям интерес за учените и инженерите. От цялото разнообразие нанодиаманти, получените по детонационен метод (DND), са най-интересни за изследване и приложение.

Иновативността в представената дисертационна работа е използването за първи път на детонационен нанодиамант (DND), получен в ИКИТ-БАН, секция Космическо материалознание, по взривен метод, защитен с патент [7]. DND е използван както самостоятелно, така и в комбинация с наноразмерен бор (NB).

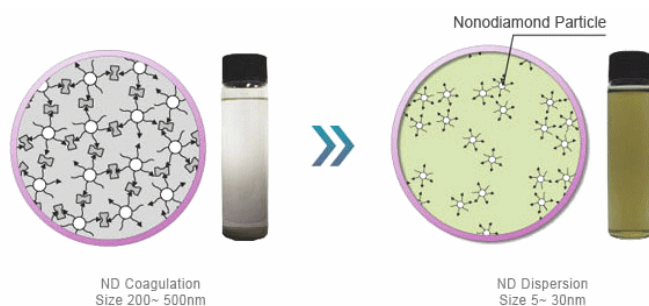
Основната характеристика на DND, отличаваща го от другите, произвеждани наноразмерни диаманти по детонационен метод [8], е тяхната трислойна, сферична форма с монокристално ядро (фиг. 1). Нанодиамантените зърна са с размер 4-6 nm, което обяснява аномалните им свойства в сравнение със свойствата на обикновените диаманти, със силно развита повърхност, характеризираща се с висока повърхностна активност, на повърхността на частиците са разположени функционални групи с различен състав (COOH^- , OH^- , SO_3H^- , NO_3^- , NO_2^-), формирани на повърхността при окислително-редукционния процес на пречистване. Наличието на функционални групи обуславя афинитета на DND към образуване на агрегати (фиг. 2).

С оглед получаване на висококачествени нанодиамантени прахове, подходящи за използването им като уякчаващи добавки към разтворите за безтоково отлагане на композитни покрития с подобрени свойства, технологията за синтез на DND е оптимизирана. Целта е получаване на близки по свойства и размер частици, с намалена склонност към агрегация, което е от огромно значение за процеса на получаване на

покрития, за стабилността на разтвора, също и за физико-механичните характеристики на покритията.



Фигура 1. Структура на частица DND



Фигура 2. Агрегати DND (ляво) и DND в стабилна суспензия след деагрегиране

2.1.3. Изработване на опитните образци

Изработват се образци за металографски изследвания и за измерване на твърдост, за оценка на адхезията на покритията, за тестване на корозионна устойчивост, за изпитване на изнosoустойчивост, на контактна умора, реални зъбни колела за тестване в реални условия. Техническите спецификации за изработване на тестовите образци са съобразени с изискванията за форма и размер на съответните методи за изпитване.

2.2. Методи на отлагане и методики на изследване

2.2.1. Метод за отлагане на безтоково никелово и композитно никелово покритие

Процесът на отлагане на безтоково и композитно никелово покритие се провежда по технология за получаване на композитни никелови покрития с добавка на микро- и наноразмерни уякчаващи частици с подобрени свойства, разработена на основа на технологията за безтоково никелиране ЕФТТОМ-НИКЕЛ.

2.2.2. Металографски изследвания с оптичен микроскоп

При оптичната металография се изследва макро- и микроструктурата на материалите чрез използване на видимата светлина с помощта на оптични микроскопи при увеличение от 30 до 2000 пъти, при което се проявяват границите между отделните зърна, фазовите граници, установява се разпределението на различни включвания,

също и следите от механични деформации. Тъй като макро- и микроструктурата на металите и сплавите са от съществено значение за свойствата им, изследването на влиянието на състава, обработката, условията на работа и други фактори върху макро- и микроструктурата, често е наложително.

В представената работа са изследвани микроструктурата на покритията и подложката и дебелината на покритията с помощта на оптичен металографски микроскоп.

2.2.3. Изпитване на твърдост

В дисертационния труд са проведени изпитвания на твърдост по метода на Викерс и метода на Кпоор при натоварване 20g. Извършени са по 5 измервания за всеки 2 образца и е взета средноаритметичната стойност. Методът на Викерс е универсален метод, при който се работи с голям диапазон натоварвания от 49-1200 N. За по-твърди материали се използват по-големи натоварвания. Твърдостта на много тънки слоеве се измерва по метода на Кпоор.

2.2.4. X-Ray анализ

Изследване на структурата на материалите на дискретно ниво се реализира чрез Рентгеноструктурен анализ, който е един от най-разпространените методи за изследване. Проведено е изследване на полирани стоманени образци, покрити химически с никел и с никел, в който е добавен нанодиамант чрез рентгеноструктурен анализ. Покритията се нанасят върху термообработени и нетермообработени стоманени образци. Някои от покритията са термообработени.

2.2.5. Метрологични измервания и измерване на грапавост на повърхността.

Метрологичните изпитания са извършени върху всяко зъбно колело преди и след отлагане на покритие. Изследванията са направени върху средата на профила на 4 еднакво отдалечени зъба, използвайки Klingelnberg P65 CNC контролираща машина за зъбни колела. Повърхностната грапавост е измервана също преди и след покриване върху един зъб от всяко зъбно колело. Изследванията са проведени използвайки Form Talysurf stylus профилометър.

2.2.6. Изследване за износоустойчивост

Въпросите за повишение на качеството на контактуващите детайли, на подобряване на смазването им, на увеличение на коефициента на полезно действие и ресурса на работа на машините са свързани с изследване на износването и износоустойчивостта на детайлите. При натоварване на контактуващи детайли, в повърхностните слоеве възникват механични и молекулни взаимодействия, пораждащи контактни деформации. След определени пределни стойности на деформациите настъпва контактно разрушение, наричано износване. Свойствата на повърхностния слой определят съпротивлението на взаимодействащите материали на контактно натоварване, наричано износоустойчивост. Процедурата за тестване се състои в серия на теста при 4 различни натоварвания: 50 MPa, 100 MPa, 200 MPa and 400 MPa по полски стандарт PN-83/H-04302. Тестът е провеждан при капково смазване със скорост 30 капки от масло Lix-10 за минута. Закалена стомана 45 с твърдост 28-30 HRC е използвана като контраляло.

2.2.7. Оценка на адхезията

При машинната обработка, експлоатационните качества на режещите инструменти се измерват чрез определяне трайността на инструментите, зависеща от

устойчивостта на износване, подобрието на която става чрез нанасяне на покрития. Използването на покрития предполага и анализ на друг по-съществен параметър, свързан с отстраняване на покритието при работа, вследствие на лошата му адхезия със субстрата, причина за преждевременно износване и намаление на ефективността. Целта за изследване на адхезията на отлаганите покрития в представената работа е да се намери корелация между издръжливостта на покритията и получените резултати от адхезионния тест, проведен чрез надраскване при нарастващо натоварване. Тестът чрез надраскване е един от широко използваните, бързи и ефективни методи за определяне на критични натоварвания, свързани с адхезионните свойства на покритията.

2.2.8. Изпитване за корозионна устойчивост

Самопроизволно протичащ процес на разрушение на металите, причинен от въздействието на различни фактори на средата, в която се намират, се нарича корозия. Образците, изследвани в докторската работа са изпитвани на корозионна устойчивост в инертна атмосфера със солена мъгла съобразно с полски стандарт PN-EN ISO 9227:2007.

2.2.9. Тестване за контактна умора

При работа на машинни детайли, подложени на продължителни променливи контактни натоварвания особено при точков контакт (например при търкалящи лагери, зъби на зъбни колела), в тях възникват напрежения, пораждащи уморни микрорупкнатини в повърхността. При напрежения по-големи от границата на умора на даден материал и след определен брой цикли, детайлът се разрушава. При тези деформации не се наблюдава изменение на механичните свойства и на структурата на материалите. Натрупването на дефекти и разрушения на повърхността при променливи контактни натоварвания на детайлите е причина за контактна умора на материалите.

След анализ на получените резултати се установява издръжливостта на контактна умора на покритите стоманени образци и перспективата за приложение на изследваните покрития при производството на зъбни колела. За подходящ метод в случая се приема back-to-back, или 'power recirculating' test rigs.

2.2.10. Изследвания със сканиращ електронен микроскоп (SEM)

Анализът със SEM в представената докторска работа позволява изследване на морфологията на повърхността на покритите образци, също и характеристика на дефектите върху повърхността на образците след изпитване за адхезионна якост и износоустойчивост. Изследванията са проведени със SEM РЭММА 101-А.

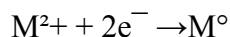
2.2.11. Термообработка на изследваните образци

Термообработката на тестваните образци е проведена в танталова пещ MLW - VEB Elektro BAD Frankenhäusen, тип: LM 212.11 с мощност 2,8 kW и номинална температура 1200°C с терморегулатор.

Прилагането на тези методики на изследване към покрития, получени от работни разтвори, съдържащи различни уякчаващи частици, дава възможност за получаване на обобщени изводи за доказване на възможностите на технологията за безтоково никелиране и за получаване на покрития с подобрени физико-механични свойства.

ГЛАВА 3. Безтоково никелово покритие

В трета глава са разгледани методите на предварителна подготовка на образците и са обяснени зависимостите на качествата на получените покрития от степента и вида на подготовката. Описана е същността на процеса за безтоково отлагане. Химичният редутор доставя електрони в разтвора за превръщане на металните йони в метал.



Реакцията на безтоково отлагане се разглежда като комбиниран резултат на две независими електродни реакции:

- a. Катодна непълна реакция като етап 5
- b. Анодна непълна реакция като етап 2 или 4.

Подробно протичането на процеса се описва със следните реакции:

1. Дехидриране, $RH \rightarrow R + H$
2. Окисление, $R + OH^{-} \rightarrow ROH + e$
3. Рекомбинация, $H + H \rightarrow H_2$
4. Окисление, $H + OH^{-} \rightarrow H_2O + e$

Следните две катодни реакции протичат в алкални среди:

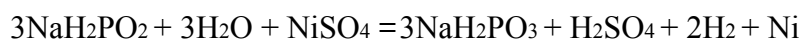
5. Отлагане на метал, $M^{+n} + ne \rightarrow M^0$
6. Отделяне на водород, $2H_2O + 2e \rightarrow H_2 + 2OH^{-}$

В кисела среда етапите 4 и 6 се представят така:

4. Окисление, $H \rightarrow H^{+} + e$
6. Отделяне на водород, $2H^{+} + 2e \rightarrow H_2$

Отлагането на никелово покритие по безтоков метод се провежда по технологията за безтоково никелиране “EFTTOM - NICKEL”, разработена в ПНИЛ ЕФТТОМ към ТУ-София.

Процесът протича по реакцията:



Първоначално работният разтвор съдържа Ni-метал $4,6 \pm 0,1$ g/l и редуциращ агент – натриев хипофосфит $24 \pm 0,5$ g/l. В зависимост от скоростта на отлагане, се определя степента на изтощаване на работния разтвор, което се компенсира с периодична корекция на състава на разтвора.

Технологични параметри на процеса:

pH = $4,7 \pm 0,1$

Температура – $90^{\circ} \pm 1^{\circ}C$

Площно натоварване – $0,5 \text{ dm}^2/l$

Разбъркване с магнитна бъркалка – $100-1000 \text{ rev./min.}$

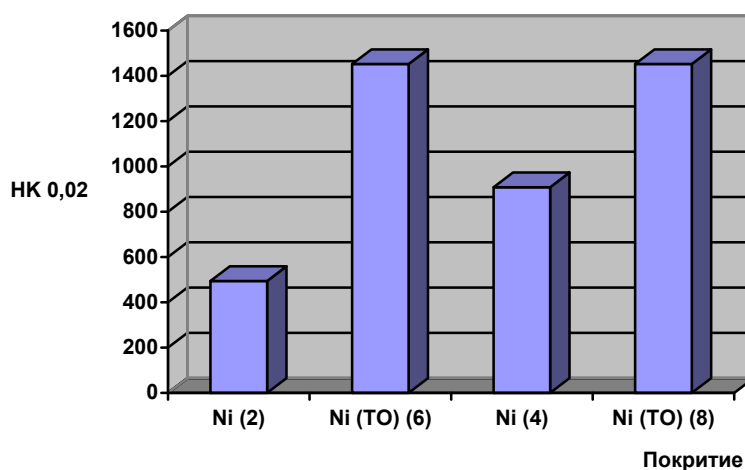
Контролиране на pH на работния разтвор

Контролирането на pH на работния разтвор става електрометрично с помощта на pH-метър. Поддържане на pH в дадената област става с добавка на 10% разтвор на сярна киселина или на амонячна вода, разреждана 1:3 при следване на технологичните условия.

Резултати от изследване на микротвърдост и износоустойчивост на покрития, получени от разтвор без добавени уякчаващи частици са показани съответно в Таблица 2 и фиг. 3; Таблица 3 и фиг. 8.

Таблица 2. Микротвърдост на покрития Ni след отлагане и след термообработка (ТО)

№ образец	Подложка от стомана	Покритие без ТО	Покритие с ТО (290 оС, 6 h)	HK 0,02	δ , μm
2	17CrNiMo6 необработена	Ni		494	8,0
4	17CrNiMo6 обработена	Ni		908	8,7
6	17CrNiMo6 необработена		Ni	1452	8,3
8	17CrNiMo6 обработена		Ni	1452	8,7

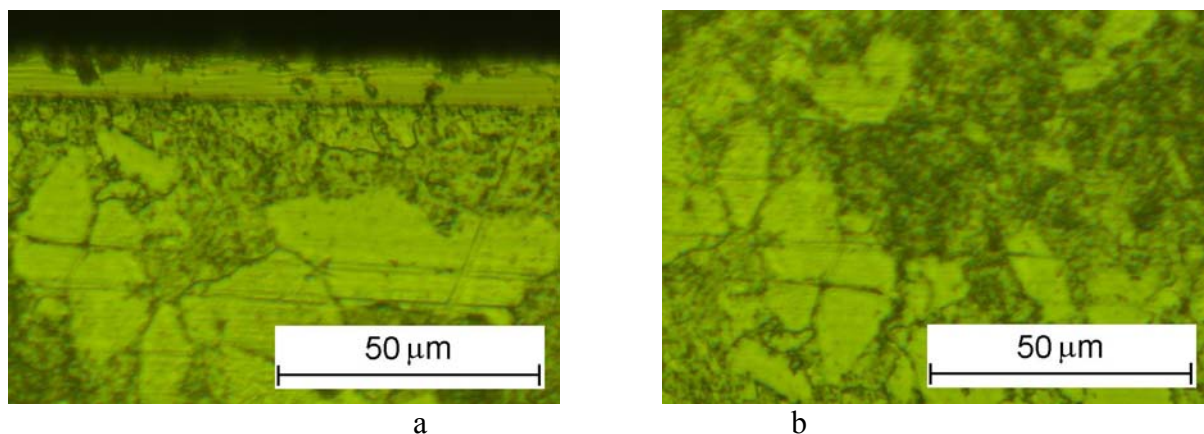


Фигура 3. Микротвърдост на покрития Ni след отлагане (образци 2, 6) и след термообработка (290°C, 6 h) (образци 4, 8)

Микротвърдостта на покритието Ni след термообработка значително нараства, което вероятно се дължи на формирането на кристална фаза Ni_3P .

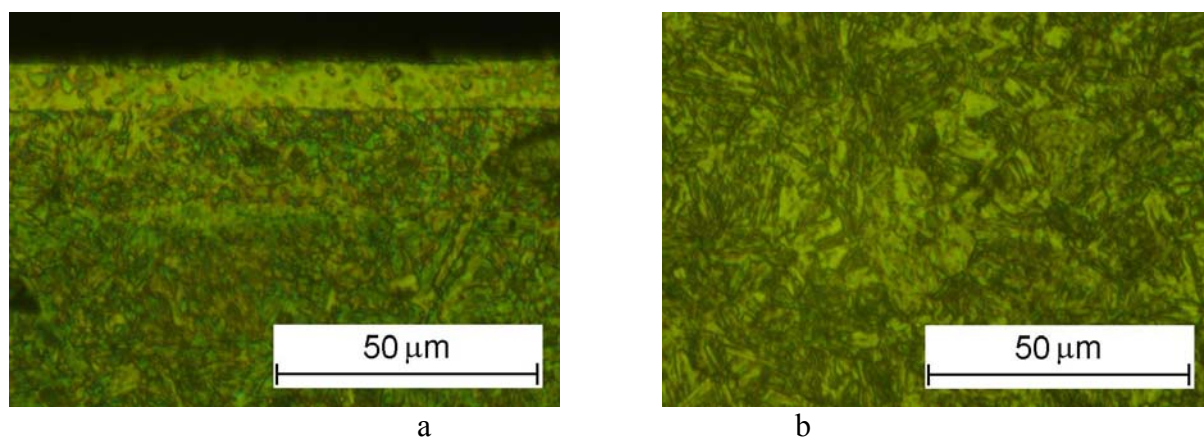
Резултати от наблюдения на микроструктурата на образците са показани на фиг. 4-7. Микроструктурата на подложката /стомана 17CrNiMo6 / на необработените образци /охладени на въздух от температурата на нагряване/ се състои от ферит и квазиевтектоид /сорбитообразен или трооститообразен перлит/, а възможно и бейнит.

Микроструктурата на подложката /стомана 17CrNiMo6/ на обработените образци /закалени в масло и подложени на нискотемпературно отвръщане/ се състои от отвърнат мартензит.



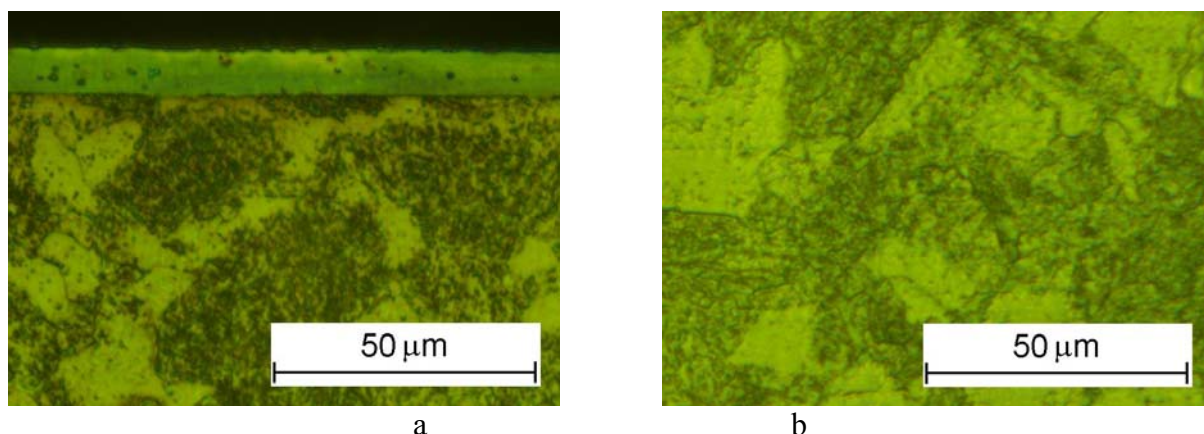
а
б

Фигура 4. Микроструктура на образец № 2: а –Ni (без ТО)
б – основа стомана 17CrNiMo6 (необработена)



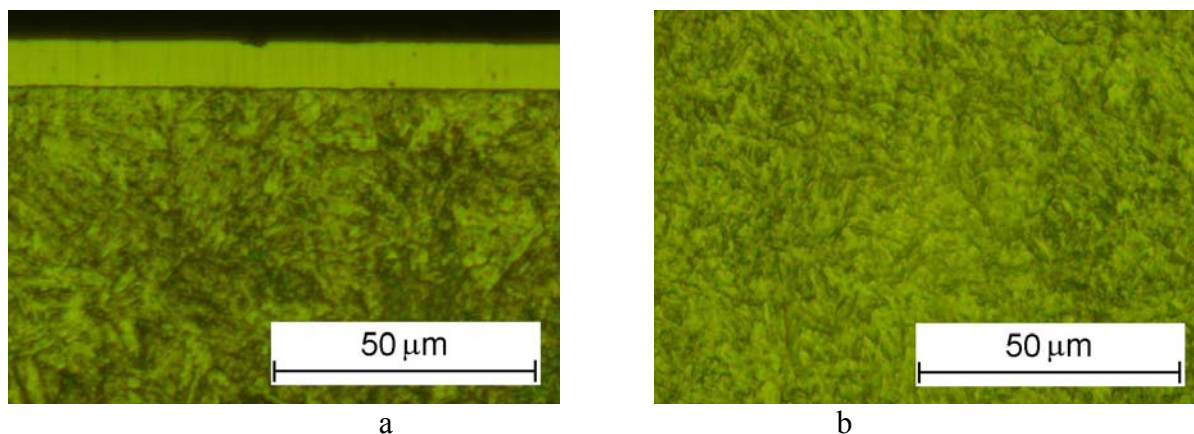
а
б

Фигура 5. Микроструктура на образец № 4: а –Ni (без ТО)
б – основа стомана 17CrNiMo6 (обработена)



а
б

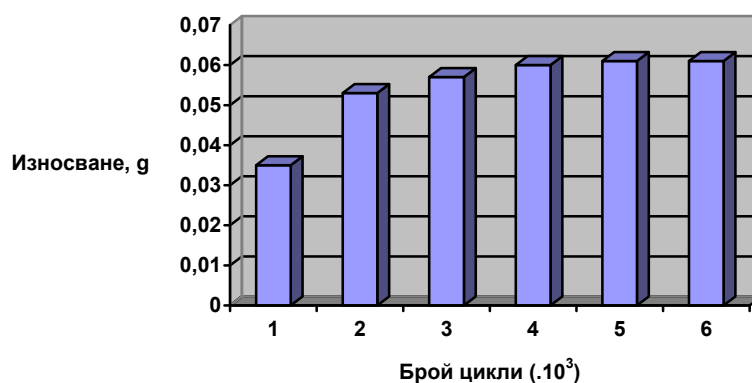
Фигура 6. Микроструктура на образец № 6: а –Ni (с ТО)
б – основа стомана 17CrNiMo6 (необработена)



Фигура 7. Микроструктура на образец № 8: а – Ni (с ТО)
б – основа стомана 17CrNiMo6 (обработена)

Таблица 3. Зависимост на износването на покрития Ni (след отлагане) от продължителността на тестване (Taber Abraser test method)

Продължителност- брой цикли ($\cdot 10^3$)	1	2	3	4	5	6
Износване, g	0,035	0,053	0,057	0,060	0,061	0,061



Фигура 8. Зависимост на износването на покритие Ni след отлагане от продължителността на тестване

Наблюдава се намаление на степента на износване с увеличение на продължителността на теста. Предполагаме, че при условията на провеждане на теста покритието не се отделя от стоманената основа.

ГЛАВА 4. Безтоково композитно никелово покритие с DND

4.1. Метод на отлагане

4.1.1. Композитни (дисперсни) покрития и материали

В четвърта глава е описан методът на отлагане на композитни покрития и материали и са представени резултати от изследване на физико-механични свойства на получените покрития.

В практиката съществуват различни примери за съчетаване на метали, керамики, неорганични съединения и полимери за получаване на нови материали с уникални свойства. По свойствата си комбинираният материал превъзхожда съставните си части или рязко се отличава от тях.

При вграждане на твърди частици в метални покрития също се постигат нови ефекти. Усилването на метални слоеве с частици става по сходен начин на обемните комбинирани материали. Такива метални покрития се наричат композитни (дисперсни) покрития.

В съответствие с избора на матрицата и дисперсоида (по вид, физико-химични свойства и дисперсност) могат да се получат покрития с регулируеми в широки граници свойства – висока изнosoустойчивост, нисък коефициент на триене, подобрена корозионна устойчивост.

В представения дисертационен труд са изследвани композитни покрития с никел-фосфорна матрица и уякчаващи частици от детонационен нанодиамант (DND). Отлагани и изследвани са еднослойни (Ni+DND) и двуслойни (Ni/Ni+DND) никелови композитни покрития. Отлагането на двуслойно покритие става при двуетапен процес:

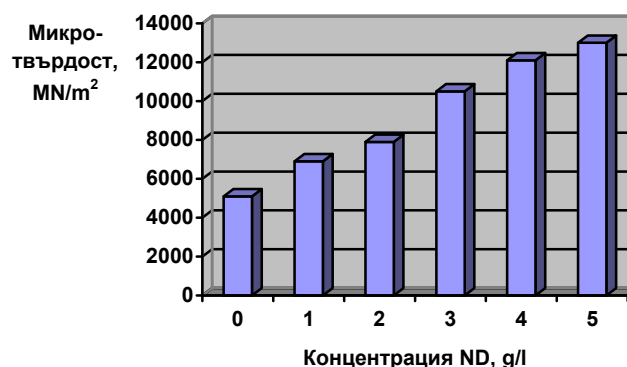
1. Слой от никелово покритие (Ni), оформен чрез предварително никелиране в разтвор за безтоково никелиране по метода “ЕФТТОМ-НИКЕЛ”, който играе ролята на демпфер между образца и композитното покритие никел-уякчаващи частици. Демпферният слой повишава възможността полученото покритие да поема контактния удар при експлоатация и подобрява адхезията между образца и покритието.

2. Композиционен слой никел - уякчаващи частици (Ni+DND), който е същинското покритие, образувано чрез никелиране в разтвор за безтоково никелиране по метода “ЕФТТОМ-НИКЕЛ” с добавка на уякчаващи частици от наноразмерен диамант. Полученото покритие съдържа около 7,5 wt. %P поради окислението на редуктора натриев хипофосфит. Получаване на покритие с високо качество се постига при спазване на следните технологични условия: температура, състав на разтвора, pH, време на отлагане, концентрация на уякчаващите частици, разбъркване.

4.2. Изследване на физико-механични свойства (твърдост и изнosoустойчивост)

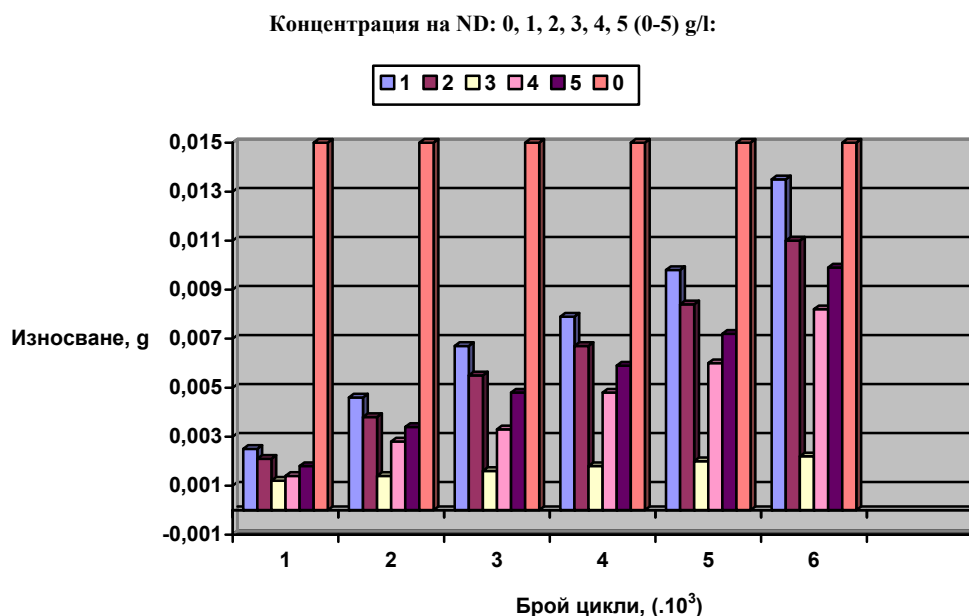
Представени са резултати от изследванията при концентрации на нанодиамант (DND) 0 – 5г/л. DND е добавян в сухо състояние, в суспензия при отлагане на един слой композитно покритие, и в суспензия при отлагане на двуслойно покритие. Най-добри резултати са получени в последния вариант (фиг. 9 и 10).

Резултати от измерване на твърдост на покритието Ni/Ni+DND (фиг. 9):



Фигура 9. Зависимост на микротвърдост на покритието Ni/Ni+DND от концентрацията на DND в разтвора за никелиране

Зависимостта на загубата на тегло на покритието Ni/Ni+DND от продължителността на тестване при различни концентрации DND е показана на фиг.10.



Фигура 10. Зависимост на износването на покритието Ni/Ni+DND от продължителността на тестване (брой цикли) при концентрация на DND 0, 1, 2, 3, 4, 5 g/l.

След анализ на резултатите от извършените лабораторни изследвания е представен следният технологичен цикъл (фиг. 11).



Фигура 11. Технологичен цикъл на процеса на отлагане на композитно никелово покритие.

ГЛАВА 5. Безтокови композитни покрития с микро- и наночастици от DND, μ сBN и NB

5.1. Метод на отлагане

В пета глава са описани методът на отлагане на композитни никелови покрития с добавени към работния разтвор микро- и наноразмерни частици и са изследвани техните физико-механични свойства с цел подбор на покритието с най-добри показатели за повърхностни свойства.

Известен е фактът, че при микронните и субмикронни частици, добавени в разтворите за химическо никелиране, плътността на вграждане в покритието зависи от размера им [9], докато за наночастиците от значение е както тяхната природа, така и формата им [10]. Това даде основание за по-обстойно изследване на влиянието на природата и размера на добавените уякчаващи частици към разтвора за никелиране върху структурата и свойствата на получените покрития. На база анализ на получените резултати в предишната глава върху някои свойства на композитни покрития и направените изводи, дисертационната работа продължи по изследване на влиянието на добавка, съдържаща смес от микро- и наночастици (DND + NB) и добавка от микрочастици μ сBN, върху някои свойства, характеризиращи получените композитни никелови покрития.

Извършената експериментална работа за решаване на гореописаните задачи и получените резултати са изложени в тази част.

Изследвани са четири типа покрития с добавка на три вида уякчаващи частици върху образци от следните стомани: 65Г, 42CrMo4 и 17CrNiMo6. Изследвани са по 3 образеца за всеки отделен случай, за да се установи влиянието на размера и природата на частиците върху промените в свойствата на покритията:

1. Безтоково никелово покритие
2. Композитно покритие никел/никел-нанодиамант (Ni/Ni+DND)
3. Композитно покритие никел/никел - нанодиамант – нанобор (Ni/Ni+DND+NB)
4. Композитно покритие никел/никел - микронен кубичен борен нитрид (Ni/Ni+ μ сBN)

Проведени са металографски наблюдения на получените покрития и са изследвани следните техни свойства: адхезионна якост, корозионна устойчивост и износоустойчивост. Изследванията са проведени както върху покрития след отлагането, така и върху същите покрития след термична обработка. Режимът на термообработка е определен в зависимост от характеристиките на стоманената основа и на основание на анализ на литературни данни за температура на фазови преходи в отложените покрития.

5.2. Изследване на физико-механични свойства

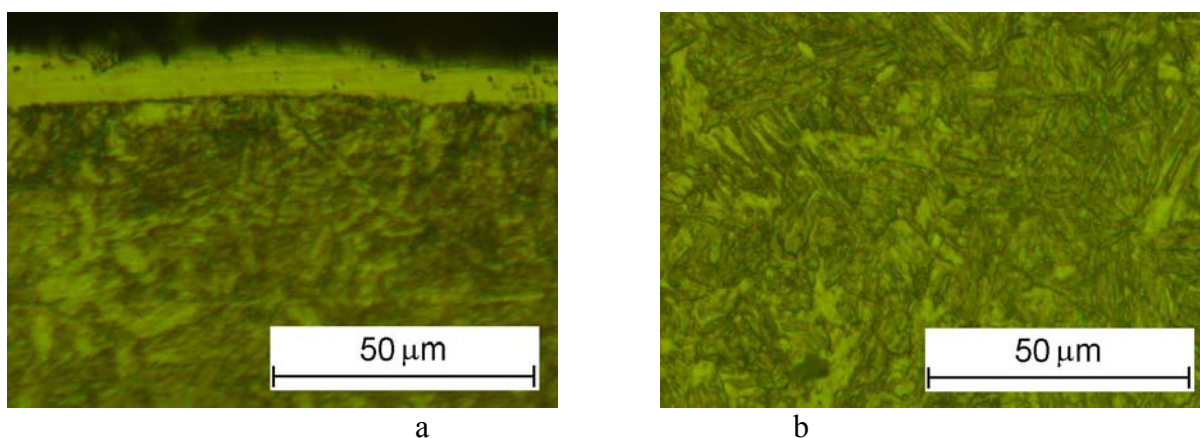
Проведени са металографски наблюдения за изследване на микроструктурата на подложката и покритието и за определяне на дебелината на покритието. Определена е и твърдостта на композитните покрития. Металографски покритието се проявява като бяла ивица (фиг. 5, 7, 12-15). Микроструктурата на подложката /стомана 17CrNiMo6/ на обработените образци /закалени в масло и подложени на нискотемпературно отвързване/ се състои от отвърнат мартензит.

Всички структури са типични за технологията за безтоково отлагане на покрития.

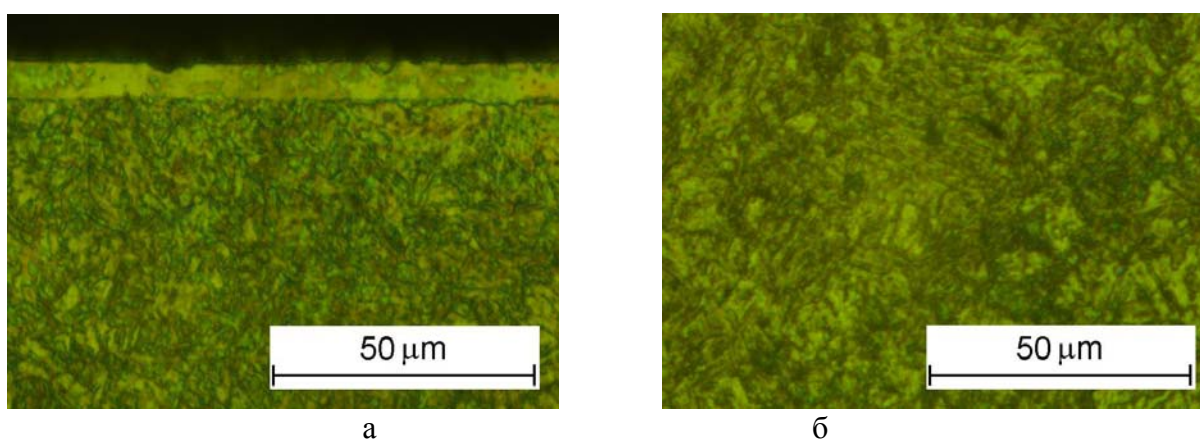
Дебелината δ на покритията със състав Ni или Ni/Ni+DND е от 7,3 до 9,3 μ m, независимо от това дали подложката е обработена или необработена.

Покритията със състав Ni/Ni+ μ сBN са с по-малка дебелина δ от тази на покритията Ni и Ni/Ni+DND (около 5 μ m).

Наблюдава се разлика в дебелината на получените покрития, въпреки спазване на един и същ режим на отлагане и еднакви параметри на процеса. Логичен извод от този резултат е заключението за влиянието на природата на използваните добавки към работната вана върху скоростта на отлагане. Най-големи дебелини на покритията се получават при добавка от DND. Най-бавно е отлагането при добавка от микроразмерен μBN . Предполагаме, че наличието на активни химични групи около диамантеното ядро, е причина за появата на електричен заряд около него, което при наличието на висока повърхностна енергия на частиците DND, привлича по-голям брой положително натоварени никелови йони и създава условия за ускорена дифузия към работната повърхност на образца. Резултатът е по-висока скорост на отлагане на никелови йони и получаване на по-дебели покрития.



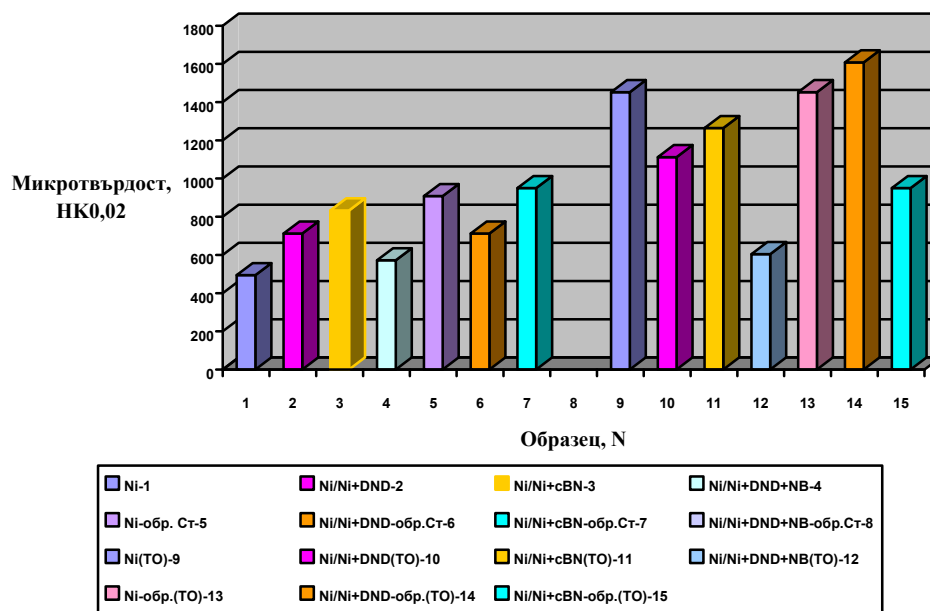
Фигура 12. Микроструктура на образец № 3: а – Ni/Ni + DND (без TO)
б – основа стомана 17CrNiMo6 (обработена)



Фигура 13. Микроструктура на образец № 7: а – Ni/Ni + DND (с TO)
б – основа стомана 17CrNiMo6 (обработена)

Резултатите от проведеното изпитване на твърдост по метода на Кноор при натоварване 20 g са показани на фиг. 14. Термообработката увеличава твърдостта повече от 2 пъти. Най-високи стойности за твърдост са получени за термообработено покритие Ni/Ni+DND, отложено върху обработена стомана. Установено е, че за всички проби с безтоково покритие се наблюдава значително увеличение на твърдостта след

термообработка. Термообработката на Ni-P покритие, отложено върху необработена и обработена стомана, значително повишава микротвърдостта, като и в двата случая се получават почти еднакви стойности. Предполага се, че подобрения микротвърдост се дължи на отделената твърда фаза от Ni_3P , която според проведения X-Ray тест, след термообработка се явява матрична фаза, което е наблюдавано и от [11].

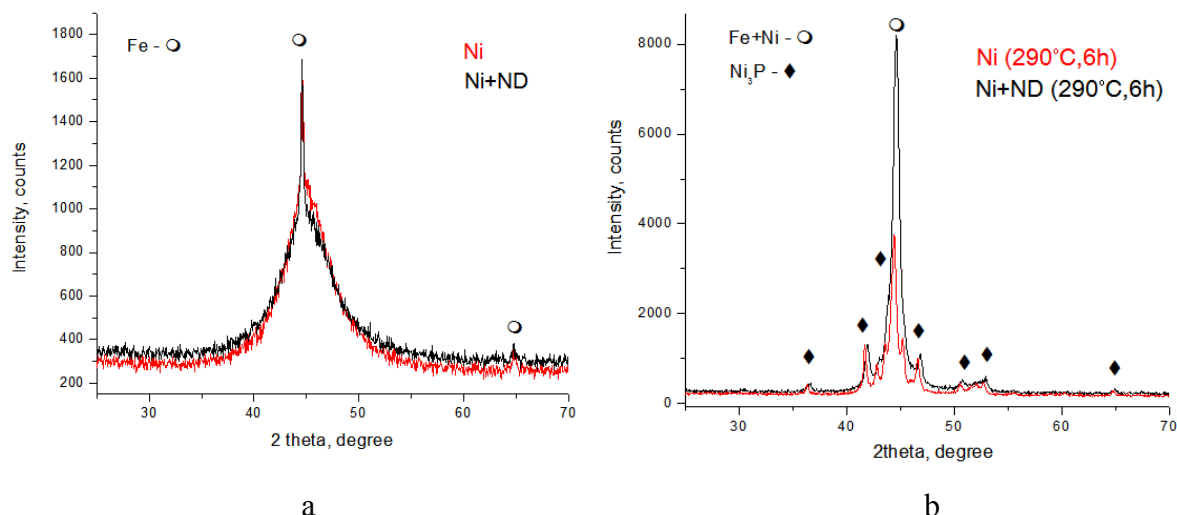


Фигура 14. Зависимост на микротвърдостта на покритието от природата на добавените частици и от предварителната обработка на стоманената основа (№1-4 – необработена стоманена основа; №5-8 – обработена стоманена основа; №9-12 – необработена стоманена основа, с термообработка на покритията; образци №13-15 – обработена стоманена основа с термообработка на покритията).

Проведен е рентгеноструктурен анализ на изследваните образци, покрити с Ni и Ni/Ni+DND за определяне на фазовия състав на покритията. Покритията са с и без последваща термообработка. Рентгеновите дифрактограми са получени при ъглов интервал $25-70^\circ$ (2θ), с Philips PW 1050 дифрактометър, оборудван с Cu Ka тръба и сцинтилационен детектор.

Доказано е, че покритията от Ni и (Ni/Ni + DND) без термична обработка при 290°C , 6h (образци 1 и 2) имат аморфна структура (фиг. 15-a). Пиковите на дифрактограмите на тези образци при ъгли $44,6^\circ$ (2θ) и $64,8^\circ$ (2θ) са от желязото (Fe) на подложката (стомана 17CrNiMo6), тъй като рентгеновият лъч прониква на дълбочина $20\mu\text{m}$ и преминава през покритието. На фиг.15-b се наблюдават добре изразени пикове, дължащи се на присъствието на кристална структура.

Това потвърждава изследванията на много автори за получаване на кристална структурата на покритията Ni и (Ni/Ni + DND) след термична обработка [12-16 и др.]. Най-ниската изследвана температура, при която се наблюдава кристална структура на отложеното покритие е 350°C . В представеното изследване в докторската работа е доказан такъв преход от аморфно към кристално състояние при значително по-ниски температури от 290°C , 6h (фиг. 15-b). Дифрактограмите на образците 3 и 4 доказват присъствието в структурата на покритията на кристалната фаза Ni_3P . Допускаме, че вероятната причина за нарастване на твърдостта на покритията след отгряване при 290°C , 6h е отделянето на фазата Ni_3P .



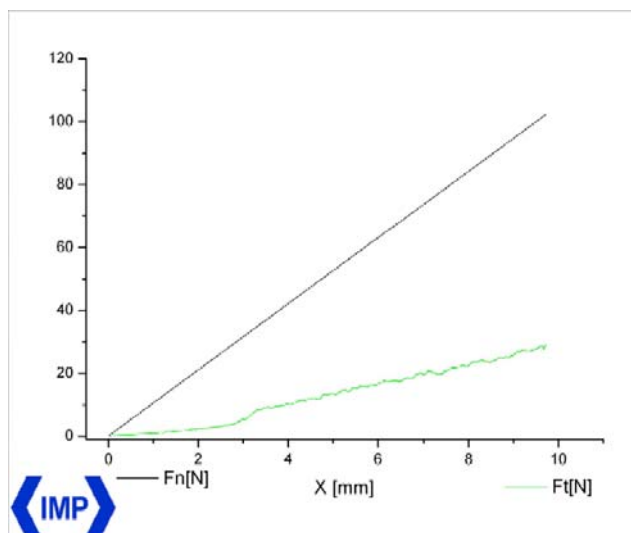
Фигура 15. Дифрактограми на образци 1 (покрытие Ni) и 2 (покрытие Ni/Ni + DND) без термична обработка (a); 3 (покрытие Ni) и 4 (покрытие Ni/Ni + DND) с термична обработка при 290°C, 6h (b).

Покритите с Ni, Ni/Ni+DND, Ni/Ni+μсBN, Ni/Ni+DND+NB образци по метода за отлагане на безтокови покрития са тествани чрез надраскване за оценка на адхезията на покритието към матрицата.

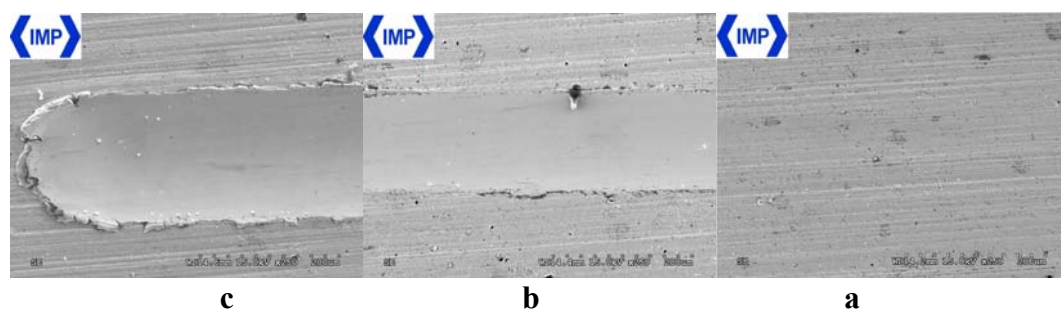
На всеки образец са направени 3 драскотини със сила на натоварване нарастваща от 1N до 100N. Прилаганата скорост на натоварване е 100 N/min и скоростта на движение на индентора е 10mm/min. Използваният индентор за изследването е диамантен Rockwell C type. След теста, образците са наблюдавани микроскопски (използвани са както оптичен, така и сканиращ електронен микроскоп) за оценка на характера на получените дефекти и определяне на критичното натоварване.

Най-добра адхезия, определена от натоварването, водещо до отделяне на слоя, е установена за образци с термообработено покритие Ni/Ni+DND. Всички тествани образци показват подобрена адхезионна якост, както преди, така и след термична обработка, което е обяснимо и очаквано, имайки предвид резултатите от металографските изследвания, описани по-горе в същата глава. Снимките ясно показват запълване на пукнатини и пори на повърхността на матрицата при отлагане на никелово покритие, което води до подобрена адхезия.

На фиг. 16-19 са показани резултатите от тестване на адхезия на покритие Ni/Ni+DND след отлагане и след термична обработка.

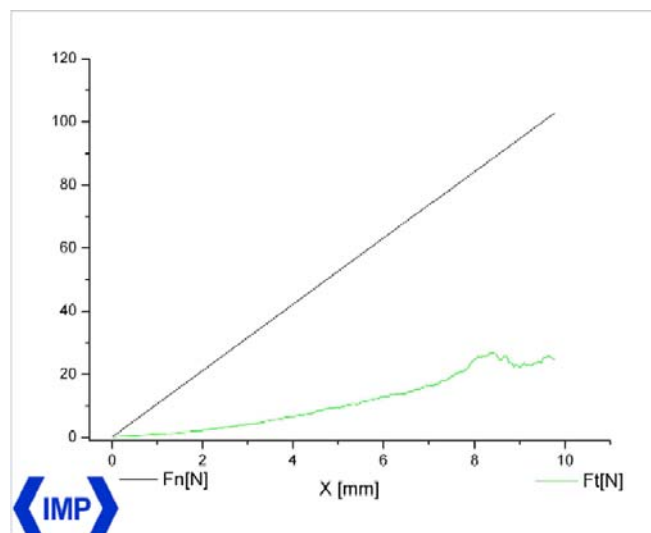


Фигура 16. Образец – Ni/Ni+DND. Тангенциална сила (F_t), записваща спрямо нормалното натоварване (F_n)

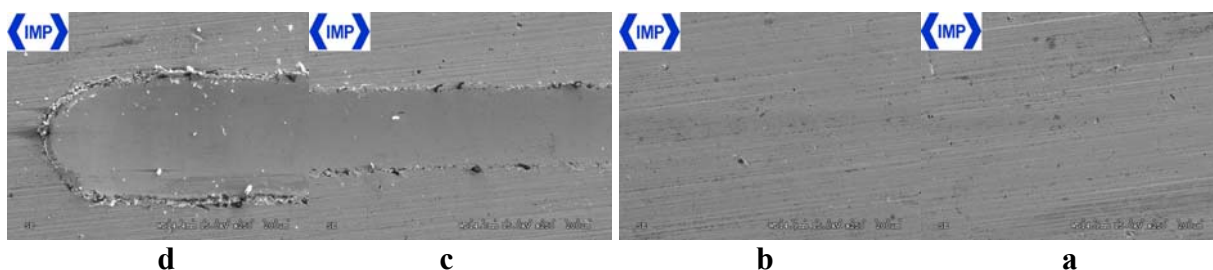


Фигура 17. Металографска снимка на следата от надраскване за образец с покритие Ni/Ni+DND: а – начало, b, – среда, c - край на следата

В началото на следата и в средата при $F_n \sim 50\text{N}$ се наблюдава пластична деформация. От $F_n \sim 45\text{N}$ до $F_n = 100\text{N}$ (край на следата) се наблюдава локална перфорация на покритието.



Фигура 18. Образец– Ni/Ni+DND (TO). Тангенциална сила (F_t), записваща спрямо нормалното натоварване (F_n)



Фигура 19. Металографска снимка на следата от надраскване за образец с покритие Ni/Ni+DND (TO): a – начало, b, c – среда, d - край на следата

В началото на теста се наблюдава пластична деформация и локални отчупвания в следата ($F_n=0,67\text{N}$). При $F_n=7\text{N}$ се появяват Hertzian тип пукнатини, възникващи при разтягане във вътрешността на следата (Tensile type Hertzian cracks). В средата на следата при $F_n \sim 50\text{N}$ има наличие на отчупвания по дължина на следата, напуквания покрай границите и пукнатини вътре в следата. В края на следата ($F_n=100\text{N}$) са установени видими остатъци от слоя. За критично натоварване (L_c) при което слой се отделя, (търпи значителна перфорация) се определя $L_c=85\text{N}$.

Според класическата теория за корозионни явления, се очаква нанокристалните материали да имат понижена корозионна устойчивост, дължаща се на огромното количество междукристални дефекти като граници между зърната, инициращи корозионно въздействие чрез формиране на микро електрохимични елементи с матрицата [17]. От друга страна нанокристалните материали имат увеличена дифузност, също поради наличието на голямо количество гранични контакти между зърната, което осигурява образуването на защитен филм, така нанокристалността на сплавите може да подобрява корозионната им устойчивост в сравнение с тази на поликристалното им състояние [18]. Корозионните изпитания върху образците, обект на изследване в докторската работа са проведени в инертна атмосфера със солена мъгла съобразно стандарт PN-EN ISO 9227:2007. Най-висока степен на корозия показват образците Ni/Ni+DND след термична обработка (фиг. 20), което подсказва предимство

на процесите на формиране на междукристални електрохимични елементи, ускоряващи корозионните процеси за сметка на процесите на формиране на пасивен филм поради ускорена дифузия между границите на нанокристалните зърна.



Ni/Ni+DND с TO

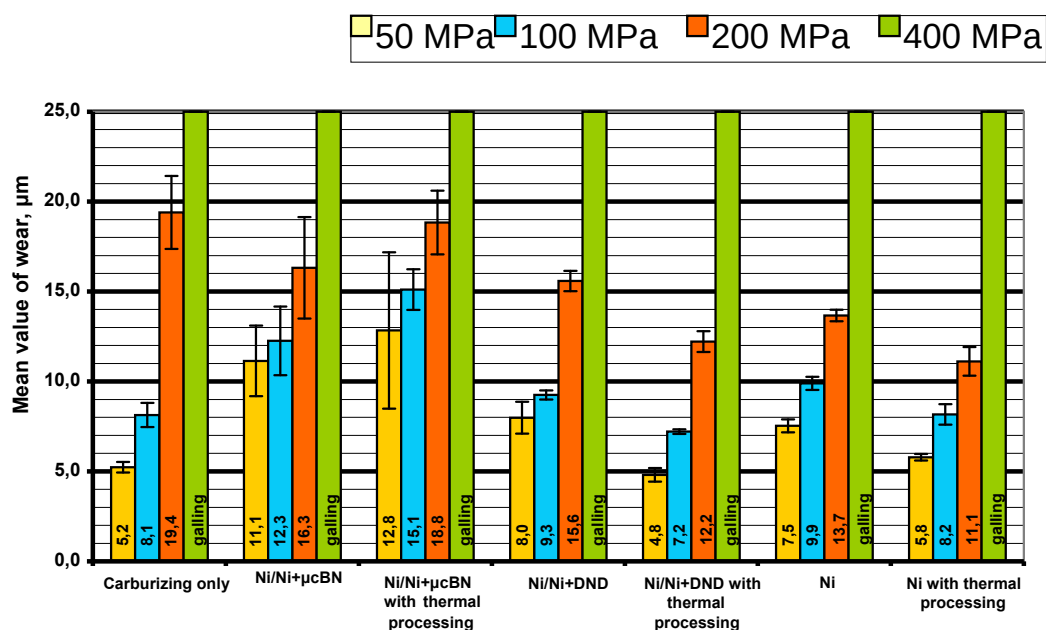
Ni/Ni+ μ CBN с TO

Ni/Ni+DND+NB с TO

Фигура 20. Химически покрити образци след 360 часа тест в камера за солена мъгла

Износоустойчивостта на покритите образци е определена чрез тест на износване с три ролково-конична система (полски стандарт PN-83/H-04302). Този тест обикновено се използва за тестване на термообработени и термо-химично третирани и/или покрити машинни части, триещи се при условията на тестване. Процедурата на тестване се състои от провеждане на теста при 4 различни натоварвания: 50 MPa, 100 MPa, 200 MPa и 400 MPa.

Извършени при горните условия, изчисленията на износоустойчивостта позволяват да се определи покритието с най-добра износоустойчивост по отношение на натоварването, при което ще работи слойът. Тази процедура на тестване позволява установяване на оптималния вариант за покриване, подходящ за високо и ниско натоварвани образци. На фиг. 21 е показано сравнение на износването на образците след 100 мин. от началото на теста.



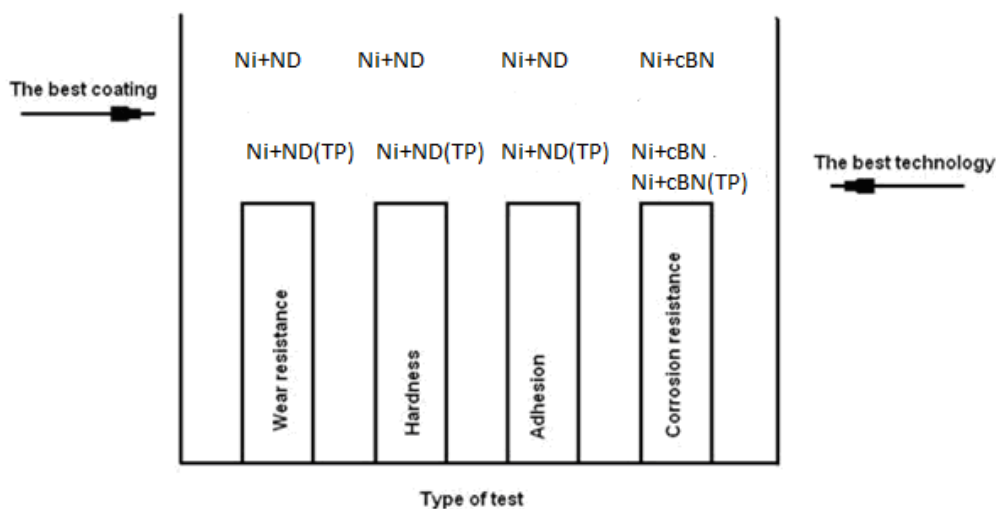
Фигура 21. Средни и стандартни отклонения на износването на образците след отлагане на покрития (колоните, маркирани в зелено означават протриване на образците).

Най-добра износоустойчивост на покритията, отложени по безтоков метод, определена при споменатите натоварвания, се наблюдава при термообработено покритие Ni/Ni+DND. При най-високото натоварване (400 MPa) протривания се наблюдават за всички покрити образци, но в случая на термообработено покритие Ni/Ni+DND те се появяват в края на теста (400 MPa). Поради това приемаме за най-добър резултат за износоустойчивост, получен при най-високо натоварване, за термообработеното покритие Ni/Ni+DND. Повишената износоустойчивост на покритието, отложено от разтвор с добавка на DND, би могло да се предположи, че се дължи на по-добрата адхезия на покритието към стоманената основа в този случай.

Покритията Ni/Ni+DND повишават износоустойчивостта си след термообработка, докато при покритията Ni- μ SiCN най-висока износоустойчивост се постига без термообработка. Сравнявайки образците изработени от навъглеродена стомана 17CrNiMo6 и тези, покрити с безтоково никелово покритие след навъглеродяване, е установено, че по-добри резултати са получени за покритиите образци.

На база на горните резултати за износване при триене бе избран следния вариант за бъдещи експерименти за покриване на тежко натоварени образци: навъглеродяване с последващо отлагане на химично покритие Ni/Ni+DND с термообработка.

Сравнение на резултатите от изследванията за всички видове покрития е показано на Фигура 22.



Фигура 22. Сравнение на най-добрите технологични варианти, за които са получени най-добри свойства

ГЛАВА 6. Практическо приложение на безтокови композитни никелови покрития с нанодиамаг

Този етап от изследователската работа се състои в оценка на експлоатационните характеристики на зъбни колела, покрити по безтоков метод с покритие, показало най-добри характеристики в процеса на изследване. Работата включва тестване на свойствата на базовия материал, металографски наблюдения и изследване на

геометричната точност на зъбни колела. Оценката на покритията се извършва, имайки предвид не само техните качества и адхезията им към основата, но също така се оценяват промените, възникнали в основния материал по време на процеса на отлагане. Проведени са също изследвания по отношение на съхранение профила и твърдостта на основния материал, които са основа за избор на най-добрия технологичен вариант за отлагане на покрития. С цел приложение на разработената технология в практиката, получените покрития са тествани за устойчивост на средни и високи натоварвания, на които са подложени зъбни колела, използвани за целите на автомобилостроенето. На база получените резултати от изследване на свойствата на покритията са изработени, покрити и тествани цилиндрични зъбни колела, изработени от традиционна навъглеродена стомана.

6.1. Метод на отлагане върху зъбни колела

Обект на изследване в тази глава е оптимизиране на процеса на отлагане на покрития Ni/Ni+DND за покриване на зъбни колела и дискове, които се тестват за устойчивост на високи и средни натоварвания. Обект на оптимизация е и процесът на термообработка, за да се избегнат промените в основния материал на зъбните колела. С цел бъдещо приложение в практиката на утвърдената технология за получаване на композитни покрития Ni/Ni+DND, е необходимо да се оценят факторите, влияещи на процеса на отлагане, да се оцени аспектът на връзката на дизайна на зъбните колела и крайните етапи за обработка на повърхността.

Установените предимства на покритието Ni/Ni+DND дават основание за фокусиране на по-нататъшната работа върху комбинацията на няколко вида повърхностни обработки и използването на нови материали (самозакаляващи се стомани) за изработка на образците. Нови разработки за самозакаляващи се стомани, противоположно на тези закалени в масло, ще съдействат за намаление на негативните последици за околната среда при термообработка. Експериментите са планирани с намерение за сравнение на свойствата на самозакаляващи се стомани с тези на традиционно закалените стомани, като за критерий за сравнение се определя степента на контактна умора на покритите образци. По-задълбочени изследвания са проведени за изучаване свойствата на композитните покрития с DND, с термообработка при различни температури за установяване на най-подходящия режим на работа.

Очакваните предимства, при сравнение със стандартните зъбни колела, произведени при използване на традиционни технологии и термообработки, включват подобрена производителност благодарение на намалената загуба при триене на зъбите и повишение на живота на компонентите, благодарение на намалената експлоатационна температура при пълно натоварване. Очаква се също значително намаление на изискванията за смазване. Разчита се и на намаление на производственото време и броя на етапите на обработка, по-специално за малки серии от високо натоварени зъбни колела. Перспектива в тази област е и разработването на нови производствени цикли, осигуряващи по-добри технологични изпълнения и дизайн, позволяващи стимулиране на стандартизирането, хармонизацията и улеснението за внедряване на новите технологии в сектора за производство на зъбни колела и детайли, за приспособяване към все по-засилващата се конкуренция.

6.2. Изследване на физико-механични свойства.

Отложените покрития показват добра адхезия към повърхността на зъбите на зъбните колела и няма данни за модифициране на микроструктурата на основния материал по време на процеса на отлагане. Извършените метрологични измервания показват, че покритията се отлагат без да водят до значителни изменения в геометрията

и повърхностната грапавост на зъбните колела. Следователно не е необходимо коригиращо шлайфане за възстановяване на дизайна на зъбите, също така и допълнителна повърхностна обработка след отлагане на покритието върху произведените зъбни колела.

Тестването на издръжливост на покритията на натоварвания се провежда с изпитване за контактна умора. Известно е, че при процес на натрупване на дефекти и разрушаване на повърхностните слоеве под действието на променливи контактни натоварвания, предизвикващи образуване на “питинг” или пукнатини, се наблюдава уморно износване, наречено “контактна умора”. Този вид износване се проявява след известно време на работата на детайла, особено при триене с търкаляне или търкаляне с преплъзване, когато контактът е точков (примерно – търкалящи лагери, зъби на зъбни колела). Необходими предпоставки за появата му са възникване на високи локални контактни напрежения и натрупване на голям брой цикли, в резултат на които се появяват Hertzian cone crack. Тези пукнатини отслабват материала и могат да доведат до неговото отстраняване. В много случаи в практиката използването на подходящи покрития може да редуцира и модифицира Hertzian fracture, породени от прилаганите натоварвания. Установено е същественото влияние на адхезията на покритията към субстрата и дебелината на покритието върху възникващите напрежения и дефекти, като е доказано вторичното влияние на коефициента на еластичност на материала на покритието [19].

При проведените изследвания за контактна умора на Ni/Ni+DND покритие след термообработка е определено минимално Hertzian contact stresses, при което се вижда отстраняване на покритието по време на теста. Актуализиран е режимът на термообработка. Термообработката е проведена върху серия образци, покрити по безтоков метод с Ni/Ni+DND покритие между 6 и 9 часа при температури между 200 и 290°C.

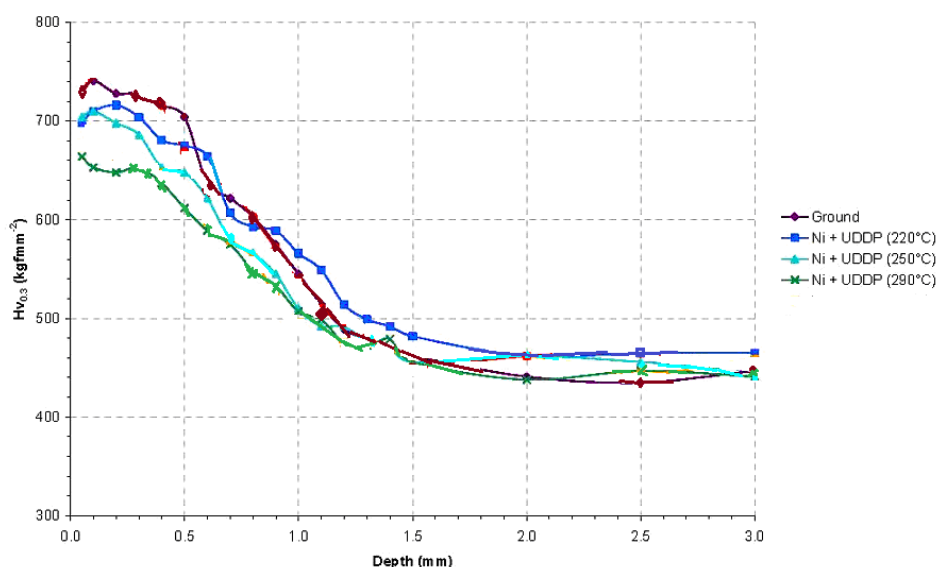
Определена е микротвърдостта на един диск от всяка серия, за да се установи дали процесът на отлагане на покритие въздейства върху свойствата на основния материал. Профилът на микротвърдостта, определена за всеки покрит диск е изобразен графично на фиг. 23. За сравнение е включен и профилът на непокрит диск, навъглероден и шлайфан.

Покритите с Ni/Ni+DND дискове, термообработени при 220, 250 и 290°C дават намаление по отношение на твърдостта почти от 25 до 65Hv, сравнена с навъглеродените и шлайфани дискове без покритие. Обаче, това намаление в стойностите на твърдостта не е неочаквано при положение, че термообработката на покритите образци е проведена при температури между 40 и 110°C по-високи от типичните температури на отвръщане на стоманата, от която са изработени дисковете. Все пак данните за температурата, при която се отлагат покритията са нужни, за да се определи дали тези тенденции в намалението на твърдостта могат да бъдат очаквани или не. Наблюдаваното намаление на показанията за твърдост за покритите с Ni/Ni+DND дискове, които са термообработени при температури от 220, 250 и 290°C не е неприемливо за навъглеродени зъбни колела. Във всеки случай стойностите за твърдостта, измерена на дълбочина от 0.05mm са по-високи от минималната стойност за твърдост от 660Hv, препоръчана от ISO 6336-5: 2003(E)1 за навъглеродени зъбни колела от MQ качество.

Hertzian контактно натоварване, при което покритието се отлепва по време на теста е показано на Таблица 4. За сравнение са включени резултатите от предишното тестване на образци - дискове с покритие Ni/Ni+DND, термообработени при 200°C. Отбелязано е, че отразените резултати са ограничени за дискове, при които покритието се отделя при най-ниско контактно натоварване, прилагано по време на теста.

Първият тест върху покрит с Ni/Ni+DND диск, който е термообработен при 220°C показва отлепване на покритието след 2×10^6 цикъла на натоварване при максимум Hertzian контактно натоварване от 1300MPa. Обаче, при втория тест се получава подобрене на резултата и покритието се отлепва след 5×10^6 цикъла на натоварване при максимум Hertzian контактно натоварване от 1600 MPa.

Тестовите на дискове, покрити с Ni/Ni+DND и термообработени при 250°C дават подобни резултати и се установява отлепване на покритието след 4×10^6 и 5×10^6 цикъла на натоварване при максимум Hertzian контактно натоварване съответно от 1500 и 1600MPa. Най-слабо поражение на повърхността при контактна умора под формата на инициране на повърхностен микропитинг се наблюдава също на Ø70 mm диск в края на втория тест и се предполага, че това се проявява при продължаващо натоварване след като повърхността е била незащитена при отлепване на покритието.



Фигура 23. Графика на профила на микротвърдостта, измерена на покрити дискови образци (UDDP и DND)

Таблица 4: Обобщение на резултатите от теста за контактна умора на покрити дискови образци

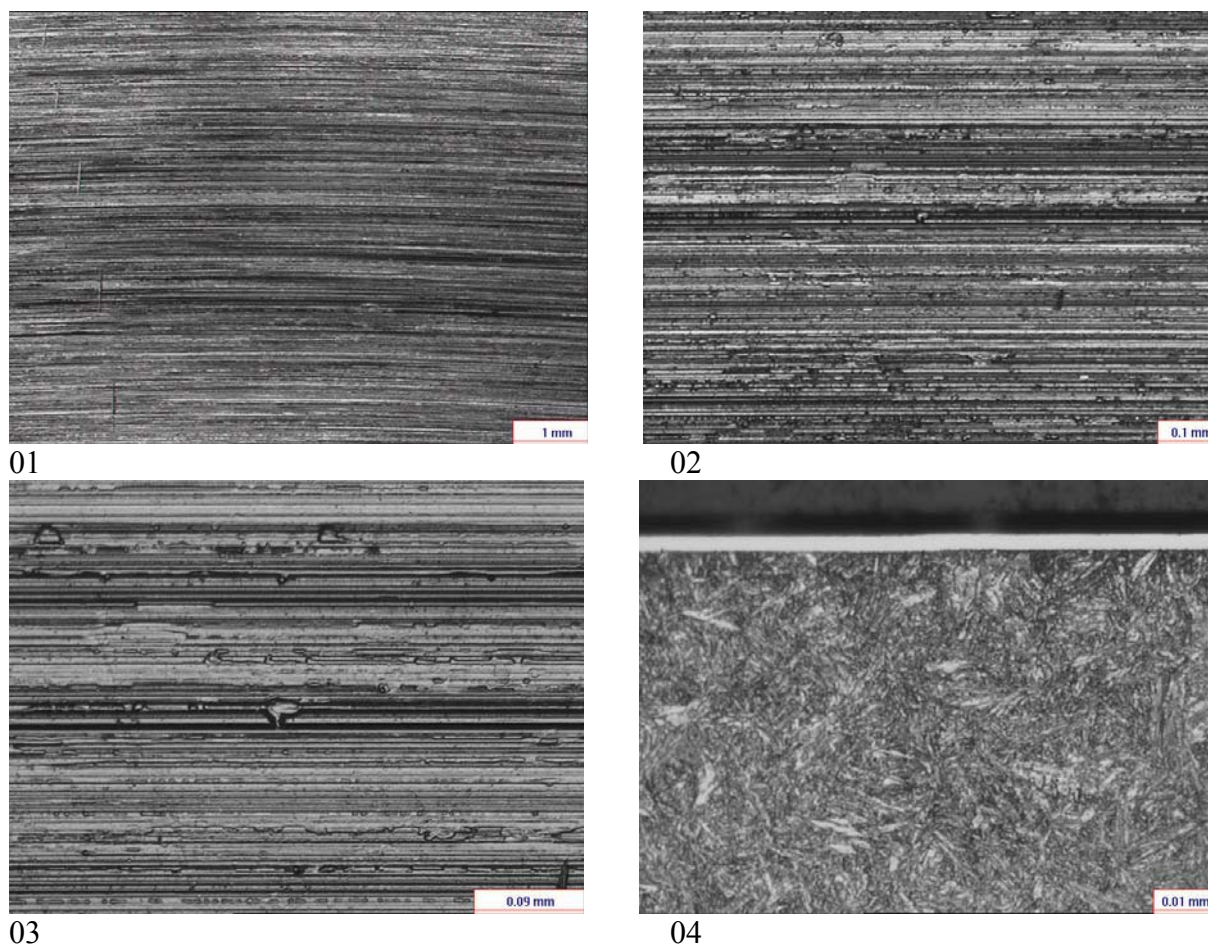
Покритие	ТО	Hertzian contact натоварване, необходимо за отстраняване на покритието, σ_H (MPa)		
		Тест 1	Тест 2	Тест 3
Ni/Ni+DND	200°C, 10 hours	≤ 1200	≤ 1200	-
Ni/Ni+DND	220°C, 9 hours	1200...1300	1500...1600	-
Ni/Ni+DND	250°C, 7.5 hours	1500...1600	1400...1500	-
Ni/Ni+DND	290°C, 6 hours	1700...1800	1200...1300	1200...1300

Първият тест на покрити с Ni/Ni+DND дискове, термообработени при 290°C дава резултат за отлепване на покритието при 7×10^6 цикъла на натоварване при максимум Hertzian контактно натоварване съответно от 1800MPa. Двата следващи теста показват значително влошаване на качествата и в двата случая покритието се отлепва

след 2×10^6 цикъла на натоварване и при максимум Hertzian контактно натоварване съответно от 1300 Мра (Фигури 24-27). Наблюдава се също наличие на микро питинг върху диска Ø50mm в края на втория тест и отново се предполага, че това се дължи на продължаващото тестване след отстраняване на покритието (фиг. 25-02; 25-03).

Във всички случаи отстраняването на покритието изглежда се дължи на отслояване на Ni слой, отложен преди нанасяне на композитното покритие (Ni+DND). Тестовите резултати показват, че повишението на температурата на термообработка може значително да подобри адхезията на Ni слой, макар че наблюдаваните разлики в характеристиките предполагат несигурност за случаите на използване на тези покрития в производството на зъбни колела. Вследствие на проведените обсъждания се допуска, че непостоянните характеристики на покритията най-вече се предизвикват от температурни флуктуации в пеща, използвана за термообработка. По тази причина, ако този проблем бъде разрешен, резултатът предполага, че покритието Ni/Ni+DND, комбинирано с термообработка при 290°C има потенциала да постигне значително подобри характеристики при теста за контактна умора, подходящи за приложение в производството на зъбни колела.

(ТО при 290°C, 6ч.)



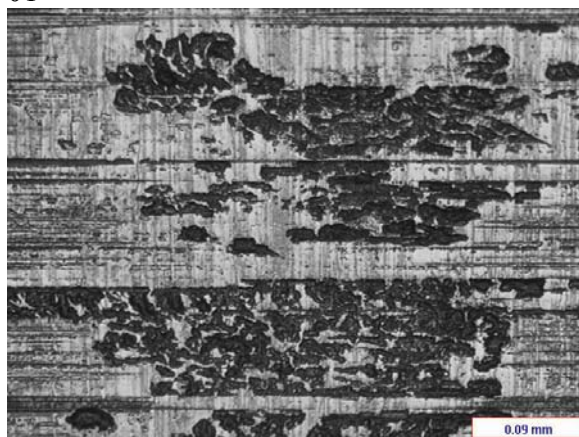
Фигура 24. Микроструктура на Ni/Ni+DND покритие върху диск Ø50mm, ТО при 290°C, 6ч. преди тестване. Увеличение: 01 - x18; 02 - x50; 03 - x100, 04 – x500



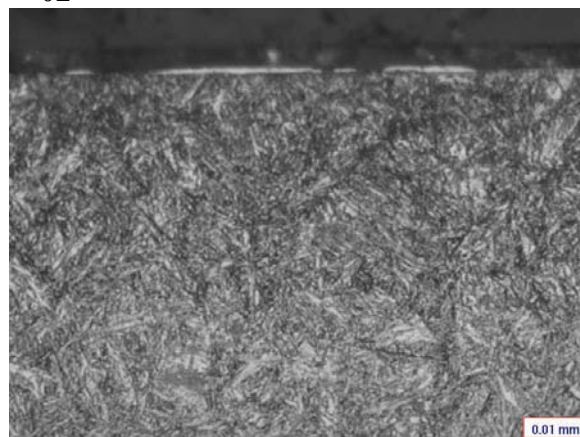
01



02



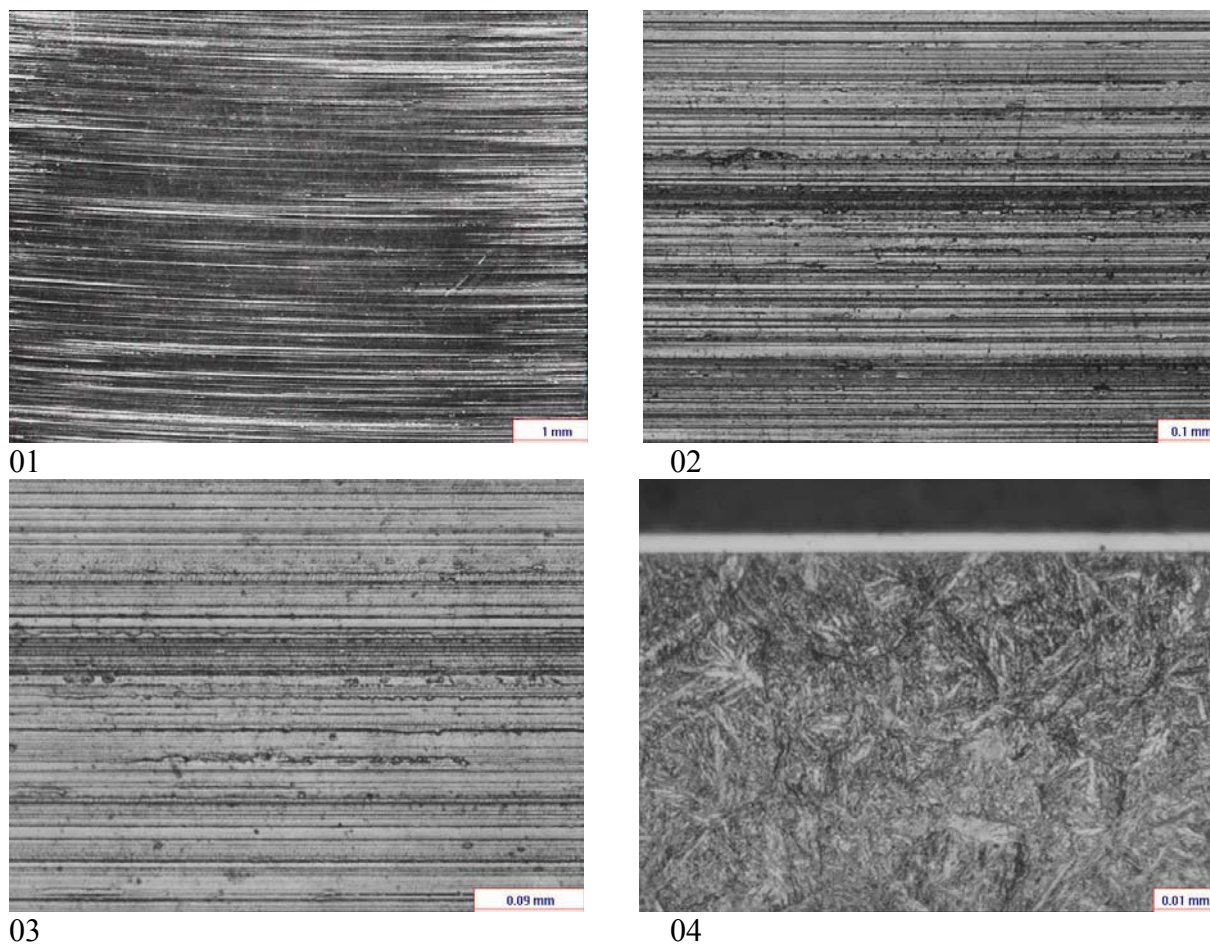
03



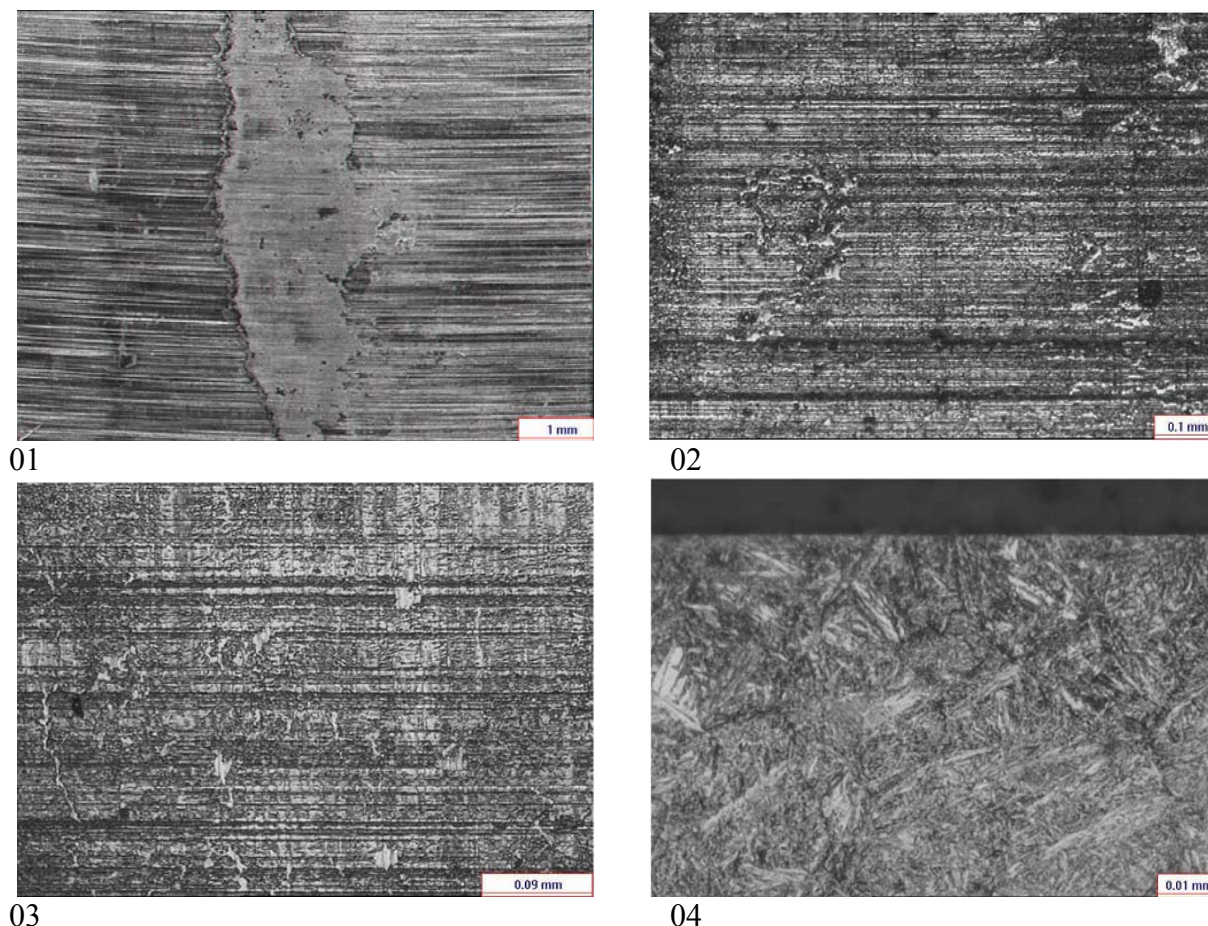
04

Фигура 25. Микроструктура на Ni/Ni+DND покритие върху диск Ø50mm, ТО при 290°C, 6ч. след $\Sigma N = 2 \times 10^6$ при $\sigma_H = 1300$ Мра. Увеличение: 01 - x18; 02 - x50; 03 - x100; 04 - x500

При наблюдение при x18 се наблюдава локално отстраняване на покритието, x50 и x100 се вижда локално отстраняване на покритието и микропитинг, x500 – установява се локално отстраняване на покритието.



Фигура 26. Микроструктура на Ni/Ni+DND покритие върху диск Ø70mm, ТО при 290°C, 6ч. преди тестване. Увеличение: 01 - x18; 02 - x50; 03 - x100, 04 – x500



Фигура 27. Микроструктура на Ni/Ni+DND покритие върху диск Ø70mm, ТО при 290°C, 6ч. след $\Sigma N = 2 \times 10^6$ при $\sigma_H = 1300$ Мра. Увеличение: 01 - x18; 02 - x50; 03 - x100; 04 - x500

При наблюдение при всички увеличения се наблюдава отстраняване на покритието.

На основа на резултатите от металографския анализ и теста за контактна умора, проведени върху покрити дискови образци се заключава, че:

- Температурата на термообработка на покритието Ni/Ni+DND, може да се увеличи до 290°C без значимо изменение на свойствата на основния материал.
- Характеристиките за контактна умора на покритието Ni/Ni+DND могат да бъдат значително подобрени чрез повишение на температурата на термообработка.
- Подобреният контрол на температурата на термообработка е необходим за редуциране на разликите в резултатите за контактна умора на тестваното покритие Ni/Ni+DND.
- Това предполага, че тези покрития могат да бъдат подходящи за използване при високо натоварени зъбни колела.

Следващият етап от изследването в докторската работа включва разрешаване на проблема с варирането на температурата в пещта, използвана за термообработка на покритите с Ni/Ni+DND образци. Тествани са 3 нови двойки директно уячени и шлайфани зъбни колела и 3 нови двойки дискове от самозакаляваща се стомана Ovatec™ 677L (Таблица 6) след покриване с Ni/Ni+DND и контролирана

термообработка 6 часа при 290°C. За сравнение са тествани и образци от основния материал без покритие.

Предметът на изследването е да се определи дали адхезията на Ni слой може да се подобри чрез увеличение на температурата на термообработка без промяна на свойствата на основния материал. С подкрепата на фирма Dendrit Ltdca са извършени контролирани термообработки на покрити с Ni/Ni+DND образци. Резултатът е: не се наблюдават промени в структурата на субстрата при термообработка 290°C, 6 часа. Поради това този режим на термообработка е избран за по-нататъшни изследвания.

Тестът за контактна умора на Ovatec™ 677L след шлайфане показва, че дефектите изглежда са резултат от увеличаващ се микропитинг.

Наблюдаваните промени в нарушенията на режима на работа на покритите образци се предполага, че се дължат на локалното отделяне на покритието в дедендума (областта подложена на най-голямо триене по време на теста). Това рефлектира в значителни разлики в твърдостта и износването между триещите се повърхности с пластична деформация, възникваща в областите където субстратът е оголен.

Резултатите от теста показват, че покритието Ni/Ni+DND дава 14% увеличение на максимума на Hertzian контактното напрежение, необходимо за появата на дефект (Таблица 5), също така се доказва и перспективността за използване на самозакаляващи се стомани за изработка на зъбни колела, работещи при високи натоварвания, което е принос към актуалните проблеми за екологичност на използваните технологии в индустрията.

Таблица 5. Резултати от теста за контактна умора

Материал	Състояние на повърхността	Максимум на Hertzian контактното напрежение, необходимо за появата на дефект (MPa)	Максимум отклонение на профила в края на теста (µm)
Ovatec™ 677L	Без покритие	1404	13µm
	Ni/Ni+DND (TO)	1601	15µm

Таблица 6. Европейски стандарт на стомана Ovatek

EN 10027-1	Ovako	Hardness
70SiCrMnMo6-5	Ovatek 677L	64 HRC

6.3. Тест в реални условия

В реални условия се тестват 6 броя конични зъбни колела – 3 двойки за конично разпределителна кутия от стомана 17CrNiMo6, термично подобрена до HB 240-260 и последващо навъглеродена, закалена и отпусната, изработени от Техноконтант Интернейшънъл ООД. Дебелината на повърхностния слой е 1mm, измерената микротвърдост - HRC 56-58. Зъбните колела са покрити след това с Ni/Ni+DND. Произведени са още 2 двойки от същите зъбни колела. Те не се покриват. Всички тези двойки зъбни колела се контролират на контрол машина. След теста една покритата двойка и една непокрита се монтират на две машини, работещи при еднакви натоварвания. Те се тестват всеки 200 часа. Машините работят 580 и 610 часа. Наблюдава се само слабо износване на профила на зъба на непокритите зъбни колела. Покритите образци не показват износване и няма промяна във вида на покритието. Считаме, че тестът е сполучлив на този етап.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Представените в дисертационната работа изследвания за влиянието на уякчаващите микро- и наноразмерни частици върху физико-механичните свойства на композитни никелови покрития, отложени по безтоков метод позволяват да бъдат направени следните изводи:

1. Покритията, отложени от разтвор, съдържащ добавка от наноразмерен диамант, получен по детонационен метод (DND), се характеризират с по-финна структура и подобрени физико-механични свойства в сравнение с покритията, получени без добавка или с добавка на микроразмерни частици.
2. Електронно-микроскопските наблюдения на повърхността на покритите образци показват, че добавката на DND води до формиране на по-дребнозърнеста структура в сравнение със структурата на покрития, отложени от разтвор с добавка на DND+NB и μcBN . От това следва, че размерът на добавените частици в разтвора за отлагане оказва влияние върху структурата на получените покрития.
3. Износоустойчивостта и микротвърдостта на покритията показват значително по-добри резултати при наличие на DND в работния разтвор. Експериментално е доказано влиянието на концентрацията на DND в разтвора върху свойствата на покритието. Увеличението на концентрацията на DND в разтвора от 0 до 5 g/l води до нарастване на получените стойности за микротвърдостта, докато за износоустойчивостта се получава максимум при концентрация 3 g/l DND. Предполагаме, че влиянието на нарастващата концентрация на добавените уякчаващи частици върху свойствата на покритията, най-вероятно, има граница на увеличаване за някои от тях. При по-високи концентрации на DND в разтвора количеството на вградените в покритието частици, вероятно, е по-висока, което обяснява повишаващата се микротвърдост. След определена концентрация на DND (>3 g/l), допускаме неравномерно вграждане на частиците в покритието, пораждащо неравномерно износване и влошаване на резултатите за износоустойчивостта.
4. В резултат на изследване и анализ на получените зависимости за влиянието на технологичните параметри на процеса (добавка на DND в сухо състояние или в суспензия, получаване на еднослойно Ni+DND или двуслойно Ni/Ni+DND композитно покритие) върху микротвърдостта и износоустойчивостта на покритията, е предложен технологичен режим за отлагане на безтокови композитни никелови покрития с добавка на уякчаващи частици от наноразмерен диамант (DND). Доказани са предимствата на добавка на DND в суспензия, което дава основание да се предположи, че подобреното омокряне на наноразмерните частици при използването им в суспензия улеснява диспергирането им в разтвора, а оттук улеснява транспортирането и задържането им върху покриваната повърхност. Проведеният качествен рентгеноструктурен анализ на Ni/Ni+DND покритие след ТО не установи присъствие на диамант в структурата на покритието. Вероятно, концентрацията на вградените частици е под 1% - граница, определена от характеристиките на дифрактометъра.

5. Рентгеноструктурният анализ доказва наличието на аморфна фаза след отлагане както за покрития без добавки, така и за такива с добавка на DND. Установен е преход от аморфно в кристално състояние, както и наличието на кристалната фаза Ni_3P след термична обработка при 290°C , която, предполагаме, се явява и матрична фаза. Съществуващите в литературата данни за преход от аморфна в кристална структура на покритието след термична обработка са определени при по-високи температури ($\sim 350^\circ\text{C}$). Предполагаме, че наличието на наноразмерните частици е причина за понижена енергия на кристализация и формиране на кристални зародиши при по-ниски температури на термична обработка, което се обяснява с некомпенсираните връзки на повърхността на наночастиците, пораждащи ускорено преструктуриране и подреждане в кристална структура.
6. Изследване на свойствата – износоустойчивост, адхезионна якост, корозионна устойчивост, микротвърдост на покрития с DND, отложени по предложения технологичен режим и сравнението им със свойствата на покрития с добавка на DND+NB и μcBN , дават основание да се направи заключението, че наличието на DND в работния разтвор води до получаване на покрития със значително подобрени износоустойчивост, адхезионна якост и микротвърдост. Наличието на DND е причина за влошена корозионна устойчивост. От тук бихме могли да предположим, че по-финната структура на покритията, отложени от разтвори, съдържащи DND частици определя подобрените свойства на покритията. От друга страна, наноразмерните частици DND увеличават контактната повърхност между субстрата и отлагащите се никелови атоми, като се създават условия за улеснени дифузионни процеси, които са една от причините за повишение на адхезионната якост в резултат на създаване на адхезионни връзки на контактната повърхност, което води до синхронната им деформация при натоварване. Ускорените дифузионни процеси в резултат на термичната обработка също допринасят за по-добрата адхезионна якост на покритията. Финната структура, подобрената адхезия, както и по-високата микротвърдост обясняват повишената износоустойчивост на покритията Ni/Ni+DND след термична обработка.
7. Анализът на експерименталните резултати позволява да бъде избрано покритието Ni/Ni+DND с потенциал за повишена ефективност при ниски и високи натоварвания с цел приложение в практиката.
8. Изследването на реални детайли, изработени от самозакаляваща се стомана Ovatek 677L и покрити по разработения технологичен режим, показва с 14% по-висока контактна якост в сравнение с контактната якост на детайли без покритие. Разработеният технологичен режим дава възможност за получаване на композитни никелови покрития, отложени по безтоков метод с добавка на уякчаващи частици DND. Покритието Ni/Ni+DND се явява краен етап, което се определя от възможностите, предлагани от безтоковите методи на отлагане на покрития. Методът позволява да се покриват образци със сложна форма, каквито са зъбните колела, без нарушения на дебелината на покритията и с идентични параметри по цялата повърхност. Характеристиките на покритите образци, както и възможността за съкращаване на операцията закаляване в масло след цементация, чрез използване на образци от самозакаляващи се стомани OvatecTM 677L, превръщат покритията Ni/Ni+DND в конкуренция на токсичните хромови покрития.

ПРИНОСИ НА ДИСЕРТАЦИОННИЯ ТРУД

Научни и научно-приложни приноси:

1. Използвана е за първи път добавка от наноразмерен диамант, получен по детонационен метод по US Patent No. 5353708, наричан детонационен нанодиамант (DND), при отлагане на композитни никелови покрития по безтоков метод. DND е използван самостоятелно и в комбинация с наноразмерен бор (NB).
2. Доказано е предимството на отлагане на двуслойно покритие (Ni/Ni+DND), в сравнение с еднослойно (Ni+DND). Последователното отлагане на слой от Ni и Ni+DND формира комбинирано двуслойно покритие с подобрени физико-механични свойства.
3. Установени са експериментални зависимости за влиянието на вида добавки от нано- (DND, NB) и микроразмерни частици (μcBN) към разтвори за отлагане на никелови покрития по безтоков метод върху физико-механичните им свойства:
 - 3.1 Установено е, че покритията Ni/Ni+DND имат по-висока микротвърдост в сравнение с тази на покритията Ni, Ni/Ni+DND+NB и Ni/Ni+ μcBN .
 - 3.2 Установено е, че при ниски натоварвания покритията Ni и Ni/Ni+DND имат най-висока, съизмерима износоустойчивост в сравнение с тази на покритията Ni/Ni+DND+NB и Ni/Ni+ μcBN . При средни натоварвания по-слабо износване показват покритията от Ni.
 - 3.3 Установено е, че покритията Ni/Ni+ μcBN и Ni/Ni+DND+NB се характеризират с по-висока корозионна устойчивост от тази на Ni и Ni/Ni+DND покритията.
 - 3.4 Доказана е по-добра адхезия към стоманената основа за покритието Ni/Ni+DND в сравнение с тази на покритията Ni, Ni/Ni+DND+NB и Ni/Ni+ μcBN .
4. Установени са експериментални зависимости за влиянието на технологичните параметри на процеса на отлагане върху физико-механичните свойства на получените покрития:
 - 4.1 Определена е оптималната концентрация на DND в разтвора за отлагане, която осигурява най-висока микротвърдост (5g/l) и износоустойчивост (3g/l).
 - 4.2 Доказано е предимството на използване на добавка от DND в суспензия пред добавка в сухо състояние по отношение на микротвърдост и износоустойчивост на покритията.
 - 4.3 Установено е, че за всички изследвани покрития след термична обработка 290°C в течение на 6 часа микротвърдостта нараства до 2 пъти. Най-висока

е микротвърдостта на покритията Ni/Ni+DND след термична обработка (290°C, 6 h).

- 4.4 Установено е, че покритията Ni/Ni+DND след термична обработка (290°C, 6 h) имат най-добра адхезия.
- 4.5 Установено е, че покритията Ni/Ni+DND след термична обработка (290°C, 6 h) имат най-добра изнosoустойчивост.
- 4.6 Получена е най-ниска корозионна устойчивост за композитното покритие Ni/Ni+DND след термична обработка (290°C, 6 h).
5. Установено е наличието на кристална фаза Ni_3P в покритията Ni/Ni+DND след термична обработка при температура 290°C в течение на 6 часа (в литературата фазата Ni_3P е установена при термична обработка около 350 °C).

Приложни приноси

1. Определен е оптималният режим на термична обработка на покритието Ni/Ni+DND, осигуряващ най-висока контактна якост.
2. Създадена, експериментирана и вече е използвана технология за отлагане на еднослойни и двуслойни покрития с добавка на DND; DND+NB; μcBN върху стоманени зъбни колела.
3. Доказано е повишение ефективността на работа на покрити с Ni/Ni+DND и термообработени реални зъбни колела чрез изпитване за контактна умора, като полученият резултат демонстрира с 14% по-висока контактна якост в сравнение с тази на зъбни колела без покритие.

ПУБЛИКАЦИИ ПО ДИСЕРТАЦИОННИЯ ТРУД

1. Karaguizova Z., A. Petrova, J. Kalejcheva, P. Shumnaliev, S. Vaseva, S. Stavrev, Physical and Mechanical properties of Nickel nanostructured chemical coatings, Proceedings of the 9th Workshop Nanoscience and Nanotechnology, Prof. Marin Drinov Publishing House, Issue 8, (2008) pp. 177-179
2. Карагьозова З., С. Ставрев, Композитные алмазные покрытия, Новейшие разработки российских и болгарских организаций в области нанотехнологий и наноматериалов, 28-30.09.2009г, МИСиС, Москва, ISBN 9785-87623-280-9, p.12-15
3. Карагьозова З., Т. Бабул, Ал. Циски, Ж. Калейчева, С. Ставрев. Наноструктурированные композитные никелевые покрытия, Новейшие разработки российских и болгарских организаций в области нанотехнологий и наноматериалов, 28-30.09.2009г, МИСиС, Москва, ISBN 9785-87623-280-9, p. 75
4. Karaguizova Z., Ch. Ailot, L. Alexandrova, I. Drangajova, A. Petrova, S. Vasseva, S. Stavrev, Influence of the basic material thermal processing on the physical-mechanical properties of chemically coated gears, Инженерни науки, година XLVI, ISSN 1312-5702, кн. 4 (2009) с. 69-73

5. Babul T., A. Ciski, Z. Karaguiozova, S. Stavrev, Nanostructured nickel coatings on spur gears, Proceedings of the 10th Workshop Nanoscience and Nanotechnology, Prof. Marin Drinov Publishing House, issue 9 (2009) pp 132-135
6. Karaguiozova Z., A. Petrova, S. Vasseva, S. Stavrev, Project X-Gear, EC Framework 6 collective research project, Proceedings of the 10th Workshop Nanoscience and Nanotechnology, Prof. Marin Drinov Publishing House, issue 9 (2009) pp. 252-254
7. Zdravka Karaguiozova, Stavri Stavrev, Tomasz Babul, Aleksander Ciski, Influence of cubic nanostructure additions on the properties of electroless coatings, IJNM, Volume 5 - Issue 1/2 (2010) pp. 129-138
8. Karaguiozova Z., T. Babul, A. Ciski, S. Stavrev, Increase the operating lifetime of gears for the automotive and wind industry trough deposition of nickel-nanodiamond coatings, X International Symposium on Explosive Production of New Materials: Science, Technology, Business, and Innovations (X EPNM) Bechichi, Montenegro, 5-12.06.2010, ISBN 978-5-94588-073-3, (2010) p.32
9. Stavri Stavrev & Zdravka Karaguiozova, Ultra-dispersed Diamond Powders for Gearing Applications, EC Framework 6 Collective Research, Project X-GEAR, Development of Gear-Drive Trains Based on New Materials and Novel Gear Systems, OPEN CONFERENCE, Newcastle University, UK (2010) on CD
10. Калейчева Ж., З. Карагюзова, П. Шумналиев, С. Ставрев, Микроструктура и свойства на никелови наноструктурни композитни покрития, Сб. докл., 10 межд. научна конф. Авангардни материали и обработки АМО 10, Варна, (2010), с. 168 – 171
11. J. Kaleicheva, Z. Karaguiozova, P. Shumnaliev, S. Stavrev, V. Mishev, Investigation on microstructure and properties of Composite Nickel coatings with involved micro and nanosized super hard particles, NANOSCIENCE & NANOTECHNOLOGY'11, eds. E. Balabanova, I. Dragieva, BAS, Sofia, Bulgaria, pp. 256-258.
12. J. Kaleicheva, Z. Karaguiozova, E. Lyubchenko, M. Kandeва, V. Mishev, S. Stavrev, Composite Ni-nanodiamond Coating Deposited by Electroless Method, J. Chem. Chem. Eng., Vol. 6, No 7, (2012), p. 599–603
13. Z. Karaguiozova, Investigation on surface fatigue life of coated gears, Tribological Journal BULTRIB, Vol. III, Number 03, Papers from the International Conference BULTRIB '12, (2013) pp. 316-320

Литературни източници

1. V. Heffernan, Nickel coating Improves Tool Life, Nickel magazine, March, v. 19, N (2004)
2. Г.Гаврилов, Химическо никелиране и дисперсни покрития, София, 1985
3. Michael D. Feldstein, The Environmental Benefits of Composite Electroless Nickel Coatings, Product Finishing, 8/1 (2002)
4. N. Feldstein, T. Lancsek, D. Lindsay, L. Salerno, Electroless Composite Plating, Met. Finish. Vol. 81, no. 8 (1983) 35-41
5. P.M. Ajayan, L.S. Schadler, P.V. Braun, Nanocomposite science and technology, Wiley (2003). [ISBN 3-527-30359-6](#)
6. Kathleen Hickman, Nanomaterials: It's a Small, Small World, CSA (2002)
7. Stavrev, S. et al. (1994) US Patent No. 5353708
8. K. Iakoubovskii, M.V. Baidakova, B.H. Wouters, A. Stesmans, G.J. Adriaenssens, A.Ya. Vul', P.J. Grobet, Structure and defects of detonation synthesis nanodiamond, [Diamond and Related Materials 9 \(2000\) 861-865](#)

9. M. Sarret, C. Müller, A. Amell, Electroless NiP micro- and nano-composite coatings, *Surface & Coatings Technology* 201 (2006) 389–395
10. A. Grosjean, M. Rezrazi, P. Berçot, Some morphological characteristics of the incorporation of silicon carbide (SiC) particles in electroless deposits, *Surf. Coat. Technol.*, 130 (2000) 252-256.
11. Q.X. Mai, R.D. Daniels, H.B. Harpalani, Structural changes induced by heating in electroless nickel-phosphorus alloys, *Thin Solid Films*, [Volume 166](#) (1988) 235–247
12. H. Xu, Z. Yang, M.K. Li, Y.L. Shi, Y. Huang, H.L. Li, Synthesis and properties of electroless Ni–P–Nanometer Diamond composite coatings, *Surf. Coat. Technol.*, 191 (2005) 161-165
13. Gao Jiaqiang, Liu Lei, Wu Yating, Shen Bin, Hu Wenbin, Electroless Ni–P–SiC composite coatings with superfine particles, *Surface & Coatings Technology*, 200 (2006) 5836–5842
14. Y.Y. Liu, J. Yu, H. Huang, B.H. Xu, X.L. Liu, Y. Gao and X.L. Dong, Synthesis and tribological behavior of electroless Ni–P–WC nanocomposite coatings, *Surface and Coatings Technology*, [Volume 201, Issues 16-17](#) (2007) Pages 7246-7251
15. Faryad Bigdeli, Saeed Reza Allahkaram, An investigation on corrosion resistance of as-applied and heat treated Ni–P/nanoSiC coatings, *Materials & Design*, Volume 30, Issue 10 (2009) 4450–4453
16. D. Dong, X.H. Chen, W.T. Xiao, G.B. Yang, P.Y. Zhang, Preparation and properties of electrolessNi–P–SiO₂ composite coatings, *Applied Surface Science*, Volume 255, Issue 15 (2009) 7051–7055
17. Wang X Y, Li D J., Mechanical and electrochemical behavior of nanocrystalline surface of 304 stainless steel, *J. Electrochemical Acta*, 47(24) (2002) 3939-3947.
18. Gao Y, Zheng Z J, Zhu M, Luo C P., Corrosion resistance of electrolessly deposited Ni-P and Ni-W-P alloys with various structures, *J. Materials Science and Engineering A*, 381(1/2) (2004) 98-103
19. M J Matthewson, The effect of a thin compliant protective coating on Hertzian contact stresses, [Journal of Physics D: Applied Physics Volume 15 Number 2,](#) (1982) 237-249.



TECHNICAL UNIVERSITY OF SOFIA
FACULTY OF INDUSTRIAL TECHNOLOGY
Department „Material science and Technology”

Zdravka Kirilova Karaguiozova, M. Sc.

**Micro- and nanostructured composite nickel coatings deposited by
electroless method**

ABSTRACT of Ph.D. THESIS

The subject of the current PhD Thesis is related to micro- and nanostructured composite nickel coatings deposited by electroless method. The major goal is the determination of the strengthening micro- and nanosized particles' influence on the physical and mechanical properties of deposited by electroless method nickel coatings.

The work carried out includes experimental testing of the structure (by metallographic and X-Ray analysis) and properties (microhardness, adhesion, wear resistance, contact fatigue, corrosion resistance etc.) of the following coatings plated on 42 Cr Mo4, 65 Γ, 17 Cr Ni Mo6 etc. steels:

1. Nickel (Ni-P),
2. Nickel (Ni-P) with detonation nanosized diamond (**Ni + DND**),
3. Bilayer coating Nickel (Ni-P)/Nickel (Ni-P) with detonation nanosized diamond (**Ni/Ni + DND**),
4. Bilayer coating Nickel (Ni-P)/Nickel (Ni-P) with mixture of detonation nanosized diamond and nanosized boron – **Ni/Ni + DND + NB** and
5. Bilayer coating Nickel (Ni-P)/Nickel (Ni-P) with micro-sized cubic boron nitride – **Ni/Ni + μcBN**.

The comparison of the results received is made in relation to Nickel coating (Ni-P) without micro- and nanoparticles addition.

On the base of the experimental analysis new experimental dependences and new data, also new technology and technological mode for electroless deposition of Nickel (Ni-P) coatings with detonation nanosized diamond besides Nickel (Ni-P) with mixture of detonation nanosized diamond and nanosized boron coatings are obtained, namely:

- The advantage of bilayer coating (Ni / Ni + DND), in comparison with a single layer (Ni + DND) is proved
- The microhardness increase of the Ni/Ni+DND coatings is determined in comparison to this one of the Ni, Ni/Ni+DND+NB и Ni/Ni+μcBN coatings. Two-

fold increase of the microhardness for all the coatings is achieved after annealing at 290°C during 6 hours

- It is specified the best adhesion for the annealed Ni/Ni+DND coatings at 290°C, 6 h. For all other coatings the coating perforation is observed at lower loads
- It is found out the higher wear resistance for the annealed Ni/Ni+DND coatings at 290°C, 6 h
- It is ascertained the crystalline phase of Ni_3P into the coatings after annealing at 290°C, 6 h (Ni_3P phase is settled at 350 °C in the literature)
- The analysis of the results allows to develop a technology for producing of electroless composite nickel coatings with strengthening nanodiamond particles with improved microhardness and increased wear resistance: the advantage of the using of nanodiamond in a suspension and plating of bilayer coating is proved; the optimum of nanodiamond concentration, ensuring the desire properties is defined; the optimum annealing temperature ensuring the higher contact wear is specified.

The detonation nanosized diamond implementation, characterized by different properties than used so far (produced by other techniques), determines the innovation of the work presented. The evidence of the work importance is the development and implementation of new technologies for electroless nickel plating of gears the increased operating efficiency to be achieved.