Elektrodepozice multikomponentního povlaku na bázi Co–Cr–Fe–Mn–Ni

Electrodeposition of multicomponent Co–Cr–Fe–Mn–Ni alloy

Ivanová S., Bárta J., Pazderová M.

Výzkumný a zkušební letecký ústav, a.s.

E-mail: ivanova@vzlu.cz

Tato práce je zaměřena na prvotní realizaci depozice multikomponentního povlaku z vodného roztoku. Slitinový povlak o prvkovém složení Co–Cr–Fe–Mn–Ni byl připraven galvanickým procesem. Zvoleným substrátem byla měď. Smyslem práce bylo nanést slitinový povlak s vysokou entropií, který je charakterizován tím, že jednotlivé kovy jsou v něm obsaženy v přibližně shodném atomárním zastoupení. Výužití elektrodepozice v této oblasti není příliš rozšířené. Podmínky procesu pokovování, procentuální zastoupení kovových iontů a soudržnost vrstvy byly následně studovány. Morfologie vyloučených povlaků byla sledována prostřednictvím skenovací elektronové mikroskopie a jejich prvkové složení bylo ověřeno pomocí EDS analýzy. Otěruvzdorné vlastnosti byly zkoumány orientačně před a následně i po otestování odolnosti vůči teplotní zátěži.

This work is focused on the initial realization of a multi-component coating deposition from the aqueous solution. The Coating composed of the elements Co–Cr–Fe–Mn–Ni was prepared by electroplating process. The chosen substrate was copper. The purpose of the work was to apply the high entropy alloy, which is defined as alloy with structure of a solid solution containing five or more elements in an approximately equal atomic ratio. The use of electrodeposition in this area is rare. The conditions of the plating process, the percentage of the metal ions and cohesion of the layers were studied. The morphology of the excluded coatings was monitored by scanning electron microscopy and their elemental composition was verified by the EDS analysis. The wear resistant features were examined approximately before and consequently also after the thermal resistance testing.

ÚVOD

Slitiny s vysokou entropií představují nový typ kovových slitin z hlediska strukturních a mechanických vlastností. Tyto multikomponentní povlaky jsou definovány jako slitiny se strukturou tuhého roztoku obsahující minimálně 5 kovových prvků, které jsou přibližně ve shodném atomárním zastoupení. Atomární poměr jednotlivého slitinového prvku, by se měl vyskytovat v rozmezí 5–35 % [1–3]. Velký aplikační potenciál mají slitiny s vysokou entropií vzhledem k jejich vysoké tvrdosti, odolnosti proti opotřebení, oxidaci a odolnosti vůči měknutí při vysoké teplotě v oblasti vysokoteplotních aplikací. Slitiny s vysokou entropií byly tak odpovědí na konvenční slitiny, které jsou obvykle založeny na jednom nebo dvou majoritních kovových prvcích a jejich mechanické vlastnosti limitují aplikační využití těchto materiálů v průmyslu [1–5]. Technologické postupy pro přípravu slitin s vysokou entropií lze rozdělit na metody z kapalně, pevně nebo plynně fáze a na přípravu elektrochemickou cestou. V průmyslu jsou slitiny s vysokou entropií připravovány především technologií z kapalně fáze, konkrétně z taveniny. Další způsoby, které jsou uplatňovány pro výrobu těchto slitinových povlaků, jsou naprašování a mechanické legování [6–11].

Elektrochemická depozice je pro přípravu těchto speciálních povlaků využívána nejméně. V současnosti se elektrochemické nanášení slitinových povlaků s vysokou entropií provádí zejména z organických nevodných systémů, konkrétně z DMSO (dymetylsulfoxid) nebo ze směsi N,N-DMF (dimetylformamid), které jsou ovšem velmi citlivé na vzdušnou vlhkost. Jedná se především o výzkumné skupiny z Číny, které se zabývají konkrétně elektrochemickou depozicí slitin na bázi Fe–Co–Mn–Ni a pátý, případně další kovy zastoupené ve slitině, jsou již v jednotlivých pracích rozdílné [13–15]. Tato studie vychází z povlaků typu Bi–Co–Fe–Mn–Ni, které byly deponovány z lázně na bázi DMSO [16]. Z důvodu náročnosti technologického provedení bezvodého systému, jeho následného udržení během depozice a především velmi omezené adheze nanesených vrstev k substrátu a špatné soudržnosti samotné vrstvy, byla na pracovišti Výzkumného a zkušební leteckého ústavu zahájena pilotní studie depozice slitin s vysokou entropií z vodného prostředí. Pro elektrodepozici z vodné báze byla vybrána kombinace kovových prvků Co–Cr–Fe–Mn–Ni, která se v oblasti slitin s vysokou entropií řadí mezi nejčastěji zvolenou variantou. Byla provedena studie této problematiky z českých i zahraničních zdrojů, ale bohužel se nepodařilo nalézt publikované výsledky, které by odkazovaly na elektrolytickou depozici slitin s vysokou entropií z vodného prostředí.

EXPERIMENTÁLNÍ POSTUP

Příprava substrátu

Jednotlivé vzorky měděných plíšků o rozměrech $25 \times 50 \times 0,8$ mm byly před depozicí přebroušeny a vyleštěny na ruční metalografické brusce typu 300210 (Wirtz-Buehler GmbH, Německo). Následně byly takto předupravené vzorky opláchnuty v destilované vodě a ultrazvukově čištěny v acetonu po dobu 5 minut. Poté byly vzorky osušeny a zváženy.

Příprava elektrolytu

Objem pokovovací lázně pro depozici byl 50 ml. Koncentrace jednotlivých kovových solí v elektrolytu byla jednotná (0,04 mol/l) a dále byly do roztoku přidány organické přísady, které měly funkci pomocného elektrolytu a antioxidantu.

Tab. 1. Složení galvanické lázně / *The plating bath composition*

Složka	Koncentrace	Objem elektrolytu
$\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	0,04 mol/l	50 ml
$\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	0,04 mol/l	
$\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	0,04 mol/l	
$\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	0,04 mol/l	
$\text{CrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	0,04 mol/l	

Pracovní podmínky elektrodepozice

Při elektrodepozici slitinového povlaku Co–Cr–Fe–Mn–Ni, byl jako zdroj použit potenciostat VoltaLab PGZ 100 řízený programem VoltaMaster 4 (Radiometer Analytical SAS, Francie). Z obrázků číslo 1 a 2 je zřejmé rozvržení aparatury při elektrodepozici. Bylo použito tří-elektrodové uspořádání s referenční elektrodou Ag/AgCl

(nas. KCl; $E = +199$ mV při 25°C). Substrát byl zapojen jako záporná elektroda (katoda) do obvodu se zdrojem stejnosměrného proudu. Jako pomocná elektroda (anoda) byla použita platinová síťka. Experimenty probíhaly v galvanostatickém režimu. Čas elektrodepozice byl nastaven na 10 minut. Měření probíhalo za laboratorní teploty, při proudové hustotě 9 A dm^{-2} a pH lázně se pohybovalo v kyselé oblasti. Po skončení elektrodepozice byl vzorek opláchnut acetonem, vysušen horkým vzduchem a zvážen (Obr. 3).

VÝSLEDKY

Získané vrstvy vykazovaly charakter matného, hladkého kompaktního povrchu černého zbarvení. Otěruvzdorné vlastnosti byly orientačně testovány vícečetným otěrem v jednom směru. Orientační test na otěruvzdorné vlastnosti byl proveden prstem přes filtrační papír. Vzorek byl pomocí oboustranné lepicí pásky zafixován pevně k podložce a pomocí prstu přes přiložený filtrační papír byl zahájen vícečetný ($5\times$) otěr v jednom směru. Tento test byl proveden na centrální ploše vzorku. Na filtračním papíru nebyly zaznamenány žádné částice či barevné stopy a taktéž nebylo zaznamenáno narušení povlaku v testovací oblasti vzorku. Hmotnostní přírůstek vzorku po nanesení povlaku, byl v rozmezí 19–20 mg.

SEM analýza

Morfologie povrchu povlaku byla zkoumána pomocí elektronové rastrovací mikroskopie (SEM). Na obrázku 4 je znázorněna struktura povlaku při dvou různých zvětšení. Ze SEM analýzy je patrné, že povlak je nejednotný a hrubý. Nehomogenity zde představují především útvary, které se vyskytují ve shlucích různé velikosti a mají vyšší výškový profil než okolí. Na větším zvětšení je znázorněn detail porézní struktury těchto útvarů. Vady ve formě prasklin či jiného porušení vrstvy nebyly zaznamenány.

Obr. 1. Celkový pohled na aparaturu
Fig. 1. Overall view of the electrolysis apparatus

Obr. 2. Detail tří-elektrodového uspořádání
Fig. 2. Detail of three electrode arrangement

Obr. 3. Deponovaný kovový povlak
Fig. 3. Deposited metal coating

EDS analýza

Procentuální zastoupení jednotlivých kovových prvků bylo zjištěno pomocí EDS analýzy. V analyzovaném povlaku byly detekovány všechny kovy, které byly obsaženy v elektrolytu. Nicméně procentuální zastoupení jednotlivých kovů nebylo příliš homogenní, což je patrné z obrázku 5. Z vybraných kovů byl nejméně zastoupen chrom, jehož 2,1% množství je u slitin s vysokou entropií nedostačující. Ostatní kovové prvky byly zastoupeny v rozmezí 6,5–33 %. Byly zpracovány i prvkové mapy pro jednotlivé kovy deponovaného povlaku, které znázorňují plošné rozložení prvků v dané analyzované oblasti a výsledky jsou uvedeny na obráz-

Obr. 5. Spektrum prvkového složení deponovaného povlaku
Fig. 5. EDS spectrum and elemental analysis of coating

a)

b)

Obr. 4. Struktura povrchu slitiny Co–Cr–Fe–Mn–Ni při různém zvětšení
Fig. 4. The surface structure of the Co–Cr–Fe–Mn–Ni alloy at various magnifications

a) Co

b) Cr

ku 6. Z barevných map je zřejmé, že rozložení jednotlivých kovů není rovnoměrné. Tato skutečnost je patrná především u chromu a niklu, kde jsou lokálně viditelná hluchá místa.

Termické žíhání slitinových povlaků

Termické žíhání slitinového povlaku probíhalo v peci po dobu 3,5 hodiny při teplotě 450 °C. Po ukončení výpalu byly vzorky ponechány volně do vychladnutí, poté byly opětovně zváženy a byla provedena orientační zkouška na ořez vrstvy pomocí filtračního papíru. Otěruvzdorné vlastnosti nebyly teplotním zatížením pozmeněny a nárůst hmotnosti vzorku způsobený vznikem oxidické vrstvy byl minimální.

d) Mn

c) Fe

e) Ni

Obr. 6. Prvkové mapy jednotlivých kovů ve slitině Co–Cr–Fe–Mn–Ni

Fig. 6. Elemental map images of individual metals in Co–Cr–Fe–Mn–Ni alloy

DISKUZE

Na základě výsledků získaných z analýz, lze konstatovat, že se podařilo nanést multikomponentní povlak na bázi Co–Cr–Fe–Mn–Ni. Deponovaný povlak vykazoval kovový vzhled černého zbarvení, které ovšem nebylo zcela homogenní. Snímky získané z elektronového mikroskopu poukázaly na nehomogenní charakter struktury vrstvy ve formě porézních útvarů nejednotných rozměrů. Z vyhodnocení EDS analýzy byly v povlaku detekovány všechny kovové prvky, které byly zastoupeny v galvanické lázni. Zastoupení kovů v povlaku nesplňovalo podmínku definice SVE, protože množství deponovaného chromu bylo nízké. Jelikož SEM analýza odhalila nekompaktnost struktury povlaku, je možné, že při analýze prvkového složení jiného místa by bylo požadované množství procentuálního zastoupení chromu detekováno. Zbylé prvky byly zastoupeny v rozmezí 6,5–31 %.

Při testování vzorku na teplotní zatížení, nedošlo k porušení deponovaného povlaku. Nebyly zpozorovány žádné defekty v podobě vydutí či přímo lokálního odlupování vrstvy. Na části substrátu, který nebyl vystaven elektrolytické depozici, vznikla nekompaktní oxidická vrstva, která se odlupovala ve větších kusech. Jelikož tato oxidická vrstva byla přítomna pouze na samotném materiálu substrátu, nedošlo k znehodnocení deponované vrstvy. Vznik oxidické vrstvy se na změně hmotnosti vzorku projevil pouze nepatrně.

ZÁVĚR

Záměrem této studie bylo otestovat, zda je možná realizace elektrodepozice slitin s vysokou entropií. Pro tento účel byl zvolen slitinový povlak na bázi Co–Cr–Fe–Mn–Ni. Na základě výsledků analýz, lze konstatovat, že deponovaný povlak obsahoval všechny kovy, které byly zastoupeny v pokovovací lázni. Jelikož procentuální zastoupení chromu bylo nižší, než je minimální množství, které udává definice pro slitiny s vysokou entropií, lze konstatovat, že za použitých pracov-

ních podmínek se nepodařilo získat slitinu s vysokou entropií. Přestože obdržené povlaky slitiny Co–Cr–Fe–Mn–Ni nesplňovaly zastoupení všech 5 kovů v definovaném procentuálním zastoupení, podařilo se deponovat povlaky, které jsou soudržné, odolné vůči teplotní zátěži a z hlediska použité technologie jsou ojedinělé. Do budoucna je potřebné najít a následně optimalizovat technologický proces elektrolytické depozice pro získání slitin s vysokou entropií, jelikož vliv elektrolyzy na vlastnosti deponované slitiny je výrazný. Tato práce poukázala na skutečnost, že aplikace technologie elektrochemické depozice na vznik slitin s vysokou entropií při nastavení vhodných depozičních podmínek, by mohla být reálna.

Poděkování

Tato práce vznikla za finanční podpory v rámci dlouhodobého rozvoje výzkumné organizace.

LITERATURA

1. Yeh et al., *Advanced Engineering Materials* **2004**, 6 (5), 299–303.
2. Tung C.C. et al., *Materials Letters* **2007**, 61, 1–5.
3. Ranganathan S., *Curr. Sci.* **2003**, 85, 1404–1406.
4. Tong C.J. et al., *Metall. Mater. Trans. A* **2005**, 36, 1263–71.
5. Tong C.J. et al., *Metall. Mater. Trans. A* **2005**, 36, 881–93.
6. Chen Y.Y. et al., *Corros. Sci.* **2005**, 47, 2257–2279.
7. Zhang Y. et al., *Metall. Mater. Trans. A* **2012**, 43, 2625–2630.
8. Varalakshmi S. et al., *Metall. Mater. Trans. A* **2010**, 41, 2703–2709.
9. Chang S.Y. et al., *Surf. Coat. Technol.* **2010**, 204, 3307–3314.
10. Lin M.I. et al., *Thin Solid Films* **2010**, 518, 2732–2737.
11. Zhang Y. et al., *Prog. Mater. Sci.* **2014**, 61, 1–93.
12. Li H. et al., *J. Alloy. Compd.* **2014**, 598, 161–165.
13. Yao C.Z. et al., *Electrochim. Acta* **2008**, 53, 8359–8365.
14. Yao C.Z. et al., *Chem. Res. Chinese Universities* **2010**, 26, 640–644.
15. Yao C. et al., *J. Rare Earth.* **2011**, 29, 133–137.
16. Jeníček V. et al., *Koroze a ochrana materiálů* **2016**, 60 (1), 6–12.