

عملکرد خوردگی پوشش آنتروپی بالای AlCoCrFeNi بر روی آلیاژ آلومینیوم ۵۰۸۳ در محلول سدیم کلرید

علیرضا زینعلی^۱، حمید خرسند^{۲*}، آرمان ربیعی^۳

^۱ کارشناسی ارشد مهندسی مواد، دانشکده مهندسی و علم مواد، دانشگاه صنعتی خواجه نصیرالدین طوسی
^{۲*} استاد تمام، دانشکده مهندسی و علم مواد، دانشگاه صنعتی خواجه نصیرالدین طوسی
^۳ استادیار، گروه مهندسی مواد، واحد تهران جنوب، دانشگاه آزاد اسلامی

*نویسنده مسئول: hkhorsand@kntu.ac.ir

تاریخ دریافت: ۱۴۰۴/۰۷/۱۹ تاریخ پذیرش: ۱۴۰۴/۰۹/۳۰

چکیده

در این مطالعه رفتار خوردگی پوشش آلیاژ آنتروپی بالا AlCoCrFeNi بر روی زیرلایه آلیاژ آلومینیوم Al 5083-H321 ارزیابی شد. برای این منظور، پوشش آنتروپی بالا AlCoCrFeNi با روش کندوپاش مگنترون فرکانس رادیویی (RFMS) بر روی زیرلایه طی دو زمان ۳۰ و ۶۰ دقیقه پوشش داده شد. مشخصه‌یابی ریزساختاری، نانوسختی‌سنجی، چسبندگی و مقاومت در برابر خوردگی به روش پلاریزاسیون چرخه‌ای، مطابق با استاندارد ASTM G61 بررسی شدند. مشاهدات ریزساختاری نشان داد پوشش‌های ایجاد شده در هر دو زمان اعمال، شامل محلول جامد کریستالی (BCC) به همراه فاز آمورف و با توزیع یکنواخت عناصر در سطح و سطح مقطع پوشش هستند. با افزایش زمان لایه‌نشانی، درصد فاز آمورف افزایش (۳۸/۰۶٪ در مقابل ۲۶/۸۹٪) و اندازه بلورک‌ها کاهش یافت (۴۷/۶ نانومتر در مقابل ۴۹/۳ نانومتر). این رخداد منجر به بهبود خواص مکانیکی از جمله افزایش سختی (از ۲/۵۷ به ۵/۰۶ گیگاپاسکال) شد. نتایج آزمون پلاریزاسیون چرخه‌ای در محلول ۳/۵ درصد وزنی NaCl نشان داد بدلیل تشکیل لایه اکسیدی پایدار پسیو غنی از Cr و Al، نرخ خوردگی (از ۲/۷۰۹ به ۰/۵۹۸ میلی‌متر در سال) کاهش یافت. همچنین مشخص شد که با افزایش زمان لایه‌نشانی، بدلیل توزیع یکنواخت و همگن پوشش و فازهای کریستالی و آمورف تشکیل شده، درصد حفرات سطحی کم‌تری داشت. برپایه نتایج آزمون چسبندگی، پوشش در دسته HF₂ با میکروتَرَک‌های جزئی در اطراف فرورونده قرار گرفت. نتایج فوق، اثربخشی استفاده از پوشش آنتروپی بالا AlCoCrFeNi لایه‌نشانی شده به روش RFMS را در بهبود مقاومت خوردگی آلیاژ Al 5083-H321 تثبیت می‌کند.

کلیدواژه: پوشش آنتروپی بالا AlCoCrFeNi، زیرلایه Al 5083-H321، روش کندوپاش مگنترون فرکانس رادیویی (RFMS)،

پلاریزاسیون چرخه‌ای

Corrosion Performance of High-Entropy AlCoCrFeNi Coating on Aluminum Alloy 5083 in NaCl Solution

A. Zeinali ¹, H. Khorsand ^{2*}, A. Rabieifar ³

^{1*} MSc in Materials Engineering, Faculty of Materials Science and Engineering, K. N. Toosi University of Technology

^{2*} Full Professor, Faculty of Materials Science and Engineering, K. N. Toosi University of Technology

³ Assistant Professor, Department of Materials Engineering, ST.C., Islamic Azad University

* Corresponding Author: hkhorsand@kntu.ac.ir

Submission: 2025, 10, 11 Acceptance: 2025, 12, 20

Abstract

In this study, the corrosion behavior of an AlCoCrFeNi high-entropy alloy (HEA) coating deposited on an Al 5083-H321 aluminum alloy substrate was evaluated. For this purpose, the AlCoCrFeNi HEA coating was applied by radio frequency magnetron sputtering (RFMS) for deposition times of 30 and 60 minutes. The coatings were characterized in terms of microstructure, nanoindentation hardness, adhesion, and corrosion resistance using cyclic potentiodynamic polarization testing, as per ASTM G61. Microstructural observations revealed that the coatings produced at both deposition times consisted of a body-centered cubic (BCC) solid solution phase, along with an amorphous phase, exhibiting a uniform elemental distribution across both the coating surface and cross-section. Increasing the deposition time led to a higher fraction of the amorphous phase (38.06% vs. 26.89%) and a reduction in crystallite size (47.6 nm vs. 49.3 nm). This structural refinement resulted in enhanced mechanical properties, particularly an increase in hardness (from 2.57 to 5.06 GPa). Cyclic polarization tests in 3.5 wt.% NaCl solution demonstrated that the formation of a stable passive oxide layer enriched in Cr and Al decreased the corrosion rate significantly (from 2.709 to 0.598 mm/year). Furthermore, it was shown that increasing the deposition time reduced the density of surface defects and porosity, owing to the homogeneous distribution of crystalline and amorphous phases within the coating. Adhesion tests indicated that the coatings were classified in the HF2 category, exhibiting only minor microcracking around the indentation area. Overall, these results confirm the effectiveness of RFMS-deposited AlCoCrFeNi HEA coatings in improving the corrosion resistance of the Al 5083-H321 alloy substrate.

Keywords: High-entropy coating, AlCoCrFeNi, Al 5083-H321 substrate, radio frequency magnetron sputtering (RFMS), cyclic polarization

۱- مقدمه

پوشش‌های آلیاژ آنتروپی بالا، متشکل از عناصری با درصد‌های اتمی تقریباً برابر نظیر Al، Co، Cr، Fe و Ni، به‌منظور افزایش مقاومت قطعات مهندسی در برابر خوردگی، سایش و اکسیداسیون دما بالا به‌طور گسترده به‌کار می‌روند. آنتروپی اختلاط بالای این آلیاژها پایداری ترمودینامیکی فازهای محلول جامد تک‌فاز یا چندفاز از نوع FCC، BCC یا HCP را تقویت کرده و از تشکیل ترکیبات بین‌فلزی جلوگیری می‌کند [۱-۳]. این آلیاژها به دلیل اثرات کوکتل، تغییرات شدید شبکه بلوری و نفوذ کند از استحکام عالی، انعطاف‌پذیری در دماهای پایین، پایداری حرارتی و ریزساختاری بالا و همچنین مقاومت خوب در برابر خوردگی و سایش برخوردارند [۷-۱]. افزودن آلومینیوم به این آلیاژها موجب بهبود مقاومت در برابر خوردگی از طریق تشکیل لایه اکسیدی غیرفعال Al_2O_3 می‌شود و با ترکیب با آهن، کروم و نیکل، ترکیب‌های آلیاژی ایجاد می‌کند که مقاومت در برابر خوردگی گالوانیکی را کاهش می‌دهد. این امر موجب تغییر ساختار از FCC تک‌فازی به ساختار دوفازی FCC + BCC یا تک‌فازی BCC می‌شود [۸-۱۱]. کبالت و کروم، در غلظت‌های بهینه، از تخریب یون‌های Cr^{3+} در محلول‌های خورنده NaCl جلوگیری کرده و مقاومت در برابر خوردگی حفره‌ای را بهبود می‌بخشند [۱۲]. مقدار بهینه نیکل باعث ایجاد تشکیل فیلم غیرفعال به صورت ترکیبات اکسیدی یا هیدروکسیدی شده و مقاومت در برابر خوردگی در محیط‌های خورنده‌ای همچون NaCl را افزایش می‌دهد [۱۳ و ۱۴]. غلظت آهن نیز باید به‌طور کنترل‌شده تنظیم شود تا از خوردگی حفره‌ای جلوگیری شود [۱۵ و ۱۶].

آلیاژهای کار شده آلومینیوم از سری‌های xxx ۵ و xxx ۶ به‌دلیل ترکیب مطلوبی از کرنش سختی، استحکام متوسط، چقرمگی بالا در دماهای پایین، جوش‌پذیری مناسب و مقاومت مطلوب در برابر خوردگی حفره‌ای و تنش، به‌طور گسترده در کاربردهای دریایی مورد استفاده قرار می‌گیرند [۱۷-۱۹]. رفتار خوردگی آلومینیوم در محیط آب دریا به‌طور مستقیم تحت تأثیر شوری (به‌ویژه NaCl)، دما، گازهای محلول نظیر O_2 و CO_2 و pH محیط قرار دارد [۱۷ و ۲۱]. یون کلرید با افزایش رسانایی الکتریکی محیط، فعالیت پیل‌های خوردگی را تشدید

کرده و همچنین با نفوذ و جذب در لایه اکسیدی محافظ، موجب تسریع خوردگی موضعی می‌شود. کاهش غلظت اکسیژن محلول، پایداری لایه اکسیدی را تضعیف کرده و احتمال وقوع خوردگی موضعی را افزایش می‌دهد. از سوی دیگر، افزایش pH و کاهش دمای آب دریا به کاهش نرخ کلی خوردگی منجر می‌شود. آلیاژهای آلومینیوم در محیط دریایی مستعد انواع مختلفی از مکانیزم‌های خوردگی از جمله خوردگی یکنواخت، حفره‌ای، شیاری، بین‌دانه‌ای و گالوانیکی هستند که هر یک به شرایط الکتروشیمیایی محیط و ریزساختار آلیاژ وابسته‌اند [۲۲-۱۷].

درباره مشخصه‌یابی و بررسی رفتار خوردگی انواع آلیاژهای دریایی آلومینیوم با پوشش‌های آنتروپی بالا مطالعاتی انجام شده است. Hsueh و همکاران [۲۳] رفتار خوردگی پوشش آنتروپی بالای $(AlCoSiTiZr)_{100-x}/AA6061$ با روش DC MS را بررسی نمودند. نتایج این پژوهش نشان داد که ریزساختار پوشش ترکیبی از فازهای آمورف و کریستالی تشکیل شده است. حضور این ریزساختار دوفازی، منجر به بهبود معنی‌دار مقاومت به خوردگی زیرلایه پوشش‌دار در مقایسه با زیرلایه بدون پوشش در محیط خورنده اسید سولفوریک با غلظت ۰/۱ مولار گردید، که بیانگر نقش مؤثر پوشش در افزایش پایداری الکتروشیمیایی و کاهش نرخ انحلال زیرلایه است. Tanada و همکاران [۲۴] پوشش $CoCrFeMnNi/AA\ 5052$ تولید شده به روش DC MS را مشخصه‌یابی نمودند و دریافتند که ضخامت پوشش بسته به توان و زمان، بین ۷۰۰-۱۰۰ نانومتر متغیر است. Shi و همکاران [۲۵] رفتار خوردگی سیستم RFMS $Al_x(CoCrFeNi)_{100-x}/Si$ را بررسی نمودند. ایشان دریافتند با تغییر غلظت Al پوشش از ۴/۵ تا ۴۰ درصد اتمی، فاز پوشش از FCC به BCC تغییر کرده و با افزایش درصد فاز آمورف تشکیل شده، مقاومت به خوردگی یکنواخت و موضعی پوشش کاهش یافت.

پژوهش‌ها نشان می‌دهند که رفتار خوردگی آلیاژ AA-5083 به‌طور قابل توجهی به آماده‌سازی سطح، نوع و پارامترهای فرآیند پوشش‌دهی، مکانیزم تخریب پوشش و استفاده از پوشش‌های چندلایه کامپوزیتی وابسته است، حتی زمانی که از

روش‌ها و پوشش‌هایی غیر از کندوپاش مغناطیسی و پوشش‌های آنتروپی بالا استفاده شود [۲۶ و ۲۷].

با وجود تحقیقات گسترده پیرامون پوشش‌های آنتروپی بالا بر آلیاژهای آلومینیوم سری xxx ۵، بررسی رفتار خوردگی پوشش‌های آنتروپی بالا تولیدشده به روش کندوپاش مغناطیسی در محیط NaCl همچنان محدود است. در این پژوهش، پوشش لایه نازک AlCoCrFeNi به روش کندوپاش مغناطیسی فرکانس رادیویی روی زیرلایه AA 5083-H321 اعمال شد. مشخصه‌یابی پوشش در زمان‌های لایه‌نشانی ۳۰ و ۶۰ دقیقه انجام گرفت و خواص مکانیکی از طریق آزمون نانوسختی و چسبندگی، و رفتار خوردگی سیستم در محلول NaCl با غلظت ۳/۵ درصد وزنی به کمک آزمون پلاریزاسیون چرخه‌ای مورد ارزیابی قرار گرفت.

۲- مواد و روش تحقیق

در این بخش، شرایط روش‌های آماده‌سازی زیرلایه آلومینیوم AA 5083-H321، آلیاژ آنتروپی بالا AlCoCrFeNi و فرآیند پوشش‌دهی به روش کندوپاش مغناطیسی فرکانس رادیویی و

آزمون‌های مشخصه‌یابی ریزساختاری و فازی، خوردگی الکتروشیمیایی (پلاریزاسیون چرخه‌ای)، نانوسختی سنجی و چسبندگی بیان شده است.

۲-۱- آلومینیوم 5083-H321

آلیاژ AA5083-H321 با ترکیب شیمیایی جدول ۱ (روش آنالیز عنصری دستگاه کوانتومتری) به شکل بلوک‌هایی با ابعاد $2 \times 2 \times 0.2$ و $1 \times 1 \times 0.2$ سانتی‌متر برش داده شد و سپس با سنباده‌های ۴۰۰، ۶۰۰، ۸۰۰، ۱۰۰۰، ۱۲۰۰، ۱۵۰۰ و ۲۰۰۰ ذرات آلومینا با اندازه ۱ میکرومتر پولیش شد.

۲-۲- آلیاژ آنتروپی AlCoCrFeNi

از آنالیز عنصری ICP برای تعیین ترکیب شیمیایی آلیاژهای آنتروپی بالا، در کارهای مختلف استفاده شده است [۲۴ و ۲۸]. ترکیب شیمیایی آلیاژ آنتروپی بالا AlCoCrFeNi با استفاده از آزمون ICP مورد بررسی قرار گرفت و نتایج آنالیز ICP به صورت درصد وزنی در جدول ۲ گزارش شد و با محاسبات تئوری انجام شده از این آلیاژ [۲۲ و ۲۸] از مطابقت نزدیکی برخوردار است که نشان دهنده آن است که آلیاژ آنتروپی بالا بدون نقص ساخته شده است.

جدول ۱. ترکیب شیمیایی آلیاژ AA 5083-H321

عنصر	Al	Si	Fe	Cu	Mn	Mg	Cr	Ni	Zn
درصد وزنی (%)	Rem	۰/۱۲۴	۰/۳۰۲	۰/۰۶۷	۰/۷۶۱	۴/۹۴	۰۵۲۰	۰/۰۰۲	۰/۱۰۸
عنصر	Ti	Be	Bi	Ca	Li	Na	Pb	Sn	V
درصد وزنی (%)	۰/۰۱۱	۰/۰۰۰۰۱	۰/۰۰۲	۰/۰۰۰۴	۰/۰۰۰۱	۰/۰۰۰۶	۰/۰۰۳	۰/۰۰۰۴	۰/۰۱۳

جدول ۲. ترکیب شیمیایی آلیاژ آنتروپی بالا AlCoCrFeNi

عنصر	Al	Co	Cr	Fe	Ni
درصد وزنی (%) (ICP)	۱۱/۴	۲۳/۴	۲۰/۴	۲۰/۹	۲۳/۷
درصد وزنی (%) (تئوری)	۱۱/۶۳۲	۲۳/۰۹۸	۲۰/۳۷۹	۲۱/۸۸۷	۲۳/۰۰۴

۳-۲- پوشش دهی

پیش از فرآیند پوشش دهی، ابتدا سطح زیرلایه‌ها (نمونه‌های زیرلایه فلزی ابتدا در محلول استون، اتانول و آب مقطر به مدت ۱۰ دقیقه تحت حمام التراسونیک تمیز شدند [۲۳ و ۲۴ و ۲۹ و ۳۰] و target طی ۱۰ دقیقه تحت pre sputter با دستگاه کندوپاش مغناطیسی (MSS-160) قرار گرفت تا آلودگی‌ها و لایه اکسیدی سطحی حذف شود. سپس زیرلایه‌ها با گاز آرگون خشک شد و به مدت ۱۰ min فرآیند پلاسمای تخلیه الکتریکی تابان (glow discharge) انجام شد. در ادامه، لایه نشانی پوشش با فرآیند کندوپاش مغناطیسی

با فرکانس رادیویی منطبق با متغیرهای جدول ۳ طی دو زمان اعمال پوشش ۳۰ min (نمونه A) و ۶۰ min (نمونه B) انجام شد.

۴-۲- مشخصه یابی ریزساختاری

بررسی‌های ریزساختاری سطح و ضخامت پوشش آلیاژ آنتروپی بالا بر روی سطح آلیاژ آلومینیوم قبل و پس از آزمون خوردگی با میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی MIRA3-TESCAN مجهز به آنالیزگر عنصری (SMAX) انجام شد. تحلیل و بررسی تصاویر در نرم افزار Image J (fiji) انجام شد.

جدول ۳. متغیرهای لایه نشانی توسط فرآیند کندوپاش مغناطیسی فرکانس رادیویی

پارامترها	ولتاژ (v)	توان (w)	فشار کاری (mbar)	زمان (min)	دما (°C)	ولتاژ بایاس (v)	فاصله هدف تا سطح زیرلایه (cm)
	۲۰۰	۱۰۰	$3/4 \times 10^{-3}$	۳۰	۲۵	-	۶

بر حسب رادیان و θ اندازه زاویه است.

۶-۲- خوردگی الکتروشیمیایی (پلاریزاسیون چرخه‌ای)

این آزمون به کمک یک سل سه الکترودی شامل الکترود مرجع (Ag/AgCl حاوی محلول اشباع KCl)، الکترود پلاتین و نمونه (الکترود کاری) و با دستگاه پتانسیواستات/گالوانواستات شرکت PARSASAT 2273 در محلول ۳/۵ wt. % NaCl و دمای محیط انجام شد. جهت صحت‌سنجی نتایج، آزمون‌ها سه مرتبه تکرار شدند. پیش از آزمون، نمونه‌ها به مدت ۱ h در محلول ۳/۵ wt. % NaCl قرار گرفته و پتانسیل مدار باز نمونه به مدت ۴۰۰ s اندازه‌گیری شد تا از ایجاد شرایط پایا برای نمونه در الکترولیت اطمینان حاصل شود. ولتاژ آزمون از ۱/۵ mV- تا ۱/۵ mV و نرخ روبش ۱۰ mV/s انتخاب شد [۳۱ و ۳۲].

۷-۲- نانوسختی سنجی

آزمون نانوسختی پوشش‌ها توسط دستگاه nanoscope با نوک فروورنده berkovich، بار اعمالی ۵ mN و زمان بارگذاری ۱۰ s برای نمونه (A = 30 min و B = 60 min) انجام شد.

۸-۲- چسبندگی

آزمون چسبندگی پوشش‌ها به کمک فروورنده راکول

۵-۲- مشخصه یابی فازی

تعیین فازها و ساختار کریستالی پوشش‌های آنتروپی بالا به کمک GIXRD با دستگاه PANALYTHICAL XPERT PRO MPD ($2\theta = 5-80^\circ$ و $\lambda_{Cu K\alpha} = 1.54 \text{ \AA}$) انجام شد. تحلیل و رسم نمودار در نرم‌افزارهای XPERT و ORIGINPRO انجام شد. پارامتر ثابت شبکه، درصد میزان آمورف و کریستالی و رابطه شرر به ترتیب به کمک روابط ۱ تا ۳ محاسبه شدند.

$$\alpha = \left(\frac{\lambda^2}{4} \times \frac{S}{\sin^2 \theta} \right)^{1/2} \quad (1)$$

$$X_c = \frac{A_c}{A_c + A_a} \times 100 \quad (2)$$

$$D = \frac{\kappa \lambda}{\beta \cos \theta} \quad (3)$$

در روابط ۱ تا ۳، α پارامتر ثابت شبکه، λ طول موج بر حسب $\text{\AA}$ ، S مجموع اندیس‌های میلر و θ زاویه براگ، X_c درصد بلورینگی، A_c سطح ناحیه کریستالی، A_a سطح ناحیه آمورف، D اندازه بلورک بر حسب $\text{\AA}$ یا nm، k فاکتور شکل که مقدار آن ۰/۹ است، λ طول موج $Cu K\alpha_1$ بر حسب $\text{\AA}$ ، β پهنای پیک

D (981 N) و مطابق استاندارد VDI 3198 [۳۳] (دستگاه سختی سنجی HBRV 187.5) انجام و تصاویر حاصل از اثر فرورونده راکول با میکروسکوپ نوری (مدل IMM-420) بررسی شد. به منظور صحت سنجی، آزمون سه بار تکرار شد.

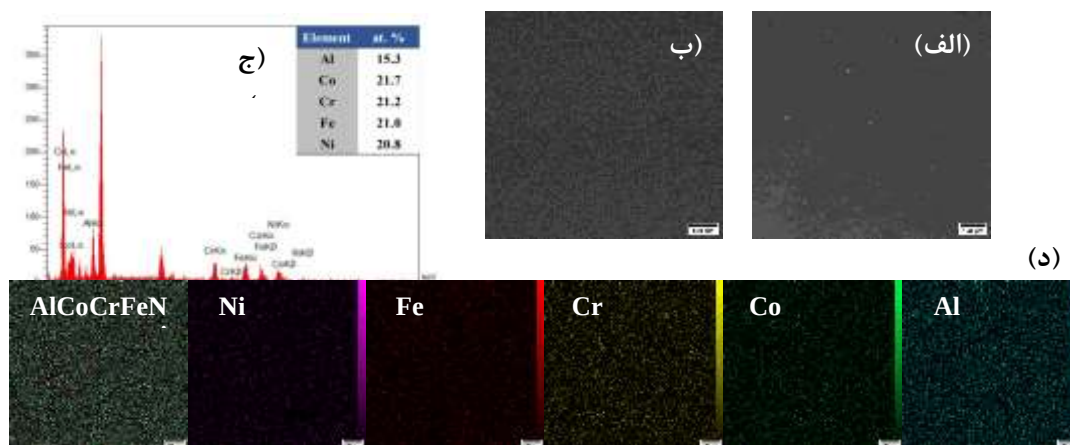
۳- نتایج و بحث

۳-۱- بررسی مورفولوژی: تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی

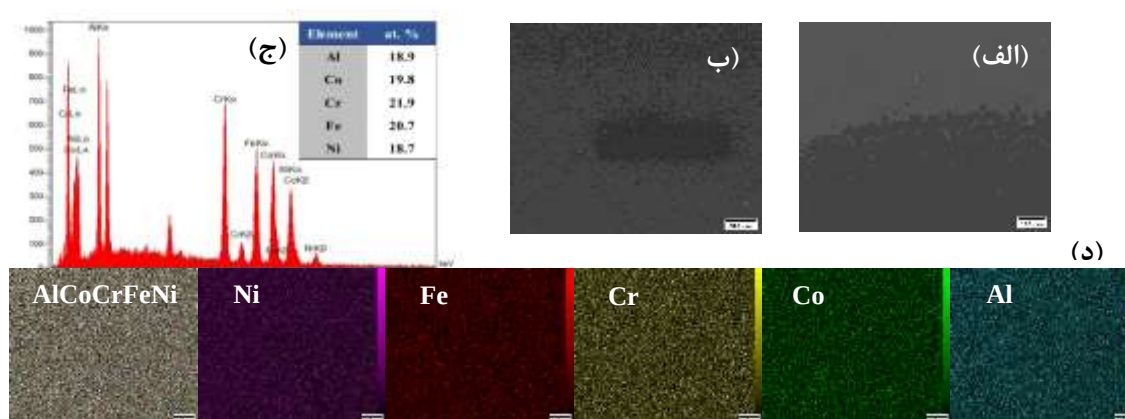
تصاویر FE-SEM سطح پوشش آلیاژ آنتروپی بالا AlCoCrFeNi برای نمونه های A و B همراه با نتایج EDS سطح پوشش ها در شکل ۱ و ۲ و تصاویر X-Ray MAP نمونه A و B در شکل های ۱-د و ۲-د آمده است. اثرات اندکی از کلوخه های

شدن در سطح پوشش دیده شد. پوشش ها دارای ساختاری همگن و بدون عیب هستند. با توجه به نتایج EDS و X-Ray MAP، انحراف ترکیب شیمیایی هر دو پوشش از مقادیر ایده آل (تمام عناصر با مقدار ۲۰ درصد اتمی) کم بوده و توزیع عناصر در سطح پوشش ها یکنواخت است. انحراف ترکیب شیمیایی ناشی از شعاع اتمی و نرخ بازدهی متفاوت عناصر حین لایه نشانی است [۲۲ و ۳۶-۳۴].

میانگین ضخامت پوشش ها برای نمونه های A و B به ترتیب ۱۷۳/۳ نانومتر و ۵۵۵ نانومتر بود که در جدول ۴ نشان داده شده است. تصاویر X-Ray MAP در شکل های ۳ و ۴، همگنی و پخش عناصر در سطح مقطع را نیز تایید می کنند. همچنین احتمال تشکیل ساختار آمورف در شکل ۳ و ۴ مشاهده شد.



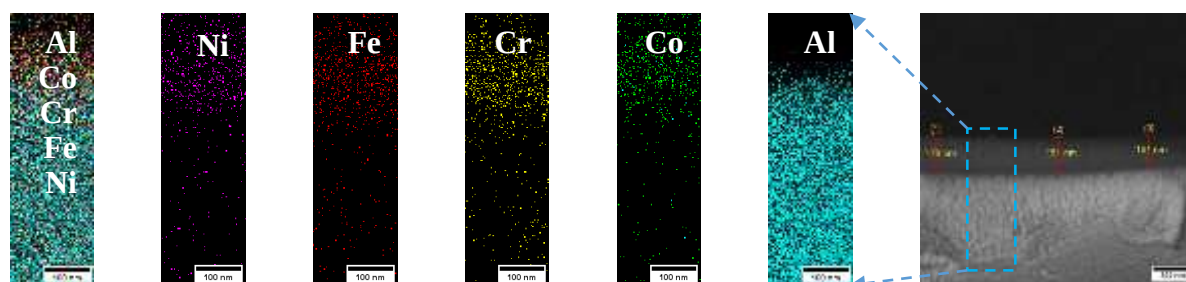
شکل ۱. تصاویر FE-SEM از سطح پوشش آلیاژ آنتروپی بالا AlCoCrFeNi در ۳۰ دقیقه لایه نشانی، آشکارگر SE و بزرگنمایی های، (الف) x ۱۰۰، (ب) x ۲۵، (ج) آنالیز عنصری EDS و (د) آنالیز عنصری نقشه ای (MAP).



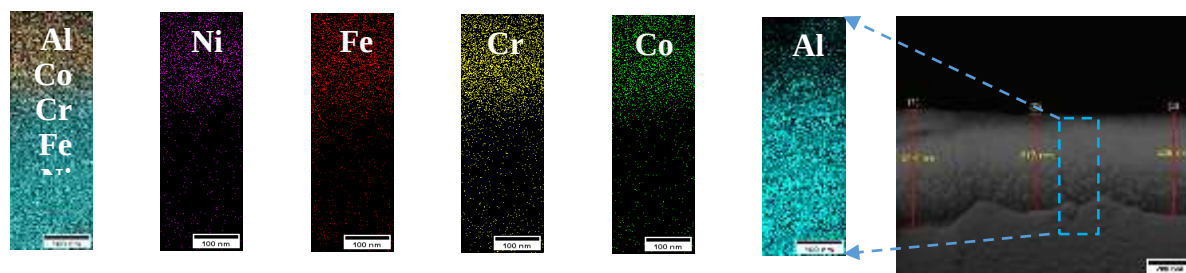
شکل ۲. تصاویر FE-SEM از سطح پوشش آلیاژ آنتروپی بالا AlCoCrFeNi در ۶۰ دقیقه لایه نشانی، آشکارگر SE و بزرگنمایی های، (الف) x ۱۰۰، (ب) x ۲۵، (ج) آنالیز عنصری EDS و (د) آنالیز عنصری نقشه ای (MAP).

جدول ۴. ضخامت اندازه گیری شده پوشش آلیاژ آنتروپی بالا

ضخامت (nm)				پوشش آنتروپی بالا (AlCoCrFeNi)
میانگین	(۳)	(۲)	(۱)	
۱۷۳/۳	۱۶۱	۱۸۱	۱۷۸	۳۰ دقیقه (A)
۵۵۵	۵۳۸	۵۱۳	۶۱۴	۶۰ دقیقه (B)



شکل ۳. تصاویر FE-SEM و MAP از سطح مقطع عرضی پوشش آنتروپی بالا AlCoCrFeNi در زمان ۳۰ دقیقه لایه نشانی، آشکارگر BSE و بزرگنمایی ۷۵ kx.



شکل ۴. تصاویر FE-SEM و MAP از سطح مقطع عرضی پوشش آنتروپی بالا AlCoCrFeNi در زمان ۶۰ دقیقه لایه نشانی، آشکارگر BSE و بزرگنمایی ۷۵ kx.

نشانی است [۳۸].

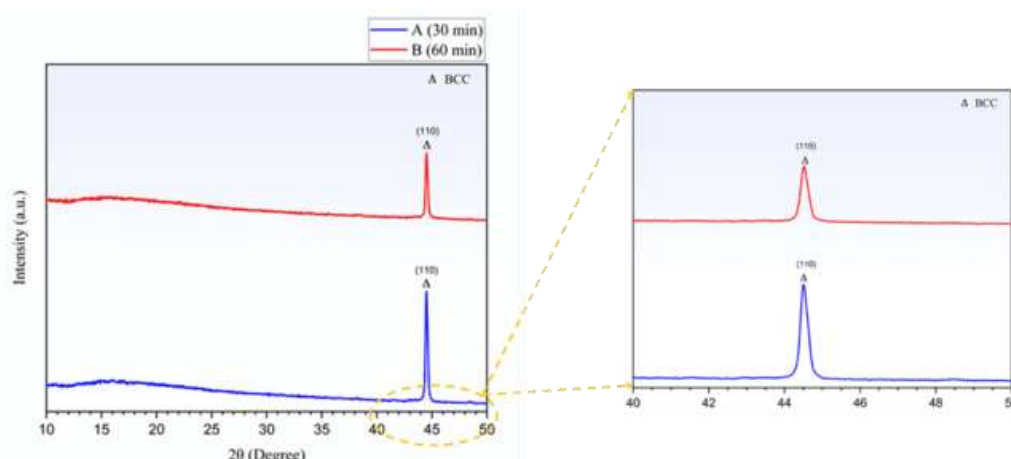
درصد میزان آمورف و کریستالی پوشش‌ها در جدول ۵ و مقادیر اندازه بلورک در جدول ۶ آمده است. همانگونه که مشاهده می‌شود با افزایش زمان لایه نشانی، درصد آمورف بودن پوشش افزایش و اندازه بلورک کاهش یافته است. زمان‌های کندوپاش طولانی‌تر منجر به رسوب اتم‌های بیش‌تر و در نتیجه تشکیل کریستال‌های بزرگ‌تر روی زیرلایه می‌شود. اما به دلیل وجود عناصر متعدد با نسبت‌های تقریباً مساوی، آنتروپی پوشش افزایش و انرژی آزاد کاهش می‌یابد. در نتیجه تشکیل کریستال‌های کوچک ترغیب می‌شوند [۳۹].

با توجه به شکل ۴ و جدول ۴ و همچنین بر اساس استاندارد ملی ایران به شماره ۲۳۱۶۹ [۳۷]، پوشش آلیاژ آنتروپی بالا در محدوده لایه نازک قرار می‌گیرد.

۳-۲- بررسی الگوی پراش اشعه ایکس (GIXRD)

الگوی پراش GIXRD پوشش آلیاژ آنتروپی بالا AlCoCrFeNi در زمان‌های لایه نشانی مختلف ۳۰ و ۶۰ دقیقه در شکل ۵ نشان داده شده است.

پیک‌های پهن در محدوده 2θ ۱۰-۲۵ برای ساختارهای آمورف و پیک‌های شارپ در محدوده 2θ ۴۴-۴۵ برای ساختارهای کریستالی مشاهده شد که حاصل تبلور مجدد پوشش حین لایه



شکل ۵. الگوی پراش GIXRD لایه‌های نازک آنتروپی بالای AlCoCrFeNi در زمان ۳۰ و ۶۰ دقیقه لایه نشانی.

جدول ۵. محاسبات مقدار آمورف و کریستالی پوشش آنتروپی بالای تشکیل شده

نمونه	A_c	$A_c + A_a$	X_c (%)	X_a (%)
A (۳۰ min)	۹۲۲۹/۱۹۸	۱۲۶۲۴/۹۲۵	۷۳/۱۰۳	۲۶/۸۹۷
B (۶۰ min)	۸۲۶۹/۵۲۸	۱۳۳۵۰/۱۵۴	۶۱/۶۳۹	۳۸/۰۶۴

جدول ۶. محاسبات رابطه شرر

نمونه	K	λ (Å)	β (°)	β (Rad)	2θ (°)	θ (°)	θ (Rad)	Cos (θ)	D (nm)
A (۳۰ min)	۰/۹	۱/۵۴۰۶	۰/۱۷۴	۰/۰۰۳۰	۴۴/۴۸۵	۲۲/۲۴۲	۰/۳۸۸	۰/۹۲۵	۴۹/۳۲۷
B (۶۰ min)			۰/۱۸	۰/۰۰۳۱	۴۴/۴۹۳	۲۲/۲۴۶	۰/۳۸۸	۰/۹۲۵	۴۷/۶۸۴

۳-۳ خوردگی پلاریزاسیون چرخه‌ای

منحنی‌های پلاریزاسیون چرخه‌ای زیرلایه و نمونه‌های A و B در شکل ۶ (الف، ب، ج و د) نشان داده شده‌اند، به طوری که در شکل ۶-د، سه منحنی (الف، ب و ج) در یک نمودار ترکیب شده‌اند. در ناحیه فعال منحنی‌ها (Active Regions)، خوردگی یکنواخت و بعضاً خوردگی حفره‌ای (Pitting Corrosion) رخ داد. بدین صورت که در ناحیه‌ی روئین (Passive Region) میزان خوردگی محدود اما در ناحیه تراروئین (Transpassive Region) خوردگی حفره‌ای اتفاق افتاد. در ناحیه روئین، پتانسیل حفره‌ای (E_{pit}) کمینه بود و با افزایش پتانسیل، حفرات جدید جوانه‌زنی و رشد نمودند. در هر سه

منحنی، حلقه پسماند (Hysteresis Loop) مثبت بود. میزان خوردگی براساس بزرگی حلقه پسماند و اختلاف $E_{pit} - E_{Tp}$ (اختلاف پتانسیل حفره‌ای و پتانسیل روئین شدن مجدد: Repassivation Potential) تعیین می‌شود. هر چه این اختلاف بزرگتر باشد، حلقه هیستریزیس بزرگ‌تر و مقاومت به خوردگی حفره‌ای کم‌تر خواهد بود [۱۷-۲۲]. پارامترهای موثر بر خوردگی ۳ نمونه‌ی زیرلایه، A و B از منحنی‌های شکل ۶ استخراج و در جدول ۷ گزارش شده است. پارامترهای E_{corr} و i_{pit} در جدول ۷ به ترتیب پتانسیل خوردگی و چگالی جریان حفره‌دار شدن هستند و با استفاده از رابطه‌ی (۴)، می‌توان سرعت خوردگی حفره‌ای را محاسبه نمود که در جدول ۷ به آن

اشاره شده است:

$$\text{Corrosion Rate} \left(\frac{\text{mm}}{\text{y}} \right) = 1.2866 \times 10^5 \times \frac{i_{\text{corr}}}{\rho} \times E_W \quad (۴)$$

در رابطه فوق، i_{corr} چگالی جریان خوردگی (آمپر/سانتی متر مربع)، E_W ، اکی والان (گرم)، ρ ، چگالی زیرلایه فلزی هستند. مقاومت سطح در برابر حفره دار شدن (R_{pit}) است که از رابطه ۵ بدست آمده است:

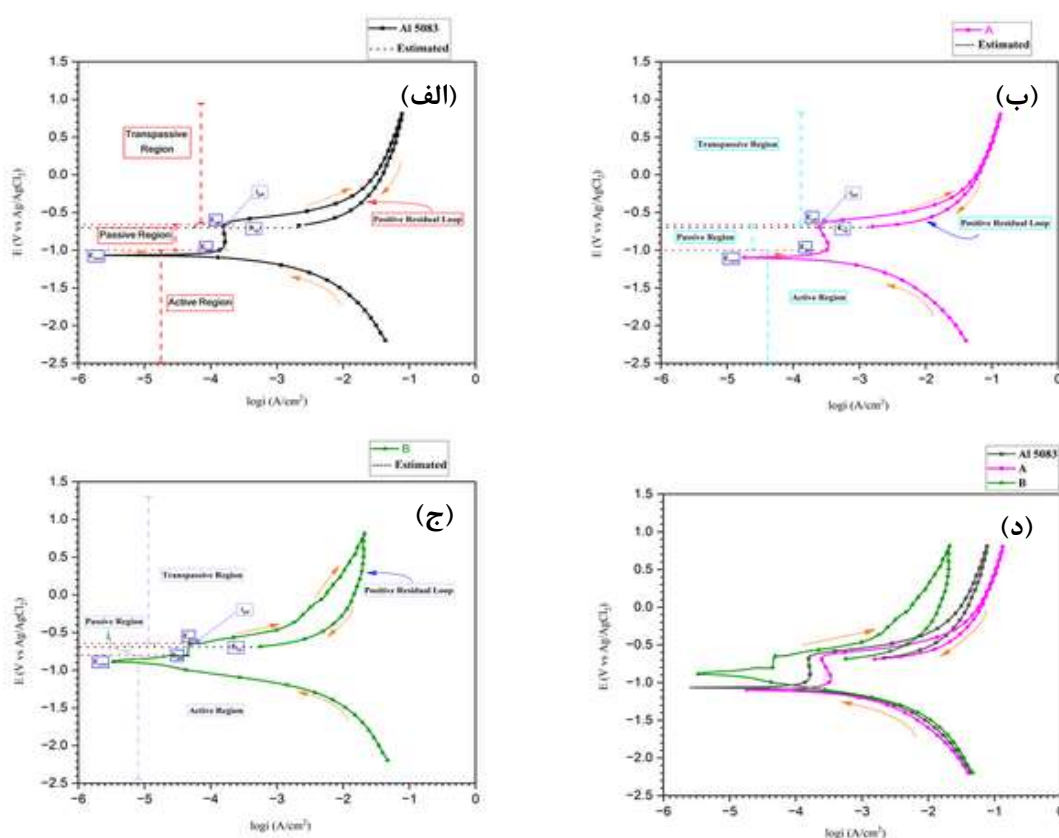
$$R_{\text{pit}} = |E_{\text{corr}} - E_{\text{pit}}| \quad (۵)$$

با توجه به نتایج جدول ۷، نمونه B کمترین نرخ خوردگی را داشت. اما پارامترهایی مانند $E_{\text{pit}} - E_{\text{rp}}$ در نمونه زیرلایه و R_{pit} در نمونه A بالاترین مقدار را داشتند.

بر اساس داده‌های حاصل از آزمون‌های پلاریزاسیون چرخه‌ای در محلول با غلظت NaCl ۳/۵ wt. %، رفتار سینتیکی تشکیل، پایداری و بازتشکیل لایه پسیو آلیاژ Al 5083 و نمونه‌های A و B قابل تحلیل است. منحنی‌های پلاریزاسیون در هر سه نمونه

وجود نواحی فعال، پسیو و ترارویین را نشان می‌دهند که به ترتیب بیانگر انحلال فعال فلز، تشکیل فیلم پسیو اکسیدی/هیدروکسیدی و در نهایت شکست این فیلم در اثر حضور یون‌های کلرید هستند. مشاهده حلقه هیستریزس مثبت در مسیر برگشتی منحنی‌ها نشان می‌دهد که پس از شکست لایه پسیو، حفره‌ها تا محدوده‌ای از پتانسیل فعال باقی مانده و فرآیند بازپسوشدن نقش تعیین‌کننده‌ای در مقاومت به خوردگی موضعی ایفا می‌کند [۴۰-۴۲].

مقایسه پتانسیل خوردگی (E_{corr}) و نرخ خوردگی (CR) نشان می‌دهد که نمونه B با پتانسیل خوردگی نجیب‌تر و نرخ خوردگی به مراتب کمتر نسبت به آلیاژ Al 5083 و نمونه A، از پایداری الکتروشیمیایی بالاتری برخوردار است. چنین رفتاری معمولاً به کاهش سینتیک واکنش‌های آندی و تشکیل مؤثرتر لایه پسیو نسبت داده می‌شود. در مقابل، نمونه A با E_{corr} منفی‌تر و بیشترین نرخ خوردگی، نشان‌دهنده فعال‌تر بودن سطح و ناپایداری نسبی فیلم پسیو در محیط کلریدی است [۴۲ و ۴۳].



شکل ۶. منحنی پلاریزاسیون چرخه‌ای برای سه نمونه، (الف) Al 5083، (ب و ج) پوشش آلیاژ آنتروپی بالا (A و B) در محلول ۳/۵ درصد وزنی NaCl و (د) همه نمودارها.

جدول ۷. داده‌های استخراج شده از منحنی‌های پلاریزاسیون چرخه‌ای نمونه Al 5083 و پوشش آلیاژ آنتروپی بالا (A و B) در محلول wt. % NaCl ۳/۵

نمونه	E_{corr} (mV vs Ag/AgCl ₂)	E_{pp} (mV vs Ag/AgCl ₂)	i_{pit} (A/cm ²)	E_{pit} (mV vs Ag/AgCl ₂)	R_{pit}	E_{rp} (mV vs Ag/AgCl ₂)	$E_{pit} - E_{rp}$ (mV vs Ag/AgCl ₂)	CR (mm/y)
Al 5083	-۱۰۶۶	-۹۹۶	۰/۰۰۰۱۵	-۶۶۱	۴۰۳	-۶۷۱	۱۰	۱/۶۸۹
A	-۱۰۹۷	-۹۹۷	۰/۰۰۰۲۴	-۶۵۷	۴۱۰	-۶۸۷	۳۰	۲/۷۰۹
B	-۸۸۵	-۸۰۱	۰/۰۰۰۰۵	-۶۴۸	۲۳۷	-۶۹۵	۴۷	۰/۵۹۸

پتانسیل شروع پسیوشدن (E_{pp}) در هر سه نمونه در محدوده نسبتاً مشابهی قرار دارد، با این حال منفی‌تر بودن جزئی E_{pp} در نمونه B بیانگر تمایل بیشتر این نمونه به ورود زودتر به ناحیه پسیو است. از دید سینتیکی، این موضوع نشان می‌دهد که تشکیل فیلم پسیو در نمونه B در پتانسیل‌های پایین‌تر آغاز شده و نرخ انحلال آندی سریع‌تر مهار می‌شود. با این وجود، اختلاف محدود در مقادیر E_{pp} به‌تنهایی معیار کافی برای ارزیابی مقاومت به خوردگی موضعی نبوده و باید همراه با سایر پارامترهای مرتبط با شکست و ترمیم فیلم پسیو تفسیر شود [۴۴ و ۴۵].

پارامترهای مرتبط با شکست لایه پسیو و رشد حفره، شامل پتانسیل حفره‌دار شدن (E_{pit}) و چگالی جریان حفره‌دار شدن (i_{pit})، اطلاعات مهم‌تری درباره سینتیک خوردگی موضعی ارائه می‌دهند. اگرچه مقادیر E_{pit} در سه نمونه تفاوت چشمگیری ندارند، مقدار بسیار کمتر i_{pit} در نمونه B نشان‌دهنده کندتر بودن سینتیک رشد حفره‌ها پس از آغاز شکست فیلم پسیو است. این امر بیانگر آن است که حتی در صورت شروع حفره، نرخ انحلال موضعی در این نمونه محدود بوده و حفره‌ها با شدت کمتری توسعه می‌یابند، در حالی که نمونه A با بیشترین i_{pit} مستعد رشد سریع‌تر و پایدارتر حفره‌ها است [۴۰ و ۴۶]. تفاوت اساسی میان نمونه‌ها از نظر سینتیکی در پتانسیل بازپسیوشدن (E_{rp}) مشاهده می‌شود.

نمونه B دارای مقدار E_{rp} به‌مراتب نجیب‌تر نسبت به Al 5083 و نمونه A است که نشان می‌دهد توقف رشد و فعالیت الکتروشیمیایی حفره و بازتشکیل لایه پسیو در پتانسیل‌های بالاتری رخ می‌دهد. از دید مهندسی، نجیب‌تر بودن E_{rp} به معنای توان بالاتر بازپسیوشدن و کاهش احتمال پایدار شدن حفره‌ها در

محیط‌های کلریدی است. این ویژگی با کوچکتر بودن حلقه هیستریزس مثبت در منحنی‌های پلاریزاسیون چرخه‌ای نمونه B سازگاری دارد [۴۱ و ۴۷].

در مجموع، تحلیل هم‌زمان پارامترهای CR، E_{corr} ، i_{pit} و E_{rp} نشان می‌دهد که نمونه B از نظر سینتیک تشکیل و ترمیم لایه پسیو و همچنین از نظر مقاومت به خوردگی حفره‌ای، بهترین عملکرد را در محیط کلریدی مورد بررسی دارد. در مقابل، نمونه A به دلیل نرخ خوردگی بالاتر، جریان حفره‌دار شدن بیشتر و پتانسیل بازپسیوشدن منفی‌تر، مستعد تشکیل حفره‌های پایدار و تخریب مؤثرتر لایه پسیو است، در حالی که آلیاژ Al 5083 رفتاری حد واسط میان این دو نمونه از خود نشان می‌دهد. این نتایج با چارچوب‌های پذیرفته‌شده در حوزه خوردگی آلومینیوم و نقش کلیدی سینتیک پسیوشدن و بازپسیوشدن در محیط‌های حاوی کلرید هم‌خوانی کامل دارد [۴۰ و ۴۳ و ۴۸].

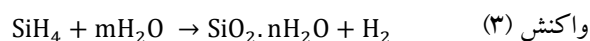
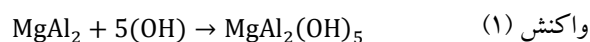
تصاویر SE-SEM همراه با X-Ray map نمونه‌های زیرلایه، A و B پس از خوردگی پلاریزاسیون چرخه‌ای در اشکال (۷-۹) آمده است. نواحی خورده شده با دایره‌های قرمز رنگ در تصاویر SE-SEM مشخص شده‌اند. در نمونه زیرلایه، غلظت Al و Mg با نزدیک شدن به محل حفرات کاهش و در مقابل، تجمع Cl و O افزایش یافت. ضمن آنکه در محل حفرات، ترک‌های موضعی وجود داشت. به دلیل تجمع بالای Mg در زیرلایه، فاز آندی غالب این آلیاژ $MgAl_2$ و Mg_2Si بود [۲۲-۱۷].

Mg_2Si پتانسیل خوردگی کمی در زمینه Al داشته و مشابه $MgAl_2$ ، به عنوان یک محل آندیک عمل می‌کند.

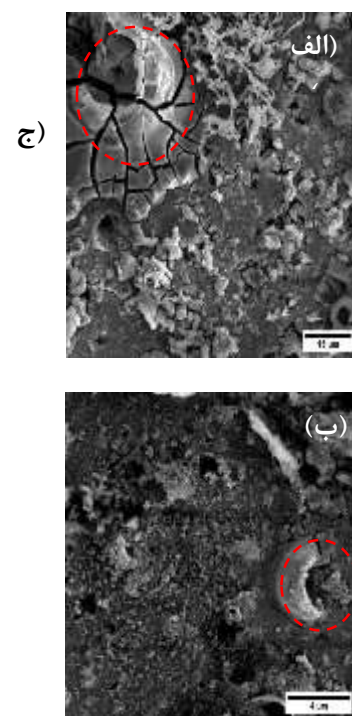
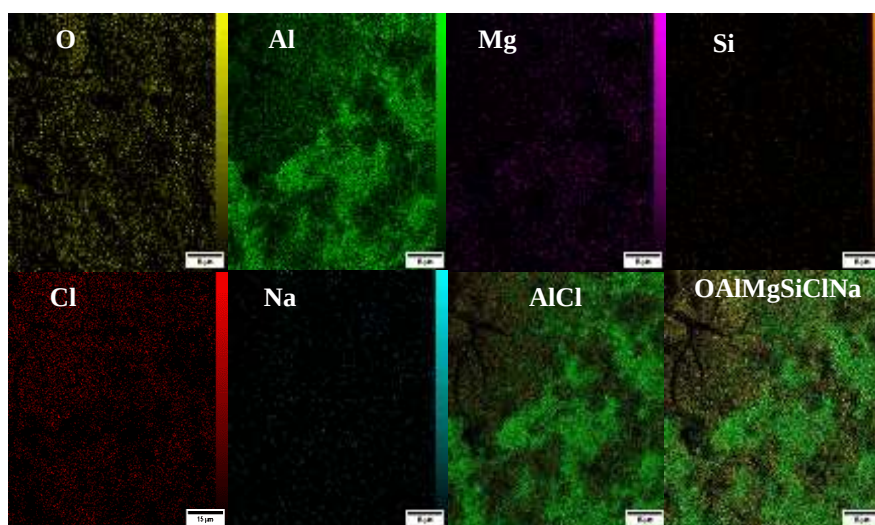
فعالیت زیاد Mg، منجر به انحلال ترجیحی این فازها و تشکیل

و تخریب شد. مقادیر مختلف از Al، Cr و Mg در نواحی مختلف سطح پوشش، نشان از احتمال تشکیل لایه‌های Passive و وجود محل‌هایی با پتانسیل مختلف در پوشش داشت. این موضع تشکیل حفرات در سطح پوشش را ترغیب می‌کرد. نواحی خوردگی در نمونه‌ی B با پوسته‌ای شدن و تشکیل ترک در مناطق مشخص شده با دایره قرمز رنگ همراه بود. همانطور که در نتایج GIXRD مشاهده شد، خوردگی حفره‌ای موضعی در مناطق با ساختار BCC بیش‌تر است. لایه Passive تشکیل شده حاصل از Cr_2O_3 فشرده‌تر و متراکم‌تر از لایه Passive حاصل از Al_2O_3 است [۴۹]. چون لایه Passive در فاز BCC، مقدار Al_2O_3 بیش‌تر و Cr_2O_3 کم‌تری دارد، لذا در مقایسه با فاز FCC، مستعد به انحلال است [۵۰].

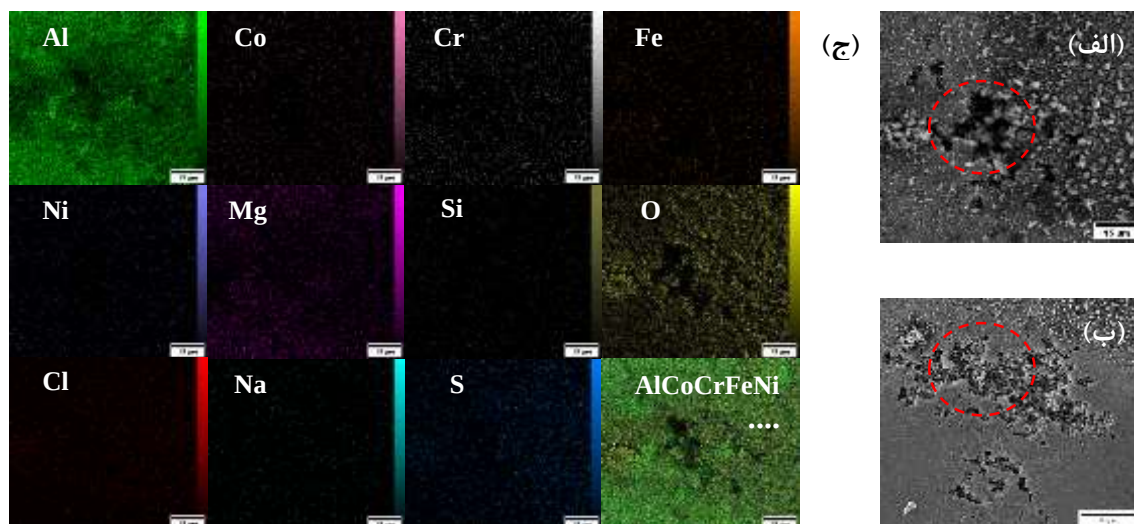
رسوبات فازهایی مانند $\text{Mg}(\text{OH})_2$ و $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ در طول خوردگی و در مراحل ابتدایی آن مطابق با واکنش‌های زیر شد:



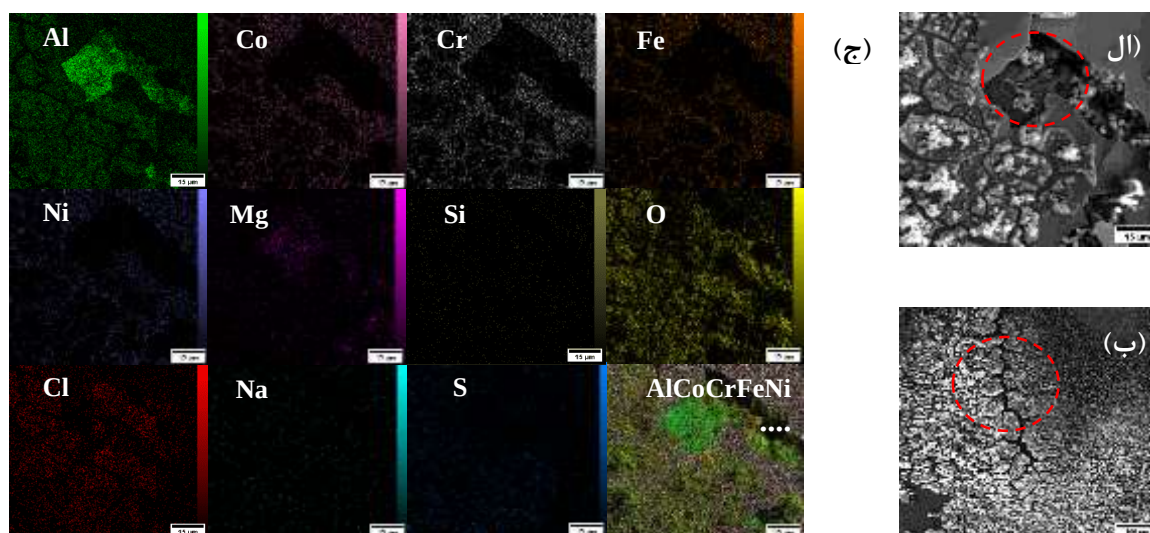
لذا این رسوبات که حاصل از حل شدن فازهای آندی زیرلایه هستند مانع از رشد عمیق حفره‌ها حین خوردگی حفره‌ای و تشکیل حفرات نیم‌کره‌ای می‌شوند. تجمع محصولات خوردگی در نمونه‌ی A برخلاف نمونه زیرلایه کمتر بود و در سطح به طور پراکنده توزیع شده بود اما پوشش همچنان دارای حفره بود



شکل ۷. تصاویر SEM در بزرگنمایی (الف) 1000x و (ب) 5000x، (ج) به همراه آنالیز عنصری نقشه‌ای (MAP) و توزیع پراکندگی عناصر در نمونه Al 5083 پس از آزمون پلاریزاسیون چرخه‌ای.



شکل ۸. تصاویر SEM در بزرگنمایی (الف) 1000x و (ب) 5000x، (ج) به همراه آنالیز عنصری نقشه‌ای (MAP) و توزیع پراکندگی عناصر در نمونه پوشش آلیاژ آنتروپی بالا AlCoCrFeNi-(A) پس از آزمون پلاریزاسیون چرخه‌ای.



شکل ۹. تصاویر SEM در بزرگنمایی (الف) 1000x و (ب) 5000x، (ج) به همراه آنالیز عنصری نقشه‌ای (MAP) و توزیع پراکندگی عناصر در نمونه پوشش آلیاژ آنتروپی بالا AlCoCrFeNi-(B) پس از آزمون پلاریزاسیون چرخه‌ای.

۳-۴- نانوسختی سنجی

در سختی به دلیل ساختار متراکم‌تر و ریزساختار پایدارتر پوشش در نمونه B است که باعث می‌شود در برابر نیروی اعمالی مقاومت بیش‌تری نشان دهد.

در مقابل، سختی نمونه A نزدیک به سختی زیرلایه است که در محدوده ۱/۴۶ - ۳/۱۳ GPa گزارش شده است [۵۱ و ۵۲]، که نشان دهنده پوشش ضعیف‌تر و مقاومت کم‌تر در برابر

نتایج آزمون نانوسختی در شکل ۱۰ نشان می‌دهد که نمونه B دارای سختی بیش‌تری نسبت به نمونه A است. عمق نفوذ در نمونه B حدوداً ۸۱/۵ نانومتر است، درحالی که عمق نفوذ در نمونه A حدود ۱۷۱ نانومتر است.

همچنین، سختی میانگین نمونه B برابر ۵/۰۶ GPa است، در حالی که سختی میانگین نمونه A، ۲/۵۷ GPa است. این تفاوت

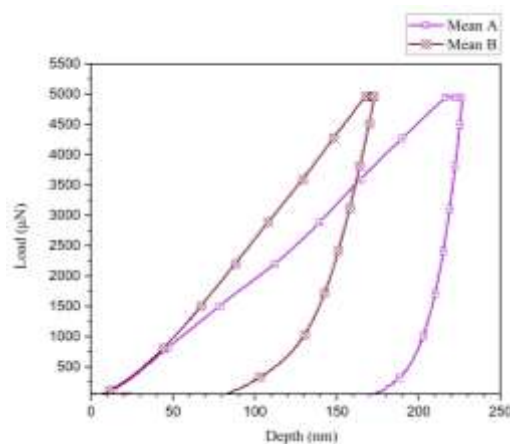
نشان داده شده است که پوشش‌ها پس از آزمون چسبندگی، وضعیت نسبتاً سالم و بدون آسیب عمده‌ای دارند. در این تصاویر، تنها تغییرات سطحی کوچک و حداقل میکروتَرَک‌هایی در نزدیکی ناحیه فرورفتگی دیده می‌شود که نشان دهنده چسبندگی خوب و مقاومت بالا در برابر بار اعمالی است. این ویژگی‌ها حاکی از آن است که پوشش توانسته است فشار وارد شده را به خوبی تحمل کند و در نتیجه عملکرد چسبندگی مطلوبی از خود نشان می‌دهد.

عدم وجود ترک‌های گسترده یا جداشدگی‌های قابل توجه در این تصاویر، نشان دهنده کیفیت بالای فرایند اعمال پوشش و مقاومت آن در برابر آسیب‌های مکانیکی است، بنابراین پوشش‌ها در کلاس HF₂ بوده و چسبندگی آن‌ها بر اساس استاندارد VDI 3198 قابل قبول بود [۳۳].

فرورفتگی است. بنابراین، نمونه B از کیفیت پوشش بالاتری برخوردار است. این تفاوت در سختی همچنین می‌تواند ناشی از ضخامت بیش‌تر پوشش در نمونه B باشد. پوشش ضخیم‌تر می‌تواند نیروی اعمالی را بهتر پراکنده کرده و از نفوذ بیش‌تر به سطح جلوگیری کند. علاوه بر این، مقدار ساختار آمورف بالا در نمونه B می‌تواند به افزایش مقاومت پوشش در برابر تغییر شکل کمک کند. این موضوع به این دلیل است که مواد آمورف بر خلاف مواد کریستالی (بلوری)، در مقیاس نانو رفتاری متفاوت داشته و به جای شکست یا ترک، به راحتی تغییر شکل می‌دهند و از آسیب‌های سطحی جلوگیری می‌کنند.

۳-۵- چسبندگی

تصویر میکروسکوپ نوری حاصل از آزمون فرورونده راکول در بار ۱۰۰ kg برای نمونه‌های A و B در شکل ۱۱ (الف و ب)



شکل ۱۰. میانگین نمودار نانوسختی پوشش آلیاژ آنتروپی بالا AlCoCrFeNi (A و B).



شکل ۱۱. تصاویر میکروسکوپ نوری آزمون راکول برای ارزیابی چسبندگی پوشش آلیاژ آنتروپی بالا AlCoCrFeNi (الف) نمونه A و (ب) نمونه B.

۴- نتیجه گیری

- در این پژوهش، پوشش آنتروپی بالای AlCoCrFeNi در دو زمان ($A = 30 \text{ min}$) و ($B = 60 \text{ min}$) با ضخامت‌های تقریبی ۱۷۳ و ۵۵۵ نانومتر بر روی زیرلایه آلومینیومی AA5083-H321 به روش کندوپاش مغناطیسی فرکانس رادیویی (RFMS) اعمال شد.
- آنالیزهای ریزساختاری نشان دادند که توزیع عناصر در هر دو پوشش به صورت یکنواخت و همگن انجام شده است.
 - ساختار پوشش‌ها (A و B) شامل ترکیبی از فاز بلوری BCC و فاز آمورف بود.
 - افزایش زمان لایه‌نشانی منجر به افزایش درصد فاز آمورف (۲۶/۸۹٪ به ۳۸/۰۶٪) و کاهش اندازه بلورک‌ها (۴۹/۳ به ۴۷/۶ نانومتر) شد.
 - نرخ خوردگی حفره‌ای در نمونه با پوشش (B) نسبت به نمونه بدون پوشش کاهش یافت (۰/۵۹۸ میلی‌متر در سال در مقابل ۱/۶۸۹ میلی‌متر در سال) که این به تشکیل لایه‌های پسیو پایدار حاوی Al_2O_3 و Cr_2O_3 بر روی سطح نسبت داده می‌شود.
 - نمونه B، در مقایسه با Al 5083 و نمونه A، پتانسیل بازپسیو شدن نجیب‌تر و جریان حفره‌دار شدن کمتری دارد که حاکی از تمایل کمتر به پایدار شدن حفره‌ها در محیط کلریدی است.
 - پوشش (B) به دلیل میزان بالاتر فاز آمورف، نانوسختی بیش‌تری نسبت به پوشش (A) از خود نشان داد (۵/۰۶ GPa در مقابل ۲/۵۷ GPa).
 - نتایج آزمون چسبندگی مطابق با استاندارد VDI 3198 نیز چسبندگی مطلوب هر دو پوشش (A و B) را در کلاس HF2 تأیید کرد.
 - نتایج کلی پژوهش نشان می‌دهند که پوشش آنتروپی بالای AlCoCrFeNi می‌تواند عملکرد خوردگی و سختی آلیاژهای آلومینیومی دریایی را بهبود بخشد.

تشکر و قدردانی

با کمال امتنان، نگارندگان از مساعدت‌های ارزشمند شرکت (Rich Special Materials Co., Ltd) در ساخت تارگت کندوپاش آلیاژ آنتروپی بالای AlCoCrFeNi، همچنین از زحمات سرکار خانم مهندس طیب طاهر در انجام فرآیند لایه‌نشانی با دستگاه کندوپاش مغناطیسی فرکانس رادیویی (RFMS) و نیز از آزمایشگاه آریا الکترون ایتیک، دانشگاه الزهراء، مراکز خدمات آزمایشگاهی دانشگاه صنعتی شریف، آزمایشگاه مرجع دانشگاه علم و صنعت و پژوهشگاه مواد و انرژی برای فراهم آوردن امکان استفاده از تجهیزات و دستگاه‌های مرتبط در انجام آزمون‌های این پژوهش، صمیمانه قدردانی می‌نمایند.

مراجع

- [1] M.C., Gao, J.W., Yeh, P.K., Liaw, Y., Zhang, High-entropy alloys: fundamentals and applications, Springer, 2016.
- [2] J.L. Zhou, J.Y. Yang, X.F. Zhang, F.W. Ma, K. Ma, Y.H. Cheng, Research status of tribological properties optimization of high-entropy alloys: a review, Journal of Materials Science, Vol. 58, No. 10, 2023, pp. 91-4257.
- [3] Y. Zhang, Y.J. Zhou, J.P. Lin, G.L. Chen, P.K. Liaw, Solid-solution phase formation rules for multi-component alloys, Advanced Engineering Materials, Vol. 10, No. 6, 2008, pp. 8-534.
- [4] Y. Zhang, X. Yan, Breaking the property trade-offs by using entropic conceptions, Intechopen Press, 2022.
- [5] M. Naeem, H. He, S. Harjo, T. Kawasaki, F. Zhang, B. Wang, S. Lan, Z. Wu, Y. Wu, Extremely high dislocation density and deformation pathway of CrMnFeCoNi high entropy alloy at ultralow temperature, Scripta Materialia, Vol. 188, 2020, pp. 5-21.
- [6] J. Liu, X. Guo, Q. Lin, Excellent ductility and serration feature of metastable CoCrFeNi high-entropy alloy at extremely low temperatures, Sci. China Mater., Vol. 62, 2019, pp. 853-863.
- [7] D. Li, C. Li, T. Feng, Y. Zhang, G. Sha, J.J. Lewandowski, P.K. Liaw, Y. Zhang, High-entropy Al_{0.3}CoCrFeNi alloy fibers with high tensile strength and ductility at ambient and cryogenic temperatures, Acta Materialia, Vol. 123, 2017, pp. 94-258.

- [8] Y. Shi, B. Yang, X. Xie, J. Brechtel, K.A. Dahmen, P.K. Liaw, Corrosion of Al_xCoCrFeNi high-entropy alloys: Al-content and potential scan-rate dependent pitting behavior, *Corrosion Science*, Vol. 119, 2017, pp. 33-45.
- [9] Y.F. Kao, T.D. Lee, S.K. Chen, Y.S. Chang, Electrochemical passive properties of Al_xCoCrFeNi (x= 0, 0.25, 0.50, 1.00) alloys in sulfuric acids, *Corrosion Science*, Vol. 52, No. 3, 2010, pp. 34-1026.
- [10] C.P. Lee, C.C. Chang, Y.Y. Chen, J.W. Yeh, H.C. Shih, Effect of the aluminium content of Al_xCrFe1.5MnNi0.5 high-entropy alloys on the corrosion behaviour in aqueous environments, *Corrosion Science*, Vol. 50, No. 7, 2008, pp. 60-2053.
- [11] X. Wan, A. Lan, M. Zhang, X. Jin, H. Yang, J. Qiao, Corrosion and passive behavior of Al_{0.8}CrFeNi_{2.2} eutectic high entropy alloy in different media, *Journal of Alloys and Compounds*, Vol. 944, 2022, pp. 169217.
- [12] L. Huang, X. Wang, X. Zhao, C. Wang, Y. Yang, Analysis on the key role in corrosion behavior of CoCrNiAlTi-based high entropy alloy, *Materials Chemistry and Physics*, Vol. 259, 2021, pp. 124007.
- [13] C.O. Ujah, D.V. Kallon, V.S. Aigbodion, Corrosion characteristics of high-entropy alloys prepared by spark plasma sintering, *The International Journal of Advanced Manufacturing Technology*, Vol. 132, No. 1, 2024, pp. 63-82.
- [14] X.W. Qiu, C.G. Liu, Microstructure and properties of Al₂CrFeCoCuTiNi high-entropy alloys prepared by laser cladding, *Journal of Alloys and Compounds*, Vol. 553, 2013, pp. 216-20.
- [15] Q. Fan, C. Chen, C. Fan, Z. Liu, X. Cai, S. Lin, C. Yang, Effect of high Fe content on the microstructure, mechanical and corrosion properties of AlCoCrFeNi high-entropy alloy coatings prepared by gas tungsten arc cladding, *Surface and Coatings Technology*, Vol. 418, 2021, pp. 127242.
- [16] T. Li, D. Wang, S. Zhang, J. Wang, Corrosion behavior of high entropy alloys and their application in the nuclear industry—An overview, *Metals*, Vol. 13, No. 2, 2023, pp. 363.
- [17] C. Vargel, *Corrosion of Aluminium*, Elsevier, 2020.
- [18] D. Féron, *Corrosion behaviour and protection of copper and aluminium alloys in seawater*, Elsevier, 2007.
- [19] A. S. Bahojb Khoshnoudi, M. Ghorbani, Investigating The Effect of Current Density and Coating Time of Plasma Electrolytic Oxidation on Corrosion Resistance and Microstructure of The Obtained Coating on Al 5052 Alloy in Phosphate Bath, *Journal of Corrosion Sciences and Engineering*, Vol. 14, 2024.
- [20] P. R. Roberge and P. Eng, *Corrosion engineering, Principles and Practice*, McGraw Hill Professional, 2008.
- [21] J. Li, Z. Liu, H. Ning, H. Ma, R. Xie, Y. Kong, Y. Fu, Ni-based coating on 5083 aluminum alloy with Cu-Ni interlayer fabricated by ultra-high-speed laser directed energy deposition, *Surface and Coatings Technology*, Vol. 474, 2023, pp. 130068.
- [22] A. Zeinali., Investigation corrosion behavior of (AlCoCrFeNi) high-entropy alloy coating by sputtering method on aluminum alloy (Master's thesis), K. N. Toosi University of Technology, 2024.
- [23] H.T. Hsueh, W.J. Shen, M.H. Tsai, J.W. Yeh, Effect of nitrogen content and substrate bias on mechanical and corrosion properties of high-entropy films (AlCrSiTiZr) 100-xNx, *Surface and Coatings Technology*, Vol. 206, No. 19-20, 2012, pp. 12-4106.
- [24] D. Tanada, S.M. Lyth, K. Ishikawa, Y. Miyajima, Deposition of high entropy alloy sub-surface films on metal substrates via DC magnetron sputtering with a CoCrFeMnNi target, *Applied Physics Letters*, Vol. 124, 2024.
- [25] Y. Shi, B. Yang, P.D. Rack, S. Guo, P.K. Liaw, Y. Zhao, High-throughput synthesis and corrosion behavior of sputter-deposited nanocrystalline Al_x (CoCrFeNi) 100-x combinatorial high-entropy alloys, *Materials & Design*, Vol. 195, 2020, pp. 109018.
- [26] Y. Shon, S.S. Joshi, S. Katakam, R.S. Rajamure, N.B. Dahotre, Laser additive synthesis of high entropy alloy coating on aluminum: Corrosion behavior, *Materials Letters*, Vol. 142, 2015, pp. 122-5.
- [27] Z. Ma, C. Xia, H. Zhong, T. Yang, N. Liu, C. Liang, Q. Li, Microstructure, mechanical property and corrosion resistance of FeCoCrNi-M high-entropy alloy coatings on 6061 aluminum alloy prepared by laser cladding, *Surface and Coatings Technology*, Vol. 455, 2023, pp. 129217.
- [28] A. Zeinali, H. Khorsand, High-entropy alloy AlCoCrFeNi: Study and investigation of the microstructure of the alloy produced by vacuum arc remelting process, *Founding Research Journal*, 2024, pp. e207560.
- [۲۹] امیر کاویانی کتولی، محسن کریمی، منصور بزرگ، مرضیه عباسی فیروزجاه، بررسی اثر توان RF بر رفتار خوردگی پوشش کامپوزیتی Cu₂TiB / اعمال شده روی زیرلایه فولاد زنگ‌نزن آستنیتی ۳۰۴ به روش کندوپاش مغناطیسی. نشریه علوم و مهندسی خوردگی شماره ۱۳، سال ۱۴۰۲، صفحه ۴۷.
- [۳۰] سید رحیم کیا حسینی، مجید مجتهدزاده لاریجانی، عبدالله افشار، مردعلی یوسف‌پور، بررسی تاثیر دمای زیرلایه بر رفتار ساختاری، چسبندگی و خوردگی پوشش HA/ZrN بر روی آلیاژ منیزیم ۹۱AZ ایجاد شده به روش کندوپاش پرتو یونی، نشریه علوم و مهندسی خوردگی. شماره ۲۳، سال ۱۳۹۶، صفحات: ۲۹-۴۶.
- [31] Y. Li, Y. Shi, R. Chen, H. Lin, X. Ji, Corrosion behavior and comprehensive evaluation of Al_{0.8}CrFeCoNiCu_{0.5}B_{0.1} high-entropy alloy in 3.5% NaCl solution, *Lubricants*, Vol. 11, No. 7, 2023, pp. 282.

- [32] Y. Li, Y. Shi, H. Wang, B. Zhou, D. Li, H. Lin, J. Wang, Effect of Y on microstructure and properties of Al_{0.8}FeCrCoNiCu_{0.5} high entropy alloy coating on 5083 aluminum by laser cladding, Lubricants, Vol. 11, No. 2, 2023, pp. 50.
- [33] N. Vidakis, A. Antoniadis and N. Bilalis, The VDI 3198 indentation test evaluation of a reliable qualitative control for layered compounds, Journal of materials processing technology, Vol. 143, 2003, pp. 481-485.
- [34] TK. Chen, TT. Shun, JW. Yeh, MS. Wong, Nanostructured nitride films of multi-element high-entropy alloys by reactive DC sputtering, Surface and Coatings Technology, Vol. 188, 2004, pp. 193-200.