

## Többkomponensű ötvözetű vékonyrétegek elektrokémiai leválasztása és mikroszerkezetének jellemzése

### Electrochemical deposition and microstructural characterization of multi components alloy thin films

MISKOLCZINÉ PÁLFI Nikolett<sup>1</sup>, Dr. FAZAKAS Éva<sup>2</sup>

<sup>1,2</sup> Budapesti Műszaki és Gazdaságtudományi Egyetem, Anyagtudomány és Technológia Tanszék, H-1111 Budapest, Bertalan Lajos utca 7., tel.: <sup>1</sup>+36 20/404-6767, <sup>2</sup>+36 1/463-2874

Honlap: <sup>1,2</sup> <http://www.att.bme.hu>

E-mail: [nikipalfi18@gmail.com](mailto:nikipalfi18@gmail.com)<sup>1</sup>; [efazakas@eik.bme.hu](mailto:efazakas@eik.bme.hu)<sup>2</sup>

#### Kivonat

*Kutatásunk során AlCoCrFeNi és CoCrFeMnNi többkomponensű ötvözet alapú vékonyrétegeket állítottunk elő elektrokémiai leválasztással, nemvizes elektrolit oldatból vörösréz hordozó felületre. A kialakult bevonatok mikroszerkezetét, kémiai összetételét SEM-EDX-szel, Vickers mikrokeménységét és korróziós tulajdonságait vizsgáltuk. Elméleti számolásokat végeztünk termodinamikai paraméterekre a tervezett és a leválasztás után képződött ötvözetekre. Az eredmények azt igazolják, hogy sikerült többkomponensű ötvözet bevonatokat előállítani, a rétegek minősége változik a leválasztási paraméterek függvényében, keménysége és korróziós tulajdonságai jobbakként, mint a hordozó réz felületé.*

**Kulcsszavak:** többkomponensű ötvözetek, HEA, vékonyréteg, elektrokémiai leválasztás

#### Abstract

*In this research new AlCoCrFeNi and CoCrFeMnNi multicomponent alloy thin films were prepared by electrochemical deposition methods from non-aqueous electrolyte solution on copper substrate. The microstructure, chemical composition by SEM-EDX, Vickers microhardness and corrosion properties of the formed films were investigated. Theoretical calculations were performed for thermodynamic parameters for the designed and obtained alloys. The results prove that multicomponent alloy coatings can be prepared, the quality of the layers varies as a function of the deposition parameters (time, potential), and their hardness and corrosion properties are better than those of the copper substrate.*

## 1. BEVEZETÉS

2005 óta vannak kutatási eredmények a HEA-ötvözetek vékonyrétegformában (High Entropy Films, HEF) történő előállításáról, melyeket jelenleg széles körben vizsgálnak. Nagyon ígéretesek kiemelkedő mechanikai tulajdonságaik és korrózióállóságuk miatt, ezért kemény és kopásálló bevonatok formájában alkalmazhatók [1], [2]. A HEA-bevonatokat leginkább fizikai bevonat előállítási technológiákkal (magnetrónos porlasztás, lézeres és plazma bevonatolás, valamint különböző termikus szórás eljárások) állították elő, és ezidáig csak néhány szakirodalom számolt be elektrokémiai úton történő leválasztásokról [2]-[7].

## 2. A KÍSÉRLETEK LEBONYOLÍTÁSA

A kutatásunk fő célja az volt, hogy AlCoCrFeNi és CoCrFeMnNi többkomponensű ötvözet alapú vékonyrétegeket állítsunk elő elektrokémiai leválasztással. A bevonatokat vörösréz hordozóanyagok felületére vittük fel nemvizes, DMF-CH<sub>3</sub>CN (4:1 térfogatarányú) szerves elektrolit rendszerben, ami szárítószekrényben szárított fémsókat tartalmazott az 1. táblázatban található koncentrációban. A LiClO<sub>4</sub> fémsó a vezetőképesség javítása miatt került az oldatba.

## Összefoglaló az elektrolit oldatban lévő fém sók koncentrációjáról

1. táblázat

	AlCl <sub>3</sub>	CoCl <sub>2</sub>	CrCl <sub>3</sub>	FeCl <sub>3</sub>	MnCl <sub>2</sub>	NiCl <sub>2</sub>	LiClO <sub>4</sub>
AlCoCrFeNi [mol/L]	0,013	0,01	0,01	0,01	-	0,01	0,1
CoCrFeMnNi [mol/L]	-	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,1

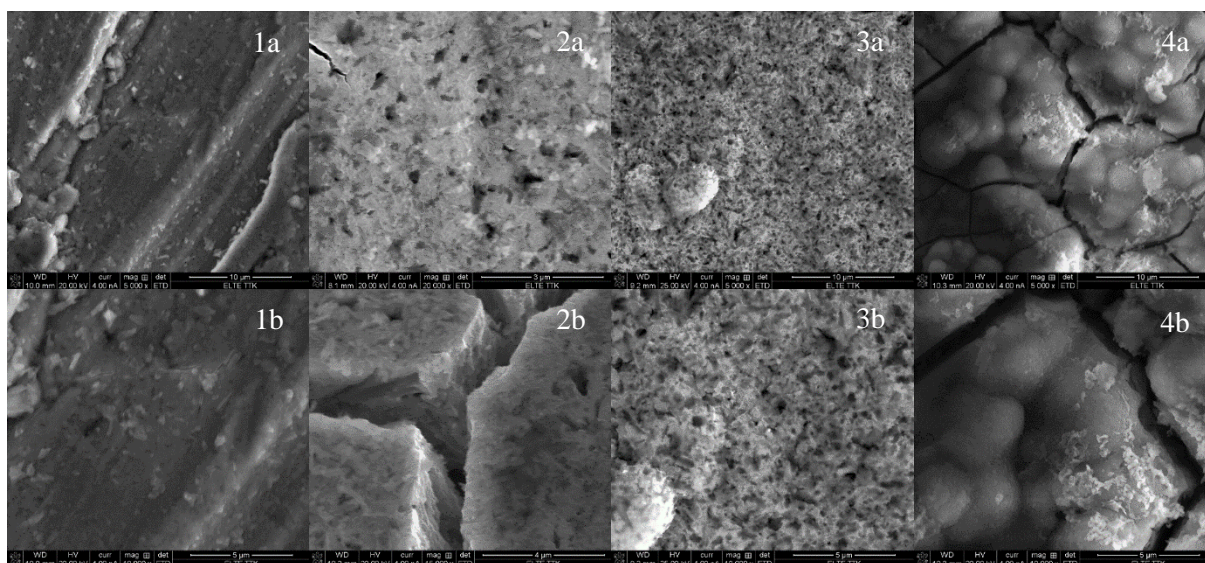
A hordozóanyagok felületét az elektrolit oldatba merítés előtt előkészítettük. Csiszolópapírokkal (P320, P600) eltávolítottuk a felületi oxidréteget, hogy fémes, tapadóképes felületet kaphassunk. A felületek zsírtalanítását 60°C hőmérsékletre felmelegített 20 g/L koncentrációjú NaOH oldatban, míg a maradék lúg eltávolítását szobahőmérsékletű 5%-os HCl oldatban végeztük, 5-5 percig.

A leválasztást kételektrodás cellában Voltcraft DPPS-16-30 típusú programozható labortápegységgel végeztük, ahol az ellenelektrod 316L ausztenites korrózióálló acéllemez volt. Az elvégzett kísérletek közül három AlCoCrFeNi ötvözet alapú bevonat volt 30 min, 60 min és 120 min leválasztási idővel, és egy kísérletet CoCrFeMnNi ötvözet alapú bevonat 120 min leválasztási idővel, amelyek rendre az **1**, **2**, **3** és **4** jelölést kapták. A cikkben a továbbiakban az egyes kísérletekre így hivatkozunk. Az elektrolit oldatot IKA RCT Basic típusú fűthető mágneses keverőn, az oldatba helyezett teflon bevonatú mágneses keverőbot segítségével 50 1/min (**1**, **3**, **4**) és 80 1/min (**2**) fordulatszámot kevertünk. Mindegyik kísérletnél -2,5 V leválasztási feszültséget állítottunk be.

### 3. MÉRÉSEK ÉS EREDMÉNYEK

#### 3.1 Szerkezeti- és összetétel vizsgálat SEM-EDX eljárással

A szerkezeti- és összetétel vizsgálatokat FEI Quanta 3D típusú, nagyfelbontású kétsugaras pásztázó elektronmikroszkóppal készítettük, melyek az 1. ábrán láthatók.



1. ábra Az **1** (1a, 1b), **2** (2a, 2b), **3** (3a, 3b) és **4** (4a, 4b) jelölésű leválasztások SEM képei

A SEM felvételek alapján megfigyelhető, hogy a levált réteg porózus szerkezetű (1. ábra 3a, 3b), a többi mintánál mikropedések láthatók (1. ábra 1b, 2b, 4b). Ez is utal arra, hogy a leválasztás során nagyon fontos a hordozó felületének megfelelő előkészítése és a leválasztási paraméterek megválasztása. A **4** jelű bevonat (1. ábra 4a, 4b) gömb alakú részecskékből és gömb alakú részecskékonglomerátumokból épül fel.

A bevonatok kémiai összetételét 20 kV gyorsító feszültség mellett detektáltuk és a 2. táblázatban foglaltuk össze.

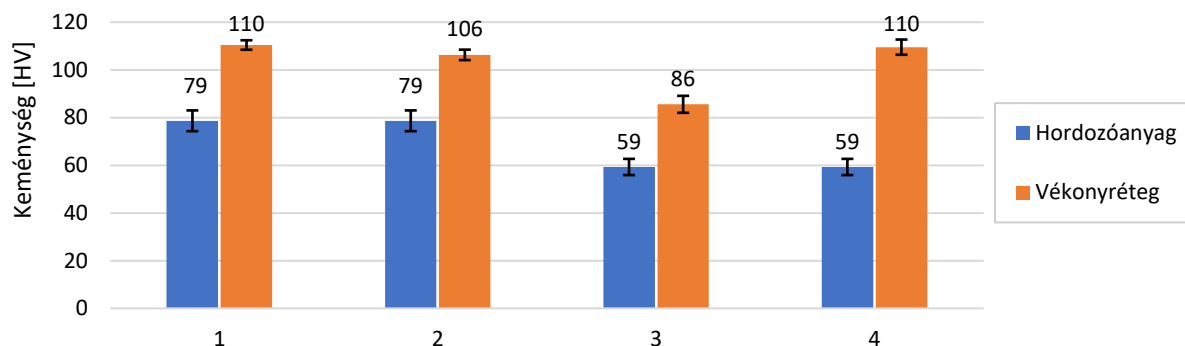
A bevonatok elemi összetétele leválasztás után EDX mérés alapján

2. táblázat

[wt%]	Al	Co	Cr	Fe	Mn	Ni
<b>1</b>	7,38	22,68	7,37	39,81	-	22,76
<b>2</b>	5,74	4,55	11,46	15,62	-	62,63
<b>3</b>	6,38	6,97	12,69	35,21	-	38,76
<b>4</b>	-	13,60	8,98	34,12	19,97	23,34

### 3.2 Vickers mikrokeménységmérés

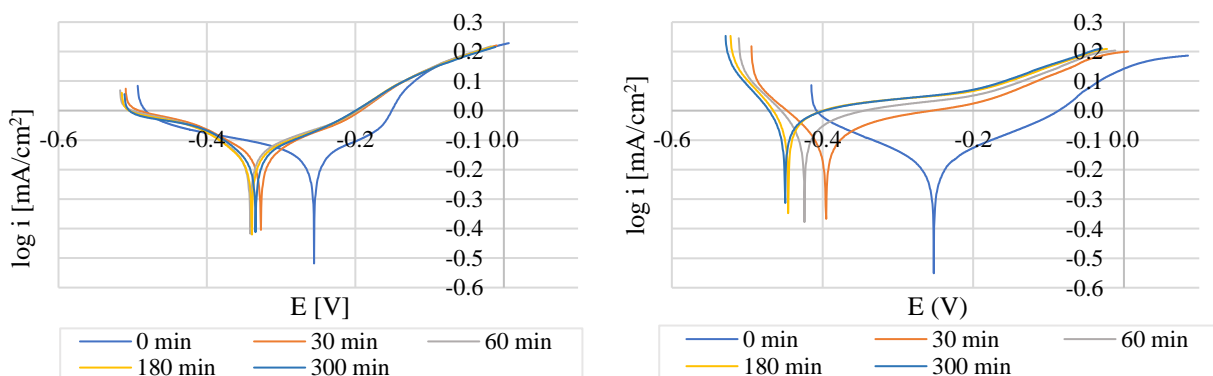
A keménységméréseket BUEHLER 1105 típusú mikrokeménységmérő gépen végeztük HV0,01/11 sec terheléssel. Összehasonlításként a hordozóanyagok keménységét is megmértük, mindegyik esetben 10-10 mérésrel. Az **1**, **2** és a **3**, **4** jelölésű vörösréz hordozóanyagok keménységértékei közötti különbségek az eltérő anyagminőségből és feldolgozási technológiából adódnak (előbbieket lemez, utóbbiak tömbi anyagból vágott lapok). A **3** jelölésű bevonat keménységértékének csökkenése az **1**, **2** jelölésű bevonathoz képest a porózus szerkezetének tudható be. A hordozóanyag keménységéhez képest mindegyik esetben nagyobb keménységértékeket kaptunk.



2. ábra A bevonatok és a hordozóanyagok mikrokeménységének összehasonlítása (HV0,01/11 sec)

### 3.3 Korrózióvizsgálat

A vékonyrétegek korróziós tulajdonságainak vizsgálatára korróziós elemzéseket végeztünk BioLogic SP-150 típusú potenciosztát segítségével, hagyományos háromelektrodos cellában, 3,5 m/m%-os NaCl oldatban, szobahőmérsékleten. A méréseket csak a **3** jelölésű leválasztás vékonyrétegének és hordozóanyagának esetében tudtuk elvégezni, mert a többi bevonat felülete repedezett volt, amik hibás mérést eredményeztek volna. Segédelektrodként Pt dróthálót és referencia elektrodként Hg/HgCl<sub>2</sub>/KCl telített oldatos kalomel elektrodot alkalmaztunk. A mérések EC-Lab V11,12 mérőszoftverrel történtek 90 mV/min szkennelési sebességgel a [-0,25 V, +0,25 V] mérési tartományban, amire az áramválaszt mértük különböző időpillanatokban (0 min, 30 min, 60 min, 180 min, 300 min).



3. ábra A **3** jelölésű leválasztás hordozóanyagának (bal o.) és vékonyrétegének (jobb o.) Tafel-görbéi

A hordozóanyag felülete már 30 percnél passzíválódást mutat (3. ábra bal o.), ami a kialakult oxid-réteg ( $\text{CuO}_2$ ) miatt következett be. Ezt igazolja az is, hogy az elektrolit oldat alján kicsapódott  $\text{CuCl}_2$  volt látható, valamint az elektrolit oldattal érintkező felület világosbarna színű lett és patinásodott.

A vékonyréteg felülete szintén passzíválódott (3. ábra jobb o.), de sokkal később jelentkezett (180-300 min) és lassabban ment végbe, valamint a Tafel-görbék redukciós oldalán a konvex görbeszakasz kisebb leválást jelzett, mint a vörösréz lemeznél. A vékonyrétegnél az alkotó elemek miatt több oxid is tud képződni, melyek tömör oxidréteget képeznek a felületen és megvédik a további korróziótól. Feltehetően a különböző elemek oxidjai nem egyszerre jelennek meg, ennek köszönhető a kitolt idejű passzíválódás. A 3. táblázatban található korróziós sebesség eredményei megerősítik a Tafel-görbe eredményeit.

A 3 jelölésű hordozóanyag és vékonyréteg korróziós adatai és eredményei

3. táblázat

t [min]	Vörösréz lemez			AlCoCrFeNi vékonyréteg		
	$E_{\text{corr}}$ [V]	$i_{\text{corr}}$ [ $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ ]	$v_{\text{corr}}$ [mm/év]	$E_{\text{corr}}$ [V]	$i_{\text{corr}}$ [ $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ ]	$v_{\text{corr}}$ [mm/év]
0	-0,244	0,155	0,0018	-0,250	0,211	0,0022
30	-0,309	0,134	0,0016	-0,394	0,126	0,0013
60	-0,330	0,134	0,0016	-0,420	0,0927	0,0010
180	-0,320	0,131	0,0015	-0,441	0,0727	0,0007
300	-0,313	0,130	0,0015	-0,445	0,0801	0,0008

#### 4. ÖSSZEFOGLALÁS

Sikeresen előállítottunk AlCoCrFeNi és CoCrFeMnNi többkomponensű ötvözet alapú vékonyrétegeket elektrokémiai leválasztással nemvízes oldatból. Ezt igazolják a SEM-EDX eljárással készült összetétel vizsgálatok is. A kapott vékonyrétegek nem teljesen váltak le azonos tömegarányban, de az összetételvizsgálat alapján számolt termodinamikai paraméterek igazolják [8], hogy a nagyentropiás ötvözetekre jellemző tulajdonságokat mutatnak. A keménységmérési eredmények annak ellenére, hogy a bevonatok porózusak voltak és mikrorepedéseket tartalmaztak, javították a vörösréz hordozó tulajdonságait. A korróziós vizsgálatok is igazolták, hogy az AlCoCrFeNi vékonyréteg korróziós sebessége jóval kisebb értéket adott, mint a hordozóé. Ez is igazolja, hogy ezek a bevonatok alkalmasak felületvédelmi rétegek kialakítására.

#### KÖSZÖNETNYILVÁNÍTÁS

Az előadó részvételét az OGÉT 2020 konferencián az NTP-HHTDK-19-0068 azonosítójú, „A hazai Tudományos Diákköri műhelyek és rendezvények támogatása” pályázat támogatta.

#### IRODALOMJEGYZÉK

- [1] N. Miskolcziné Pálfi, É. Fazakas: Többkomponensű ötvözetű vékonyrétegek elektrokémiai leválasztása és mikroszerkezetének jellemzése, TDK dolgozat, 2019
- [2] G. Radnóczy, B. Braeckman, D. Depla, F. Misják: Nagyentropiás ötvözet-vékonyrétegek szerkezete, *FIZIKAI SZEMLE*, 2018, 68, 81-85
- [3] H. Li és mtsai.: Controllable electrochemical synthesis and magnetic behaviors of Mg-Mn-Fe-Co-Ni-Gd alloy films, *Journal of Alloy and Compounds*, 2014, 598, 161-165
- [4] X. H. Yan és mtsai.: A brief review of high-entropy films, *Materials Chemistry and Physics*, 2018, 210, 12-19
- [5] V. Soare és mtsai.: Electrochemical deposition and microstructural characterization of AlCrFeMnNi and AlCrCuFeMnNi high entropy alloy thin films, *Applied Surface Science*, 2015, 358, 533-539
- [6] A. Aliyu, M. Y. Rekha, C. Strivastava: Microstructure electrochemical property correlation in electrodeposited CuFeNiCoCr high entropy alloy graphene oxide composite coatings, *Philosophical Magazine*, 2019, 99/6, 718-735
- [7] C. Yao és mtsai.: Facile preparation and magnetic study amorphous Tm-Fe-Co-Ni-Mn multicomponent alloy nanofilm, *Journal of Rare Earths*, 2011, 29/2, 133-137
- [8] J.-W. Yeh és mtsai.: Nanostructured high-entropy alloys with multiple principal elements: novel alloy design concepts and outcomes, *Advanced Engineering Materials*, 2004, 6/5, 299-303