

## سنتز آلیاژ انتروپی بالا FeCoNiCuAl و بررسی اثر آنتالپی در جدایش فازی

الهه منصوری<sup>۱</sup>، حمید خرسند<sup>۲\*</sup>

۱- دانشجوی دکتری، دانشکده مهندسی و علم مواد، دانشگاه صنعتی خواجه نصیرالدین طوسی، تهران، ایران

۲- دانشیار، دانشکده مهندسی و علم مواد، دانشگاه صنعتی خواجه نصیرالدین طوسی، تهران، ایران

چکیده

نزدیک به دو دهه از کشف آلیاژهای با انتروپی بالا می‌گذرد، ایده‌ای از آلیاژسازی که دانشمندان مهندسی مواد را برای کشف ترکیبات آلیاژی نامتعارف و سیستم‌های آلیاژی چند جزئی تشویق کرده است. برای افزایش عملکرد این گروه از آلیاژها در زمینه‌های کاربردی مختلف، سنتز قابل کنترل با فازهای مطلوب مورد نیاز است. بر این اساس در این پژوهش با هدف سنتز آلیاژ انتروپی بالای دو فازی با تکیه بر اصول ترمودینامیک، در گام نخست محاسبات تئوریک انجام شد و پس از امکان سنتزی از منظر تئوری، به روش حالت جامد، پودرهای عنصری آهن، کبالت، نیکل، مس و آلومینیوم با خلوص بالا انتخاب و به صورت مکانیکی مخلوط و آلیاژ گردید. از محفظه آلیاژسازی مکانیکی در زمان‌های متوالی ۱۰، ۲۰، ۳۰، ۴۰ و ۵۰ ساعت نمونه برداری انجام شد. این نمونه‌ها با تکنیک پراش اشعه ایکس (XRD) مشخصه یابی شده و مشاهده گردید بعد از ۵۰ ساعت این آلیاژ دارای ساختار کریستالی دوفاز FCC است. بدین ترتیب آزمون‌های تجربی، محاسبات ترمودینامیک را تایید می‌کرد. همچنین، تصاویر آنالیز نقشه عنصری نشان داد که پس از ۵۰ ساعت آلیاژسازی مکانیکی، تمام عناصر آلیاژ انتروپی بالا بصورت کاملاً یکنواخت در زمینه پراکنده شدند و ساختار محلول جامد یکنواخت تشکیل شده است. در نهایت، برخی از بینش‌ها در مورد چالش‌ها و چشم اندازهای آینده در این زمینه تحقیقاتی نو ظهور، ارائه شده است.

تاریخ دریافت:

۱۴۰۲/۰۵/۱۶

تاریخ پذیرش:

۱۴۰۲/۰۹/۱۲

آلیاژهای انتروپی بالا، آلیاژسازی مکانیکی، جدایش فاز، آنتالپی

واژگان کلیدی

## Synthesis of high entropy alloy FeCoNiCuAl and investigation of enthalpy effect in phase separation

Elahe Mansouri<sup>1</sup>, Hamid Khorsand<sup>2\*</sup>

1- phd student, Faculty of Materials Science and Engineering, KN Toosi University of Technology, Tehran, Iran  
2-Associate Professor, Faculty of Materials Science and Engineering, KN Toosi University of Technology, Tehran, Iran

### Abstract

Nearly two decades have passed since the discovery of high-entropy alloys, an idea of alloying that has encouraged materials engineering scientists to explore unusual alloy compositions and multicomponent alloy systems. To increase the performance of this group of alloys in various fields of application, controllable synthesis with favorable phases is required. Based on this, in this research, with the aim of synthesizing a two-phase high entropy alloy based on the principles of thermodynamics, theoretical calculations were performed in the first step, and after feasibility from a theoretical point of view, elemental powders of iron, cobalt, nickel, and copper were used in the solid state method. And high purity aluminum was selected and mechanically mixed and alloyed. Sampling was done from the mechanical alloying chamber at consecutive times of 10, 20, 30, 40 and 50 hours. These samples were characterized by X-ray diffraction (XRD) technique and it was observed that after 50 hours, this alloy has two-phase FCC crystal structure. In this way, the experimental tests confirmed the thermodynamic calculations. Also, the images of the elemental map analysis showed that after 50 hours of mechanical alloying, all elements of the high entropy alloy were completely uniformly dispersed in the field and a uniform solid solution structure was formed. Finally, some insights into the challenges and future prospects in this emerging research field are provided.

### Keywords

High entropy alloys, mechanical alloying, phase separation, enthalpy

## ۱- مقدمه

CoFeNiCuAl به عنوان پایه کامپوزیت‌های پایه فلزی این است که بر اساس شرایط انحلال مانند آنتالپی اختلاط، الکترون‌گاتیوی و اندازه اتمی، عناصر Co، Cu، Fe و Ni حلالیت خوبی دارند. مدل CoFeNiCuAl با ترکیبی از ساختارهای کریستالی FCC و BCC با ویژگی‌های عالی در سختی و استحکام فشاری همراه است که یک پایه عالی در کامپوزیت‌های پایه فلزی در نظر گرفته می‌شود [۱۵]. همچنین، این آلیاژ پایداری فاز و خواص مکانیکی منحصربه‌فردی را در شرایط دما و فشار بسیار بالا نشان می‌دهد [۱۶].

بر اساس مطالعات، آلیاژهای انتروپی بالا با یک فاز FCC منفرد، شکل‌پذیر و بدون استحکام بالا پیش‌بینی می‌شوند [۱۷]. محققان از AlCoCrFeNi<sub>2.1</sub> برای مهندسی یک ریزساختار دوگانه بسیار ظریف استفاده کردند و نشان دادند که ماهیت لایه‌ای می‌تواند کامپوزیت دو فازی را القا کند، که استحکام را در مقایسه با روش‌های گزارش‌شده قبلی بهبود می‌بخشد. نمونه‌های آماده شده ناهمگونی ساختاری را به دلیل جدایش فاز نشان می‌دهند و بهبود خواص مکانیکی مشاهده شده در طول تغییر شکل نیز به اثر مکانیسم بازدارندگی تولید شده توسط خود میکروتک نسبت داده می‌شود [۱۸].

علم جدایش فاز آلیاژهای انتروپی بالا و مکانیسم آنها تاکنون به درستی مورد مطالعه و بحث قرار نگرفته است. این واقعیت که آلیاژهای حاوی مس تحت جدایش قرار می‌گیرند در مقالات بسیاری اعلام شده است. برخی از مقالات در جدول ۱ خلاصه شده است.

جدول ۱. آلیاژهای انتروپی بالا حاوی مس

No	System	Ref.
1	Ag-Al-Co-Cr-Cu-Fe-Ni	[19]
2	Ag-Al-Co-Cr-Cu-Ni	[20]
3	Al- <sub>0.5</sub> Co-Cr-Cu-Fe-V	[21]
4	Co-Cr-Cu-Fe	[21]
5	Co-Cr-Cu-Fe-Mo-Ni	[22]
6	Co-Cr-Cu-Fe-Ni-Nb	[21]
7	Co-Cr-Cu-Fe-Ti-V	[21]
8	Co-Cr-Cu-Mn	[23]
9	Co-Cr-Cu-Mn-V	[23]
10	Co-Cr-Cu-Ni-V	[23]
11	Co-Cr-Cu-V	[23]
12	Cr-Cu-Fe-Mo-Ni	[24]

آلیاژهای انتروپی بالا (با ساختار  $AlFeNiCoX$  (X) FCC) کروم،

فلزات خالص به ندرت خواص مکانیکی مناسبی را برای کاربردهای ساختاری نشان می‌دهند. برای این منظور از عناصر آلیاژی برای دستیابی به ریزساختار مطلوب و ترکیبی بهینه از استحکام و چقرمگی استفاده می‌شود [۱]. در سال ۲۰۰۴، نمونه جدیدی از طراحی آلیاژ ارائه شد که شامل ترکیب چند عنصر با هم برای تشکیل یک آلیاژ بود. این آلیاژهای چند جزئی توسط یه و همکاران<sup>۱</sup> طراحی شده‌اند [۲] و آلیاژهای انتروپی بالا (HEAs)<sup>۲</sup> نام گرفتند که نشان دهنده انتروپی بالای ترکیب تصادفی عناصر در این آلیاژ است. مفهوم انتروپی بالا مسیر جدیدی را برای توسعه مواد پیشرفته با خواص منحصر به فرد معرفی می‌کند که توسط آلیاژهای معمولی قابل دستیابی نیستند [۳]. در آلیاژهای معمولی همیشه یک عنصر غالب وجود دارد اما در آلیاژهای انتروپی بالا هیچ یک از عناصر استفاده شده غالب نیستند و عموماً از هر عنصر به مقدار مساوی استفاده شده است [۲]. نوع و تعداد عناصر تشکیل دهنده از عوامل موثر در تعیین نوع ریزساختار و خواص آلیاژهای انتروپی بالا می‌باشد. این امر باعث شده است که این آلیاژها در بسیاری از کاربردها مانند ابزار، قالب، قطعات مکانیکی و قطعات کوره استفاده شوند [۴]. انتروپی بالای این آلیاژها منجر به تشکیل محلول‌های FCC و BCC به جای ریزساختارهای پیچیده می‌شود. آلیاژهایی با تعداد عناصر زیاد با نسبت مولی نزدیک به یکدیگر باعث افزایش انتروپی وضعیتی می‌شوند. در نتیجه، طبق رابطه انرژی آزاد گیبس، افزایش انتروپی باعث می‌شود  $\Delta G$  منفی‌تر و در واقع پایدارتر شود و تشکیل محلول جامد را آسان‌تر کند [۲].

[۵]. آلیاژهای انتروپی بالا همچنین به عنوان آلیاژهای با دمای بالا استفاده می‌شوند. از خواص آنها می‌توان به استحکام بالا در برابر نرم شدن در دماهای بالا، استحکام بالا در برابر شکست، مقاومت بالا در برابر خزش و استحکام فشاری خوب در دمای اتاق اشاره کرد {Formatting Citation} [۶]. HEA ها معمولاً نقطه ذوب بالایی دارند و در دماهای بسیار بالا استحکام خود را حفظ می‌کنند. استحکام HEA گاهی بهتر از سوپرآلیاژهای معمولی است [۳].

در بین آلیاژهای انتروپی بالای مختلف، سیستم FeCoNiCuAl به دلیل ویژگی‌های منحصر به فرد بسیار مورد مطالعه قرار گرفته است [۷ و ۸]. برای ساخت این آلیاژ از روش‌های مختلفی مانند ذوب قوس و ریخته‌گری [۹ و ۱۰] ریخته‌گری در خلاء [۱۱]، انجماد بریگمن [۱۲]، رسوب‌گذاری با جرقه الکتریکی [۱۳] و تف جوشی پلاسما جرقه‌ای [۱۴] استفاده شده است. دلیل استفاده از

1- Yeh et all

2- high entropy alloys

دقیق پارامترهای آلیاژسازی مکانیکی صورت پذیرفت. همچنین رویکرد استفاده از عنصری با آنتالپی اختلاط مثبت در ترکیب مورد مطالعه قرار گرفت. در همین حال، پارامترهای ترمودینامیکی موثر بر تشکیل ساختارهای انتروپی بالا بیان و محاسبات تئوری انجام شد و یک استراتژی جدید برای طراحی ریزساختار و مورفولوژی HEAs برای کاربردهای مختلف ارائه گردید. بدین ترتیب این پژوهش از منظر مطالعات تجربی و محاسبات ریاضی جدایش فازی در این سیستم را پیشبینی و سپس در مرحله تجربی تایید می‌کند.

## ۲- تجربی

### ۲-۱- مواد

مواد اولیه برای آلیاژ آنتروپی بالا FeCoNiCuAl پودرهای فلزی Fe, Ni, Cu, Al و Co با خلوص بیش از ۹۹٫۵ درصد و اندازه کمتر از ۵۰ میکرومتر بود. همچنین پودرهای این پژوهش، از پودرهای فلزی ساخت داخل کشور که عموماً بروش اتمیزه آبی یا گازی تولید می‌شوند، استفاده شده است. انتخاب عناصر در این پژوهش بر اساس اندازه شعاع اتمی و اختلاف الکترونگاتیویته و همچنین وجود یک عنصر با آنتالپی اختلاط مثبت (مس) صورت پذیرفت. برای اختلاط اولیه از یک فرایند اختلاط ساده استفاده شد.

با هدف مطالعه تاثیر فرایند آلیاژسازی مکانیکی بر مورفولوژی و اندازه ذرات پودر آلیاژ تولید شده، از میکروسکوپ الکترونی روبشی سری فیلیپس SEM (XL30) استفاده شد. در این آزمایش نمونه‌ها بر روی چسب گرافیت قرار می‌گیرند سپس سطح نمونه‌ها برای رسانایی بیشتر با طلا پوشانده می‌شود. توزیع عنصری نمونه‌ها نیز با طیف سنجی پراش انرژی (EDS) مشخص شد.

طراحی آلیاژ با هدف سنتز و بررسی تاثیر آنتالپی در جدایش فازی آلیاژهای انتروپی بالا صورت پذیرفت.

جدول ۲ مورفولوژی، اندازه و خلوص پودرها را بیان می‌کند. شکل ۱، تصویر SEM مورفولوژی مخلوط پودر اولیه را نشان

مکنز، تیتانیوم، روی، قلع، مس و غیره) از لحاظ خواص مکانیکی در بسیاری مطالعات مورد بررسی قرار گرفته‌اند [۲۵-۲۹] آلیاژهای انتروپی بالا دارای عناصر Al و Cu از بسیاری جهات کاربردی هستند. ترکیبی از خواص ضد میکروبی و استحکام بالا، آلیاژهای انتروپی بالا مبتنی بر Al-Cu را برای کاربردهای بیومتریال مناسب ارزیابی می‌کند [۳۰] خواص مکانیکی خوب و امکان سنجی تولید در مقیاس صنعتی همچنین می‌تواند آلیاژهای انتروپی بالا مبتنی بر Al-Cu را به عنوان مواد مهندسی مورد استفاده قرار دهد [۳۱].

در روش آسیاب تر (اتانول بی آب به عنوان عوامل کنترل فرآیند)، آلیاژهای انتروپی بالا دارای اندازه ذرات ریزتر، همگنی عنصری بهتر و نفوذپذیری بیشتر هستند [۳۲]. از سوی دیگر، روش آسیاب خشک همچنین می‌تواند ورود ناخالصی‌ها را کاهش دهد و راندمان آلیاژسازی را تا حد زیادی بهبود بخشد. با این حال، با توجه به مکانیسم‌های کلاسیک آلیاژسازی مکانیکی، آلیاژهای انتروپی بالا می‌توانند انرژی بیشتری را برای تغییر شکل پلاستیک و اعوجاج شبکه در طول فرآیند آسیاب خشک جذب کنند. این در نهایت منجر به آمورفیزاسیون شدید می‌شود [۳۳]. بنابراین، مبادله بین ساختار نانو کریستالی و قابلیت ساخت آن، یک چالش بزرگ بوده است. راه حل ایده آل برای حل این معضل، طراحی منطقی پارامترهای فرایند آلیاژسازی مکانیکی برای تنظیم دقیق ریزساختار و میکرومورفولوژی آلیاژهای انتروپی بالا است. در میان پارامترهای آلیاژی مکانیکی، زمان آسیاب و نوع آسیاب (تر یا خشک) به طور اساسی فازها و اندازه دانه‌ها را تعیین می‌کند [۳۴].

در این پژوهش، به طور ابتکاری استراتژی آلیاژسازی مکانیکی تر با عامل کنترل فرایند (PCA) استون، برای سنتز آلیاژ انتروپی بالا با ساختار نانو کریستال، با هدف دستیابی به ساختار دوفازی FCC طراحی گردید. طراحی با هدف مهندسی فاز برای دستیابی به نانوساختار مکعبی (FCC) دو فاز، از طریق انتخاب عناصر و کنترل

جدول ۲. مشخصات ظاهری پودرهای عناصر پژوهش

مواد اولیه	درصد خلوص	شکل ذرات	اندازه متوسط ذرات ( $\mu\text{m}$ )	علامت اختصاری
مس	۹۹/۸	خوشه‌ای	$40 \pm 8$	*
مکنز	۹۹/۸	غیر کروی	$44 \pm 7$	■
کبالت	۹۹/۹	کروی	$43 \pm 5$	#
نیکل	۹۹/۵	کروی	$47 \pm 5$	#
آهن	۹۹/۹	کروی و منظم	$5 \pm 35$	●

## ۲-۲- روش کار

با استفاده از پراش اشعه ایکس از دستگاه Philip XPERT-MPD با ولتاژ ۴۰ KV و جریان ۳۰ میلی آمپر، تغییرات ساختاری، فازهای تشکیل شده، اندازه دانه و کرنش شبکه مورد بررسی قرار گرفت. شرایط برای انجام آزمایش با پرتوهای ایکس Cu  $\alpha$  با طول موج ۱,۵۴۲ Å، زمان گام ۱ ثانیه، اندازه گام ۰,۰۵ درجه و محدوده زاویه ۱۰ تا ۸۰ درجه انتخاب شد. همچنین برای بررسی فازهای تشکیل دهنده از نرم افزار XPERT PLUS و برای محاسبه اندازه دانه از معادله شرر استفاده شد.

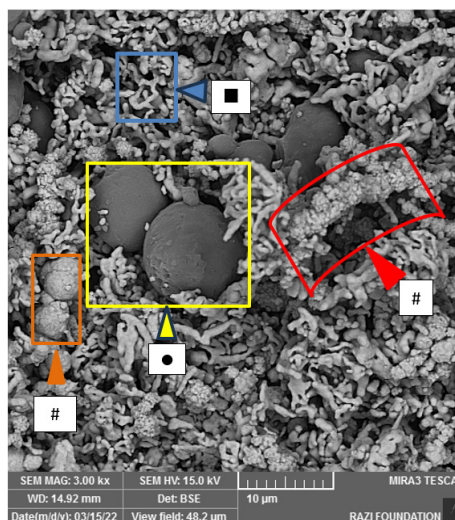
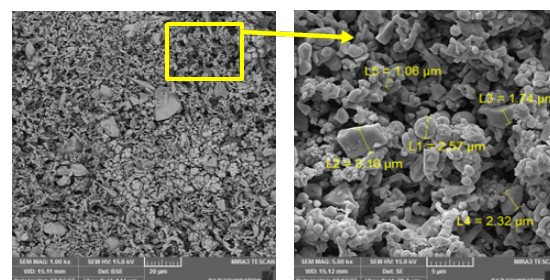
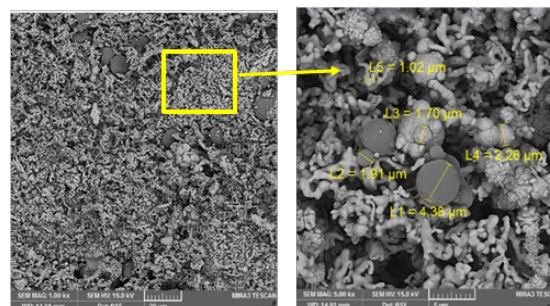
$$t = \frac{0.9 \lambda}{B \cos \theta} \quad \text{رابطه ۱}$$

در این رابطه B پهنای بلندترین پیک در نیمه ارتفاع آن (rad)،  $\lambda$  طول موج پرتو ایکس (nm)، قطر دانه‌ها (nm) و  $\theta$  زاویه پراش بلندترین پیک (rad) است. در این روش یک نمونه استاندارد جهت کاهش خطا استفاده می‌شود. در انتخاب نمونه استاندارد باید دقت کرد که اندازه ذرات آن بیشتر از ۱۰۰ nm باشد و زاویه پیک اصلی آن نیز به زاویه پیک اصلی آن نیز به زاویه پیک اصلی نمونه مجهول نزدیک باشد.

هدف اصلی پژوهش حاضر سنتز آلیاژ انتروپی بالا دوفازی بروش حالت جامد بود. با توجه به این هدف، عناصری با ساختار FCC مانند Ni، Al و Cu انتخاب شدند.

آلومینیوم در اکثر آلیاژهای انتروپی بالایی که تاکنون مورد مطالعه قرار گرفته‌اند، یکی از عناصر آلیاژی بوده است. اعتقاد بر این است که این عنصر استحکام و مقاومت به اکسیداسیون خوبی را فراهم می‌سازد. از سوی دیگر Al تثبیت کننده ساختار FCC است و اگر درصد اتمی آلومینیوم در آلیاژ انتروپی بالا کمتر از ۱۱ باشد، آلیاژ به احتمال زیاد دارای ساختار FCC است. برای توضیح این پدیده، آلومینیوم در غلظت‌های کمتر، فاز FCC را پایدار می‌سازد، زیرا ساختار مشابه دارد. هنگامی که این عنصر در مقادیر بیشتر افزوده شود تمایل به تثبیت ساختار B2 (BCC) منظم پیدا می‌کند که می‌تواند ناشی از این حقیقت باشد که با بسیاری از عناصر معمول تشکیل ترکیبات دوتایی پایدار هم‌انند  $\text{AlNi}$ ،  $\text{AlFe}$ ،  $\text{AlCo}$  و غیره می‌دهد. مطالعات پراش اشعه ایکس آلیاژهای انتروپی بالا تولید شده بروش ذوب قوسی و ریخته گری این تمایل را نشان می‌دهد [۳۵]. مکانیزم بر همکنش بین آلومینیوم و فلزات انتقالی در آلیاژهای انتروپی بالا به اینصورت است که آلومینیوم دارای سه الکترون در لایه والانس خود، تابع کار کوچک و انرژی یونیزاسیون پایین است. در نتیجه ترجیح می‌دهد الکترون را به اوربیتال‌های خالی d فلزات انتقالی مانند آهن، کبالت، نیکل منتقل کند تا

می‌دهد. همچنین شکل ۲ با علائم اختصاری (ارائه شده در جدول ۱) مورفولوژی اجزا پودر را نشان می‌دهد. پس از اختلاط اولیه، نمونه برداری و XRD انجام شد. برای شروع آلیاژسازی مکانیکی، نسبت گلوله‌ها به پودر ۱۰:۱ در نظر گرفته شد. ۳۰ گرم پودر در محفظه آلیاژی مکانیکی به حجم ۳۰۰ سی سی با گلوله‌های فولادی زنگ نزن در نظر گرفته شد. همچنین گلوله‌ها در دستگاه الکترونی به مدت ۱۰ دقیقه ضد عفونی شدند. در این تحقیق از عامل کنترل فرآیند مایع، استون با وزن ۳۰ گرم (نسبت برابر با پودر) با هدف جلوگیری از اکسیداسیون و سهولت آلیاژسازی استفاده شد. سپس



شکل ۲. تصویر SEM مورفولوژی پودر در حالت اختلاط اولیه

پودرها، گلوله‌ها و PCA مخلوط شده در آسیاب گلوله‌ای با انرژی بالا با سرعت ۵۰۰ دور در دقیقه آسیاب شدند. نمونه برداری هر ۱۰ ساعت بصورت منظم انجام شد.

دفاعه قطعاً باعث جدایش در ساختار می‌شود [۳۷]. آنتالپی اختلاط مثبت مس منجر به جداسازی فاز و در بیشتر موارد، تشکیل دو فاز آلیاژهای آنتروپی بالا می‌شود. آنتالپی عناصر تشکیل دهنده این تحقیق در جدول ۲ نشان داده شده است. مزیت اصلی مس این است که شکل پذیری را افزایش می‌دهد. به همین دلیل، تولید قطعات با مس به طور کلی آسان‌تر انجام می‌شود. علاوه بر موارد بیان شده، تشکیل آلیاژهای آنتروپی بالا دارای ضوابط و معیارهایی همچون آنتالپی (رابطه ۲)، آنتروپی پیکربندی (رابطه ۳) و اختلاف شعاع اتمی (رابطه ۴) و عدد الکترون والانس ترکیب (رابطه ۵) است که در طراحی این گروه نوین از آلیاژها لازم است محاسبه و در نظر گرفته شود [۳۸ و ۳۹].

بر این اساس برای آلیاژ FeCoCuNiAl این روابط به شرح جدول ۵ محاسبه گردید که همانطور که واضح است ترکیب در معیارهای آلیاژ آنتروپی بالا صدق می‌کند.

جدول ۳. آنتالپی اختلاط عناصر این پژوهش

$\Delta H_{ij}$	Fe	Co	Ni	Cu	Al
Fe	0	-1	-2	13	-11
Co	0	0	0	6	-19
Ni	0	0	0	4	-22
Cu	0	0	0	0	-1
Al	0	0	0	0	0

جدول ۴. روابط ترمودینامیک آلیاژهای آنتروپی بالا

پارامتر	رابطه	محدوده محلول جامد	ردیف
$\Delta H^m$	$\Delta H^m = \sum_{j \neq i} \sum_{i=1}^n 4\Delta H_{ij}^m x_i x_j$	$-15 \text{ kJ/mol} < \Delta H^m < 5 \text{ kJ/mol}$	رابطه ۲
$\Delta S^m$	$\Delta S^m = -R \sum_{i=1}^n x_i \ln x_i$	$\Delta S^m > 1.5R$	رابطه ۳
$\delta r$	$\delta r = \sqrt{\sum_{i=1}^n x_i \left(1 - \frac{r_i}{r}\right)^2}$	$\delta r < 6.5\%$	رابطه ۴
$\Omega$	$\Omega = \frac{T_m \Delta S^m}{ \Delta H^m }$	$\Omega > 1$	رابطه ۵
$\Delta V_{EC}$	$\Delta V_{EC} = \sqrt{\sum_{i=1}^n x_i (V_{EC} - V_{EC_i})^2}$	$VEC > 8.6 \text{ for FCC}$ $VEC < 6.87 \text{ for BCC}$	رابطه ۶

پیوند کووالانسی قوی و ترکیبات بین فلزی ایجاد نماید. بعلاوه آلومینیوم اتم بزرگتری است که باعث اعوجاج شبکه کریستال بویژه در آلیاژهای آنتروپی بالا حاوی فلزات انتقالی می‌شود. اگر شبکه، ساختار بازتری نسبت به یک شبکه متراکم داشته باشد، اعوجاج شبکه می‌تواند راحت‌تر برطرف شود. لذا ممکن است تشکیل فاز BCC در مقادیر بالاتر آلومینیوم ارجحیت پیدا می‌کند. البته لازم به توجه است که در صورتی که روش تعادلی برای تولید آلیاژ آنتروپی بالا انتخاب شود این اتفاق رخ می‌دهد. در این پژوهش با توجه به هدف، از روش غیر تعادلی آلیاژسازی مکانیکی استفاده گردید. از سوی دیگر، نیکل نیز به عنوان یکی از قوی‌ترین تثبیت کننده FCC شناخته می‌شود افزودن نیکل سبب پیدایش یا تثبیت فاز FCC در آلیاژهای آنتروپی بالا می‌شود [۳۶]. بسیاری از مطالعات آلیاژهای آنتروپی بالا را بدون حضور مس به صورت تک فاز گزارش کرده‌اند، اما وجود عنصر مس به دلیل آنتالپی مثبت و

جدول ۵. محاسبه پارامترهای ضوابط آلیاژهای انتروپی بالا

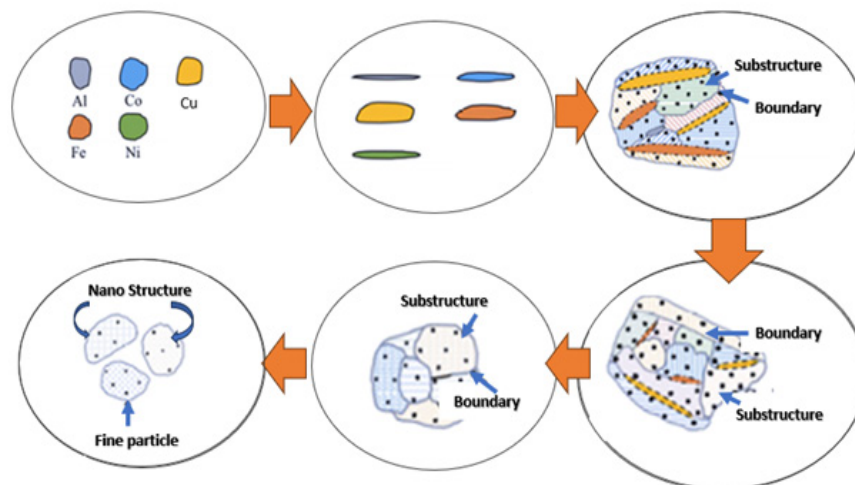
System	Tm (K)	VEC (-)	$\delta r$ (%)	$\Delta H^m$ (kJ·mol <sup>-1</sup> )	$\Delta S^m$ (J·mol <sup>-1</sup> ·K <sup>-1</sup> )	$\Omega$ (-)
Fe20Co20Ni20Cu20Al20	1520	8.8	5.6	-5.28	13.38	3.85

تشکیل فاز آلیاژسازی مکانیکی نیز با سایر تکنیک های آلیاژسازی متفاوت است. عناصری با ساختار بلوری یکسان به احتمال زیاد در حالت جامد حل می‌شوند و ساختار فاز اصلی را حفظ می‌کنند. به عنوان مثال، عنصر کروم به راحتی در عنصر آهن حل می‌شود و یک ساختار مکعبی (BCC) ایجاد می‌کند، عنصر مس به راحتی در عنصر نیکل حل می‌شود و ساختار FCC را تشکیل می‌دهد، و عنصر Co در هر دو حالت ساختار FCC و BCC وجود دارد [۴۲]. طبق مطالعه FeCoNiCr0.4Cu0.2، فاز FCC سیستم لغزش بیشتری نسبت به فاز BCC دارد، که آن را قادر می‌سازد شکل پذیری و چقرمگی شکست بهتری برای حفظ یکپارچگی دانه‌ها در طول آلیاژسازی مکانیکی داشته باشد لذا سیستم‌های با پیشینی ساختار FCC در آلیاژسازی مکانیکی راحت‌تر است [۴۳-۴۵]. بنابراین، به منظور به دست آوردن آلیاژ انتروپی بالا FeCoNiAlCu با ابعاد نانو کریستالی به منظور افزایش نفوذپذیری و پایداری دمایی آن، استراتژی آلیاژ سازی مکانیکی تر طراحی شد. آلیاژ سازی مکانیکی تراز حث کاهش هزینه، دارای صرفه اقتصادی است. بویژه در مواردی که آلیاژسازی مکانیکی ترکیبی حاوی آلومینیوم هدف پژوهش باشد، چرا که با گذشت زمان آلیاژسازی میل به اکسید شدن و افزایش اکتیویته در آلومینیوم نسبتا شدیدتر است و تشکبل اکسید آلومینیوم مانع تکمیل فرایند آلیاژسازی خواهد شد. از این رو استفاده از کاپ‌های مجهز به کنترل اتمسفر مورد استفاده قرار می‌گیرد. اما در این پژوهش سعی گردید استفاده از استون را بعنوان راهکاری برای ممانعت از اکسید

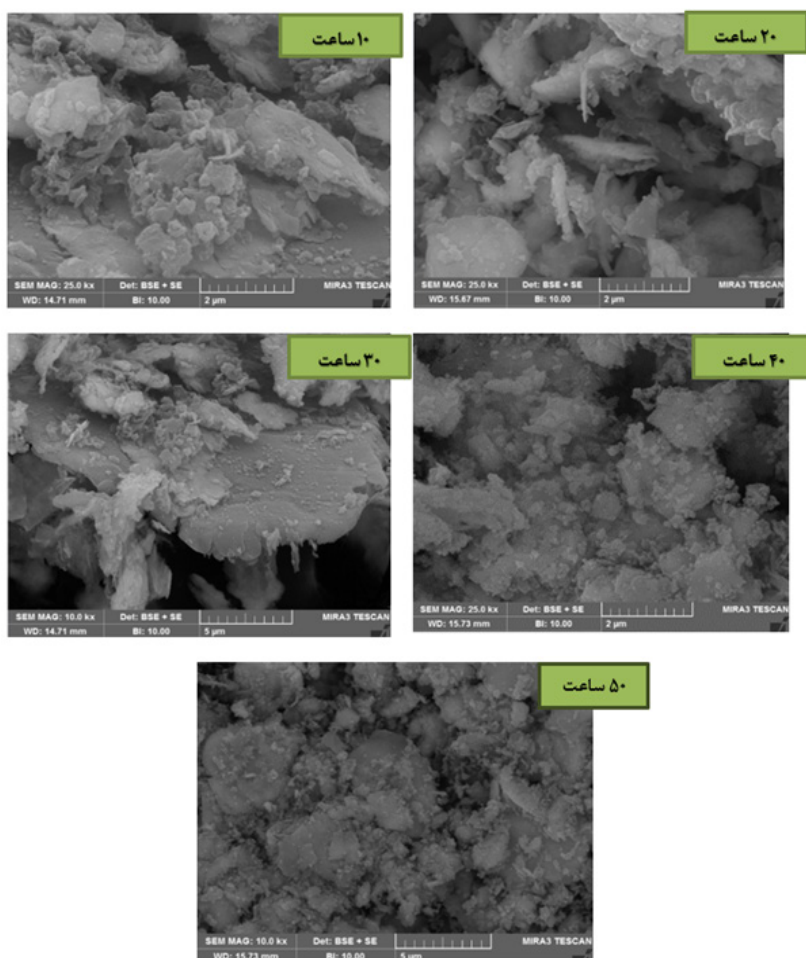
### ۳- نتایج و بحث

آلیاژسازی مکانیکی یک تکنیک سنتز بالقوه برای تولید HEA های پولکی شکل<sup>۱</sup> با ساختار نانو کریستالی است [۳۴،۴۰] همانطور که در شکل ۳ نشان داده شده است. در طی فرآیند آلیاژسازی مکانیکی، ذرات فلز دچار شکست و جوش سرد مکرر بر اثر نیروی گریز از مرکز، نیروی ضربه، نیروی فشار و نیروی اصطکاک می‌شوند و در نهایت به یکدیگر متصل (جوش سرد) می‌شوند. این پدیده در شکل ۴ و زمان ۳۰ ساعت کاملا قابل مشاهده است که اندازه ذرات در اثر جوش سرد بزرگتر شده‌اند. آلیاژسازی ذرات فلز در سطح اتمی، از طریق کاهش فواصل نفوذ، افزایش چگالی نقص و گرمای آزاد شده در طی آسیاب گلوله‌ای حاصل می‌شود. در عین حال، ذرات فلز تحت تأثیر تنش‌های مختلف، تغییر شکل پلاستیک شدید و چگالی زیاد نابجایی ایجاد می‌کنند. این پدیده بازآرایی نابجایی‌ها مرزهای زیردانه<sup>۲</sup> را تشکیل می‌دهد. نانوبلورها در نهایت از طریق لغزش مرز دانه یا چرخش دانه تشکیل می‌شوند [۴۰] از زمان ۳۰ ساعت به بعد در این پژوهش اندازه ذرات ریزتر و همچنین تشکیل نانو کریستالین تسهیل می‌گردد. مراحل آلیاژ سازی در شکل ۳ بصورت شماتیک بیان شده است [۴۱]. بنابراین، تفاوت با سایر تکنیک‌های آلیاژسازی این است که آلیاژ مکانیکی دارای مزایای دستیابی به آلیاژ در دمای اتاق، توانایی عالی در محلول جامد عنصر و یکنواختی پراکنده شدن عناصر است. مکانیسم

- 1- flake-shaped
- 2- subgrain boundaries



شکل ۳. شماتیک مراحل در طی آلیاژسازی مکانیکی [۴۱] [۳۲]



شکل ۴. تصویر SEM مورفولوژی پودر در زمان‌ها و مراحل مختلف آلیاژسازی مکانیکی آلیاژ اتروپی بالا

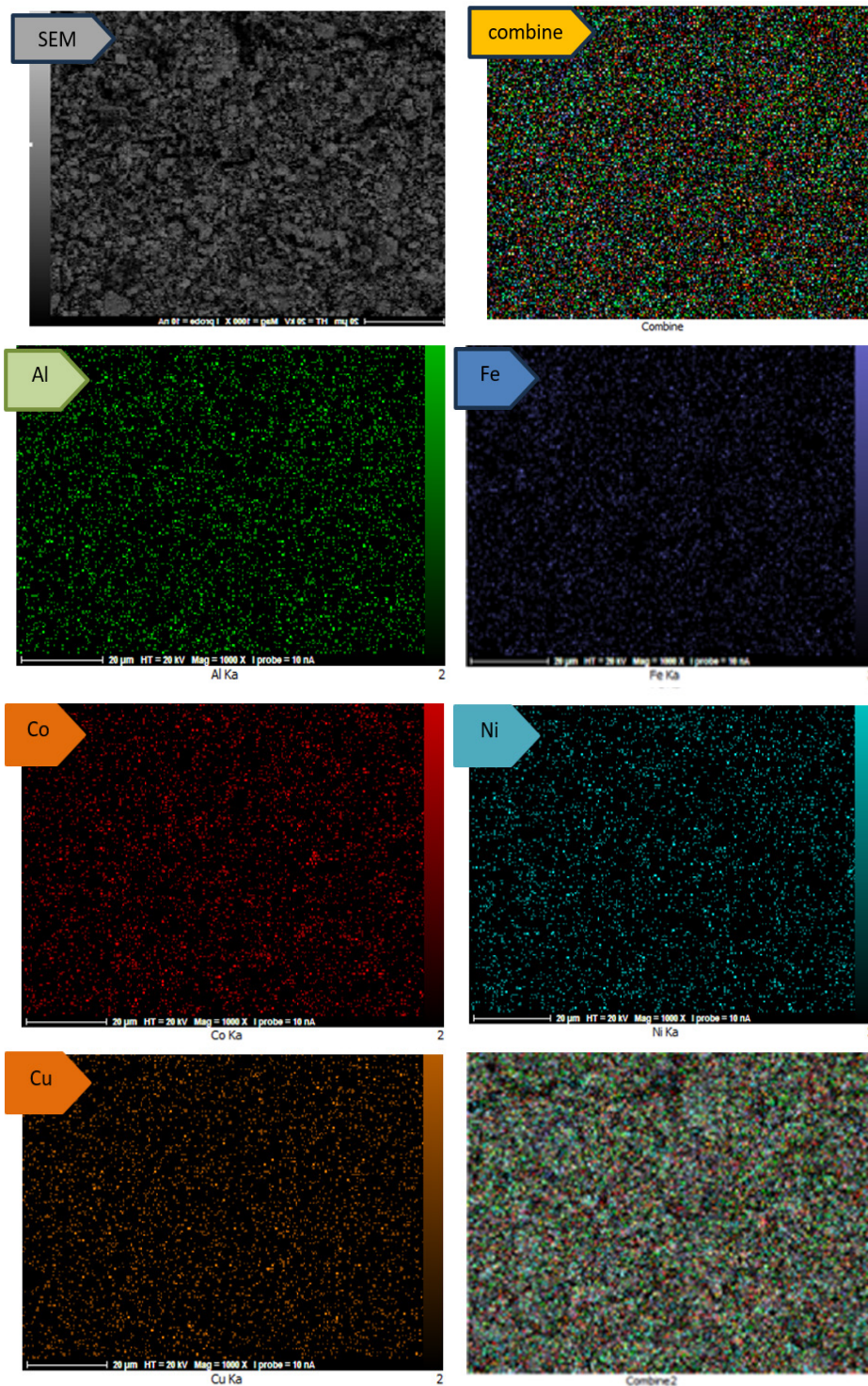
ساعت، تراکم نابعایی‌ها افزایش یافت که منجر به سختی بیشتر در ذرات و تسهیل شکست آنها شد. همانطور که فرآیند آسیاب به مدت ۲۰ ساعت ادامه یافت، مکانیسم شکست به تدریج بر مکانیسم جوش سرد غلبه کرد و اندازه ذرات از ۱۳ میکرومتر به ۱۰ میکرومتر کاهش یافت. پس از ۳۰ ساعت آلیاژسازی مکانیکی، مکانیسم جوش سرد بین ذرات غالب شد و میانگین اندازه ذرات از ۱۰ میکرومتر به ۴۸ میکرومتر افزایش یافت. پس از ۴۰ ساعت آسیاب، کاهش بیشتر در اندازه متوسط ذرات (۳۵ میکرومتر) مشاهده شد. محدوده اندازه ذرات پودر در این مرحله از فرآیند آلیاژسازی یکنواخت‌تر بود. پس از آسیاکاری به مدت ۵۰ ساعت، اندازه ذرات از ۳۵ میکرومتر به ۱۹ میکرومتر کاهش یافت اما مورفولوژی ذرات پودر، همانطور که در شکل ۴ نشان داده شد، بدون تغییر باقی ماند. شکل ۶ نمودار میانگین تغییرات اندازه ذرات پودرهای آسیاب شده با زمان آلیاژسازی مکانیکی را نشان می‌دهد. مشاهده می‌شود که با افزایش زمان آسیاب تا ۲۰ ساعت، متوسط اندازه ذرات پودرهای آسیاب کاهش می‌یابد که نشان‌دهنده این است که مکانیسم شکست منجر به فرآیند آسیاب شده است. اما

شدن ذرات و کاهش دمای کاپ، مورد مطالعه قرار گیرد. برای تعیین شرایط بهینه آلیاژسازی مکانیکی، پودرهای  $Al, Cu, Co, Ni, Fe$  با نسبت اتمی برابر برای تشکیل  $AlCoCuFeNi$  توزین و تحت آلیاژسازی مکانیکی قرار گرفتند. شکل ۵ نقشه عنصری ترکیب پودر  $Fe-Co-Ni-Cu-Al$  را پس از ۵۰ ساعت آلیاژسازی مکانیکی نشان می‌دهد. علاوه بر موارد فوق، توزیع عناصر در تصویر نقشه عنصری شکل ۵ نشان می‌دهد که ۵۰ ساعت آلیاژسازی مکانیکی زمان مناسبی برای تشکیل HEA است. همچنین شکل ۵ نشان می‌دهد عناصر  $Al, Ni, Co, Fe$  و  $Cu$  که HEA تهیه شده توسط فرآیند آلیاژسازی مکانیکی دارای یکنواختی توزیع عنصر و توانایی تشکیل محلول جامد است. به طور کلی همانطور که بیان گردید در طی فرآیند آلیاژسازی مکانیکی، ۳ مکانیسم اصلی شامل تغییر شکل پلاستیک، جوش سرد و شکست رخ می‌دهد. همانطور که مشاهده می‌شود، پس از ۱۰ ساعت آلیاژسازی مکانیکی، تغییر فرم پلاستیک سخت و جوش سرد ذرات پودر رخ داده و ذرات بزرگی با اندازه متوسط ۱۳ میکرومتر تشکیل شده است. با افزایش زمان آسیاب به بیش از ۱۰



۲۰ درصد اتمی برای هر عنصر اتمی انتخاب شد. وجود آلاینده-ها در هنگام آلیاژسازی مکانیکی یکی از مشکلات اصلی این روش است. حتی اگر کنترل کامل آلودگی در طول فرآیند MA غیرممکن باشد، برخی از پیشنهادات می‌توانند به حداقل رساندن تشکیل آلاینده‌های ناخواسته کمک کنند. این موارد شامل استفاده از پودرهای اولیه با خلوص بالا، استفاده از اتمسفر، استفاده از

با افزایش بیشتر آسیاب تا ۳۰ ساعت، میانگین اندازه ذرات افزایش می‌یابد که نشان می‌دهد مقدار قابل توجهی جوش سرد در سیستم رخ داده است. ادامه فرآیند آسیاب تا ۵۰ ساعت منجر به کاهش بیشتر اندازه ذرات می‌شود و نشان می‌دهد که میزان شکست در این مرحله از جوش سرد بیشتر است. ترکیب HEA حاضر از مقادیر مساوی Fe, Co, Ni, Cu و Al با



شکل ۵. تصویر نقشه عنصری توزیع یکنواخت عناصر انتروپی بالا بعد از گذشت ۵۰ ساعت آلیاژسازی مکانیکی

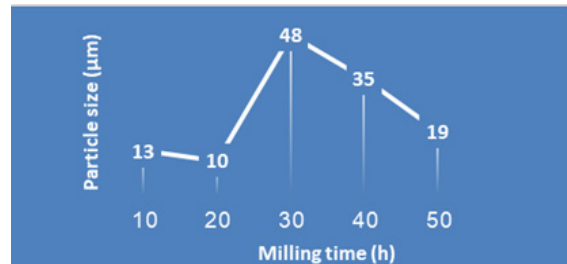
سرعت بیشتری به عناصر دیگر و فاز محلول نفوذ کنند. با توجه به نقطه ذوب Co (۱۴۹۵) و Ni (۱۴۵۵)، Ni باید نرخ آلیاژی بالاتری نسبت به Co داشته باشد، اما کاهش تعداد سیستم‌های لغزش در ساختار HCP باعث می‌شود Co شکننده‌تر شود و بنابراین فرآیند آلیاژسازی مکانیکی، احتمال شکست Co بیشتر از Ni است. بنابراین، نقطه ذوب عامل اولیه تعیین سرعت آلیاژشدن یک عنصر است و عوامل ثانویه مانند ساختار بلوری برای عناصری با نقطه ذوب مشابه اهمیت بیشتری دارند [۴۸].

با افزایش زمان آسیاب به ۳۰ ساعت، پیک‌های بسیار کم ۲۰ ساعته حذف شدند و هیچ قله دیگری به جز سه قله اصلی FCC که قابل تشخیص بودند، قابل تشخیص نبود. پارامترهای شبکه این سیستم پس از آلیاژسازی مکانیکی برای HEA تعیین شد. با افزایش زمان آسیاب از ۳۰ ساعت به ۵۰ ساعت، هیچ تغییری در الگوهای XRD به جز مسطح شدن پیک اصلی مشاهده نشد. در طول فرآیند آسیاب، کاهش شدت، مسطح شدن پیک و ناپدید شدن متعاقب آن ممکن است نتیجه عواملی مانند کوچک شدن اندازه کریستال، کرنش شبکه و کاهش بلورینگی باشد [۴۹].

میکروگراف FESEM در حالت الکترون روبشی ثانویه (SE) برای پودر آلیاژ انتروپی بالا در شکل ۷ نشان داده شده است. دو فاز با تفاوت کمی در ترکیب شناسایی شدند (امکان شناسایی نوع فاز در تصاویر میکروسکپ الکترونی وجود ندارد و صرفاً بر اساس تغییرات رنگ عناصر آنها اندازه گیری شده است)، اما باید دارای ساختار بلوری مشابه باشند (ساختار بلوری در شکل ۸ نشان داده شده است). ترکیبات شیمیایی آن فازها در جدول نشان داده شده است. درصد اتمی Co در هر دو فاز تقریباً برابر است. درصد اتمی آهن در یکی بسیار کمتر از فاز دیگر است.

الگوهای XRD برای مخلوط پودر شروع (آسیاب شده در صفر ساعت) پیک‌های تیز مربوط به انعکاس صفحات Al، Fe، Co، Ni و Cu را نشان می‌دهند. در مرحله آسیاب اولیه، شدت پیک نیکل افزایش و سایر شدت پیک‌های عنصری کاهش یافت که نشان دهنده ادغام پیک‌های عنصری در پیک‌های نیکل است. پس از ۵۰ ساعت آسیاب، قله‌های نیکل به یک زاویه پایین‌تر منتقل شدند، که نشان دهنده گسترش شبکه در نیکل است. تجزیه و تحلیل موقعیت پیک XRD پودر آسیاب شده ۵۰ ساعته، دو فاز مختلف FCC را تایید می‌کند زیرا الگوهای پیک آنها با الگوی پیک استاندارد FCC مطابقت دارد. دو فاز FCC1 و FCC2 در آلیاژ سنتز شده مشاهده شد، همانطور که در شکل ۸ نشان داده شده است. پیش بینی می‌شود که جداسازی در فاز اصلی که در آن ساختار آلیاژ تعریف شده است، رخ دهد.

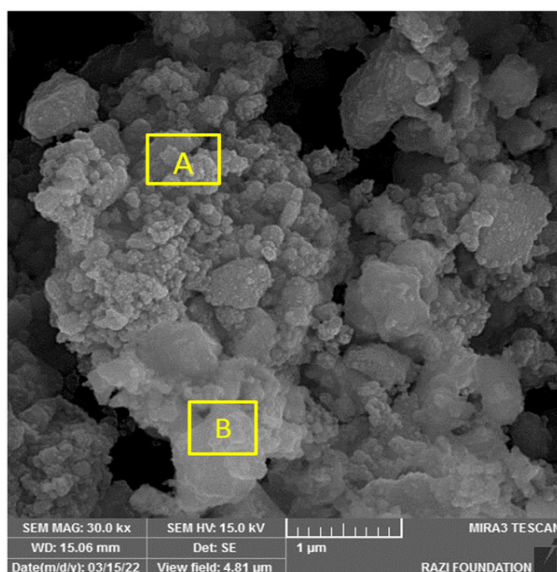
محفظه و گلوله‌های با کیفیت بالا، تشکیل لایه‌ای از مواد روی گلوله‌ها و انتخاب زمان‌های استراحت متعدد در طول فرآیند آلیاژسازی مکانیکی [۴۶].



شکل ۶. میانگین تغییرات اندازه ذرات پودرهای HEA با زمان آلیاژسازی مکانیکی

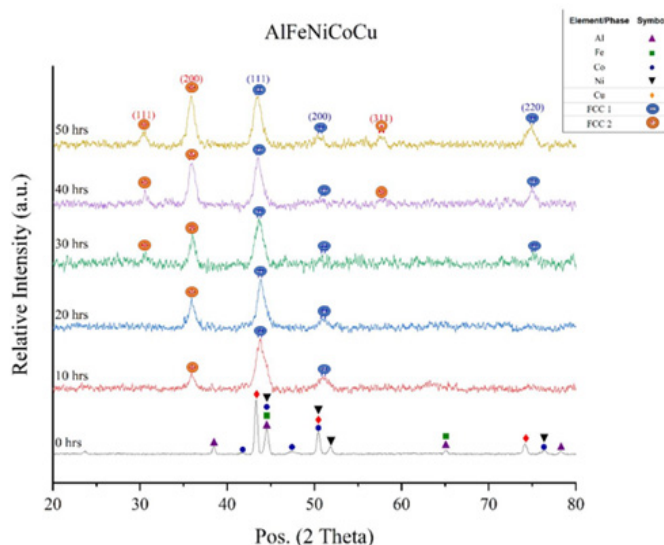
در پژوهش حاضر سعی شد از پیشنهادات فوق پیروی کنیم. برای این منظور از پودرهای اولیه با خلوص بالا و کاپ و گلوله‌های فولادی با کیفیت بالا برای فرآیند آلیاژسازی استفاده شد. علاوه بر این، ابتدا آسیاکاری سبک و کوتاه برای پودرهای Co-Fe-Ni-Cu-Al-Al قبل از فرآیند MA انجام شد. این ابتکار منجر به تشکیل یک پوشش نازک بر روی دیواره کاپ و گلوله‌ها شد که ورود عنصر Fe به پودرهای آسیاب شده را محدودتر می‌کرد. الگوی تغییرات فاز در سیستم FeCoNiCuAl طی فرآیند آلیاژسازی مکانیکی از صفر تا ۵۰ ساعت با استفاده از تجزیه و تحلیل پراش اشعه ایکس در شکل ۵ نشان داده شده است. الگوهای پراش تمام عناصر خالص را می‌توان در ساعت صفر مشاهده کرد. با افزایش زمان، شدت پیک کاهش یافت که نشان دهنده شروع انحلال است. پس از ۱۰ ساعت، پیک Al به طور کامل ناپدید شد و شدت پیک‌های Co و Ni به شدت نسبت به پیک‌های Fe و Cu کاهش یافت. Al سریعتر از همه عناصر حل می‌شود، به این معنی که Al بالاترین نرخ آلیاژی را در مقایسه با سایر عناصر موجود در سیستم دارد که می‌تواند به دلیل نقطه ذوب پایین/ضرب نفوذ بیشتر Al باشد.

طبق تحقیقات چن و همکاران، پس از ۲۰ ساعت آسیاب، پیک‌های Co تقریباً ناپدید شدند، اما پیک‌های آهن و نیکل همچنان قابل مشاهده بودند، که نشان دهنده نرخ آلیاژ پایین بین آهن و نیکل است [۴۷]. که می‌تواند به دلیل بالا بودن نقطه ذوب/ضرب نفوذ کمتر این عناصر باشد. این مطالعات نشان داده است که دمای ذوب بالاتر تمایل به آلیاژشدن را کاهش می‌دهد، زیرا عنصری با نقطه ذوب بالاتر استحکام پیوند بالاتر و در نتیجه ضریب نفوذ کمتری دارد و از نظر مکانیکی معمولاً عنصری با نقطه ذوب پایین‌تر سختی کمتری دارد و بنابراین دارای انعطاف پذیری بهتری (چکش کاری) برای کمک به نفوذ است. این بدان معناست که در مرحله اولیه، عناصر با چکش خواری بالاتر مانند Al می‌توانند با



	Co	Cu	Ni	Fe	Al
A	۳۰	۲۵	۲۱	۱۲	۱۲
B	۲۸	۱۸	۲۷	۶	۲۱

شکل ۷. تصویر FESEM پودر آلیاژ انتروپی بالا بعد از ۵۰ ساعت آلیاژ سازی مکانیکی



شکل ۸. الگوی پراش اشعه ایکس در زمان های مختلف آلیاژ سازی مکانیکی برای سیستم Fe-Co-Ni-Cu-Al

#### ۴- نتیجه گیری

در این مطالعه، آلیاژ انتروپی بالا AlCoCuFeNi توسط آلیاژ سازی مکانیکی تهیه شد. این عناصر با توجه به نسبت اتمی تهیه و به صورت مکانیکی با آسیاب گلوله‌ای سیاره‌ای با انرژی بالا سنتز شدند. آلیاژ سازی در فواصل زمانی معین (۱۰، ۲۰، ۳۰، ۴۰ و ۵۰ ساعت) انجام شد و در هر یک از این زمان‌ها، پودر به دست آمده توسط XRD و SEM مورد بررسی و تجزیه و تحلیل قرار گرفت. نتایج XRD نشان داد که ساختار دوفازی آلیاژ انتروپی بالا در طول

۵۰ ساعت از آلیاژ سازی مکانیکی تشکیل شد. نتایج تحلیل SEM و نقشه عنصری نیز نتایج XRD را تایید کرد که شامل پراکندگی هر ۵ عنصر با نسبت تقریباً یکسان بود. سه نتیجه برجسته این پژوهش به شرح زیر است.

- حضور عنصر مس با آنتالپی اختلاط مثبت در نهایت منجر به جدایش ساختار می‌شود.
- معماری لایه‌ای کامپوزیت فلزی، ریزساختار دوفازی فوق‌ریزدانه در این مطالعه به هم‌افزایی استحکام-شکل پذیری کمک می‌کند.

## ۵- مراجع

- [1] M. Ghanbariha, M. Farvizi, T. Ebadzadeh, and A. Alizadeh Samiyan, Effect of ZrO<sub>2</sub> particles on the nanomechanical properties and wear behavior of AlCoCrFeNi-ZrO<sub>2</sub> high entropy alloy composites, *Wear*, vol. 484-485, no. October 2020,( 2021) p. 204032.
- [2] Y. Y. Ye YF, Wang Q, Lu J, Liu CT, "High-entropy alloy: challenges and prospects," *Mater. Today.*, (2016) pp. 349-62.
- [3] Y. Zhang et al., "Microstructures and properties of high-entropy alloys," *Prog. Mater. Sci.*, vol. 61, (2014)pp. 1-93.
- [4] B. Ren, Z. X. Liu, D. M. Li, L. Shi, B. Cai, and M. X. Wang, "Effect of elemental interaction on microstructure of CuCrFeNiMn high entropy alloy system," *J. Alloys Compd.*, vol. 493, no. 1-2, (2010), pp. 148-153.
- [5] H. Zhang, L. Zhang, X. Liu, Q. Chen, and Y. Xu, "Effect of Zr addition on the microstructure and mechanical properties of CoCrFeNiMn high-entropy alloy synthesized by spark plasma sintering," *Entropy*, vol. 20, (2018),no. 11.
- [6] S. Chikumba and V. V. Rao, *High Entropy Alloys: Development and Applications*, (2015) pp. 1-5,.
- [7] Z. Wu, M. C. Tropicovsky, Y. F. Gao, J. R. Morris, G. M. Stocks, and H. Bei, "Phase stability, physical properties and strengthening mechanisms of concentrated solid solution alloys," *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.*, vol. 21, no. 5, (2017)pp. 267-284.
- [8] T. Feng, H., Li, H. B., Dai, J., Han, Y., Qu, J. D., Jiang, Z. H., ... & Zhang, Why CoCrFeMnNi HEA could not passivate in chloride solution A novel strategy to significantly improve corrosion resistance of CoCrFeMnNi HEA by N-alloying," *Corros. Sci.*, p. 110396., (2022).
- [9] A. Manzoni, H. Daoud, R. Völkl, U. Glatzel, and N. Wanderka, "Phase separation in equiatomic AlCoCrFeNi high-entropy alloy," *Ultramicroscopy*, vol. 132,( 2013),pp. 212-215,
- [10] F. J. Wang and Y. Zhang, "Effect of Co addition on crystal structure and mechanical properties of Ti<sub>0.5</sub>CrFeNiAlCo high entropy alloy," *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 496, no. 1-2,( 2008),pp. 214-216.
- [11] J. W. Qiao, S. G. Ma, E. W. Huang, C. P. Chuang, P. K. Liaw, and Y. Zhang, "Microstructural characteristics and mechanical behaviors of AlCoCrFeNi high-entropy alloys at ambient and cryogenic temperatures," *Mater. Sci. Forum*, vol.

• جدایش فاز برای بهینه‌سازی خواص به‌جای اینکه فقط یک پدیده ناپایداری فاز باشد که اغلب در HEAهای تک فاز مشاهده می‌شود، استفاده می‌شود، که ممکن است تحقیقات بیشتر در این زمینه را تشویق کند.

اهداف امیدوار کننده برای توسعه آینده آلیاژهای انتروپی بالا می‌تواند بر ترکیبات بی سابقه رفتارهای مکانیکی و عملکردی در پتانسیل کاربرد و نامحدود ترکیبات آلیاژی تمرکز کنند، که می‌تواند رفتارهای چند منظوره آلیاژهای انتروپی بالا را تحقق بخشد.

688, no. June, (2011), pp. 419–425.

[12] Y. Zhang, S. G. Ma, and J. W. Qiao, Morphology transition from dendrites to equiaxed grains for Al-CoCrFeNi high-entropy alloys by copper mold casting and bridgman solidification, *Metall. Mater. Trans. A Phys. Metall. Mater. Sci.*, vol. 43, no. 8, (2012), pp. 2625–2630.

[13] Q. H. Li, T. M. Yue, Z. N. Guo, and X. Lin, Microstructure and corrosion properties of alcoCrFeNi high entropy alloy coatings deposited on AISI 1045 steel by the electrospark process, *Metall. Mater. Trans. A Phys. Metall. Mater. Sci.*, vol. 44, no. 4, (2013), pp. 1767–1778,

[14] A. Shahbazkhan, H. Sabet, and M. Abbasi, Investigation of bonding strength and hot corrosion behavior of NiCoCrAlSi high entropy alloy applied on IN-738 superalloy by SPS method, *J. Alloys Compd.*, vol. 911, (Aug. 2022), p. 164997,

[15]... & Novaković Yang, F., Wang, J., Zhang, Y., Wu, Z., Zhang, Z., Zhao, F., Recent progress on the development of high entropy alloys (HEAs) for solid hydrogen storage: A review, *Int. J. Hydrogen Energy*, (2022).

[16] B. C. Ocak and G. Goller, Investigation the effect of FeNiCoCrMo HEA addition on properties of B4C ceramic prepared by spark plasma sintering, *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 41, no. 13, (2021), pp. 6290–6301.

[17] Z. Tang, S. Zhang, R. Cai, Q. Zhou, and H. Wang, Designing High Entropy Alloys with Dual fcc and bcc Solid-Solution Phases: Structures and Mechanical Properties, *Metall. Mater. Trans. A Phys. Metall. Mater. Sci.*, vol. 50, no. 4(2019), pp. 1888–1901.

[18] P. Shi et al., Enhanced strength–ductility synergy in ultrafine-grained eutectic high-entropy alloys by inheriting microstructural lamellae, *Nat. Commun.*, vol. 10, (2019), no. 1, pp. 1–8,

[19] A. Munitz, M. J. Kaufman, J. P. Chandler, H. Kalaantari, and R. Abbaschian, Melt separation phenomena in CoNiCuAlCr high entropy alloy containing silver, *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 560(2013), pp. 633–642.

[20] U. S. Hsu, U. D. Hung, J. W. Yeh, S. K. Chen, Y. S. Huang, and C. C. Yang, Alloying behavior of iron, gold and silver in AlCoCrCuNi-based equimolar high-entropy alloys,” *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 460–461, (2007), pp. 403–408.

[21] A. Munitz, M. J. Kaufman, and R. Abbaschian, Liquid phase separation in transition element high entropy alloys, *Intermetallics*, vol. 86(2017), pp. 59–72.

[22] P. H. Wu, N. Liu, W. Yang, Z. X. Zhu, Y. P. Lu,

and X. J. Wang, “Microstructure and solidification behavior of multicomponent CoCrCuFeMoNi high-entropy alloys,” *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 642, (2015), pp. 142–149.

[23] N. Derimow and R. Abbaschian, “Solidification microstructures and calculated mixing enthalpies in CoCrCu containing alloys, *Mater. Today Commun.*, vol. 15, no. (September 2017), pp. 1–10

[24] Z. Peng, N. Liu, S. Y. Zhang, P. H. Wu, and X. J. Wang, Liquid-phase separation of immiscible CrCu-FeMoNi high-entropy alloys, *Mater. Sci. Technol. (United Kingdom)*, vol. 33, no. 11, (2017) pp. 1352–1359,

[25] R. Scales, D. Armstrong, A. Wilkinson, and B.-S. Li, On the Brittle-to-Ductile Transition of the As-cast TiVNbTa Refractory High-entropy Alloy. (2020).

[26] B. Schuh et al., Mechanical properties, microstructure and thermal stability of a nanocrystalline CoCrFeMnNi high-entropy alloy after severe plastic deformation, *Acta Mater.*, vol. 96, (Sep. 2015), pp. 258–268.

[27] T. Sun et al., “Phase formation, texture evolutions, and mechanical behaviors of Al<sub>0.5</sub>CoCr<sub>0.8</sub>FeNi<sub>2.5</sub>V<sub>0.2</sub> high-entropy alloys upon cold rolling, *Prog. Nat. Sci. Mater. Int.*, vol. 32, no. 2, (2022), pp. 196–205.

[28] L. H. Wen, H. C. Kou, J. S. Li, H. Chang, X. Y. Xue, and L. Zhou, Effect of aging temperature on microstructure and properties of AlCoCrCuFeNi high-entropy alloy, *Intermetallics*, vol. 17, no. 4, (2009), pp. 266–269.

[29] J. Chen et al., “Fabrication and mechanical properties of AlCoNiCrFe high-entropy alloy particle reinforced Cu matrix composites,” *J. Alloys Compd.*, vol. 649, (2015) pp. 630–634.

[30] D. Q. Enze Zhou Yi Yang, Dake Xu, Yiping Lu, Jianjun Wang, Jessica A. Smith, Huabing Li, Hongliang Zhao, Peter K. Liaw, Fuhui Wang, “A novel Cu-bearing high-entropy alloy with significant antibacterial behavior against corrosive marine biofilms,” *Journal of Materials Sciences and Technology*, vol. 46, no. 0. pp. 201–210.

[31] J. M. Sanchez, I. Vicario, J. Albizuri, T. Guraya, and E. M. Acuña, “Design, Microstructure and Mechanical Properties of Cast Medium Entropy Aluminium Alloys,” *Sci. Rep.*, vol. 9(2019), no. 1, p. 6792.

[32] B. Zhang, Y. Duan, Y. Cui, G. Ma, T. Wang, and X. Dong, “Improving electromagnetic properties of FeCoNiSi<sub>0.4</sub>Al<sub>0.4</sub> high entropy alloy powders via their tunable aspect ratio and elemental uniformity,” *Mater. Des.*, vol. 149, (2018), pp. 173–183,

- [33] Y. Duan, H. Pang, X. Wen, X. Zhang, and T. Wang, "Microwave absorption performance of FeCoNiAlCr<sub>0.9</sub> alloy powders by adjusting the amount of process control agent," *J. Mater. Sci. Technol.*, vol. 77, (2021), pp. 209–216, .
- [34] C. Suryanarayana, "Mechanical alloying and milling," vol. 46, (2001).
- [35] J. W. Yeh et al., "Nanostructured high-entropy alloys with multiple principal elements: Novel alloy design concepts and outcomes," *Adv. Eng. Mater.*, vol. 6, no. 5, (2004), pp. 299–303.
- [36] B. S. Murty, J. W. Yeh, and S. Ranganathan, "A Brief History of Alloys and the Birth of High-Entropy Alloys," *High Entropy Alloy.*, no. 2008, (2014), pp. 1–12.
- [37] X. Chang, M. Zeng, K. Liu, and L. Fu, "Phase Engineering of High-Entropy Alloys," *Adv. Mater.*, vol. 32, no. 14, (2020), pp. 1–22.
- [38] J. Yeh, *Alloy Design Strategies and Future Trends in High-Entropy Alloys*, 2013.
- [39] A. Sharma, "High entropy alloy coatings and technology," *Coatings*, vol. 11, no. 4, 2021.
- [40] M. Vaidya, G. M. Muralikrishna, and B. S. Murty, "High-entropy alloys by mechanical alloying: A review," *J. Mater. Res.*, vol. 34, no. 5, (2019), pp. 664–686.
- [41] D. Maurice and T. H. Courtney, "Modeling of mechanical alloying: Part III. Applications of computational programs," *Metall. Mater. Trans. A*, vol. 26, no. 9, (1995), pp. 2437–2444.
- [42] X. Liu, Y. Duan, X. Yang, L. Huang, M. Gao, and T. Wang, "Enhancement of magnetic properties in FeCoNiCr<sub>0.4</sub>CuX high entropy alloys through the cocktail effect for megahertz electromagnetic wave absorption," *J. Alloys Compd.*, vol. 872, (2021) p. 159602.
- [43] Y. F. Ye, Q. Wang, J. Lu, C. T. Liu, and Y. Yang, "High-entropy alloy: challenges and prospects," *Mater. Today*, vol. 19, no. 6, (2016), pp. 349–362.
- [44] Y. Yang et al., "Bifunctional nanoprecipitates strengthen and ductilize a medium-entropy alloy," *Nature*, vol. 595, no. 7866, pp. (2021) pp. 245–249.
- [45] S. Qin et al., "Designing structures with combined gradients of grain size and precipitation in high entropy alloys for simultaneous improvement of strength and ductility," *Acta Mater.*, vol. 230, (2022), pp. 117847.
- [46] M. R. Moazzen, P., & Toroghinejad, "Enhancement of mechanical properties of a novel single phase Ni<sub>1</sub>•. 5FeCrCu<sub>0.5</sub> HEA through cold rolling and subsequent annealing," *Mater. Sci. Eng* ( 2022), pp 285-300.
- [47] F. Chen, C., Yuan, S., Chen, J., Wang, W., Zhang, W., Wei, R., ... & Li, "A Co-free Cr-Fe-Ni-Al-Si high entropy alloy with outstanding corrosion resistance and high hardness fabricated by laser surface melting," *Mater. Lett.* (2022), pp. 751-758.
- [48] G. Du, C., Hu, L., Pan, Q., Chen, K., Zhou, P., & Wang, "Effect of Cu on the strengthening and embrittlement of an FeCoNiCr-xCu HEA.," *Mater. Sci. Eng.*, (2022), PP 17-25.
- [49] X. Zhang, P., Xu, Z., Yao, Z., Liu, Y., Lin, S., He, M., ... & Wu, "A high-corrosion-resistant high-entropy alloys (HEAs) coatings with single BCC solid solution structure by laser remelting," *Mater. Lett.*, (2022), PP 189-208.