

НАУЧЕН ОТЧЕТ

по договор № ДН07/8 15.12.2016, Етап - 2

на тема:

Фазо – структурообразуване на композитни покрития от хром с нанодиаменти върху спечени железни прахове и алуминиеви сплави

II – Етап „Фазо – структурообразуване на композитни покрития от хром с нанодиаменти върху алуминиеви сплави”

I. Въведение

Алуминият е сребристобял мек немагнитен ковък метал, третия по-разпространение химичен елемент след кислорода и силиция в земната кора. Той и неговите сплави съдържат обикновено елементи като: магнезий, мед, силиций, желязо и др., които намират широко приложение в съвременната промишленост. Характерни свойства за алуминия са относително ниската му плътност (2.7 g/cm^3) и устойчивостта му на корозия, дължаща се на пасивирането чрез образуване на плътен повърхностен слой от оксиди, предимно Al_2O_3 .

Алуминиевата сплав се състои от алуминий, към който са добавени други елементи в сравнително малки количества. Сплавта се изготвя чрез добавяне на елементите към алуминиевата стопилка, след което стопилката се охлажда до образуване на хомогенен твърд разтвор. Другите елементи могат да съставляват най - много до 15 масови процента. Най-често използваните елементи са: Fe (желязо), Cu (мед), Mg (магнезий), Si (силиций) и Zn (цинк). Добавянето на елементи към алуминия цели получаването на сплав с определени свойства, като подобрена якост, обработваемост, корозионна устойчивост, електрическа проводимост и/или плътност, в сравнение с чистия метален елемент. Многообразието от алуминиеви сплави можем да проследим с идентифициране с помощта на четирицифрен номер. Първата цифра на броя идентифицира клас или серия от сплав [1].

1xxx - търговски чист алуминий и има четири цифров идентификатор. Серия 1xxx сплави са изработени от 99% или по-висока чистота алуминий.

2xxx - основен легиращ елемент в поредицата 2xxx е мед. Тези сплави са яки и здрави, но не така устойчиви на корозия, както другите алуминиеви сплави. Най-често използваните сплави в самолетостроенето е сплав 2024. 2024-T351 е известния дурал или дуралуминий.

3xxx – Основен легиращ елемент в тази серия е манган, обикновено с малко количество магнезий. Най-популярната сплав от тази серия е 3003, която се използва за направата на прибори за готвене. 3004 е сплавта, използвана за производство на алуминиеви кутии за напитки.

4xxx – Към алуминия се добавя силиций. Това понижава точката на топене на сплавта, без да я прави крехка. Тази серия се използва за направата на заваръчна тел. Сплав 4043 се използва за заваряване на автомобилни компоненти и други структурни елементи.

5xxx - основен легиращ елемент в серия 5xxx е магнезия. Тези сплави са яки, заваряват се и се противопоставят на морската корозия. Сплави 5xxx се използват за изработването на съдове под налягане и резервоари за съхраняване, както и за различни морски приложения. Сплав 5182 се използва за направата на капака на алуминиевите кутии за напитки. Така че, алуминиеви кутии всъщност са изработени най-малко от две сплави.

6xxx – Легиращи елементи силиций и магнезий. Елементите се комбинират така, че да образуват магнезиев силицид. Тези сплави са заваряеми и подлежат на

топлинна обработка. Те имат добра устойчивост на корозия и умерена якост. Най-често използвана сплав в тази серия е 6061, което се използва за направата на рамки на камиони и лодки. Екструдерни продукти от серията 6xxx се използват в областта на архитектурата и за iPhone 6.

7xxx - Цинкът е основния легиращ елемент в тази поредица. Получените сплави са топлинно обработваеми и са яки. Важни сплави са 7050 и 7075, като и двете се използват за изграждане на въздухоплавателни средства.

8xxx - Това са алуминиеви сплави, направени с други елементи. Примерите са 8500, 8510, и 8520.

Списък на някои от най-използваемите алуминиеви сплави.

- AA-8000: използва се за изграждане на тел по националния закон за електричеството
- Alclad: алуминиев лист направен чрез свързване алуминий с висока чистота за сърцевина материал с висока якост
- Al-Li (литий , понякога живак)
- Alnico (алуминий, никел, мед)
- BirmaBright (алуминий, магнезий)
- Дуралуминиум (мед, алуминий)
- HINDALUM (алуминий, магнезий, манган, силиций)
- Magnalium (5% магнезий)
- Magnox (магнезиев оксид, алуминиев)
- Nambe (алуминиев плюс седем други неопределени метали)
- Силумин (алуминий, силиций)
- Titanal (алуминий, цинк, магнезий, мед, цирконий)
- Zamak (цинк, алуминий, магнезий, мед)

Естествено има и други класификации на алуминиевите сплави като два основни класа са: ковани сплави и леярски сплави. Съществуват и ред търговски названия с участие на химични елементи (Li, Hg, Zr, Ti, Mn, Ni и др.).

Конструктивните елементи, изготвени от алуминиеви сплави, играят ключова роля в авиацията, и автомобилостроенето. Те намират широко приложение също в областите на енергетиката, транспорта и строителството.

Основното предимство на алуминия и неговите сплави са ниската плътност и сравнително ниската температура на топене 660°C . Тези свойства предлагат на инженерите предимства за спестяване на тегло и енергийни разходи в техния краен продуктов дизайн. Въпреки това, алуминият има и някои недостатъци, като ниска твърдост, лоши износващи и триещи свойства. В допълнение, повърхностният оксиден слой образуван от химически активният метал го прави много труден за отлагане на покрития (метализиране) [2]. Алуминият е лесно окисляващ се метал, така че обикновено има оксиден слой от Al_2O_3 на

повърхността му, здраво свързан към матрицата. Свободната енергия на образуване на Al_2O_3 , $G_{298}^0 = -1582,94 \text{ kJ/mol}$, показва висока стабилност, следователно ниска редуцируемост на този оксиден слой. Допълнителна трудност представлява значителното водородно пренапрежение на алуминиевата повърхност по време на галванопластика на метали от киселинни електролити. Поради тези трудности предварително върху алуминиевата повърхност трябва да се нанесе електрохимично междинен слой от метали като мед, никел и други. Най-широко използваният в днешно време процес за приготвяне алуминиевата повърхност за покриване е процесът на потапяне в цинк [3]. В този процес тънък и прилепнал филм от метален цинк или сплав на цинка, замества слоя от алуминиев оксид. Цинкът осигурява повърхност, която е по-лесна за покриване с други метали на алуминиевата матрица. Нанасянето на покрития основно от хром и никел върху алуминиевия продукт повишават неговата твърдост, износване и устойчивост на корозия [4]. Това съчетаване на високите химични и физико-механични свойства на метално покритие с ниското тегло на алуминиевите изделия, е особено важно за индустриалния дизайн. Индустриалният дизайн е комбинация от приложно изкуство и приложна наука, чрез която естетичните, ергономичните, производствените и потребителските качества на изделията могат да бъдат подобрили, с което се подобрява производството и потреблението им, както и техният маркетинг.

Електрохимичните покрития от хром имат широко практическо приложение. Те увеличават твърдостта и износоустойчивостта на материала върху, който се нанасят. Матрицата и хромовото покритие като цяло притежават повишена корозионна резистентност. Например знаем, че алуминият лесно се износва при триене и има ниска твърдост – 70 kg/mm^2 (H18). За да се избегне този недостатък алуминият се покрива електрохимично с хром, на който слой твърдостта достига до 1200 kg/mm^2 (Rc70) [5]. Модификацията на електрохимичните хромови покрития с частици от нанодиаменти (ND), получени чрез детонационен синтез (DS), допълнително увеличава тези физико - механични и химични свойства.

Основната цел на това изследване е да се получат композитни хромови покрития с нанодиаментени частици в електролита върху алуминиеви сплави. Разглежда се участието и влиянието на нанодиаментените частици във фазо - и структурообразуването от една страна, и от друга страна влиянието им върху свойствата на получените хромови покрития, отложени върху алуминиеви сплави.

Задачите за постигане на тази цел са:

Подготовка на алуминиевите сплави за нанасяне на електрохимични хромови покрития.

Оразмеряване на пробните образци.

Химична обработка на пробните образци.

Създаване на хромов електролит с нанодиаменти (ND)

Определяне параметрите на електрохимичния процес и времетраенето му.

Определяне концентрацията на нанодиаментите в електролита (C_{ND})

Структуро - и фазообразуване на композитните хромовите покрития

Свойства на хромовите покрития и влияние на нанодиаментите върху тях.

Доказване участието на диамантените наночастици в хромовия слой.

Анализ и обобщаване на получените резултати

II. Експериментална постановка и изследвания

Първоначалните изследвания за постигане на основната задача са насочени към получаване на покрития от Cr (хром) върху алуминиева сплав – дурал с химичен състав показан в (Табл.1). Както споменахме по-горе алуминият има голям афинитет към кислорода и неговата повърхност винаги е покрита с тънък слой от Al_2O_3 , който трудно се отделя и лесно се възстановява. Освен това алуминият има отрицателен електроден потенциал ($E_0 = -1.70 V$), както и се отличава с наличие на повърхностни пори и оклюдиран водород на повърхността, което затруднява свързването му с електроотлаганите метали, в нашия случай с хрома. Затова предварителната обработка на алуминиевите образци се явява една от най-важните и комплицирани задачи за успешно получаване на непрекъснати, плътни и равномерни покрития с добра адхезия към матрицата (алуминиевата сплав).

Обработката се състои от:

1. Пробите се обработват механично, като най-често се използват шлайфмашини или пясъкоструйки за премахване на грапавините, а в някои случаи и полирмашини за фино изглаждане на повърхността на пробата.
2. Пробите се обезмасляват с органични разтворители най-често 1,2 дихлорметан, диметил кетон и др.
3. Най-важното обработване е ецването на пробите или пълното и надлежно премахване на оксидния слой от повърхността на алуминиевата сплав т.е. частично откриване на структурата на Al сплав.

Принципно хромовото покритие с и без нанодиаменти следва повърхността на матрицата (пробния образец от алуминиева сплав (матрица) или казано още подложката, върху която се електроотлага хрома). От това зависи колко ще е равномерно покритието особено при отлагане на по-тънки покрития под 15 – 20 μm върху грубо шлайфани повърхности.

Този оксиден слой обаче се явява пречка при електрохимичното отлагане на метали, като проблема се изостря допълнително и от многобройните видове сплави. Обикновено дезоксидацията на повърхността се извършва чрез

използването на байцващи разтвори с различен химичен състав и концентрации. Най-често използваните байцващи разтвори за алуминий и неговите сплави са такива със силно кисела или алкална реакция. Киселите разтвори съдържат токсичните HF и HNO₃ в различни концентрационни съотношения, а основен компонент в алкалните разтвори е натриевата основа (NaOH). След предварителната подготовка се извършва нанасяне на самото покритие чрез електрохимичен процес, например хром се нанася върху алуминиевата сплав след нейното помедяване и/или никелиране, тъй като хромът се отлага сравнително лесно върху мед или никел. В нашите изследвания са използвани различни видове разтвори предимно кисело - алкални за ецване на алуминиевите сплави. За директно отлагане на хром без междинни слоеве от Cu и/или Ni. Последно са използвани разтвори наша разработка, за която е подадена заявка за патент за директно нанасяне на хрома с ND в електролита върху алуминиеви сплави [6].

Използвани са алуминиеви сплави с различен химичен състав показани в (табл. 1 – 4). Изработени са поредица от пробни образци в зависимост от тяхното предназначение за изследвания след електрохимичното отлагане на хром модфициран с диамантени наночастици върху тях. Те са предимно цилиндри, дискове и призми с тоководящ отвор с диаметър от 2 mm на всеки образец (фиг. 1а, 1b).



Фиг. 1а. Изготвени пробни образци от Al сплави с различни геометрични форми



Фиг.1b. Пробни образци от Al сплави подготвени за електрохимично отлагане на хром

а). Използвана е алуминиева сплав ALLOY 2017 (А Т4) – дурал. Химичният състав на сплавта е показан в (Табл.1). Използвани са нанодиаменти, получени чрез детонационен синтез (ND) за електрохимично отлагане на хром върху алуминиевата сплав.

Таблица 1. Химичен състав на алуминиева сплав – дурал

Wt. %	Si	Fe	Cu	Mn	Mg	Cr	Zn	Ti
Min.	0.20	-	3.5	0.40	0.40	-	-	-
Max.	0.80	0.7	4.5	1.0	0.8	0.10	0.25	0.15

б). Използвана е алуминиева сплав отлята в ИМСТЦХА – БАН с химичен състав, показан в (табл. 2) - силумин

Таблица 2. Химичен състав на алуминиева сплав – силумин

Wt.%	Si	Ti	Fe	Mg	Sr
	7.37	0.15	0.15	0.41	0.014

с). Използвана е алуминиева сплав от Алуком АД гр.Плевен. Изрязани са пробни образци от работни детайли.

Таблица 3. Химичен състав на алуминиева сплав - силумин

Wt.%	Si	Mn	Fe	Mg	Cu
	6.5 - 7.5	1.5	0.19	0.5 – 0.7	0.5 – 0.05
	10	1.5	0.19	0.5 - 0.7	0.5 – 0.05

d). Спектрален анализ на алуминиев електрод във вид на правоъгълна плочка

Таблица 4. Химичен състав на алуминиев електрод

Cu	Mg	Si	Fe	Mn	Ni	Zn	Ti	Cr	Pb	Sn
0,003	0,44	0,40	0,19	0,07	0,006	0,02	0,01	0,01	0,002	0,03

Установено е, че легиращите добавки с най – висок процент в изследваните алуминиеви сплави като: Si, Mg, Mn и Cu, както и други с по-малък процент не оказват съществено влияние на структурата и свойствата на хромовите покрития с нанодиаменти.

Основните параметри на електрохимичния процес са:
 поэтапно увеличение плътността на тока от 10 до 50 A/dm²
 температура на електрохимичния процес от 50 - 55⁰C
 времетраене на процеса 45 - 60 min
 за анод е използвана оловна сплав.

Електрохимичното хромиране е проведено в стандартен електролит за хромиране. Хромирацията електролит е със състав: CrO₃ - 220 g/l, H₂SO₄ - 2,2 g/l с pH-5,5 - 5,8. Нанодиаментените частици (ND) се прибавят към електролита като водна суспензия, предварително активирани чрез ултразвукова и електромагнитна обработка с концентрация в хромирация разтвор от 5,0 до 25 g/l. Установено е, че добивът на хром върху стомана, съответно дебелината на слоя значително се повишава при гореспоменатите концентрации на наномодификатор и параметри на електрохимичния процес. Дебелината на хромовото покритие се явява функция на времетраенето на процеса [7]. Използван е подобен електролит и електрохимични параметри и при получаването на хромови покрития върху алуминиеви сплави. Основно е наблегнато на предварителни обработки на алуминиевите сплави използвани непосредствено преди електроотлагането на хром върху тях. Установени са оптималните параметрите на електроотлагане: плътност на тока – 45 A/dm², продължителност на процеса - 45 min и температура на електролита 50⁰C

Получени са електрохимични покрития от хром върху алуминиева сплав с добра адхезия и плътност на покритието към матрицата.

Таблица 5. Добив на хром и средна дебелина на покритието с различна концентрация на нанодиаменти в електролита, отложено върху алуминиева сплав

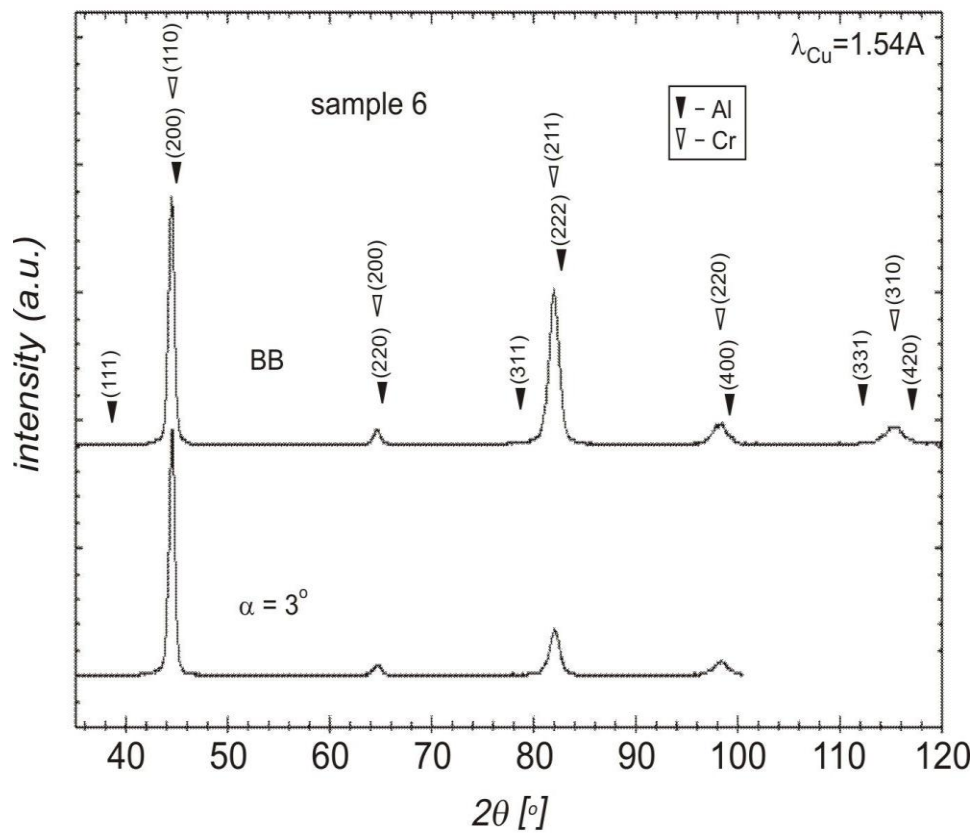
№ на образците	Съдържание на нанодиаменти $C_{NDDS, g/l}$	Разлика преди и след хромиране $\Delta g, g$	Добив на хром в $\Delta g'$, тег.%, mg/cm^2	Дебелина на покритието $L, \mu m$
2	10	0.4102	30.66	44.306
3	10	0.3701	27.66	39.975
4	10	0.4001	29.905	43.215
10	10	0.3112	21.337	30.83
12	10	0.1115	17.97	25.97
13	10	0.1202	19.55	28.25
5	25	0.3014	22.528	32.555
14	25	0.0232	21.923	31.65
15	25	0.0499	23.813	33.12
6*	5	0.1696	12.677	18.31
11	5	0.1312	21.305	30.78

* прекъснат електрохимичен процес

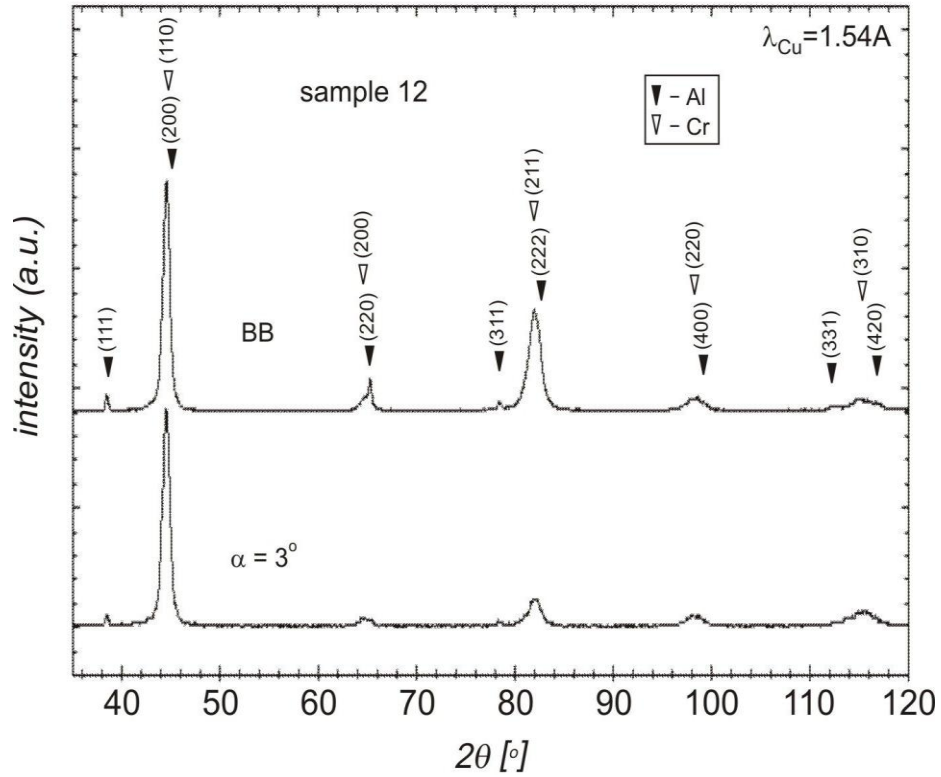
Хромирането е проведено с електролит с концентрация на нанодиаменти - C_{ND} от 5, 10 и 25 g/l, при плътност на тока - $I = 45 A/dm^2$, температура – $T = 50^{\circ}C$, времетраене – $t = 45 min$. Най - дебел хромов слой е получен при използването на нанодиаменти в електролита с концентрация от 10 g/l - 44 μm и 25 g/l - 33 μm . Изчисляването на добива на хром в mg/cm^2 , показан в (табл. 5) ни дава първична информация за дебелината на хромовото покритие, която се доближава до измерената с оптичен микроскоп.

Изследванията на дифракция са проведени с дифрактометър Siemens D500 с меден анод ($\lambda = 0,154 nm$) с монохромно излъчване. Рентгенографските анализи са проведени при използване на 2θ от 35° до 125° , където: $\Delta 2\theta = 0,02^{\circ}$. Направени са рентгеноструктурни изследвания на хромови покрития с концентрация на нанодиаменти 5 g/l, 10 g/l, и 25 g/l в електролита, показани съответно на (фиг. 2,3,4). Установени са две основни фази: хром и алуминий с много малки разлики в интензитета на пиковете. Използвани са два вида рентгенографски техники (Bragg-Brentano) и чрез ъгъл на пролъчване (grazing) $\alpha = 3^{\circ}$ за анализ на покритията. Изчислени са параметрите на кристалните решетки на двете основни фази хром

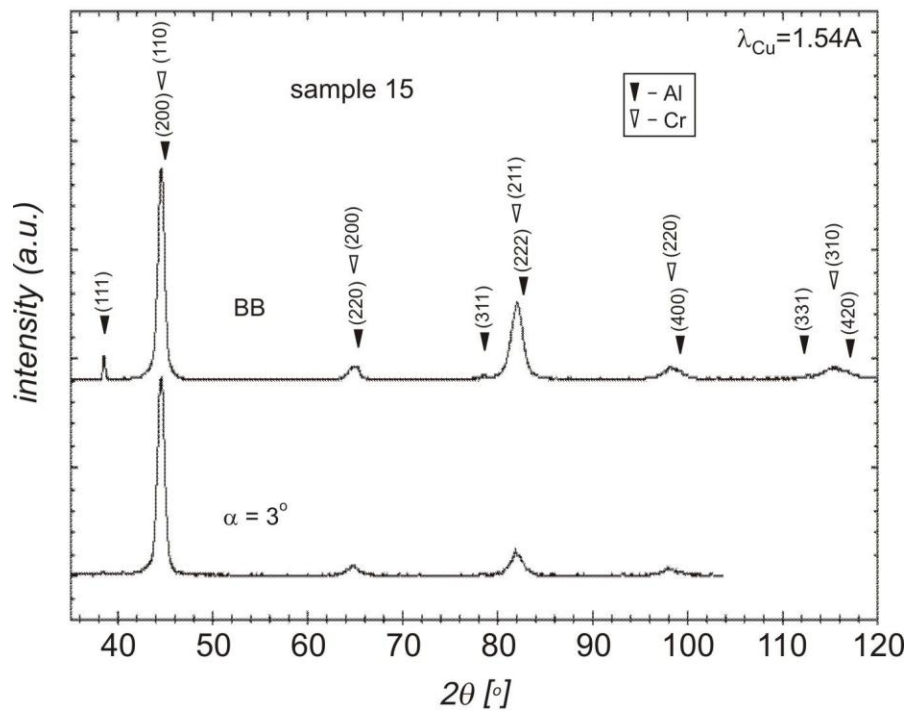
(Cr) и алуминий (Al). Не се наблюдават изменения в кристалните решетки на хрома и алуминия и при двата метода на изследване.



Фиг.2. Дифрактограма на хромово покритие с $C_{\text{NDDS}} = 5 \text{ g/l}$ върху Al



Фиг. 3. Дифрактограма на хромово покритие с $C_{NDDS} - 10 \text{ g/l}$ върху Al



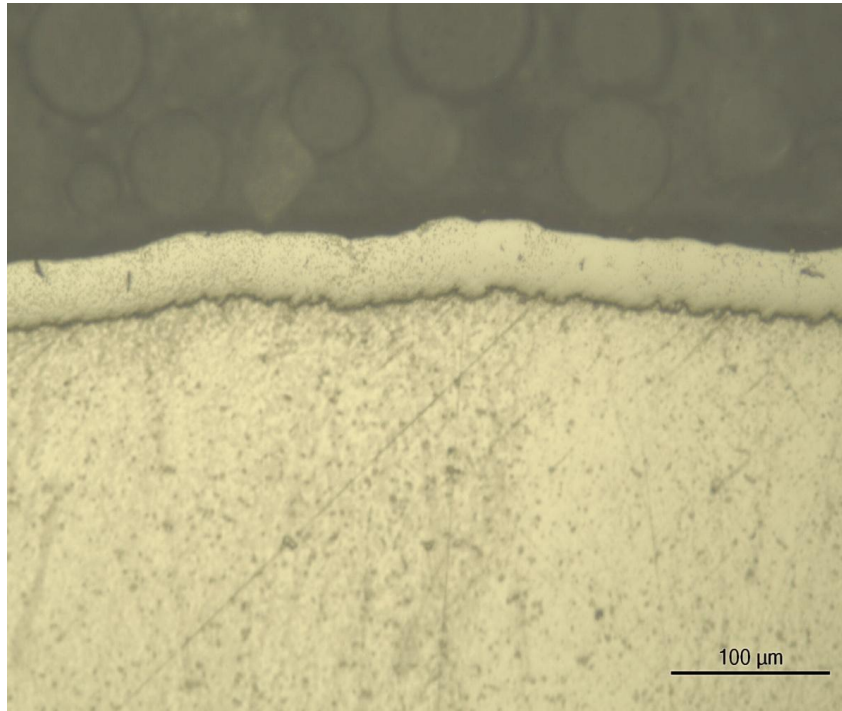
Фиг. 4. Дифрактограма на хромово покритие с $C_{NDDS} - 25 \text{ g/l}$ върху Al

В *таблица 6* са показани рентгенографските техники на изследвания (В-В и $\alpha=3^\circ$). Открити са две основни фази, както споменахме от хром и алуминий, и са изчислени параметрите на кристалните им решетки в нанометри. Установено е, че няма съществени изменения в параметрите на кристалните решетки на хрома и алуминия при използване на различни концентрации на нанодиаменти в електролита за получаване на хромовите покрития.

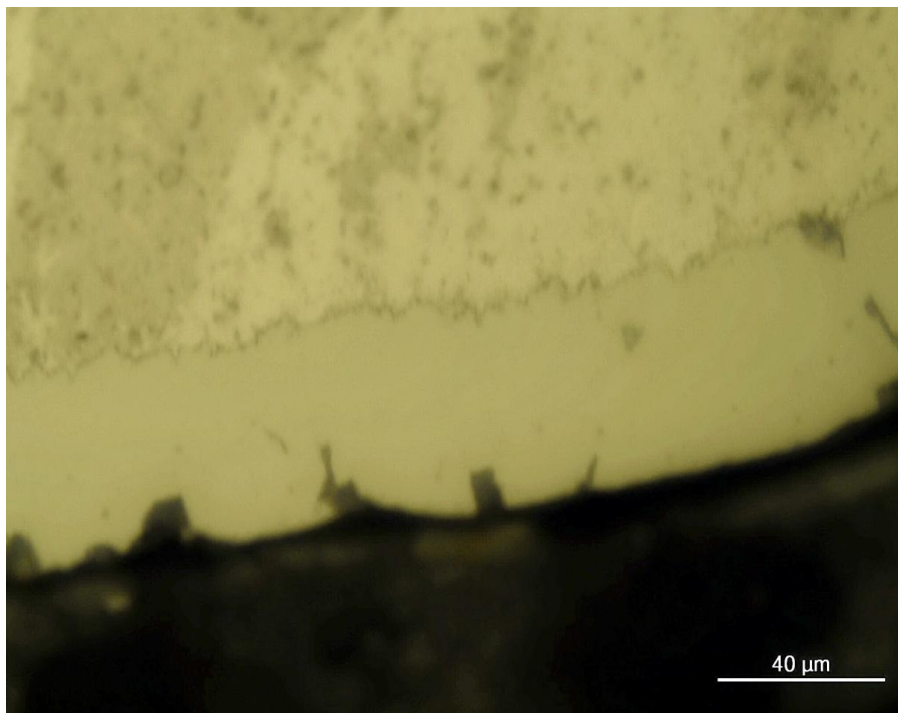
Таблица.6. Параметри на кристалната решетка на Cr и Al

Концентрация на ND в електролита, g/l	Фаза					
			Параметри на решетката, [nm]			
			Cr		Al	
	В-В	$\alpha=3^\circ$	В-В	$\alpha=3^\circ$	В-В	$\alpha=3^\circ$
5	Cr	Cr	0,2885	0,2882	-	-
10	Al, Cr	Al, Cr	0,2886	0,2885	0,4044	0,4035
25	Al, Cr	Al, Cr	0,2886	0,2888	0,4046	0,4044

На (*фиг.5*) и (*фиг.6*) са показани микроструктури на покрития от хром с нанодиаменти върху алуминиеви образци с увеличение съответно x200 и x500.



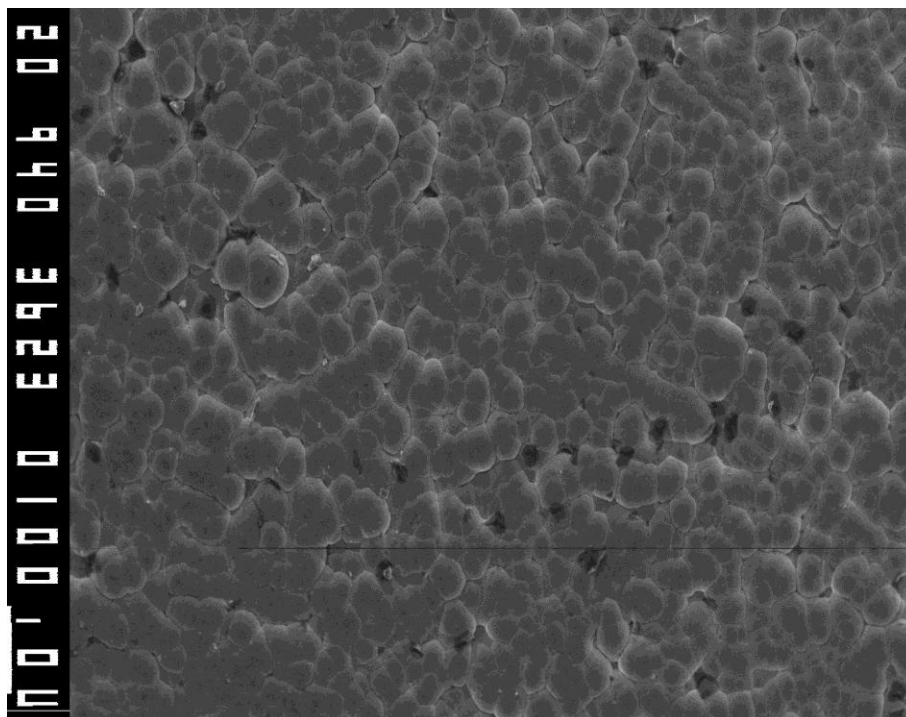
Фиг.5. Микроизображение на хромово покритие с нанодиаменти върху алуминиев образец - x200



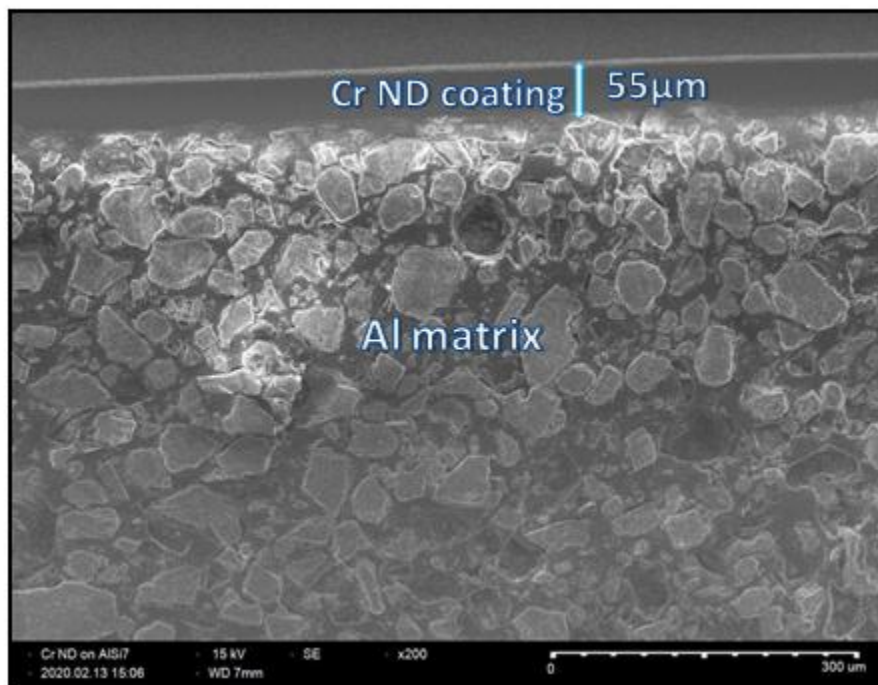
Фиг.6. Микроизображение на хромово покритие с наодиаменти върху алуминиев образец – x 500

Образците за шлиф са подготвени по стандартна процедура, която е мокро шлифоване на шкурки с номера 120, 280, 400, 600, 1200 и 4000, и механично полирани с диамантена паста. Микроструктурата е проявена чрез потапяне в 0,5 % воден разтвор на HF при температура на въздуха 21°C. Наблюденията са извършени с металографски микроскоп "PolyvarMet" при увеличения до 500x. Дебелината на получения слой е измерена чрез използване на система за количествен анализ Olympus Microlmage. Полученият слой е равномерен, непрекъснат, плътен с добра адхезия на слоя към матрицата. Средната дебелина на слоя е около 40 μm . Микротвърдостта е измерена чрез микротвърдомер Micro-Duromat 4000, при натоварване 10 g, време за достигане на натоварването 10 s и време за задържане на натоварването 10 s. Средната стойност на микротвърдостта на матрицата е 133,9 kg/mm^2 , а средната стойност на микротвърдостта на слоя – 900,9 kg/mm^2 .

Изследвана е морфологията на хромовото покритие с нанодиаменти, която е показана на (фиг.7). Наблюдава се плътна, дребнозърнеста структура, равномерно разпределена по цялата повърхност на покритието. На фигура 8 е заснета микроструктура на хромово покритие с концентрация на ND 25 g/l в електролита, отложено върху алуминиева сплав със съдържание на силиций 6.5-7.5%. Чрез SEM изображение е определена дебелина на покритието, която е около 55 μm . Покритието е равномерно, плътно и непрекъснато с добра адхезия към алуминиевата матрица.



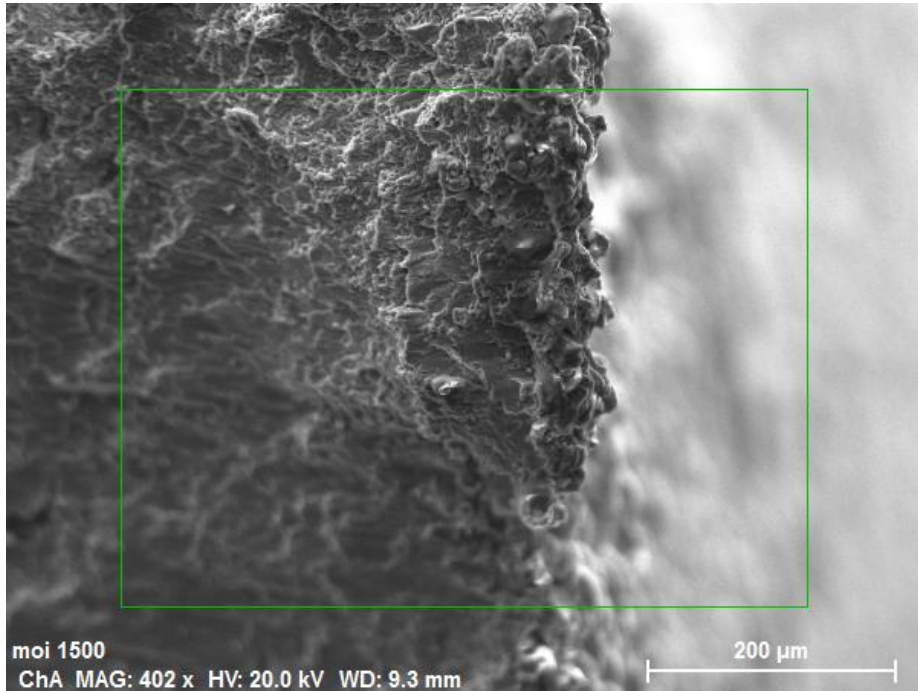
Фиг.7. SEM изображение на повърхността на хромовото покритие с нанодиаменти върху алуминиев образец



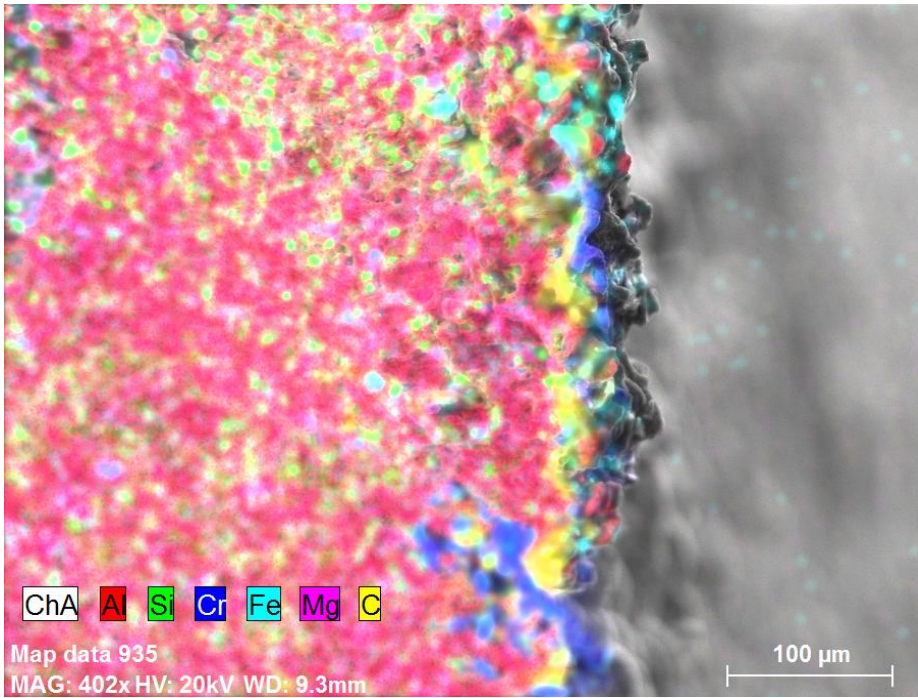
Фиг.8. SEM изображение на микроструктурата на хромовото покритие с наодиаменти върху алуминиев образец

Със сканиращ електронен микроскоп е заснета микроструктурата на лом (счупен образец) на хромово покритие с ND отложено върху алуминиева сплав със 7 % силиций (фиг.9). Образецът е директно заснет без никаква допълнителна механична и химична обработка, която обикновено се прилага при изготвяне на шлифове. Зоната, която изследваме е очертана с зелен правоъгълник. Използвани са техниките на сканиращата електронна микроскопия и електронно-дисперсионен анализ за охарактеризиране на хромовите покрития с нанодиаменти в електролита. Използван е сканиращ електронен микроскоп "JCSA 733" и "Zeiss EVO-10" с рентгенов микроанализатор "BRUKER"

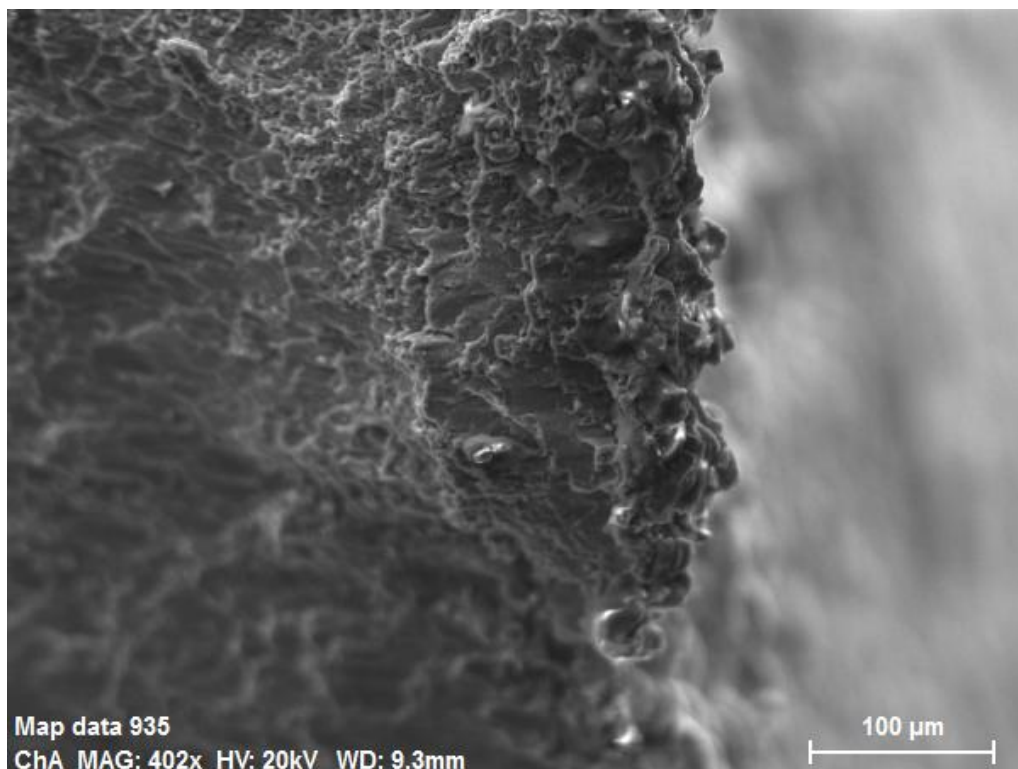
Заснети са със SEM и SEM-EDS микроструктури на лома и е направен микроанализ на хромовия слой с нанодиаментни частици, който е показан на (фиг.9-15). На фигура 10 са показани цветово химичните елементи на матрицата, която се състои основно от алуминий и силиций с малки количества желязо и магнезий. Също така е показано участието на Cr, оцветен в синьо и ND оцветени в жълто, съставляващи изследваното покритие. Най-интересното наблюдение за нас, е че въглерода (нанодиаментите) означен с жълт цвят са явяват в тънка успоредна ивица на хромовото покритие намиращо се според нас между матрицата и покритието. Това е един от начините, по който може да се докаже участие на диамантени наночастици в структурата на покритието.(фиг. 15)



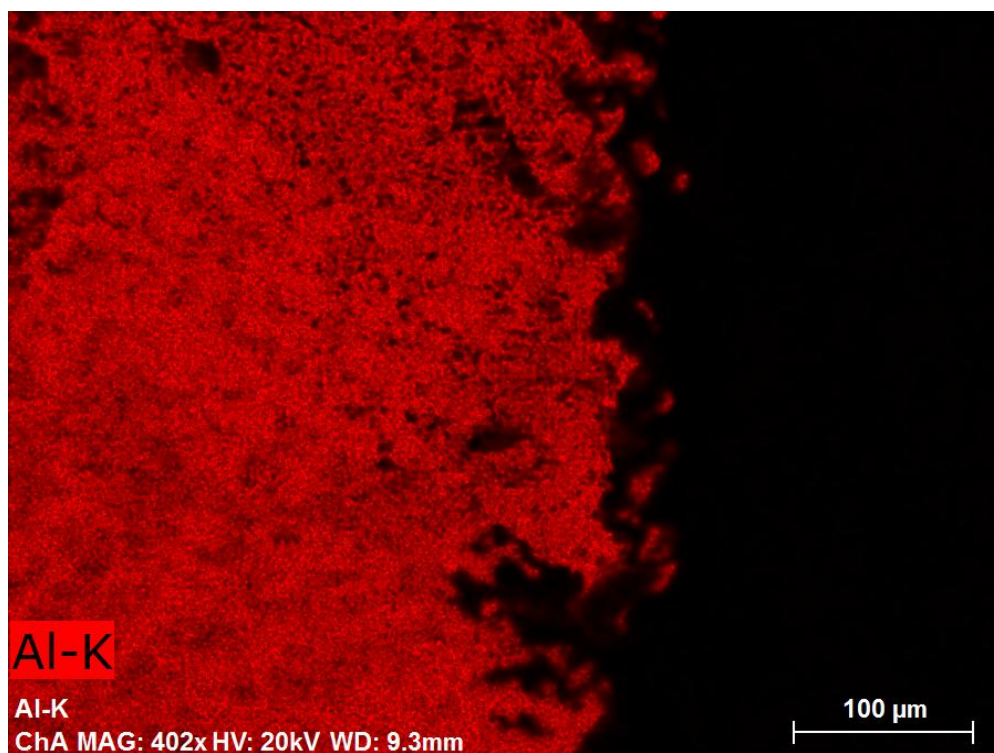
Фиг.9. SEM изображение на лома на зоната която изследваме обхващаща Al - матрица и Cr - покритие



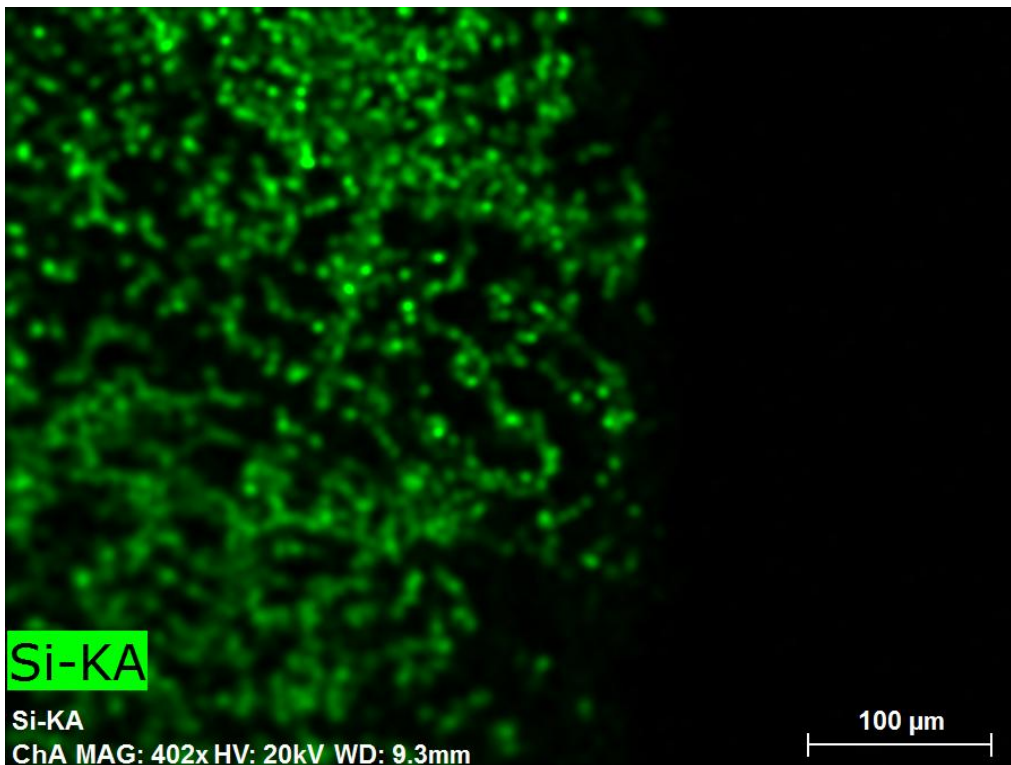
Фиг. 10. SEM – EDS изображение на разпределението на елементите, участващи в изследваната зона: червено - Al, зелено - Si, синьо – Cr, жълто - C



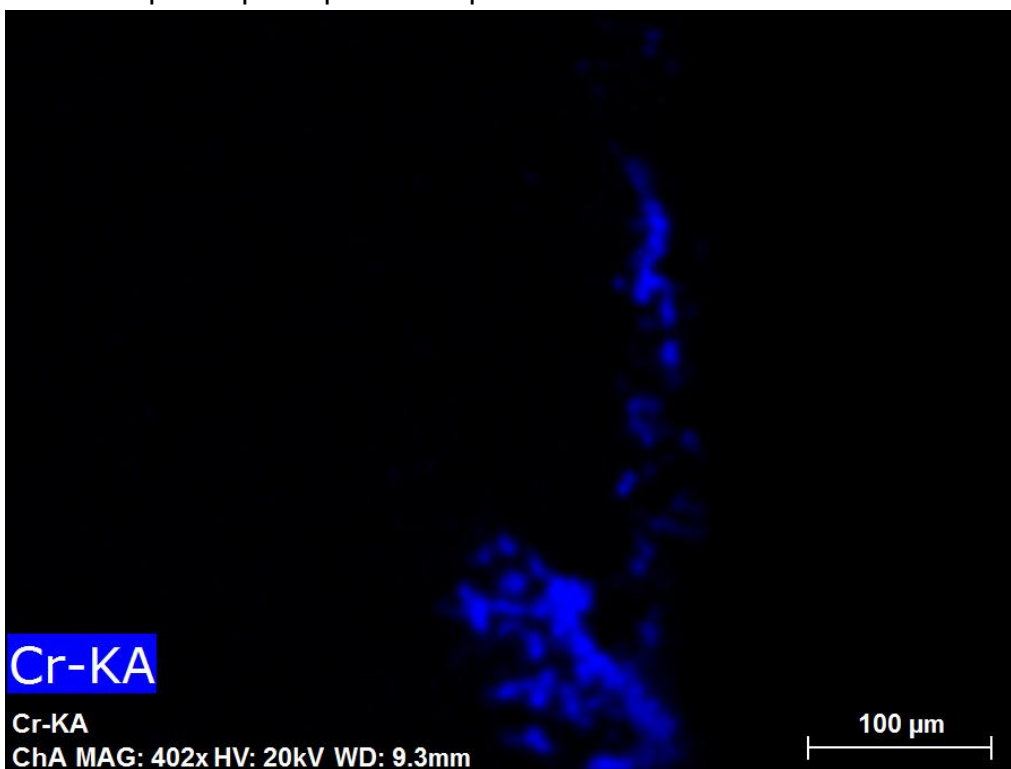
Фиг. 11. SEM изображение на изследваната микроструктура на лома на Cr покритие с ND отложено върху Al - матрица



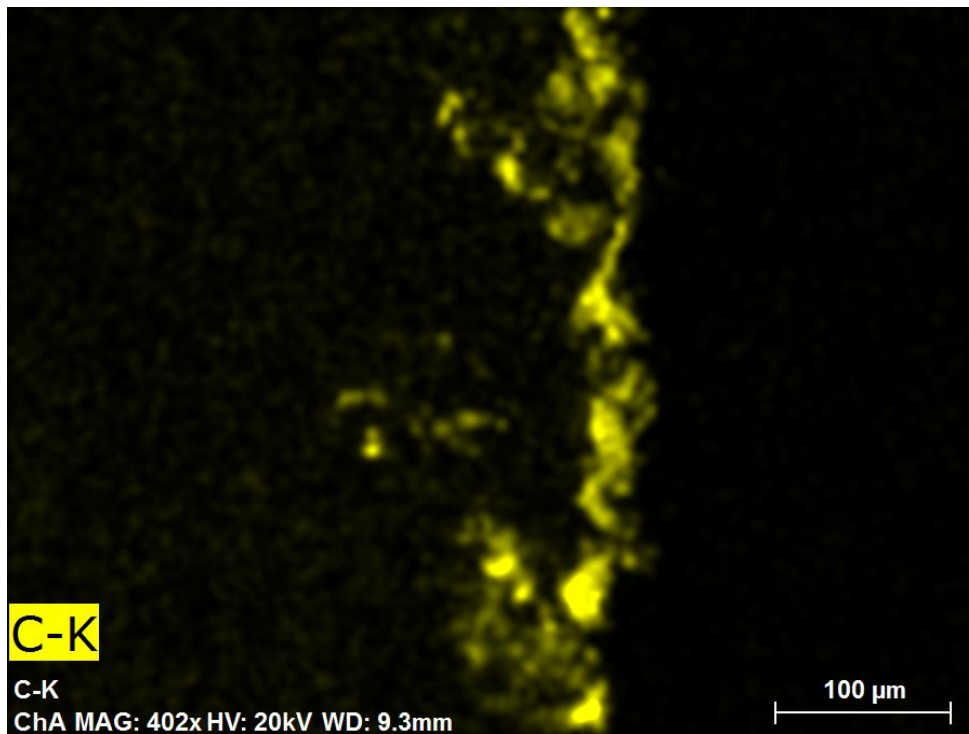
Фиг 12. Разпределение алуминия върху наблюдаваната повърхност получена чрез характеристично рентгеново лъчение – Al K α



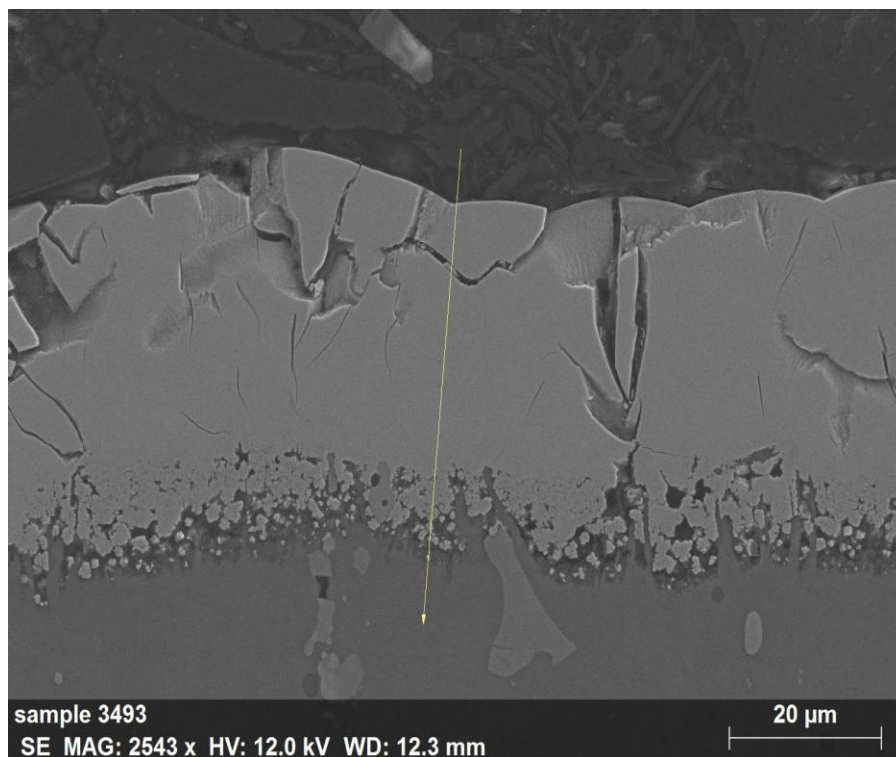
Фиг 13. Разпределение на силиция върху наблюдаваната повърхност получена чрез характеристично рентгеново лъчение – Si K α



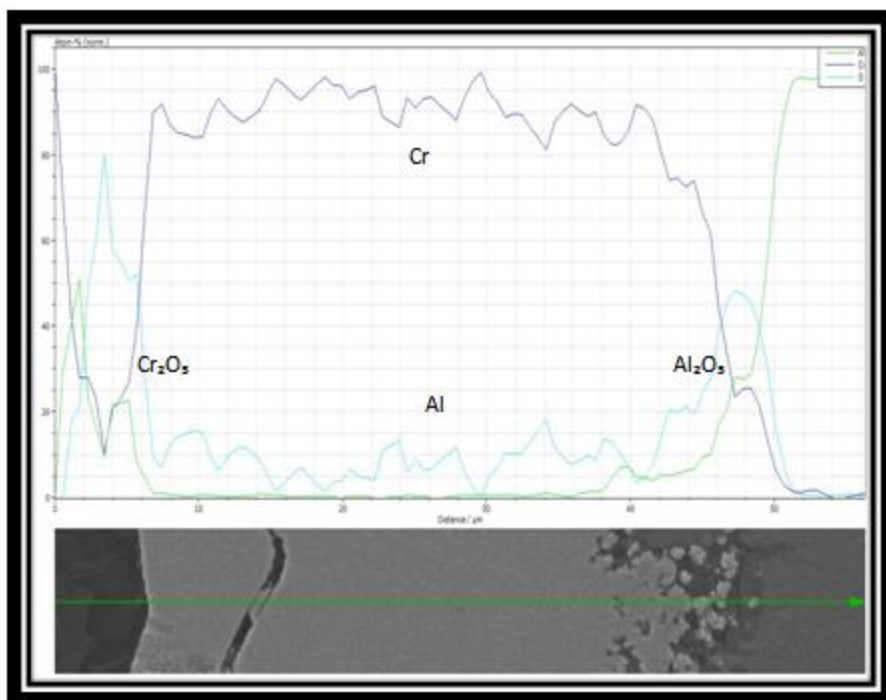
Фиг 14. Разпределение на хрома върху наблюдаваната повърхност получена чрез характеристично рентгеново лъчение – Cr K α



Фиг. 15. Разпределение на хрома върху наблюдаваната повърхност получена чрез характерично рентгеново лъчение - C K α



Фиг. 16. SEM изображение и изследване на слоя по линия в дълбочина на покритието



Фиг. 17. SEM – EDS изображение на елементите в слоя по линия в покритието

Изработени са шлифове за изследване на слоя по дълбочина в линия. От SEM-EDS анализа показан на (фиг. 16, 17) е видно, че слоя е само от равномерно разпределен хром естествено следващ повърхността на матрицата. В края и в началото на покритието там, където се пресичат линиите на кислорода с хром и на кислорода с алуминий, се предполага съществуването на съответните оксиди – Cr_2O_3 и Al_2O_3 (фиг. 17). Не е открито наличието на въглерод, вероятно поради ниското му съдържание в слоя, което е в рамките на статистическата грешка на сканиращия микроскоп.

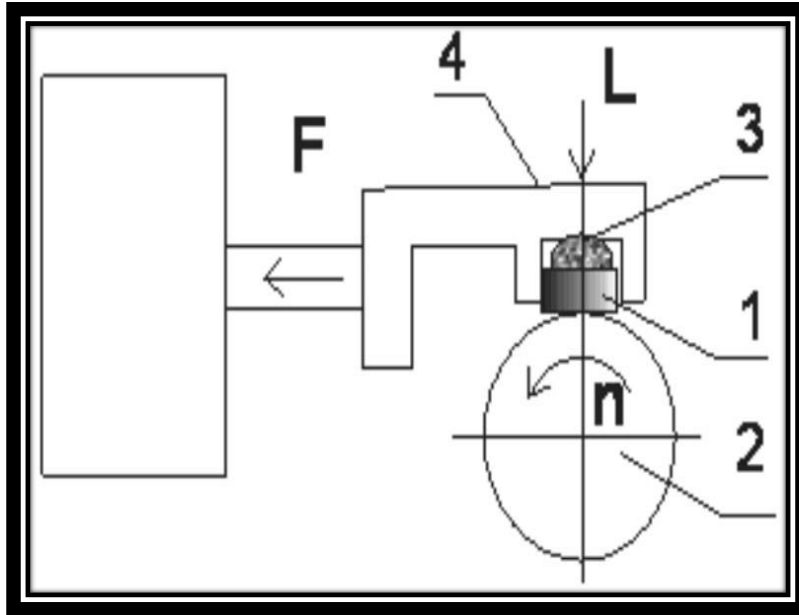
III. Научни резултати и дискусия

Физико-химични характеристики на композитното покритие

Изследване износоустойчивостта и микротвърдостта на хромовите покрития с нанодиаменти върху алуминиева сплав с около 7% масови силиций с концентрации на нанодиаменти (ND) в електролита 0, 5, 10 и 25g/l. Нанодиаментените частици са получени чрез детонационен синтез [8].

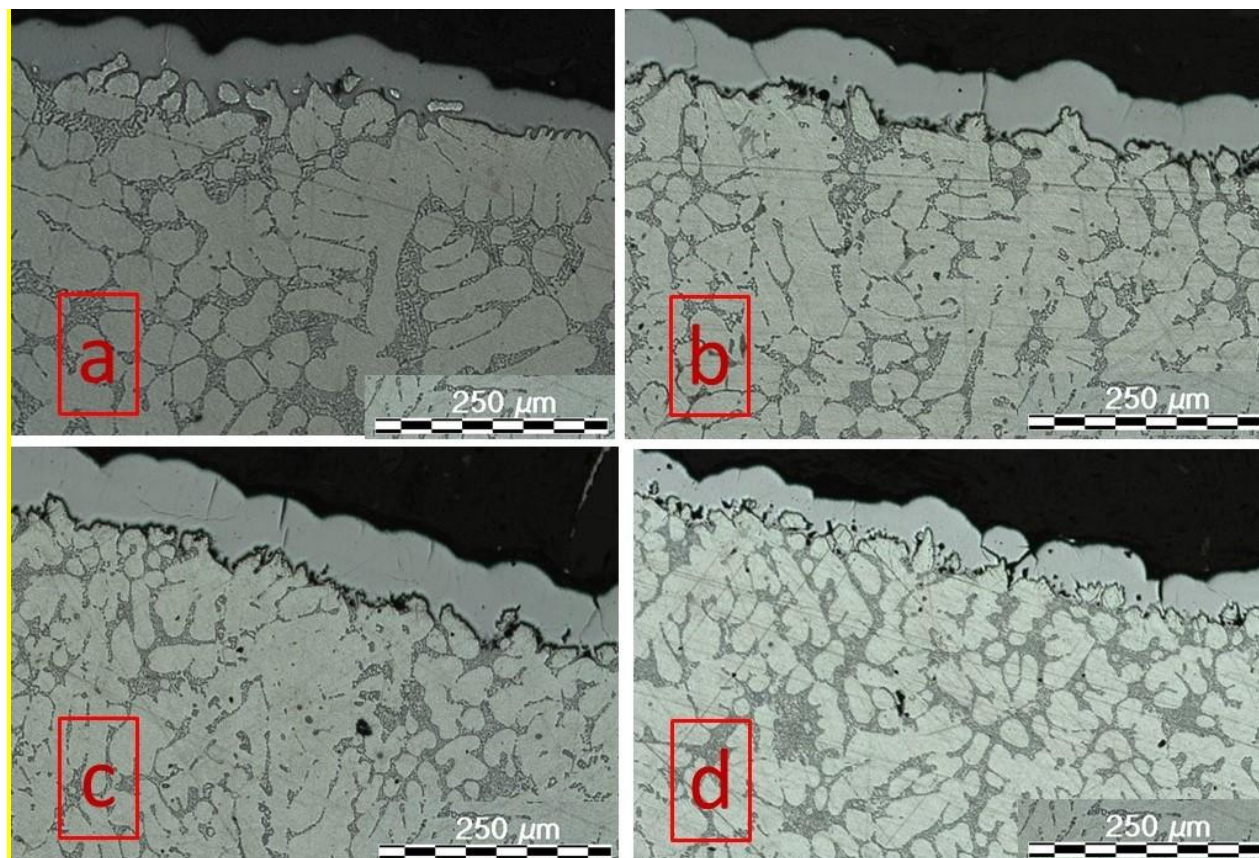
Дебелината на покритията е определена чрез светлинен микроскоп. Тестовите за микротвърдост са проведени съгласно стандарта на Vickers на минимум 10 точки. Приложеното натоварване е 50 g. Устойчивостта на износване на сухо триене се изследва чрез системата блок-пръстен (фиг. 18). Испитваният образец призма 20 x 4 x 4 mm (1) е монтирана в държач (4), съдържащ полусферична вложка (3), която осигурява правилен контакт между образца и стоманения пръстен (2) с

твърдост 55 HRC. Стоманеният пръстен се върти с постоянна скорост 136 rpm. Изследваната повърхност на образеца е перпендикулярна на посоката на натоварване със сила (L) 165 N. Загубата на масата на пробата е измерена след изминаване на разстояние от 500 m.



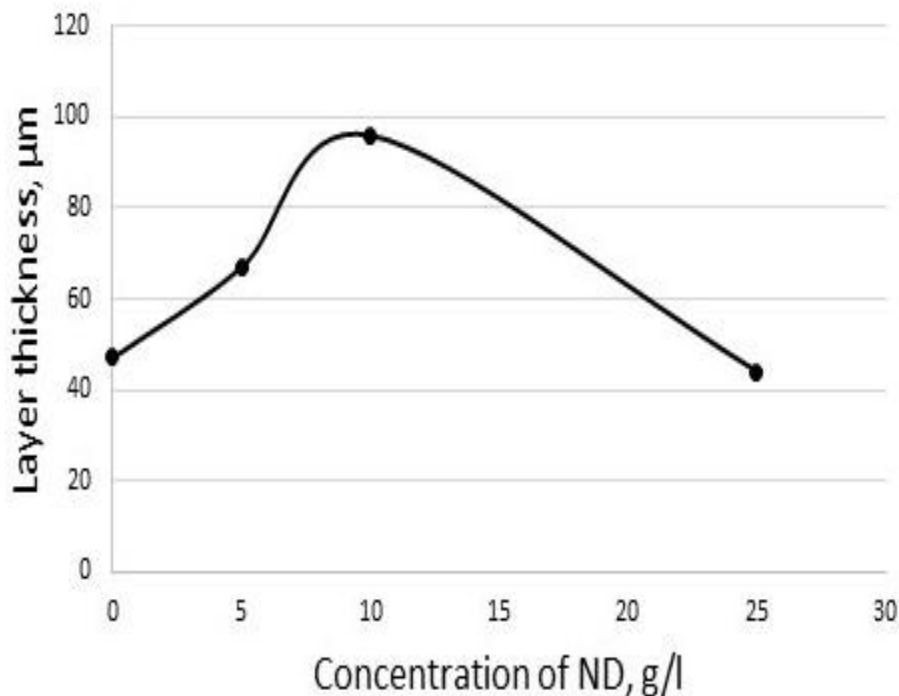
Фиг. 18. Схема на устройството „блок-пръстен“ за изпитване на износване

На фигура 19 са показани микроструктурите на получените хромови покрития с различна концентрация на нанодиамантени частици в електролита (C_{ND}).



фиг. 19. Микроструктури на хромови покрития получени с различни концентрации на нанодиаменти в електролита (C_{ND})
a) $C_{ND} = 0$ g/l; b) $C_{ND} = 5$ g/l; c) $C_{ND} = 10$ g/l; d) $C_{ND} = 25$ g/l

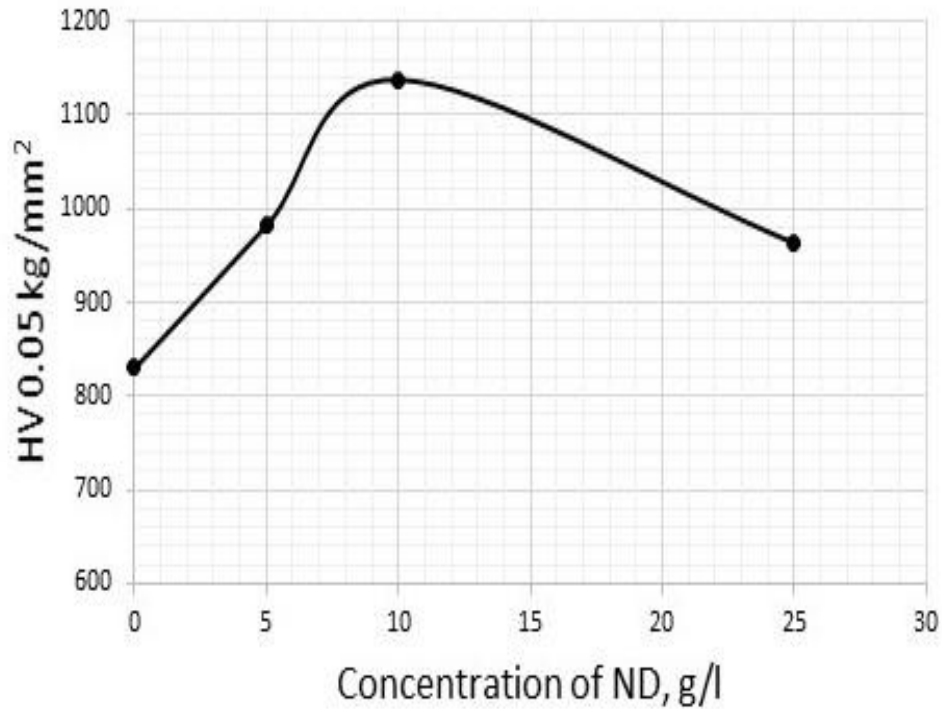
Установено е, че добивът на хром върху стоманата и дебелината на хромовото покритието нарастват с увеличаване на концентрацията на диамантените наночастици [9]. Не е същото положение при хромово покритие, отложено върху алуминиева сплав с различна концентрация на диамантени наночастици в електролита. От фигурите ясно се вижда, че най-доброто хромово покритие (фиг.19 c), в смисъл най-дебело, равномерно и плътно, е постигнато от хромов електролит с концентрация на нанодиаменти 10 g/l.



фиг. 20. Дебелина на хромови покрития получени при различни концентрации на диамантени наночастици

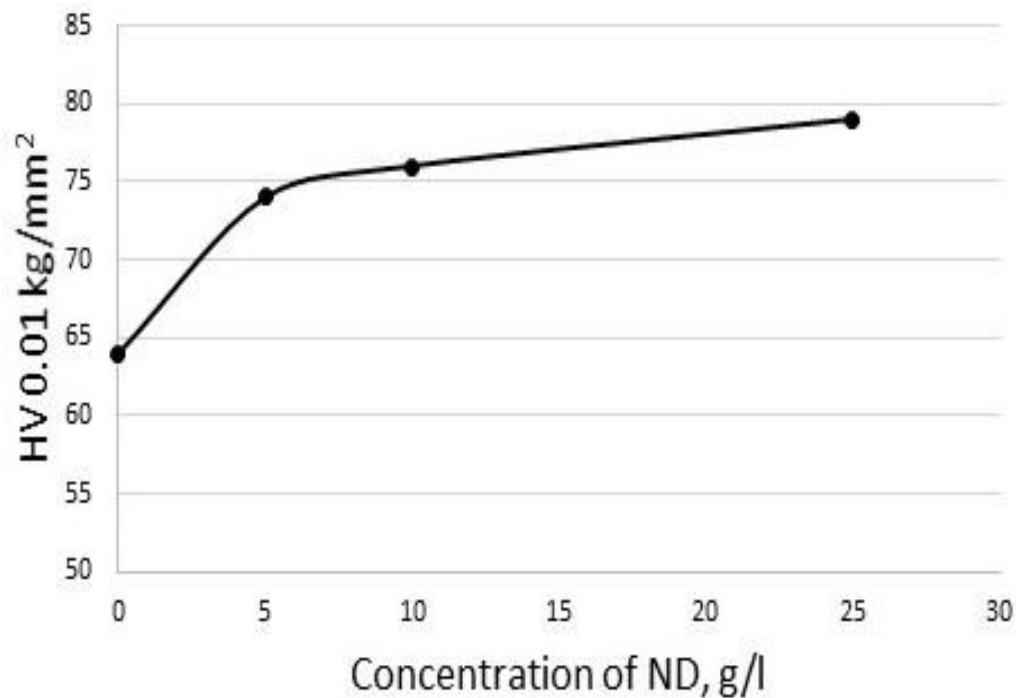
Средната дебелина на хромовите покрития с различна концентрация на ND в електролита е измерена чрез оптичен микроскоп (LM) и получените стойности са представени на (фиг. 20). Тези резултати са в добра корелация със микроструктурите показани на (фиг. 19).

Същата тенденция се наблюдава при изпитване на механичните свойства на покритието (фиг. 21). Микротвърдостта започва от 830 kg/mm^2 ($C_{ND} = 0 \text{ g/l}$), след това се увеличава до 980 kg/mm^2 ($C_{ND} = 5 \text{ g/l}$) с максимум 1140 kg/mm^2 ($C_{ND} = 10 \text{ g/l}$) и пада надолу до 960 kg/mm^2 ($C_{ND} = 25 \text{ g/l}$). Микротвърдостта на покритието е най-голяма при концентрация на нанодиаменти 10 g/l .



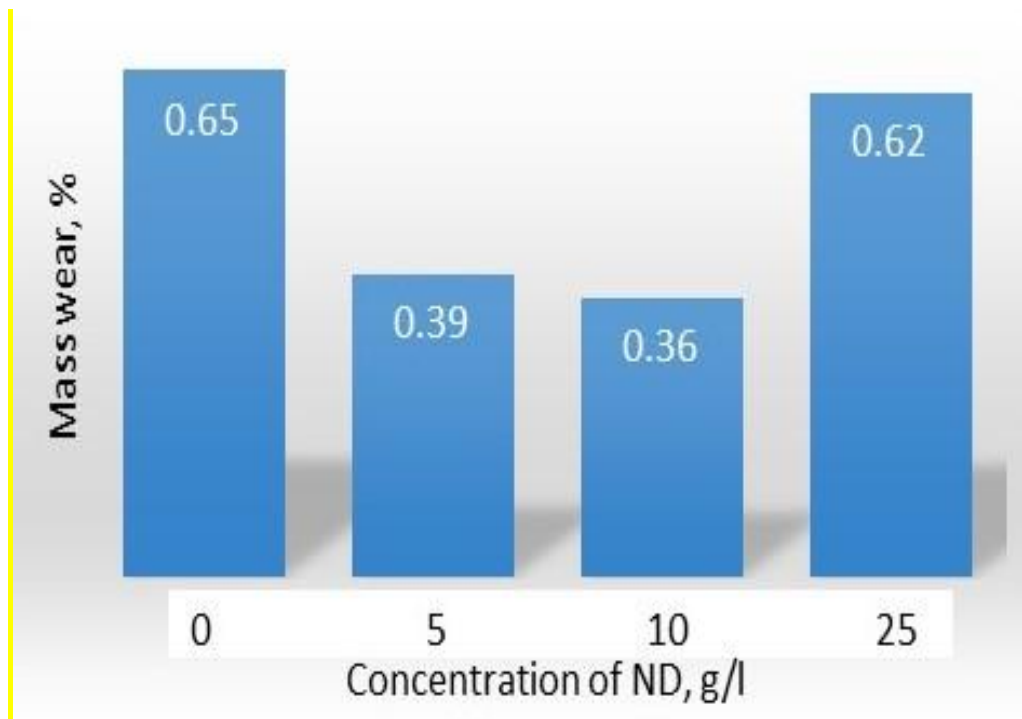
фиг. 21. Микротвърдост на хромови покрития получени при различни концентрации на диамантени наночастици в електролита

Алуминиевата матрица също увеличава своята микротвърдост с увеличаване на концентрацията на ND в електролита (фиг. 22). В рамките на експеримента микротвърдостта на алуминиевата матрица постепенно нараства и най-голямата ѝ стойност е достигната при $C_{ND} = 25$ g/l.

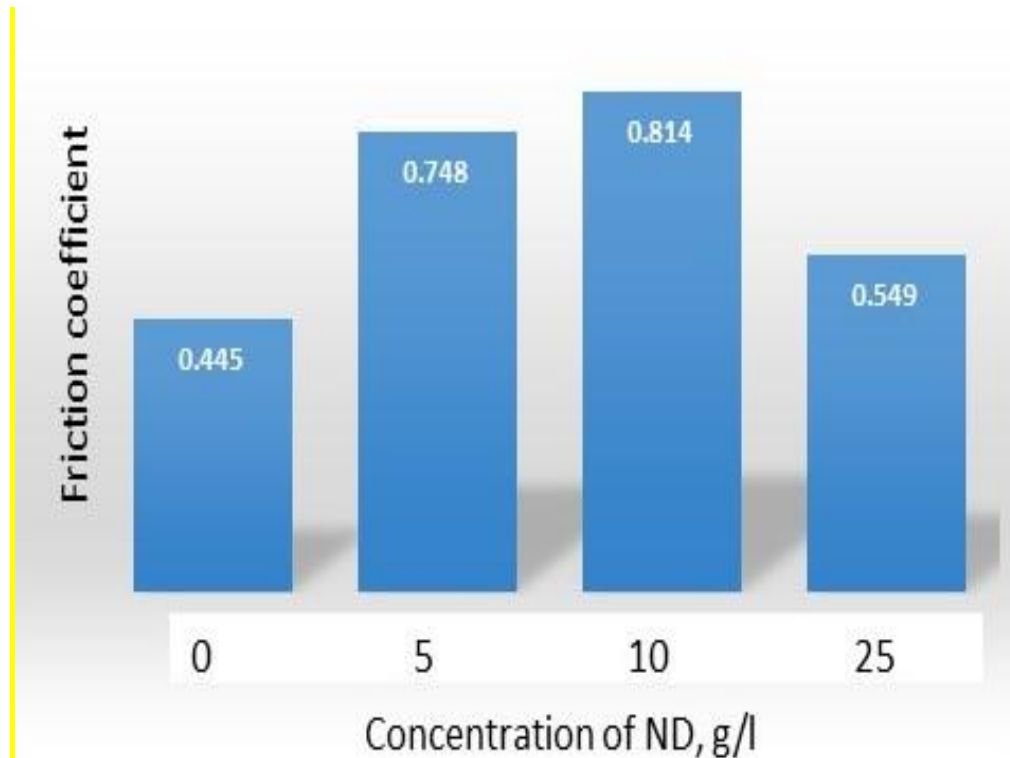


фиг. 22. Микротвърдост на алуминиевата матрица при различни концентрации на диамантени наночастици в електролита

Устойчивостта на износване и коефициентът на триене на композитното покритие имат подобно поведение като дебелината и микротвърдостта на покритието при различни концентрации на нанодиаманти (фиг. 23 и 24). Най-добрите резултати се получават при концентрация на нанодиаманти в електролита от 10 g/l.

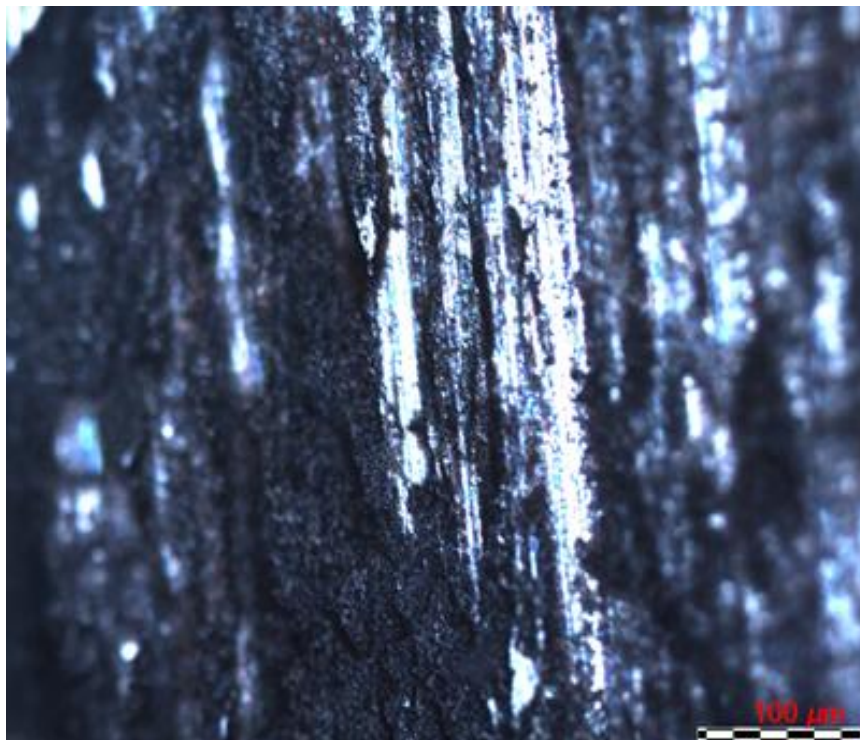


Фиг. 23. Износоустойчивост на композитното хромово покритие, изразено като масово износване при различни концентрации на нанодиаманти

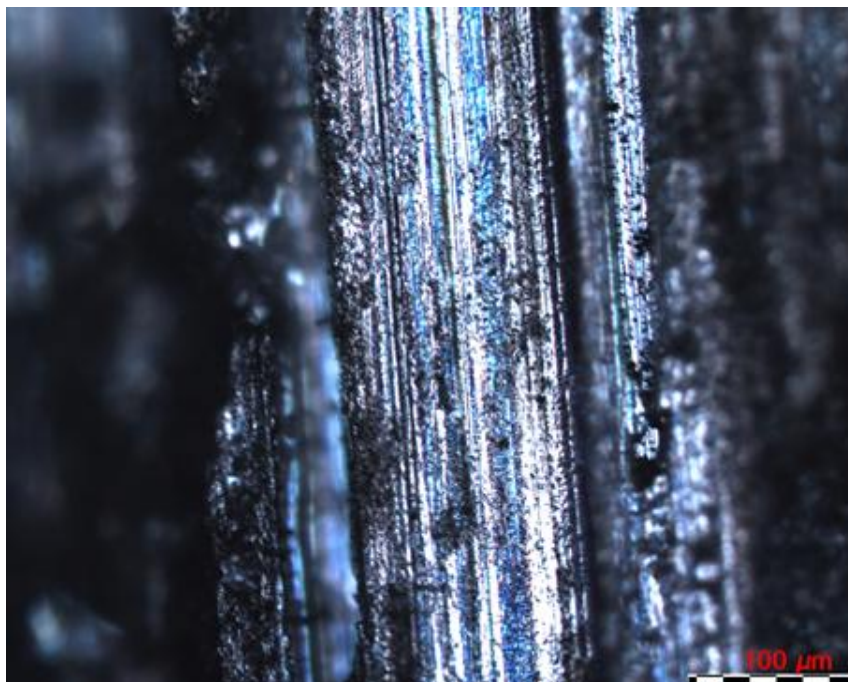


Фиг. 24. Коефициент на триене (фрикция) на композитното хромово покритие, при различни концентрации на нанодиаманти

Повърхностната топография на пробите, получени при концентрации на нанодиаменти 5 и 10 g/l след изпитванията за износване на плъзгащо разстояние 500 m, са показани на фигури 25 и 26. Приложеното натоварване е 165 N. Два вида механизъм на износване могат да се видят, абразивни и корозионни износвания. Доминиращият механизъм е корозионното износване. След трибологичния тест има оксидни участъци на повърхността.

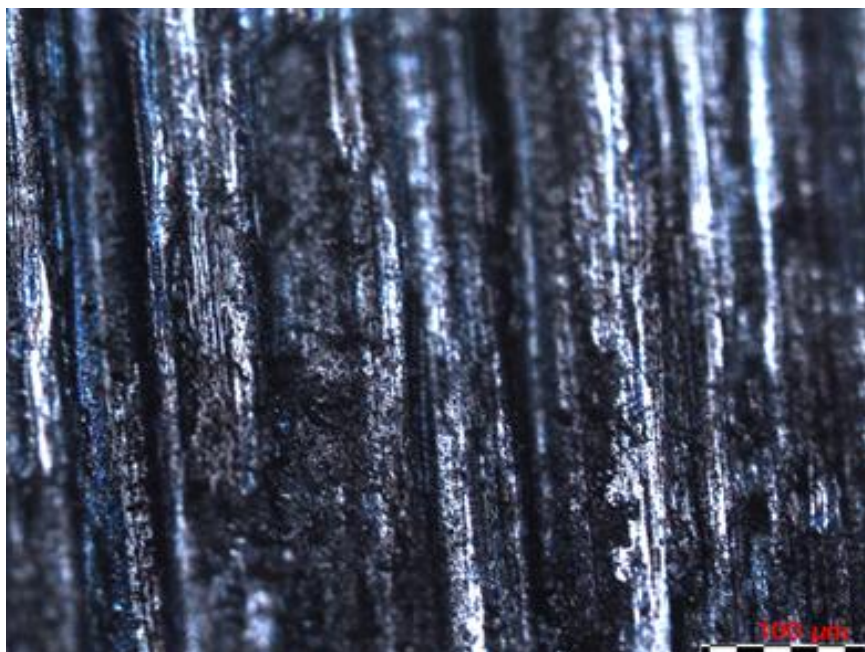


фиг. 25. Топография на повърхността на пробата с 5 g/l ND след изпитването за износване с приложен товар 165 N и изминато разстояние от 500 m



фиг. 26. Топография на повърхността на пробата с 10 g/l ND след изпитването за износване с приложен товар 165 N и изминато разстояние от 500 m

Типичният механизъм за износване на пробата с концентрация на нанодиаментени частици от 25 g/l след изпитването на износване на разстояние на плъзгане от 500 m е абразивно износване, но има малко количество и адхезивно износване (фиг. 27).



фиг. 27. Топография на повърхността на пробата с 25 g/l ND след изпитването за износване с приложен товар 165 N и изминато разстояние от 500 m

От първичните направени изследвани на хромовите покрития с диамантени наночастици отложени върху алуминиева сплав с 6.5 - 7.5 % силиций (табл. 2.). Най-добри свойства показват покритията с $C_{ND} = 10$ g/l диамантени наночастици. При някои наши изследвания са получени близки и по-добри резултати на свойствата на хромовите покрития с концентрация на диамантени наночастици от 25 g/l в електролита. За това и с цел откриване на диамантени наночастици в хромовия слой сме се спряли да изследваме образци с по-високо съдържание на ND.

Получаване и изследване на хромови покрития с концентрация на диамантени наночастици от 25 g/l в електролита

Получени са хромови покрития с $C_{ND} = 25$ g/l в електролита, директно върху алуминиеви сплави със съдържание на силиций 7% и 10%. Изследвани са характеристиките и свойствата на получените композитни хромови покрития. Това са предимно структура, морфология, микротвърдост и износоустойчивост на модифицираното хромовото покритие с нанодиамантени частици електроотложено върху гореспоменатите алуминиеви сплави (табл. 3). Пробните образци са цилиндри с диаметър ϕ - 15 mm и височина h – 30 mm. Образците първо се шлайфат, после се обезмасляват и накрая се обработват със специален киселинно-алкален разтвор [6] (заявка за патент №112884/21.02.2019), преди да се окачат на катода и потопят в електролита за хромиране. Използван е стандартен електролит за хромиране, който е със следния химичен състав:

CrO_3 – 220 g/l;

H_2SO_4 - 2.2 g/l

Електрохимични параметри на процеса са:

Плътност на тока - 45 A/dm²

Времетраене - 50 min

Температура на електролита: 50 – 55 °C

Аноден електрод - Pb сплав

Нанодиамантените частици получени, чрез детонационен синтез са във вид на водна суспензия. Те се активират предварително чрез ултразвукова обработка и се прибавят към стандартния електролит за хромиране с концентрация от 25 g/l. Цилиндричните алуминиеви образци са окачени на катода, където се извършва електроотлагане на метален хром. Така получените образци са изследвани с XRD, Компютърен томограф, Металографски микроскоп с твърдомер, AFM, Триботестер, XPS и LECO

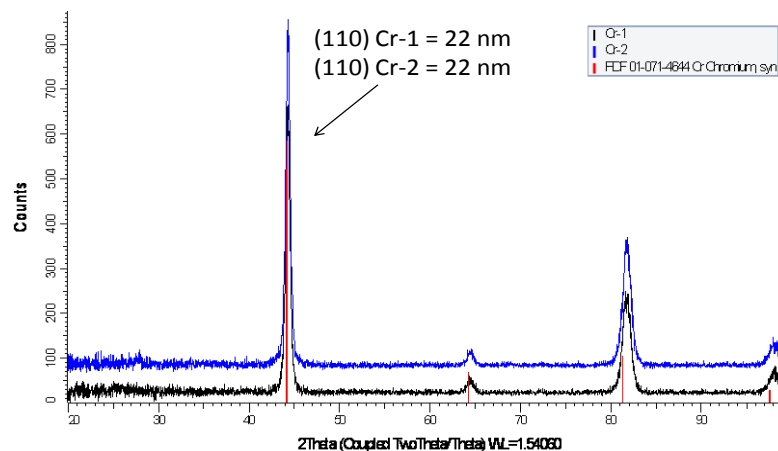
Рентгеноструктурен и фазов анализ

Направен е XRD анализ на хромовото покритие с $C_{ND} = 25$ g/l в електролита върху алуминиевите подложки с Si 7% обозначени (Cr-1) и Si 10% обозначени (Cr-2)

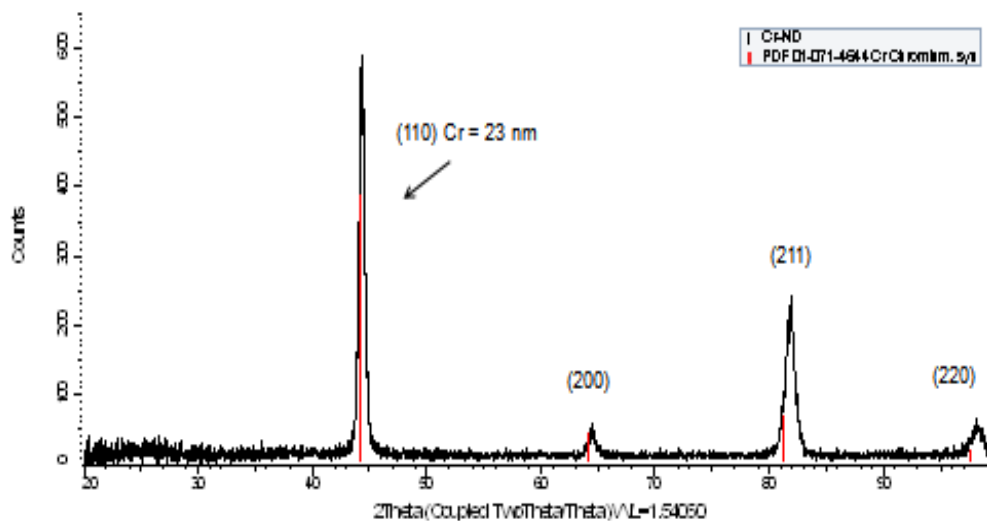
показани на (фиг. 28). Анализът е извършен с Bruker D8 Advance рентгенов дифрактометър в ъгловия диапазон $20 - 100^\circ 2\theta$ и стъпка $0.02^\circ 2\theta$. Използвано е характеристично рентгеново лъчение с дължина на вълната $\text{CuK}\alpha = 1.5406 \text{ \AA}$ и Ni-филтър за частична монохроматизация. Дифрактометърът е оборудван с твърдотелен позиционно чувствителен детектор LynxEye. За качествения фазов анализ беше използвана програма Diffrac.Eva v.4.0 и референтна база данни ICDD PDF-2 (2014). Размера на кристалитите на установените кристални фази е определен от полуширината на единична линия с използване на уравнението на Шерер. За по-голяма прецизност на получените резултати е използвана корекция за приноса на използвания инструмент към естествената полуширина на дифракционния профил.

Праховите дифрактограми на образци (Cr-1) и (Cr-2) са представени на (фиг. 28). От тях се вижда ясно присъствието само на една фаза от наноразмерен хром. Определеният размер на кристалити от полуширината на линия с индекси (110) и за двата образца е 22 nm, т.е. съдържанието на силиция в алуминивата сплав не влияе върху фазовия състав и структурата на хромовото покритие с нанодиамаментни частици.

Праховата дифрактограма на образец с обозначение (Cr-ND) е представена на (фиг. 29). На нея се наблюдава присъствието само на една фаза от елементарен хром. Определеният размер на кристалити от полуширината на линия (110) за този образец е 23 nm.



Фиг. 28. Дифрактограми на хромово покритие с нанодиамаментни частици в електролита върху алуминиева сплав с 7 и 10 % Si



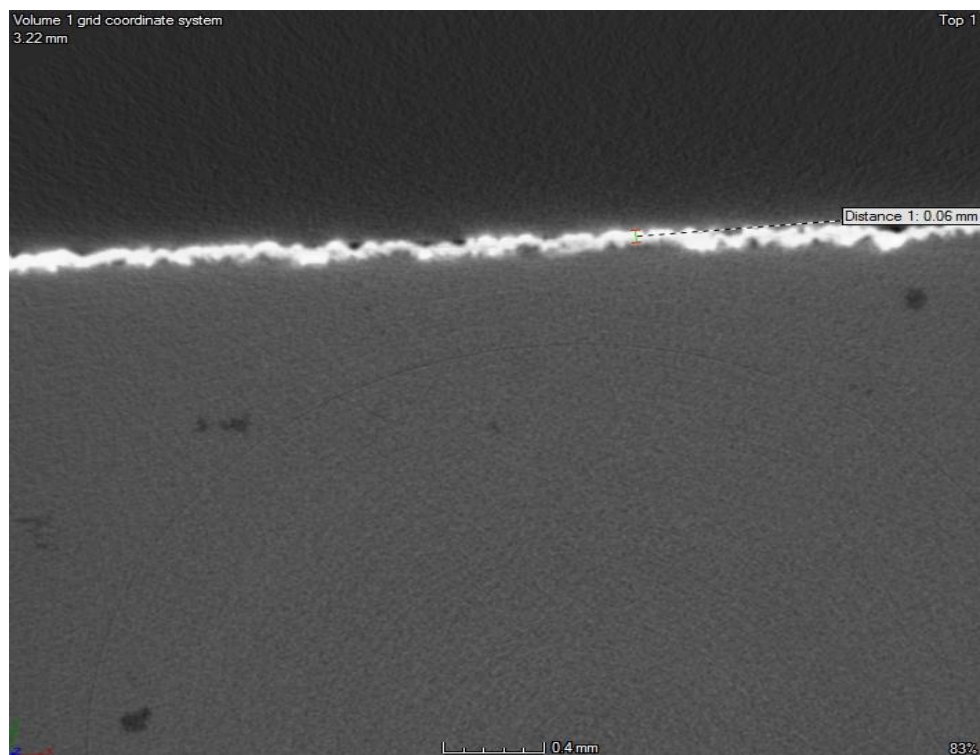
Фиг. 29. Дифрактограма на хромово покритие с нанодиаментени частици в електролита върху алуминиева сплав с 10 % Si (Cr ND)

Изследване с компютърна томография

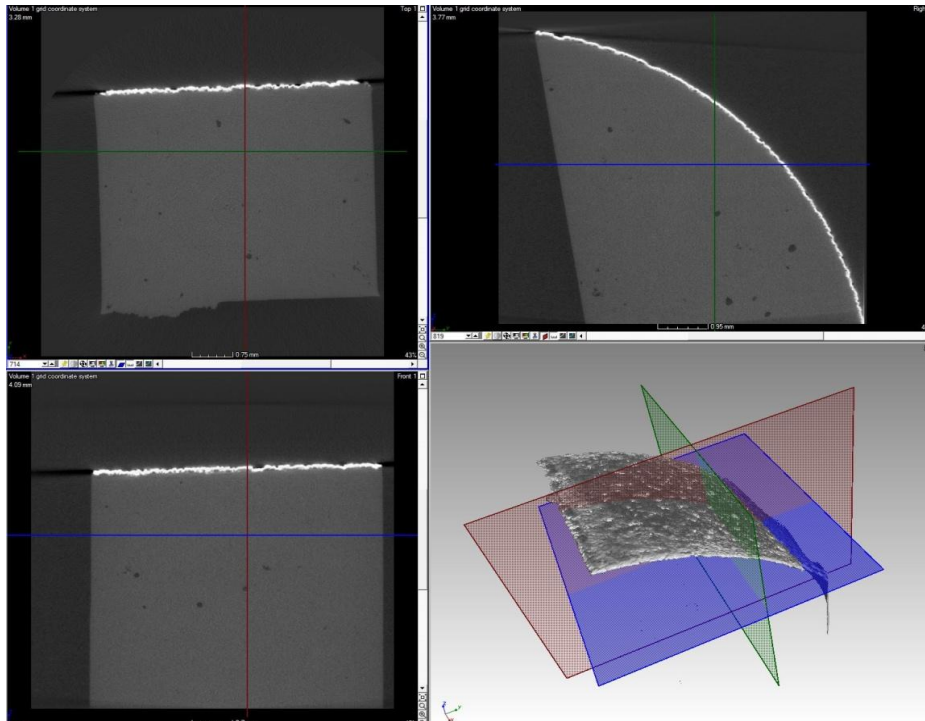
Направено е анализ на хромовото покритие с $C_{ND} = 25 \text{ g/l}$ в електролита отложен върху алуминиеви подложки с Si 7 % и Si 10 % чрез компютърна дигитализация показани на (фиг. 30 - 33). Самото изследване е извършено с индустриална рентгенова томографска система Nikon XT H 225 произведена от Nikon Metrology. Системата се състои от рентгенова тръба от отворен тип, манипулатор с пет степени на свобода и плосък панелен детектор Varian 2520Dx с резолюция 1840 x 1446 пиксела и размер на пиксела от 0.127 mm. За управление на системата и настройка на параметрите на изследване се използва разработеният от фирмата производител софтуерен пакет Inspect – X. В процеса на сканиране обекта е закрепен за манипулатора и е позициониран на разстояние 36.5 mm от източника на рентгенови лъчи. Разстоянието от източника до детектора при тази система е фиксиран на 1009.6 mm. При завъртане на обекта на изследване на 360 градуса със стъпка от 0.12 градуса са направени 3000 проекции (дигитални рентгенографии), които са записани във формат TIFF (Tagged Image File Format). Проекциите са направени при следните параметри: напрежение 100 kV, ток 110 микроампера и експозиция 500 милисекунди.

На базата на получената серия от двумерни радиографски проекции е направена обемна реконструкция с използване на софтуерния пакет CT Pro 3D разработен от производителя на оборудването. Полученият тримерен модел е резолюция (размер на воксела) от 0.005 mm. За обемна визуализация и микроструктурен

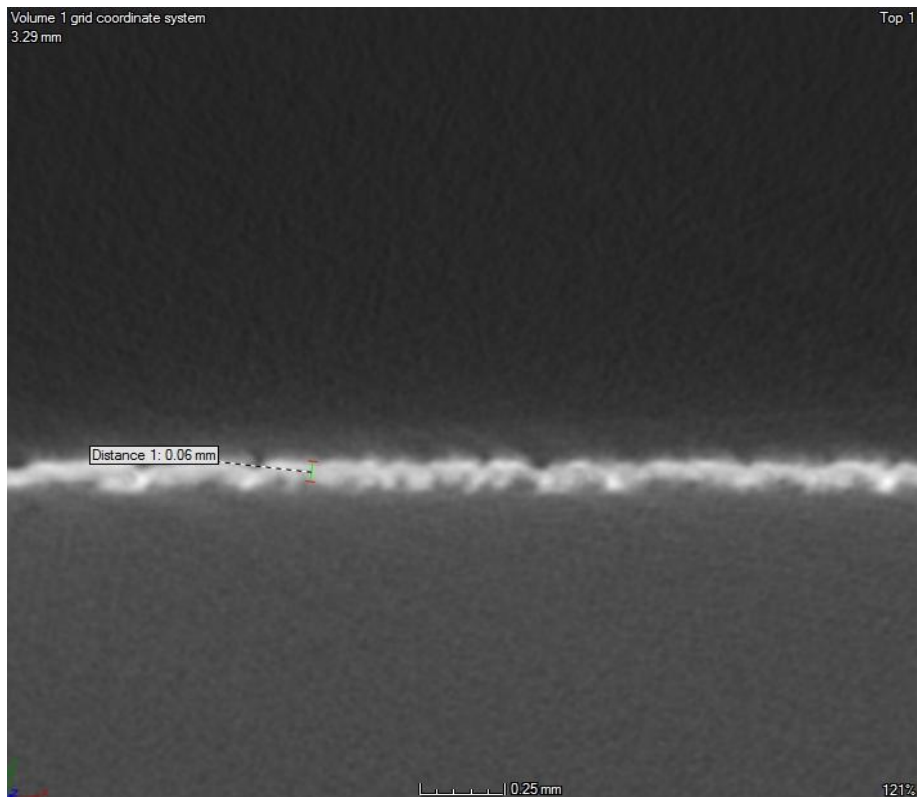
анализ е използван специализиран софтуер VGStudio Max 2.2 на фирмата Volume Graphics. Получените тримерни модели са визуализирани в различни сечения в трите координатни направления. Направени са измервания на дебелината на покритието на изследваните проби. Наблюдава се добра адхезия на покритията към алуминиевата матрица.



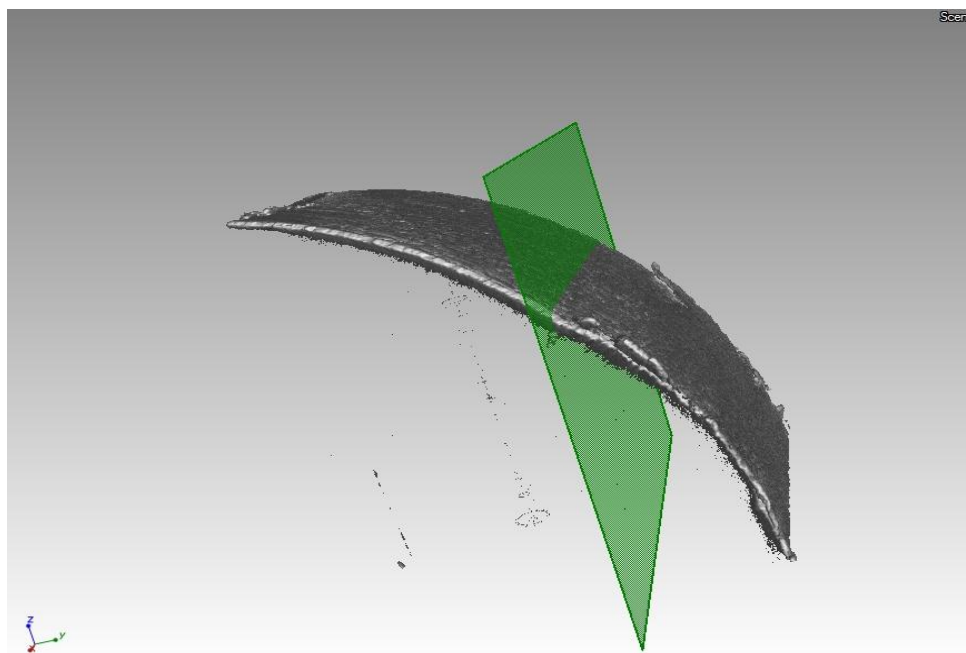
Фиг. 30. Изображение на хромово покритие с нанодиаменти върху алуминиева сплав с 7 % Si чрез компютърна томография



Фиг. 31. 3-D изображение на хромово покритие с нанодиаменти върху алуминиева сплав с 7 % Si по осите x, y и z

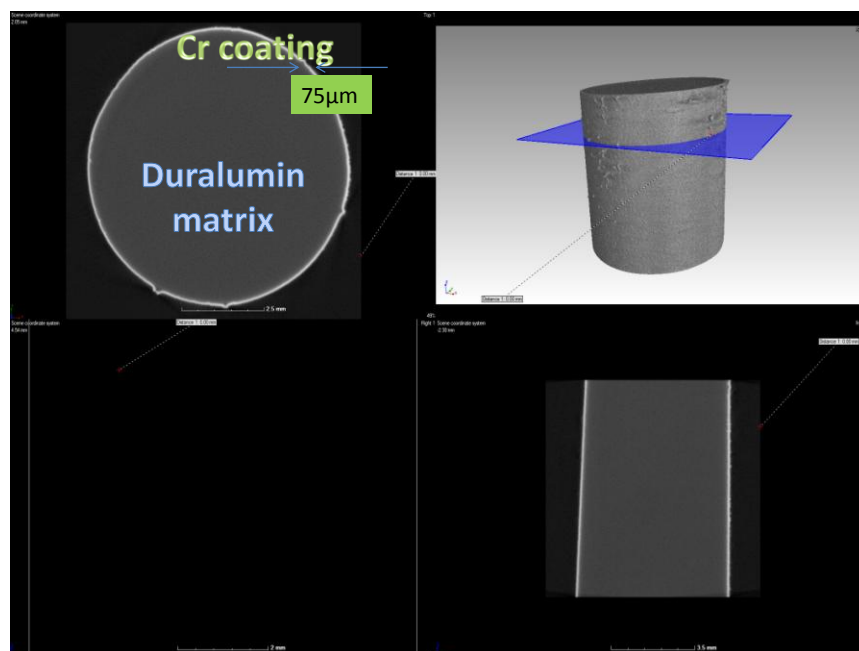


Фиг. 32. Изображение на хромово покритие с нанодиаменти върху алуминиева сплав с 10 % Si чрез компютърна томография



Фиг. 33. 3-D изображение на хромово покритие с нанодиаменти върху алуминиева сплав с 10 % Si по оста y

Анализът на покритията показани на (*фиг. 30 - 33*) е извършен с компютърен томограф, чрез който е определена дебелината на покритията, която е около 60 μm и за двете подложки. Установено е, че дебелината на покритията не се влияе от съдържанието на силиций в алуминиевата сплав. Покритията са непрекъснати, плътни и равномерно следващи повърхността на алуминиевите подложки като това отложено върху алуминиевата сплав със силиций-7 % (*фиг. 30*) е по-неравно, отколкото покритието отложено върху алуминиевата сплав със силиций-10 % (*фиг. 32*).

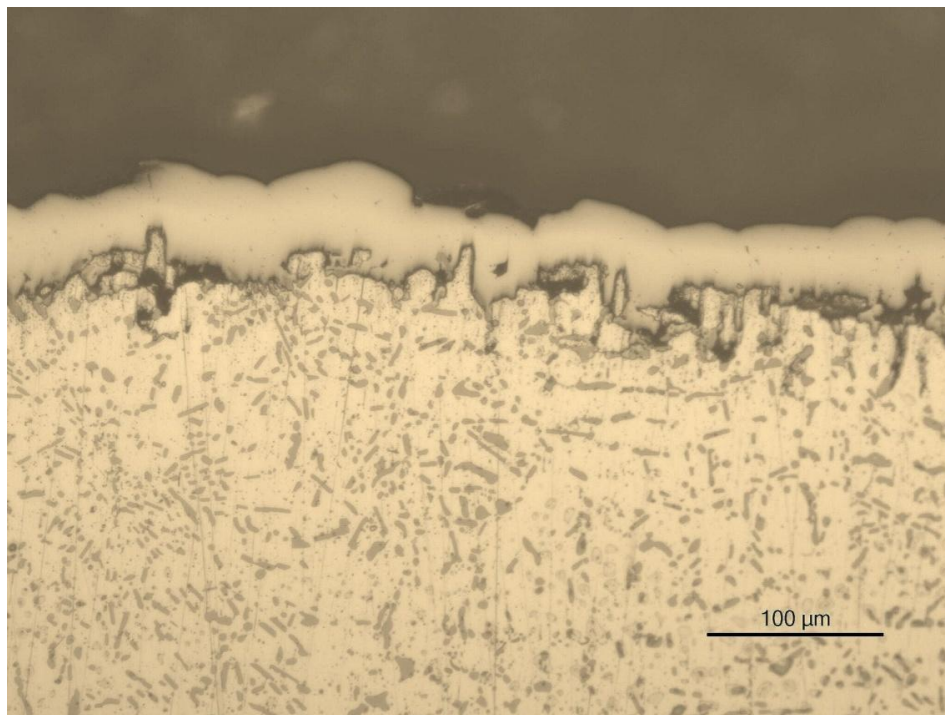


Фиг. 34. Изображение на компютърна томография на хромово покритие с нанодиаменти върху алуминиева сплав-дурал (табл. 1)

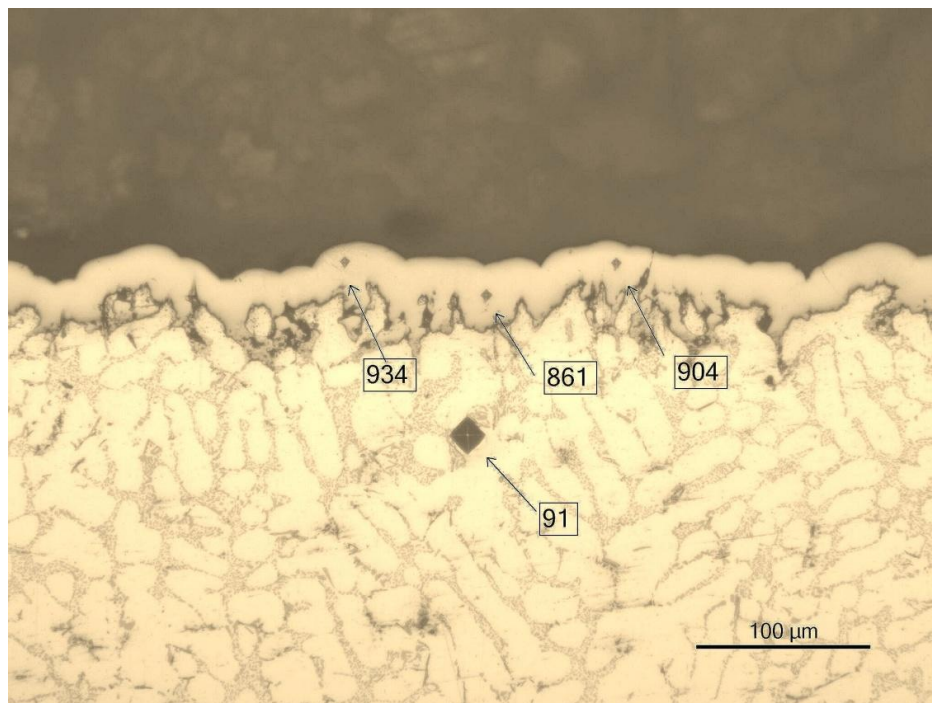
Отделно е направена компютърна томография на хромово покритие с нанодиаменти с концентрация $C_{ND} = 10 \text{ g/l}$ в електролита отложено върху алуминиева подложка от дурал (табл.1). Компютърната томография на покритието е показана на (фиг. 24). То е непрекъснато, плътно и равномерно, следващо повърхността на алуминиевата подложка, която съдържа Si 0.4 %. То е с дебелина около 75 μm .

Изследване на микроструктура и микротвърдост

С металографски микроскоп “Polyvar Met” е заснета микроструктурата на хромовото покритие с 25 g/l нанодиаменти в електролита отложено върху алуминиевите сплави с Si 7 % (фиг. 35) и Si 10% (фиг. 37). От показаната микроструктура на (фиг. 35) ясно се вижда, че хромовия слой е непрекъснат, с дебелина около 45 μm , сравнително равномерен, следвайки повърхността на алуминиевата матрица. Определена е микротвърдостта на слоя с помощта на микротвърдомер PolyvarMet 4000 показана на (фиг. 36), която е достига 934 kg/mm^2 и приблизително 9.4 пъти по-голяма от микротвърдостта на матрицата - 91 kg/mm^2 .

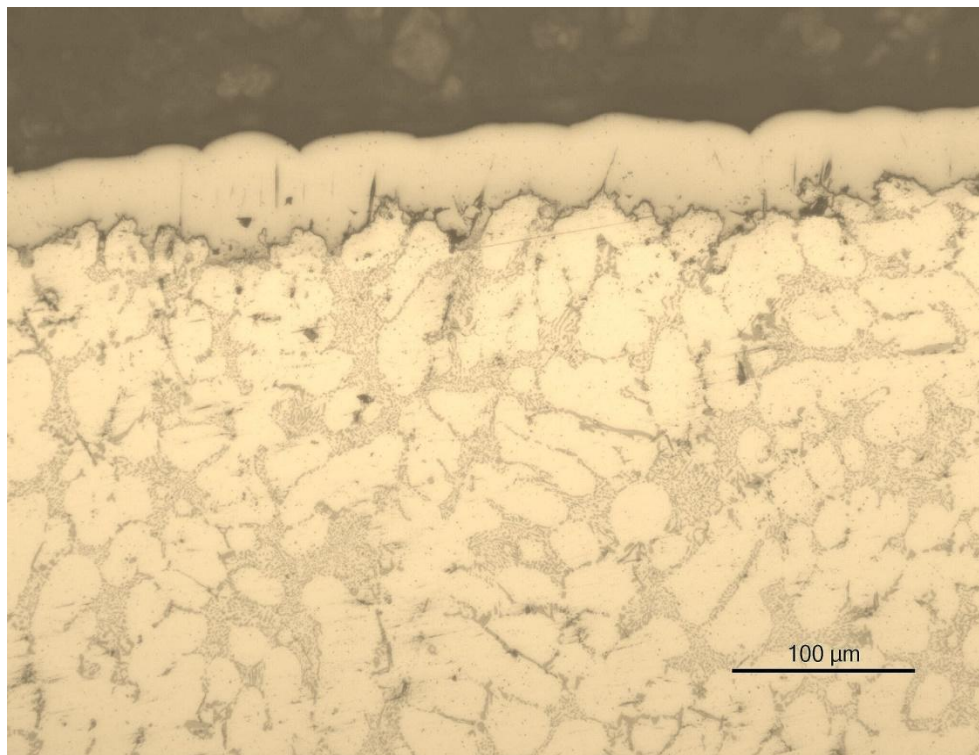


Фиг. 35. Микроструктура на хромово покритие с нанодиаментени частици отложено върху алуминиева сплав с Si 7 %

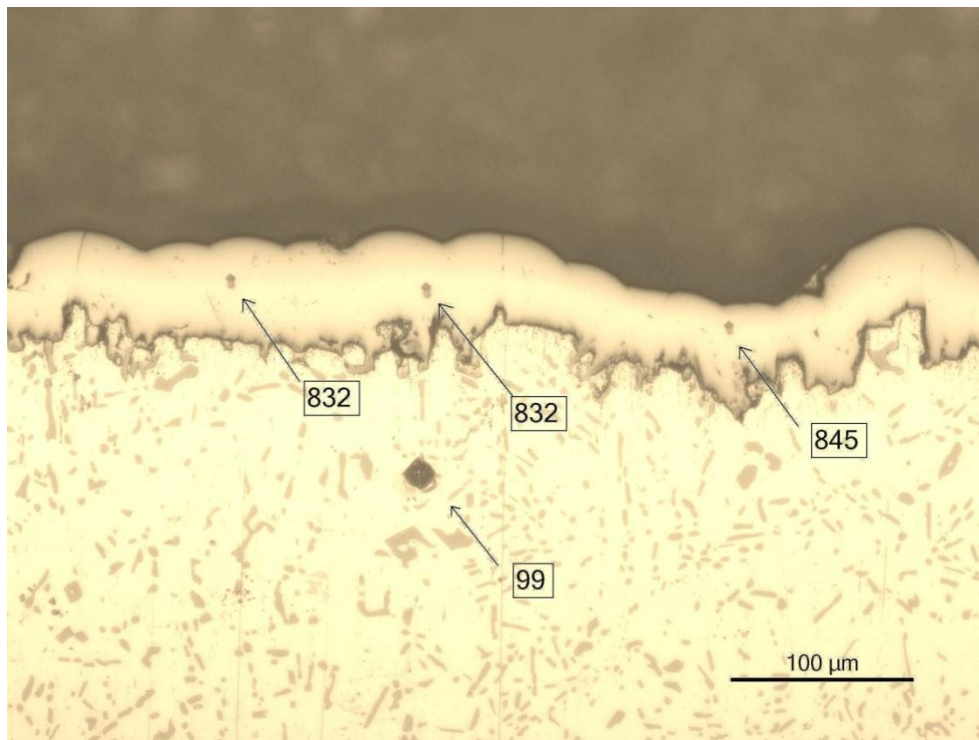


Фиг. 36. Микротвърдост на хромово покритие с нанодиаментени частици отложено върху алуминиева сплав с Si 7 %

От показаната микроструктура на (фиг. 37) ясно се вижда, че хромовият слой е непрекъснат, с дебелина около 50 μm , равномерен, следващ повърхността на алуминиевата матрица Si 10 %. Определена е микротвърдостта на слоя с помощта на микротвърдомер PolyvarMet 4000 показана на (фиг. 38), която е около 840 kg/mm^2 и приблизително 8.5 пъти по-голяма от микротвърдостта на матрицата - 91 kg/mm^2 .



Фиг. 37. Микроструктура на хромово покритие с нанодиамантени частици в отложено върху алуминиева сплав с Si 10%



Фиг. 38. Микротвърдост на хромово покритие с нанодиаменти отложено върху алуминиева сплав с Si 10%

От извършения сравнителен анализ може да се направи следното обобщение. Хромовото покритие с нанодиаменти отложено върху алуминиева сплав с Si 7 % е с по-малка дебелина около 4 μm и е по-неравномерно спрямо покритието върху алуминиева сплав с Si 10 %. От друга страна микротвърдостта на хромовото покритие върху алуминиевата сплав с Si 7 % е с около 9 % по-твърдо в сравнение с покритието върху алуминиевата сплав с Si 10%, за което няма точно обяснение. Относно микротвърдостта на матрицата е ясно, че тази Al сплав, която е с повече Si е по-твърда. Като правило с увеличаване съдържанието на силиций в алуминиевите сплави се увеличава и тяхната ливкост и твърдост.

Изследване на морфологията на повърхността

Изображенията чрез AFM са извършени със системата NanoScope V (Bruker Ltd, Германия), работеща в режим на контакт във въздух при стайна температура. Използвани са силиконови конзоли ContE-G, Бюджетни сензори, Иновационни решения ООД, България. Според информационния лист на производителя константата на конзолната сила е в диапазона от 0,2 N/m. Радиусът на върха е по-малък от 10 nm. Скоростта на сканиране е зададена на 2 Hz и изображенията са

заснети в режим на височина с 512 x 512 пиксела във формат JPEG. Впоследствие всички изображения са изравнени с помощта на софтуера NanoScope.

Традиционно, AFM се използва за измерване на топографията на повърхностите чрез директен контакт между повърхността и върха на сондата, монтиран в края на конзолата. AFM изображенията се получават чрез сканиране на сонда по повърхността на пробата с помощта на пиезоелектрични скенери. Възможността за изобразяване с висока разделителна способност на AFM позволява точното локализиране на местата за вдлъбнатини и измерване на дълбочината на вдлъбнатини [10].

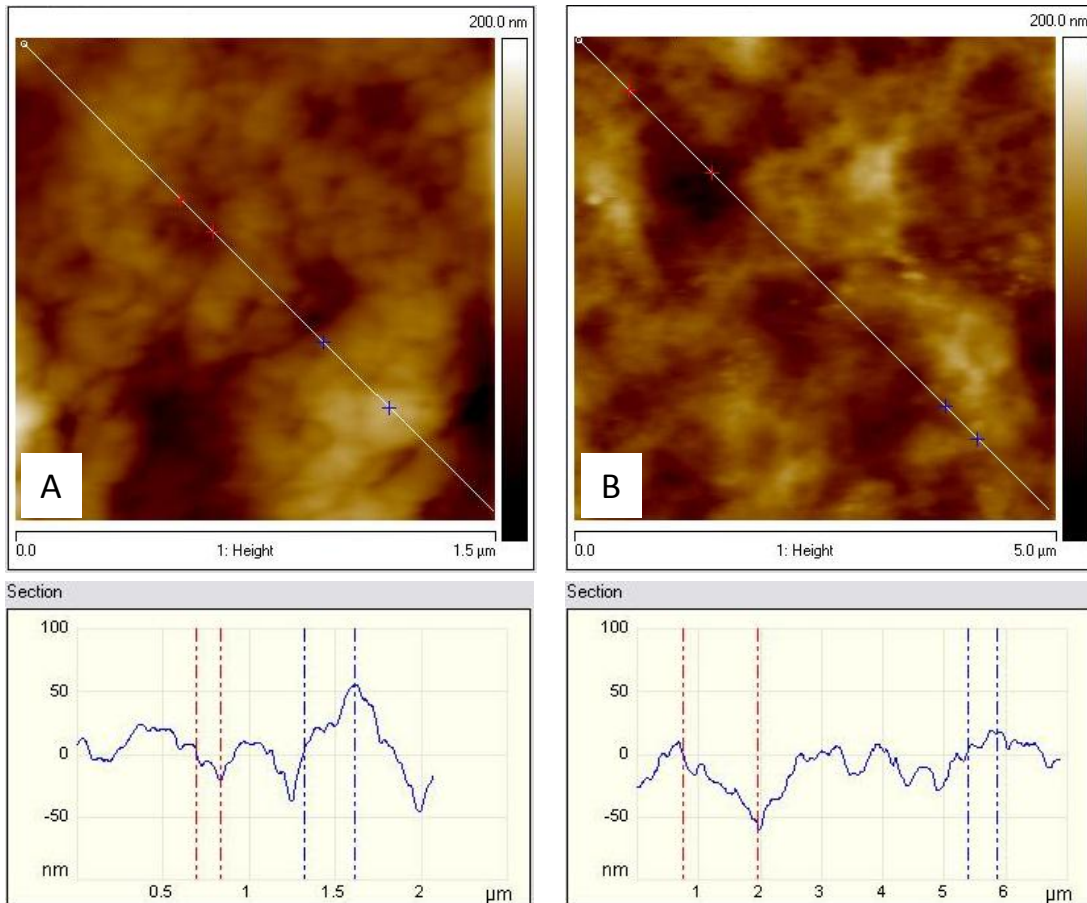
Грапавостта е много важно свойство на повърхността за технологични приложения. Приложеният анализ на грапавостта използва стойности, изчислени в зависимост от относителните височини на всеки пиксел в определеното от AFM изображение. чрез две основни формули (1, 2) [11]. Анализът на грапавостта дава стойността R_a , която е средноаритметична стойност на абсолютните стойности Z_j на отклоненията на височината на повърхността, измерени от средната равнина, т.е.

$$R_a = R_a = - \quad , \quad (1)$$

докато изображението R_q е корен от средното квадратно отклонение на височината, взето от средната равнина на данни за изображението,

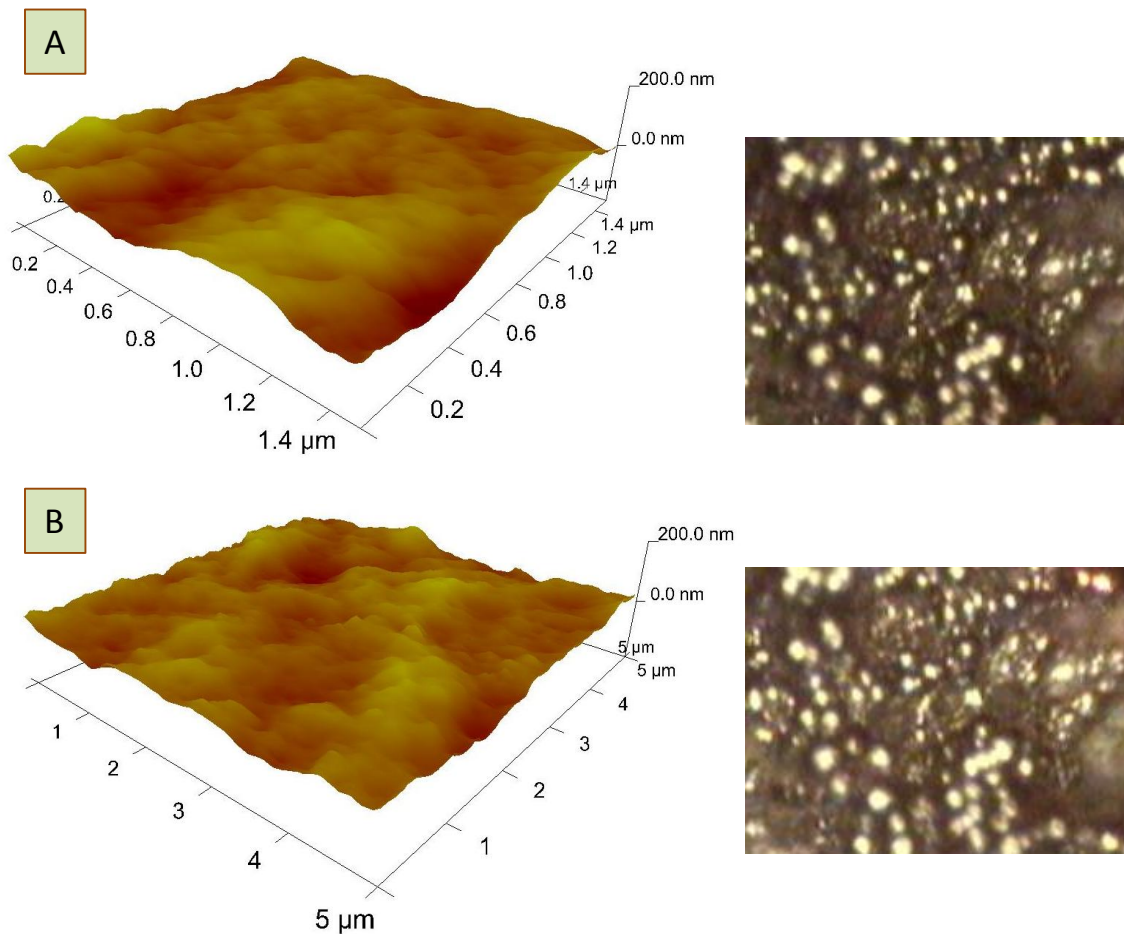
$$R_q = R_q = \text{---} \quad (2)$$

Изследвана и охарактеризирана е морфологията на повърхността на хромовото покритие с нанодиаменти отложено върху алуминиева сплав с различен процент Si. Приложена е Атомна силова микроскопия (AFM) и са показани получените изображения на (фиг. 39, 40 и 41). Фигура 29 представлява типични изображения на височината на AFM в 2D-формат на Cr ND покритие отложено върху Al7Si с различна площ на сканиране $1,5 \times 1,5 \mu\text{m}^2$ (фиг. 39A) и площ на сканиране $5 \times 5 \mu\text{m}^2$ (фиг. 39B), съответно. Тези изображения са придружени от напречни сечения на повърхността на хромовото покритие.



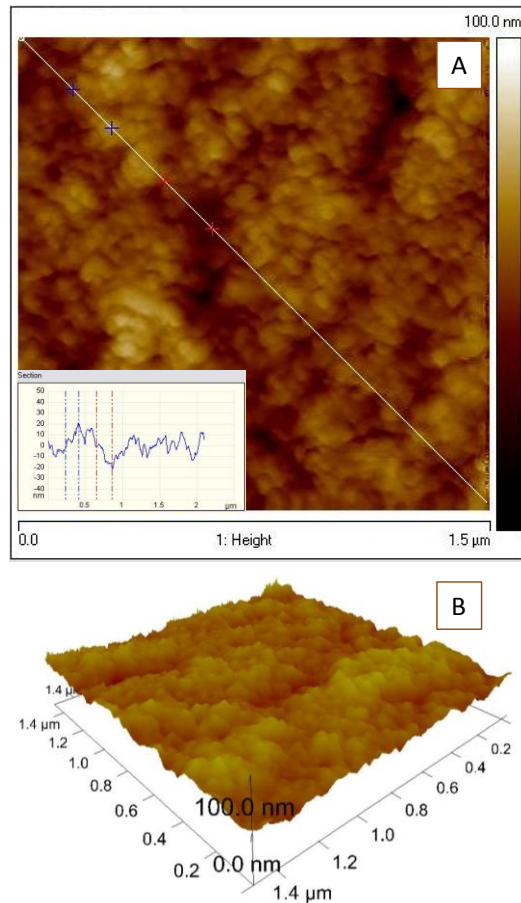
Фиг. 39. Топография на хромово покритие с ND върху алуминиева сплав с 7 % Si

На фигура 39 е показан профила на грапавостта (A) в 2D AFM изображение, където сканираната област е $1.5 \times 1.5 \mu\text{m}$ и z – диапазон, $z = 200 \text{ nm}$ с напречно сечение на изображението и профил на грапавостта (B) в 2D изображение, където сканираната област е $5 \times 5 \mu\text{m}$ и z – диапазон $z = 200 \text{ nm}$ заедно с напречно сечение на изображението. Ясно се вижда от разрезния анализ по диагонал на сканиращата зона в z -диапазон $z = 200 \text{ nm}$, че повърхността на хромовото покритие отложено върху алуминиева сплав с 7 % силиций е относително гладка



Фиг. 40. Топография на хромово покритие с ND върху алуминиева сплав с 7 % Si

На фигура 40 е показан профила на грапавостта (A) 3D AFM високо изображение, където сканираната област е $1.5 \times 1.5 \mu\text{m}^2$ и z - диапазон, $z = 200 \text{ nm}$ и 3D AFM високо изображение, (B) където сканираната област е $5 \times 5 \mu\text{m}^2$ и z - диапазон, $z = 200 \text{ nm}$. Морфологията на хромираната повърхност получена върху алуминиева сплав с 7 % силиций, е представена като типични изображения с височина AFM в 3D формат, заедно с изображения на оптичния микроскоп с 10^{\times} увеличение показващ изследваното място и съответната площ (фиг. 40A и 40B).



Фиг. 41. Топография на хромово покритие с ND върху алуминиева сплав с 10 % Si

На фигура 41 е показан профил на грапаността (A) 2D AFM високо изображение, където сканираната област е $1.5 \times 1.5 \mu\text{m}^2$ и z - диапазон, $z = 100 \text{ nm}$ и 3D AFM високо изображение, (B) където сканираната област е $1.5 \times 1.5 \mu\text{m}^2$ и z - диапазон, $z = 100 \text{ nm}$. Морфологията на хромираната повърхност отложена върху алуминиева сплав с 10 % силиций е получена чрез атомно-силов микроскоп (AFM). Фигура 41 представлява типични изображения на височината на AFM в 2D формат на покритието с сканираща площ $1,5 \times 1,5 \mu\text{m}^2$ (фиг. 41A) и 3D формат на покритието (фиг. 41B), съответно. В случая изследваното хромово покритие съдържа повече клъстери със зърнеста структура на повърхността (фиг. 41) спрямо покритието показано на (фиг. 39 и 40).

Чрез AFM са изследвани повърхностите на хромови покрития с диамантени наночастици отложени върху алуминиеви сплави със съдържание на силиций 7 % и 10 %, съответно. Установено е, че когато процентът на силиция се увеличава в състава на алуминиевата сплав, се наблюдава наличие на клъстери с дребнозърнеста структура на повърхността на хромовото покритие (фиг. 41). Като цяло топографията на повърхността на покритието CrND Al10Si е по-гладка и по-

равномерна (фиг. 41), спрямо повърхността на покритието CrND Al7Si показана на (фиг. 39 и 40), която е по-грапава и по-вълнообразна.

Таблица 7. Морфология на повърхността на хромовото покритие отложено върху алуминиева сплав с 7 % и 10 % силиций

Образец	Грапавост, R_a	Грапавост, R_q	Грапавост, R_{max}
Cr ND отложен върху Al7Si със стъпка 1.5 μm	15,4 nm	20,7 nm	183 nm
Cr ND отложен върху Al7Si със стъпка 5 μm	14,8 nm	18.7 nm	134 nm
Cr ND отложен върху Al10Si със стъпка 1.5 μm	6,80 nm	8,63 nm	81,0 nm

В таблица 7 са представени данните от графиките на (фиг. 39A и 40B) и (фиг. 41A). Това са различните видове грапавости, получени чрез атомно силовата микроскопия, която разкрива, че повърхността на отлагане на CrND Al7Si е два пъти (2.26) по-висока от грапавостта на CrND Al10Si със стъпка 1.5 μm при площ на сканиране 2.25 μm^2 . При квадратичната грапавост - R_q и при максималната грапавост - R_{max} е запазено съотношението около два пъти. Тези данни доказват, че покритието следва повърхността на алуминиевата подложка и колкото тя е по-гладка, толкова и покритието е по-равно. В нашият случай това е хромовото покритие с нанодиаменти отложено върху алуминиева сплав със съдържание на силиций в алуминиевата сплав от 10 %.

Изследване с рентгенова фотоелектронна спектроскопия

Извършени са изследвания с рентгенова фотоелектронна спектроскопия (РФС) анализ или познатия още като XPS анализ на хромови покрития с 25 g/l нанодиаменти електроотложени върху алуминиеви сплави.

Една от най-надеждните и широко приложима електронно-спектроскопска техника за анализ на повърхности е Рентгеновата фотоелектронна спектроскопия (РФС). Това е повърхностно-чувствителен неразрушаващ метод, който осигурява количествена информация за химическото състояние на всички елементи с изключение на водорода и хелия. РФС дава информация за състава на най-горните 10 атомни слоя от повърхността на анализирания образец.

За да може да се осъществи измерване на фотоелектронен спектър е необходимо наличието на сложна свръхвисоковакуумна апаратура. Образците са измервани на електронен спектрометър ESCALB MkII (Vacuum Generators, UK, сега в състава на Thermo Electron Corporation, USA), с основен метод за анализ РФС, известна още като ESCA (Електронна спектроскопия за химически анализ). За по-прецизно

определяне на пиковите са използвани два източника на рентгенови лъчи: немонахроматизирано Mg ($h\nu = 1256.6 \text{ eV}$) или Al ($h\nu = 1486.6 \text{ eV}$) лъчение с мощност от около 200–230 W (10–11 kV, 20–23 mA). Беше използвана пропускаща енергия от 20 eV, с изключение на елементите с ниска концентрация. Разделителната способност на спектрометъра е 1 eV определена от измерването на пълната ширина на половината височина на пика $\text{Ag}3d_{5/2}$. Електростатичното зареждане на непроводящите образци е коригирано с едновременното преместване на всички пикове докато максимум на C1s достигне 285 eV. При разлагане на сложни и съставни фотоелектронни пикове бяха използвани симетрични Gaussian-Lorentzian криви след предварителното изваждане на Shirley-фона [12]. Относителната концентрация на различните химични елементи представени на повърхността, се определя от нормализираните площи на пиковите към вероятността за фотойонизация на съответния елемент, пресметнато от Scofield [13].

Атомна концентрация на повърхността в ат.% на образеца с хромово покритие с концентрация на нанодиамантени частици от 25 g/l в електролита върху матрицата от алуминиева сплав с 7 % Si.

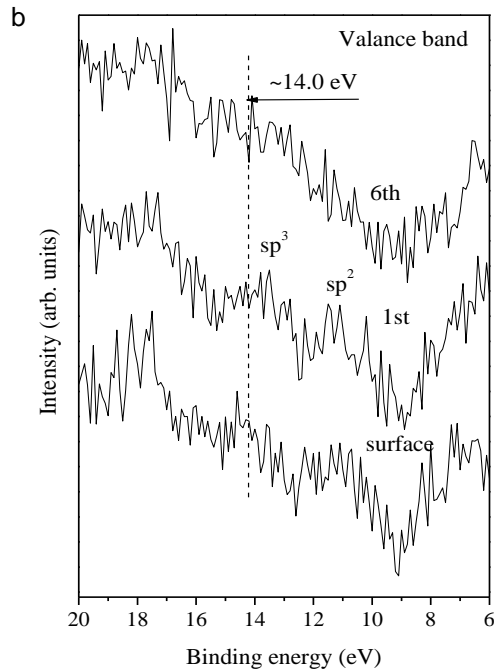
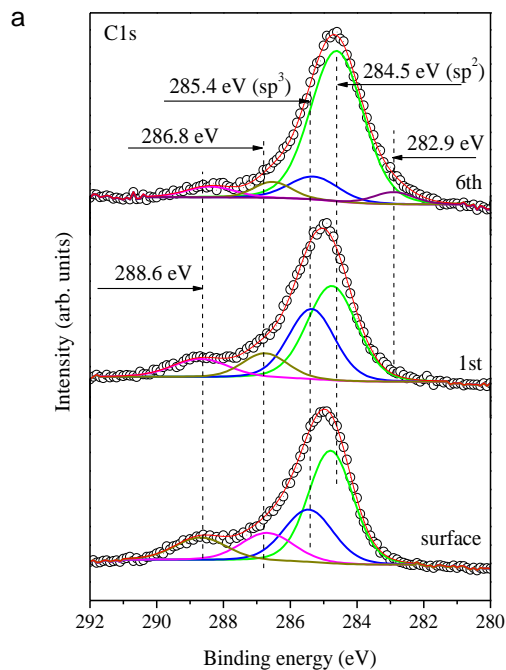
Елементите на повърхността са: C, O, Cr, Si, S, и Ca.

Таблица 8. Атомна концентрация на повърхността в ат.% на хромовото покритие отложено върху алуминиевата сплав

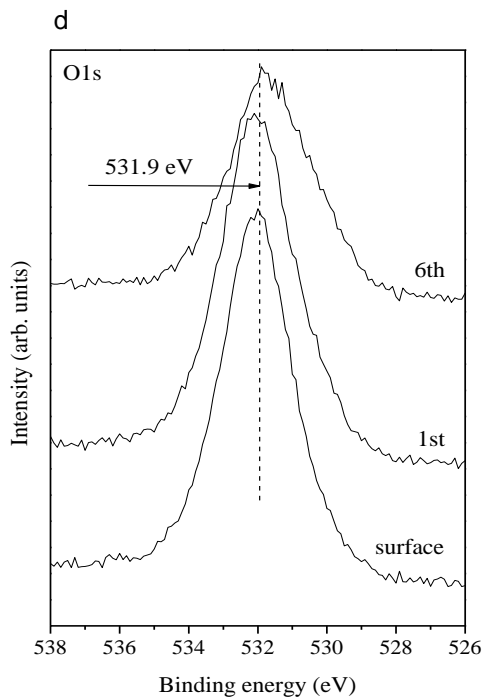
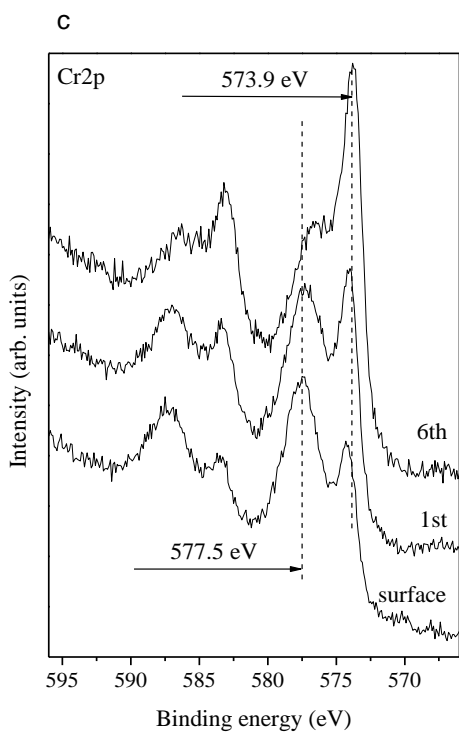
Образец / Елементи	Въглерод, C1s	Кислород, O1s	Хром, Cr2p	Съотношение на сумата от хром и кислород към въглерода (Cr2p + O1s) / C1s
повърхност	58.62	35.50	5.89	0.706
$1^{-\text{BO}}$ изтъркване	61.22	32.15	6.63	0.633
$6^{-\text{TO}}$ изтъркване	68.53	23.52	7.95	0.459

С голяма вероятност може да се твърди, че на повърхността на този образец, както и след първото търкане са открити нанодиамантени в хромовия слой. За това съдим по спектрите на C1s (*фиг. 42a*) и VB (валентна зона) (*фиг. 42b*). След второто търкане до края не се наблюдава пик на около 14 eV във валентната зона или е прекалено слаб. Когато разлагаме C1s се получава някакъв пик, но се вижда, че отношението sp^2/sp^3 е в полза на sp^2 . Sp^2 е със свързваща енергия около 284.5 eV, а sp^3 – около 285.5 eV. Пиковите с по-високи свързващи енергии са C-O/C-O-H и C=O (карбонат). Наблюдава се и пик със свързваща енергия около 283 eV, т.е. карбидна фаза, отново в дълбочина при 6-тото търкане (не са обработвани 2,3,4 и 5-то търкания, само са ползвани за сравнение с първото и 6-

то търкане). Пиковите на хрома и кислорода (фиг. 42 с, d) са както преди, хрома отива към метален в дълбочина а, кислорода съответно намалява. Енергиите на свързване показани на фигура 42 (a, b, c и d) по-долу са апроксимирани и пунктирните линии са за ориентация на четеща.



Фиг. 42a. Изследване по дълбочина на спектър C1s Фиг. 42b. Изследване във валентната зона



Фиг. 42с. Изследване по дълбочина на спектъра Cr2p

Фиг. 42d. Изследване по дълбочина O1s

След обобщаване на данните от рентгенова фотоелектронна спектроскопия, основния извод, който можем да направим е, че диамантените наночастици участват в структурата на хромовия слой отложен върху алуминиеви сплави.

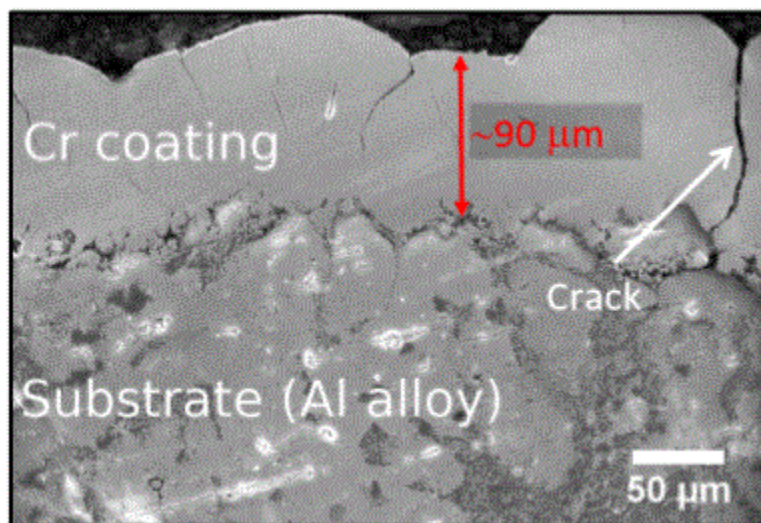
Специализирано изследване в АГХ Краков (IC EM AGH University of Science and Technology) за доказване участието на нанодиамантите в структурата на хромовото покритие

Проба от алуминиева сплав с химичен състав показан в (табл.2) е покрита с хром плюс нанодиамантени частици с концентрация на нанодиамантите в електролита от 25 g/l.

Цел на изследването е потвърждение за наличието на нанодиаманти в нанесеното покритие.

Първата стъпка от изследването е изготвяне на проби за ТЕМ. Целева подготовка на проби за изследвания чрез използване на метода на съвременна трансмисионна електронна микроскопия (ТЕМ).

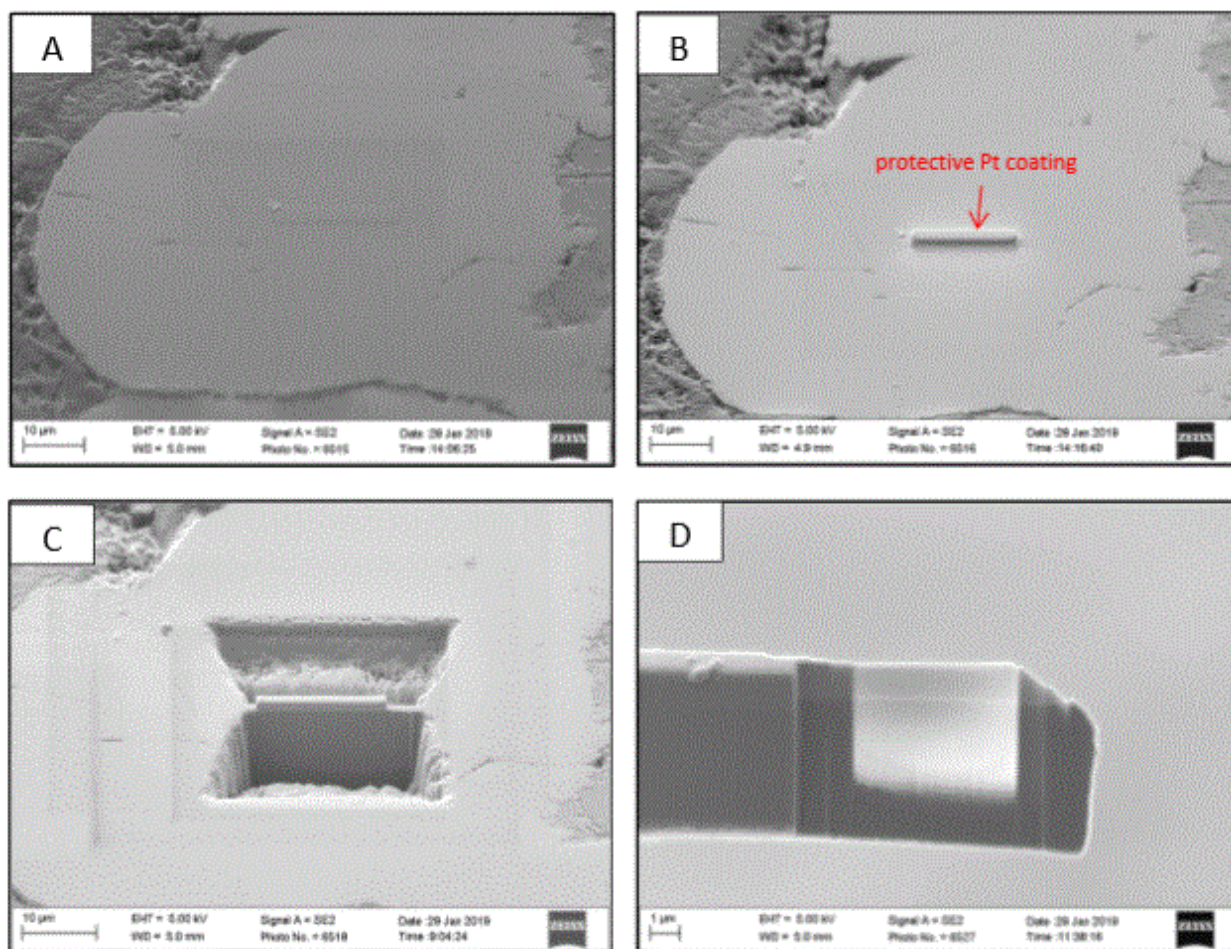
Доставеният образец беше нарязан на две части; едната от тях е използвана за по-нататъшна работа. Първо образецът се вгражда в проводяща смола. След това образецът се шлайфа чрез шкурка и се полира, като във финалната стъпка се използва суспензия на Al_2O_3 . Така подготвеният образец е наблюдаван в сканиращ електронен микроскоп с висока резолюция, Merlin Gemini II (ZEISS). Приготвеният образец, готов за насочен фокусен йонен лъч (FIB) NEON CrossBeam 40EsB (ZEISS) ламелен препарат, наблюдаван с помощта на SEM, е представен на (фиг. 43). Потвърждение за наличието на диамантени наночастици на този етап от изследванията не беше възможно.



Фиг. 43. Образец с покритие, подготвен за насочен образец за TEM като се използва FIB

Към основния материал се наблюдава непрекъснато покритие богато на Cr. Преценената дебелина на покритието е равна на около 90 μm . Няколко пукнатини се наблюдават в различни области на покритието, вероятно получени при изготвянето на шлифа.

Стъпките за подготовка на FIB ламела са представени на (фиг. 44 а - d)



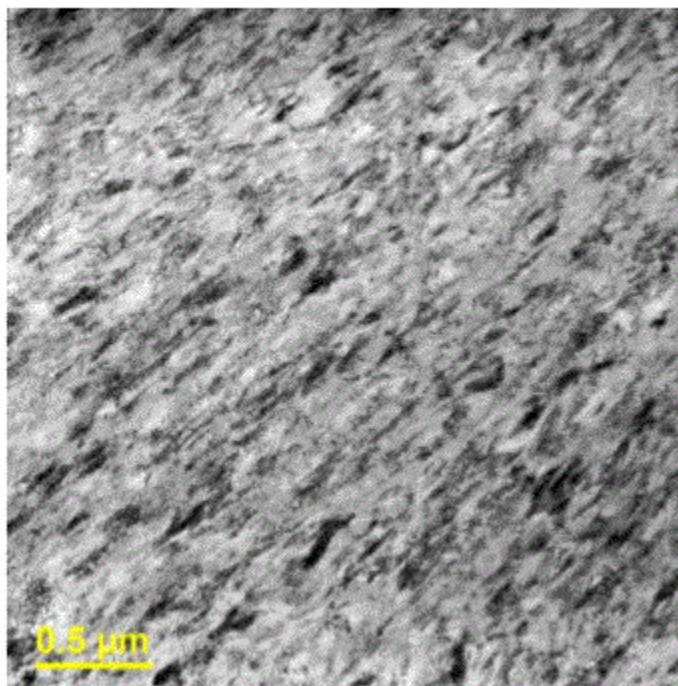
Фиг. 44. Подготовка на ламела FIB за TEM изследвания

- A) избрана област на покритието, наблюдавана чрез използване на SEM;
- B) предпазно покритие от Pt (платина) върху избраната област;
- C) ламелата FIB преди да бъде повдигната;
- D) последна стъпка на подготовката, изтънената ламела, както се наблюдава чрез SEM.

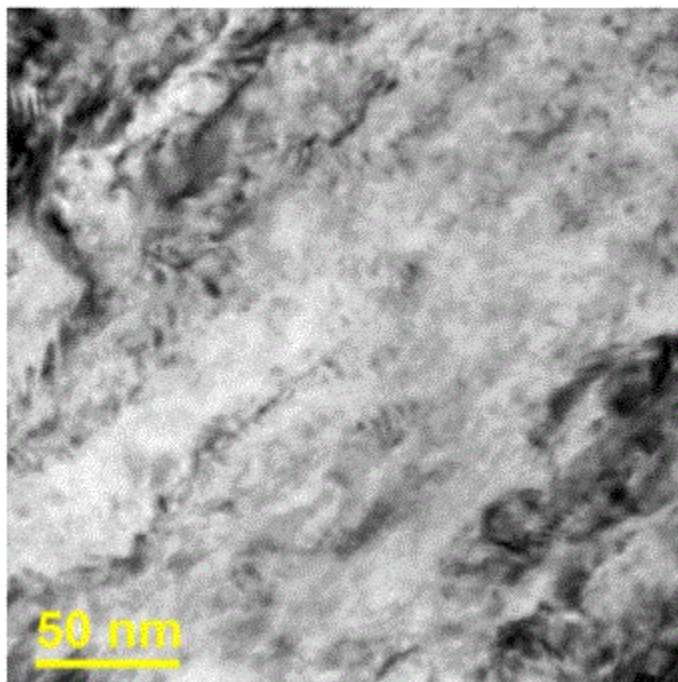
По време на подготовката на ламелата, покритието показва равномерна структура, без характерни или други особености. След подготовката FIB ламелата е изследвана с помощта на TEM.

За TEM изследвания се използва Titan Cubed G2 60- 300 (FEI) - Cs-коригиран (S)TEM. Микроскопът е оборудван със система ChemiSTEM EDX, базирана на 4 безпрозоречни силициеви дрейф детектори (Super X) с повишена ефективност и скорост на ниска доза, висока пространствена (атомна) резолюция и бързо картографиране на химически елементи и GIF Quantum 693 електронен енергиен филтър за EELS спектроскопия и EFTEM изобразяване.

Микроструктурата на наблюдавания образец е представена на (фиг. 45 и 46).

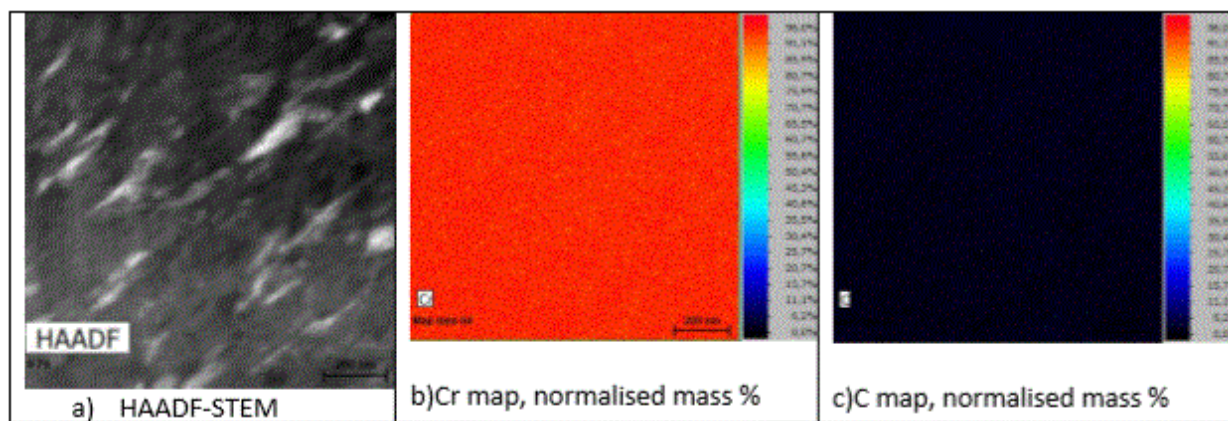


Фиг. 45. Микроструктура на образца, TEM, промени в контраста поради промяна на дебелината на зърното и някои промени в ориентацията на зърната на хрома



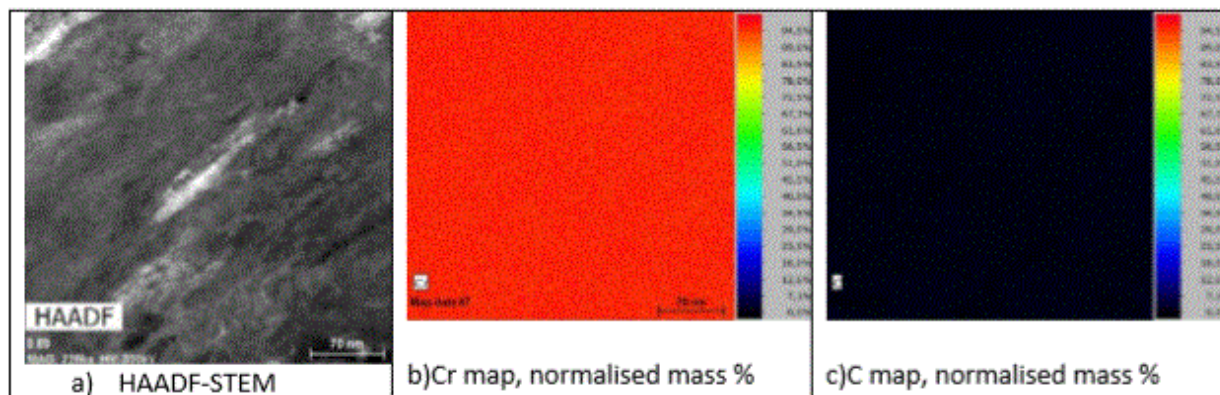
Фиг. 46. Микроструктура на образца, BF TEM

Картите на избрани химични елементи, получени чрез техниката STEM EDS са представени на (фиг. 47, 48)



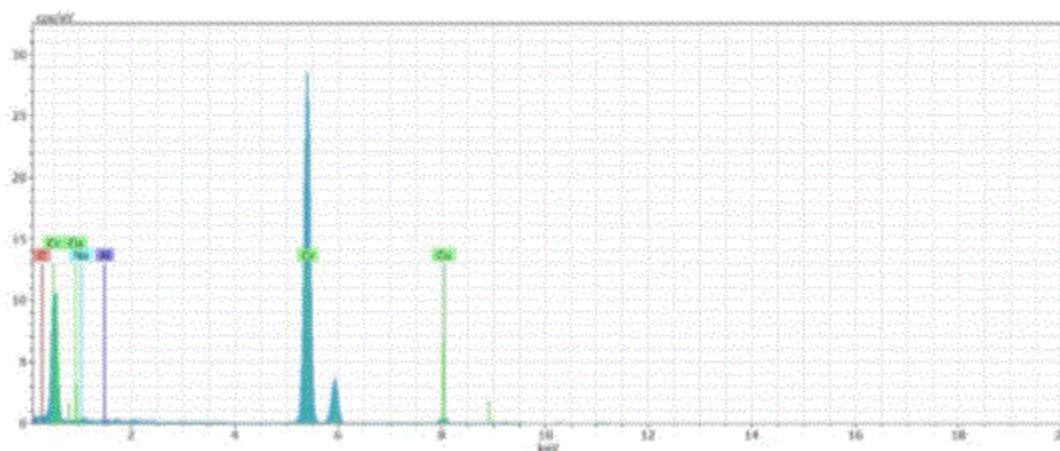
Фиг. 47. Избрани елементни карти за Cr и C от областта, представена на (фиг. 47a)

Не бе открито увеличено съдържание на C. Елементните карти за други елементи като Al, Si, Zr не са представени поради ниското им съдържание



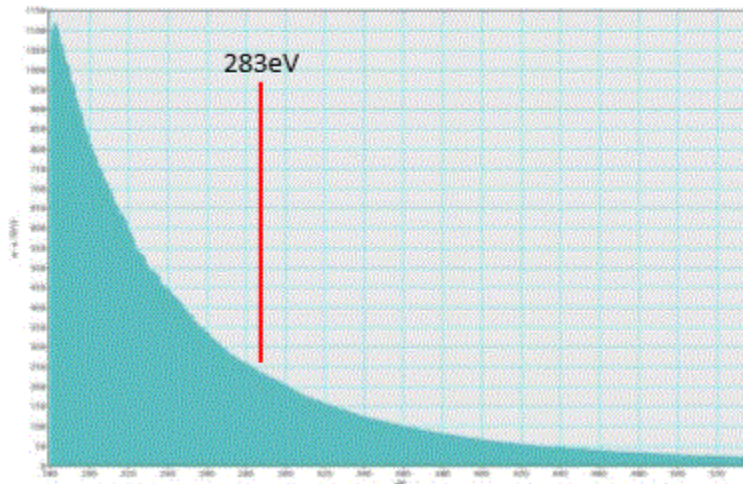
Фиг. 48. Избрани елементни карти (по-голямо увеличение) за Cr и C от областта, представена на (фиг. 48а)

Не е открито увеличено съдържание на въглерод (C). Елементните карти за други елементи като Al, Si, Zr не са представени поради ниското им съдържание. EDS спектъра от тази област е представен на (фиг. 49).



Фиг. 49. EDS спектри от областта на (фиг. 48).

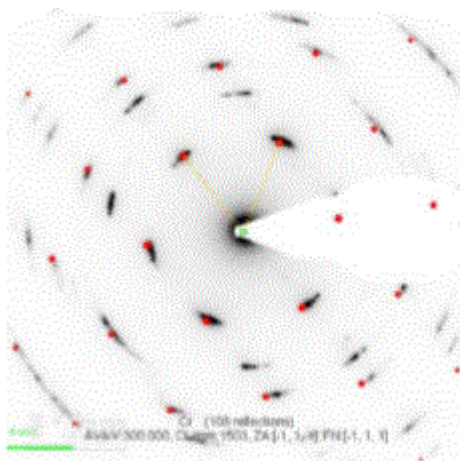
Наблюдава се голям интензитет на Cr (покрытие). Други характерни линии на Cu - (държач на пробата) и Al, Na (вероятно основен материал и електролит)



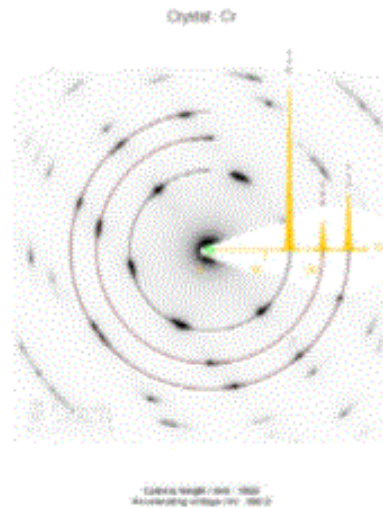
Фиг. 50. Спектри на EELS от избрана област на покритието.

Наличието на С и нанодиаменти не може да бъде потвърдено, поради липса на интензитет в енергийната стойност на въглерода (283 eV), тази стойност е маркирана с червена линия

Допълнително за идентифициране на кристалографската структура на покритието са получени SAED характеристики структури и са представени на (фиг. 51a,b). Решенията на тези SAED модели потвърждават наличието на Cr зърна с леко различна ориентация между зърната.



Фиг. 51a. SAED структура от областта на покритието, представена на (фиг. 45). Експериментална структура с насложена теоретична такава за Cr ZA [111].



Фиг. 51b. SAED структура от областта на покритието, представена на (фиг. 45). Експериментална структура с насложена теоретична рингова структура за Cr.

Обобщение от извършените анализи:

Проведените S/TEM изследвания: HAADF, BF, SAED, EDS и EELS, върху FIB подготвени ламели не потвърждават присъствието на нанодиаменти в изследваното хромово покритие, което вероятно се дължи на минималното им съдържание в хромовия слой.

Определяне съдържанието на въглерод (C) в тегловни % в хромовото покритие чрез апарат за определяне на въглерод LECO. Създаване на методика за определяне участието на диамантени наночастици в структурата на хромовото покритие

Използваните опитните образци са цилиндри с размери $d = 15 \text{ mm}$ и $h = 30 \text{ mm}$ от два вида алуминиева сплав със силиций 7 % и със силиций 10 %. Получените хромови покрития след електрохимично отлагане на хром с нанодиаменти от 25 g/l в електролита. Разпробиване на пробите с бормашина до дебелина на цилиндъра около 1.0 – 2.0 mm. Изготвяне на воден разтвор на солна киселина (150ml HCl 37 % + 250 ml H₂O) поставяне на пробите в разтвора в бехерови чаши от 400 ml в продължение на 24h при температура 37 - 45⁰C (фиг.52). Частично разтваряне на пробите с последващо изпаряване и събиране на получената утайка.



Фиг. 52. Разтваряне на покритието от хром с ND отложено върху алуминиеви сплави в разтвор на HCl

Изпаряване на разтвора и събиране на утайката и частично стриване на част от пробите в ахатов хапан. Референтна проба от алуминиеви стружки от двете сплави Al7Si и Al10Si е означена като 0 проба. Проба 1 е прах от разтворен образец на хромово покритие с нанодиаманнти отложено върху алуминиева сплав с 7 % Si, проба 2 е прах от разтворен образец на хромово покритие с нанодиаманнти отложено върху алуминиева сплав с 10 % Si и проба 3 е смес от праховете на проба 1 и 2. Количеството на измерените проби е около 300 mg за проба. (250 – 500 mg). Праховите проби се поставят в керамичен тигел с определено количество топители, след което се стопяват в индукционна пещ. В процеса на изгаряне на пробите се определя в тегловни проценти съдържанието на въглерод и сяра с апарат LECO CS-244.

Изследване на въглерод и сяра от стружки на алуминиеви сплави, и на прахови утайки получени от разтварянето на хромовите покрития с нанодиаменти. Означаване на пробите:

пр. 0 - алуминиев субстрат, смес от стружки от Al7Si и Al10Si

пр. 1 - прах от разтвор на покрита проба с Cr ND върху Al7Si

пр. 2 - прах от разтвор на покрита проба с Cr ND върху Al10Si

пр. 3 - утайка от разтвор на покритите проби 1 и 2.

Методът се основава на инфрачервена абсорбция след изгаряне на пробите се определя въглерода и сярата в тегловни проценти.

Установката по време на работа, съответно изгаряне на на пробите в керамични тигли в индукционна пещ е показана на (фиг. 53 и 54).



Фиг. 53. Апарат за определяне въглеродното съдържание с LECO CS-244 на прахова проба от разтворено хромово покритие с ND




Фиг. 54. Процеса на индукционно изгаряне на изследваните проби с последващо определяне на въглерода в тегл. %

Резултатите са представени в Протокол N1-НА/18.02.2020 (*фиг. 55*)

Както се очакваше в проба – 0, състояща се от алуминиеви стружки, въглеродното съдържание е 0.004 тегл.%, което е в рамките на грешката на апарата. Грешката на апарата LECO CS - 244 е след третия знак на десетичната запетая. Следователно в проба 0 няма въглерод или има наличие на следи от него.

В проба 1, 2 и 3 въглеродното съдържание е съответно – 0.07; 0.14; 0.43 % тегловни. Проба 3 е с най-високо съдържание на въглерод поради това, че там са обединени проба 1 и 2 плюс добавка от полуразтворени и стрити проби. С голяма вероятност може да твърдим, че в изследваните хромови покрития се съдържат диамантени наночастици (въглерод) средно аритметично 0.216 тегл.% при дебелина на хромовото покритие около 50 μm . Това е вторият метод след XPS анализ, с който доказваме участието на диамантените наночастици в структурата на хромовото покритие отложено върху алуминиева сплав. Анализът с XPS е предимно качествен метод за определяне и полуколичествено, то с LECO определянето е количествено на въглерод съответно на нанодиаменти (ND) в тегл.%.

ИНСТИТУТ ПО МЕТАЛОЗНАНИЕ
СЪОРЪЖЕНИЯ И ТЕХНОЛОГИИ
"Акад. А. Балевски" - БАН
Учх. № 192 / 25.02.2020

	БЪЛГАРСКА АКАДЕМИЯ НА НАУКИТЕ
	ИНСТИТУТ ПО МЕТАЛОЗНАНИЕ, СЪОРЪЖЕНИЯ И ТЕХНОЛОГИИ С ЦЕНТЪР ПО ХИДРО - И АЕРОДИНАМИКА „Акад. Ангел Балевски“

ОД 7.4-0-04/1

ПРОТОКОЛ

от изпитване на образци
№ 1-НА.../...18.02.2020г....

1. Продукт: алуминиева сплав със силиций 7 и силиций 10 покрити с хром и нанодиаманти
2. Производител на продукта:
3. Възложител на изпитването: доц. д-р. Владимир Петков ИМСТЦХА – БАН
4. Метод на изпитването:
Изследване на въглерод и сяра в алуминиева сплав, покрити с хром и нанодиаманти. Метод на инфрачервена абсорбция след изгаряне в индукционна пещ.
5. Количество и означение на изпитваните образци: 4бр. образци

Означени проби:

- пр. 0 - алуминиев субстрат, смес от стружки от Al7Si и Al10Si
- пр. 1 - прах от разтвор на покрити проба с Cr ND върху Al7Si
- пр. 2 - прах от разтвор на покрити проба с Cr ND върху Al10Si
- пр. 3 - утайка от разтвор на покритите проби 1 и 2.

Резултати от изпитванията:

№ по ред	Наименование на показателя	Единица на величината	Метод на изпитване	№ на образца	Изискване (стойност)	Резултат от изпитването
0	Съдържание на въглерод С	Масови %	Инфрачерве на абсорбция	пр. 0		0,00499
	Съдържание на сяра S	Масови %	Инфрачерве на абсорбция			0,00125
1.	Съдържание на въглерод С	Масови %	Инфрачерве на абсорбция	пр. 1		0,07080
	Съдържание на сяра S	Масови %				0,0032
2.	Съдържание на въглерод С	Масови %	Инфрачерве на абсорбция	пр.2		0,1488
	Съдържание на сяра S	Масови %				0,0464
3.	Съдържание на въглерод С	Масови %	Инфрачерве на абсорбция	пр.3		0,4358
	Съдържание на сяра S	Масови %				0,1854

Забележка: Резултатите от изпитванията се отнасят само за изпитваните образци

Извършил изпитването:

/К. Русилова/

Р-л направление:

Гл.ас. д-р В. Дякова /

Директор
на ИМСТЦХА-БАН:

/Проф. Л. Дренчев д-тн./



Стр. 2 от 2

Фиг. 55. Резултати от определяне въглеродното съдържание в хромови покрития с нанодиаменти отложени върху алуминиеви сплави

III. Заключение

- Получени са хромови покрития с ND директно, без междинни слоеве върху алуминиеви сплави.
- Установени са основните електрохимични параметри за получаване на хромови покрития с нанодиаменти върху алуминиеви сплави.
- Получени са плътни покрития с добра адхезия и дебелини от 40 μm до 90 μm върху различни алуминиеви сплави.
- Изчислени са размерите на кристалитите на хромовото покритие върху алуминиевите подложки със Si -7%, Si -10%, които са 22 nm.
- Доказано е с компютърна томография и SEM изображения, че слоя от хром се електроотлага върху алуминиевата матрица (подложка) следвайки нейната повърхност. Той е сравнително равномерен, непрекъснат с добра адхезия към Al матрица.

- Чрез SEM- EDS анализ на разрушения образец (лом) на хромово покритие, е установено наличието на въглерод на границата между алуминиевата подложка и хромовия слой, който с голяма вероятност е въглерод от нанодиаментените частици използвани в електролита.
- Установено е чрез XRD, че параметрите на кристалната решетка на двете основни фази хром и алуминий не се променят.
 - Доказано е чрез SEM-EDS анализ, че слоя от хром е непрекъснат и равномерен като в началото и края на слоя се наблюдават частични оксиди на хрома и алуминия.
 - Нанодиаментените частици в електролита интензифицират процеса на електроотлагане на хром върху алуминиеви сплави.
 - Хромовото покритие увеличава износоустойчивостта и подобрява триенето на алуминиевите изделия.
 - Установени са основно два вида механизма на износване, абразивно и корозионно износване. Доминиращият механизъм е корозионното износване. След трибологичния тест са установени участъци от оксиди на повърхността.
 - Доказано е чрез XPS, че по дълбочина на покритието количеството на хрома се увеличава, а на кислорода намалява
 - С голяма вероятност може да се твърди, че в структурата на хромовото покритие отложено върху алуминиева сплав съществуват нанодиаментни частици. Те са доказани чрез XPS по два признака: съотношението s^{p2}/s^{p3} характерно за нанодиаментите и пик появяващ се при 14 eV във валетната зона, характерен за s^{p3}
 - Създадена е методика за определяне на съдържанието на нанодиаменти в хромовите покрития отложени върху алуминиеви сплави и е установено чрез въглероден анализ на LECO наличието им в порядъка на 0.216 % тегл. въглерод в слоя.

Нанодиаментените частици интензифицират електрохимичния процес при електроотлагане на хром върху синтерована стомана и алуминиеви сплави. Те участват в фаза – и структурообразуването на хромовия слой и същевременно повишават механичните и физико-химични свойства на хромовите покрития

IV Литература

[1] www.greelane.com › bg › наука › aluminum-or-al, (2019)

[2] U.S.Chrome Inc. Hard Chrome Plating, <http://www.uschrome.com/chromium-on-aluminum>.

- [3] P.J. Topelian, US Pat 2,847,371, Chromium Plating on Aluminum, (2014)
- [4] G.K. Burkat, V.Y.Dolmatov, E.Osawa, E.A.Orlova,, J. of Superhard Materials, 32, No 2, 98–111, (2010)
- [5]. <http://www.uschrome.com/chromium-on-aluminum> (2018)
- [6]. Петков В., Р. Вълв, заявка за патент, вх. № 112884/ 21.02.2019, „Метод за нанасяне на композинто покритие от хром върху алуминиеви сплави”
- [7]. Петков В., Н.Гидикова, Р.Вълв, Л.Захариева, „Приложение на нанодиамаментни частици при електрохимично нанасяне на хром върху стомана”, Втора национална конференция с международно участие, „Металознание, нови материали, хидро- и аеродинамка ‘2012”, Сборник доклади, стр.233-237, ISSN 1313-8308
- [8] Kalyanasundaram D., Molian P. 2008. “Electrodeposition of nanodiamond particles on aluminum alloy A319 for improved tribological properties”. *Micro & Nano Letters* 3 (4): 110–116.
- [9] Aball Aal A. 2008. “Hard and corrosion resistant nanocomposite coating for Al alloy”. *Materials Science and Engineering: A* 424 (1–2): 181–187.
- [10]. Jalili H., K. Laxminarayana “A review of atomic force microscopy imaging systems: application to molecular metrology and biological sciences”, *Mechatronics*, Volume 14, Issue 8, October 2004, p. 907 - 945, <https://doi.org/10.1016/j.mechatronics.2004.04.005>, <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0957415804000455>
- [11]. Peter Eaton, Paul West, *Atomic Force Microscopy*, OXFORD University Press 2010, pp 116-117.
- [12]. Shirley, D. *Phys. Rev. B*, 5, 4709-4714 (1972).
- [13]. J. H. Scofield, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.*, 8, 129 (1976).

V. Публикации

1. Petkov V., N. Gidikova, R. Valov, M. Witkowska, G.Cempura, „Preparation and structure of composite coatings of chromium and nanodiamonds on aluminum”, International Conference “NTD Days 2017”, Sozopol, Bulgaria, 12-16.06.2017
- 1a. Petkov V., N. Gidikova, R. Valov, M. Witkowska, Gr.Cempura, “Preparation and structura of composite coatings of chromium and nanodiamonds on aluminum”,

Scientific proceedings of STUME, "NTD Days 2017", year XXV, №1(216) june 2017, p.191-193

2. Gidikova N., R. Valov, V. Petkov, M. Sulowski, M. Witkowska, G. Cempura "Nanocomposite Coatings of Chromium on Aluminum Alloys", 1st INTERNATIONAL CONFERENCE ON METALS, CERAMICS AND COMPOSITES, 14-16 september 2017, "Sts Constantine and Helena Resort", Varna, Bulgaria

2a. Gidikova N., R. Valov, V. Petkov, M. Sulowski, M. Witkowska, G. Cempura "Nanocomposite Coatings of Chromium on Aluminum Alloys", Transactions of the foundry research institute, V. LVII, (2017), №4, p.241-244, ISSN (print version) 1899 - 2439 <http://prace.iod.krakow.pl/>

3. Petkov V., N. Gidikova, R. Valov, M. Sulowski, M. Madej, "Mechanical properties of composite coatings of chromium and nanodiamonds on aluminum", International Conference "NTD Days 2017", Sozopol, Bulgaria, 12-16.06.2017

3a. Gidikova N., M. Sulowski, M. Madej, R. Valov, V. Petkov, „Mechanical properties of composite coatings of chromium and nanodiamonds on aluminum”, MATEC Web of Conferences, 145, 05012, (2018), NCTAM 2017, <https://doi.org/10.1051/matecconf/201814505012>

4. N. Gidikova, V. Petkov, M. Sulowski, R. Valov, M. Madej, "Tribological Behavior of Chromium Coating, Modified with Diamond Nanoparticles, on Aluminum Substrate", International Conference "NTD Days 2018", Sozopol, Bulgaria, 04-08.06.2018

4a. Gidikova N., V. Petkov, M. Sulowski, R. Valov, M. Madej, "Tribological Behavior of Chromium Coating, Modified with Diamond Nanoparticles, on Aluminum Substrate", International Journal "NTD Days" ,Volume 1, Issue 3, Year 2018, p.330-336, , ISSN: 2603-4018 (print), 2603-4646 (online), <http://www.bg-s-ndt.org/journal/vol1/JNDTD-v1-n3-a09.pdf>

5. Seminar: "The evaluation of the possibilities to enhance the durability of sintered ferrous products with different chemical composition by deposition of metal and nonmetal coatings", AGH, Crakow, Poland, 14-20.05.2017, lecturers; Petkov V., Valov R

6. Seminar: "The effect of application of metal and nonmetal coatings on the performance of aluminum, steel and sintered products", AGH, Cracow, May 14-18, 2018, , lecturers ; Petkov V., Valov R

7. 23. Petkov V., R. Valov, L. Lakov, St. Asenov, M. Alexandrova, B. Jivov, Preparation and Morphology of Chromium Coating with Diamond Nanoparticles on Aluminums alloys, XXXIV International Conference "NTD Days 2019", Sozopol, Bulgaria , 17 - 21.06.2019

7a. Petkov V., R. Valov, L. Lakov, St. Asenov, M. Alexandrova, B. Jivov, „Preparation and Morphology of Chromium Coating with Diamond Nanoparticles on Aluminums

alloys”, International Journal "NDT Days", ISSN: 2603-4018 (print), 2603-4646 (online), v. II, issue 3, (2019), p. 307-313

8. Петков В., Р. Вълв, Заявка за патент - Вх. № 112884/ 21.02.2019, „Метод за нанасяне на композитно покритие от хром върху алуминиеви сплави”

9. Petkov V., S. Simeonova, M. Kandeва, R. Valov, “Characteristics and Properties of Chromium Coatings with Diamond Nanoparticles Deposited Directly on Aluminum Alloys”, In print, AFE-00754-2020-01, <https://www.editorialsystem.com/afe/>

10. Petkov V., R.Valov, M. Witkowska, M. Madej, G. Cempura, M. Sułowski, The XXII Physical Metallurgy and Materials Science Conference: Advanced Materials and Technologies AMT 2019, Bukowina Tatrzańska, Poland, June 9 – 12, 2019, “Sintered steels coated with a chromium layer doped with diamond nanoparticles”

10a. Petkov V., R.Valov, M. Witkowska, M. Madej, G. Cempura, M. Sułowski, Sintered steels coated with a chromium layer doped with diamond nanoparticles”, Arch. Metall. Mater. V.64, (2019) №4, p.1633-1638, DOI:10.24425/amm.2019.130137, IF 0.80, <http://www.imim.pl/archives/970>

11. Petkov V., N.Gidikova, R.Valov, Sixth International Conference on Multifunctional, Hybrid and Nanomaterials, 15 march 2019, Sitges, Spain, “Structure and morphology of composite coating of chromium with diamond nanoparticles on sintered steels”

11a. Petkov V., R.Valov, „Structure and morphology of composite coating of chromium with diamond nanoparticles on sintered steels”, SN Appl. Sci.(2019) V.1, №12: 1546. <https://doi.org/10.1007/s42452-019-1616-8>, Print ISSN 2523-3963, Online ISSN 2523-3971, <https://link.springer.com/journal/42452/1/12/page/3>

12. Petkov V, R. Valov, V. Dyakova, Yo. Kostova, M. Sulowski „Corrosion Resistance Study of Coatings of Chromium with Nanodiamonds on Sintered Steel with Different Carbon Concentration”, XXXIV International conference NDT Days 2019", 17 - 21.06.2019r. Sozopol, Bulgaria

12a. Petkov V, R. Valov, V. Dyakova, Yo. Kostova, M. Sulowski „Corrosion Resistance Study of Coatings of Chromium with Nanodiamonds on Sintered Steel with Different Carbon Concentration, International Journal “NDT Days”, ISSN: 2603-4018 (print), 2603-4646 (online), v. II, issue 3, (2019), p. 314-320, <http://www.bg-s-ndt.org/journal/vol2/JNDTD-v2-n3-a10.pdf>

13. Petkov V, R. Valov, V. Dyakova, Y. Kostova, M. Sulowski High quality corrosion protection of sintered steel with chromium coating doped with diamond nanoparticles, II International Conference of Metals, Ceramics and Composites, 25th-27th september 2019, Varna

Допълнителни изследване на корозионната устойчивост на покрития от хром с диамантени наночастици върху синтерована стомана

Изследванията са насочени към получаване на легирани с диамантени наночастици покрития от хром върху образци от синтерована стомана и определяне на дебелината, порьозността и корозионната устойчивост на образците от синтерована стомана, спрямо аналогични синтеровани образци без покритие. Изследвано е корозионното поведение на прахово металургични образци от нелегирани железни прахове с концентрация на въглерода 0.2÷0.8 тегл. %, с електрохимично отложено хромово покритие, модифицирано с диамантени наночастици (ND). Образците са синтеровани в редукираща среда при 1150⁰C. Използваните като наномодификатори диамантени наночастици са получени чрез детонационен синтез. Получените хромови покрития са с дебелина 30÷50 μm. Изследвано е влиянието на концентрацията на графита в синтерования материал и влиянието на концентрацията на диамантените наночастици в електролита върху корозионната устойчивост на изпитваните образци. Установени са стойности на концентрация на диамантените наночастици в електролита, при които скоростта на корозия намалява два пъти.

Електрохимичното хромиране е проведено върху синтеровани образци, изготвени от смес на железен прах клас NC 100-24 (Hoganes AB) и ултрафин графит клас C-UF (Hoganes AB). Концентрация на графита е 0.2, 0.4, 0.6 и 0.8 тегловни процента. Праховете са смесени в планетарна мелница в продължение на 15 min, пресовани са с налягане 550 MPa, след което са спечени при температура 1250⁰C в атмосфера на Ar с 5% H₂.

За хромирането на образците е използван електролит, в който съотношението между хромовият анхидрид и сяръната киселина е 100:1, при което се постига най-висок добив на хром [13]. Хромиращият електролит е със състав: CrO₃ - 220 g/l, H₂SO₄ - 2,2 g/l с pH-5,5 - 5,8. Параметрите на електролизния процес са: плътност на тока – 45 A/dm², времетраене - 45min, температурата на електролита – 50⁰C, оловен анод [14]. Диамантените наночастици се прибавят към електролита като водна суспензия, предварително активирани чрез ултразвукова и електромагнитна обработка. Установено е, че добивът на хром, съответно дебелината на слоя, значително се повишава с повишаването на концентрацията на наномодификатора [2]. Образците са покрити при едни и същи условия на галванизация от електролити с концентрации на диамантените наночастици от 10, 25 и 42 g/l.

Морфологията на повърхността на полученото покритие е изучена чрез метода на сканиращата електронна микроскопия с микроскоп JEOL 6390 с INCA Oxford с твърдотелен детектор за характеристично рентгеново лъчение и ускоряващо напрежение 20 kV.

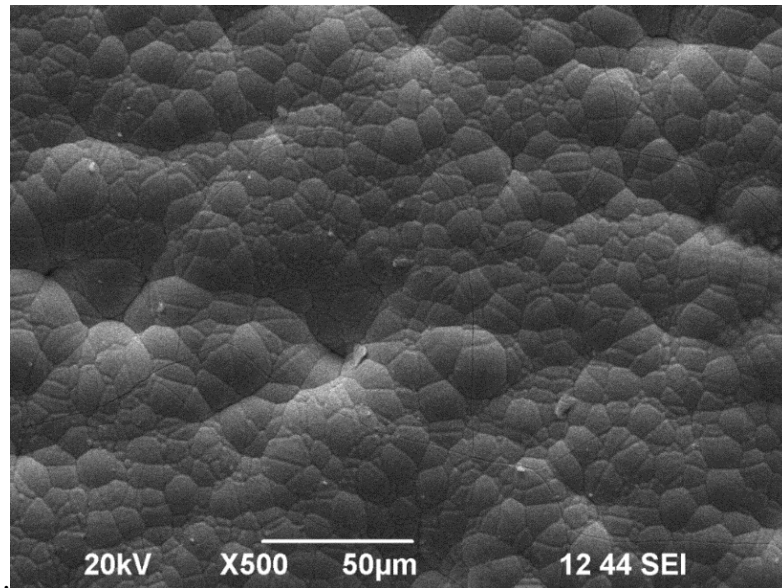
На изпитване на корозионна устойчивост са подложени два типа образци - с хромово покритие, получено от електролит с различна концентрация на диамантените наночастици и непокрити образци от синтерована стомана с различно съдържание на въглерод.

Корозионното поведение на композитните образци е изследвано чрез ускорено изпитване в изкуствени атмосферни условия – неутрална солена мъгла (5% разтвор на NaCl) при температура 35.0°C. Изпитването е извършено в камера TELETRIC CORPORATION Type1000 (Швейцария) съгласно БДС EN ISO 9227 и БДС EN ISO 7384 в продължение на 120 часа. Пробните тела са поставени под ъгъл от 15°÷25° спрямо вертикалната ос на камерата. Преди изпитването ръбовете на всички образци са запечатани с лак. По време на изпитването е контролиран рН на събрания разтвор – 6.5÷7.0, с рН метър рН 56 WP.

След приключване на изпитването на предварително означена значима повърхност е направена оценката на защитната способност на покритието Rp съгласно БДС EN ISO 10289 с помощта на приложени в стандарта фотографии. Направени са цветни снимки на експонираната повърхност.

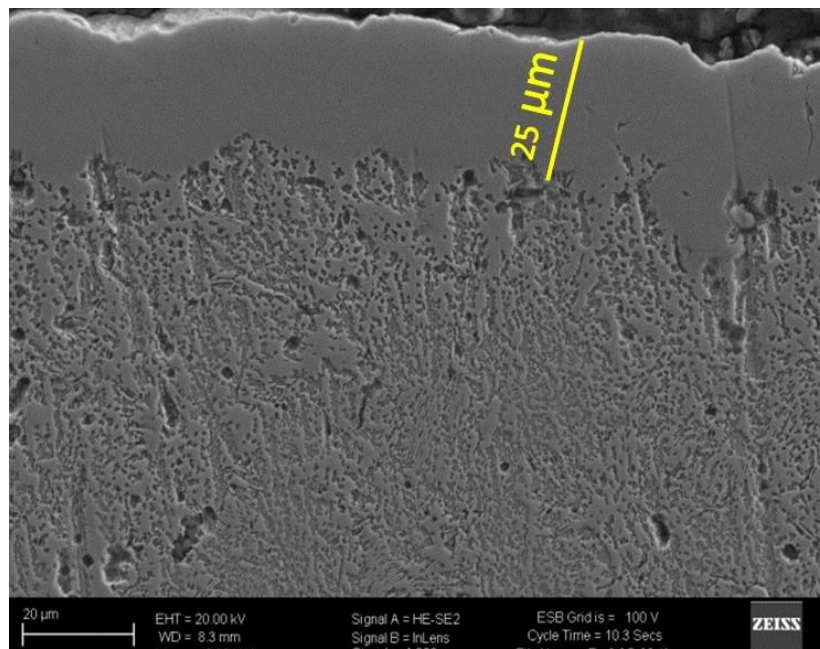
Преди началото и след приключване на изпитването образците са претеглени, определена е промяната на масата – Δm , [g/m²] и е изчислена скоростта на корозия – K, [g/m²h] .

Получените покрития са компактни, здраво свързани с основата. На фигура 1 е показано покритието, получено от електролит с концентрация на нанодиаменти 25 g/l, върху синтерована стомана съдържаща 0.2 тегл.% графит. Ясно се вижда леко нагънатата и финозърниста структура на повърхността на покритието, което следва повърхността на образца. Зърната са с неправилна форма, предимно четири- или петстенни, с диаметър в границите 5÷12 μm . Подобна повърхностна структура се наблюдава и при образците от синтеровани стомани с 0.4, 0.6 и 0.8 тегл.% графит и съответно с 10 g/l и 42 g/l нанодиаментени частици в хромовия електролит.

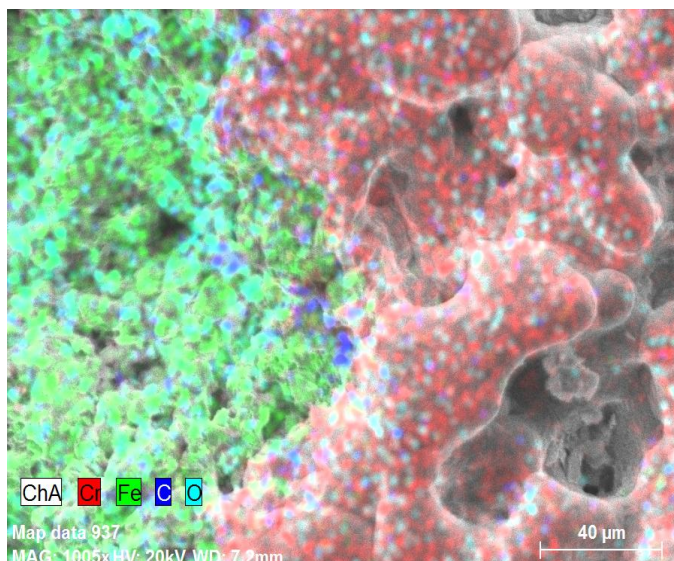


Фиг. 1. Морфология на повърхността на композитното покритие от Cr с 25 g/l ND в електролита върху синтерована стомана с 0.2 тегл.% графит

Фигура 2 показва изображение на напречното сечение на същия образец, направено чрез сканиращ електронен микроскоп. Дебелината на покритието е около 30 µm.



Фиг. 2. Изображение със сканиращ електронен микроскоп на напречно сечение на композитно покритие (Cr+ND) върху синтерована стомана



Фиг. 3. Микроанализ на лом на синтерован материал с хромово покритие с ND върху синтерована стоманена матрица, Cr - червено, Fe – зелено, C – синьо

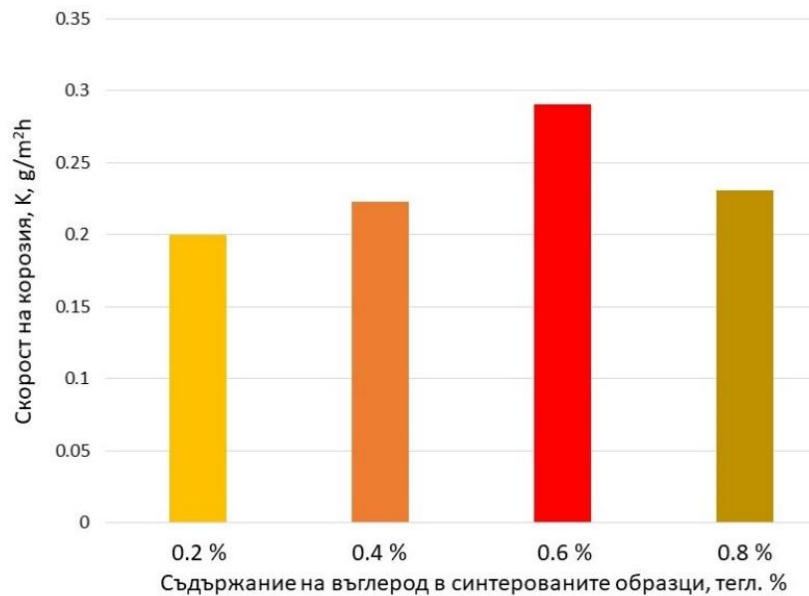
На фигура 3 е показан микроанализ на лом на образец от синтерована стомана (в зелено) и хромовото покритие (в червено). И в двете части на лома добре се различават въглеродните отделения (оцветени в синьо), които в стоманената част се дължат на добавения графит, а в зоната на покритието – вероятно на вмъкналите се диамантени наночастици в структурата на слоя.

Обозначението на синтерованите стоманени образци, концентрациите на съдържащия се в тях графит и на ND в електролита са представени в (табл. 1).

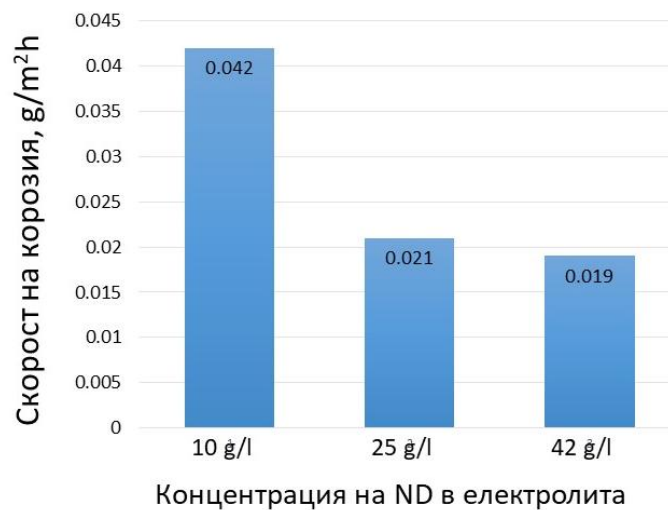
Таблица 1. Зависимост на скоростта на корозия от съдържанието на графит и ND в електролита

№ на образца	Съдържание на графит, тегл. %	Концентрация на ND в електролита, g/l	Скорост на корозия, g/m ² h
1	0.2	-	0.200
2	0.4	-	0.222
3	0.6	-	0.290
4	0.8	-	0.231
5	0.2	10	0.042
6	0.2	25	0.021
7	0.2	42	0.019
8	0.4	25	0.024
9	0.6	25	0.030
10	0.8	25	0.025

Чрез определяне на показателя “загуба на маса” е изчислена скоростта на корозия на изпитваните образци. Резултатите са представени в (табл. 1.). Анализът на резултатите показва, че скоростта на корозия на образците с покритие е от 10 пъти по-малка от тази на образците без покритие. Определени са зависимостите на скоростта корозия на композитния материал от съдържанието на въглерода в него (фиг. 4.) и на скоростта на корозия на образците с хромово покритие от концентрацията на ND (фиг. 5.).



Фиг. 4. Зависимост на скоростта на корозия на композитния материал от съдържанието на въглерод С % в синтерованите стоманени образци.



Фиг. 5. Зависимост на скоростта на корозия (K) от концентрацията на ND в електролита.

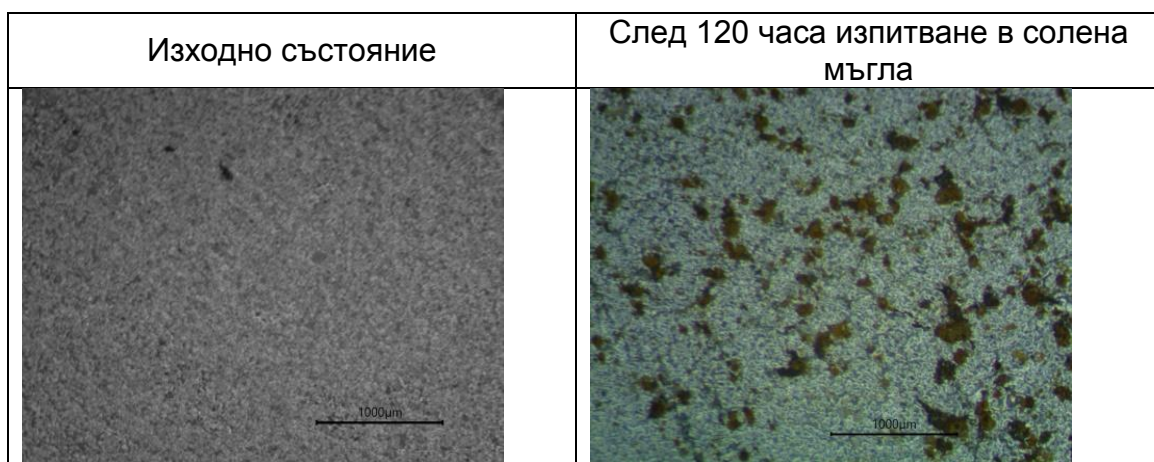
Изследвано е влиянието на концентрацията на ND в електролита върху развитието на корозионния процес. Установено е, че скоростта на корозия намалява с повишаване на концентрацията на нанодиамантените частици. При концентрации 25 g/l и 42 g/l стойностите на са почти два пъти по-ниска от стойността на при 10 g/l.

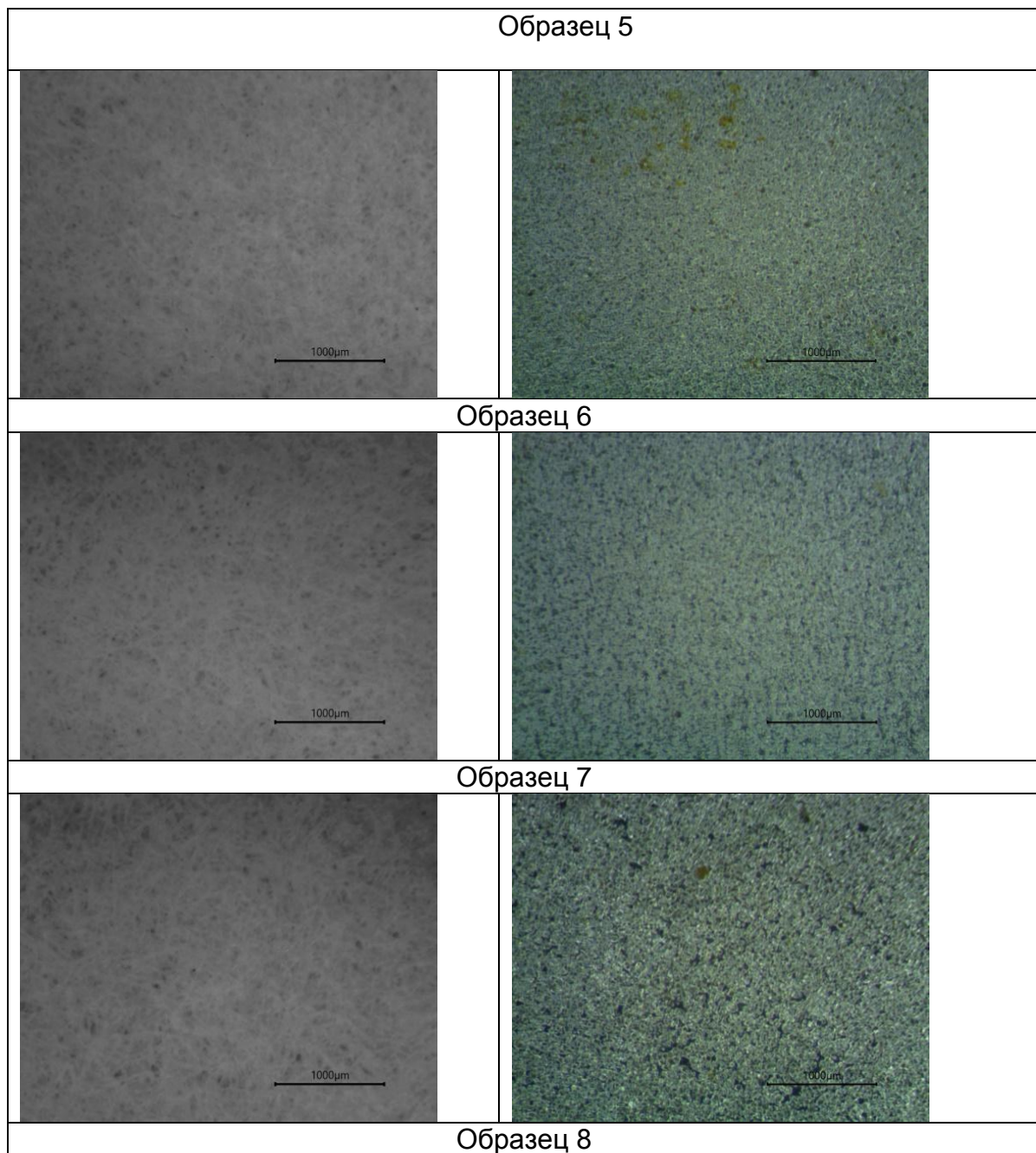
При анализа на резултатите от корозионното изпитване на композитните материали без покритие е установено, че промяната в съдържанието на въглерода оказва слабо влияние върху корозионното поведение на материала (*табл. 1.*).

Резултатите от оценката на защитната способност на покритието - Rp съгласно БДС EN ISO 10289 са представени в (*табл. 2.*). Най-добра защитна способност притежават покритията, получени от електролит с концентрация на ND с 25 g/l и 42 g/l. На фигура 6 са представени фотографии на корозиралите повърхности на изпитаните образци.

Таблица 2. Оценка на защита от корозия хромови покрития с ND

№ на образеца	Оценката на защита, Rp	Площ на дефектите, A%
5	1	$25 < A \leq 50$
6	8	$0,25 < A \leq 0,5$
7	9	$0 < A \leq 0,1$
8	9	$0 < A \leq 0,1$
9	8	$0,25 < A \leq 0,5$
10	9	$0 < A \leq 0,1$





Фиг. 6. Състояние на хромовото покритие преди и след провеждане на изпитването в условията на солена мъгла.

Заклучение

- Анализът на резултатите показва, че скоростта на корозия на образците с покритие е 10 пъти по-малка от тази на образците без покритие.

- Изучено е влиянието на концентрацията на ND в електролита върху развитието на корозионния процес и е установено, че скоростта на корозия намалява два пъти при концентрация на диамантените наночастици с 25 и 42 g/l спрямо тези с 10 g/l.
- При анализа на резултатите от корозионното изпитване на композитните материали без покритие е установено, че промяната в съдържанието на въглерода не оказва влияние върху корозионното поведение на материала.
- Композитното покритие дава нови възможности за приложение в техниката на синтеровани стоманени продукти.

Литература

[1]. N.Gidikova, M.Sulowski, V. Petkov, R.Valov, G.Cempura, Composite coatings of chromium and nanodiamonds particles of steel, Arch.Metall Mater., 62 (2017), 4, 3411-3414., <http://www.imim.pl/archives/volume-62-issue-42017>

[2]. N.Gidikova, E.Salamci, R.Valov, V.Petkov, R.Unal, Effect of Nanodiamonds Modification of Chromium Coating on Sintered Ferrous Materials, Journal of Materials Science and Technology, 2017, vol.25, No 2, pp 80-85., https://scholar.google.bg/scholar?q=Journal+of+Materials+Science+and+Technology,+2017,+vol.25,+No+2,+pp+80-85.&hl=en&as_sdt=0&as_vis=1&oi=scholart

