

โลหะผสมเอนโทรปีสูง High Entropy Alloys

พงศ์ศักดิ์ จิยาศักดิ์¹ ปิยนุช ม่วงทอง² Russell Goodall³ และ อภิชาติ ไรจนโรวรรณ⁴

ภาควิชาวิศวกรรมวัสดุ คณะวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์^{1,4}

Department of Materials Science and Engineering, Faculty of Engineering,
The University of Sheffield^{2,3}

E-mail: pongpak.c@ku.th¹, pmuangtong1@sheffield.ac.uk²,
r.goodall@sheffield.ac.uk³, fengacrw@ku.ac.th⁴

บทคัดย่อ

โลหะผสมเอนโทรปีสูงเป็นวัสดุชนิดใหม่ที่กำลังได้รับความสนใจอยู่ในขณะนี้ เนื่องจากโลหะผสมชนิดนี้มีแนวโน้มที่ดีต่อการพัฒนาสมบัติในด้านต่างๆ เช่น สมบัติทางกล สมบัติทางความร้อน สมบัติทางไฟฟ้า และสมบัติความต้านทานต่อการกัดกร่อน เป็นต้น และสามารถนำไปประยุกต์ใช้ในหลายอุตสาหกรรม อาทิ การเคลือบผิววัสดุ การแพทย์ และอื่นๆ โดยบทความนี้มีวัตถุประสงค์เพื่อทบทวนงานวิจัยทางด้านโลหะผสมเอนโทรปีสูง โดยเฉพาะการพัฒนาสมบัติด้านการกัดกร่อน เริ่มจากความรู้พื้นฐานทางด้านโลหะผสมเอนโทรปีสูง การค้นพบ และการพัฒนาสมบัติทางวัสดุ ซึ่งจะเน้นไปที่สมบัติความต้านทานต่อการกัดกร่อน โดยเปรียบเทียบจากหลายระบบของโลหะผสมเอนโทรปีสูง แสดงให้เห็นว่าจากผลกระทบของการเติมธาตุผสมและกระบวนการผลิตจะมีผลต่อการเปลี่ยนแปลงของโครงสร้างจุลภาค และการสร้างฟิล์มพาสซีฟในโลหะผสมเอนโทรปีสูง และนำไปสู่การเพิ่มความต้านทานการกัดกร่อนในเนื้อวัสดุ โดยพบว่าจากการทดลองทางไฟฟ้าเคมีทั้งในสารละลายคลอไรด์และสารละลายกรดซัลฟิวริก วัสดุโลหะผสมเอนโทรปีสูงมีค่าความต้านทานต่อการกัดกร่อนที่สูงกว่าโลหะผสมพื้นฐานที่ใช้กันอยู่ทั่วไป ดังนั้น โลหะผสมนี้จึงมีความน่าสนใจต่อการนำไปต่อยอดงานวิจัยทางด้านวัสดุ ซึ่งเป็นพื้นฐานของการพัฒนาเทคโนโลยีในยุคปัจจุบัน

คำสำคัญ :

โลหะผสมเอนโทรปีสูง; การกัดกร่อน; การทดลองทางไฟฟ้าเคมี

Abstract

High entropy alloys are the new materials which are currently of interests due to their superior strength along with improved mechanical properties, thermal properties, electrical properties and corrosion resistance. High entropy alloys can be applied in many industries such as coating materials, medicals, and etc. The objective of this literature review is to provide the research overview on the high entropy alloys, especially corrosion properties.

This overview consists of basic knowledges of high entropy alloys, the discovery, and the property development. This review suggested that alloying elements affected the microstructural changes and the passive films formation high entropy alloys, leading to the greater corrosion resistance. According to electrochemical experiment in chloride and sulfuric solutions, high entropy alloys showed a higher corrosion resistance than those of the alloys common. Therefore, this HEAs have drawn most attention and further research work have been currently undergone and intensively.

Keywords :

High Entropy Alloys; Corrosion; Electrochemical Experiment

1. บทนำ

ในปีที่ผ่านมาบทความงานวิจัยทางด้านวัสดุ HEAs มีจำนวนเพิ่มมากขึ้น ทั้งการศึกษาระบบของ HEAs สมบัติทางวัสดุด้านต่างๆ และกระบวนการผลิตของ HEAs โดยโลหะผสมนี้ถูกค้นพบครั้งแรกในต้นปี ค.ศ. 1780 โดย Achard ภายใต้แนวคิดการผลิตโลหะตั้งแต่ 5 ถึง 7 ธาตุ ด้วยอัตราส่วนอะตอมที่เท่ากัน จนกระทั่งปี ค.ศ. 1996 นักวิจัยชาวเอเชียทั้งสองท่านคือ Jien Wei Yeh และ Huang ประสบความสำเร็จในการสร้างโลหะผสมจากธาตุโลหะหลายองค์ประกอบขึ้นมา [1]

ต่อมาคำว่า "โลหะผสมเอนโทรปีสูง" (High Entropy Alloys) ถูกอ้างอิงถึงโลหะผสมที่เกิดจากการนำธาตุโลหะตั้งแต่ 5 ธาตุขึ้นไปมาผสมกันด้วยอัตราส่วนโดยโมลที่เท่ากันหรือใกล้เคียงกันเพื่อวัตถุประสงค์ในการพัฒนาโครงสร้างจุลภาคและสมบัติของวัสดุชนิดนี้ ได้แก่ สมบัติเชิงกล สมบัติทางแม่เหล็ก สมบัติทางไฟฟ้า และสมบัติความต้านทานการกัดกร่อน เป็นต้น

ดังนั้นสมบัติที่โดดเด่นของวัสดุชนิดนี้อาจนำไปสู่การประยุกต์ใช้งานที่หลากหลายในด้านต่างๆ เช่น วาล์วความดันสูง วัสดุเคลือบผิว ในงานชีวการแพทย์ และอุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์ เป็นต้น [3] องค์ประกอบเฟสในโครงสร้างของ HEAs ในแต่ละระบบนั้นจะใช้หลักการของอุณหพลศาสตร์เข้ามาอธิบายการใช้ Configurational Entropy (ΔS_{conf}) ที่มีความเกี่ยวข้องกับ Gibbs phase rule จากสมการ

$$\Delta S_{conf}^{mixing} = -R \sum_{i=1}^N x_i \ln x_i \quad (1)$$

R = ค่าคงที่ของแก๊ส (8.314 J/mol K)

N = จำนวนขององค์ประกอบ

X_i = เศษส่วนโมลขององค์ประกอบ i

Gibbs phase rule: $P + F = C + 1$ (1)

P = จำนวนของเฟสในระบบที่ปรากฏ

F = ระดับความอิสระ

C = จำนวนขององค์ประกอบที่ความดันคงที่

ตารางที่ 1 Configurational Entropy ในโลหะผสม
ที่มีจำนวนธาตุต่างกัน [1]

N	ΔS_{conf}
1	0
2	0.69R
3	1.1R
4	1.39R
5	1.61R
6	1.79R
7	1.95R
8	2.08R
9	2.2R
10	2.3R
11	2.4R
12	2.29R
13	2.57R

โลหะผสมเอนโทรปีสูง : $\Delta S_{\text{conf}} \geq 1.5R$

โลหะผสมเอนโทรปีกลาง : $1.5R \geq \Delta S_{\text{conf}} \geq 1R$

โลหะผสมเอนโทรปีต่ำ : $\Delta S_{\text{conf}} \leq 1R$

ดังนั้นค่า ΔS_{conf} ที่สูงจะส่งผลต่อสมบัติที่ดีขึ้นของวัสดุ เนื่องจากจะสามารถทำให้วัสดุสามารถจัดเรียงตัวได้ง่าย โดยมีผลกับการจัดเรียงตัวแบบสุ่มของธาตุโลหะที่มีความไม่เป็นระเบียบของผลึกของแข็ง เช่น โครงสร้างในเฟส FCC BCC และ HCP

เมื่อเปรียบเทียบกับวัสดุโลหะผสมทั่วไป
จากสมการของ Gibbs free energy of mixing [3]

$$\Delta G^M = \Delta H^M - T\Delta S^M \quad (2)$$

พบว่า การเพิ่มจำนวนธาตุโลหะในระบบของ HEAs
ส่งผลให้ mixing free energy ต่ำลง

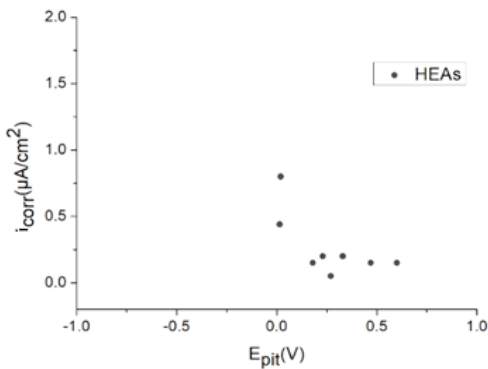
2. การปรับปรุงสมบัติด้านความต้านทาน การกัดกร่อนของ HEAs

HEAs ที่มีส่วนประกอบของธาตุโลหะที่มีความสามารถในการสร้างฟิล์มพาสซีฟ เช่น Al, Cr, Ni, Mo และ Ti ทำให้มีประสิทธิภาพสูงในการต้านทานการกัดกร่อนในสภาพแวดล้อมที่แตกต่างกัน เนื่องจากโครงสร้างและการสร้างฟิล์มพาสซีฟ [7, 12] โดยทั่วไป ปัจจัยหลักของการปรับปรุงสมบัติด้านการกัดกร่อน ได้แก่ การเติมธาตุผสมและกระบวนการผลิตขึ้นงาน ซึ่งมีผลมาจาก Cl⁻ ที่เจาะทะลุฟิล์มพาสซีฟ ทำให้มีความหนาแน่นกระแสการกัดกร่อน (corrosion current density) หรือ i_{corr} ที่สูงขึ้น โดยค่า i_{corr} ที่มากจะส่งผลให้ค่าความต้านทานการกัดกร่อนต่ำลง [3]

จากการทดสอบพบว่า การเติม Al ใน $\text{Al}_x\text{CrFe}_{1.5}\text{MnNi}_{0.5}$ ส่งผลเสียต่อการพัฒนาสมบัติด้านการกัดกร่อน เนื่องจากการเพิ่มปริมาณ Al ส่งผลให้ค่า i_{corr} มากขึ้น แต่ค่าศักย์ไฟฟ้าการกัดกร่อน (corrosion potential) หรือ E_{corr} และศักย์ไฟฟ้าการกัดกร่อนแบบรูเข็ม (pitting potential) หรือ E_{pit} ต่ำลง ซึ่งเกี่ยวเนื่องมาจากประสิทธิภาพที่ลดลงของฟิล์มพาสซีฟซึ่งไม่เสถียร และมีพันธะที่อ่อนแอต่อการยับยั้งการกัดกร่อนในโครงสร้าง HEAs

เช่นเดียวกับ การเติม Cu ใน FeCoNiCrCu_x พบว่า ค่า i_{corr} สูงขึ้น แต่ ค่า E_{corr} และ E_{pit} ต่ำลงเช่นกัน [3] ส่วนการทดสอบในโลหะผสม $\text{Co}_{0.5}\text{CrFeNi}_{1.5}\text{Ti}_{0.5}\text{Mo}_x$ พบว่าการเพิ่ม Mo จะส่งผลต่อค่า i_{corr} ที่ลดลง และ ค่า E_{corr} , E_{pit} ที่เพิ่มขึ้น การเพิ่มประสิทธิภาพของฟิล์มพาสซีฟในอัตราส่วนที่เหมาะสม Mo จะสร้าง MoO_4^{2-} บนผิวของ HEAs ซึ่งคล้ายกับเป็นฟิล์มสองชั้น โดยอัตราส่วนการเติม Mo ที่เหมาะสมที่สุด คือ $\text{Mo}_{0.1}$ ซึ่งถ้าเพิ่มอัตราส่วน Mo มากกว่านี้จะทำให้ประสิทธิภาพของฟิล์มพาสซีฟลดลงเนื่องจากมีปริมาณ Cr ลดลง [3]

จากภาพที่ 1 พบว่า HEAs มีค่าต้านทานการกัดกร่อนดีกว่าโลหะผสมทั่วไปในสารละลายไฮเดียมคลอไรด์ 3.5% โดยน้ำหนัก โดยมีค่า E_{pit} สูง และค่า i_{corr} ที่ต่ำ ซึ่งหมายความว่า HEAs เป็นวัสดุที่มีความต้านทานการกัดกร่อนมากกว่าเหล็กกล้าไร้สนิม



ภาพที่ 1 การเปรียบเทียบ E_{pit} และ i_{corr} ของวัสดุ HEAs ในสารละลายไฮเดียมคลอไรด์ 3.5% โดยน้ำหนัก [3]

นอกจากนี้ยังพบว่าการเพิ่มธาตุต่างๆ เข้าไปในระบบของ HEAs ซึ่งได้แก่ Al, Cu, Mo และ B สำหรับการทดสอบความต้านทานการกัดกร่อนในสารละลายกรดซัลฟิวริก เมื่อความเข้มข้นของ H^+ เพิ่มขึ้นส่งผลต่อประสิทธิภาพของฟิล์มพาสซีฟลดลง และก่อให้เกิด uniform corrosion บนผิวของชิ้นงานตามที่แสดงในตารางที่ 2 [2, 3]

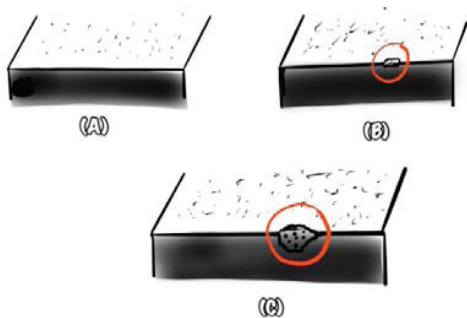
ตารางที่ 2 ผลการทดลองทางไฟฟ้าเคมีของ HEAs ในสารละลายไฮเดียมคลอไรด์ [3]

HEAs Composition	Electrolyte	$E_{\text{corr}}(\text{V}_{\text{SHE}})$	$E_{\text{pit}}(\text{V}_{\text{SHE}})$	$i_{\text{corr}} (\mu\text{A}/\text{cm}^2)$
$\text{CrFe}_{1.5}\text{MnNi}_{0.5}$	1M NaCl	-0.39	0.019	0.45
$\text{Al}_{0.5}\text{CrFe}_{1.5}\text{MnNi}_{0.5}$	1M NaCl	-0.4	-0.15	0.69
$\text{Al}_{0.5}\text{CrFe}_{1.5}\text{MnNi}_{0.5}$	1M NaCl	-0.5	-0.12	1.02
FeCoNiCe	0.6M NaCl	-0.46	0.31	0.035
$\text{FeCoNiCrCu}_{0.5}$	0.6M NaCl	-0.49	0.09	0.72
FeCoNiCrCu	0.6M NaCl	-0.53	0.08	1.23
$\text{Co}_{0.5}\text{CrFeNi}_{1.5}\text{Ti}_{0.5}$	1M NaCl	-0.44	0.33	0.57
$\text{Co}_{0.5}\text{CrFeNi}_{1.5}\text{Ti}_{0.5}\text{Mo}_{0.5}$	1M NaCl	-0.38	1.21	0.13
$\text{Co}_{0.5}\text{CrFeNi}_{1.5}\text{Ti}_{0.5}\text{Mo}_{0.5}$	1M NaCl	-0.49	1.16	0.20
$\text{Co}_{0.5}\text{CrFeNi}_{1.5}\text{Ti}_{0.5}\text{Mo}_{0.8}$	1M NaCl	-0.55	1.18	0.41

ตารางที่ 3 ผลการทดลองทางไฟฟ้าเคมีของ HEAs ในสารละลายกรดซัลฟิวริก [3]

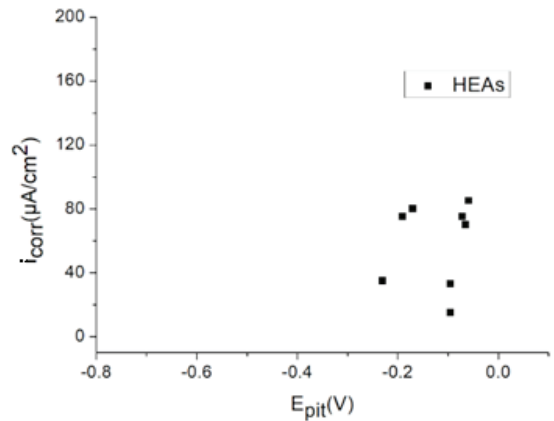
HEAs Composition	Electrolyte	$E_{\text{corr}}(\text{V}_{\text{SHE}})$	$i_{\text{corr}} (\mu\text{A}/\text{cm}^2)$
$\text{CrFe}_{1.5}\text{MnNi}_{0.5}$	0.5M H_2SO_4	-0.23	31.4
$\text{Al}_{0.5}\text{CrFe}_{1.5}\text{MnNi}_{0.5}$	0.5M H_2SO_4	-0.19	73.9
$\text{Al}_{0.5}\text{CrFe}_{1.5}\text{MnNi}_{0.5}$	0.5M H_2SO_4	-0.21	68.2
CoCrFeNi	0.5M H_2SO_4	-0.081	15.8
$\text{Al}_{0.25}\text{CoCrFeNi}$	0.5M H_2SO_4	-0.095	16.7
$\text{Al}_{0.5}\text{CoCrFeNi}$	0.5M H_2SO_4	-0.084	13.4
AlCoCrFeNi	0.5M H_2SO_4	-0.094	13.1
$\text{Co}_{1.5}\text{CrFeNi}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}$	0.5M H_2SO_4	-0.092	30
$\text{Co}_{1.5}\text{CrFeNi}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{Mo}_{0.1}$	0.5M H_2SO_4	-0.071	78
$\text{Co}_{1.5}\text{CrFeNi}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{Mo}_{0.5}$	0.5M H_2SO_4	-0.064	62
$\text{Co}_{1.5}\text{CrFeNi}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{Mo}_{0.8}$	0.5M H_2SO_4	-0.070	69
$\text{Cu}_{0.5}\text{CrFeNiMn}$	1M H_2SO_4	-0.073	20.9
$\text{CuCrFe}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}$	1M H_2SO_4	-0.090	40.2
$\text{Al}_{0.5}\text{CoCrCuFeNi}$	1M H_2SO_4	-0.115	78.7
$\text{Al}_{0.5}\text{CoCrCuFeNiB}_{0.2}$	1M H_2SO_4	-0.121	103

จากผลการทดลองพบว่า การเพิ่มอัตราส่วนของ Al เข้าไปในวัสดุทำให้ค่า i_{corr} เพิ่มขึ้นเมื่อเปรียบเทียบกับชิ้นงานที่ไม่มี Al ซึ่งสัมพันธ์กับการพัฒนาของฟิล์มพาสซีฟและความต้านทานการกัดกร่อนที่ลดลง โดยการเพิ่มปริมาณ Al มากขึ้นจะทำให้เกิดฟิล์มดูดซับ ซึ่งฟิล์มดูดซับนี้มีรูพรุนมากและไม่เสถียร ส่งผลให้ฟิล์มพาสซีฟอ่อนแอจนไม่สามารถต้านทานการกัดกร่อนได้ ดังภาพที่ 2



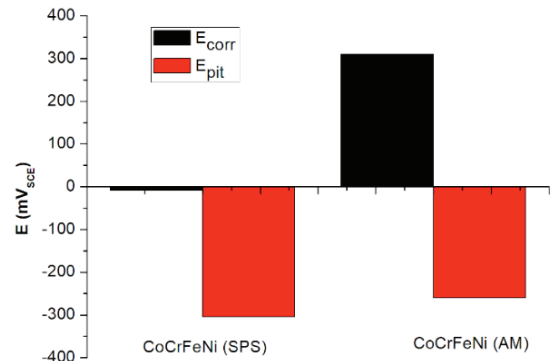
ภาพที่ 2 $\text{Al}_x\text{CrFe}_{1.5}\text{MnNi}_{0.5}$ ในสารละลายกรดซัลฟิวริก ความเข้มข้น 0.5 M ด้วยอัตราส่วน Al ที่ต่างกัน a) $\text{Al}=0$ mol; b) $\text{Al}=0.3$ mol; c) $\text{Al}=0.5$ mol [9]

การเติม Mo ใน $\text{Co}_{1.5}\text{CrFeNi}_{1.5}\text{Ti}_{0.5}\text{Mo}_x$ จะส่งผลเสียต่อความต้านทานการกัดกร่อนเนื่องจากมีค่า i_{corr} สูงกว่าระบบที่ไม่มี Mo โดย Mo จะไม่สามารถสร้างฟิล์มออกไซด์ได้ในสารละลายกรดซัลฟิวริก เช่นเดียวกับการเติม Cu ใน CoCrFeNiCu_x และการเติม B ใน $\text{Al}_{0.5}\text{CoCrCuFeNiB}_x$ จะส่งผลให้ความต้านทานการกัดกร่อนลดลง โดยพบการเกิด galvanic corrosion ที่ผิวชิ้นงาน



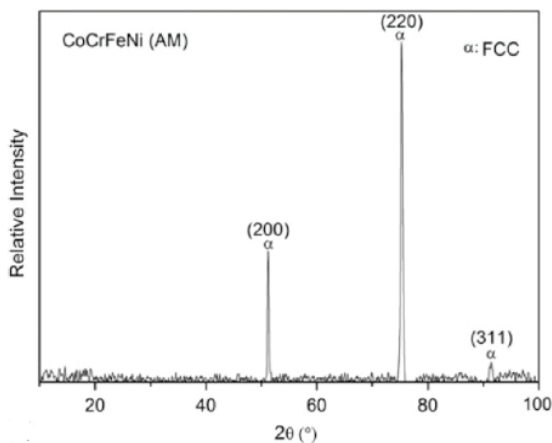
ภาพที่ 3 การเปรียบเทียบ E_{corr} และ i_{corr} ของวัสดุ HEAs ในสารละลายซัลฟิวริก ความเข้มข้น 0.5 M [3]

3. ผลกระทบของกระบวนการผลิตต่อสมบัติการกัดกร่อนของ HEAs

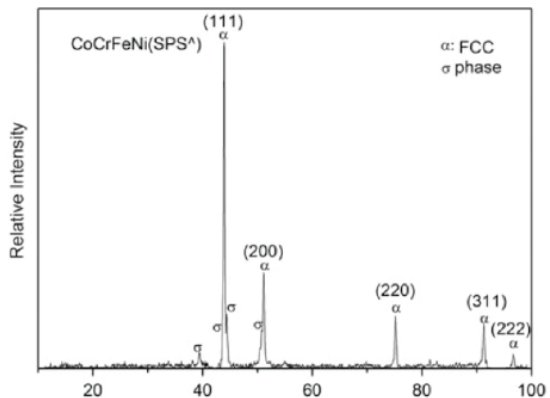


ภาพที่ 4 การเปรียบเทียบของค่า E_{corr} และ E_{pit} ของ CoCrFeNi ที่ผลิตจากวิธี Arc Melting และ Spark Plasma Sintering ในสารละลายโซเดียมคลอไรด์ 3.5% โดยน้ำหนัก [7, 8]

การผลิต CoCrFeNi ด้วยวิธี Arc Melting ที่อุณหภูมิ 500 °C และวิธี Spark Plasma Sintering ที่อุณหภูมิ 1000 °C เป็นเวลา 5 นาที พบว่าความต้านทานการกัดกร่อนของชิ้นงานที่ผลิตด้วยวิธี Arc Melting มีค่า E_{pit} และ E_{corr} ที่สูงกว่าชิ้นงานที่ผ่านการผลิตด้วยวิธี Spark Plasma Sintering แสดงให้เห็นว่าชิ้นงานที่ผลิตด้วยวิธี Arc Melting มีค่าความต้านทานการกัดกร่อนที่ดีกว่า โดยเป็นผลมาจากเงื่อนไขทางความร้อนต่อการสร้างองค์ประกอบเฟสของ HEAs ในการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค XRD ดังภาพที่ 5 และ ภาพที่ 6 พบว่าชิ้นงานที่ผลิตด้วยวิธี Arc Melting มีเฟส FCC เพียงเฟสเดียว ในขณะที่ชิ้นงานที่ผลิตด้วยวิธี Spark Plasma Sintering มี 2 เฟส ได้แก่ FCC และ σ (Cr สูง) การแยกตัวของเฟส σ ที่มีปริมาณ Cr สูงทำให้ฟิล์มพาสซีฟไม่เสถียร ส่งผลให้ความต้านทานการกัดกร่อนต่ำลง [3, 7]



ภาพที่ 5 ผลการทดลองด้วยเครื่อง XRD ของโลหะผสม CoCrFeNi ที่ผลิตจากวิธี Arc Melting [7]



ภาพที่ 6 ผลการทดลองด้วยเครื่อง XRD ของโลหะผสม CoCrFeNi ที่ผลิตจากวิธี Spark Plasma Sintering [7]

4. บทสรุป

สรุปได้ว่าการพัฒนาสมบัติความต้านทานการกัดกร่อนของ HEAs จำเป็นต้องคำนึงถึง 2 ปัจจัย คือ อัตราส่วนของการเติมธาตุผสมและกระบวนการผลิตวัสดุที่มีผลต่อโครงสร้างจุลภาคของ HEAs ทำให้มีค่า i_{corr} ที่ต่ำ ค่า E_{corr} และ E_{pit} ที่สูง ส่งผลให้ค่าความต้านทานการกัดกร่อนสูงขึ้น จนนำไปสู่การพัฒนาสมบัติความต้านทานการกัดกร่อนที่ดีขึ้นกว่าโลหะที่ใช้งานทั่วไป

5. เอกสารอ้างอิง

- [1] B.S. Murty, J.W. Yeh, and S. Ranganathan (2014). "Chapter 1 and 2", High-Entropy Alloys (pp. 1-27). Amsterdam: Butterworth-Heinemann Press.

- [2] K.K. Alanemea, M.O. Bodunrina, and S.R. Okea (2016). Processing, Alloy Composition and Phase Transition Effect on the Mechanical and Corrosion Properties of High Entropy Alloys: a Review. *J. Mater. Res. Technol.*, 5(4): 384-393.
- [3] Y.Shi, B.Yang, and P.K. Liaw (2017). Corrosion-Resistant High-Entropy Alloys: A Review. *Metals*, 7(43): 1-18.
- [4] Z. Tang, L. Huang, W. He, and P.K. Liaw (2014). Alloying and Processing Effects on the Aqueous Corrosion Behavior of High-Entropy Alloys. *Entropy*, 16: 895-911.
- [5] W. Ji, Z. Fu, W. Wang, H. Wang, J. Zhang, Y. Wang, and F. Zhang (2014). Mechanical Alloying Synthesis and Spark Plasma Sintering Consolidation of CoCrFeNiAl High-Entropy Alloy. *J. Alloys Compd.*, 589: 61-66
- [6] Z.Y. Zheng, X.C. Li, C. Zhang, and J.C. Li (2015). Microstructure and Corrosion Behaviour of FeCoNiCuSnx High Entropy Alloys. *Mater. Sci. Technol.*, 31(10): 1148-1152.
- [7] Y. Qiu, M.A. Gibson, H.L. Fraser, and N. Birbilis (2015). Corrosion Characteristics of High Entropy Alloys. *Mater. Sci. Technol.*, 31(10): 1235-1243.
- [8] Y.J. Hsu, W.C. Chiang, and J.K. Wu (2005). Corrosion Behavior of FeCoNiCrCu_x High-Entropy Alloys in 3.5% Sodium Chloride Solution. *Mater. Chem. Phys.*, 92: 112-117.
- [9] C.P. Lee, C.C. Chang, Y.Y. Chen, J.W. Yeh, and H.C. Shih (2008). Effect of the Aluminium Content of Al_xCrFe_{1.5}MnNi_{0.5} High-Entropy Alloys on the Corrosion Behaviour in Aqueous Environments. *Corros. Sci.*, 50: 2053-2060.
- [10] W.-R. Wang, W.-L. Wang, and J.-W. Yeh (2014). Phases, Microstructure and Mechanical Properties of Al_xCoCrFeNi High-Entropy Alloys at Elevated Temperatures. *J. Alloy. Compd.*, 589: 143-152.
- [11] A. Munitz, S. Salhov, S. Hayun, and N. Frage (2016). Heat Treatment Impacts the MicroStructure and Mechanical Properties of AlCoCrFeNi High Entropy Alloy. *J. Alloy. Compd.*, 683: 221-230.
- [12] D.H. Xiao, P.F. Zhoua, W.Q. Wu, H.Y. Diao, M.C. Gao, M. Song, and P.K. Liaw (2017). Microstructure, Mechanical and Corrosion Behaviors of AlCoCuFeNi(Cr,Ti) High Entropy Alloys. *Mater. Des.*, 116: 438-447.

[13] M.C. Li, C.L. Zeng, S.Z. Luo, J.N. Shen, H.C. Lin, and C.N. Cao (2003). Electrochemical Corrosion Characteristics of Type 316 Stainless Steel in Simulated Anode Environment for PEMFC. *Electrochim. Acta.*, 48(12): 1735-1741.

[14] J.W. Yeh, S.K. Chen, S.J. Lin, J.Y. Gan, T.S. Chin, T.T. Shun, C.H. Tsau, and S.Y. Chang (2004). Nanostructured High-Entropy Alloys with Multiple Principal Elements: Novel Alloy Design Concepts and Outcomes. *Adv. Eng. Mater.*, 6(5): 299-303.

[15] L. Liu, J.B. Zhu, J.C. Li, and Q. Jiang (2012). Microstructure and Magnetic Properties of FeNiCuMnTiSn_x High Entropy Alloys. *Adv. Eng. Mater.*, 14(10): 919-922.

[16] I. S.Aristeidakis and M.-I. T.Tzini (2016). High Entropy Alloys (p.4). Volos: University of Thessaly Press.

[17] Y.-F. Kao, T.-D. Lee, S.-K. Chen, and Y.-S. Chang (2010). Electrochemical Passive Properties of Al_xCoCrFeNi (x = 0, 0.25, 0.50, 1.00) Alloys in Sulfuric Acids. *Corros. Sci.*, 52: 1026-1034.

[18] Y.L. Chou, Y.C. Wang, J.W. Yeh, and H.C. Shih (2010). Pitting Corrosion of the High-Entropy Alloy Co_{1.5}CrFeNi_{1.5}Ti_{0.5}Mo_{0.1} in Chloride-Containing Sulphate Solutions. *Corros. Sci.*, 52: 3481-3491.