

(12)

CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: a 2021 00706

(22) Data de depozit: 23/11/2021

(41) Data publicării cererii:
30/05/2023 BOPi nr. 5/2023

(71) Solicitant:
• INSTITUTUL DE CHIMIE FIZICĂ "ILIE MURGULESCU" AL ACADEMIEI ROMÂNE, SPLAIUL INDEPENDENȚEI NR.202, SECTOR 6, BUCUREȘTI, B, RO;
• INSTITUTUL NAȚIONAL DE CERCETARE-DEZVOLTARE PENTRU METALE NEFEROASE ȘI RARE - IMNR, BD.BIRUIȚEI NR.102, PANTELIMON, IF, RO

(72) Inventatori:
• POPESCU ANA-MARIA JULIETA, CALEA CĂLĂRAȘILOR, NR.253, BL.67, SC.1, AP.27, SECTOR 3, BUCUREȘTI, B, RO;
• CONSTANTIN VIRGIL CORNEL, ALEEA DEALUL MĂCINULUI, NR.1A, BL.452, SC.1, ET.6, AP.27, SECTOR 6, BUCUREȘTI, B, RO;

• BRÂNZOI FLORINA, STR.BABA NOVAC NR.16, BL.23, SC.A, AP.33, SECTOR 3, BUCUREȘTI, B, RO;
• CONSTANTIN IONUȚ, BD.BASARABIA NR.67, BL.A 16, SC.A, ET.3, AP.10, SECTOR 2, BUCUREȘTI, B, RO;
• ATKINSON IRINA, BD.MIRCEA VODĂ NR.48, BL.M 21, SC.1, AP.12, ET.3, SECTOR 3, BUCUREȘTI, B, RO;
• BURADA MARIAN, STR.STRAJA, NR.3, BL.62 BIS, SC.2, AP.26, SECTOR 4, BUCUREȘTI, B, RO;
• MITRICĂ DUMITRU, BD.1DECEMBRIE, NR.30, BL.Z4, SC.6, PARTER, AP.66, SECTOR 3, BUCUREȘTI, B, RO;
• OLARU MIHAI TUDOR, BD.THEODOR PALLADY, NR.4, BL.M2, SC.F, AP.223, SECTOR 3, BUCUREȘTI, B, RO;
• BĂRBULESCU LAURA EUGENIA, STR. INDEPENDENȚEI, NR.9, BL.2, ET.4, AP.24, PANTELIMON, IF, RO;
• MATEI CRISTIAN ALEXANDRU, STR.AGATHA BĂRSESCU, NR.23, BL.V26B, SC.2, AP.24, SECTOR 3, BUCUREȘTI, B, RO

(54) PROCEDEU DE OBTINERE A UNOR FILME SUBȚIRI DE ALIAJE HEA DIN SISTEMUL AI-Co-Cr-Cu-Fe-Mn-Ni CU PROPRIETĂȚI ANTICOROZIVE

(57) Rezumat:

Invenția se referă la un procedeu de obținere a acoperirilor cu filme subțiri, din aliaje cu entropie înaltă HEA cu 5 elemente din sistemul Al - Co - Cr - CU - Fe - Mn - Ni, a unor piese metalice care lucrează în medii dure/corozive, pentru a le mări rezistența mecanică, duritatea, rigiditatea, rezistența la coroziune și altele asemenea. Procedeu conform invenției constă în co - depunerea electrochimică în regim potențiosstatic, într-o singură etapă, dintr-o soluție de solvenți organici dimetilformamidă sau dimetilsulfoxid și acetoneitril, în raport volumic de 2...4: 1, cu 0,1...0,5 M x l⁻¹ perclorat de litiu drept electrolit suport și utilizând drept materie primă 0,01...0,05 M x l⁻¹ cloruri ale metalelor componente ale aliajului selectat, în raport echimolar, un catod constând din substratul metalic pe care se depune aliajul, un anod realizat dintr-o placă de platină și un electrod de cvasi - referință din fir de platină, iar temperatura de lucru este cuprinsă între 18...25°C, cu tensiunea aplicată cuprinsă între 1,5...2,8 V, densitatea de curent cuprinsă între 1...5 mA x cm⁻², având timpul de depunere cuprins între 15...60 minute, distanța anod - catod cuprinsă între 2...2,5 cm și raportul suprafețelor anod/catod = 1...4/1, filmele HEA obținute prezentând

în apă de mare sintetică valori ale potențialelor de coroziune de 280...300 mV și indici de penetrare de 0,07...0,08 mm/an.

Revendicări: 2
Figuri: 4

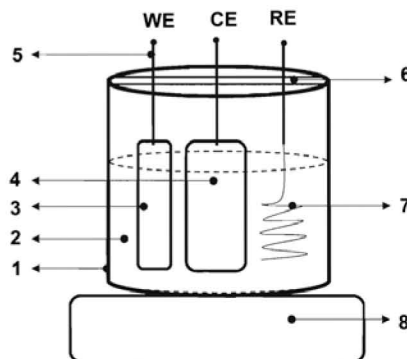


Fig. 1

Cu începere de la data publicării cererii de brevet, cererea asigură, în mod provizoriu, protecția conferită potrivit dispozițiilor art.32 din Legea nr.64/1991, cu excepția cazurilor în care cererea de brevet de invenție a fost respinsă, retrasă sau considerată ca fiind retrasă. Întinderea protecției conferite de cererea de brevet de invenție este determinată de revendicările conținute în cererea publicată în conformitate cu art.23 alin.(1) - (3).



PROCEDEU DE OBTINERE A UNOR FILME SUBȚIRI DE ALIAJE HEA DIN SISTEMUL Al-Co-Cr-Cu-Fe-Mn-Ni CU PROPRIETĂȚI ANTICOROZIVE

Prezenta invenție se referă la un procedeu de obținere acoperiri filme subțiri de aliaje cu entropie înaltă (*high entropy alloys – HEA*) cu 5 elemente, din sistemul Al-Co-Cr-Cu-Fe-Mn-Ni, utilizând co-depunerea electrochimică a elementelor componente aliajului din electroliți organici, filme subțiri pentru aplicații în protecția anticorozivă a elementelor metalice.

Aliajele cu entropie înaltă constituie o clasă nouă de materiale metalice, sunt aliaje multicomponente compuse din cinci sau mai multe elemente în proporții egale sau aproape egale (în procente atomice). HEA prezintă o gama largă de proprietăți mecanice, fizice și chimice, cum ar fi: rezistență mecanică, duritate, rigiditate, rezistență la coroziune, proprietăți electrice și magnetice remarcabile. Proprietățile aliajelor utilizate pentru diverse aplicații depind în mare măsură de compoziția acestora. Prin înlocuirea unuia sau mai multor elemente în compoziția HEA se pot obține proprietăți semnificativ diferite față de cele inițiale. De asemenea scăderea sau creșterea cantității elementelor de adaos (elemente de aliere secundare) poate genera structuri metalografice diferite, cu influențe importante asupra proprietăților aliajelor. În timp ce aliajele convenționale de înaltă rezistență se bazează în principal pe distribuția controlată a unei faze sau două, mai dure, proprietățile ridicate ale aliajelor HEA se bazează pe efectul de durificare a soluției solide suprasaturate și pe suprimarea fazelor intermetalice. Datorită efectului entropiei ridicate de amestecare, aliajele HEA tind să formeze soluții solide dezordonate cu structuri cub cu fețe centrate (*CFC*), cub cu volum centrat (*CVC*) și respectiv hexagonal compact (*HC*) în loc de compuși intermetalici complecși.

Disponerea aleatorie a mai multor elemente în soluții solide are ca rezultat un mediu chimic dezordonat la nivel local, care este de așteptat să conducă la proprietăți de rezistență la coroziune unice. Comportamentul la coroziune al aliajelor HEA în diferite medii (apă sărată, apă de mare, apă de răcire, soluții de acizi și baze, apă la temperaturi și presiuni ridicate) a constituit obiectul a numeroase studii în ultimii ani. Sistemele de aliaje HEA ce conțin elemente pasivante, cum ar fi Cr, Ni, Mo, etc. prezintă proprietăți de coroziune echivalente sau superioare comparativ cu aliajele convenționale (oțeluri inoxidabile, etc.).

Un alt aspect al valorificării proprietăților de rezistență la coroziune a aliajelor HEA este prin acoperiri de suprafață. Din punct de vedere economic, costul lingourilor/pieselor



HEA elaborate prin topirea în cuptoare cu arc și turnare poate fi ridicat, având în vedere adăugarea de elemente de aliere scumpe.

Procedeele cunoscute de obținere HEA pot fi clasificate în patru mari categorii:

1. din stare lichidă: - topirea elementelor componente aliajului HEA în cuptor cu arc în vid sau cu inducție (cu creuzet sau levitație) în vid sau atmosferă de gaz inert (Ar, N₂);

- pulverizare termică (thermal spraying);

- laser cladding;

- solidificare Bridgman.

2. procesare în stare solidă: - alierea mecanică, procedeu ce permite obținerea de pulberi metalice compozite, deosebit de greu sau imposibil de realizat prin alte procedee. Astfel, se pot obține faze amorfe, compuși intermetalici la temperatura camerei, pulberi nanocristaline, alierea de metale nemiscibile sau sinteza unor carburi sau nitruri la temperaturi joase

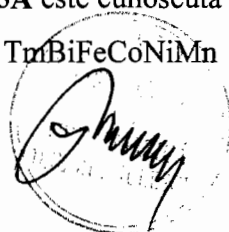
3. din stare gazoasă: - tehnici tip sputtering;

4. metode electrochimice (electrodepunere).

Sinteza din stare lichidă este cea mai utilizată metodă de obținere a aliajelor HEA. Printre dezavantajele metodei se pot enumera: - temperaturile ridicate de procesare, pentru a aduce toate elementele în stare lichidă; - efectuarea de retopiri în vederea asigurării unei omogenități suficiente a aliajului. Procesul de sinteză în stare solidă este energo-intensiv și susceptibil la oxidare; poate conduce la obținerea de omogenități neadecvate și necesită operații ulterioare de presare și sinterizare a produsului. Sinteza din stare gazoasă necesită echipamente complexe și foarte scumpe; nu permite prepararea de cantități însemnate de aliaj. Obținerea electrochimică este un proces lent, în vederea controlării stoichiometriei necesită o prelucrare *strat după strat*, poate conduce la obținerea de filme cu structură dendritică. Se bazează pe utilizarea unui substrat pentru depunere, astfel este exclusă obținerea unor piese HEA de sine stătătoare. Până în prezent, exista un număr limitat de lucrări ce tratează obținerea electrochimică a HEA prin depunere din solvenți organici și săruri topite.

Din brevetul **CN108728876A** este cunoscută o metodă de obținere filme subțiri de aliaj HEA FeCoNiCuMo prin electrodepunere pe substrat de cupru. Drept electrolit se folosește soluție apoasă în care sunt dizolvate sărurile metalelor componente aliajului și compuși organici cu rol de agenți de complexare, antioxidanți și corector pH (valoare 7...8). Drept anod se folosește grafit. Procesul de depunere HEA are loc la un potențial constant de 1,1 V, timp de 3 minute, la o temperatură a electrolitului de 30°C.

Conform brevetului **CN101307465A** este cunoscută o metodă de obținere filme subțiri de aliaj HEA cu proprietăți magnetice $TmBiFeCoNiMn$ prin depunere electrochimică pe



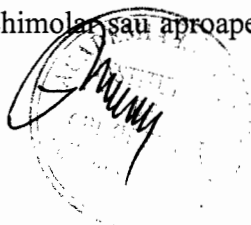
substrat de cupru. Electrodepunerea are loc din soluții de solvenți organici dimetilsulfoxid (DMSO) sau dimetilformamida (DMF) cu perclorat de litiu sau hexafluorofosfat de tetraetilamoniu drept electrolit suport, soluții ce conțin săruri ale metalelor componente aliajului. Procesul de depunere are loc la un potențial constant de - 2,7 V timp de 5 min, la temperatura ambiantă.

De asemenea, din brevetul **CN112095058A** este cunoscută o metodă de obținere a unor acoperiri rezistente la uzură și coroziune din aliaj HEA FeMnCrNiZn utilizând electrodepunerea cu pulsuri ultrasonice de frecvență 20...150 kHz, raportul de funcționare a pulsului de 0,1-0,4 și densități de curent de 5...15 A/dm², temperatura de lucru 45C și timpul de electroliză 1 h. Soluția apoasă de electroplacare conține sulfatați ale metalelor componente aliajului. Pentru îmbunătățirea procesului de electrodepunere s-a utilizat ca aditivi acid boric și sulfonat de sodiu dodecil benzen sulfonat. S-au obținut filme de grosime 30...50 micrometri.

Este cunoscută din articolul "**Facile preparation and magnetic study of amorphous Tm-Fe-Co-Ni-Mn multicomponent alloy nanofilm**", autori **C. Yao, B. Wei, P. Zhang, X. Lu, P. Liu, Y. Tong, Journal of Rare Earths, 29 (2), (2011), 133-137** o metodă de obținere HEA din sistemul Tm-Fe-Co-Ni-Mn sub formă de filme subțiri amorfe, de grosime nanometrică, pentru aplicații magnetice. Filmele au fost depuse potentiostatic dintr-un electrolit DMSO-LiClO₄, utilizând ca materie primă un amestec de cloruri ale metalelor componente. Experimentele au fost efectuate la temperatura ambiantă, utilizând o celulă cu 3 electrozi: anod de grafit, electrod de referință Ag/AgCl și drept catod (substrat) folie de cupru, de nichel și de titan (1,0 cm²). Durata procesului 10...15 min. Analizele efectuate au arătat ca toate cele cinci elemente au fost co-depuse simultan; structura depunerii este amorfă, microgranulară.

Din lucrarea "**Controllable electrochemical synthesis and magnetic behaviors of Mg-Mn-Fe-Co-Ni-Gd alloy films**", autori **H.Li, H.Sun, C.Wang, B.Wei, C.Yao, Y.Tong, H.Ma, Journal of Alloys and Compounds 598 (2014), 161-165** este cunoscută o metodă de obținere filme subțiri depuse potentiostatic dintr-o soluție de DMSO (dimetilsulfoxid) conținând cloruri ale metalelor componente, vitamina C (pentru îndepărtarea oxigenului și stabilizarea ionului feros) și (C₂H₅)₄NPF₆ drept electrolit suport. Filmele au fost depuse pe folie de Cu, drept anod a fost utilizată folie de platină, iar ca electrod de referință, electrodul Ag/AgCl. S-a determinat că morfologia filmului poate fi controlată prin potențialul de depunere și compoziția soluției (raportul dintre metale)

Problema pe care o rezolvă prezenta invenție constă în obținerea unor filme subțiri de aliaje HEA cu 5 elemente în raport echimolar sau aproape echimolar, elemente din sistemul



Al-Cr-Co-Cu-Fe-Mn-Ni, prin co-depunere electrochimică din electroliți solvenți organici, utilizând ca materie primă cloruri sau azotați ale metalelor componente aliajului și ca substrat piese de aluminiu, cupru, fier și aliajele lor. Se obțin filme subțiri HEA de grosime 0,5...5 μm, preponderent amorfe, cu proprietăți anticorozive superioare metalului substrat în mediu de apă de mare sintetică.

Procedeul propus permite obținerea de aliaje HEA cu 5 elemente alese din sistemul Al-Co-Cr-Cu-Fe-Mn-Ni, sub formă de film subțire printr-un proces de co-depunere electrochimică dintr-un electrolit solvent organic la temperatura obișnuită. Drept electrolit se utilizează un amestec de dimetilformamidă - DMF (sau dimetilsulfoxid - DMSO) – acetonitril. Ca electrolit suport (pentru îmbunătățirea conductivității electrice a electrolitului) se utilizează LiClO₄ sau NaClO₄. Drept materie primă se utilizează cloruri sau azotați ale metalelor componente aliajului HEA selectat, de puritate > 99,5%.

Procedeul conform invenției are ca fundament procesele de reducere electrochimică la catod a ionilor metalici prezenți în electrolit.

În Tabel 1 sunt prezentate potențialele standard de depunere ale metalelor componente ale filmului subțire HEA depus și reacțiile electrochimice caracteristice.

Tabel 1. Potențialele standard de depunere și reacțiile electrochimice caracteristice

Metalul	Reacția caracteristică	Potențialul de electrod [V]
Al	$\text{Al}^{3+}(\text{aq}) + 3\text{e}^{-} \rightleftharpoons \text{Al}(\text{s})$	- 1,66
Co	$\text{Co}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^{-} \rightleftharpoons \text{Co}(\text{s})$	- 0,28
Cr	$\text{Cr}^{3+}(\text{aq}) + 3\text{e}^{-} \rightleftharpoons \text{Cr}(\text{s})$	- 0,74
Cu	$\text{Cu}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^{-} \rightleftharpoons \text{Cu}(\text{s})$	+ 0,34

Fe	$\text{Fe}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^{-} \rightleftharpoons \text{Fe}(\text{s})$	- 0,44
Mn	$\text{Mn}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^{-} \rightleftharpoons \text{Mn}(\text{s})$	- 1,185
Ni	$\text{Ni}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^{-} \rightleftharpoons \text{Ni}(\text{s})$	- 0,23
H	$2\text{H}^{+}(\text{aq}) + 2\text{e}^{-} \rightarrow \text{H}_2(\text{g})$	0,0

Principala problemă a procesului de electrodepunere a metalelor din soluții apoase este reacția de evoluție a hidrogenului (REH) care afectează morfologia depozitului catodic. Pentru a evita reacția REH se utilizează solventii organici la electrodepunerea unor metale reactive, cum ar fi: Al, Be și metale alcaline deoarece potențialul lor de electrod este mai mic decât cel al hidrogenului, pentru metale mai puțin active precum W, Mo și Ge datorită nereactivității ionilor lor. O serie de avantaje ale utilizării soluțiilor neapoase pentru electrodepunerea metalelor sunt: obținerea metalelor care nu pot fi electrodepuse din soluții apoase, randamente mai mari de depunere a metalelor la catod, obținerea unor grosimi mai mari de acoperire, fiind cunoscut că acestea sunt limitate în sistemele apoase corespunzătoare, depunerea de metale comune pe substraturi reactive precum Ti. Mediile neapoase sunt de două tipuri: săruri topite (în care pot fi incluse și lichidele ionice) și soluții de solvenți neapoși (compuși organici)

Parametrii principali ai procesului de co-depunere electrochimică filme subțiri aliaje HEA sunt:

- raportul DMF (DMSO) : AN (2...4:1), concentrația de electrolit suport ($0,1...0,5 \text{ M} \times \text{l}^{-1}$), concentrația de ioni metalici (săruri ale metalelor) în electrolitul organic ($0,01...0,5 \text{ mol} \times \text{l}^{-1}$), tensiunea de electroliză (1,5...2,8 V), densitatea de curent ($1...10 \text{ mA} \times \text{cm}^{-2}$), temperatura (20...50C), distanța anod-catod (2...5 cm), durata procesului (15...90 min.).

Pregătirea substratului pentru depunere se realizează în felul următor: se decupează din foaie de tablă din materialul substrat ales (Cu, Al, Fe, alamă, etc.), și de grosimea dorită (0,5...1 mm), suprafețe dreptunghiulare de dimensiune $1...3 \times 5 \text{ cm}$. Suprafața pe care se va electrodepune aliajul, pentru uniformizare, este șlefuită pe hârtie abrazivă cu granulație

crescătoare. După șlefuire, foliile substrat sunt spălate și degresate cu alcool tehnic și acetonă și uscate. Pentru electrodepunerea aliajului, folia substrat este fixată cu ajutorul unei cleme crocodil de conductorul electric al sursei de curent.

Comparativ cu metodele cunoscute de obținere a filmelor subțiri din aliaje multi-componente tip HEA prin metode fizice (evaporare, sputtering, etc), invenția prezintă următoarele avantaje:

- nu necesită echipamente complexe, cu vid înaintat și surse de încălzire pentru topirea și evaporarea metalelor componente (elementare sau sub formă de prealiaje)
- se pot depune filme protectoare pe piese cu suprafețe și forme neregulate
- se obțin filme omogene, compacte, cu aderență ridicată la substratul metalic (Cu, Al, Fe, alame, bronzuri, etc.), și o grosime totală de 0,5...5 micrometri;
- procedeul permite obținerea de filme subțiri cu compoziție chimică variabilă, cu 4...7 metale componente, în funcție de parametrii procesului de electrodepunere (tipul și concentrația de ioni metalici în electrolit, tensiunea de electroliză, densitatea de curent, utilizarea de agenți de complexare, etc.);
- filmele au o structură amorfă, ceea ce conduce și la o mai mare rezistență la coroziune, datorită lipsei zonelor inter-cristaline.

Instalația de depunere electrochimică constă dintr-un vas de formă cilindrică sau paralelipipedică (1), din material rezistent la baie (2) de electroliți organici (sticlă, material plastic), de capacitate 400...1000 ml. Pentru fixarea electrozilor (electrod de lucru WR - substratul de Cu (3), contra-electrodul CE – folie de platină (4) și respectiv electrodul de referință RE (7) – fir de platină de 1...2 mm grosime) celula este prevăzută cu un semi-capac (6) în care s-au practicat orificii pentru trecerea conductoarelor electrice de legătură (5). Drept sursă de curent se folosește un potențiostat/galvanostat cu software PC dedicat pentru controlul tensiunii și curentului. Pentru încălzirea/agitarea electrolitului se folosește o plită electrică (8) dotată cu agitator magnetic (0...300 rpm). Schița celulei de electroliză este prezentată în Figura 1.

Pentru obținerea unor filme subțiri de aliaj HEA cu cinci componente alese din sistemul Al-Cr-Co-Cu-Fe-Mn-Ni, cu o grosime de 0,5...5 μm, conform invenției, se efectuează operațiile descrise în exemplele de aplicare următoare:

Exemplul 1: Se pregătește o cantitate de 500 ml de electrolit organic prin măsurarea volumelor principalelor elemente componente ale electrolitului dimetilformamidă DMF și acetonitril AN în (raport vol 4:1) și amestecarea lor, cântărirea cantității de electrolit suport LiClO_4 ($0,1 \text{ M} \times \text{l}^{-1}$) și dizolvarea în amestecul DMF – AN. Se cântăresc cantitățile de materie



primă utilizată la electrodepunere - cloruri ale metalelor componente aliajului HEA selectat: CoCl_2 , $\text{CrCl}_3 \times 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{FeCl}_2 \times 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{MnCl}_2 \times 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{NiCl}_2 \times 6\text{H}_2\text{O}$ în cantitate de $0,01 \text{ M} \times \text{l}^{-1}$ și se dizolvă, pe rând în electrolitul organic, agitând continuu până la dizolvarea completă. Se pregătește folia substrat de Cu de dimensiuni 1×5 cm prin metoda descrisă. Se toarnă electrolitul în celula de electroliză, se fixează electrozii și legăturile electrice cu sursa de curent. Se stabilesc parametrii procesului de electrodepunere: tensiune: 2,5V, densitate de curent: $\max 5 \text{ mA} \times \text{cm}^2$, timpul: 60 minute și se demarează procesul de electrodepunere.

La sfârșitul procesului, electrodul de lucru – substratul metalic de Cu, a fost scos din baia de electrolit, spălat cu apă distilată și uscat.

Exemplul 2: Se pregătește o cantitate de 500 ml de electrolit organic prin măsurarea volumelor principalelor elemente componente ale electrolitului dimetilsulfoxid DMSO și acetonitril AN în (raport vol 4:1) și amestecarea lor, cântărirea cantității de electrolit suport LiClO_4 ($0,5 \text{ M} \times \text{l}^{-1}$) și dizolvarea în amestecul DMSO – AN. Se cântăresc cantitățile de materie primă utilizată la electrodepunere - cloruri ale metalelor componente aliajului HEA selectat: CoCl_2 , CuCl_2 , $\text{FeCl}_2 \times 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{MnCl}_2 \times 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{NiCl}_2 \times 6\text{H}_2\text{O}$ în cantitate de $0,05 \text{ M} \times \text{l}^{-1}$ și se dizolvă, pe rând în electrolitul organic, agitând continuu până la dizolvarea completă. Se pregătește folia substrat de Cu de dimensiuni 1×5 cm prin metoda descrisă. Se toarnă electrolitul în celula de electroliză, se fixează electrozii și legăturile electrice cu sursa de curent. Se stabilesc parametrii procesului de electrodepunere: tensiune: 2,0 V, densitate de curent: $\max 5 \text{ mA} \times \text{cm}^2$, timpul: 60 minute și se demarează procesul de electrodepunere.

La sfârșitul procesului, electrodul de lucru – substratul metalic de Cu, a fost scos din baia de electrolit, spălat cu apă distilată și uscat.

Prin procedeul descris, au fost obținute filme subțiri de aliaje HEA din următoarele sisteme: *i.* Al-Cr-Cu-Fe-Ni, *ii.* Al-Cu-Fe-Mn-Ni, *iii.* Co-Cu-Fe-Mn-Ni, și respectiv *iv.* Co-Cr-Fe-Mn-Ni.

Filmele au fost caracterizate din punct de vedere chimic, structural, al cristalinității și al rezistenței la coroziune.

Analiza chimică a unor eșantioane de filme HEA obținute este prezentată în Tabel 2.

Tabel 2. Compoziția chimică a unor eșantioane de filme HEA obținute [%gr.]

Aliajul HEA obținut	Al	Co	Cr	Cu	Fe	Mn	Ni
Al-Cr-Cu-Fe-Ni	8...12	-	15...20	20...25	18...22	-	20...25
Al-Cu-Fe-Mn-Ni	8...10	-	-	25...35	20...25	20...25	20...25
Co-Cu-Fe-Mn-Ni	-	15...20	-	20...40	-	5...15	15...25
Co-Cr-Fe-Mn-Ni	-	15...25	15...20	-	20...30	15...20	20...25

Filmele obținute au o grosime de 0,5 ... 7 μm , funcție de timpul de depunere și se prezintă sub formă de depuneri granulare relativ uniforme, cu dimensiuni ale grăunților de 0,5 ... 5 μm . În Figura 2 sunt prezentate micrografiile SEM ale unor eșantioane filme HEA obținute.

Rezistența la coroziune a unor eșantioane de probe HEA obținute electrochimic prin metoda prezentată, comparativ cu substratul de cupru, a fost testată în apă de mare sintetică.

Teste coroziune film subțire HEA obținut în Exemplul 1.

În Figura 3 sunt prezentate curbele Tafel, Niquist și diagramele Bode obținute pe proba HEA obținută (cod probă HEA-P1) comparativ cu substratul de Cu, obținute în apă de mare sintetică cu electrod de lucru (EL) proba HEA, electrod auxiliar (EA) - fir Pt cu diametrul 2 mm și electrodul de referință (ER) - electrodul de calomel ($\text{SCE}/\text{KCl}_{\text{sat}}$). Din analiza curbelor și datele din Tabelul 3 rezultă că proba HEA-P1 are o rezistență la coroziune superioară substratului de cupru. Aceleași concluzii le dau și datele de spectroscopie de impedanță electrochimică (SIE) prezentate în Figura 3.b și Tabelul 4. Prin urmare, în intervalul de frecvențe studiat, a fost propus un model de circuit echivalent (Randles) din fitarea și analizarea datele experimentale EIS. Graficele Bode prezentate în Figura 3.c sunt în concordanță cu diagramele Nyquist (Figura 3.b). Din diagrama Bode se poate distinge faptul că, pe graficul reprezentat de unghiul de fază versus logaritmul de frecvență, avem un maxim foarte bine stabilit la o valoare a unghiului de fază de aproximativ 50° , ceea ce reprezintă un comportament capacitiv destul de bun și este în concordanță cu datele Nyquist și testele experimentale din polarizare potențiodinamică. O valoare mai mare a modulului de impedanță (Z_{mod}) reflectă o comportare capacitivă mare și denotă o protecție anticorozivă superioară. Diagramele Nyquist și Bode sugerează că filmul de pe suprafața aliajului a stopat procesul de coroziune și a acționat ca o barieră de difuzie realizată prin procesul de transfer de sarcină.

Teste coroziune film subțire HEA obținută în Exemplul 2.

În Figura 4 sunt prezentate curbele Tafel, Niquist și diagramele Bode obținute pe proba HEA obținută (cod probă-P5) comparativ cu substratul de Cu, obținute în apă de mare sintetică. Datele de coroziune calculate sunt prezentate în Tabelul 3. Datele obținute arată că proba film subțire HEA-P5 prezintă o rezistență la coroziune superioară substratului de cupru. Datele analizei SIE prezentate în Figura 4 (b, c) și Tabelul 4 demonstrează același lucru.



Tabelul 3. Parametrii de coroziune calculați

Sistemul	E_{corr} [mV]	i_{corr} [$\mu\text{A}/\text{cm}^2$]	R_p [Ωcm]	V_{corr} [mV]	PI [mm/an]	b_a [mV/ decade]	$-b_c$ [mV/ decade]	E [%]
Cu	-260	7,814	1780	3,65	0,092	61	127	-
Cu/HEA-P1	-294	6,21	2310	2,90	0,074	69	116	21
Cu/HEA-P5	-280	6,41	1940	2,99	0,076	57	102	19

E_{corr} =potentialul de coroziune; i_{corr} =densitatea de curent de coroziune; R_p = rezistența de polarizare; V_{corr} = viteza de coroziune; PI=indice de penetrare; b_a , b_c = pantele Tafel anodice și catodice; E = eficiența .

Tabelul 4. Parametrii calculați din datele de SIE.

SISTEMUL	R_s [ohm.cm ²]	R_{ct} [ohm.cm ²]	C_{dl} [μFcm^{-2}]
Cu	0,606	301	65,31
Cu/HEA-P1	2,41	2263	11,27
Cu/HEA-P5	0,78	278	68,92

R_s =rezistența soluției; R_{ct} =rezistența de transfer de sarcină; C_{dl} = capacitatea stratului dublu electric

BIBLIOGRAFIE

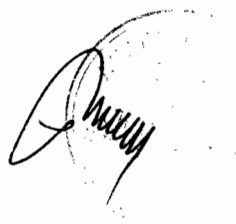
- [1]. B.S.Murty, J.W.Yeh, et.al., *High Entropy Alloys* 2nd Ed. Elsevier, 2018
- [2]. M. C. Gao, et.al. (Editors), *High-Entropy Alloys Fundamentals and Applications*, Springer International Publishing Switzerland 2016
- [3]. Y. Zhang, et.al., *Microstructures and properties of HEAs*, Prog. Mater. Sci. 61, 2014 1–93.
- [4]. Y. Zhang, *High-Entropy Materials A Brief Introduction*, Springer Nat. Sing. Pte Ltd. 2019
- [5]. D.B. Miracle, et.al., *A critical review of HEAs and related concepts*, Acta Mat. 122, 2017, 448–511
- [6]. S. John Mary, et.al., *High Entropy Alloys Properties and Its Applications – An Overview*, Eur. Chem. Bull., 2015, 4(6), 279-284
- [7]. Y. Shi, et.al., *Corrosion-Resistant High-Entropy Alloys: A Review*, Metals, 7, 2017, 43
- [8]. W. Yingying; C. Yushu; T. Yunlei; Z. Hailong; W. Hu, *Preparation method of FeCoNiCuMo high-entropy alloy film*, CN108728876A, 2018
- [9]. Y. Tong; C. Yao; J. Ye; G. Li; P. Liu, *Method for preparing high entropy alloy magnetic materials*, CN101307465A, 2008
- [10]. W. Wei; W. Hang; W. Kunxia; D. Qingbai, *Preparation method of wear-resistant corrosion-resistant high-entropy alloy surface modified high-strength copper alloy*, CN112095058A, 2020
- [11]. C. Yao, B. Wei, P. Zhang, X. Lu, P. Liu, Y. Tong, *Facile preparation and magnetic study of amorphous Tm-Fe-Co-Ni-Mn multicomponent alloy nanofilm*, Journal of Rare Earths, 29 (2), (2011), 133-137
- [12]. H.Li, H.Sun, C.Wang, B.Wei, C.Yao, Y.Tong, H.Ma, *Controllable electrochemical synthesis and magnetic behaviors of Mg–Mn–Fe–Co–Ni–Gd alloy films*, Journal of Alloys and Compounds 598 (2014), 161-165
- [13]. T Takei, *Studies on the electrodeposition from organic solutions of metals that are difficult to deposit from aqueous solutions*, Surface Technology, 9 (1979) 285 - 302
- [14]. S. Jayakrishnan, et.al., *Electrodeposition from organic solutions of metals that are difficult to deposit from aqueous solutions*, Surface Technology, 13 (1981) 225 – 240
- [15]. L. Oniciu, *Chimie fizică. Electrochimie*, EDP, București, 1974



REVEDICĂRI

1. Procedeu de obținere a unor depuneri de filme subțiri de aliaje HEA cu 5 elemente alese din sistemul Al-Co-Cr-Cu-Fe-Mn-Ni, **caracterizat prin aceea că** filmele subțiri sunt obținute prin co-depunerea electrochimică a elementelor componente dintr-un amestec de solvenți organici, dimetilformamida - acetonitril (DMF-AN) în raport volumic de 2...4:1, ce conține ca electrolit suport $0,1...0,5 \text{ M} \times \text{l}^{-1}$ LiClO_4 și ca materie primă cloruri (AlCl_3 , CoCl_2 , $\text{CrCl}_3 \times 6\text{H}_2\text{O}$, CuCl_2 , $\text{FeCl}_2 \times 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{MnCl}_2 \times 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{NiCl}_2 \times 6\text{H}_2\text{O}$) ale metalelor componente aliajului selectat, în concentrație de $0,01...0,05 \text{ M} \times \text{l}^{-1}$, procesul având loc la o temperatură de $18...25^\circ\text{C}$, o tensiune de electroliză de 1,8 ... 2,8 V, de preferință 2,2...2,5V, și o densitate de curent de $1...5 \text{ mA} \times \text{cm}^2$, de preferință $1...2 \text{ mA} \times \text{cm}^2$.

2. Procedeu conform revendicării 1, **caracterizat prin aceea că**, depunerea electrochimică a filmelor subțiri de aliaje HEA cu 5 elemente alese din sistemul Al-Co-Cr-Cu-Fe-Mn-Ni are loc într-un electrolit organic dimetilsulfoxid-acetonitril (DMSO-AN) în raport volumic de 2...4:1, procesul având loc la o temperatură de $18...25^\circ\text{C}$, o tensiune de electroliză de 1,5 ... 2,5 V, de preferință 1,8...2,5 V, și o densitate de curent de $1...5 \text{ mA} \times \text{cm}^2$, de preferință $1...2 \text{ mA} \times \text{cm}^2$.



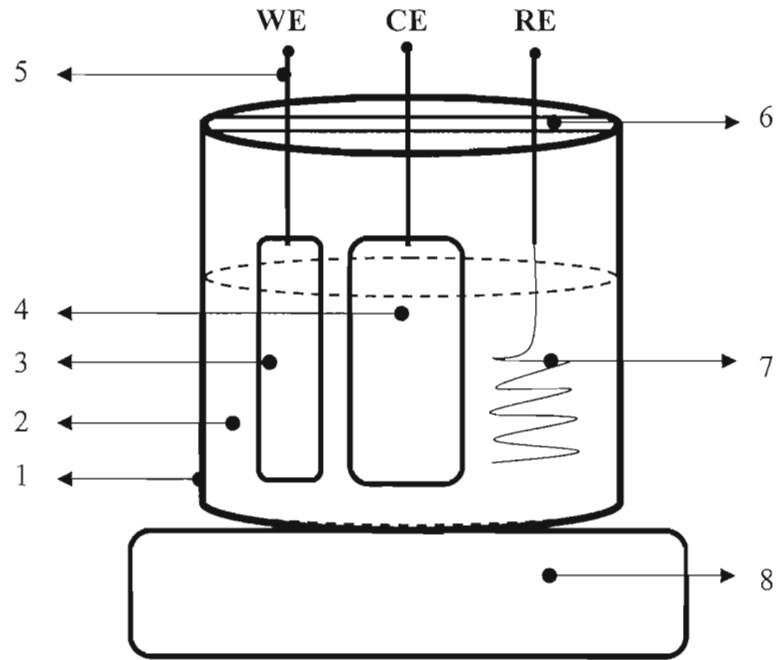
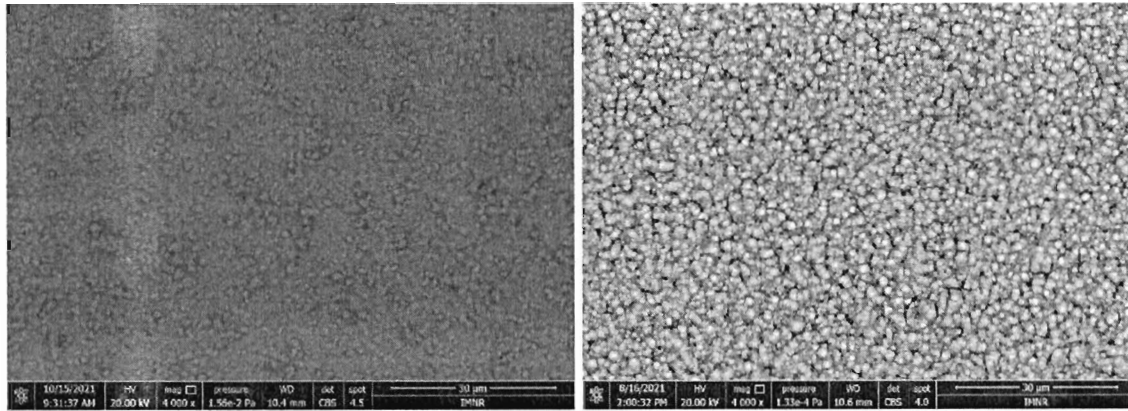


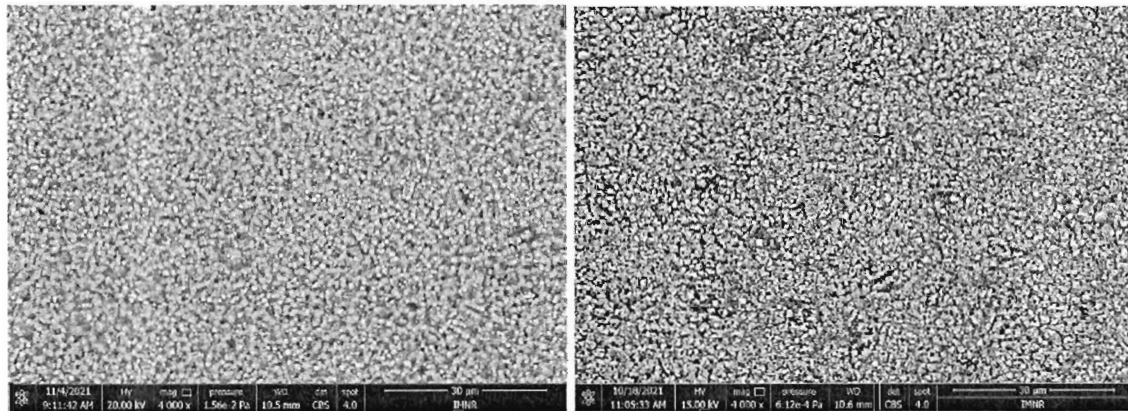
Figura 1. Schița instalației de co-depunere electrochimică filme subțiri HEA

ACADEMIA ROMÂNĂ
INSTITUTUL NAȚIONAL DE
RECHIZITATE ȘI
TECNOLOGIE
G. Măruș



a. HEA: Al-Cr-Cu-Fe-Ni

b. HEA: Al-Cu-Fe-Mn-Ni



c. HEA: Co-Cu-Fe-Mn-Ni

d. HEA: Co-Cr-Fe-Mn-Ni

Figura 2. Micrografii SEM filme HEA obținute electrochimic

Ornuy

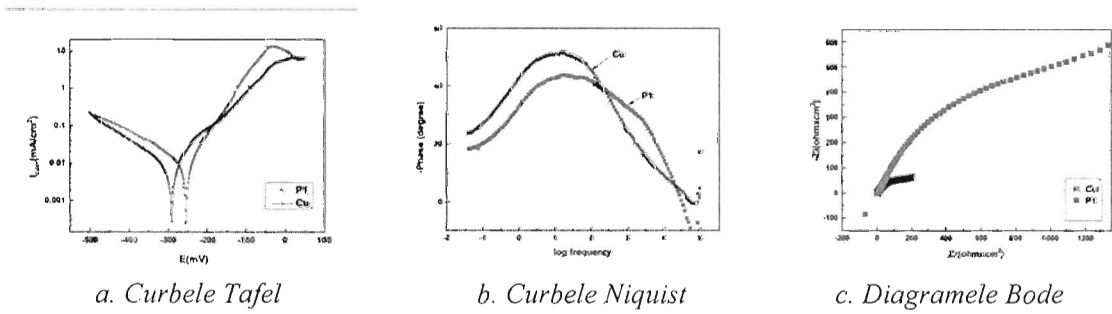


Figura 3. Rezultate teste de coroziune probă HEA-P1

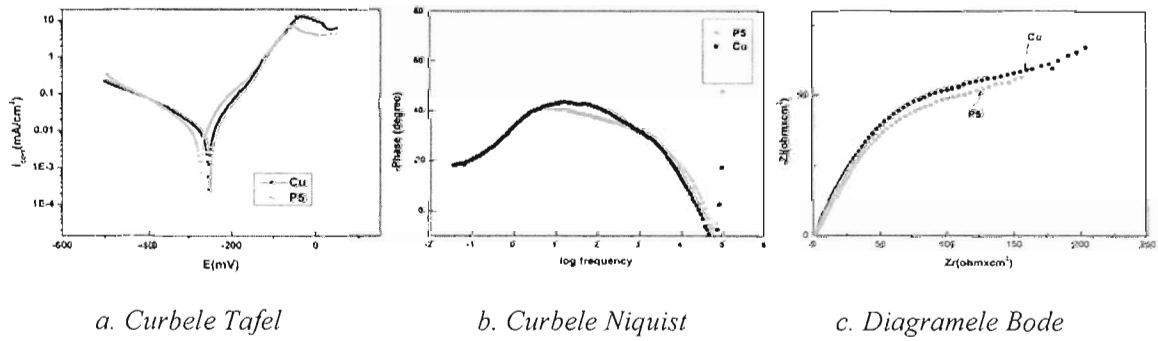


Figura 4. Rezultate teste de coroziune probă HEA-P5

A handwritten signature in black ink is written over a circular stamp. The stamp contains some text, but it is mostly illegible due to the signature and the quality of the scan.