

Effect of frequency changes in pulsed deposition process on the composition and morphology of CoCrFeMnNi high entropy alloy coatings

Fateme Yoosefan¹, *Ali Ashrafi², Seyed Mahmoud Monirvaghefi³, Ionut Constantin⁴

1- PhD Student, School of Materials Engineering, Isfahan University of Technology, Isfahan, Iran.

2- Assistant Professor, School of Materials Engineering, Isfahan University of Technology, Isfahan, Iran.

3- Professor, School of Materials Engineering, Isfahan University of Technology, Isfahan, Iran.

4- Professor, National R&D Institute for Nonferrous and Rare Metals – IMNR.

Citation: Yoosefan F, Ashrafi A, Monirvaghefi S.M, Constantin I. Effect of frequency changes in pulsed deposition process on the composition and morphology of CoCrFeMnNi high entropy alloy coatings. Metallurgical Engineering 2020; 23(3): 245-254 <http://dx.doi.org/10.22076/ME.2021.117504.1270>

 <http://dx.doi.org/10.22076/ME.2021.117504.1270>

ABSTRACT

In this study, the effect of frequency changes from 2500 to 5000 Hz in a %60 constant duty cycle on the composition and surface morphology of CoCrFeMnNi thin film alloy coating surface, synthesized by pulsed electrochemical deposition method, was investigated. Alloy coatings were obtained from chloride bath with organic solvent dimethylformamide (N, N-dimethylformamide) and acetonitrile on a Cu substrate. Microstructure changes, chemical composition and morphology of the coatings were investigated by thin-layer X-ray diffraction (GXR), X-ray energy diffraction (EDS) and scanning electron microscopy (SEM), respectively. The results of EDS analysis showed that all the elements were successfully deposited on the copper substrate and the chemical composition changed by changing the applied frequency (2500 to 5000 Hz) at a %60 constant duty cycle; in both cases the mixing entropy was about 12 J/K.mol, in the range of high entropy alloy formation. The results of GXR analysis confirmed the formation of FCC single phase solid solution structure. At the surface of the coating created at a frequency of 2500 Hz, the particles were spherical and agglomerated and the size of the crystallite was calculated at about 217 nm. The morphology of the deposited coat at 5000 Hz has cracks and hydrogen blisters as well as spherical particles on the surface, and the crystallite size was measured at about 109 nm.

Keywords: High entropy alloy, Thin film coating, Pulse electrochemical deposition, Chloride bath, Organic solvent.

Received: 30 November 2019 | Accepted: 3 May 2021

■ ■
* Corresponding Author:

Ali Ashrafi, PhD

Address: School of Materials Engineering, Isfahan University of Technology, Isfahan, Iran.

Tel: +98 (31) 33915747

E-mail: ashrafi@cc.iut.ac.ir

تأثیر تغییرات فرکانس در فرآیند رسوب دهی الکتروشیمیایی پالسی بر ترکیب و مورفولوژی پوشش آلیاژ آنتروپی بالای CoCrFeMnNi

فاطمه یوسفان^۱، *علی اشرفی^۲، سید محمود منبروافقی^۳، اینوت کنستانین^۴

۱- دانشجوی دکترا، دانشکده مهندسی مواد، دانشگاه صنعتی اصفهان، اصفهان، ایران.

۲- استادیار، دانشکده مهندسی مواد، دانشگاه صنعتی اصفهان، اصفهان، ایران.

۳- استاد، دانشکده مهندسی مواد، دانشگاه صنعتی اصفهان، اصفهان، ایران.

۴- استاد، موسسه تحقیق و توسعه ملی فلزات غیر آهنی و کمیاب.

چکیده

در این پژوهش تأثیر تغییر فرکانس پوشش دهی از ۲۵۰۰ به ۵۰۰۰ هرتز در سیکل کاری ثابت ۶۰٪ بر ترکیب و مورفولوژی سطح پوشش لایه نازک آلیاژ آنتروپی بالای CoCrFeMnNi که به روش رسوب دهی الکتروشیمیایی پالسی سنتز شده، مورد بررسی قرار گرفته است. پوشش آلیاژی از یک حمام کلریدی با حلال آلی دی متیل فرم آمید و استونیتریل، بر روی زیر لایه مسی، حاصل شده است. تغییرات ریزساختار، ترکیب شیمیایی و مورفولوژی پوشش ها به ترتیب به کمک پراش پرتو ایکس لایه های نازک (GXRD)، طیف سنجی پراش انرژی پرتو ایکس (EDS) و میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) مورد بررسی قرار گرفته است. نتایج حاصل از آنالیز EDS نشان داد که تمامی عناصر با موفقیت بر روی زیر لایه مسی رسوب داده شده و با تغییر فرکانس اعمالی (۲۵۰۰ به ۵۰۰۰ هرتز) در سیکل کاری ثابت ۶۰٪، ترکیب شیمیایی تغییر کرده است؛ در هر دو حالت آنتروپی اختلاط در حدود ۱۲ J/Kmol، در محدوده تشکیل آلیاژ آنتروپی بالا، بوده است. نتایج حاصل از آنالیز GXRD، تشکیل ساختار محلول جامد با شبکه FCC را تأیید نمود. در سطح پوشش ایجاد شده در فرکانس ۲۵۰۰ هرتز ذرات به صورت غیر کروی و آگلومره بوده و اندازه کریستالیت ها در حدود ۲۱۷ نانومتر محاسبه شده است. مورفولوژی پوشش ایجاد شده در فرکانس ۵۰۰۰ هرتز دارای ترک های شاخه ای، برآمدگی ها و تاول های هیدروژنی و همچنین ذرات غیر کروی در سطح پوشش بوده و اندازه کریستالیت ها در حدود ۱۰۹ نانومتر اندازه گیری شده است.

واژه های کلیدی: آلیاژ آنتروپی بالا، پوشش لایه نازک، رسوب دهی الکتروشیمیایی پالسی، حمام کلریدی، حلال آلی.

دریافت: ۱۳۹۸/۰۹/۰۹ | پذیرش: ۱۴۰۰/۰۲/۱۳

۱. مقدمه

آلیاژها هر عنصر غلظتی در حدود ۵ تا ۳۵ درصد اتمی دارد. علاوه بر عناصر اصلی، HEA ها می توانند حاوی عناصر جزئی با مقادیر کمتر از ۵ درصد اتمی نیز باشند؛ این آلیاژها از این رو آنتروپی بالا نامیده می شوند که حالت محلول جامد آن ها، به طور قابل ملاحظه ای آنتروپی اختلاط بالاتری نسبت به آلیاژهای معمولی دارد؛ بنابراین، می توان گفت اثر آنتروپی در آلیاژهای HEA پراهمیت ترین پارامتر تأثیر گذار بر خواص این آلیاژها است [۳-۵].

تا به امروز، تولید آلیاژهای آنتروپی بالا به صورت بالک و پوشش با روش های گوناگونی انجام گردیده است. در تولید HEA ها به صورت بالک از روش هایی از جمله ذوب و

اساس تولید آلیاژهای سنتی و معمولی بر پایه ی انتخاب یک یا دو عنصر اصلی بوده است. در این حالت با افزودن انواع مختلفی از عناصر آلیاژی دیگر در مقادیر کم به منظور بهبود خواص آن، خانواده ای از آلیاژها بر پایه ی عنصر اصلی تولید می شدند. اخیراً تحقیقاتی فراتر از محدوده ترکیب و طراحی آلیاژهای معمولی (با یک یا دو عنصر اصلی) انجام شده و آلیاژهایی با چند عنصر اصلی تولید شده اند. این مفهوم جدید برای اولین بار در سال ۱۹۹۵ با نام آلیاژهای آنتروپی بالا (HEA) معرفی شد [۱، ۲]. HEA ها به عنوان آلیاژهایی با تعداد ۵ تا ۱۳ عنصر اصلی معرفی شده اند. در این گروه از

* نویسنده مسئول:

دکتر علی اشرفی

نشانی: اصفهان، دانشگاه صنعتی اصفهان، دانشکده مهندسی مواد.

تلفن: ۳۳۹۱۵۷۴۷ (۳۱) +۹۸

پست الکترونیکی: ashrafi@cc.iut.ac.ir

شد (۲۲). در این گزارش به بررسی تأثیر تغییر فرکانس در سیکل کاری^۳ ثابت بر ترکیب و مورفولوژی پوشش ایجاد شده، پرداخته شده است.

۲. مواد و روش تحقیق

آماده سازی زیر لایه

در این پژوهش از زیر لایه‌های مسی (مفتول به قطر ۱۰ میلی‌متر با خلوص ۹۹/۹۹٪) استفاده شد. به منظور ایجاد سطح مناسب پوشش دهی عملیات سمباده زنی با استفاده از سمباده SiC تا شماره ۱۲۰۰ انجام شد. پس از آماده‌سازی زیر لایه‌ها (قبل از شروع عملیات رسوب‌دهی)، ابتدا زیر لایه با آب دو بار تقطیر شستشو داده شده و سپس به منظور فعال سازی سطح زیر لایه مطابق با شرایط جدول ۱ پولیش الکتروشیمیایی بر روی آن‌ها انجام گردید. در نهایت پس از شستشو با آب دو بار تقطیر و انجام آلتراسونیک، نمونه‌ها برای پوشش دهی آماده شدند.

جدول ۱. مواد و شرایط الکتروپولیش

ماده	مقدار
H ₃ PO ₄	۷۰٪
آب دو بار تقطیر	۳۰٪
PEG	۱٪ +
پارامتر	مقدار
جریان	۵۰ mA -
زمان	۶ دقیقه
درجه حرارت	۲۵ °C

بررسی پارامترهای ترمودینامیکی

به منظور امکان سنجی و بررسی تشکیل آلیاژ آنتروپی بالا از روابط آنتروپی اختلاط استفاده می‌شود. برای سیستم آلیاژی، انرژی آزاد اختلاط گیبس به شرح زیر بیان می‌شود:

معادله (۱)

$$\Delta G_{mix} = \Delta H_{mix} - T\Delta S_{mix}$$

که در آن ΔG_{mix} انرژی آزاد اختلاط گیبس، ΔH_{mix} آنتالپی اختلاط، ΔS_{mix} آنتروپی اختلاط و T دمای مطلق است. از رابطه (۱) دیده می‌شود که اگر ΔH_{mix} ثابت نگه داشته شود، آنتروپی اختلاط بالاتر منجر به کاهش انرژی آزاد گیبس شده و سیستم آلیاژی پایدار می‌گردد؛ بنابراین برای یک محلول جامد راندوم با تعداد اجزاء N آنتروپی اختلاط وضعیتی از رابطه‌ی (۲) به دست می‌آید:

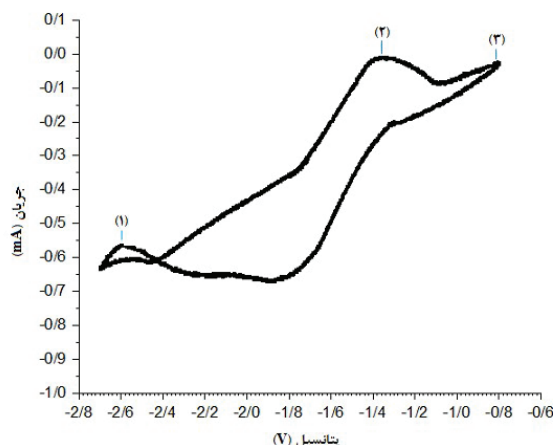
ریخته‌گری و آلیاژسازی مکانیکی و در تولید پوشش‌های HEA از روش‌های لیزر، پاشش حرارتی، پاشش اسپاترینگ و رسوب الکتروشیمیایی استفاده شده است. تولید این آلیاژها، غالباً به صورت بالک انجام شده است. در روش‌های بالک، آلیاژی با قابلیت همگن سازی، خواص مکانیکی و فیزیکی بهتر تولید می‌گردد که به دلیل عدم نیاز به دمای فرآیند بالا، عدم جدایش فازی و هزینه نسبتاً پایین، در زمینه‌های مختلفی کاربرد دارد [۶، ۷]. استفاده از روش رسوب الکتروشیمیایی در تولید فیلم‌های پوشش آلیاژهای آنتروپی بالا کمتر استفاده شده است [۸-۱۱]. مزیت‌های زیادی برای روش رسوب‌دهی الکتروشیمیایی در مقایسه با سایر روش‌های تولید وجود دارد؛ که از آن جمله می‌توان به هزینه پایین آن، ایجاد فیلم‌های نازک و یکنواخت بر روی زیر لایه‌های هادی، تولید مواد نانو ساختار، چسبندگی خوب فیلم با سطح زیر لایه، پایین بودن دمای فرآیند و عدم نیاز به تجهیزات خاص اشاره کرد [۱۲-۱۴]؛ بنابراین این روش می‌تواند زمینه‌ی مناسبی برای تحقیقات جدید، فراهم آورد.

اولین پژوهش‌ها بر روی تولید آلیاژهای آنتروپی بالای Bi-Fe-Co-Ni-Mn، Mg-Mn-Fe-Co-Ni-Gd و Tm-Fe-Co-Ni-Mn در محلول آلی دی متیل فرم امید^۱- استونیتیل^۲ به روش رسوب الکتروشیمیایی، توسط محققین در سال ۲۰۰۸ انجام شد. این آلیاژها به صورت بالقوه برای کاربردهای مغناطیسی، فوتوالکترونیک، سلول‌های سوختی و ترموالکتریک مناسب هستند [۱۰، ۱۱].

مطالعات گسترده‌ای بر روی رسوب الکتروشیمیایی آلیاژهای گروه آهن به‌طور مثال Ni-Fe، Ni-Co، Co-Fe با روش رسوب دهی الکتروشیمیایی جریان مستقیم انجام شده است. این آلیاژها علاوه بر اهمیت تجاری، خواص مقاومت به خوردگی قابل توجهی دارند (۱۵). در تحقیقات متعدد دیده شده است که آلیاژهای Fe-Cr-Ni نیز کاربرد وسیعی به دلیل مقاومت بالای خوردگی، مغناطیسی و خواص مکانیکی مطلوب دارند؛ همچنین این آلیاژها به دلیل زیست سازگاری و مقاومت بالا در برابر محیط‌های مهاجم، بهترین انتخاب برای بهبود ابزارهای زیستی ارزان می‌باشند (۱۶). مطالعات نشان داده است که وجود عناصری ازجمله نیکل، منگنز و آهن در آلیاژها، خواص مختلف آن‌ها از قبیل استحکام، انعطاف‌پذیری و مقاومت به خوردگی را بهبود می‌دهد [۱۷، ۱۸]. در نتایج حاصل از تحقیقات متعدد انجام شده بر روی آلیاژ بالک با ترکیب CoCrFeMnNi، دیده شد که این آلیاژ دارای خواصی ازجمله چقرمگی بالا، سختی، مقاومت به سایش، پایداری حرارتی بالا و مقاومت به خوردگی قابل توجهی است [۱۹-۲۱].

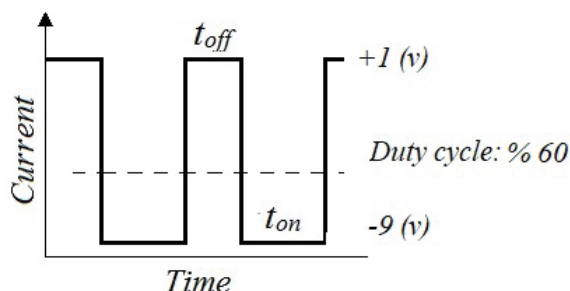
در پژوهش صورت گرفته توسط مجموعه پژوهشگران این مقاله، برای اولین بار پوشش لایه نازک آلیاژ آنتروپی بالای CoCrFeMnNi به روش رسوب الکتروشیمیایی پالسی سنتر

کروم (III) است. با توجه به نتایج آزمون ولتامتری چرخه‌ای در فرآیند رسوب‌دهی پالسی نیز از شرایط موج مربعی در محدوده پتانسیل [۱+ و ۹-] ولت استفاده گردید.



شکل ۱. آزمون ولتامتری چرخه‌ای بر روی الکترود مسی با نرخ روبش ۱۰۰ mV/s

رسوب دهی الکتروشیمیایی پوشش آلیاژ آنتروپی بالا و مطالعات الکتروشیمیایی در سیستم دو الکترودی با الکترود مقابل پلاتین و دمای ۲۹۸ K، با استفاده از دستگاه فانکشن ژنراتور مدل LFG-1300S (LEADER) ساخت ژاپن، انجام شد. در فرآیند رسوب‌دهی پالسی از شرایط موج مربعی در محدوده پتانسیل [۱+ و ۹-] ولت و فرکانس‌های ۲۵۰۰ و ۵۰۰۰ هرتز و سیکل کاری ثابت ۶۰٪ استفاده گردید. فرکانس و سیکل کاری با توجه به آزمون و خطاهای انجام گرفته انتخاب شد؛ چرا که در فرکانس‌های کمتر از ۲۵۰۰ هرتز و سیکل کاری کمتر از ۵۰٪ پوشش آلیاژ آنتروپی بالا با ترکیب ۵ عنصری تشکیل نشد. زمان رسوب‌دهی برای تمامی نمونه‌ها یک ساعت انتخاب شد. شکل ۲ شماتیکی از موج پالسی اعمال شده ارائه شده است.



شکل ۲. شماتیکی از موج پالسی اعمال شده در فرآیند پوشش دهی پالسی

معادله (۲)

$$\Delta S = -R \sum C_i \ln C_i$$

که در آن R ($= 8.314 \text{ J/Kmol}$) ثابت گازها و C_i محتوای مولی جزء i ام است.

همچنین گائو^۴ و همکارانش از غلظت الکترون‌های ظرفیتی^۵ برای پیش بینی ساختار کریستالی (ساختار FCC و BCC) محلول‌های جامد HEA استفاده کردند.

معادله (۳)

$$VEC = \sum C_i (VEC_i)$$

در اینجا C_i درصد اتمی عنصر i ام و VEC_i ، VEC عنصر i ام است.

طبق این محاسبات زمانی که VEC محلول جامد در یک آلیاژ مقداری بیش از ۸ داشته باشد، ساختار FCC و زمانی که این مقدار کمتر از ۶/۸۷ باشد، ساختار BCC پایدار خواهد بود. همچنین در مقادیر VEC بین ۸ و ۶/۸۷ هر دو ساختار BCC و FCC به طور همزمان وجود خواهد داشت [۲۳، ۲۴].

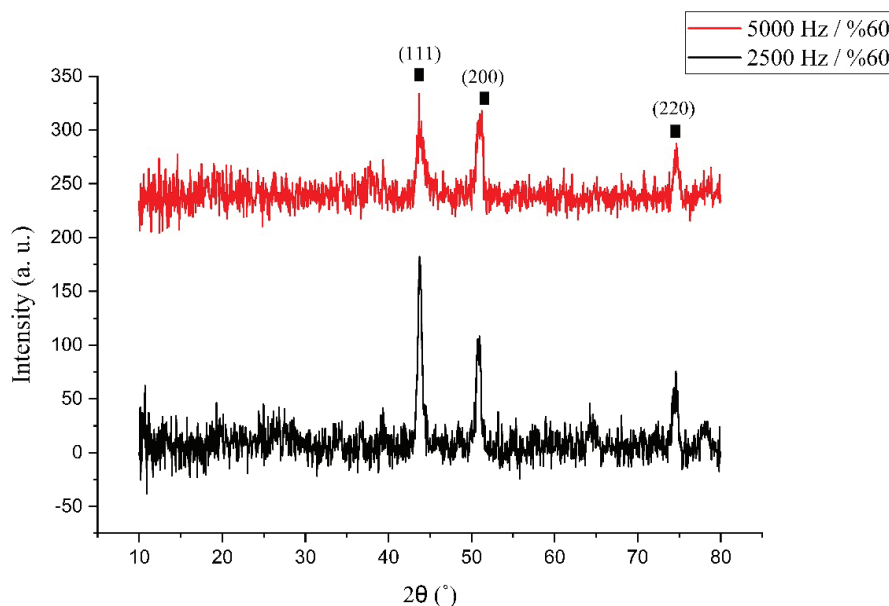
VEC برای ترکیب آلیاژ آنتروپی بالایی CoCrFeMnNi با مقادیر VEC ۱۰، ۷، ۸، ۶ و ۹ به ترتیب برای Fe، Mn، Ni، Cr و Co برابر با ۸ به دست می‌آید؛ که این مقدار در محدوده پیش‌بینی شده برای تشکیل ساختار به صورت FCC است؛ طبق نتایج آزمایشگاهی نیز این فرض درست است.

آماده سازی الکترولیت

در تهیهی حمام پوشش دهی از سیستم آلی DMF-CH₃CN (تهیه شده از شرکت سیگما آلدریج) با کسر حجمی ۴:۱، ۰/۰۰۱ mol/L کلرید نیکل، ۰/۰۱۰۳ mol/L کلرید منگنز، ۰/۰۱ mol/L کلرید آهن، ۰/۰۱۳ mol/L کلرید کروم و ۰/۰۱ mol/L کلرید کبالت (تهیه شده از شرکت مرک)، استفاده گردید. همچنین به منظور پایداری محلول‌ها از لیتیوم پرکلرات استفاده شد.

فرآیند پوشش دهی

در ابتدا به منظور انتخاب پتانسیل رسوب دهی عناصر موجود در الکترولیت از روش ولتامتری چرخه‌ای با نرخ روبش ۱۰۰ mV/s استفاده گردید. در این سیستم سه الکترودی، الکترود پلاتین به عنوان الکترود مقابل و الکترود کالومل اشباع استاندارد (SCE, 0.241 V vs. RHE) به عنوان الکترود مرجع انتخاب شد. در شکل ۱ نتایج حاصل از آزمون ولتامتری چرخه‌ای ارائه شده است؛ چهار پیک (کاهشی) در پتانسیل‌های (۱) ۲/۵۹ V، (۲) ۱/۳۷ V- و (۳) ۰/۸ V- مشاهده می‌شود که متناظر با کاهش جریان ناشی از رسوب عناصر به ترتیب (۱) منگنز (II) و کبالت (II)، (۲) آهن (II) و نیکل (II) و (۳)



شکل ۳. الگوهای پراش پرتو ایکس پوشش آلیاژی CoCrFeMnNi در فرکانسهای ۲۵۰۰ و ۵۰۰۰ هرتز

پیکهای XRD آن بیشتر می‌شود. لذا می‌توان به کمک رابطه شرر و ارتباط میان پهنای پیکهای XRD، اندازه کریستالیت‌ها را به صورت تخمینی از رابطه ۴ به دست آورد:

معادله (۴)

$$t = 0.9 \lambda / \beta \cos \theta$$

در این رابطه t اندازه کریستالیت برحسب نانومتر، λ طول موج پرتو ایکس برحسب نانومتر، β پهنای پیک در نیمه ارتفاع آن برحسب رادیان و θ زاویه تفرق پیک برحسب رادیان می‌باشد. رابطه مذکور هنگامی که اندازه کریستالیت‌ها کمتر از ۰/۱ میکرومتر باشد، قابل استفاده است.

۳. نتایج و بحث

دستیابی به سیستم آلیاژی CoCrFeMnNi

الگوهای پراش پرتو ایکس پوشش‌های آلیاژی CoCrFeMnNi، تولید شده به روش رسوب الکتروشیمیایی پالسی در فرکانسهای ۲۵۰۰ و ۵۰۰۰ هرتز در سیکل کاری ۶۰٪ در شکل ۳ ارائه شده است.

الگوهای پراش ارائه شده در شکل ۳، تشکیل ساختار FCC را، با توجه به پیکهای مشخصه مربوط به این ساختار، تأیید می‌کند. از سوی دیگر به دلیل عدم وجود پیکهای استاندارد برای آلیاژهای آنروپی بالا در پایگاه داده‌های نرم‌افزار X'Pert HighScore، به نتایج مقالات مشابه استناد می‌گردد [۲۵، ۲۶]. همچنین وجود عناصر ترکیب مورد نظر در مخلوط پودری اولیه با کمک نرم‌افزار X'Pert HighScore تطبیق داده شده است. عدم مشاهده پیکهای مربوط به عناصر خالص و یا ترکیبات چندتایی از عناصر موجود در

آزمون‌های مشخصه یابی

به منظور بررسی کیفیت پوشش‌های اعمال شده، مرفولوژی سطح و ریزساختار پوشش‌های آلیاژی به دست آمده در شرایط مختلف فرآیند رسوب‌دهی الکتروشیمیایی پالسی از میکروسکوپ الکترونی روبشی^۶ Philips مدل XL30 (سیگنال‌های الکترون برگشتی و الکترون‌های ثانویه) تحت ولتاژ ۲۰ Kv استفاده گردید. سپس با استفاده از طیف‌سنجی پراش انرژی پرتو ایکس^۷، دستگاه Seron مدل AIS2300C، ترکیب شیمیایی پوشش‌های آلیاژی ایجاد شده و تغییرات ترکیب بر اثر تغییر فرکانس اعمالی در فرآیند پوشش‌دهی بررسی گردید.

به منظور شناسایی فاز و تعیین اندازه کریستالیت فیلم‌های پوشش به دست آمده، از آزمون پراش پرتو ایکس لایه‌های نازک^۸، GXR (آزمون لایه‌های نازک زیر ۱۰۰ نانومتر) به دلیل ضخامت کم پوشش، استفاده شد. برای این منظور از یک دستگاه پراش پرتو ایکس Asenware مدل AW-DX300 تحت ولتاژ ۴۰ کیلوولت و جریان ۳۰ میلی‌آمپر استفاده گردید. زمان روبش ۱ ثانیه، اندازه گام روبش ۰/۰۵ درجه و محدوده روبش ۱۰ تا ۸۰ درجه برحسب محل قرار گرفتن پیک‌ها انتخاب گردید. شناسایی و فاز یابی با توجه به الگوهای پراش به دست آمده از نمونه‌ها به کمک نرم‌افزار X'Pert HighScore Plus و استانداردهای تعریف شده برای نرم‌افزار انجام شد.

اندازه کریستالیت رسوب‌ها با استفاده از پهنای پیک (۱۱۱) الگوی پراش مربوط به پوشش‌ها، در نیمه ارتفاع^۹ آن‌ها و رابطه شرر^{۱۰} محاسبه شد. تحقیقات نشان داده است که هرچه اندازه کریستالیت‌ها در یک ماده کوچک‌تر باشد، پهنای

حدود ۲۱۷ و ۱۰۹ نانومتر محاسبه گردید. داده‌های β و θ بر حسب رادیان در جدول ۲ ارائه شده است.

جدول ۲. مقادیر β و θ (رادیان) حاصل از آزمون XRD

پیک	فرکانس ۲۵۰۰ هرتز		فرکانس ۵۰۰۰ هرتز	
	θ	β	θ	β
۱	۰/۷۶	۰/۰۶۳	۰/۷۷	۰/۰۱
۲	۰/۹	۰/۰۱۲	۰/۸۹	۰/۰۱۴
۳	۱/۳	۰/۰۱۱	۱/۳	۰/۰۰۹

به‌طور کلی تشکیل محلول جامد و عدم تشکیل ترکیبات بین فلزی به دلیل اثر آنتروپی اختلاط بالا در این آلیاژها و همچنین حالت غیر تعادلی روش رسوب الکتروشیمیایی رخ می‌دهد. همان‌طور که تعداد اجزاء افزایش می‌یابد، نفوذ تصادفی بین عناصر مختلف افزایش یافته و در نتیجه حلالیت جامد بیشتر می‌گردد. علاوه بر آن آنتروپی اختلاط بالا موجب کاهش تمایل به جدایش شده، بنابراین منجر به تسهیل تشکیل محلول جامد و پایداری آن نسبت به ترکیبات بین فلزی خواهد شد. از سوی دیگر، فرآیند رسوب الکتروشیمیایی در شرایط پتانسیل پالسی منجر به افزایش حلالیت در حالت جامد می‌گردد. با کاهش اندازه دانه‌های عناصر تا ابعاد نانومتری، مقدار قابل توجهی انرژی به علت افزایش مرز دانه‌ها، در نانو کریستال‌ها ذخیره می‌شود. این انرژی ذخیره‌شده در مرز دانه‌ها نیز به عنوان نیروی محرکه‌ی تشکیل محلول جامد در نظر گرفته می‌شود.

ترکیب پوشش در شرایط مختلف پوشش دهی

ترکیب پوشش‌های اعمال شده در هردو فرکانس ۲۵۰۰ و ۵۰۰۰ هرتز در سیکل کاری ثابت ۶۰٪ با توجه به نتایج حاصل از آنالیز EDX در جدول ۳ و شکل ۴ ارائه شده است. به‌طور کلی با توجه به بررسی‌های انجام‌گرفته، مقایسه‌ی ترکیب شیمیایی و آنتروپی اختلاط نمونه‌ها با حالت ایده آل (که رسیدن به ترکیبی ۱-۱ از عناصر و ایجاد آنتروپی اختلاط حداقل 11 J/(K mol) است)، هر دو نمونه پوشش داده شده دارای مشخصه‌های آلیاژ آنتروپی بالا بوده و نمونه ۵۰۰۰ هرتز

ترکیب آلیاژ، نشان‌دهنده‌ی تشکیل محلول جامد تک فاز FCC می‌باشد. پارامتر شبکه برای نمونه ۲۵۰۰ هرتز، $3/61$ آنگستروم و برای نمونه ۵۰۰۰ هرتز $3/60$ آنگستروم محاسبه شده است.

با توجه به اینکه نسبت سیگنال به نویز در پیک‌های ریز موجود در الگو کمتر از حد لازم بود، لذا این موارد جزء پیک‌ها محاسبه نشده است. علاوه بر این تعداد پیک‌های مزبور کمتر از حد لازم برای انطباق با ترکیب خاص می‌باشد.

به‌طور کلی نفوذ عناصر و نرخ رسوب گذاری آن‌ها متأثر از روش تولید آلیاژ و پارامترهای مربوط به آن نظیر تعداد عناصر در ترکیب آلیاژ، ساختار کریستالی، دمای ذوب، ضریب نفوذ و شعاع اتمی عناصر می‌باشد. همچنین پتانسیل رسوب دهی عناصر (اختلاف پتانسیل اعمالی) و بار یون نیز می‌تواند پارامتر تعیین کننده‌ی در نرخ نفوذ باشد. بنا بر تحقیقات انجام شده، نشان داده شد که ضریب نفوذ به ترتیب برای نیکل، کبالت، آهن، کروم و منگنز افزایش می‌یابد. اختلاف پتانسیل زیاد، شعاع اتمی کوچک و بار یونی بیشتر منجر به افزایش نرخ نفوذ در فرآیند رسوب الکتروشیمیایی می‌گردد. با در نظر گرفتن مجموع این عوامل و با توجه به اینکه در پوشش دهی با پتانسیل ثابت نیز شرایط رسوب گذاری نیکل به عنوان اولین عنصر در فرآیند پوشش دهی نسبت به سایر عناصر مهیاتر است، ابتدا نیکل بر روی سطح رسوب داده شده و پس از آن سایر عناصر با نفوذ به شبکه کریستالی FCC آن، منجر به تشکیل آلیاژ محلول جامد تک فاز FCC شده‌اند [۲۷، ۲۸]؛ نتایج آزمون XRD نیز تأییدی بر این توضیحات است.

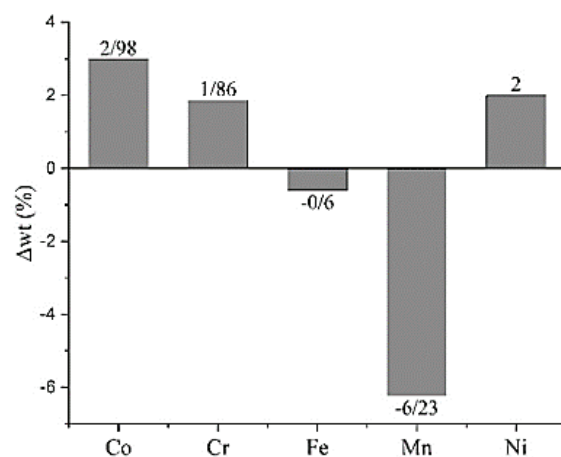
همان‌طور که مشاهده می‌شود، با افزایش فرکانس در سیکل کاری ثابت، شدت پیک‌ها کاهش یافته است. این تغییر در شدت پیک‌ها می‌تواند بیانگر تغییر بافت کریستالی پوشش و یا کامل شدن انحلال باشد. همچنین وجود مقدار کروم کمتر در ترکیب این پوشش (با شعاع اتمی بزرگ‌تر)، فشرده‌تر بودن شبکه کریستالی آن و در نتیجه شدت بیشتر پیک را توجیه می‌کند (۲۹). حضور مقدار کروم کمتر در ساختار کریستالی آلیاژ، اعوجاج ناشی از شعاع اتمی بزرگ آن را کاسته و بنابراین ساختار تراکم بیشتری خواهد داشت. اندازه کریستالیت‌های محاسبه شده به روش شرر برای نمونه‌ی پوشش داده شده در فرکانس ۲۵۰۰ هرتز و همچنین نمونه‌ی ۵۰۰۰ هرتز در سیکل کاری ثابت ۶۰٪ به ترتیب در

جدول ۳. ترکیب و آنتروپی اختلاط پوشش‌ها

پوشش	Cr	Ni	Mn	Fe	Co	$S_{mix} \Delta$ ($\text{JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$)
۲۵۰۰ هرتز/۶۰٪	۹/۹۴	۶/۴۷	۴۰/۸۱	۲۴/۷۵	۱۸/۰۲	۱۱/۸۶
۵۰۰۰ هرتز/۶۰٪	۱۱/۸۰	۸/۴۷	۳۴/۵۸	۲۴/۱۵	۲۱/۰۰	۱۲/۴۶

یافته است. در تحقیقی بر روی پوشش دهی آلیاژ NiCo، مشاهده شد که افزایش فرکانس در سیکل کاری ۵۰٪، درصد کبالت در رسوب ایجاد شده روند متغیری داشته؛ به طوری که با افزایش فرکانس در محدوده صفر تا ۱۰ و ۵۰ تا ۱۰۰ هرتز، درصد کبالت در رسوب کاهش و در فرکانس ۱۰ تا ۵۰ هرتز، درصد کبالت رسوب داده شده، افزایش یافته است (۲۹).

این تفاوت در نتایج مطالعات را می توان ناشی از حضور تعداد بالاتر عناصر و همچنین تأثیر ویژگی های خاص آلیاژهای آنترپی بالا دانست. در شکل ۵ میزان و نحوه تأثیر تغییر فرکانس (از ۲۵۰۰ به ۵۰۰۰ هرتز) در سیکل کاری ۶۰٪ بر روی ترکیب آلیاژ ارائه شده است. مشاهده می گردد که تأثیر هر پارامتر بر ترکیب عناصر مختلف، روند و شدت متفاوتی داشته است؛ همچنین بیشترین تغییر ترکیب بر اثر تغییر فرکانس در سیکل کاری ۶۰٪ در عناصر Ni و Mn بوده است.

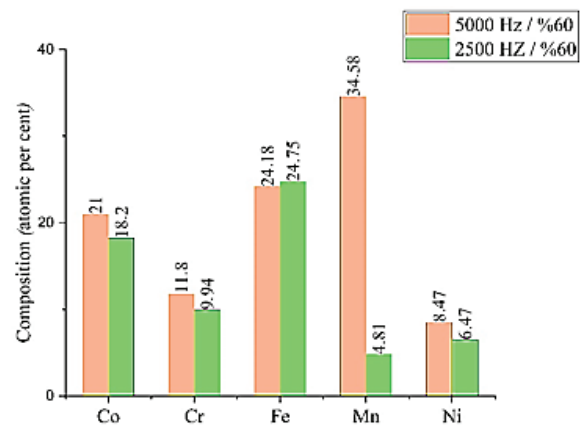


شکل ۵. میزان و نحوه تأثیر تغییر فرکانس (از ۲۵۰۰ به ۵۰۰۰ هرتز) بر ترکیب پوشش

مورفولوژی پوشش در شرایط مختلف پوشش دهی

از جمله پارامترهای مؤثر بر مورفولوژی پوشش ها، تغییر پارامترهای فرکانس و سیکل کاری در پتانسیل های پالسی است. در شکل ۶ و ۷ تصاویر میکروسکوپی الکترونی روبشی (SEM) مربوط به پوشش های اعمال شده در شرایط پتانسیل پالسی در محدوده [۱+ و ۹-] ولت، در فرکانس های ۲۵۰۰ و ۵۰۰۰ هرتز، سیکل کاری ۶۰٪ و زمان ۱ ساعت ارائه شده است.

در شکل ۶، تصاویر مربوط به پوشش ایجاد شده در فرکانس ۲۵۰۰ هرتز و سیکل کاری ۶۰٪ ارائه شده است. همان طور که دیده می شود، در سطح پوشش تعداد کمی ترک کم عرض (۰/۱۵ تا ۰/۲ میکرومتر) نسبت به نمونه دیگر وجود دارد. ذرات در سطح پوشش غیر کروی، به صورت آگلومره و فشرده هستند.



شکل ۴. تغییرات ترکیب شیمیایی پوشش با تغییر فرکانس در سیکل کاری ثابت ۶۰٪ در فرآیند پوشش دهی پالسی

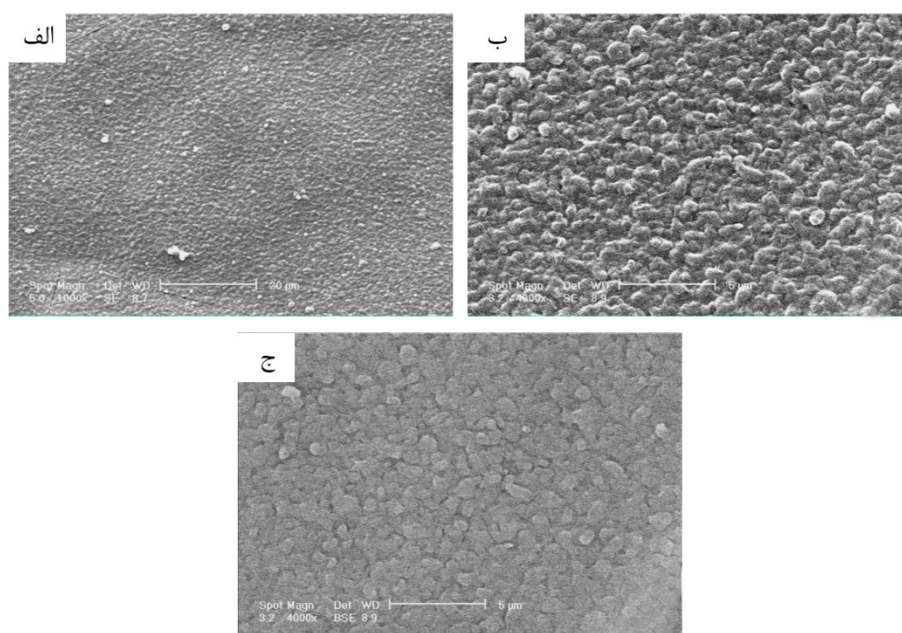
با سیکل کاری ۶۰٪ را می توان به عنوان نمونه ی بهینه در نظر گرفت. در ادامه تأثیر تغییر فرکانس پوشش دهی بر ترکیب آلیاژ و درصد وزنی هر عنصر بررسی شده است.

منگنز: در تحقیقی که بر روی پوشش دهی آلیاژ منگنز-کبالت به روش پتانسیل پالسی انجام شد (۳۰)، مشاهده شد که با کاهش فرکانس در سیکل کاری ثابت، درصد منگنز رسوب کاهش می یابد. در مقایسه با نتایج تحقیق حاضر، مشاهده می شود که درصد منگنز رسوب با کاهش فرکانس (از ۵۰۰۰ هرتز تا ۲۵۰۰ هرتز) افزایش یافته است.

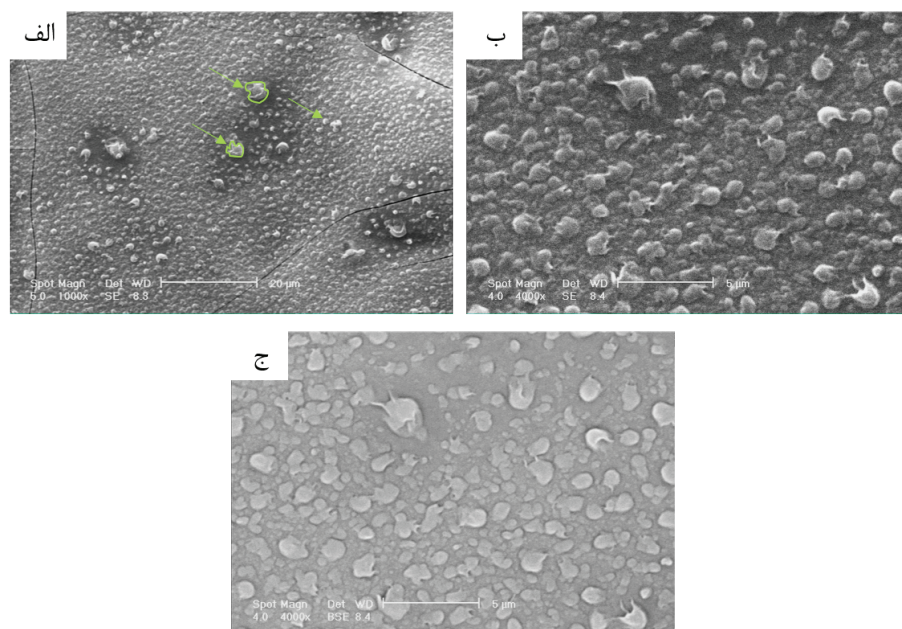
آهن: بررسی نتایج تحقیق حاضر نشان داد که در سیکل کاری ۶۰٪ با افزایش فرکانس، درصد آهن در رسوب تنها به مقدار کمتر از ۵٪ کاهش یافته است. در تحقیقی دیگر نیز مشاهده گردید که تغییرات فرکانس بر درصد آهن رسوب، بی تأثیر است [۳۱، ۳۰].

نیکل: در تحقیق حاضر مشاهده می شود که در سیکل کاری ثابت ۶۰٪ با افزایش فرکانس، درصد نیکل در رسوب افزایش یافته است. در تحقیقی که توسط عادلخانی و همکارانش^{۱۰} (۳۲) انجام گردید، مشاهده شد که با افزایش فرکانس (۵۰ تا ۵۰۰ هرتز) در سیکل کاری ثابت، درصد نیکل رسوب افزایش می یابد. نتایج تحقیقی دیگر بر روی تولید آلیاژ NiCo، نشان داد که با افزایش فرکانس تا ۱۰ هرتز، درصد نیکل در رسوب افزایش یافته، با افزایش فرکانس در محدوده ۱۰ تا ۵۰ هرتز، درصد نیکل کاهش و مجدداً در محدوده ۵۰ تا ۱۰۰ هرتز، با شیب بسیار کمی افزایش می یابد (۲۹).

کروم: نتایج تحقیق حاضر نشان داد که با افزایش فرکانس در سیکل کاری ثابت، درصد کروم رسوب داده شده افزایش یافته است. در حالی که در تحقیقی بر روی بررسی تأثیر تغییر فرکانس بر درصد کروم، مشاهده شد که با افزایش فرکانس (در سیکل کاری ثابت) درصد کروم رسوب داده شده کاهش یافته است (۳۲). کبالت: در تحقیق حاضر مشاهده می شود که در سیکل کاری ۶۰٪ با افزایش فرکانس، درصد کبالت در رسوب افزایش



شکل ۶. تصاویر میکروسکوپی الکترونی روبشی نمونه رسوب الکتروشیمیایی در شرایط پتانسیل پالسی [۱+ و ۹-]، فرکانس ۲۵۰۰ هرتز و سیکل کاری ۶۰٪؛ (الف و ب) SE و (ج) BSE



شکل ۷. تصاویر میکروسکوپی الکترونی روبشی نمونه رسوب الکتروشیمیایی در شرایط پتانسیل پالسی [۱+ و ۹-]، فرکانس ۵۰۰۰ هرتز و سیکل کاری ۶۰٪؛ (الف و ب) SE و (ج) BSE

از مقایسه تصاویر به دست آمده با نتایج حاصل از مطالعات انجام شده بر روی پوشش‌های آلیاژی، می‌توان نشان داد که یکنواختی در رنگ و مورفولوژی پوشش بیانگر تشکیل ساختار تک فاز و عدم تشکیل فازهای ثانویه و ترکیبات میانی در پوشش‌ها است؛ که این نتایج، شناسایی ساختار تک فاز FCC در آنالیز XRD را نیز تأیید می‌کند (۳۳). همچنین همان‌طور که در تصاویر حاصل از الکترون‌های

همان‌گونه که در تصاویر شکل ۷ مشاهده می‌شود، پوشش ایجاد شده در فرکانس ۵۰۰۰ هرتز و سیکل کاری ۶۰٪ دارای ترک‌های شاخه شده‌ای به عرض ۰/۲۵ تا ۰/۳ میکرومتر است؛ همچنین ترک‌های بزرگ تر و بیشتری نسبت به نمونه ۲۵۰۰ هرتز ایجاد شده است. علاوه بر این در سطح پوشش برآمدگی‌ها و تاول‌های هیدروژنی (که بر روی شکل ۷ مشخص شده است) نیز مشاهده می‌گردد. ذرات در سطح پوشش غیر کروی هستند.

شده و به ریزدانه‌تر شدن ساختار پوشش کمک می‌کند (۳۵). در نمونه‌ی پوشش داده شده در فرکانس ۵۰۰۰ هرتز و سیکل کاری ۶۰٪، میزان کبالت بیشتری رسوب داده شده و با توجه به مورفولوژی سطحی آن، ذرات ریزتری نیز مشاهده می‌گردد.

۴. نتیجه‌گیری

آلیاژ آنتروپی بالای CoCrFeMnNi به روش رسوب‌دهی الکتروشیمیایی با پتانسیل پالسی در محدوده پتانسیل +۹ و -۱ ولت، فرکانس‌های ۲۵۰۰ و ۵۰۰۰ هرتز و سیکل کاری ۶۰٪ در حمام کلریدی با حلال DMF-CH₃CN با موفقیت سنتز شد. بررسی‌های انجام‌شده در این پژوهش نشان داد که از جمله پارامترهای تأثیرگذار بر ترکیب پوشش ایجاد شده تغییر در فرکانس در فرآیند پوشش دهی است.

با توجه به نتایج حاصل از آنالیز XRD، عدم مشاهده پیک‌های مربوط به عناصر خالص و شناسایی پیک‌های فاز FCC، تشکیل محلول جامد تک فاز FCC تأیید شد. بررسی‌های انجام‌شده نشان می‌دهد که پوشش‌ها در تمامی شرایط اندازه کریستالیت‌هایی در حدود ۱۰۰ تا ۲۰۰ نانومتر دارند. نمونه‌ی پوشش داده شده در پتانسیل پالسی با فرکانس ۵۰۰۰ هرتز و سیکل کاری ۶۰٪ با ترکیب $Cr_{11.80}Mn_{34.58}Fe_{24.15}Co_{21}Ni_{8.47}$ به ترکیب ۱-۱ نزدیک‌تر بوده و همچنین آنتروپی اختلاط بالاتری، به مقادیر $12/46 \text{ Jk}^{-1}\text{mol}^{-1}$ ، دارد.

تصاویر حاصل از میکروسکپ الکترونی روبشی نشان می‌دهد که پوشش ایجاد شده با ضخامت کم (در حدود چند نانومتر) به‌خوبی سطح زیر لایه را پوشانده و ترک‌های ایجاد شده بر سطح پوشش نیز به زیر لایه نرسیده است. همچنین مشاهده شد که مورفولوژی پوشش متأثر از شرایط مختلف پوشش دهی بوده است.

تشکر و قدردانی

از زحمات بی‌دریغ سرکار خانم مهندس تاجمیر ریاحی، کارشناس محترم آزمایشگاه گروه برق قدرت، که در طول انجام این پروژه با راهنمایی‌های خود، یاری بخش ما بوده‌اند، کمال تشکر را دارم.

پی‌نوشت‌ها

1. N,N-dimethylformamide (DMF)
2. Acetonitrile
3. Duty cycle
4. Gao
5. Valence Electron Concentration (VEC)
6. Scanning Electron Microscope (SEM)
7. Energy Dispersive X-ray (EDX)
8. Grazing incident X Ray Diffraction (GXRd)
9. Full-Width at Half Maximum (FWHM)
10. Scherrer equation
11. Adelkhani
12. Back Scattered Electron (BSE)

برگشتی^{۱۲} مربوط به تمامی نمونه‌ها دیده می‌شود، پوشش ایجاد شده به‌طور کامل سطح زیر لایه را پوشانده و ترک‌هایی که بر روی سطح پوشش مشاهده می‌شود حتی در ضخامت کم پوشش، به زیر لایه نرسیده است. این مسئله با توجه به آنالیز ناحیه داخلی ترک‌ها تأیید شد. چرا که ترکیب ناحیه داخلی ترک تفاوتی با سطح بدون ترک پوشش نداشت.

از جمله مشکلات اصلی آلیاژهای کروم دار، ایجاد ترک در سطح آن‌ها است. در حین رسوب‌دهی کروم بر روی سطح کاتد، هیدرید کروم هگزاگونال (CrH_x) تشکیل می‌گردد. هیدریدهای آلیاژی پایدار نبوده و در حین رسوب‌دهی آلیاژی و یا پس از آن، به فلز و H₂ گازی تجزیه می‌شوند که با تغییر شبکه آن‌ها، از حالت هگزاگونال به مکعبی مرکز دار، در شبکه تنش ایجاد شده و در نهایت در ساختار پوشش ترک ایجاد می‌گردد. همچنین حبس شدن H₂ در ساختار پوشش منجر به تشکیل تاول‌های قابل‌مشاهده‌ای بر روی سطح پوشش می‌گردد. استفاده از پوشش دهی به روش پالسی به تجزیه‌ی لایه‌ی CrH_x در زمان استراحت (Off Time) کمک کرده و باعث کاهش ترک‌های ناشی از حضور کروم در ساختار می‌گردد. به معنای دیگر در زمان استراحت هیدروژن آزاد شده و ترک ناشی از حضور کروم و تجزیه‌ی هیدرید کروم را کاهش می‌دهد (۳۲).

تأثیر فرکانس

در تحقیق حاضر مشاهده می‌شود که با افزایش فرکانس از ۲۵۰۰ به ۵۰۰۰ هرتز در سیکل کاری ثابت، سطح پوشش صاف‌تر و ساختار آن فشرده‌تر شده است؛ همچنین با افزایش فرکانس ذرات ریزتر شده و از حالت زاویه‌دار به حالت کروی تغییر شکل داده‌اند و در سطح پوشش نیز تخلخل‌ها کاهش یافته است. در تحقیقی که بر روی ایجاد پوشش Ni-Co/ZrO₂ در فرکانس ۲۰ تا ۱۴۰ کیلوهرتز انجام شد، مشاهده گردید که افزایش فرکانس منجر به تغییر ساختار پوشش از ساختارهای زبر، ناهموار و متخلخل به ساختارهای صاف و فشرده شده است (۳۳). در تحقیقی دیگر نیز مشاهده شد که افزایش فرکانس به دلیل افزایش نرخ جوانه‌زنی بر روی سطح کاتد، منجر به کاهش زبری سطح و یکنواخت شدن آن می‌گردد (۲۹).

تأثیر ترکیب شیمیایی پوشش

در تحقیقات انجام شده بر روی پوشش دهی آلیاژها، نشان داده شده است که در حین رسوب‌دهی، یون‌های نیکل و کبالت با OH⁻ موجود در محلول واکنش داده و مونو هیدروکسیدهای فلزی تشکیل می‌دهند که توسط سطح جذب می‌گردند؛ به دلیل جذب بالای Co(OH)⁺، میزان کبالت موجود در آلیاژ افزایش یافته و ساختار فیبری شکل و درشت‌دانه ایجاد می‌گردد (۳۴). در تحقیقی که در این زمینه بر روی ایجاد آلیاژ NiCo انجام شد، مشاهده گردید که تشکیل هیدروکسید کبالت در زمان استراحت، مانع از رشد و نفوذ جوانه‌های نیکل و کبالت

References

- [1] Zhang Y, Zuo TT, Tang Z, Gao MC, Dahmen KA, Liaw PK, et al. Microstructures and properties of high-entropy alloys. *Prog Mater Sci.* 2014;61:1-93.
- [2] Jablonski PD, Licavoli JJ, Gao MC, Hawk JA. Manufacturing of high entropy alloys. *Jom.* 2015;67(10):2278-87.
- [3] Tsai M-H, Yeh J-W. High-entropy alloys: a critical review. *Mater Res Lett.* 2014;2(3):107-23.
- [4] Yeh J, Chen S, Lin S, Gan J, Chin T, Shun T, et al. Nanostructured high-entropy alloys with multiple principal elements: novel alloy design concepts and outcomes. *Adv Eng Mater.* 2004;6(5):299-303.
- [5] Murty BS, Yeh J-W, Ranganathan S. High-entropy alloys. *Butterworth-Heinemann*; 2014.
- [6] Miracle DB, Senkov ON. A critical review of high entropy alloys and related concepts. *Acta Mater.* 2017;122:448-511.
- [7] Tasan CC, Deng Y, Pradeep KG, Yao MJ, Springer H, Raabe D. Composition dependence of phase stability, deformation mechanisms, and mechanical properties of the CoCrFeMnNi high-entropy alloy system. *Jom.* 2014;66(10):1993-2001.
- [8] Li H, Sun H, Wang C, Wei B, Yao C, Tong Y, et al. Controllable electrochemical synthesis and magnetic behaviors of Mg-Mn-Fe-Co-Ni-Gd alloy films. *J Alloys Compd.* 2014;598:161-5.
- [9] Chenzhong YAO, Bohui WEI, Zhang P, Xihong LU, Peng LIU, Yexiang T. Facile preparation and magnetic study of amorphous Ti-Fe-Co-Ni-Mn multicomponent alloy nanofilm. *J Rare Earths.* 2011;29(2):133-7.
- [10] Soare V, Burada M, Constantin I, Mitrică D, Bădiliță V, Caragea A, et al. Electrochemical deposition and microstructural characterization of AlCrFeMnNi and AlCrCuFeMnNi high entropy alloy thin films. *Appl Surf Sci.* 2015;358:533-9.
- [11] Yao CZ, Zhang P, Liu M, Li GR, Ye JQ, Liu P, et al. Electrochemical preparation and magnetic study of Bi-Fe-Co-Ni-Mn high entropy alloy. *Electrochim Acta.* 2008;53(28):8359-65.
- [12] Brenner A. *Electrodeposition of alloys: principles and practice.* Elsevier; 2013.
- [13] Landolt D. *Electrodeposition science and technology in the last quarter of the twentieth century.* J Electrochem Soc. 2002;149(3):S9-20.
- [14] Gamburg YD, Zangari G. *Theory and practice of metal electrodeposition.* Springer Science & Business Media; 2011.
- [15] Kang J-C, Lalvani SB, Melendres CA. Electrodeposition and characterization of amorphous Fe-Ni-Cr-based alloys. *J Appl Electrochem.* 1995;25(4):376-83.
- [16] Dolati AG, Ghorbani M, Afshar A. The electrodeposition of quaternary Fe-Cr-Ni-Mo alloys from the chloride-complexing agents electrolyte. Part I. Processing. *Surf Coatings Technol.* 2003;166(2-3):105-10.
- [17] Ramezanzadeh B, Attar MM, Farzam M. Corrosion performance of a hot-dip galvanized steel treated by different kinds of conversion coatings. *Surf Coatings Technol.* 2010;205(3):874-84.
- [18] Oh J-E, Kim Y-H. The corrosion resistance characteristics of Ni, Mn, and Zn phosphates in automotive body panel coatings. *J Ind Eng Chem.* 2012;18(3):1082-7.
- [19] Otto F, Dlouhý A, Somsen C, Bei H, Eggeler G, George EP. The influences of temperature and microstructure on the tensile properties of a CoCrFeMnNi high-entropy alloy. *Acta Mater.* 2013;61(15):5743-55.
- [20] Ye Q, Feng K, Li Z, Lu F, Li R, Huang J, et al. Microstructure and corrosion properties of CrMnFeCoNi high entropy alloy coating. *Appl Surf Sci.* 2017;396:1420-6.
- [21] Yu PF, Zhang LJ, Cheng H, Zhang H, Ma MZ, Li YC, et al. The high-entropy alloys with high hardness and soft magnetic property prepared by mechanical alloying and high-pressure sintering. *Intermetallics.* 2016;70:82-7.
- [22] Yoosefan F, Ashrafi A, Constantin I. Synthesis of CoCrFeMn-Ni High Entropy Alloy Thin Films by Pulse Electrodeposition: Part 1: Effect of Pulse Electrodeposition Parameters. *Met Mater Int.* :1-8.
- [23] Takeuchi A, Amiya K, Wada T, Yubuta K, Zhang W. High-entropy alloys with a hexagonal close-packed structure designed by equi-atomic alloy strategy and binary phase diagrams. *Jom.* 2014;66(10):1984-92.
- [24] Guo S, Ng C, Lu J, Liu CT. Effect of valence electron concentration on stability of fcc or bcc phase in high entropy alloys. *J Appl Phys.* 2011;109(10):103505.
- [25] Zhou W, Fu LM, Liu P, Xu XD, Chen B, Zhu GZ, et al. Deformation stimulated precipitation of a single-phase CoCrFeMn-Ni high entropy alloy. *Intermetallics.* 2017;85:90-7.
- [26] Xu Z, Zhang H, Li W, Mao A, Wang L, Song G, et al. Microstructure and nanoindentation creep behavior of CoCrFeMn-Ni high-entropy alloy fabricated by selective laser melting. *Addit Manuf.* 2019;28:766-71.
- [27] Kucza W, Dąbrowa J, Cieślak G, Berent K, Kulik T, Danielewski M. Studies of "sluggish diffusion" effect in Co-Cr-Fe-Mn-Ni, Co-Cr-Fe-Ni and Co-Fe-Mn-Ni high entropy alloys; determination of tracer diffusivities by combinatorial approach. *J Alloys Compd.* 2018;731:920-8.
- [28] Beke DL, Erdélyi G. On the diffusion in high-entropy alloys. *Mater Lett.* 2016;164:111-3.
- [29] Chung C-K, Chang WT. Effect of pulse frequency and current density on anomalous composition and nanomechanical property of electrodeposited Ni-Co films. *Thin Solid Films.* 2009;517(17):4800-4.
- [30] Wu J, Johnson CD, Jiang Y, Gemmen RS, Liu X. Pulse plating of Mn-Co alloys for SOFC interconnect applications. *Electrochim Acta.* 2008;54(2):793-800.
- [31] Yin K-M, Jan S-L, Lee C-C. Current pulse with reverse plating of nickel-iron alloys in a sulphate bath. *Surf Coatings Technol.* 1997;88(1-3):219-25.
- [32] Adelkhani H, Arshadi MR. Properties of Fe-Ni-Cr alloy coatings by using direct and pulse current electrodeposition. *J Alloys Compd.* 2009;476(1-2):234-7.
- [33] Bidmeshki C, Abouei V, Saghaian H, Shabestari SG, Noghani MT. Effect of Mn addition on Fe-rich intermetallics morphology and dry sliding wear investigation of hypereutectic Al-17.5% Si alloys. *J Mater Res Technol.* 2016;5(3):250-8.
- [34] Bai A, Hu C-C. Effects of electroplating variables on the composition and morphology of nickel-cobalt deposits plated through means of cyclic voltammetry. *Electrochim Acta.* 2002;47(21):3447-56.
- [35] Tury B, Lakatos-Varsányi M, Roy S. Ni-Co alloys plated by pulse currents. *Surf Coatings Technol.* 2006;200(24):6713-7.