Elektrodepozice slitinových povlaků s vysokou entropií z vodného elektrolytu

Electrodeposition of high entropy alloy coating from water bath

Bárta J., Ivanová S., Pazderová M.

Výzkumný a zkušební letecký ústav, a.s.

E-mail: jiri.barta@vzlu.cz

Slitiny s vysokou entropií (HEA) budí již několik let pozornost díky jejich předpokládané odolnosti vůči poškrábání, korozi a teplotě a také zajímavým magnetickým vlastnostem. Obvykle se připravují obloukovým tavením nejméně pěti čistých prvků. Článek se zabývá elektrodepozicí slitiny z pěti prvků z vodné lázně. Tento způsob přípravy nebyl dosud popsán. Povlak HEA složený z Fe, Co, Ni, Mn a Mo nebo Zn byl úspěšně elektrolyticky nanesen na ocelový, měděný a další kovové substráty. Substráty byly před depozicí broušeny a ultrazvukově čištěny v acetonu. Získané tenké vrstvy byly zdokumentovány optickou mikroskopií a SEM technikami. Přesné složení vrstev bylo určeno analýzou EDS a XRF. Scratch testy a zrychlené korozní testy byly provedeny za účelem posouzení jejich odolnosti. Elektrochemické vlastnosti byly stanoveny měřením polarizačních křivek.

High entropy alloys (HEAs) have been in focus of scientist for past few years owing to their predicted scratch, corrosion and temperature resistance and also to interesting magnetic properties. They are usually prepared by arc melting of at least 5 pure elements. This article deals with electrodeposition of such five-element alloy from water bath, which have not been yet reported. The HEA coating consisting of Fe, Co, Ni, Mn and Mo or Zn was successfully electrodeposited on steel, copper and other metallic substrates. Substrates were polished and treated by sonication in acetone prior to electrodeposition. Obtained thin layers were documented by optical microscopy and SEM techniques. Their exact composition was determined by EDS and XRF analysis. Scratch and accelerated corrosion tests were performed to assess their resistance properties. Electrochemical properties were determined by measurements of polarization curves.

ÚVOD

Slitiny s vysokou entropií (HEA) jsou definovány jako slitiny se strukturou tuhého roztoku skládající se z nejméně pěti různých prvků nejlépe v ekvymolárním poměru [1]. Vznik a stabilizace takto komplexního tuhého roztoku vyplývá z rovnice pro Gibbsovu energii (a), jejíž minimalizace vede k termodynamické rovnováze:

$$G = H - TS$$

kde G [J] je Gibbsova energie, H [J] je entalpie, T [K] je termodynamická teplota a S [J.K⁻¹] je entropie. Velká hodnota entropie hraje zásadní roli při minimalizaci energie ve složitých neuspořádaných systémech. V současnosti jsou HEA široce studovány, výzkum je zaměřen především na vlastnosti slitin a jejich úpravu. Byly provedeny pokusy týkající se pravděpodobnosti tvorby HEA založené na různých atomových poloměrech a výpočtu celkové entropie a předpovědi pole stability ve fázových diagramech. [2, 3] K nejslibnějším vlastnostem dosud

popsaných HEA patří ty mechanické, které lze udržet až do 1500 °C. Mez kluzu dosahuje 3000 MPa a tvrdost dle Vickerse 900. [4, 5, 6] Únavové namáhání zvládá lépe než ocel nebo slitiny titanu [7], stejně dobře je na tom s odolností proti opotřebení, i vůči ocelím s porovnatelnou tvrdostí [8]. Antikorozi ochrana převyšuje ocel 304 [9, 10]. HEA se obvykle připravují z roztavených kovů v kapalně fázi [10, 11]. Příprava v pevné fázi je možná mechanickým legováním čistých prášků nebo za využití poloslitin s následným zhutněním [12]. Elektrochemické depozici HEA se věnuje velmi málo studií [13, 14, 15]. Elektrochemický způsob přípravy HEA by měl vyústit v technologii s vysokým aplikačním potenciálem a snadno proveditelnou modifikací. Literární řešerše výše uvedených článků vedla k několika řešením elektrochemické depozice HEA. Prvním popsáním způsobem bylo povlakování z dimethylsulfoxidové (DMSO) lázně, která obsahovala Fe, Co, Ni, Mn a zejména Bi, který nelze z vodné lázně deponovat. V případě vodné lázně, druhém způsobu elektrodepozice, byl Bi vyměněn za Zn, nebo Mo.

METODY

Elektrodepozice byla provedena v roztoku DMSO, který byl vakuově destilován s BaO pro odstranění vody a uchováván nad molekulovým sítem. Jako pomocný elektrolyt byl použit LiClO_4 . Kovy byly použity ve formě chloridů ($\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) nebo síranů ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $\text{CoSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) pouze Bi jako dusičnan ($\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) a Mo jako molybdenan ($\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), sušeny v peci s připojenou vakuovou pumpou a skladovány ve vakuovém exsíkátoru. Zbytek vody v DMSO lázni byl stanoven metodou Karla Fischera. U vodné lázně byly soli kovů používány tak, jak byly dodány, tedy v krystalické formě. Jako substráty byly použity slitiny na bázi mědi (EN CW024A-R220, EN1652), hliníku (Q-panel, typ AR, slitina 2024T3) a oceli (Q-panel, typ S, CRS SAE 1008/1010) ve formě plechů upravených na rozměr 2×5 cm. Substráty byly broušeny a leštěny brusným papírem různých hrubostí a odmaštěny acetonem v ultrazvukové lázni. Elektrodepozice byla prováděna se substrátem jako katodou, Schöniger Pt elektrodou jako anodou a nasycenou referentní elektrodou Ag/AgCl na potenciostatu VoltaLab PGZ řízeném systémem VoltaMaster 4 (Radiometer Analytica SAS, Francie). Elektrodepozice obvykle probíhala 30 minut při proudové hustotě $1,5 \text{ A dm}^{-2}$. V DMSO lázni se depozice prováděla v inertní atmosféře dusíku (4,6 N). U vodné lázně byly použity standardní laboratorní podmínky – 25°C , $p = 101325 \text{ Pa}$. Po depozici byl substrát s povlakem vyjmut z lázně, omyt acetonem nebo vodou a vysušen proudem horkého vzduchu. Složení povlaku bylo stanoveno energiově disperzní spektroskopií (EDS), která byla aplikována při studiu povrchu pomocí skenovacího elektronového mikroskopu (SEM) VEGA3 (Tescan, Česká republika). Údaje o složení vzorků, které nebyly studovány SEM, byly změřeny ručním spektrometrem XRF Delta Professional (BAS Rudice, Česká republika). Tloušťka nanášených povlaků byla stanovena tloušťkoměrem Surfex Pro X (Phynix,

Německo), SEM a Delta XRF. Potenciodynamická měření stejně jako elektrodepozice byla provedena ve standardním tříelektrodovém uspořádání. Vzorky byly zapojeny jako pracovní elektroda, jako anoda byla použita Schöniger Pt síťka a elektroda Ag/AgCl ($E_{\text{Ag/AgCl}}$ (nasycený KCl) = 199 mV oproti SHE při 25°C) posloužila jako referentní elektroda. Elektrody byly připojeny k potenciostatu VoltaLab PGZ 100 řízeného programem VoltaMaster 4 (Radiometer Analytical SAS, Francie). Jako elektrolyt byl použit 3,5% roztok chloridu sodného. Nejprve byl ustaven potenciál otevřeného obvodu (OCP) po dobu 600 s. Po té byl každý vzorek polarizován v rozmezí od -250 do $+250 \text{ mV}$ vzhledem k E_{corr} s rychlostí skenování 1 a $0,5 \text{ mV s}^{-1}$. Všechna měření byla prováděna za laboratorní teploty.

VÝSLEDKY A DISKUZE

Povlakování z DMSO lázně

Depozice byla provedena v roztoku chloridových solí v suchém DMSO, jelikož soli Bi vytvářejí hydroxidové sraženiny při kontaktu s vodou. Povlaky byly nanášeny jako homogenní černá vrstva na exponované části katody (Obr. 1). Nebyly kompaktní, a proto je bylo nutné analyzovat jako seškrábaný prášek. Nekompaktnost je částečně způsobena charakterem povlaku – skládá se z mikročástic, především vadí jejich různorodost tvarů a velikostí. Právě tyto parametry ovlivňují složení vrstvy. Při hledání cesty k lepší přilnavosti povlaků k substrátům bylo testováno několik typů leptání a aktivace – kyselé a zásadité předúpravové lázně, broušení, a mytí v ultrazvukové lázni nebo organických rozpouštědel. Nejlepší přilnavosti bylo dosaženo ponořením substrátu do 5% HNO_3 (Cu substrát) po dobu 1 minuty, nebo 5% HCl na 20 vteřin (ocelový substrát) po broušení a omytím nanášeného povlaku jemným acetonovým ostříkem. Pomalé sušení proudem horkého vzduchu vede k poměrně silné porézní vrstvě HEA. Chemické složení připravených povlaků je uvedeno v Tabulce 1. Očekávané

Tab. 1. Složení lázní, HEA povlaků a jejich hmotnost / Galvanic baths and HEA coatings composition and their mass

vzorek (H_2O)/prvek	Složení vrstvy (% at.)						m (mg)	Koncentrace solí v lázni (mol dm^{-3})					
	Fe	Co	Ni	Mn	Mo	Zn		Fe	Co	Ni	Mn	Mo	Zn
Cu 58	13,2	44,2	13,6	1	23,6	–	4,6	0,002	0,004	0,02	0,02	0,002	–
Cu 60	8,1	33,9	27,4	2,5	23,5	–	6,2	0,002	0,004	0,03	0,03	0,002	–
Cu 61	7,5	30,1	31,6	2,3	21,3	–	6,7	0,002	0,004	0,03	0,03	0,002	–
Cu 62	3,5	16	14,9	0,3	–	1,8	0,6	0,002	0,004	0,03	0,03	–	0,001
Cu 68	7,4	15,4	8,1	0,3	–	20,3	2,6	0,002	0,004	0,03	0,03	–	0,001
Fe 79	18,1	28,3	8,6	1,1	43,9	–	7,8	0,002	0,004	0,02	0,02	0,004	–
z DMSO	Fe	Co	Ni	Mn	Bi	–	m (mg)	Fe	Co	Ni	Mn	Bi	–
Fe °1	26,0	29,1	13,5	29,3	2,1	–	8,9	0,01	0,01	0,2	0,01	0,01	–

procentuální zastoupení v povlaku bylo 20 %. Poměr ekvimolární kompozice nebyl splněn, zejména v případě Bi (Tab. 1), i přes pokusy o zvýšení koncentrace v pokovovací lázni, které byly testovány souběžně s variací potenciálu během experimentu. Získané povlaky měly jehlovou nebo lamelární strukturu s typickou velikostí částic 30 μm (Obr. 2). Bílé objekty na obrázku odpovídají krystalickým částicím soli obsažených v lázni, které se objevily po nedostatečném opláchnutí povlaku. Dostatečné omytí povlaku vedlo k opadu vrstvy ze substrátu a následné ztrátě produktu. Vzhledem k nemožnosti plnění ochranné funkce povlaku kvůli jeho nesoudržnosti byly ve světle výše uvedených výsledků další experimenty s lázni založenou na DMSO ukončeny a výzkum se plně zaměřil na depozice z vodné lázně.

Obr. 1. HEA povlak BiFeCoNiMn deponovaný z DMSO na železný plech

Fig. 1. HEA coating BiFeCoNiMn deposited from DMSO on iron sheet

Obr. 3. HEA povlak MoFeCoNiMn nanesený z H_2O na měděný plech

Fig. 3. HEA coating MoFeCoNiMn deposited from H_2O on copper sheet

Obr. 2. Fe 01 SEM snímek HEA BiFeCoNiMn povlaku

Fig. 2. Fe 01 SEM image of HEA BiFeCoNiMn coating

Obr. 4. Snímek SEM Cu 61 povlaku HEA MoFeCoNiMn

Fig. 4. Cu 61 SEM image of HEA MoFeCoNiMn coating

opadávání povlaků a žádná zvláštní péče pro tyto kroky nemusela být aplikována na rozdíl od povlaků nanesených z DMSO lázně. Pro rozpuštění povlaku pro provedení analýzy kapalných vzorků byly potřebné silné koncentrované minerální kyseliny (HCl, H₂SO₄, HNO₃). Chemické složení povlaků z HEA je uvedeno společně s koncentracemi solí kovů v lázních v Tab. 1. Všechny připravené vzorky byly v souladu s definicí HEA ve smyslu složení z pěti různých prvků, ale předmětem dalšího výzkumu stále zůstává jejich ekvimolární zastoupení. Pro dosažení tohoto ideálního stavu budou prováděny

Obr. 5. Snímek SEM povlaku z HEA s viditelnými prasklinkami

Fig. 5. SEM image of HEA coating with cracks

Obr. 6. Snímek SEM Fe 79 povlaku HEA MoFeCoNiMn
Fig. 6. SEM image of Fe 79 HEA MoFeCoNiMn coating

další experimenty s variací koncentrace solí koupele a proudové hustoty. Na rozdíl od porézních povlaků z DMSO – měkký na dotek a snadno poškrábaný, povlaky z HEA deponované z vodné lázně měly kompaktní strukturu s obvykle matným kovovým povrchem. V případě povlaků s Mo povrch vykazoval vyšší odrazivost (Obr. 3). Tloušťka povlaku, která nebyla měřitelná pro povlaky z DMSO (pórovitost vedla k zaboření sondy do různých hloubek, což vedlo k nesmyslným nebo příliš rozptýleným výsledkům) se pohybovala okolo 2 μm u HEA deponovaných z vodné lázně a nevykazovala žádný detekovatelný skokový přechod. Z hmotnosti povlaků získaných během experimentů lze usuzovat, že depozice za stejných podmínek probíhá lépe na oceli (např. Obr. 6) a mědi než na hliníkových substrátech, zároveň je jasné, že depozice bez broušení vůbec neprobíhá v případě hliníku (na rozdíl od oceli nebo mědi), na který byla použita pouze hydroxidová mycí lázeň, potažmo anodická aktivace. Pravděpodobně kvůli přítomnosti vrstvy oxidu, která se rychle vytváří i v laboratorním prostředí.

Analýza výsledků z měření polarizačních křivek (Obr. 7, Tab. 2) prokázala, že povlaky jsou odolnější vůči korozi, a to až dvojnásobně, zejména při srovnání s podkladovým materiálem ($E_{\text{corr}} = -619$ pro povlak vs. -222 mV pro nepovlakovanou měď), což potvrdila

Tab. 2. Parametry polarizačních křivek / Polarization curves parameters

	E_{corr} (mV/Ag/AgCl)	j_{corr} (mA cm ⁻²)
Cu_51 nepovlak.	-222,8	0,0259
Cu_78 1 mV s ⁻¹	-619,6	0,0135
Cu_78 0,5 mV s ⁻¹	-537,6	0,0127

Obr. 7. Polarizační křivky povlakovaného vzorku Cu 78 a Cu 51 bez povlaku i s fitováním Tafelových oblastí

Fig. 7. Polarization curves of coated sample Cu 78 and Cu 51 without any coating including fitting of Tafel regions

i zkouška v solné komoře, kde povlak odolal silně korozivnímu prostředí, kromě hran, kde typicky u plochých vzorků dochází k horšímu nanesení povlaku (Obr. 8). U scratch testu se potvrdila dobrá přilnavost povlaku k substrátu, jelikož nedošlo k žádnému odloupávání v okolí vrypů (Obr. 9).

Obr. 8. Vzorek Cu 50 po 200 hodinách v 5% NaCl
Fig. 8. Sample Cu 50 after 200 hours in 5% NaCl

Obr. 9. Vzorek Cu 53 po scratch testu
Fig. 9. Sample Cu 53 after scratch test

ZÁVĚR

Ve formě povlaku byly úspěšně elektrolyticky nanášeny různé typy materiálů složených z Fe, Co, Ni, Mn a Zn, nebo Mo. Z DMSO lázně nevzešly žádné pozitivní výsledky, neboť povlak vykazoval velmi nízkou adhezi a kompaktnost. Ukázalo se, že HEA se dobře deponují na měděných a ocelových substrátech z vodné lázně a snímky SEM potvrdily kompaktnost takto získaných povlaků. Z analýzy polarizačních křivek byly získány parametry koroze, které prokazují vyšší odolnost povlakovaných substrátů vůči korozi než nepovlakovaných substrátů. Povlaky vykazují dobrou odolnost vůči poškrábání. Z výsledků můžeme konstatovat, že připravené povlaky mají velký potenciál stát se snadno modifikovatelným ochranným materiálem.

Poděkování

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

LITERATURA

1. Zhang Y. et al., *Progress in Materials Science* **2014**, 61, 1-93.
2. Zhou Y. J. et al., *Applied Physics Letters* **2007**, 90, 181904.
3. Wang X. F. et al., *Intermetallics* **2007**, 15, 357-362.
4. Yang X., Zhang Y., *Materials Chemistry and Physics* **2012**, 132, 233-238.
5. Guo S. et al., *Intermetallics* **2013**, 41, 96-103.
6. Tsai C. W. et al., *Journal of Alloys and Compounds* **2010**, 490, 160-165.
7. Hemphill M. A. et al., *Acta Materialia* **2012**, 60, 5723-5734.
8. Chuang M. H. et al., *Acta Materialia* **2011**, 59, 6308-6317.
9. Lee C. P. et al., *Journal of The. Electrochemical. Society* **2007**, 154, C424-C430.
10. Chen Y. Y. et al., *Corrosion Science* **2005**, 47, 2257-2279.
11. Zhang Y., Ma S.G., Qiao J.W., *Metall. Mater. Trans. A* **2012**, 43, 2625-2630.
12. Varalakshmi S., Kamaraj M., Murty B. S., *Metallurgical and. Materials Transactions A* **2010**, 41A, 2703-2709.
13. Li H. et al., *Journal of Alloys and Compounds* **2014**, 598, 161-165.
14. Yao C. Z. et al., *Electrochimica Acta* **2008**, 53, 8359-8365.
15. Yao C. Z. et al., *Chemical Research in Chinese Universities* **2010**, 26, 640-644.