
	<b>БЪЛГАРСКА АКАДЕМИЯ НА НАУКИТЕ</b>	
	<b>ИНСТИТУТ ПО МЕТАЛОЗНАНИЕ, СЪОРЪЖЕНИЯ И ТЕХНОЛОГИИ С ЦЕНТЪР ПО ХИДРО И АЕРОДИНАМИКА "Акад. А. Балевски"</b>	

Приложение 1

# ОБОБЩЕН НАУЧЕН ОТЧЕТ

от научно-изследователски проект на тема:

**“Фазо - и структурообразуване на композитни покрития от хром с нанодиаманнти върху спечени железни прахове и алуминиеви сплави”**

въз основа на проведен от Фонд „Научни изследвания”

**„КОНКУРС ЗА ФИНАНСИРАНЕ НА ФУНДАМЕНТАЛНИ НАУЧНИ  
ИЗСЛЕДВАНИЯ – 2016 г.”**

**по ДОГОВОР № ДН07/8 от 15.12.2016 г.**

с Фонд „Научни изследвания” – към МОН

София, юни 2020 г.

## I. ОСНОВНИ НАУЧНИ РЕЗУЛТАТИ ПОЛУЧЕНИ ОТ ПЪРВИЯ ЕТАП

### Фаза – и структурообразуване на композитни покрития от хром с нанодиаманти върху железни прахове

Електрохимичното отлагане на хром е проведено върху синтеровани образци от промишлени железни прахове на шведската фирма Höganäs AB - Astaloy Mo (AMo7), Distaloy AB2 (DAB2) and Distaloy AB5 (DAB5) с легиращи добавки от Cu, Ni, Mo и др. Другият вид изследвани образци са от железн прах с клас NC 100-24 (Höganäs AB) без легиращи добавки само с ултрафин графит от клас C-UF (Höganäs AB). Хромирането е проведено в електролит със състав: CrO<sub>3</sub> - 220 g/l, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> - 2.2 g/l. Нанодиамантите са получени чрез детонационен синтез (NDDS). Те са с размери от 4 до 40 nm. Получени са от Института по нанотехнологии - Алтай, Русия. Нанодиамантите се прибавят в електролита във вид на суспензия, с концентрация между 5 и 40 g/l. Нанасянето на композитното покритие (Cr + ND) се извършва след активиране на електролита в ултразвукова вана при установен оптимален режим. Температурата на електролита е 50 - 55<sup>0</sup>C. Анодът е оловен. Електроотлагането се извършва при непрекъснато разбъркване при плътност на тока  $I = 45 \text{ A/dm}^2$ , времетраене 45 min.

1. Получени са композитни покрития на хром, модифицирани с нанодиамантени частици върху синтеровани материали от железен прах. Създадена е методика за електроотлагане на покритията. Установен е оптимален режим на галванизация за получаване на здраво свързано с матрицата покритие. Установена е зависимостта на електроотлагането на хрома от съдържанието на въглерод в синтерования материал.

2. Изследвани са характеристиките на композитните покрития. Определени са техните дебелини, количеството отложен метал (хром), фазов състав, микроструктура, микротвърдост, морфология на повърхността. Установени са зависимостите на характеристиките на покритията от параметрите на галванизация и концентрацията на нанодиамантените частици в хромиращия електролит. Установено е, че при плътност на тока  $45 \text{ A/dm}^2$ , времетраене на галванизация 45 минути и концентрация на нанодиамантените частици 25 g/l се електроотлага върху синтерования материал хомогенно, състоящо се от хром, здраво свързано с основата композитно покритие с дебелина 30 – 35  $\mu\text{m}$  и микротвърдост до 11000 MPa.

3. Изследвани са химичните и физични свойства на композитните покрития (хром и нанодиаманти). Корозионната устойчивост е изследвана в 0.1 M разтвор на NaCl и в 0.1 M разтвор на H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Установено е десетократно повишаване на корозионната устойчивост на композитните покрития в разтвор на натриев хлорид и 2.5 пъти в разтвор на сярна киселина в сравнение с непокрития материал. Износването е изследвано при сухо триене по два метода. Установено е, че композитните покрития имат до 10 пъти по-висока износоустойчивост в сравнение с непокрити образци.

4. Присъствието на нанодиамантените частици в композитните покрития е изследвано чрез рентгенова фотоелектронна спектроскопия (XPS). Установено е, че в покритието има въглеродни частици ( $sp^2 + sp^3$ ), които са присъщи на диамантената фаза

и въглеродни частици C1s във взаимодействие с атоми на хрома на електронно карбидно ниво. Този извод, макар и начален, дава отговор на фундаменталния въпрос за ролята на нанодиаментните частици в структуро- и фазаобразуването на композитните покрития на хрома, модифицирани с нанодиаментни частици върху различни материали.

5. Създадена е уеб платформа със следния адрес - [nanocomposites.eu](http://nanocomposites.eu)

**Изследванията в тази област продължават. Тяхното окончателно изясняване ще внесе нови елементи в цялостния анализ на характеристиките и свойствата на електроотложените композитни покрития от хром и нанодиаменти върху различни материали.**

#### **Научни публикации и участие в международни конференции и семинари**

1. Gidikova N., E. Salamci, R. Valov, V. Petkov, R. Unal, “Effect of nanodiamonds modification of chromium coating on sintered ferrous materials”, Journal of Material Science and Technology, Vol. 25, No. 2, 2017, pp. 80–85, ISSN 0861-9786.

2. N. Zoghipour, E. Salamci, R. Unal, N. Gidikova, R. Valov, V. Petkov, Synthesis, characterization and tribological studies of Chromium-Nano diamond composite coating, 3-rd Int. Iron & Steel Symposium, Apr. 2017, Karabuk University, Turkey, Proceedings UDCS’17, №103, p.301-306,

3. Gidikova N., R. Valov, V. Petkov, M., E. Salamci, R. Unal, “Electrolyte Coatings of Chromium with Nanodiamonds on Sintered Materials of Iron Powders”, Transactions of Foundry Research Institute, Vol. 57 (2017), No 4, 333-336

4. 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

5. 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

**6. 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 0.69 <http://www.imim.pl/archives/970>**

7. 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”

8. 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>
9. 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 - 21.06.2019г. Sozopol, Bulgaria
10. 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>
11. 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, 25<sup>th</sup>-27<sup>th</sup> september 2019, Varna

## **II. ОСНОВНИ НАУЧНИ РЕЗУЛТАТИ ПОЛУЧЕНИ ОТ ВТОРИЯ ЕТАП**

### **Фаза – и структурообразуване на композитни покрития от хром с нанодиаменти върху алуминиеви сплави”**

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

Основните параметри на електрохимичния процес са: поетапно увеличение плътността на тока от 10 до 50 A/dm<sup>2</sup>, температура на електрохимичния процес от 50 - 55<sup>0</sup>C; 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: CrO<sub>3</sub> - 220 g/l, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> - 2,2 g/l с рН-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. Получени са хромови покрития с (ND) в електролита с дебелин от 30 до 90 μm, Дебелината на хромовите покрития нараства с увеличаване концентрацията на ND в електролита и същевременно се явява функция от времетраенето на електрохимичния процес.

От първичните направени изследвания на хромовите покрития с диамантени наночастици отложени върху алуминиева сплав. Най-добри свойства показват покритията с (концентрация на нанодиаманти)  $C_{ND}$  - 10 g/l. 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 в електролита. От направените изследвания и анализи са получени следните заключения

1. Получени са хромови покрития с ND директно, без междинни слоеве върху алуминиеви сплави.
2. Установени са основните електрохимични параметри за получаване на хромови покрития с нанодиаманти върху алуминиеви сплави.
3. Получени са плътни покрития с добра адхезия и дебелини от 40  $\mu\text{m}$  до 90  $\mu\text{m}$  върху различни алуминиеви сплави.
4. Изчислени са размерите на кристалитите на хромовото покритие върху алуминиевите подложки със Si -7%, Si -10%, които са 22 nm.
5. 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.
6. 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 нанодиамантените частици използвани в електролита.
7. Установено е чрез XRD, че параметрите на кристалната решетка на двете основни фази хром и алуминий не се променят.
8. 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.
9. Нанодиамантените частици в електролита интензифицират процеса на електроотлагане на хром върху алуминиеви сплави.
10. Хромовото покритие увеличава многократно изнosoустойчивостта и твърдостта, и подобрява триенето на алуминиевите изделия.
11. 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.
12. Доказано е чрез XPS, че по дълбочина на покритието количеството на хрома се увеличава, а на кислорода намалява
13. С голяма вероятност може да се твърди, че в структурата на хромовото покритие отложено върху алуминиева сплав съществуват нанодиамантени частици. Те са доказани чрез XPS по два признака: съотношението  $sp^2/sp^3$  характерно за нанодиамантите и пик появяващ се при 14 eV във валетната зона, характерен за  $sp^3$
14. Създадена е методика за определяне на съдържанието на нанодиаманти 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.

**Нанодиамантените частици интензифицират елелктрохимичния 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**

#### **Научни публикации и участие в международни конференции и семинари**

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
2. 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
3. Gidikova N., R. Valov, V. Petkov, M. Sulowski, M. Witkowska, G. Cempura “Nanocomposite Coatings of Chromium on Aluminum Alloys”, 1<sup>st</sup> INTERNATIONAL CONFERENCE ON METALS, CERAMICS AND COMPOSITES, 14-16 september 2017, “Sts Constantine and Helena Resort”, Varna, Bulgaria
4. 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/>
5. 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
6. 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/mateconf/201814505012>
7. 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
8. Gidikova N., V. Petkov, M. Sulowski, R. Valov, M. Madej, “Tribological Behavior of Chromium Coating, Modified with Diamond Nanoparticles, on Aluminum Substrate”, International Journal “NDT 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>

9. 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

10. 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

11. 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

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

**13. Petkov V., S. Simeonova, M. Kandeва, R. Valov, “Characteristics and Properties of Chromium Coatings with Diamond Nanoparticles Deposited Directly on Aluminum Alloys”, In print, (Archives of Foundry Engineering) *AFE-00754-2020-01*, <https://www.editorialsystem.com/afe/>, IF – 0.79**

На основата на получените резултати по изследваните покрития предвиждаме да се продължи работата по електроотлагане на хром с нанодиаменти и други наночастици върху черни и цветни метали и тяхното влияние върху структурообразуването и механичните и физико-химични свойства.

## **БЛАГОДАРНОСТИ**

Колективът изразява благодарности на ФНИ – МОН за отпуснатото финансиране за разработката на проект на тема: “Фазо - и структурообразуване на композитни покрития от хром с нанодиаменти върху спечени железни прахове и алуминиеви сплави” по Договор с МОН ДН07/8 от 15.12.2016