

# Elektrochemické vylučování povlaků slitin s vysokou entropií z nevodných roztoků

# Electrochemical deposition of coatings of highly entropic alloys from non-aqueous solutions

*Jeníček V., Diblíková L., Bláhová M.* **Výzkumný a zkušební letecký ústav, a.s.** E-mail: jenicek@vzlu.cz

Slitiny s vysokou entropií jsou relativně nové a v současnosti intenzivně zkoumané materiály. Příspěvek popisuje prvotní výsledky elektrochemického povlakování slitinami s vysokou entropií vylučováním z nevodných roztoků. Byla navržena elektrochemická aparatura a provedeny depozice povlaků. Připravené povlaky byly charakterizovány metodami skenovací elektronové mikroskopie, atomové absorpční spektrometrie, RTG difrakce a kombinací metod termické analýzy diferenční skenovací kalorimetrie a termogravimetrie.

# ÚVOD

Slitiny s vysokou entropií (SVE, zavedený anglický termín je high-entropy alloys, HEAs) jsou definovány jako slitiny se strukturou tuhého roztoku obsahující pět nebo více prvků v přibližně shodném atomárním zastoupení [1]. Možnost vzniku a stabilizace takto složitého tuhého roztoku je patrná z výrazu pro Gibbsovu energii (1), jejíž minimum představuje termodynamickou rovnováhu:

$$G = H - TS \tag{1}$$

kde G [J] je Gibbsova energie, H [J] je entalpie, T [K] je termodynamická teplota a S [J.K<sup>-1</sup>] je entropie, tedy "míra neuspořádanosti systému", jejíž vysoká hodnota může ve výsledku znamenat stabilizaci systému. Vlastnosti slitin vychází ze čtyř základních jevů, které se ve slitině uplatňují [2]. Prvním je zmíněný termodynamický jev vysoké entropie, který stabilizuje tuhý roztok na úkor vzniku intermetalických fází. Druhým je kinetický jev pomalé difuze. Difuzní koeficienty v SVE jsou řádově menší než v čistých kovech. Často tak v objemu SVE vznikají nanoprecipitáty, protože vznikající nukleační centra nemohou v důsledku pomalé difuze narůst do větších rozměrů. Třetím je strukturní efekt silné deformace krystalové mřížky. Uzlové body krystalové mřížky mohou být obsazeny libovolnými atomy. To vede k deThe paper deals with electrochemical deposition of coatings of highly entropic alloys. These relatively new materials have been recently intensively studied. The paper describes the first results of electrochemical coating with highly entropic alloys by deposition from non-aqueous solutions. An electrochemical device was designed and coatings were deposited. The coatings were characterised with electronic microscopy scanning, atomic absorption spectrometry and X-ray diffraction methods and the combination of methods of thermic analysis of differential scanning calorimetry and thermogravimetry.

formacím mřížky, ze kterých vycházejí vlastnosti slitin jako vysoká pevnost nebo nízká teplotní roztažnost. Za čtvrté se uplatňuje skutečnost, že smíšením velkého množství prvků může vzniknout slitina s vlastnostmi zcela odlišnými od vlastností všech výchozích prvků.

V současnosti jsou SVE intenzivně studovány. Pozornost je zaměřena především na mechanické vlastnosti slitin a mechanismy jejich ovlivnění. Například mechanismy substitučního zpevnění musí být jiné než u konvenčních slitin. Dále jsou studovány možnosti, jak připravovat slitiny požadovaných vlastností. Ne každá slitina odpovídající složením SVE vytvoří tuhý roztok. Pro takto složité slitiny obecně zatím nejsou dostupná termodynamická a kinetická data. Základním přístupem k přípravě slitin s požadovanými vlastnostmi je v současnosti metoda pokusu a omylu. Je vyvíjena snaha popsat pravděpodobnost vzniku tuhého roztoku na základě parametru závislého na rozdílu velikostí atomů konstituujících prvků [5,6]. Třetí hlavní oblastí studia jsou aplikace teoretických simulací na SVE. Jedná se zejména o výpočty celkové entropie a předpovědi oblastí stability SVE fází ve fázových diagramech.

Mezi významné aplikační vlastnosti dosud popsaných kovových slitin patří jejich mechanické vlastnosti. Pevnost a tvrdost je u SVE nejvíce ovlivněna typem krystalové mřížky [3,4]. Mez kluzu u slitin typu Elektrochemické vylučování povlaků slitin s vysokou entropií z nevodných roztoků

Jeníček V., Diblíková L., Bláhová M.

AlCoCrFeNiTi<sub>x</sub> s mřížkou bcc dosahuje hodnot až 3000 MPa a tvrdost podle Vickerse 900. Mechanické vlastnosti mohou být zachovány až do teplot 1500°C [7,8]. Únavové vlastnosti slitiny Al<sub>0.5</sub>CoCrCuFeNi jsou lepší než u ocelí nebo titanových slitin [9] a odolnost proti opotřebení u slitin typu Al<sub>x</sub>CoCrFeNi a Al<sub>x</sub>CoCrCuFeNi je lepší než u otěruvzdorných ocelí srovnatelné tvrdosti [10,11]. Dále jsou SVE používány pro své magnetické vlastnosti, elektrické vlastnosti [12], jako přechodové vrstvy mezi dvěma typy slitin a pájky [13]. SVE mají vysokou radiační odolnost. Korozní vlastnosti SVE v mnoha případech převyšují korozní odolnost oceli 304 [14,15]. Jsou zkoumány také nitridy a karbidy SVE, které lze použít k povlakování obráběcích nástrojů, jako biomedicínské povlaky [16] a jako difuzní bariéry. Jsou popsány i difuzní bariérové vlastnosti kovových SVE [17].

Metody, kterými jsou SVE připravovány, lze rozdělit na metody přípravy z kapalné, z pevné a z plynné fáze. Nejběžnější jsou metody přípravy z kapalné fáze, tedy z taveniny. K tavení výchozích kovů se používá elektrický oblouk, odporový nebo indukční ohřev. Pro vytváření povlaků se používá plazmový nástřik nebo laserové navařování [15,18,19]. Příprava SVE z pevné fáze probíhá mechanickým legováním prášků čistých kovů nebo jejich předslitin a následnou kompaktizací [20]. Z plynné fáze lze připravovat povlaky z SVE nebo ze směsných nitridů či oxidů [21,22]. Příprava probíhá technologií naprašování z terče z požadované SVE v argonovém plazmatu. Přidáním dusíku nebo kyslíku do plazmatu lze regulovat množství nitridů či oxidů v plazmatu.

Zatím málo zkoumanou metodou přípravy povlaků z SVE je jejich elektrochemická depozice [23-26]. Její zvládnutí by mělo poskytnout relativně jednoduchou technologii vytváření povlaků z SVE s velkým aplikačním potenciálem. Na základě studia literatury bylo v předložené práci pro elektrochemickou depozici zvoleno polární aprotické rozpouštědlo dimethylsulfoxid (DMSO) a jako ověřovací vrstva byl zvolen povlak prvkového složení BiFeCoNiMn.

# **EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST**

# Aparatura pro vylučování SVE

Zvolený bezvodý rozpouštědlový systém používající DMSO klade požadavky na aparaturu pro elektrochemickou depozici povlaků vzhledem ke své hygroskopii. Aparatura musí být uzavřená a umožňovat proplach a provádění depozic pod inertním plynem. Navržená aparatura je zobrazena na Obr. 1. Objem elektrolytu ve skleněné elektrochemické cele je 250 ml. Aparatura je navržena pro tříelektrodové zapojení. Elektrody, skleněná trubička pro zavedení inertního plynu a zátka pro jeho odvod jsou umístěny ve víku (PMMA), které



Obr. 1. Aparatura pro elektrochemickou depozici povlaků z SVE

Fig. 1. Device for electrochemical deposition of HEAs coatings

je na elektrochemickou celu přitahováno maticemi přes silikonové těsnění. Pracovní elektrodou je povlakovaný substrát tvořený plechem tloušťky 0,8 mm o rozměrech 25×50 mm. Pomocnou elektrodu tvoří kruhová platinová síťka. Referenční elektroda je do elektrochemické lázně připojena přes solný můstek. Depozice probíhá na celý ponořený povrch substrátu umístěného centrálně v prostoru vymezením pomocnou elektrodou. Aparatura pracuje při teplotě laboratoře.

# Experimentální postup

Základem galvanické lázně pro provádění elektrodepozice byl roztok DMSO s 0,2 mol  $1^{-1}$  LiClO<sub>4</sub>. Ten obsahoval následující koncentrace solí kovů: 0,002 mol  $1^{-1}$  Bi(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, 0,01 mol  $1^{-1}$  FeCl<sub>2</sub>, 0,01 mol  $1^{-1}$  CoCl<sub>2</sub>, 0,01 mol  $1^{-1}$  NiCl<sub>2</sub> a 0,01 mol  $1^{-1}$  MnCl<sub>2</sub>. Vodivost roztoků při 25 °C byla 0,29 S m<sup>-1</sup> pro DMSO s pomocným elektrolytem a 0,32 S m<sup>-1</sup> pro kompletní galvanickou lázeň.

Soli, použité pro přípravu galvanické lázně, byly dostupné ve formě hydrátů, proto z nich bylo nutné odstranit krystalickou vodu. To bylo prováděno vakuovým sušením, dosažený tlak byl 8000 Pa. Bi(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·5H<sub>2</sub>O byl sušen 90 min při 40°C. FeCl<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O, CoCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O, NiCl<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O a MnCl<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O byly sušeny 1 hod při 100°C. Použitý bezvodý LiClO<sub>4</sub>, který v systému funguje jako pomocný elektrolyt, byl přesušován 1 hod při 130°C. DMSO byl sušen alespoň 24 hod pomocí BaO. Následně byl DMSO vakuově předestilován (tlak 5500 Pa, frakce s teplotou varu 60-62°C). V použitých lázních byl stanoven obsah vody volumetrickou titrací podle Karl-Fischera

DOI: 10.1515/kom-2016-0001

Elektrochemické vylučování povlaků slitin s vysokou entropií z nevodných roztoků

s využitím aplikace pro stanovení vody v DMSO, která byla vyvinuta společností Merck (Německo). Vodivost galvanických lázní byla měřena pomocí konduktometru MODEL 250 (Denver Instrument, USA).

Použité substráty byly měděné a byly postupně broušeny brusnými papíry až do čísla 1200. Následně byly leptány 4 min v 10% HNO<sub>3</sub> a aktivovány 4 min v 10% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Na předupravený substrát byla deponována vrstva při konstantním potenciálu -2000 mV vs. Ag/AgCl (nas. KCl; E = +199 mV při 25°C). Kromě potenciostatické metody byla využita také cyklická voltametrie, kdy byly měřeny voltamogramy DMSO s pomocným elektrolytem a voltamogramy kompletní galvanické lázně, a to v rozsahu -3000 mV až 0 mV vůči referenční elektrodě při skenovací rychlosti 100 mV.s<sup>-1</sup>. Při této metodě byla aktivní plocha elektrody zmenšena a exponována byla pouze plocha 2,5 cm<sup>2</sup> vymezená PTFE samolepící páskou. V obou případech byl použit potenciostat VoltaLab PGZ 100 řízený programem VoltaMaster 4 (Radiometer Analytical SAS, Francie) a měření probíhalo v inertní atmosféře dusíku o čistotě 4,6 N. Po depozici byl substrát s vyloučeným povlakem vyjmut z lázně, opláchnut acetonem a osušen horkým vzduchem.

Stanovení prvkového složení bylo provedeno metodou atomové absorpční spektrometrie s plamenovou technikou atomizace na přístroji 280FS AA (Agilent Technologies, USA). Převedení do roztoku bylo provedeno rozpuštěním práškového vzorku v koncentrované HCl a následným naředěním. Struktura materiálu deponovaných vrstev byla studována skenovacím elektronovým mikroskopem VEGA3 (Tescan, ČR). Termická analýza připraveného materiálu, konkrétně kombinace diferenční skenovací kalorimetrie (DSC) a termogravimetrie (TG), byla provedena na přístroji SDT Q600 (TA Instruments, USA). Prášková RTG analýza vzorku po depozici a ve vyžíhaném stavu byla provedena na přístroji X'Pert Pro (PANalytical, Nizozemsko). Stanovení krystalové struktury ve vyžíhaném stavu bylo prováděno na vzorku žíhaném 2 hodiny při 400°C v dusíkové atmosféře.

# VÝSLEDKY

Průběh depozice povlaku je patrný z chronoamperometrické křivky na Obr. 2. Vylučované povlaky vždy pokrývaly celou exponovanou plochu elektrody a jevily se jako homogenní, jak je patrné z Obr. 3. Na druhou stranu ale byly málo soudržné a s malou adhezí k substrátu. Z tohoto důvodu musel být deponovaný materiál analyzován ve formě prášku, který byl ze substrátů poměrně snadno seškrábán. Vyloučené povlaky byly analyzovány řadou metod s cílem zjistit důvod jejich malé přilnavosti a zároveň určit, jak jejich složení a struktura odpovídá očekávaným charakteristikám SVE.



Obr. 2. Typická chronoamperometrická křivka depozice povlaku z SVE

Fig. 2. Representative chronoamperometry curve of the HEA coating deposition



Obr. 3. Deponovaný povlak Fig. 3. Deposited coating

#### Stanovení vody

Nejprve bylo nutné určit obsah vody, která v DMSO podléhá elektrochemické redukci, jak je patrné níže z naměřených voltamogramů. Zjištěné hodnoty, které jsou uvedeny v Tab. 1, ukazují, že i přes provedené postupy sušení je obsah vody ve výsledné lázni poměrně vysoký.

Tab. 1. Stanovený obsah vody v jednotlivých roztozích / Determined water content in different solutions

Roztok	Obsah vody (% hm)	
DMSO (sušený a vakuově předestilovaný)	$0,\!20 \pm 0,\!04$	
DMSO + pomocný elektrolyt	$0,\!42 \pm 0,\!04$	
Kompletní galvanická lázeň	0,46 ± 0,04	

## Cyklická voltametrie

Voda byla prokázána také pomocí metody cyklické voltametrie. Obr. 4 představuje voltamogramy pomocného elektrolytu v DMSO s a bez přídavku solí depo-



Obr. 4. Voltamogram rozpoštědlového systému DMSO s pomocným elektrolytem  $\text{LiCIO}_4$  a voltamogram kompletní galvanické lázně použité pro při depozici povlaku z SVE *Fig. 4. Voltammogram of solvent system DMSO together with supporting electrolyte LiCIO4 and a voltammogram of the electrolytic bath used for the HEA coating deposition* 

novaných kovů. V systému DMSO/LiClO<sub>4</sub> se proti očekávání objevují dva píky. Podle literatury [27] se jedná o redukční pík vody (-1,4 V) a kyslíku (-0,8 V).

# AAS

Chemické složení připraveného povlaku je uvedeno v Tab. 2. Očekávané složení bylo 20 % at. pro každý prvek. Přibližně ekvimolární atomární složení se nepodařilo dodržet zejména u bismutu, jehož množství bylo pouze 2 % at.

## SEM

Vyloučený povlak vykazoval jehličkovitou či destičkovitou strukturu s charakteristickým rozměrem útvarů přibližně 30 µm. Na Obr. 5 je fotografie vyloučeného povlaku při dvou zvětšeních. Bílé útvary na povlaku jsou soli z lázně vykrystalizované po neúplném oplachu vyloučeného povlaku.

#### Tab. 2. Chemické složení deponovaného materiálu / Chemical composition of deposited material

Kov	Bi	Fe	Со	Ni	Mn
Stanovené složení (mg l <sup>-1</sup> )	$2,46 \pm 0,33$	$9,92 \pm 1,48$	$11,70 \pm 0,11$	$5,06 \pm 1,11$	$11,00 \pm 1,53$
Vypočtené složení (% at.)	2	26	29	13	30



Obr. 5. SEM zobrazení deponovaného povlaku při dvou různých zvětšeních *Fig. 5. SEM image of deposited coating at two different magnifications* 

### Termické analýzy

Termické analýzy byly provedeny v dusíkové atmosféře v rozsahu teplot 25°C až 500°C. Záznam analýz je uveden na Obr. 6. Na DSC křivce jsou patrné dva endotermní píky při 80°C a 180°C, které odpovídají odpaření vody a zbytkového DMSO (teplota varu 189°C při atmosférickém tlaku). Tomu odpovídá i zrychlený pokles hmotnosti na TG křivce. Od teploty 200°C do teploty 480°C se na DSC křivce objevuje široký exotermní pík, následovaný platem do teploty 500°C. Pík signalizuje postupný přechod deponované amorfní SVE do krystalického stavu. Krystalizace nastává u různě velkých mikročástic materiálu při různé teplotě. Nejasný zůstává důvod monotónního poklesu hmotnosti materiálu až do teploty 500°C.



Obr. 6. DSC a TG analýza vyloučeného materiálu Fig. 6. DSC and TG analysis of deposited material



Obr. 7. Difraktogram deponovaného materiálu (a) a materiálu žíhaného 2 hodiny při 400°C (b) Fig. 7. Diffractogram of deposited material (a) and the material annaled for 2 hours at 400°C (b)

#### RTG

Měření RTG spektra bylo provedeno v rozsahu úhlu  $2\theta = 5-80^{\circ}$  na spektrální čáře mědi  $K_{\alpha 1,2}$  ( $\lambda = 1,5418$  Å). Naměřené difraktogramy jsou uvedeny na Obr. 7. V nežíhaném vzorku bylo semikvantitativní analýzou zjištěno 8 % NiO, 4 % CoO, 12 % neurčené krystalické látky a 75 % amorfního podílu. Předpokladem bylo, že amorfní podíl žíháním přejde do krystalické formy. Ve vyžíhaném vzorku bylo zjištěno 65 % NiO, 25 % spinelu Mn<sub>2</sub>CoO<sub>4</sub>, 5 % amorfního podílu a 5 % neurčené krystalické fáze. Během žíhání došlo k oxidaci materiálu pravděpodobně především *kys*líkem desorbovaným ze stěn aparatury. U zjištěné krystalické fáze nebylo možné stanovit její parametry.

# DISKUZE

Z provedených analýz vyplývá, že v použitém rozpouštědlovém systému zůstalo obsaženo poměrně velké množství vody, která je pravděpodobně jedním z důvodů špatné soudržnosti vyloučeného povlaku a jeho malé adheze k substrátu. Na voltamogramu systému DMSO/ LiClO<sub>4</sub> se obsah vody projevil redukčním píkem při potenciálu -1,4 V a navíc byla prokázána přítomnost kyslíku redukčním píkem při potenciálu -0,8 V. Hustota a šířka píků na voltamogramu kompletní lázně je taková, že nelze odlišit příspěvky jednotlivých kovů a vliv vody a kyslíku. Aplikovanými postupy sušení jak samotného DMSO, tak hydrátů solí, se podařilo dosáhnout obsahu vody v galvanické lázni 0,46 ± 0,04 % hm., což je hodnota příliš vysoká. Zlepšení adheze k substrátu bylo řešeno vyzkoušením různých způsobů leptání a aktivace substrátu. Špatná soudržnost povlaku však je také důsledkem jeho struktury složené z mikročástic. Tvar a velikost mikročástic jsou, podle literatury, závislé na složení vyloučeného povlaku. V popsaném experimentu se nepodařilo dosáhnout ekviatomárního složení povlaku. Výsledné složení materiálu lze ovlivnit složením galvanické lázně a také potenciálem, při kterém probíhá depozice. Pokusy s nastavením složení vylučovaného materiálu aktuálně probíhají.

Z výsledků rentgenové difrakce je zřejmá velká afinita vylučovaného materiálu ke kyslíku. Již v nežíhaném vzorku se vyskytují oxidy. Po vyžíhání materiál obsahuje 90% oxidických fází, ačkoli žíhání probíhalo v dusíkové atmosféře. U zjištěné krystalické fáze tak zatím nebylo možné určit její parametry.

V literatuře již lze nalézt dobře popsané různé typy SVE konkrétních aplikačních vlastností. Byly zkoumány ve většině případů jako objemové vzorky. Při aplikaci takových materiálů formou elektrochemického vylučování se tak stává hlavním úkolem nalézt nejvhodnější systémy pro jejich elektrodepozici.

# ZÁVĚR

Ve formě povlaku se podařilo elektrochemicky vyloučit materiál s obsahem Bi, Fe, Co, Ni a Mn. Elektrochemická depozice povlaků z SVE se jeví jako možná. Při použití nevodných roztoků v DMSO je třeba se zaměřit na snižování obsahu vody a kyslíku v galvanické lázni. V samotném DMSO lze kombinací použití chemických či adsorpčních sušidel a fázových rovnováh při frakční destilaci dosáhnout obsahu vody pod 10 ppm. K vysokému obsahu vody v galvanické lázni přispěly i ne zcela vysušené hydráty solí. Dalším důležitým parametrem při přípravě povlaků uvedeného typu je předúprava substrátu. Materiál má velkou afinitu ke kyslíku a při žíhání dochází ke vzniku oxidů a spinelů. Probíhají pokusy s přesným nastavením chemického složení připravovaných povlaků.

#### Poděkování

Práce vznikla s využitím prostředků na podporu dlouhodobého koncepčního rozvoje výzkumné organizace.

### LITERATURA

- 1. Zhang Y. et al. Microstructures and properties of highentropy alloys, *Progress in Materials Science* **2014**, 61, 1-93.
- 2. Yeh J.W. Recent progress in high-entropy alloys, *Annales de Chimie-Science des Matériaux* **2006**, 31, 633-648.
- Yang X., Zhang Y. Prediction of high-entropy stabilized solid-solution in multi-component alloys, *Materials Chemistry and Physics* 2012, 132, 233-238.
- Guo S. et al. More than entropy in high-entropy alloys: Forming solid solutions or amorphous phase, *Intermetallics* 2013, 41, 96-103.
- Zhou Y.J. et al. Solid solution alloys of AlCoCrFeNiTix with excellent room-temperature mechanical properties, *Applied Physics Letters* 2007, 90, 181904.
- Wang X.F. et al. Novel microstructure and properties of multicomponent CoCrcuFeNuTix alloys, *Intermetallics* 2007, 15, 357-362.
- Tsai C.W. et al. Effect of temperature on mechanical properties of Al<sub>0.5</sub>CoCrCuFeNi wrought alloy, *Journal of Alloys and Compounds* 2010, 490, 160-165.
- Senkov O.N. et al. Mechanical properties of Nb<sub>25</sub>Mo<sub>25</sub>Ta<sub>25</sub>W<sub>25</sub> and V<sub>20</sub>Nb<sub>20</sub>Mo<sub>20</sub>Ta<sub>20</sub>W<sub>20</sub> refractory high entropy alloys, *Intermetallics* **2011**, 19, 698-706.
- Hemphill M.A. et al. Fatigue behavior of Al<sub>0.5</sub>CoCrCuFeNi high entropy alloys, *Acta Materialia* 2012, 60, 5723-5734.
- Chuang M.H. et al. Microstructure and wear behavior of Al<sub>x</sub>Co<sub>1.5</sub>CrFeNi<sub>1.5</sub>Ti<sub>y</sub> high-entropy alloys, *Acta Materialia* **2011**, 59, 6308-6317.
- Wu J.M. et al. Adhesive wear behavior of Al<sub>x</sub>CoCrCuFeNi high-entropy alloys as a function of aluminum content, *Wear* 2006, 261, 513-519.

DOI: 10.1515/kom-2016-0001

- Chen S.K., Kao Y.F. Near-constant resistivity in 4.2-360 K in a B2 Al<sub>2.08</sub>CoCrFeNi, *AIP Advances* 2012, 2, 012111-5.
- Zhai Q., Xu J. High-entropy alloy solder for welding hard alloy and steel and preparation method thereof, Patent CN101554686, Oct 14, 2009.
- Lee C.P. et al. The effect of boron on the corrosion resistance of the high entropy alloys Al<sub>0.5</sub>CoCrCuFeNiB<sub>x</sub>, *Journal of The. Electrochemical. Society* 2007, 154, C424-C430.
- Chen Y.Y. et al. Microstructure and electrochemical properties of high entropy alloys – a comparison with type-304 stainless steel, *Corrosion Science* 2005, 47, 2257-2279.
- Braic V. et al. Characterization of multi-principal-element (TiZrNbHfTa)N and (TiZrNbHfTa)C coatings for biomedical applications, *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials* 2012, 10, 197-205.
- Tsai M.H., Yeh J.W., Gan J.Y. Diffusion barrier properties of AlMoNbSiTaTiVZr high-entropy alloy layer between copper and silicon, *Thin Solid Films* **2008**, 516, 5527-5530.
- Zhang Y., Ma S.G., Qiao J.W. Morphology transition from dendrites to equiaxed grains for AlCoCrFeNi high-entropy alloys by copper mold casting and Bridgman solidification, *Metallurgical and Materials Transactions A* 2012, 43A, 2625-2630.
- Zhang H., Pan Y., He Y. Effects of annealing on the microstructure and properties of 6FeNiCoCrAlTiSi highentropy alloy coating prepared by laser cladding, *Journal* of *Thermal Spray Technology* **2011**, 20, 1049-1055.
- 20. Varalakshmi S., Kamaraj M., Murty B.S. Formation and stability of equiatomic and nonequiatomic nanocrystalline

CuNiCoZnAlTi high-entropy alloys by mechanical alloying, *Metallurgical and. Materials Transactions A* **2010**, 41A, 2703-2709.

- Chang S.Y.et al. Mechanical properties, deformation behaviors and interface adhesion of (AlCrTaTiZr)N<sub>x</sub> multicomponent coatings, *Surface & Coatings Technology* 2010, 204, 3307-3314.
- Lin M.I.et al. Evolution of structure and properties of multicomponent (AlCrTaTiZr)O<sub>x</sub> films, *Thin Solid Films* 2010, 518, 2732-2737.
- Li H. et al. Controllable electrochemical synthesis and magnetic behaviors of Mg-Mn-Fe-Co-Ni-Gd alloy films, *Journal of Alloys and Compounds* 2014, 598, 161-165.
- 24. Yao C.Z. et al. Electrochemical preparation and magnetic study of Bi-Fe-Co-Ni-Mn high entropy alloy, *Electrochimica Acta* 2008, 53, 8359-8365.
- 25. Yao C.Z. et al. Electrochemical synthesis and magnetic studies of Ni-Fe-Co-Mn-Bi-Tm high entropy alloy film, *Chemical Research in Chinese Universities* **2010**, 26, 640-644
- Yao C.Z. et al. Facile preparation and magnetic study of amorphous Tm-Fe-Co-Ni-Mn multicomponent alloy nanofilm, *Journal of Rare Earth* 2011, 29, 133-137.
- 27. Tanasković V., Pašti I., Mentus S. Polycrystalline platinum rotating disc electrode study of the liquid system 0.2 M LiClO<sub>4</sub>-H<sub>2</sub>O-DMSO in nitrogen and oxygen atmosphere, *International Journal of Electrochemical Science* **2013**, 8, 6243-6251.