



## Preparation and Research of Double-layer Coatings of Chromium and Aluminum Oxide Deposited on Steel

Vladimir PETKOV, Mihaela ALEKSANDROVA

Institute of Metal Science, Equipment and Technologies  
with Hydro Aero Dynamics Center “Acad. Angel Balevski” at Bulgarian Academy of Sciences,  
67 Shipchenski prohod, 1574 Sofia, Bulgaria,  
e-mails: [vladimir2pe@yahoo.com](mailto:vladimir2pe@yahoo.com), [mihaela.krasimirova@mail.bg](mailto:mihaela.krasimirova@mail.bg)

**Abstract** Electrochemical coatings of chromium with nanodiamond particles deposited directly on S235JR steel were obtained. An aluminum oxide coating was deposited on the obtained composite chrome coating using the sol-gel method. A standard chromium electrolyte with a concentration of nanodiamond (ND) particles of 10 g/l and immersion technology was used in the sol-gel method for Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> deposition. Investigations were performed with a Bruker D8 Advance powder X-ray diffractometer (XRD) and a NanoScope V atomic force microscope (AFM) (Bruker Inc., Germany). Photoelectron spectroscopy (XPS) was performed with an AXIS Supra electron spectrometer (Kratos Analytical Ltd.) The thickness of the chromium nanodiamond particle coating was about 15 μm and that of the Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sol-gel coating about 1 μm.

**Keywords:** chromium coating, nanodiamond particles, steel S235, sol-gel coatings from Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

## Получаване и изследване на двуслойни покрития от хром и алуминиев оксид, отложени върху стомана

Владимир ПЕТКОВ, Михаела АЛЕКСАНДРОВА

### 1. Въведение

Стоманата марка S235 (S235JR) е широко използвана стомана за нуждите на общото строителство и машиностроенето, произвежда се по стандарт EN 10025-2. Класифицира се като нелегирана (въглеродна) конструктивна стомана. Основните продукти са полуфабрикати, сортове и листов горещо-валцуван прокат, валцдрат и изковки, а също така детайли на стълбове на въздушни електропроводни линии, елементи на техническо оборудване, морски съоръжения, газови и нефтени платформи, автомобилни мостове и други конструкции. Минимална граница на провлачване в зависимост от дебелината на стоманения образец е от 165 – 235 МПа а, гранична якост от 360 – 510 МПа. Основният химичен състав на стомана S235JR е: C ≤ 0.17, Mn ≤ 1.40, P ≤ 0.035, S ≤ 0.035, N ≤ 0.12, Cu ≤ 0.55 [1].

Целта на фундаменталното изследване е получаване на двуслойни покрития върху стомана, състоящи са от хром плюс нанодиаменти и последващо алумооксидно покритие. Първичното покритие от хром плюс нанодиаменти се отлага електрохимично, а вторичното от алуминиев оксид се отлага по зол-гелна технология.

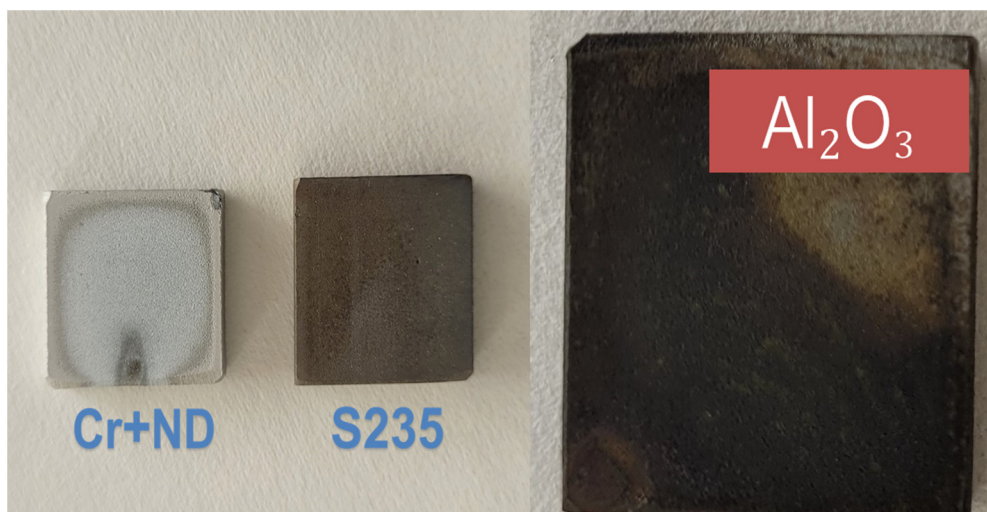
Обикновено стоманите се покриват с метални слоеве (хром, никел, кадмий и др.) с цел увеличаване на тяхната, микротвърдост, износоустойчивост, корозионна издръжливост и др. Електрохимичните покрития от хром, отложени върху метали и техните сплави, повишават физикохимичните и корозионните им свойства. [2, 3]. Композитните покрития от хром с нанодиаменти частици, получени чрез взривен способ,

допълнително допринасят за увеличаване на гореизброените качества на различни метални сплави [4, 5].

Фундаменталните научни изследвания в настоящия експеримент са насочени към получаване на композитни хромови покрития с диамантени наночастици, отложени директно върху стомана с последващо отлагане на алумооксиден слой по зол-гелна технология. По тази технология се отлагат предимно тънки оксидни слоеве с различни дотиращи добавки. В последните няколко години чрез този метод са синтезирани серия защитни антикорозионни покрития, нанесени върху стомани, като слоеве от  $\text{TiO}_2$  дотиран с Nd [6]; двукомпонентни многослойни покрития получени чрез нанасяне на слоеве от един от оксидите върху слоеве от другия оксид  $\text{SiO}_2/\text{CeO}_2$ ,  $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2/\text{SiO}_2$  [6, 7],  $\text{CeO}_2/\text{ZrO}_2$  [8]. В нашия случай като двукомпонентни оксиди се явяват съответно  $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ . На така полученото двуслойно покритие са изследвани техните структури, морфология и дебелини на слоя.

## 2. Експериментални данни

Получени са хромово покритие с нанодиамантени частици върху стомана S235JR с последващо отлагане на алумооксидно покритие по зол-гелна технология (фиг. 1). Изследвани и определени са дебелината на хромовия и алумооксидния слой, фазовия състав, елементен състав и повърхността на покритието. Пробните образци са правоъгълни плочки с размери – 25.0 x 20.0 mm и височина h – 5.0 mm (фиг. 1). В горният край на всеки опитен образец е пробит отвор около 2 mm, явяващ се тоководещ за медната жица, свързваща опитния образец с катода.



Фиг. 1. Опитни образци от стомана S235JR: покритие Cr +ND, непокрит образец от стомана S235JR и покрит хромов образец с алуминиев оксид ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ )

Образците първо се шлайфат, после се обезмасляват, ецват с 20% солна киселина, преди да се окачат на катода и потопят в електролита за хромиране. Предварителната химична обработка е от изключително значение за получаване на плътни равномерни и непрекъснати покрития в противен случай покритията се напукват и се отделят от стоманената матрица. Експериментът е извършен като е използван стандартен електролит за хромиране в съотношение хромен анхидрид : сярна киселина 100:1 [4]. Той е със следния химичен състав:  $\text{CrO}_3$  – 220 g/l;  $\text{H}_2\text{SO}_4$  – 2.2 g/l.

Електрохимичните параметри на процеса са:

– Плътност на тока: 50 A/dm<sup>2</sup>

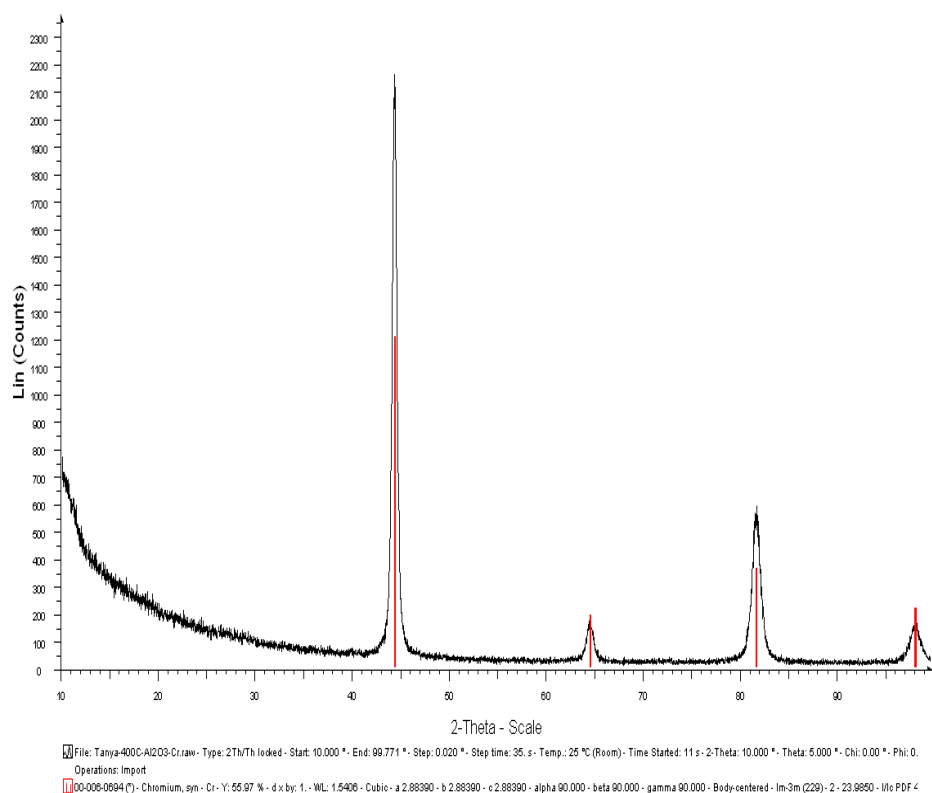
- Времетраене: 45 min
- Температура на електролита: 50°C

Приготвят се два електролита. Първият е описаният по-горе стандартен хромов електролит, а вторият електролит е от нанодиаментни частици, получени чрез детонационен синтез. Той е във вид на водна суспензия с концентрация ND от 10%. Следва активация на суспензията с ND в ултразвукова вана и прибавяне към стандартния електролит за хромиране с крайна концентрация нанодиаменти от 10 g/l. В така полученият електролит се потапят окачените на катода предварително ецвани стоманени образци, където се извършва електроотлагане на метален хром. На фиг. 1 са показани покрития с образец от Cr+ND, непокрит образец от стомана S235JR и образец покрит с хром и върху него е отложен тънък алумооксиден слой по зол-геления способ. Последният слой от алуминиев оксид се получава от алуминиев хлорид ( $AlCl_3 \cdot 6H_2O$ ), който се разтваря в етилов алкохол и 5 ml азотна киселина. Така полученият разтвор се хомогенизира и към него се добавя ацетил ацетон за избистряне на разтвора. След това хромирания образец многократно се потапя (чрез dip coater) в този разтвор, след което се суши и термообработва при температури около 400°C.

### 3. Изследвания, резултати и дискусия

#### 3.1. Рентгеноструктурен анализ

Направени са изследвания с прахов рентгенов дифрактометър Bruker D8 Advance. За определяне на качествения и количествен фазов анализ е използвана програма Bruker DIFFRAC.EVA.

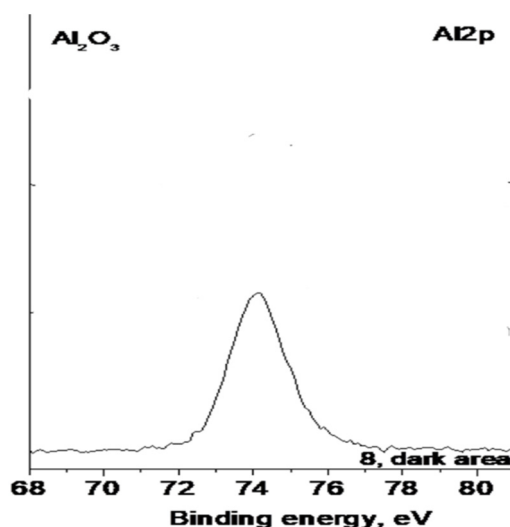


Фиг. 2. Дифрактограма на двуслойно Cr покритие с ND и  $Al_2O_3$ , отложено върху стомана S235

От рентгеноструктурния анализ, показан на фигура 2, е определена само една фаза в покритието и тя е на хрома. Очакваната алумооксидна фаза не е определена, поради тънкия слой, който е с дебелина под 1  $\mu\text{m}$ , т.е. не може да се регистрира спектрален пик чрез рентгеноструктурен анализ.

### 3.2. Фотоелектронна спектроскопия

Използвана е фотоелектронна спектроскопия за доказване на алумооксидната фаза в двуслойното покритие. XPS измерванията са извършени с електронен спектрометър AXIS Supra (Kratos Analytical Ltd.), използвайки монохроматичен  $\text{AlK}\alpha$  рентгенов източник с енергия на фотоните 1486.6 eV и система за неутрализация на зареждането на повърхността. На фигура 3 е показан XPS спектър на тънкото алумооксидно покритие, доказващи участието на алуминиев оксид в повърхностния слой, характеризиращо се с пик при енергия на свързване от 74.6 eV за  $\text{Al2p}$ .

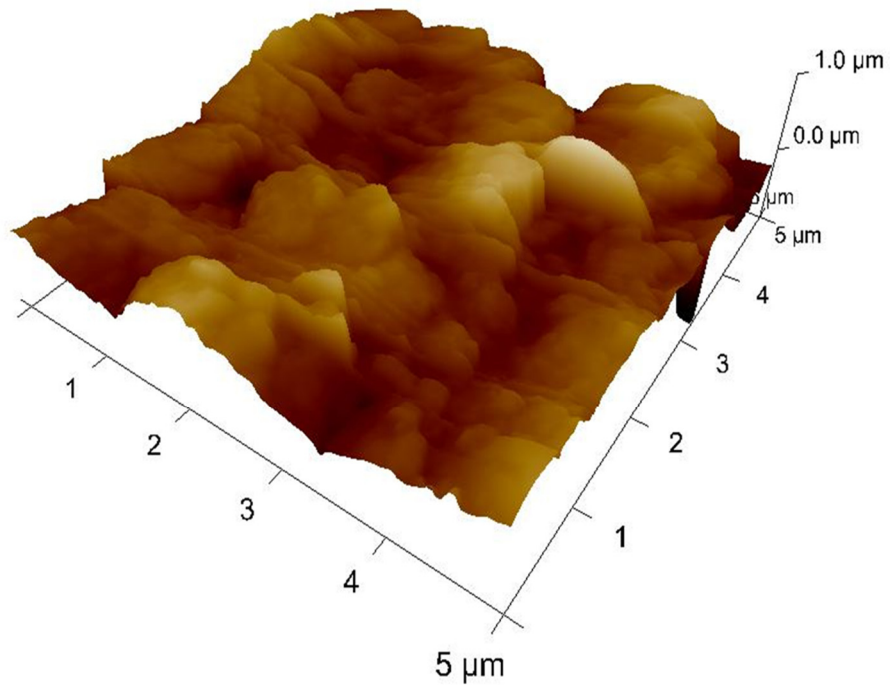


Фиг. 3. XPS спектър на двуслойното покритие, доказващи участието на  $\text{Al}_2\text{O}_3$  в повърхностния слой

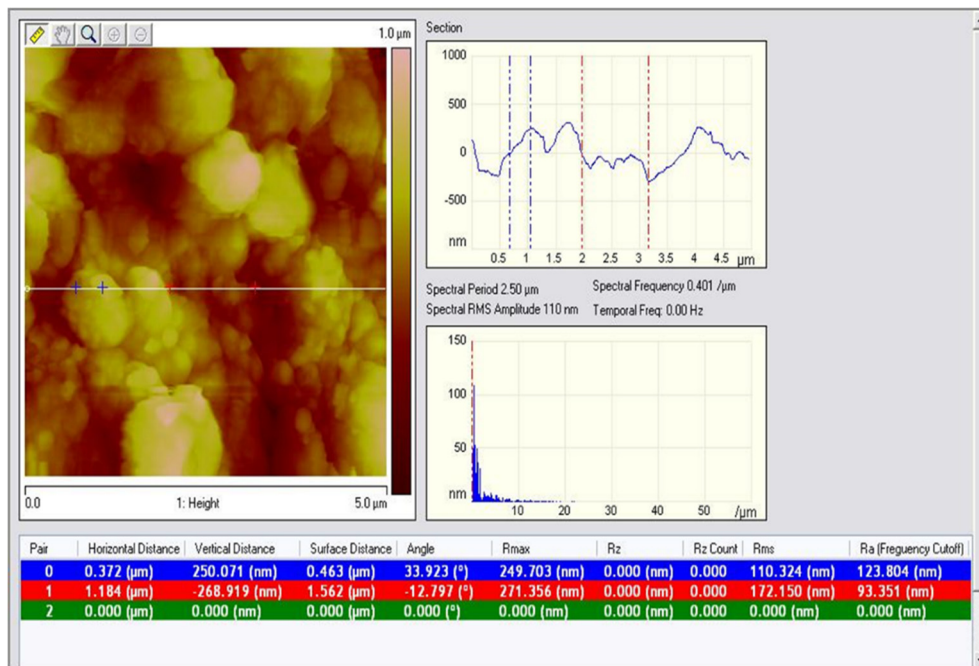
### 3.3. Атомно-силова микроскопия. Морфология на повърхността

Топографията на повърхността е изследвана с помощта на атомно-силова микроскопия. AFM изображенията са извършени на системата NanoScope V (Bruker Inc., Германия), работеща в безконтактен режим на въздух при стайна температура. На фигури 4 и 5 са показани 2D и 3D изображения на повърхността на изследването на двуслойно покритие ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ). Скоростта на сканиране е зададена на 0,5 Hz и е приложен размер на сканиране от 5  $\mu\text{m} \times 5 \mu\text{m}$ , т.е. площ от 25  $\mu\text{m}^2$ . Изображенията са направени в режим с най-висока възможна разделителна способност на AFM, 512 x 512 пиксела във формат JPEG с помощта на софтуера NanoScope.

От AFM изображенията, показани на фиг. 4 и фиг. 5, върху изследваната сканираща повърхност в диапазон от 25  $\mu\text{m}^2$  се наблюдават сферични зърна под 0.5  $\mu\text{m}$  (0.372  $\mu\text{m}$  по хоризонталата и 0.250  $\mu\text{m}$  по вертикалата). Максималната грапавост ( $R_{\text{max}}$ ) на покритието на направеното сечение, представлява сбора по височина и дълбочина спрямо нулата показани на графиката на (фиг. 5), която е 0,520  $\mu\text{m}$  (0.249  $\mu\text{m}$  по хоризонталата и 0.271  $\mu\text{m}$  по вертикалата) Структурата на  $\text{Al}_2\text{O}_3$  е дребнозърнеста, повтаряща предходно нанесения хромов слой с размер на зърната около 0.5  $\mu\text{m}$ .



Фиг. 4. 3D изображения на повърхността на двуслойното покритие



Фиг. 5. Секционна изследване на 2D изображения на повърхността на двуслойното покритие

## 4. Изводи

Получени са електрохимични покрития от хром с ND частици с концентрация 10 g/l в електролита, отложени директно върху стоманена S235JR с последващ втори слой от  $\text{Al}_2\text{O}_3$  отложен по зол-гелен способ.

Установено е, чрез рентгеноструктурен анализ наличието на хром с кубична структура.

Установено е, че хромовите покрития с ND са плътни, непрекъснати, следващи повърхността на стоманената матрицата с дебелини 10-15  $\mu\text{m}$ .

Доказано е чрез XPS анализ наличието на алуминиев оксид върху хромовото покритие отложено върху стоманените образци.

Определена е морфологията на двуслойното покритие, като е доказана дребнозърнеста структура на алумооксидния слой, която е в порядъка н 0,5  $\mu\text{m}$ .

## Благодарности

Това изследване е направено с финансовата подкрепа на ФНИ (научноизследователски проект) № КП-06-Русия/18 от 15.12.2020 и на Проект BG05M2OP001-1.001-0008-C02 „Национален център по мехатроника и чисти технологии“ по Оперативна програма „Наука и образование за интелигентен растеж 2014-2020 г.“, съфинансирана от Европейския фонд за регионално развитие.

## Литература

1. <https://metinvestholding.com/bg/products/steel-grades/s235jr> 22.08.2023
2. Dolmatov V., T. Fujimura, G. Barkat, E. Orlova, M. Veretennikova, Powder Metallurgy and Metal Ceramics, (2003), v. 42, 11-12, 587-591.
3. Isakov V., A. Lyamkin, D. Nikitin, A. Shalimova, A. Solntsev, Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces, (2010), v. 46, 5, 578 – 581.
4. Petkov V., R. Valov, S. Simeonova, M. Kandeва, “Characteristics and properties of chromium coatings with diamond nanoparticles deposited directly on aluminum alloys”, Archives of Foundry Engineering, (2020), v. 20, 4, 115-120.
5. Gidikova N., M. Sulowski, V. Petkov, R. Valov, G. Cempura, “Composite coatings of chromium and nanodiamond particles on steel”, Arch. Metall. Mater, v. 62, 4, (2017), 2421-2424.
6. Stambolova I., Yordanov S, Lakov L., Blaskov V., Vassilev S., Alexandrova M., Jivov B., Kostova I., Simeonova S., Balashev K., Development of new nanosized sol gel coatings on stainless steel with enhanced corrosion resistance, Mater Sci Non equilibrium phase transformations, year IV, t. 5, 2018, 18-20.
7. Yordanov S, Stambolova I., Lakov L., Blaskov V., Vassilev S., Kostova I., Jivov B., Effect of treatment temperature of  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$  and  $\text{ZrO}_2/\text{SiO}_2$  coatings on their corrosion resistance, MTM Mashines Technologies Materials, 5, (2018), 222-224.
8. Stambolova I., O Dimitrov, S Vassilev, St Yordanov, V Blaskov, N Boshkov, M Shipchka, Preparation of newly developed  $\text{CeO}_2/\text{ZrO}_2$  multilayers:Effect of treatment temperature on the structure and corrosion performance of stainless steel, J Alloys Comp., 806, (2019), 1357-1367.