

**БЪЛГАРСКА АКАДЕМИЯ НА НАУКИТЕ  
ИНСТИТУТ ПО ФИЗИКОХИМИЯ  
„АКАДЕМИК РОСТИСЛАВ КАИШЕВ“**

**инж. Веселина Петрова Чакърва**

**ПОЛУЧАВАНЕ И ОХАРАКТЕРИЗИРАНЕ НА Ni-P ПОКРИТИЯ  
ВЪРХУ РАЗЛИЧНИ ВИДОВЕ ПОДЛОЖКИ**

**АВТОРЕФЕРАТ**

на дисертация за присъждане на образователната и научна степен  
**„ДОКТОР“**

Направление: 4.2. Химически науки  
Специалност „Електрохимия“

**Научни консултанти:** проф. д-р Мария Петрова  
доц. д-р Милко Монеv

**Научно жури:** доц. д-р Рашко Рашков  
доц. д-р Георги Авдеев  
проф. д-р Бранимир Банов  
проф. д-р Антон Момчилов  
доц. д-р Ангелина Попова

**София, 2024**

Дисертацията е написана на 111 страници и съдържа 64 фигури и 35 таблици. Цитирани са 120 литературни източника.

Номерата на главите и фигурите в автореферата съвпадат с тези в дисертацията.

Представения материал е обсъден и предложен за защита на Колоквиума на Института по физикохимия при БАН, състоял се на 24.10.2024г.

Материалите по защитата са на разположение на интересуващите се в канцеларията на Института по физикохимия при БАН, стая 402.

## **I. Въведение**

По своята същност химичното метализиране се основава на автокаталитична редукция на металните йони до метал върху каталитично активна повърхност под въздействие на редуциращ агент, добавен в разтвора за химично отлагане.

Химично отложените Ni-P покрития се отличават с добри трибологични свойства и добра корозионна устойчивост респ. корозионно-защитна способност. Това, заедно с равномерността на покритието, ги прави предпочитан материал за покриване на различни детайли в самолетостроенето, корабостроенето, газовата и нефтената индустрия и др.

С цел подобряване на основните качества на химично получените Ni-P покрития, през годините са разработвани и процеси за отлагане на покрития със съотложени дисперсни частици, така наречените композиционни покрития. Те се отличават с повишена износоустойчивост, нисък коефициент на триене, подобрени корозионни отнасяния, намират широко приложение при изработването на абразивни инструменти и др.

В по-ново време нараства интереса към фосфидите на преходните метали, в частност на Ni-P сплави като електроди при получаването на водород и кислород. Основен недостатък на класическата алкална електролиза е ниската ефективност и висок разход на енергия. Потенциална алтернатива е използването на кисели електролити - водородни генератори с полимерна електролитна мембрана, захранвани от възобновяеми източници на ток, но цената на добиваният по този начин водород е все още висока. И в двата случая сериозен принос се очаква от разработването на икономични, корозионноустойчиви електроди, както за водородната, така и за кислородната реакция.

Химично получените покрития намират широко приложение и за опроводяване на диелектрици. Класическата схема за предварителна обработка включва голям брой операции. През последните години се работи върху облекчаване на процеса чрез разработване на технологични схеми за директно метализиране.

В настоящата работа са представени резултати от системно изследване на условията на получаване на химични Ni и Ni-P покрития върху различни подложки с оглед на възможността за различни приложения и охарактеризиране на техните свойства.

## **II. Кратък исторически преглед**

Отбелязани са основни моменти от развитието на процеса на химично никелиране както и приносите на международни и български изследователи в тази област.

### III. Литературна справка

В литературната справка е направен преглед на влиянието на компонентите на кисел разтвор за химично никелиране с редуциращ агент натриев хипофосфит ( $\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ) и свойствата на получените покрития, като равномерност, структура, микротвърдост, износоустойчивост, корозионна устойчивост, електрокаталитична активност. Независимо от големия брой изследвания действителната причина за антикорозионните свойства на Ni-P покрития все още не е достатъчно разбрана. Електрокаталитичната активност на химичните Ni-P покрития е обект на малък брой изследвания. Тя се свързва с реална площ, легиране с P, абсорбция на водород в сплавта, термична обработка, структура.

За подобряване на механичните и трибологични свойства на Ni-P покрития, в никеловата матрица се вграждат частици от втора фаза. Направена е справка за използването на диамантени частици, частици от борен нитрид и силициев карбид, като подходящи дисперсоиди за съотлагане в никеловата матрица и прилагането им като абразивни материали. Специално внимание е обърнато на материалите, върху които може да бъде получено никелово покритие, както и процесите на предварителна подготовка.

### ЦЕЛ

Дисертационният труд има за цел химично отлагане на Ni-P и композитни Ni-P покрития върху различни видове подложки (гъвкави и твърди) и охарактеризирането им по отношение на абразивна способност, корозионна устойчивост и електрокаталитична активност.

За постигане на целта на дисертацията са поставени следните задачи:

1. Установяване на оптимален състав и режим на работа на разтвор за химично отлагане на Ni-P покрития. Определящи фактори са стабилност и производителност на разтвора, външен вид и адхезия на покритието.

2. Химично отлагане на композитни Ni-P покрития върху полиетилен терафталат (PET) чрез използване на микродисперсни частици различаващи се по състав и размер.

3. Изследване на корозионното отнасяне на Ni-P и композитни Ni-P покрития върху акрилнитрил-бутадиен-стирен (ABS) в сулфатна и хлоридна среда.

4. Изследване на електрокаталитичните свойства на химично отложени Ni-P покрития по отношение на реакцията на отделяне на водород (HER) и кислород (OER) в алкална и на HER в кисела среда.

5. Изследване на възможността за подготвяне на повърхността на ABS за метализиране чрез химично отлагане на Ni слой от разтвор несъдържащ редуктор.

#### IV. Експериментална част

В дисертационния труд е описано получаването на Ni-P и композитни Ni-P покрития върху непроводящи и проводящи подложки. Представени са схеми за предварителната им обработка. Подробно са описани използваните разтвори и работни условия.

За охарактеризиране на покритията са използвани следните методи:

- **Дебелина** - Дебелина на отложените покрития върху PET не е определяна поради специфичната форма на образците. Влиянието на работните условия е оценявано по масата на отложеното покритие. Дебелината на отложените покрития върху ABS е определяна тегловно, а върху стоманените образци чрез ренгенофлуоресцентен анализ FISHERSCOPE® X-RAY XDAL.

- **Елементен състав и морфология** - Елементният състав и морфологията на покритията, както и разпределението на частиците на дисперсоида върху повърхността на композитните покрития са изследвани с помощта на сканираща електронна микроскопия (SEM) и рентгенов микроанализ EDS (JSM 6390, JEOL).

- **Фазов състав** - Рентгенографските спектри са записани в ъгловия интервал 10-90° (2 $\theta$ ) на дифрактометър Philips PW 1050 с CuK $\alpha$  лъчение и сцинтилационен детектор. Микроструктурата и фазовият състав на Ni-P покрития са изследвани и чрез трансмисионна електронна микроскопия (TEM) с помощта на микроскоп JEOL JEM 2100 при ускорено напрежение 200 kV.

- **Химично състояние на повърхността** - Химичното състояние на повърхността на образец от ABS след всяка стъпка на предварителна подготовка е изследвано чрез рентгенова фотоелектронна спектроскопия (XPS) (ESCALAB-MkII, VG Scientific).

- **Трибологично отнасяне** - За провеждане на трибологичните изследвания са изработени дискове от PET с диаметър 7 cm, върху които са отлагани композитни Ni-P покрития с различни по състав и размер дисперсни частици. Изпитанията са проведени с конструирано и изработено в ИФХ-БАН устройство.

- **Корозионна устойчивост** - Корозионни изпитания са проведени с Ni-P и композитни Ni-P покрития отложени върху ABS в камера за солена мъгла (5% NaCl, pH 7) (VSN 1000, Vötsch Industrietechnik GmbH).

Електрохимичните корозионни изследвания включват снемане на потенциала при отворена верига (OCP) и на потенциодинамични поляризационни криви (PD) в хлоридна (5% NaCl, pH 7), сулфатна (0.5M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, pH 5.9), алкална (1M KOH) и сяронокисела (0.5M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) среда. Корозионният потенциал ( $E_{\text{отт}}$ ), поляризационното съпротивление ( $R_p$ ) и

плътността на корозионния ток ( $j_{\text{corr}}$ ) са изчислени с данните, събрани по време на потенциодинамичната поляризация.

Проведени са и корозионни изпитания чрез потапяне на образци за определено време в две корозионни среди 5% NaCl или 0.5M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

- **Електрокаталитични свойства** - Електрокаталитичните свойства на химични Ni-P покрития по отношение на HER и OER са оценявани с помощта на циклична волтаметрия и хронопотенциометрия.

За избрани електроди са снети криви потенциал-време при различни плътности на тока. С тях са построени тафелови зависимости и изведени кинетични параметри на HER.

## **V. Опитни резултати и дискусия**

### **1. Абразивни свойства на композитни Ni-P покрития върху PET**

#### **1.1. Химично отлагане на Ni-P покрития**

За отлагане на Ni-P покрития е избран кисел разтвор, от който по литературни данни, се получават покрития с добри технологични характеристики. За постигане на оптимален състав на разтвора по отношение на стабилност, външен вид на покритието и скорост на отлагане е изследвано влиянието както на основните компоненти: никелов сулфат (NiSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O) и натриев хипофосфит (NaH<sub>2</sub>PO<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O), така също и на добавки като комплексообразуватели (млечна киселина (C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>O<sub>3</sub>) и натриев ацетат (CH<sub>3</sub>COONa)), стабилизатори (натриев тиосулфат (Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), Стабилизатор 1 и Стабилизатор 2 (ТУ София), тиокарбамид (SC(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>), диетилдитиокарбамат (C<sub>5</sub>H<sub>10</sub>NNaS<sub>2</sub>·3H<sub>2</sub>O), малеинова киселина (C<sub>4</sub>H<sub>4</sub>O<sub>4</sub>)) и ПАВ (Веранол Н 10, натриев лаурилсулфонат (SLS), полиетиленгликол с молекулна маса 4000 (ПЕГ-400)).

Изследвано е и влиянието на условията на отлагане на сплавните покрития – рН от 2.8 до 5.5, температура от 50 до 90 °С и продължителност на отлагане от 5 min до 300 min.

В дисертационния труд получените зависимости са представени в графичен вид.

#### **Изводи:**

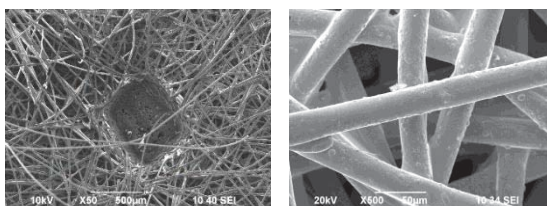
Скоростта на отлагане на химичните Ni-P покрития зависи от концентрацията на всички компоненти на разтвора и режима на работа.

От получените резултати за влиянието на състава и режима на работа върху скоростта и стабилността на разтвора за химично отлагане на Ni-P покрития върху гъвкава подложка от PET са избрани състав и работни условия на базов разтвор, който да бъде използван при следващите изследвания (Табл. 8).

**Таблица 8.** Състав и работни условия на базов разтвор за химично отлагане на Ni-P покрития.

| Компоненти  | Концентрация |
|---|--------------|
| NiSO <sub>4</sub> ·7H <sub>2</sub> O, g/l               | 25           |
| NaH <sub>2</sub> PO <sub>2</sub> ·H <sub>2</sub> O, g/l | 22           |
| CH <sub>3</sub> COONa, g/l                              | 20           |
| C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> O <sub>3</sub> /80 %, g/l | 20           |
| SLS, mg/l   | 0.01         |
| Стабилизатор 2, mg/l                                    | 1            |
| pH  | 4.8          |
| Температура, °C   | 82 ± 2       |

SEM изображения на Ni-P покрития, получени върху PET при така подобрания състав и условия на работа на никеловия разтвор са показани на фиг. 5.



**Фиг. 5.** SEM изображение на повърхността на Ni-P покритие върху PET получено от разтвор със състав посочен на табл. 8.

## 1.2. Химично отлагане на композитни Ni-P покрития

За отлагане на композитни покрития са използвани диамантени частици (D) с размери 3 - 300 µm (разделени по фракции) в концентрации от 1.0 до 10.0 g/l; частици от hBN с размери 1 - 5 µm в концентрации от 2.5 до 5.0 g/l, частици от cBN с размери 50 - 125 µm в концентрации от 2.5 до 5.0 g/l и частици от SiC с размери 7 - 70 µm в концентрации от 2.5 до 5.0 g/l.

### 1.2.1. Предварителна подготовка на микродисперсните частици

Някои дисперсоиди се омокрят трудно, не се разпределят равномерно в суспензията и се утаяват. Това наложи използването на ПАВ, което да „омокри“ частиците и промени техния заряд.

**Таблица 9.** Влияние на вида на ПАВ в концентрация 0.01 mg/l върху състава и масата на отложеното композитно покритие; ( $T = 82\text{ }^{\circ}\text{C}$ ;  $\tau = 1\text{ h}$ ; постоянно разбъркване).

|                  | Без ПАВ |                             | PEG - 4000 |                             | SLS    |                             |
|------------------|---------|-----------------------------|------------|-----------------------------|--------|-----------------------------|
|                  | Ni-P    | Ni-P/D<br>3/7 $\mu\text{m}$ | Ni-P       | Ni-P/D<br>3/7 $\mu\text{m}$ | Ni-P   | Ni-P/D<br>3/7 $\mu\text{m}$ |
| $\Delta m$ , (g) | 0.2839  | 0.3396                      | 0.3502     | 0.4699                      | 0.3568 | 0.5259                      |
| C (wt. %)        | 35.06   | 60.3                        | 30.54      | 65.60                       | 32.78  | 69.00                       |
| P (wt. %)        | 5.94    | 1.02                        | 5.07       | 0.63                        | 5.33   | 1.58                        |
| Ni (wt. %)       | 59.00   | 38.68                       | 64.39      | 33.77                       | 61.89  | 29.42                       |

SLS благоприятства по-силно, както скоростта на отлагане, така също и масата съотложени частици в сравнение с PEG – 4000 (табл. 9) затова изследванията са продължени като всички частици са омокряни предварително в разтвор на SLS с концентрация 0.01 mg/l.

### 1.2.2. Химично отлагане на композитни Ni-P покрития с диамантени частици (D)

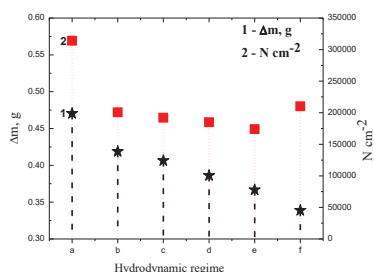
За отлагане на композитни Ni-P покрития са използвани D разделени в следните фракции: 3/7  $\mu\text{m}$  (съответства на смес от диамантени частици с размери от 3  $\mu\text{m}$  до 7  $\mu\text{m}$ ), 14/20  $\mu\text{m}$ , 20/28  $\mu\text{m}$ , 63/75  $\mu\text{m}$ , 75/90  $\mu\text{m}$ , 106/125  $\mu\text{m}$ , 125/150  $\mu\text{m}$ , 150/180  $\mu\text{m}$ , 225/300  $\mu\text{m}$ .

Проведени са изследвания за влиянието на концентрацията на частиците в разтвора и техния размер върху масата на отложеното покритие и вграждането им. Резултатите показват, че количеството вградени частици нараства с повишаване на тяхната концентрация в разтвора и намалява с повишаване на техния размер.

Силно влияние върху вграждането на частици оказва разбъркването на разтвора. Проведени са изследвания с никелови разтвори, съдържащи D 14/20  $\mu\text{m}$  в концентрация 5.0 g/l, при следните режими на работа:

- режим „a” - постоянно въздушно разбъркване;
- режим „b” - 1 min въздушно разбъркване, 1 min покой;
- режим „c” - 2 min въздушно разбъркване, 1 min покой;
- режим „d” - 2 min въздушно разбъркване, 2 min покой;
- режим „e” - 2 min въздушно разбъркване, 5 min покой;
- режим „f” - 2 min въздушно разбъркване, 10 min покой.



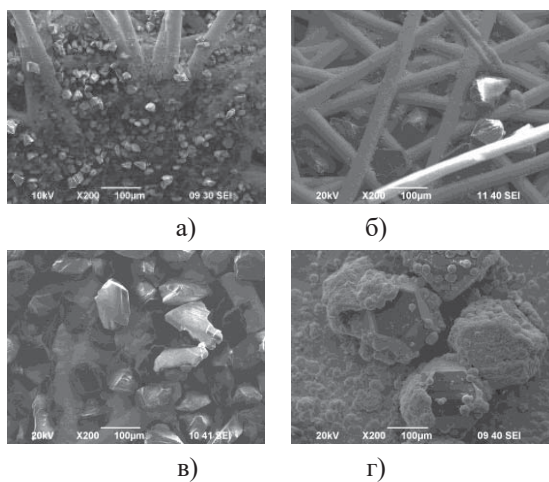


**Фиг. 9.** Влияние на хидродинамиката на разтвора върху масата на отложеното композитно покритие и броя на съотложените частици.

$(T = 82\text{ }^{\circ}C; \tau = 1\text{ h}).$

От подбора на подходящ хидродинамичен режим в зависимост от размера на частиците е направено заключение, че при частиците с малки размери до  $D\ 20/28\ \mu m$  се получава добро включване при режим „a”, докато при частиците с големи размери (над  $D\ 63/75\ \mu m$ ) най-добрите резултати са при режим „f”.

На фиг. 12 са показани SEM изображения на композитни Ni-P покрития отложени от електролит съдържащ различни размери  $D$  в концентрация от  $5\text{ g/l}$ .



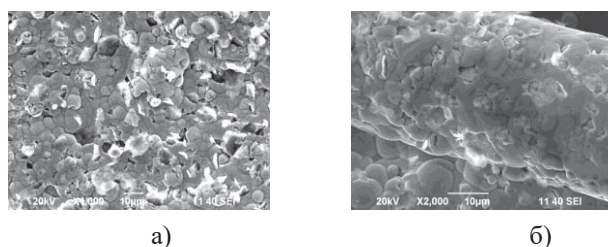
**Фиг. 12.** SEM изображения на композитни покрития с различни размери на  $D$  при два хидродинамични режима ( $T = 82\text{ }^{\circ}C$ ):

- 1 h време на отлагане и режим „a”: а)  $20/28\ \mu m$ ; б)  $63/75\ \mu m$ ;
- 5 h време на отлагане и режим „f”: в)  $63/75\ \mu m$ ; г)  $150/180\ \mu m$ ;

### 1.2.3. Химично отлагане на композитни Ni-P покрития с частици от BN

Композитни покрития са получени с дисперсни частици от хексагонал (графитоподобен) hBN и кубичен (диамантеноподобен) cBN при две концентрации на дисперсоида - 2.5 и 5.0 g/l, хидродинамичен режим „а“ (постоянно разбъркване) и време на отлагане 1 h.

Композитното покритие е с добра адхезия към подложката, изгражда непрекъснат слой във вдлъбнатите участъци и непрекъсната обвивка около микрофибрите на PET (фиг. 13).

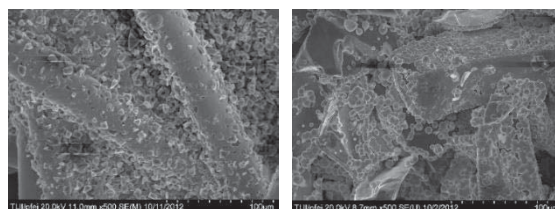


**Фиг. 13.** SEM изображения на композитно покритие Ni-P/hBN 1/5  $\mu\text{m}$  (5 g/l) в зоната на вдлъбнатите участъци (а) и върху микрофибрите (б) на PET.

При отлагане на композитни Ni-P покрития с частици от cBN е изследвано влиянието на два хидродинамични режима: „а“ (постоянно разбъркване) и „р“ (2 min разбъркване и 10 min покой), за два размера частици от cBN – 50/63  $\mu\text{m}$  (5.0 g/l) и 100/125  $\mu\text{m}$  (5.0 g/l), при време на отлагане 1 h. Резултатите показват, че и при двата хидродинамични режима броят на съотложените cBN частици е значителен.

### 1.2.4. Химично отлагане на композитни Ni-P покрития с частици от SiC

При отлагане на композитни Ni-P покрития с различни по размер частици от SiC (7/10  $\mu\text{m}$  до 50/60  $\mu\text{m}$ ) се наблюдава намаляване на броя на съотложените частици с повишаване на техния размер. SEM изображения на две покрития са показани на фиг. 17.



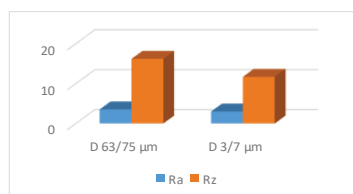
а)

б)

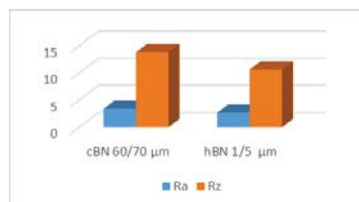
**Фиг. 17.** SEM изображения на композитни Ni-P покрития, отложени в присъствие на частици от SiC (5 g/l) с различни размери: а) 7/10  $\mu\text{m}$ ; б) 50/60  $\mu\text{m}$ .

#### 1.2.5. Абразивни свойства на образци с различни дисперсни частици

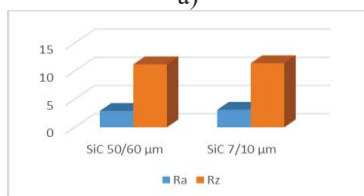
За изследване на абразивните свойства на образците е използвано устройство, конструирано и изработено в ИФХ, на което са фиксирани (плоско-паралелно на повърхността на полиращия диск) подлаганите на полиране образци, благодарение на което е възможно калибрирането на желания натиск на диска върху обекта на обработка. Върху работните дискове, изработени от гъвкава подложка от PET с диаметър 7 cm са отложени композитни Ni-P слоеве с различни частици: D (3/7  $\mu\text{m}$  и 63/75  $\mu\text{m}$ ), SiC (7/10  $\mu\text{m}$  и 50/60  $\mu\text{m}$ ), hBN (1/5  $\mu\text{m}$ ) и cBN (60/70  $\mu\text{m}$ ). Обектът на полиране е от варовик с размери 10x10x10 cm. Полиращият ефект на полиращите материали е определян въз основа на стойностите на параметрите, характеризиращи изменението на повърхностната грапавост (Ra и Rz), измерени с помощта на профилограф-профиломер и показани на фиг. 18. Трибологичните изследвания са проведени при следните условия: натоварване върху полиращия диск 1 kg, скорост на въртене на диска 1000 rpm/min и последователна смяна на дисковете в посока от по-голям към по-малък размер на дисперсните частици. Времето на полиране на всеки диск е 1 min.



а)



в)



б)

**Фиг. 18:** Изменение на  $R_a$  и  $R_z$  на образци от варовик след обработка с дискове с различни по вид и размер частици: а) D; б) SiC; в) BN

Обработката на образец от варовик с работни дискове с различни размери частици води до загладяване на повърхността, като по-силен е ефектът с дребните по размер дисперсиониди.

Резултатите по отношение на загубата на маса показват, че по-едрите частици снемат по-голямо количество маса, като най-силен е ефектът при диамантените частици.

#### Изводи:

Отложени са композитни Ni-P покрития с три вида частици – диамант (D), борен нитрид (BN) и силициев карбид (SiC), с различни размери върху гъвкава подложка от полиетилен терафталат (PET).

Повишаването на концентрацията на диамантените частици в разтвора води до намаляване на масата на полученото покритие.

Върху степента на вграждане на дисперсните частици от една страна влияе тяхното предварително омокряне с ПАВ (SLS 0.01 mg/l), а от друга хидродинамичния режим. При частици с по-малки размери е подходящ режим на постоянно въздушно разбъркване, докато при по-едрите частици по-подходящ е комбиниран режим на работа – период на разбъркване и период на покой.

Изследванията по отношение на абразивните свойства на композитните покрития показват, че те могат да бъдат използвани за обработка на варовик.

## 2. Корозионно отнасяне на химични Ni-P и композитни Ni-P покрития върху ABS

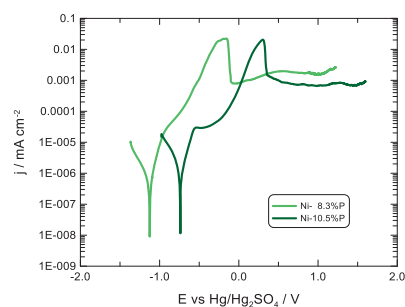
### 2.1. Корозионно отнасяне на Ni-P покрития

Изследвано е корозионното отнасяне на химични Ni-P покрития с различно съдържание на P, получени от разтвор с рН 3.8 и рН 4.8. Конкретните стойности на съдържанието на P в покритието са указани в съответните раздели. За провеждане на корозионните изпитания е избрана подложка от ABS заради неговата устойчивост в изследваните корозионни среди.

#### 2.1.1. Корозионно отнасяне на Ni-P покрития в 0.5M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

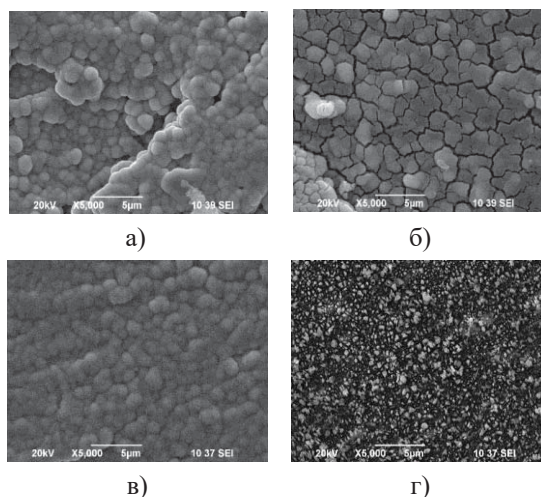
За корозионното изследване са избрани две Ni-P покрития, чието съдържание на P е на границата между смесена и аморфна структура съгласно фазовата диаграма за химично отложени Ni-P покрития.

Поляризационните криви на Ni-P покрития с двете стойности за съдържанието на P са сравнени на фиг. 20.



**Фиг. 20.** Потенциодинамични поляризационни криви на Ni-P покрития с различно съдържание на P в 0.5M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

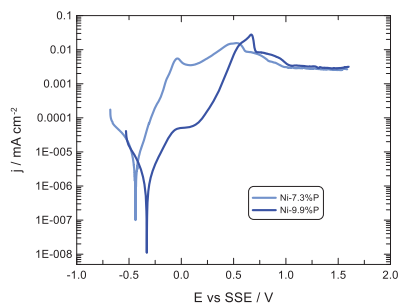
Корозионният потенциал на покритието с по-ниско съдържание на P е по-отрицателен. Наблюдава се тясно плато при ниска анодна поляризация, по-добре изразено при покритието с по-високо съдържание на P, след което започва разтваряне на покритието. Морфологията на Ni-P покрития преди и след електрохимичните изпитания е показана на фиг. 21.



**Фиг. 21.** SEM изображения на Ni-P покрития преди и след електрохимичното изследване в 0.5M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>: а, б Ni - 8.3% P, в, г Ni - 10.5% P.

### 2.1.2. Корозионно отнасяне на Ni-P покрития в 5% NaCl

На фиг. 22 са показани потенциодинамичните поляризационни криви на Ni-P покрития в 5% NaCl.



**Фиг. 22.** Потенциодинамични поляризационни криви на Ni-P покрития, с различно съдържание на P в 5% NaCl.

И в тази среда кривата на покритието с по-високо съдържание на P (9.9 wt.% P) е изместена към положителни стойности. Както и в предишната корозионна среда се установява потискане на анодното разтваряне до около 0.25 V. Отново се наблюдава междузърнова корозия и ненапълно разтваряне на покритията след приключване на корозионното изпитание. И в двете среди корозионните характеристики на покритията с по-високо съдържание на P са по-добри.

### 2.1.3. Корозионни тестове чрез потапяне на Ni-P покрития в 0.5M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

Първоначално са проведени корозионни изпитания на Ni-P покрития (с дебелина ~1 μm) чрез потапяне в две корозионни среди 5% NaCl или 0.5M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> за 24 h. Резултатите по отношение на изменението на съдържанието на P в покритието в резултат на корозионното въздействие показват обогатяване на покритието на P, което е указание за преимуществено разтваряне на Ni. Това се потвърди и от изпитването на по-дебели покрития в 0.5M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> в продължение на 192 h.

#### Изводи:

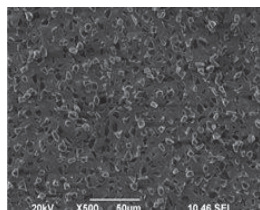
Химични Ni-P покрития с различно съдържание на P са отложени върху подложка от ABS. Показано е, че с продължителността на отлагане съдържанието на P в покритието нараства.

Чрез снемане на анодни потенциодинамични поляризационни криви в сулфатна (0.5M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) и хлоридна среда (5% NaCl) е показано, че покритието с по-високо съдържание на P има по-добра корозионна устойчивост.

След престой в 0.5M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> Ni-P покритие с по-голямо съдържание на P показва по-ниска скорост на разтваряне в сравнение с електротложен Ni. След приключване на изпитанието както в 5% NaCl, така също и в 0.5M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> съдържанието на P в Ni-P покрития е по-високо от първоначално измереното откъдето следва, че Ni се разтваря преимуществено и повърхността се обогатява на P.

### 2.2. Корозионно отнасяне на композитни Ni-P покрития

Композитни покрития с диамантени частици са отложени от разтвори съдържащи фракции 14/20 μm и 65/73 μm в концентрация 5.0 g/l. Броят на включените в покритието частици е от порядъка на 150 000 – 200 000 N/cm<sup>2</sup>, респ. 5000 - 7000 N/cm<sup>2</sup>, а морфологията на композитно покритие Ni-P/D 14/20 μm е показана на фиг. 24.



**Фиг. 24.** SEM изображение на композитно Ni-P/D 14/20 μm покритие върху ABS.

Проведени са корозионни тестове на химични Ni-P и Ni-P/D 14-20  $\mu\text{m}$  покрития в камера за солена мъгла. След 72 часа престой в камерата покритията губят от теглото си, като при композитните загубата е по-голяма. Това вероятно се дължи на корозия около частиците, вследствие на което и самите те се отронват от покритието.

Потенциодинамичните поляризационни изследвания на Ni-P и Ni-P/D покрития в 0.5M  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  показват, че корозионният потенциал на композитното покритие, отложено при pH на разтвора 3.8 е изместен към по-положителни стойности и скоростта на корозия е значително по-ниска в широк интервал от потенциали.

Вграждането на частиците от cBN с размер 50/60  $\mu\text{m}$  и SiC (60/70  $\mu\text{m}$ ) не подобряват корозионната устойчивост на покритията сравнени с чисто Ni-P покритие.

От потенциодинамичните криви са определени корозионните характеристики на съответните покрития и са представени в табличен вид в дисертацията.

#### **Изводи:**

С увеличаване на престоя в камерата за неутрална солена мъгла, Ni-P и композитните Ni-P покрития с диамантени частици губят от теглото си, като при композитните покрития загубата е по-голяма, което може да се дължи на корозия на покритието около частиците.

Композитните Ni-P покрития с малки по размер диамантени частици образуват по-плътен бариерен филм, разтварят се по-равномерно, запазват аморфната си структура и показват по-ниска скорост на корозия в сулфатна среда от Ni-P покрития.

При композитни Ni-P покрития с частици от cBN, както и от SiC не се наблюдава разлика в корозионното отнасяне в сулфатна среда в сравнение с чисто Ni-P покритие.

### **3. Електрокаталитични свойства на химични Ni-P покрития върху стомана**

#### **3.1. Химично отлагане на Ni-P покрития**

За електроди при производството на водород се използва стомана със или без Ni покритие. Поради това за изследване на електрокаталитичните свойства Ni-P покрития са отлагани върху стомана.

Електрокаталитичната активност се свързва с редица фактори. В работата е направен опит за оценка на влиянието на съдържанието на фосфор, морфологията и фазовия състав.

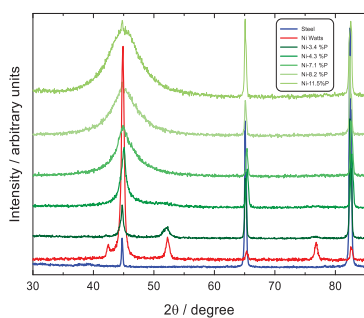


### 3.1.1. Влияние на рН на разтвора и концентрацията на $\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ върху съдържанието на Р и дебелината на химичните Ni-P покрития

Химични покрития със съдържание на Р в границите от 3.4 до 18.1 wt. % са отложени чрез изменение на рН на разтвора или концентрацията на редуциращия агент  $\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ . Всички образци са охарактеризирани по отношение на фазов състав, морфология и електрокаталитични свойства, но за прегледност на графичните изображения са представени само част от тях.

### 3.1.2. Структурно охарактеризиране на Ni-P покрития

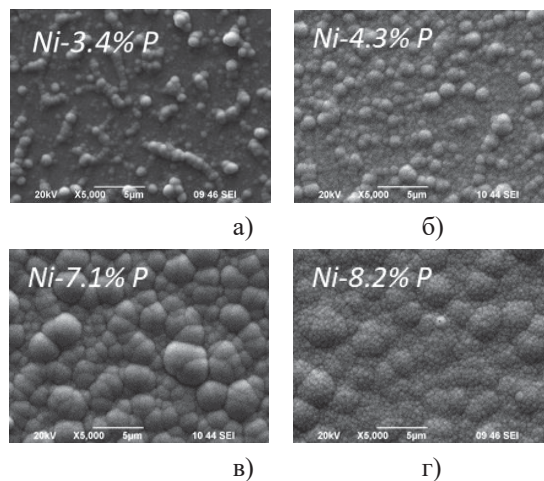
Дифрактограмите на електроотложен Ni, химично получени Ni-P покрития и на подложката от стомана са сравнени на фиг. 38.



*Фиг. 38. XRD спектри на образци от стомана, електроотложен Ni и химични Ni-P покрития с различно съдържание на Р.*

На дифрактограмата на електроотложения Ni излизат дифракционните линии на Ni(111), Ni(200) и Ni(220). При съдържание от 3.4 wt. % Р в покритието тези рефлекси все още се идентифицират, а при 4.3 wt. % са само загатнати. С по-нататъшното повишаване на съдържанието на Р остава пикът при  $44.8^\circ$ , все по-разлят, което е указание за загуба на кристалинност. ТЕМ анализът на Ni-P покритие съдържащо 7.1 wt. % Р, при което не се регистрират характерните за Ni рентгенографски рефлекси показва наличие на кристални зони в Ni-P покритие.

Изменението на морфологията на Ni-P покрития отложени при различни концентрации на  $\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  в разтвора е показано на фиг. 41.



**Фиг. 41.** SEM снимки на покрития получени при различни концентрации на  $\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  в разтвора: а) 2.2 g/l; б) 5.5 g/l; в) 11.0 g/l; г) 22.0 g/l. (pH 4.8,  $\tau=30$  min)

Аналогично е изменението на морфологията на покритията с повишаване на стойността на рН.

### Изводи

Чрез промяна на концентрацията на редуциращия агент  $\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  в разтвора за химично отлагане от 2.2 до 22.0 g/l, както и на рН на разтвора в интервала 2.8 – 5.3 върху стоманена подложка са отложени химични Ni-P покрития със съдържание на P от 3.4 до 18.1 wt %.

Промяната на концентрацията на редуциращия агент (натриев хипофосфит) или на рН на разтвора водят до промяна и в трите фактора - съдържание на P, морфология и фазов състав на покритието.

### 3.2. Електрокаталитични свойства на Ni-P покрития

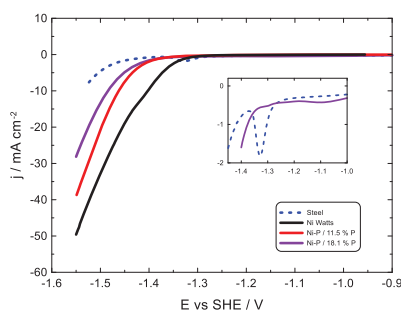
Електрокаталитичните свойства на химичните покрития по отношение на HER са изследвани в алкална (1M KOH) и кисела (0.5M  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) среда, а по отношение на OER в алкална среда с помощта на циклична волтаметрия и хронопотенциометрия.

### 3.2.1. Реакция на отделяне на водород (HER) в алкална среда

#### 3.2.1.1. Химични Ni-P покрития отложени при различни стойности на рН на разтвора

Чрез изменение на рН на разтвора са отлагани Ni-P покрития със съдържание на P от 10 до 18.1 wt. %.

Волтамограми на стомана, химични Ni-P покрития с различно съдържание на P и електрохимично Ni покритие по отношение на HER са показани на фиг. 43. В изследваната област от потенциали химичните покрития отстъпват на електроотложеното Ni покритие по отношение на скоростта на водородната реакция. От тях, покритието с 11.5 wt. % P е с по-висока активност и водородната реакция започва при по-ниски плътности на тока спрямо образец с 18.1 wt. % P. При снемане на волтамограмите до по-отрицателни потенциали, респ. по-високи плътности на тока, скоростите на HER се сближават.

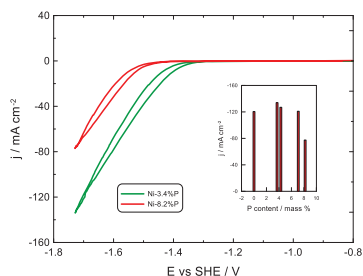


*Фиг. 43. Волтамограми получени в 1M KOH върху стомана, електроотложен Ni и химични Ni-P покрития с различно съдържание на P.*

#### 3.2.1.2. Химични Ni-P покрития отложени при различни стойности на концентрацията на $\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ в разтвора

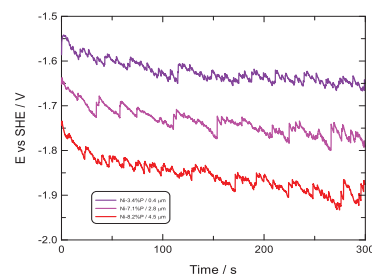
Изследванията от предходния раздел показват, че няма съществено различие по отношение на електрокаталитичните свойства на химичните покрития с високо съдържание на P с тези на електроотложен Ni. Следващите изследвания са насочени към отнасянето на Ni-P покрития с ниско съдържание на P (от 3.4 до 8.2 wt. %).

Резултатите от волтаметричните (фиг. 46) и хронопотенциометричните (фиг. 47) изследвания показват тенденция за намаляване на свръхнапрежението на HER с понижаване на съдържанието на P в покритието. В тази посока обаче намалява и дебелината на покритието.



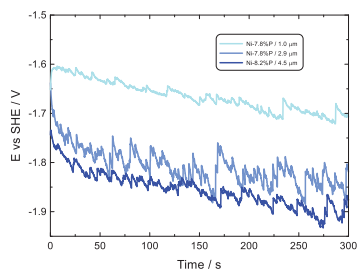
**Фиг. 46.** Волтамограми получени в 1M KOH върху химични Ni-P покрития.

**Inset:** Скорост на HER при  $-1.73$  V в зависимост от съдържанието на P в покритието.



**Фиг. 47.** Галваностатични криви потенциал-време при  $100 \text{ mA/cm}^2$  в 1M KOH върху химични Ni-P покрития с различно съдържание на P.

За да бъде оценено влиянието на дебелината на химичното покритие върху скоростта на водородната реакция, са използвани Ni-P покрития с близко съдържание на P, но с различна дебелина (фиг. 49).



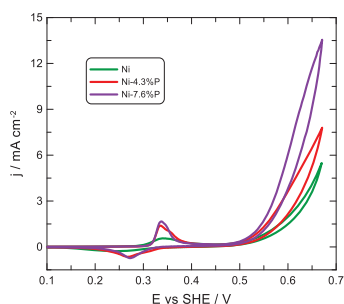
**Фиг. 49.** Галваностатични криви при  $100 \text{ mA/cm}^2$  получени върху образци от химични Ni-P покрития с различна дебелина в 1M KOH.

Свърхнапрежението на водородната реакция намалява с намаляване на дебелината на покритието. Стойностите са близки до тези, характерни за стоманената основа. С намаляване на дебелината на покритието загрубва и повърхността. Следователно поведението на електрода може да се разглежда като резултат от комплексното действие на двата фактора - подложка и нанесен слой.

### 3.2.2. Реакция на отделяне на кислород (OER) в алкална среда

На фиг. 50 за прегледност са дадени само част от кривите, характеризиращи установената закономерност, че химичните покрития

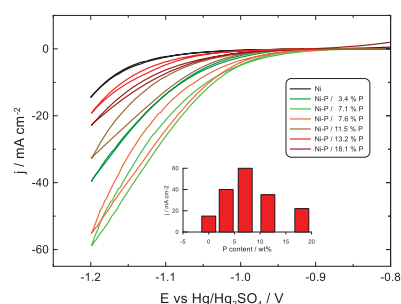
имат по-добро отнасяне в сравнение с електроотложен Ni – с повишаване на съдържанието на P в покритието кислородната реакция започва при по-отрицателни потенциали и протича с по-висока скорост. При около 0.34 V се регистрира пик, който е характерен за прехода Ni(OH)<sub>2</sub>/NiOOH.



**Фиг. 50.** CVA получени върху електроотложен Ni и Ni-P покрития с различно съдържание на P в 1M KOH.

### 3.2.3. Реакция на отделяне на водород (HER) в кисела среда

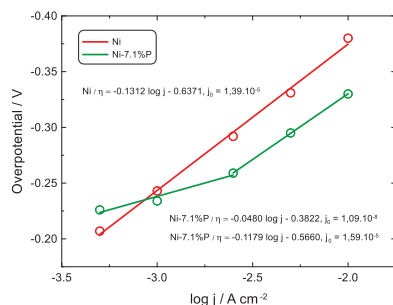
Активността на химични Ni-P покрития с различно съдържание на P по отношение на HER е показана на фиг. 51.



**Фиг. 51.** Циклични волтамограми, получени в 0.5M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> за електроотложен Ni и химични Ni-P покрития с различно съдържание на P. **Inset:** Скорост на HER при -1.2V в зависимост от съдържанието на P в покритието.

Скоростта на водородната реакция върху всички химични покрития е по-висока в сравнение с електроотложения Ni. Тя нараства с увеличаване на съдържанието на P до 7.1 wt. %, след което намалява и при 18.1 wt. % се доближава до тази на електроотложения Ni.

Тафелови зависимости за редукцията на водород върху Ni и Ni-7.1% P покрития са построени, като са използвани данните от съответните поляризационни криви и са представени на фиг. 53.



**Фиг. 53.** Тафелови наклони на електроотложен Ni и химично Ni-7.1% P покритие.

Наблюдава се линейна зависимост между  $\log j$  и свръхнапрежението на HER върху Ni в диапазона на плътността на тока от 0.5 до 10 mA/cm<sup>2</sup>. За химично покритие се разграничават две области, което е указание за смяна на скоростопределящата реакция. При ниски плътности на тока, наклонът на кривата е около 50 mV. При плътности на тока над 2.5 mA/cm<sup>2</sup> наклоните на кривите за двете покрития се сближават. Стойностите са близки до тези от литературата, където за Ni-P се приема, че HER протича по Volmer-Heyrovsky механизъм.

#### Изводи:

Електрокаталитичната активност на химични Ni-P покрития със съдържание на P в интервала от 3.4 до 18.1 wt.%, по отношение на HER в алкална и кисела среда и на OER в алкална среда, е изследвана чрез електрохимични методи – циклична волтаметрия и хронопотенциометрия.

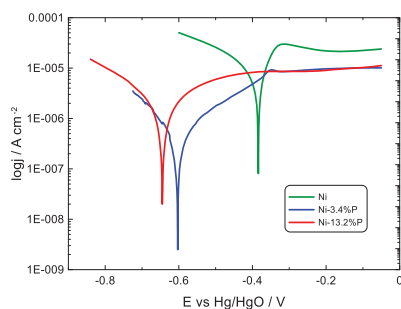
Електрохимичните изследвания в комбинация с електронна микроскопия и рентгенографски анализ показват, че за повишаване на каталитичната активност на Ni-P покрития биха могли да допринесат повишаването на реалната площ, промяната на вътрешноприсъщата активност на електрода вследствие на легирането на Ni с P, както и фазовият състав. Приносът на отделните фактори не може да бъде ясно разграничен, тъй като промяна в концентрацията на редуциращия агент (натриев хипофосфит) и промяна в рН на разтвора водят до промяна едновременно и в трите фактора - реална площ, съдържание на P в покритието, фазов състав.

При плътност на тока от 10 mA/cm<sup>2</sup> в хода на поляризационните криви се регистрират зависимости от условията на получаване на покритията. При по-високи плътности на тока (100 – 200 mA/cm<sup>2</sup>), близки до технологичните за получаване на водород, стойностите за скоростта на HER при сплавите с високо съдържание на P (> 10 wt.%) се сближават.

### 3.3. Корозионно отнасяне на Ni-P покрития в алкална и кисела среда

За използване на химични Ni-P покрития при изготвяне на електроди за различни приложения от значение е тяхното корозионно отнасяне в съответната среда. Тъй като настоящите електрохимични изследвания показваха, че електрокаталитичните свойства се подобряват значително с намаляване на дебелината на химичното покритие е изследвано корозионното отнасяне на тънки покрития (0.4 - 1.9  $\mu\text{m}$ ) отложени върху стоманена подложка в алкална (1M KOH) и кисела (0.5M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) среда.

На фиг. 54 са сравнени анодните потенциодинамични поляризационни криви на електроотложен Ni и химично получени покрития Ni-3.4% P и Ni-13.2% P в 1M KOH.

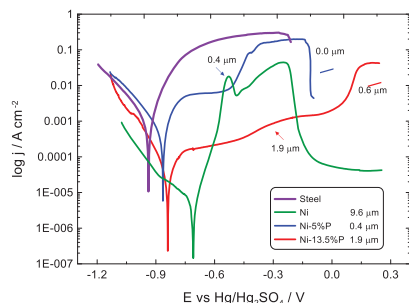


**Фиг. 54.** Потенциодинамични криви на електроотложен Ni и химични Ni-P покрития с различно съдържание на P в 1M KOH.

Корозионният потенциал на електроотложения Ni е по-положителен отколкото този на химичните покрития. От тях покритието с по-високо съдържание на P е с по-отрицателен потенциал и по-силен корозионен ток, от което следва, че покрития с ниско съдържание на P (между 3 и 4 wt. % P) са по-устойчиви в алкална среда. В анодната област кривите влизат в зона на пасивиране. При още по-положителни потенциали се регистрира пик, свързан с прехода Ni(OH)<sub>2</sub>/NiOOH, след което започва и OER (фиг. 50).

Анализът на образците след снемане на потенциодинамичните криви показва леко нарастване на дебелината на всички покрития, свързано вероятно с формирането на окисни слоеве.

Анодните поляризационни криви на стомана, електроотложен Ni и покрития Ni-5% P и Ni-13.5% P в 0.5M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> са показани на фиг. 56. В легендата са указани изходните стойности за дебелината на съответните слоеве.



**Фиг. 56.** Потенциодинамични криви на стомана, електротложен Ni и химични Ni-P покрития в 0.5M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.  
**Inset:** изходни дебелини на съответните покрития.

При химичните покрития не се регистрира област на активно разтваряне. Разтваряне и на двете Ni-P покрития започва след сравнително тясна пасивна зона, по-дълбока при покритието с по-високо съдържание на P. Измененията в дебелината на съответните покрития са указани със стрелки на специфични места от кривите. За определяне на тези изменения бяха пускани криви до характерните места.

#### Изводи:

Чрез анодна потенциодинамична поляризация е изследвано корозионното отнасяне на тънки химични Ni-P покрития (0.4 – 1.9 μm) с различно съдържание на P в две корозионни среди 1M KOH и 0.5M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

В алкална среда корозионният потенциал на електроотложения Ni е по-положителен в сравнение с тези на химичните покрития. От тях покритието с по-високо съдържание на P е с по-отрицателен потенциал и по-висок корозионен ток.

В кисела среда химичните покрития, както и електроотложения Ni се разтварят. С повишаване на съдържанието на P корозионният потенциал се измества към по-положителни стойности и се регистрира засилване на потискането на анодното разтваряне при ниска анодна поляризация.

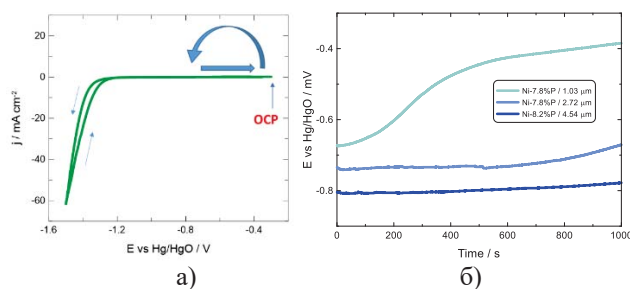
#### 3.4. Взаимодействие на отделящия се водород с Ni-P електрод

Редица данни говорят, че отделящият се водород взаимодейства с електрода. Такова взаимодействие е от съществено значение. От една страна електрокаталитичната активност на Ni-P електроди се свързва със способността им да абсорбират значителни количества водород, но от друга наводородяването на електрода би могло да доведе до разрушаването му.

Едно от първите указания за взаимодействие на отделящия се водород с химичното Ni-P покритие са някои резултати от електрохимичните изследвания. След снемане на циклична волтамограма в катодната област,



потенциалът на електрода не остава на зададената крайна стойност, а се връща веднага на стойност близка до потенциала на отделяне на водород (фиг. 58а) и след това започва бавно да се връща към ОСР.



**Фиг. 58.** Циклична волтамограма на Ni-8.2% P покритие в 1M KOH (а). Изменение на потенциала на електроди с еднакво съдържание на P след катодна поляризация ( $10 \text{ mA/cm}^2$ , 30 min) в зависимост от дебелината на Ni-P покритие (б).

Скоростта на изменение на електродния потенциал е свързана с условията на катодна обработка и състоянието на покритието. При еднакви условия на катодна поляризация, потенциалът на електрода се връща толкова по-бавно към началната си стойност, колкото по-дебело е покритието (фиг. 58б). Това би могло да бъде свързано с по-голямо количество абсорбиран водород, на което е необходимо повече време за обратна дифузия.

#### 4. Химично отлагане на Ni слой върху ABS от разтвор несъдържащ редутор

Целта на изследването е заместване на операциите акселериране и класическо химично никелиране чрез модифициране на активирания образец от ABS с никелов слой от разтвор несъдържащ редуциращ агент.

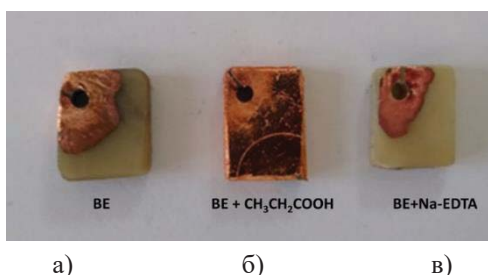
##### 4.1. Влияние на основните компоненти на никеловия разтвор върху неговата стабилност и производителност

Изследвано е влиянието на основните компоненти на разтвора  $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$  в диапазона 5.0 – 25.0 g/l, както и работните условия - температура и време на отлагане върху масата на отложения Ni. При всички зависимости се достига до една стойност за дебелина на Ni слой. Това е свързано с отлагането на Ni върху активиранията с паладий и калай повърхност. Алкалната среда при температура над 40 °C разрушава колоидната обвивка на каталитичните центрове, а в алкална среда

каласните съединения действат като редутор. В резултат на това става възможно отлагането на никел върху катализираната повърхност. Тъй като процесът на отлагане не е автокаталитичен, той се ограничава до покриване на активните места. От получените резултати за следващите изследвания е избран следния състав на разтвора: 20.0 g/l NiSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O и 10.0 g/l C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>O<sub>7</sub> и работни условия – температура 70° C и време за отлагане 15 min.

За подобряване на опроводяването на полимерната повърхност и подобряване на разпределението на никеловия слой, към никеловия разтвор са добавяни различни добавки. Резултатите показват, че само при три от тях има отложен никелов слой на повърхността на полимера - натриев ацетат (CH<sub>3</sub>COONa), Комплексон III (Na-EDTA) и пропионова киселина (CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>COOH).

След прилагане на тестът за проводимост на подложката чрез отлагане на електрохимично Си покритие, плътно и равномерно покритие е получено върху образец опроводен в разтвор съдържащ пропионова киселина (фиг. 62).

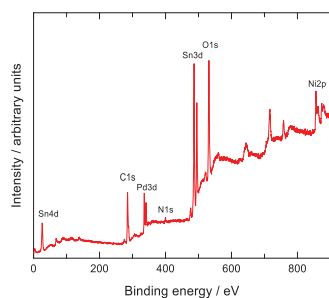


**Фиг. 62.** Снимка на образци след прилагане на тестът за проводимост. Образците са обработени в: а) разтвор на никел без добавки (BE); б) с добавена CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>COOH; в) с добавен Na-EDTA.

#### 4.2. Охарактеризиране на Ni слой

XPS анализ е проведен за оценка на химичното състояние повърхността на образците на различни етапи на обработка - преди обработка, след ецване, след активиране и след потапяне в разтвор, съдържащ цитратни комплекси на никела.

След обработката на активирания полимерен образец в никеловия разтвор, освен характерните за активирани ABS елементи (C, O, Pd, Sn) в спектъра се откриват малки количества Na и значително присъствие на Ni (фиг. 63). В спектъра на Ni 2p се виждат два интензивни пика при около 856.1 eV и 873.5 eV, които се приписват съответно на Ni 2p<sub>3/2</sub> и Ni 2p<sub>1/2</sub>, придружени от тези на съответните им сателити при около 861,6 eV и 880,4 eV. Не се регистрира Ni(0), а спектърът на O(1s) е при 531,6 eV.



**Фиг. 63.** XPS спектър на образец от ABS след обработка в никеловия разтвор.

Различни XPS изследвания са посветени на охарактеризиране на никела, неговите оксиди, хидроксида и оксихидроксида. Спектърът на O(1s) при 531,4 eV и спектърът на Ni(2p<sub>3/2</sub>) при 856,1 eV са близки до тези, наблюдавани при никеловия хидроксид, съответно 531,7 eV и 856,6 eV. Въпреки това в редица работи пикът при 856,1 eV се приписва на наличието на Ni(III) - като оксихидроксидно покритие, смес NiOOH/Ni(OH)<sub>2</sub> или богат на Ni<sup>3+</sup> - Ni(OH)<sub>2</sub>. След обработката на образца от ABS в разтвор на Ni, анализът показва наличие на елементи от подложката, което е индикация, че не е образуван плътен никелов слой.

#### **Изводи:**

След обработване в алкален разтвор, съдържащ никелов сулфат и лимонена киселина при температура над 40 °C, на повърхността на активиран ABS образец се регистрира никел в окислено състояние. Всички изследвани зависимости (от концентрация на соли, от температура и от време на отлагане) показват ограничено отлагане на никел, което съответства на слой със средна дебелина около 350 nm.

Чрез добавки към никеловия разтвор може да бъде оказано влияние върху повърхностното състояние на активирания ABS образец и оттам върху разпределението на отложения Ni. Изследванията показват, че върху обработения в присъствие на пропионова киселина образец от ABS може да бъде отложена електрохимично мед от класически кисел електролит.

### Приноси

1. Получени са абразивни материали на основата на композитни химични Ni-P покрития с различни по състав и размер дисперсоиди върху гъвкава подложка от полиетилен терефталат (PET). С тях са проведени трибологични изпитания, които доказват, че тези материали могат да бъдат използвани за абразивна обработка на скални материали.

2. Установени са работни условия, при които се отлагат химични Ni-P покрития с по-добри електрокаталитични свойства в сравнение с електроотложен никел по отношение на реакцията на отделяне на водород в алкална (1M KOH) и кисела (0.5M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) среда и на реакцията на отделяне на кислород в алкална среда (1M KOH).

3. Изследвано е корозионното отнасяне на тънки химични Ni-P покрития с различно съдържание на фосфор в кисела (0.5M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>), неутрална (0.5M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 5% NaCl) и алкална среда (1M KOH). Определени са корозионните характеристики и са показани измененията в състава и морфологията на покритията вследствие на корозионното въздействие.

4. Предложен е оригинален метод за опроводяване на активиран ABS чрез обработване в алкален разтвор, съдържащ никелов сулфат и лимонена киселина при температура над 40 °C. На повърхността на активирания ABS се отлага неплътен никелов слой в окислено състояние с дебелина достатъчна за последващо електроотлагане на мед от класически кисел електролит.

**Списък на публикациите на научните резултати, включени в дисертационния труд**

1. M. Petrova, M. Georgieva, V. Chakarova, Ek. Dobreva, "Electroless Deposition of Composite Nickel-Phosphorous Coatings with Diamond Dispersoid", Arch. Metall. Mater., 61 (2) (2016) 493-498.
2. V. Chakarova, M. Georgieva, M. Petrova, "Corrosion resistance of electroless deposited Ni-P coatings on polymer (ABS) substrate", Special Issue of Bulg. Chem. Commun., 49 (F) (2017) 30-36.
3. V. Chakarova, M. Monev, "Hydrogen evolution reaction on electroless Ni-P coatings deposited on different pH values", Bulg. Chem. Commun., 51 (2019) 54-59.
4. V. Chakarova, M. Monev, „Electrocatalytic Properties of Electroless Ni-P Coatings towards Hydrogen Evolution Reaction in Alkaline Solution. Ni-P Coatings Deposited on Steel Substrate at Different Concentrations of Sodium Hypophosphite“, Electrocatalysis, 14 (2023) 259-266.
5. V. Chakarova, M. Petrova, E. Dobreva, D. Lazarova, M. Monev, "Surface modification of ABS polymer by electroless deposition of thin nickel film from a solution without reducing agent", Trans. Inst. Met. Finish., 101 (3) 2023, 135-139.

**Резултатите от дисертацията са докладвани на следните научни форуми:**

1. В. Чакърова, М. Монеv, „Реакция на отделяне на водород върху безтокови Ni-P покрития отложени при различни стойности на pH“, „7-ми научен семинар за млади учени и докторанти“, 25-27 април 2018г., гр. Пловдив, България.
2. V. Chakarova, M. Monev, „Hydrogen evolution reaction on electroless Ni-P coatings obtained at different concentration of  $\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ “, „20 international conference “Material, methods and tehnology”, 27 – 30 юни 2018 г., Ваканционно селище „Елените“, България.
3. V. Chakarova, M. Monev, „Electrochemical corrosion behavior of electroless Ni-P coatings in alkaline and acidic solutions“, „22th International Scientific Events Materials, Methods & Technologies, 29.08 - 01.09.2020, Burgas, Bulgaria.
4. V. Chakarova, M. Georgieva, D. Lazarova, M. Petrova, E. Dobreva, „Electroless deposition of thin nickel layers from ecological electrolyte in the presence of various additives“, „22th International Scientific Events Materials, Methods & Technologies, 29.08 - 01.09.2020, Burgas, Bulgaria.
5. V. Chakarova, L. Mirkova, M. Monev, „Electrochemical method for studying the process of hydrogen permeation into metals during aqueous electrolysis. Hydrogen permeation in electroless Ni-P coatings“, Scientific Conference of INFRAMAT „INFRAMAT: Research Infrastructure in Support of Science, Technology and Culture“, Sofia, September 29-30, 2020.
6. В. Чакърова, М. Монеv, „Електрокаталитична характеристика на безтокови Ni-P покрития спрямо реакцията на отделяне на кислород“, „Юбилейната научна сесия, посветена на 100-годишнината от рождението на академик Георги Близнаков“, София, 18 Ноември 2020.
7. В. Чакърова, М. Петрова, М. Монеv, „Получаване и охарактеризиране на Ni-P покрития върху различни видове подложки“, XIV-ти Пролетен семинар на докторантите и младите учени “Интердисциплинарна химия”, 22 – 24 юни 2021г. гр. София, България.
8. В. Чакърова, М. Георгиева, М. Петрова, “Съотлагане на микро частици в Ni-P матрица върху непроводяща подложка”, Трети интердисциплинарен докторантски форум 6-7 юни 2022г. Парк хотел „Кюстендил“, гр. Кюстендил.
9. V. Chakarova, M. Petrova, „Obtaining abrasives on the base of composite Ni-P coatings for surface treatment of rock materials“, Proceedings of XIX International Scientific Congress Machines. Technologies. Materials 09-12.03.2022, Borovets, Bulgaria.

10. V. Chakarova, D. Lazarova, M. Petrova, E. Dobрева, M. Monev, „Electroless deposition of nickel oxidized film“, Sofia Electrochemical Days 2022, May 11-14, 2022, Sofia, Bulgaria

11. V. Chakarova, M. Petrova, S. Petrova, M. Monev, “Corrosion tests of chemical Ni-P coatings in sulphate or chloride media”, 4th Interdisciplinary PhD Forum with International Participation, May 16 – 19, 2023, Sandanski, Bulgaria.