



Investigation of the effects of conventional sintering and spark plasma sintering methods on the microstructural properties and hardness of nanostructured CoCrFeNi high entropy alloy

Ali Rıza Baloğlu¹ , Mustafa Tekin^{2*} , Hasan Kotan³

¹Metallurgical and Materials Engineering Department, Institute of Science, Necmettin Erbakan University, Konya, 42090, Türkiye

²Materials Science and Nanotechnology Engineering Department, Yeditepe University, İstanbul, 34755, Türkiye

³Metallurgical and Materials Engineering Department, Bursa Technical University, Bursa, 16310, Türkiye

Highlights:

- Nanocrystalline CoCrFeNi high entropy alloys
- Consolidation by conventional sintering and spark plasma sintering
- Increased hardness via grain size and second phases

Keywords:

- High entropy alloys
- Mechanical alloying
- Conventional sintering
- Spark plasma sintering
- Microstructural characterization

Graphical/Tabular Abstract

CoCrFeNi HEAs were synthesized by mechanical alloying and consolidated via conventional sintering and spark plasma sintering, and microstructural properties and hardness were investigated as a function of sintering type and temperature. The result are shown in Figure A. The findings showed that the as-milled single-phase face centered cubic (fcc) crystal structure retained after conventional sintering at 1000 and 1100 °C whereas spark plasma sintering yielded additional Cr-rich carbide (Cr₇C₃) phases at the same temperatures.

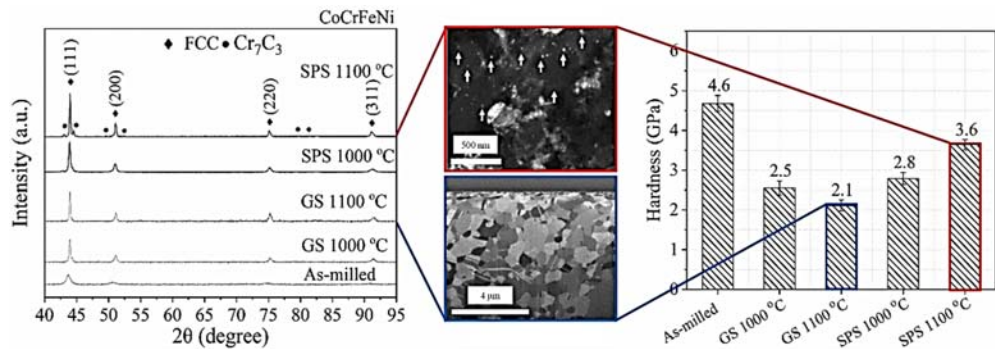


Figure A. XRD and hardness results of the HEAs correlated with the microstructures

Article Info:

Research Article

Received: 17.08.2023

Accepted: 09.12.2023

DOI:

10.17341/gazimmfd.1344942

Correspondence:

Author: Mustafa Tekin

e-mail: mustafa.tekin@

yeditepe.edu.tr

phone: +90 216 578 0000 /

1452

Purpose: To investigate the effect of sintering type and temperature on the microstructural properties and hardness by using X-ray diffraction (XRD), focused ion beam microscopy (FIB), transmission electron microscopy (TEM), and microhardness test.

Theory and Methods: High energy mechanical alloying was used to synthesize the equiatomic CoCrFeNi HEAs in nanocrystalline structure by SPEX 8000D shaker mill. The as-milled powders were consolidated by conventional sintering and spark plasma sintering methods.

Results: The as-milled grain size of 10 nm increased to 450 nm and 1.5 μm after conventional sintering at 1000 and 1100 °C, respectively, which shows that nanocrystalline CoCrFeNi alloy does not remain thermally stable after long temperature exposures at elevated temperatures. After consolidation of as-milled powders by SPS at 1100 °C, the grain size of the HEA was retained around 353 nm. This striking thermal stability of HEA is correlated with high heating rates and lower sintering duration by SPS, and the Zener pinning of the boundaries by nano-sized Cr-rich carbide phases. Accordingly, the as-milled hardness of the CoCrFeNi HEA reduced from 4.6 GPa to 2.1 GPa after conventional sintering at 1100 °C due to the significant grain growth, while the enhance hardness of 3.6 GPa was maintained after consolidation with SPS at 1100 °C.

Conclusion: The findings suggest that as-milled CoCrFeNi HEA is not thermally stable particularly at high homologous processing temperatures. Consolidation with spark plasma sintering technique at 1100 °C provided higher density and higher thermal stability with a retarded grain growth of around 353 nm.



Geleneksel sinterleme ve spark plazma sinterleme yöntemlerinin nanokristal yapılı CoCrFeNi yüksek entropili alaşımın mikroyapısal özellikleri ve sertliği üzerine etkilerinin araştırılması

Ali Rıza Baloğlu¹, Mustafa Tekin^{2*}, Hasan Kotan³

¹Necmettin Erbakan Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü, Konya, 42090, Türkiye

²Yeditepe Üniversitesi, Malzeme Bilimi ve Nanoteknoloji Mühendisliği Bölümü, İstanbul, 34755, Türkiye

³Bursa Teknik Üniversitesi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü, Bursa, 16310, Türkiye

Ö N E Ç İ K A N L A R

- Nanokristal yapılı CoCrFeNi yüksek entropili alaşımı
- Geleneksel sinterleme ve spark plazma sinterleme ile konsolidasyon
- Tane boyutu ve ikinci faz sertleşmesi

Makale Bilgileri

Araştırma Makalesi

Geliş: 17.08.2023

Kabul: 09.12.2023

DOI:

10.17341/gazimmfd.1344942

Anahtar Kelimeler:

Yüksek entropili alaşımlar,
mekanik alaşımlama,
geleneksel sinterleme,
spark plazma sinterleme,
mikroyapısal karakterizasyon

Ö Z

CoCrFeNi YEA'ları mekanik alaşımlama yöntemiyle üretilerek geleneksel sinterleme ve spark plazma sinterleme yöntemleriyle konsolide edilmiştir. Sinterleme yöntemi ve sıcaklıklarının bir fonksiyonu olarak mikroyapıların incelenmesi için x-ışınları difraksiyonu (XRD), odaklanmış iyon demeti mikroskobu (FIB) ve geçirimli elektron mikroskobu (TEM) yöntemleri kullanılmıştır. Elde edilen sonuçlar, alaşımlanmış yapıların tek fazlı yüzey merkezli kübik (ymk) kristal yapıya sahip olduğunu göstermiştir. Bununla birlikte, aynı sıcaklıklarda uygulanan spark plazma sinterleme sonrasında alaşımların mikroyapılarında ymk kristal yapıya sahip matris fazına ilave olarak Cr₇C₃ fazının da oluştuğu tespit edilmiştir. Mekanik alaşımlanmış yapıların tane boyutu 10 nm civarında iken, 1000 ve 1100°C'deki geleneksel sinterleme sonrasında tane boyutu sırasıyla 450 nm ve 1,5 µm değerlerine ulaşmış, bu da nanokristal yapılı CoCrFeNi alaşımının geleneksel sinterleme ile termal kararlılığını koruyamadığını göstermektedir. Mekanik alaşımlanmış tozların spark plazma sinterleme ile 1100°C'de konsolidasyonu sonrası YEA'nın tane boyutu yaklaşık 355 nm olarak elde edilmiş olup bu değer aynı sıcaklıkta geleneksel sinterleme ile elde edilmiş alaşımın tane boyutundan daha küçüktür. Buna göre, CoCrFeNi YEA'sının mekanik alaşımlama sonrası 4,6 GPa olarak tespit edilen sertliği, 1100°C'deki geleneksel sinterleme sonrasında görülen tane büyümesi nedeniyle 2,1 GPa'ya düşmüş, ancak 1100°C'de spark plazma sinterleme ile konsolidasyon sonucunda sertlik değeri 3,6 GPa olarak korunmuştur.

Investigation of the effects of conventional sintering and spark plasma sintering methods on the microstructural properties and hardness of nanostructured CoCrFeNi high entropy alloy

H I G H L I G H T S

- Nanocrystalline CoCrFeNi high entropy alloys
- Consolidation by conventional sintering and spark plasma sintering
- Increased hardness via grain size and second phases

Article Info

Research Article

Received: 17.08.2023

Accepted: 09.12.2023

DOI:

10.17341/gazimmfd.1344942

Keywords:

High entropy alloys,
mechanical alloying,
conventional sintering,
spark plasma sintering,
microstructural characterization

ABSTRACT

In the present study, CoCrFeNi HEAs were prepared in nanocrystalline structure and consolidated via conventional sintering and spark plasma sintering. Investigation of microstructures were implemented by using x-ray diffraction (XRD), focused ion beam microscopy (FIB), and transmission electron microscopy (TEM) with respect to sintering type and temperature. The findings have showed that the as-milled single-phase face centered cubic (fcc) crystal structure was retained after conventional sintering at 1000 and 1100°C, whereas spark plasma sintering yielded additional phase (Cr₇C₃) at the same temperatures. The as-milled grain size was increased from 10 nm to 450 nm and 1.5 µm after conventional sintering at 1000 and 1100°C, respectively, revealing that the nano-structured CoCrFeNi alloy does not remain thermally stable after long exposures at elevated temperatures. On the other hand, the grain size was retained around 353 nm after spark plasma sintering at 1100°C, which is dramatically smaller than that of conventional sintering. Accordingly, the hardness of mechanically alloyed CoCrFeNi HEA reduced from 4.6 GPa to 2.1 GPa after conventional sintering at 1100°C due to the significant grain growth, whereas the enhanced hardness of 3.6 GPa was maintained after consolidation at the same temperature with spark plasma sintering.

*Sorumlu Yazar/Yazarlar / Corresponding Author/Authors : baloglu1907@gmail.com, *mustafa.tekin@yeditepe.edu.tr, hasan.kotan@btu.edu.tr
Tel: +90 216 578 0000 / 1452

1. Giriş (Introduction)

Yüksek Entropili Alaşımlar (YEA'lar), geleneksel alaşım oluşturma stratejilerinin dışında, çoklu elementlerin eş veya yakın oranlarda bulunduğu yeni bir alaşım sistemi olarak tanımlanmaktadır [1-4]. YEA'lar benzersiz mekanik özellik kombinasyonuna sahip olmaları nedeniyle, yapısal ve mühendislik uygulamaları için potansiyel adaylar olarak kabul edilmektedir [5, 6]. Geleneksel malzemelerde olduğu gibi, YEA'ların gelişiminde de alaşımların özellikleri üretim sonrasında elde edilen mikroyapılara bağlı olarak değişmektedir. Dolayısıyla YEA'ların mikroyapıları ile özellikleri arasındaki ilişkiyi belirlemek büyük önem taşımaktadır. Bu nedenle, bu alaşımların yüksek sıcaklık altında tane büyümeleri [7] ve ikinci faz oluşumlarını içeren çalışmalar literatürde bulunmaktadır [8, 9]. Literatürde yapılan çalışmalar incelendiğinde, farklı alaşım elementi ve kombinasyonuyla üretilen pek çok YEA olmasına rağmen, yüzey merkezli kübik (ymk) kristal yapısına sahip CoCrFeNi alaşımının büyük ilgi çektiği görülmektedir [10-12].

Bilindiği gibi, YEA'ların mekanik özellikleri, tane boyutlarının nanometre veya ultra ince ölçeklere kadar azaltılması ile daha da artırılabilir. Mekanik alaşımlama (MA) işlemi, mükemmel homojenlikle nano boyutta kristal yapıları üretmeye yönelik katı hâlde denge dışı bir işlem olarak bilinir ve YEA'ların üretiminde de yaygın olarak kullanılmaktadır [13-15]. Örneğin, Praveen vd. [14], CoCrFeNi alaşımını MA yöntemiyle üretmiş ve alaşımın 35 nm tane boyutuna ve 3,9 GPa sertliğe sahip olduğunu rapor etmişlerdir. Elde edilen bu sertlik değeri ark ergitme yöntemiyle üretilen büyük taneli eşdeğerine göre (1,3 GPa) üç kat artışa tekabül etmektedir [16]. Öte yandan, yapısal uygulamalarda nanokristal yapı YEA'ların yüksek sıcaklıklarda kullanımı, mekanik özellikleri zayıflatan tane büyümesi eğilimleri nedeniyle sınırlıdır [17]. Örneğin, mekanik alaşımlama sonrası 8 nm olarak elde edilen tane boyutunun, 1100°C'de 96 saat boyunca yapılan ısıtma işlemi ardından 1,7 µm'ye dramatik bir şekilde arttığı bildirilmiştir [18]. Bu nedenle, toz metalurjisi ile üretilen tozların konsolidasyonunda, geleneksel sinterleme süreçlerine göre kısa süreli olması ve daha gelişmiş teknoloji içermesi sebebiyle spark plazma sinterlemesi (SPS) etkili bir proses olarak kabul edilmektedir [19-21]. SPS ile konsolide edilen malzemeler genellikle daha küçük tane boyutuna, daha yüksek yoğunluğa ve homojen kompozisyona sahiptir [22, 23]. Bu nedenle SPS, mekanik alaşımlanmış tozların konsolide edilmesinde alternatif bir birleştirme süreci olarak giderek yaygınlaşmıştır [24]. Ayrıca, sünek karakterde tozlardan oluşan alaşımların üretiminde toz karışımına eklenen proses kontrol ajanı (PCA) ve SPS prosesinde kullanılan grafit kalıp setinden kaynaklanan karbondan dolayı yüksek sıcaklıklarda karbür fazlarının oluştuğu da rapor edilmiştir [25]. Karbür fazlarının oluşum mekanizması henüz tam olarak anlaşılammış olmasına rağmen, oluşan karbür fazlarının tane büyümesi sürecini kontrol ettiği ve malzeme nihai mekanik özelliklerini de etkilediği görülmektedir [26]. Örneğin, John vd. [27], mekanik alaşımlama süresi ve ısıtma işlemi Al_{0.3}CoCrFeNi yüksek entropili alaşımının yapısında oluşan karbür faz miktarı üzerine etkisini araştırmış, yaklaşık %9 Cr₇C₃ fazı içeren alaşımın 4,8 GPa olan sertliğinin karbür fazı miktarının %21 seviyelerine çıkmasıyla 6,2 GPa değerlerine ulaştığını göstermişlerdir.

Bu bağlamda, bu çalışmada mekanik alaşımlama yöntemiyle nanokristal yapıda CoCrFeNi yüksek entropili alaşımları üretilmiş, 1000°C ve 1100°C sıcaklıklarda uygulanan geleneksel sinterleme ve spark plazma sinterleme sonrasında alaşımların mikroyapıları ve sertlikleri ayrıntılı bir şekilde incelenmiştir. Araştırılan alaşımların sıcaklığa bağlı tane büyümesi ve sertlik değişimlerini tespit etmek için sinterleme sıcaklığı ve SPS sonrası oluşan karbür fazlarının rolü tartışılmıştır.

2. Deneysel Çalışmalar (Experimental Procedure)

Eşatomik CoCrFeNi yüksek entropili alaşımı yüksek enerjili mekanik alaşımlama yöntemi (SPEX 8000D titreşimli değirmen) kullanılarak nanokristal yapıda üretilmiştir. Yüksek saflıkta (ağ. > %99.5) ve uygun miktarlarda element haldeki Co, Cr, Fe ve Ni tozları 440C paslanmaz çelik bilyeleri ile birlikte oksijen seviyesinin 0,5 ppm'in altında olduğu argon atmosferinde sertleştirilmiş sızdırmaz çelik kap içine yerleştirilmiştir. Her bir mekanik alaşımlama için 5,1 gram ağırlıkta toz kaplara yüklenmiş olup, mekanik alaşımlama işlemi oda sıcaklığında toplam 20 saat (h) boyunca 10:1 bilye-toz oranında gerçekleştirilmiştir. Mekanik alaşımlama süreci esnasında meydana gelebilecek soğuk kaynak etkisini önlemek için ağırlıkça %0,7 oranında dodekan proses kontrol ajanı (PCA) olarak eklenmiş ve mekanik alaşımlama sonrasında literatürde önerildiği şekilde oda sıcaklığında 24 saat (h) boyunca vakumda bekletilerek YEA tozlarından uzaklaştırılmıştır [28].

Mekanik alaşımlama ve PCA'nın uzaklaştırılmasından sonra, mekanik alaşımlanmış tozlar soğuk preslenmiştir. Soğuk presleme işlemi, manuel sıkıştırma presi kullanılarak 800 MPa basınç altında oda sıcaklığında gerçekleştirilmiştir. Soğuk presleme işleminden sonra, geleneksel sinterleme sırasında oksidasyonu önlemek için Argon (Ar) gazı atmosferi altında 1000 ve 1100°C sıcaklıklarında 1 saat süreyle sinterleme işlemi yapılmış ve ardından fırında doğal soğutma yapılmıştır. SPS işlemi ise mekanik alaşımlanmış tozlara vakum altında grafit pres kalıbı içinde 1000°C'de 8 dk (min) ve 1100°C de 10 dk (min) boyunca 50 MPa basınç uygulanarak gerçekleştirilmiştir. Sinterleme esnasında grafit kalıp ve alaşım tozları arasında reaksiyonu azaltmak için grafit folyo kullanılmıştır. Sinterleme işlemi, 100°C/dk (min) ısıtma hızında gerçekleştirilmiş ve basınç uygulanarak sinterleme sürecinin tamamı boyunca sabit tutulmuştur. SPS prosesi sonrası cihaz maksimum sıcaklıkta kapatılarak kendiliğinden soğumaya bırakılmıştır. Cihazın ilk kapatma anından sonra soğuma hızlı gerçekleşmiş ve 1 dk içinde sıcaklık yaklaşık 500 – 600°C aralığına düşmüştür. Difüzyonun görece yavaş olduğu bu sıcaklığın altında [29] soğuma hızı yavaşlamış ve oda sıcaklığına soğuma süresi ise yaklaşık 5 dk olarak tespit edilmiştir. Sıcaklık elektrik akım kontrol cihazı ile artırılmış ve grafit kalıp yüzeyindeki ölçümler bir optik pirometre ile yapılmıştır. Buradan itibaren, 1000°C ve 1100°C'de geleneksel olarak sinterlenmiş ve 1000°C ve 1100°C'de spark plazma sinterlenmiş CoCrFeNi alaşımları sırasıyla GS 1000°C, GS 1100°C, SPS 1000°C ve SPS 1100°C olarak adlandırılacaktır.

Geleneksel sinterleme ve SPS işlemi tamamlandıktan sonra, yoğunluk ölçümleri, yapısal ve mikroyapısal incelemeler ile sertlik testleri için numuneler parlak bir yüzey elde edecek şekilde zımparalanmış ve parlatılmıştır. Alaşım yoğunlukları Arşimet yöntemi kullanılarak ölçülmüştür. Mekanik alaşımlanmış ve sinterlenmiş örneklerin faz oluşumu ve kristal yapıları, Rigaku D8 (40kV - 40mA) difraktometre kullanılarak Cu-Kα ($\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$) radyasyonu ile x-ışını kırınım (XRD) analizi ile incelenmiştir. NIST tarafından sağlanan standart bir LaB₆ örneği, enstrümantal etkiyi ortadan kaldırmak ve kırınım çizgisi pozisyonlarını kalibre etmek için kullanılmıştır. Sinterlenmiş numunelerin mikroyapıları, odaklanmış iyon demeti mikroskobu (FIB) ve geçirimli elektron mikroskobu (TEM) kullanılarak incelenmiştir. Odaklanmış iyon demeti kontrast görüntüleme (FIB-CCI) için FEI-Nova 600i FIB kullanılmıştır. FIB-CCI görüntüleri, iyon demeti tarafından üretilen saçılmış elektronlar kullanılarak elde edilmiştir. TEM çalışmaları, 200 kV'de JEOL JEM-2100F tipi bir mikroskop kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Mekanik alaşımlanmış örneklerin kristal boyutları Scherrer formülü kullanılarak tahmin edilirken, sinterleme sonrası numunelerin tane boyutları ise FIB ve TEM görüntülerinin ImageJ yazılımı ile analizi sonucunda tespit edilmiştir. Elde edilen mikroyapısal değişiklikler ile mekanik

özellikler arasındaki ilişkiyi araştırmak için, Matsuzawa MMT-X model cihazı kullanılarak mikrosertlik ölçümleri yapılmıştır. Sertlik ölçümleri 50 gr yük ve 10 sn bekleme süresi uygulanarak gerçekleştirilmiştir. Çalışmada verilen ortalama sertlik ve standart sapma değerleri, her numuneden 6 ila 8 başarılı ölçüm sonrasında elde edilen ortalama değerleri göstermektedir.

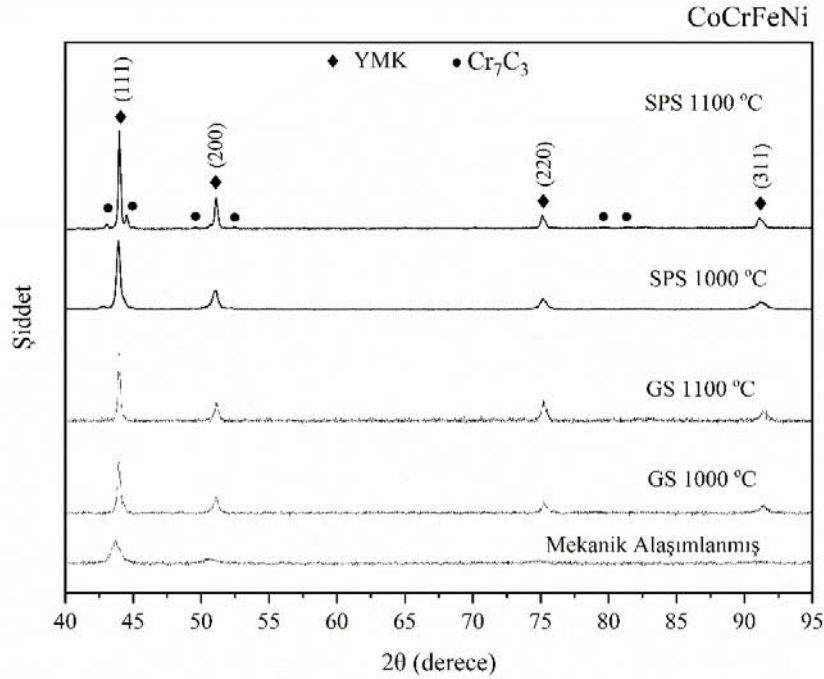
3. Deneysel Bulgular ve Tartışma (Results and Discussions)

Geleneksel sinterlenmiş numunelerin yoğunlukları, Arşimet prensibi kullanılarak ölçülmüş, GS 1000°C ve GS 1100°C için sırasıyla %70 ve %75 olarak bulunmuştur. Sinterleme sıcaklıklarındaki yükselme difüzyondaki artışa bağlı olarak malzeme yapısında yer alan porların azalmasına sebep olmakta, bu da artan sinterleme sıcaklıklarında daha yoğun malzeme elde edilmesine olanak sağlamaktadır [30]. Örneğin Shongwe vd. [31] çalışmalarında, 950°C'de sinterlenen alaşımın yaklaşık %94 olan yoğunluğunun sinterleme sıcaklığının 1200°C'nin üzerine çıkarılması ile %99 seviyelerine yükseldiğini göstermişlerdir. SPS prosesi, basınç uygulanması ve daha kısa süreli ısıtma ve soğutma hızlarına sahip olması sayesinde mekanik alaşımlanmış tozları daha yüksek yoğunlukta konsolide edebilen bir yöntem olarak bilinmektedir [32]. Bu doğrultuda, 1000°C'de 8 dk süreyle SPS uygulanmış alaşım tozlarının yoğunluğu %93 olarak ölçülmüş, SPS sıcaklığın 1100°C ve bekleme süresinin 10 dk'ya çıkarılmasıyla bu değer %98,5 seviyelerine kadar arttırılmıştır. Teber vd. [33], artan SPS sıcaklık ve süresine bağlı olarak alaşımların yoğunluk değerlerini ölçmüş, 1350°C'de 5 dk bekleme süresiyle elde edilen %93,1 yoğunluk değerinin, sıcaklığın 1650°C ve bekleme süresinin de 10 dk'ya çıkarılmasıyla %99,8 değerine yükseldiğini bildirmişlerdir. Bu durumu daha yüksek sıcaklıklarda alaşım tozları arasında artan difüzyon bağları ve diğer bölgelerdeki difüzyonun artmasıyla açıklamışlardır. Geleneksel sinterlemeye göre SPS sonrası elde edilen yüksek yoğunluk, SPS işlemi sırasında uygulanan yarı statik sıkıştırma gerilmesiyle sağlanmaktadır. Bu durum, tozların tercihli

temasını, gözenek boyutu azalmasını, artan sınır difüzyonunu ve yüksek sıcaklıklarda tetiklenen plastik deformasyonu sağlamıştır [34].

Geleneksel sinterlenmiş ve spark plazma sinterlenmiş alaşımların kristal yapılarını içeren x-ışınları difraksiyonu Şekil 1'de gösterilmektedir. Karşılaştırma amaçlı, mekanik alaşımlama sonrası elde edilen tozların x-ışını difraksiyon sonuçları da aynı şekilde verilmiştir. Şekilden görüleceği üzere, mekanik alaşımlama işlemi sonrası yüzey merkezli kübik (ymk) kristal yapıda alaşım meydana gelmiştir. Gerçekleştirilen çalışmada mekanik alaşımlama sonrası elde edilen ymk kristal yapı ve katı çözelti oluşumu literatürdeki çalışmalarla iyi bir uyum göstermektedir [35]. Mekanik alaşımlama sonrasında CoCrFeNi alaşımının kristal boyutu Scherrer denklemi [36] kullanılarak yaklaşık 10 nm olarak belirlenmiş olup bu değer literatürdeki önceki benzer çalışmalarla uyumludur. Örneğin, Garlapati vd. [37], CoCrFeNi YEA'sının mikroyapısal evrimini incelemiş ve mekanik alaşımlama sonrası ymk yapıda ve 5 nm tane boyutlu alaşımlar elde edildiğini göstermişlerdir. Mekanik alaşımlanmış YEA'ların piklerinde görülen genişleme, yüksek enerjili mekanik alaşımlama süreciyle tetiklenen tane boyutu azalması ve yüksek kafes gerilimi nedeniyle oluşmaktadır [38].

Bununla birlikte, yüksek sıcaklıklarda gerçekleştirilen geleneksel sinterleme ve SPS ile konsolide edilen alaşımların XRD pik genişliklerinde azalma görülmektedir. Bu durum, yüksek enerjili mekanik alaşımlama sırasında iç kafes şekil değiştirmelerinin rahatlaması ve tanelerin belirli bir dereceye kadar irileşmesi ile açıklanabilir [39]. XRD sonuçlarından yola çıkarak, sinterleme işlemlerinin YEA'larda 1100°C'ye kadar yapısal değişikliklere neden olmadığı, mekanik alaşımlamadan sonra elde edilen ymk katı çözeltisinin yüksek sıcaklıklarda sinterleme işlemlerine bağlı olarak yapısal kararlılıklarını koruduğu görülmüştür. Ayrıca, mekanik alaşımlanmış tozlar geleneksel sinterleme işlemleri sırasında herhangi bir faz dönüşümü göstermezken, yüksek sıcaklıklarda uygulanan SPS



Şekil 1. Mekanik alaşımlanmış, geleneksel sinterlenmiş ve spark plazma sinterlenmiş CoCrFeNi YEA'larının x-ışınları difraksiyonu sonuçları

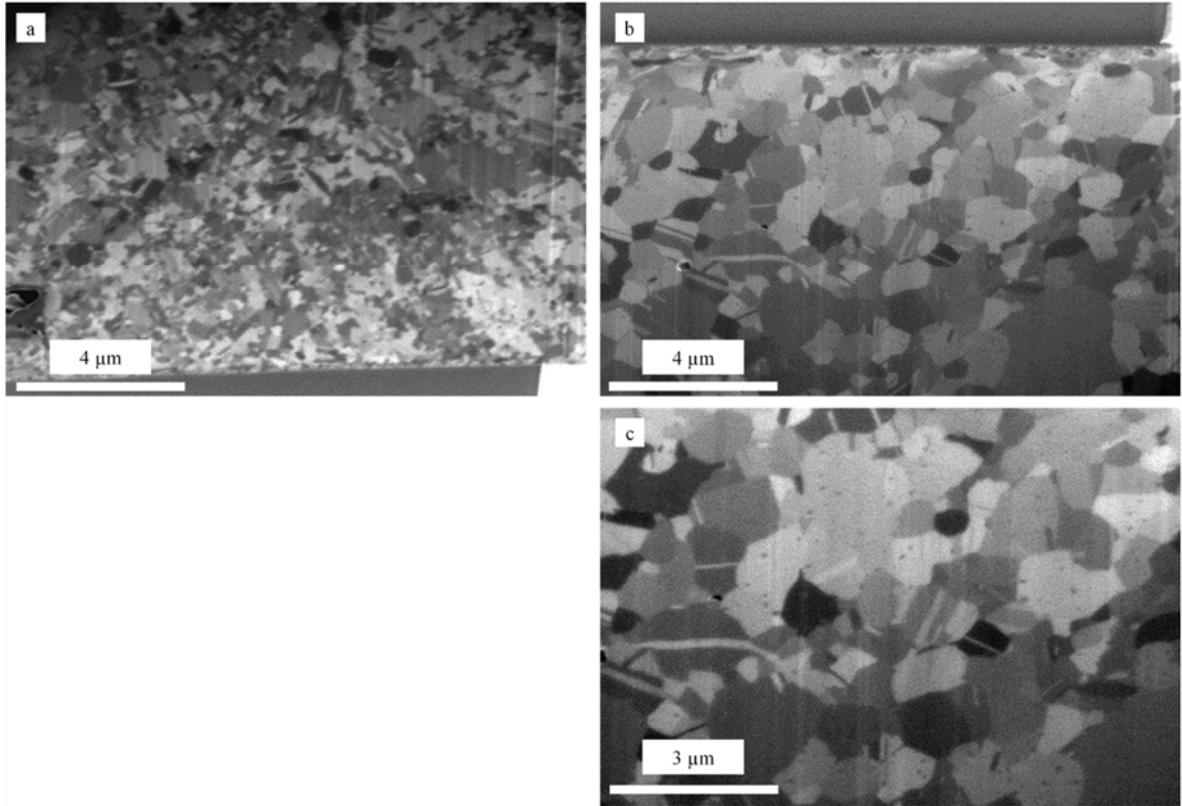
(XRD patterns of the as-milled, conventional sintered, and spark plasma sintered CoCrFeNi HEAs)

sonrasında mikroyapıda Cr_7C_3 fazının oluşumunu gösteren ilave pikler Şekil 1'de görülmektedir. Bu durum PCA'nın uzaklaştırılması sırasında mikroyapıda kalan karbon kontaminasyonu ve kullanılan grafit kalıp setiyle ilişkilendirilmiş olup, benzer çalışmalar literatürde rapor edilmiştir [40]. Örneğin, Vaidya vd. [26], CoFeNi, CoCrFeNi ve CoCrFeMnNi YEA'larını PCA kullanarak mekanik alaşımlama yöntemi ile üretmiş, atom prob tomografisi (APT) ile gerçekleştirilen incelemelerde, standart mikroskop yöntemleriyle tespit edilemeyecek küçüklükte karbür fazlarının mekanik alaşımlama esnasında oluşumunu tespit etmişlerdir. Buna bağlı olarak, geleneksel sinterleme sonrasında karbür fazlarının XRD ile tespit edilememesi, mikroyapıda oluşan bu fazların hacim oranının XRD yöntemi ile tespit edilebilecek sınıra altında kalması olarak değerlendirilebilir [41]. SPS uygulanmış numunelerin XRD sonuçlarında ise ymk kristallerine ait piklere ek olarak Cr_7C_3 fazına ait pikler de tespit edilmiş olup, bunun sebebi PCA'dan gelen karbona ilave olarak SPS prosesinde kullanılan grafit kalıp setinden gelen karbon ile mikroyapıda oluşan karbür fazının hacim oranındaki artışla ilişkilendirilmiştir.

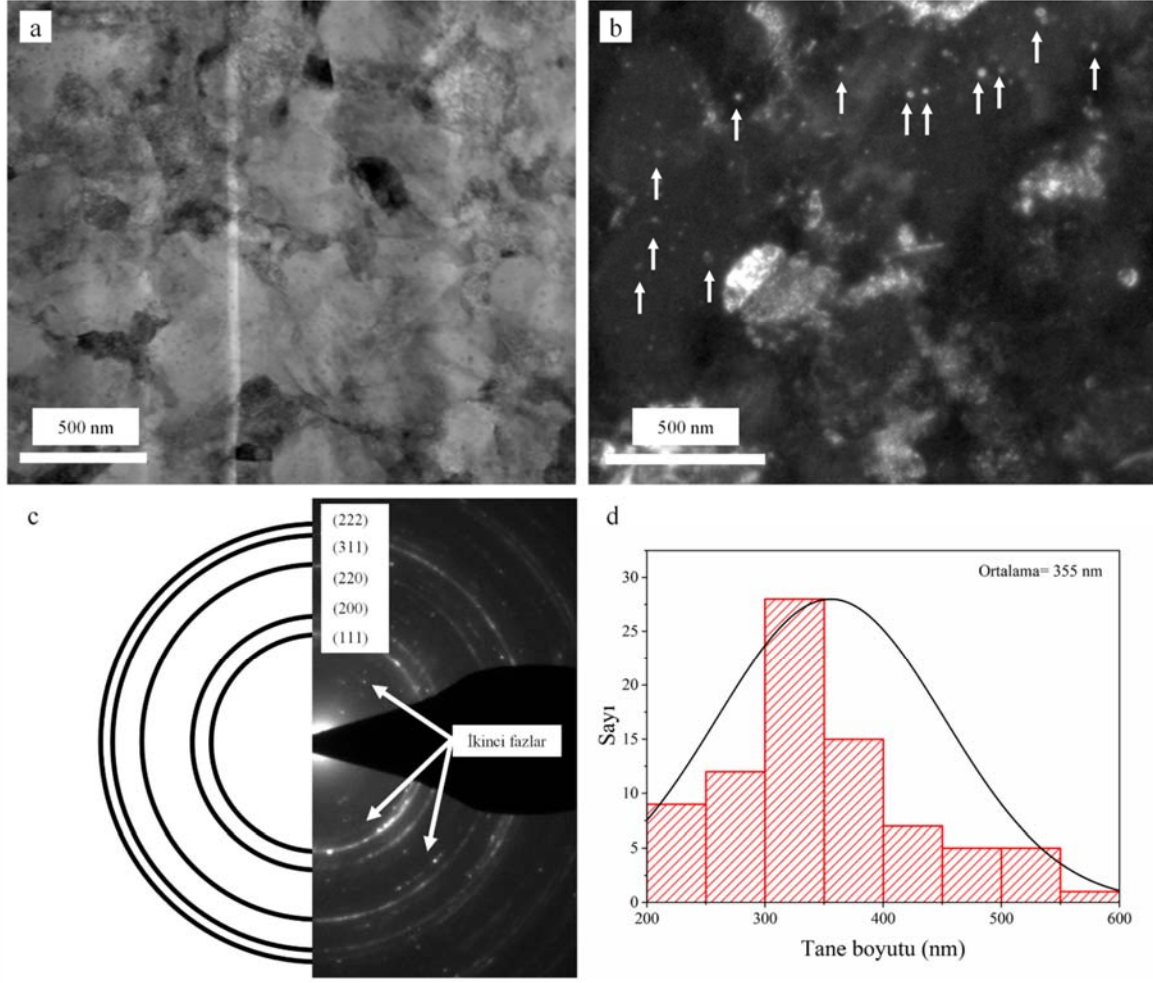
Şekil 2'de verilen geleneksel sinterleme sonrası CoCrFeNi YEA'larının FIB görüntüleri, artan sinterleme sıcaklığına bağlı olarak mikroyapısal evrimi FIB-CCI yöntemiyle göstermektedir. Bu yöntem, genel mikroyapı hakkında bilgi sahibi olmaya ve daha düşük büyütme görüntü elde ederek mikroyapısal analizler yapmaya olanak sağlamaktadır. Dolayısı ile bu FIB-CCI yöntemi ile mikroyapının geniş bir alanı resmedilerek tane boyutu ve dağılımı, örneğin anormal tane büyümesi olup olmadığı, tespit edilebilmektedir. Verilen görüntülerdeki kontrast farklılıkları, iyon yönlendirme etkisi nedeniyle oluşmuş ve literatürde açıklanmıştır [42]. CoCrFeNi YEA'ların $1000^\circ C$ 'de geleneksel sinterlenmiş

mikroyapıları Şekil 2a ile gösterilmiş olup, $1100^\circ C$ 'de sinterlenmiş mikroyapılar ise Şekil 2b ve Şekil 2c'de sırasıyla daha düşük ve daha yüksek büyütme ile gösterilmiştir. Nanokristal yapıda tanelerden oluşan malzemelerin sahip oldukları yüksek tane sınırı alanları, bu malzemelerdeki serbest enerjiyi arttırdıklarından dolayı yüksek sıcaklıklarda sinterleme işlemi sırasında tane büyümesi için bir itici güç oluşturmaktadır [43, 44]. Bu doğrultuda, nanokristal yapıdaki CoCrFeNi YEA'sının mekanik alaşımlama sonrası tane boyutu, $1000^\circ C$ 'de sinterleme sonrasında tane büyümesi göstermekte ve yaklaşık 450 nm 'ye ulaşmaktadır. Ayrıca, tane büyümesi $1100^\circ C$ 'de sinterleme esnasında da devam etmekte ve Şekil 2c'de görüldüğü gibi yaklaşık $1,5\ \mu m$ 'ye ulaşmaktadır. Bu nedenle, nanokristal tane yapısına sahip CoCrFeNi tozlarının yüksek sinterleme sıcaklıklarında termal kararlılığa sahip olmadığı sonucu ortaya çıkmaktadır.

SPS $1100^\circ C$ YEA'sının mikroyapısını aynı sıcaklıkta geleneksel sinterlenmiş alaşımla karşılaştırmak amacıyla TEM çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Şekil 3, aydınlık alan görüntüsü, karanlık alan görüntüsü, seçili alan kırınım deseni ve birkaç karanlık alan görüntüsünden istatistiksel analizle elde edilen tane boyutu dağılımı yer almaktadır. Şekil 3d'de görüldüğü gibi, SPS $1100^\circ C$ alaşımlının mikroyapısı çoğunlukla boyutu $250\text{ ila }450\text{ nm}$ arasında değişen tanelerden oluşurken ortalama tane boyutu 355 nm olarak belirlenmiştir. Şekil 3c'de verilen SAD deseni içindeki sürekli çizgiler ymk kristallerine aitken, karanlık ve küçük lekeler SPS $1100^\circ C$ YEA'sının mikroyapısında yer alan ve ortalama boyutu 20 nm olan ikincil fazlar olduğunu göstermektedir. Bu ikinci fazlar, Şekil 1'de gösterilen SPS $1100^\circ C$ örneği için XRD sonuçlarından tespit edilen Cr_7C_3 ile ve literatürde rapor edilen çalışmalarla iyi bir uyum içindedir [45, 46].



Şekil 2. Geleneksel sinterlenmiş CoCrFeNi YEA'larının odaklanmış iyon demeti görüntüleri: a) $1000^\circ C$ 'de, b) $1100^\circ C$ 'de düşük büyütmede ve c) $1100^\circ C$ 'de yüksek büyütmede (Focused ion beam images of conventional sintered CoCrFeNi HEAs: a) at $1000^\circ C$, b) lower and c) higher magnification at $1100^\circ C$)



Şekil 3. SPS ile 1100°C'de sinterlenmiş CoCrFeNi YEA'sının TEM görüntüleri: (a) aydınlık alan görüntüsü, (b) karanlık alan görüntüsü (mikroyapıda dağılmış ikincil fazlar oklarla gösterilmiştir), (c) seçili alan kırınım deseni ve (d) ortalama değeri 355 nm olan tane boyutu dağılımı

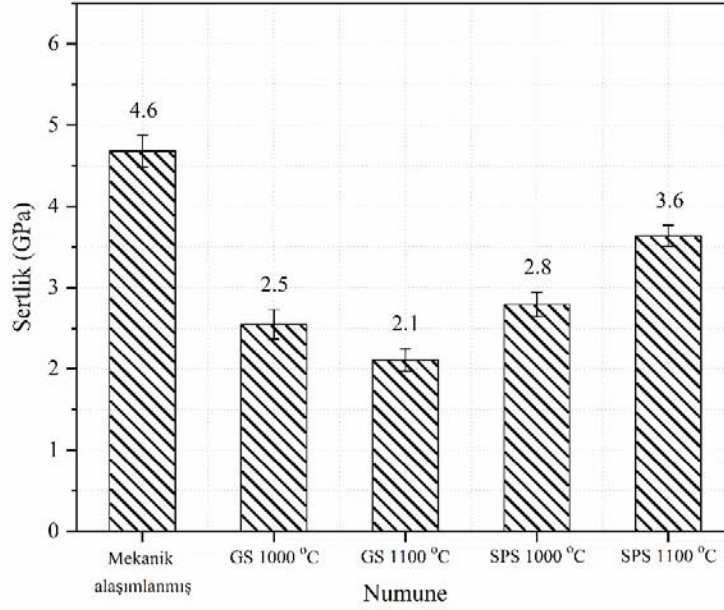
(TEM images of CoCrFeNi HEA after SPS at 1100 °C: (a) BF image (with second phases distributed in the microstructure, indicated with arrows), (b) DF image, (c) selected area diffraction pattern (d) grain size distribution with an average value of 355 nm)

Genel olarak, mikroyapılardaki var olan ikincil fazların tane büyümesine etkisi Zener pinning mekanizması olarak tanımlanan etki ile ilişkilendirilmektedir [47, 48]. Zener mekanizmasından yola çıkarak, ikincil fazların tane sınırı üzerine uyguladığı basınç, bu fazların boyutuna ve miktarına bağlı olarak belirlenir ve Eş. 1'deki gibi ifade edilir [49].

$$P_z = 3\gamma \frac{F_v}{d} \quad (1)$$

Burada, P_z , γ , F_v ve d sırasıyla pinning basıncı, birim alan başına tane sınırı yüzey enerjisi, ikincil fazların yüzdesi ve boyutunu ifade etmektedir. Şekil 3b'de görüldüğü gibi, karbür fazları, SPS 1100°C alaşımında tane sınırı boyunca ve tanelerin içinde bulunmaktadır. Bu nedenle, ikincil fazların tane büyümesi üzerindeki basınç kuvveti Eş. 1 ile açıklanabilir. Bu bakımdan, Şekil 1'de XRD sonuçlarında gösterilen ek Cr_7C_3 piklerinin Şekil 3b ve Şekil 3c'deki TEM görüntülerince doğrulanması ile, 1100°C'de SPS sonrasında ikincil fazların uyguladığı maksimum Zener pinning etkisi ile 355 nm değerindeki tane boyutlarına ulaşıldığı söylenebilir. Sinterleme türü ve sıcaklığının alaşımların sertlik değerlerine olan etkisi araştırılmış ve Şekil 4'te verilmiştir. Şekilden görüldüğü üzere, mekanik

alaşımlama sonrası 4,6 GPa olan sertlik değeri, YEA'lar için işlem sıcaklığının artmasıyla azalma eğilimi göstermekle birlikte, 1100°C'de SPS sonrasında en yüksek değer olan 3,6 GPa sertlik değeri elde edilmiştir. İncelenen alaşımların sıcaklık artışına bağlı olarak sertlik değişimleri, farklı mekanizmalar aracılığıyla açıklanabilir. Örneğin, mekanik alaşımlamadan sonra CoCrFeNi alaşımının sertliği, Hall-Petch açısından tane boyutu etkisi ve aşırı plastik deformasyona bağlı mikroyapıda oluşan dislokasyon yoğunluğu ile ilişkilendirilmektedir. CoCrFeNi alaşımı için geleneksel sinterleme işlemi sonrası meydana gelen tane büyümesine bağlı olarak sertlik değeri azalmaktadır. Örnek olarak, mekanik alaşımlama sonrası elde edilen 4,6 GPa sertlik değeri 1000°C'de sinterleme sonrası yaklaşık 2,55 GPa'ya düşmüş, sinterleme sıcaklığının 1100°C'ye çıkarılmasıyla meydana gelen ilave tane büyümesine bağlı olarak da sertlikteki düşüş devam etmiş ve 2,1 GPa değerine kadar gerilemiştir. Ancak, SPS prosesinin geleneksel sinterlemeye göre daha kısa sürmesi ve mikroyapıda oluşan ikincil fazların Zener pinning mekanizmasıyla tane büyümesini sınırlandırarak sertlikteki azalmayı engellemesi beklenmektedir. Ayrıca, SPS esnasında oluşan ve homojen olarak dağılan ikincil fazların Orowan güçlendirmeye dayalı olarak sertlik artışına katkıda bulunması da beklenmektedir [50].



Şekil 4. Mekanik alaşımlanmış, geleneksel sinterlenmiş ve spark plazma sinterlenmiş CoCrFeNi YEA'larının sertlik değerleri (Hardness values of as-milled, conventional sintered, and spark plasma sintered CoCrFeNi HEAs)

Bu nedenle, SPS işlemi uygulanmış alaşımların, aynı sıcaklıkta geleneksel sinterlenmiş alaşımlara kıyasla daha küçük tane boyutuna sahip olması ve mikroyapısında daha fazla miktarda karbür fazı içermesi nedeniyle daha yüksek sertlik değerlerini koruması beklenmektedir. Bu açıdan, örneğin SPS 1100°C alaşımı, sertlik değeri 2,1 GPa olan GS 1100°C alaşımından oldukça yüksek olan 3,6 GPa sertlik değerine sahiptir. Ayrıca SPS ile konsolide edilmiş YEA'ları karşılaştırdığımızda, SPS 1100°C alaşımının 3,6 GPa sertlik değeri, 2,8 GPa sertliğe sahip SPS 1000°C alaşımına göre daha yüksek seviyededir. Bu durum, artan sinterleme sıcaklıklarına ve süresine bağlı olarak SPS 1100°C alaşımının mikroyapısında daha fazla miktarda karbür fazı oluşumunun tetiklenmesiyle ilişkilidir. Bu nedenle, SPS 1100°C YEA'sının sertleştirme mekanizması, hem Hall-Petch ile korunan tane boyutu hem de karbür partiküllerinin neden olduğu Orowan güçlendirmesi ile açıklanmaktadır.

4. Simgeler (Symbols)

Cr_7C_3	: Krom karbür
d	: İkinci fazların boyutu
F_v	: İkinci fazların yüzdesi
P_z	: Pinning basıncı
γ	: Birim alan başına tane sınırı yüzey enerjisi

4.1. Kısaltmalar (Abbreviations)

APT	: Atom Prob Tomografisi
BF	: Aydınlık Alan
DF	: Karanlık Alan
FIB	: Odaklanmış İyon Demeti Mikroskopisi
GS	: Geleneksel Sinterleme
MA	: Mekanik Alaşımlama
PCA	: Proses Kontrol Ajanı
SAD	: Seçili Alan Kırınım Deseni
SPS	: Spark Plazma Sinterlemesi
TEM	: Geçirimli Elektron Mikroskopisi
XRD	: X-ışınları Difraksiyonu
ymk	: yüzey merkezli kübik
YEA	: Yüksek Entropili Alaşımlar

5. Sonuçlar (Conclusions)

Bu çalışmada, mekanik alaşımla ile üretilen nanokristal yapı CoCrFeNi YEA'sı farklı sıcaklıklarda geleneksel ve spark plazma sinterleme işlemlerine tabi tutulmuştur. Sertliğin mikroyapısal özelliklerle ilişkisi, proses parametrelerinin bir fonksiyonu olarak incelenmiştir. Elde edilen sonuçlar, mekanik alaşımlama ile elde edilen alaşımın ymk kristal yapısı ile katı çözelti oluşturduğunu, 1000°C ve 1100°C sıcaklıklarında uygulanan geleneksel sinterleme işlemi sonrasında tane boyutunun sırasıyla 450 nm ve 1,5 µm'ye kadar arttığını göstermiştir. Bu bulgu, nanokristal yapı CoCrFeNi YEA'sının yüksek sinterleme sıcaklıklarında termal olarak kararlı olmadığını göstermektedir. 1100°C'de spark plazma sinterleme ile yapılan konsolidasyon, geleneksel sinterlemeye kıyasla yoğunluğu yüksek (%98,5) alaşımlar elde edilmesini sağlamıştır ve tane büyümesi yavaşlatılarak 355 nm olarak korunmuştur.

Geleneksel sinterlemeye kıyasla, SPS prosesi sonrası elde edilen bu çarpıcı termal kararlılık 2 şekilde açıklanabilir. İlk olarak, SPS prosesinin yüksek ısıtma ve soğuma hızları ile beraber düşük sinterleme sürelerine sahip olması aşırı tane büyümesi olmadan konsolidasyon işleminin gerçekleşmesine imkân sağlamakta ve bu sayede düşük tane boyutlu mikroyapılar elde edilebilmektedir. İkincisi, SPS prosesinde mikroyapıda oluşan nano boyutlu karbür fazlarının Zener pinning mekanizmasına bağlı olarak tane büyümesini engellemesi ile ilişkilidir. SPS sonrası elde edilen daha küçük tane boyutları ve mikroyapıda oluşan karbür fazları ayrıca alaşımın sertlik değerlerini de etkilemiştir. Bu bağlamda, mekanik alaşımlama sonrası 4,6 GPa olarak tespit edilen CoCrFeNi YEA'sının sertliği, 1100°C uygulanan geleneksel sinterleme sonrasında 2,1 GPa'ya kadar belirgin bir şekilde azalma göstermiş olmasına rağmen, aynı sıcaklıkta uygulanan SPS sonrasında yaklaşık 3,6 GPa olarak korunmuştur. Sinterleme esnasında mikroyapıda karbür oluşumu planlanmamış olmasına rağmen, bu yaklaşım SPS ile konsolide edilen ve yüksek işlem sıcaklıklarında bile tane büyümesini engelleyen termal olarak kararlı mikroyapılar üretmek için makul bir alternatif metodoloji sunabilir.

Teşekkür (Acknowledgement)

Bu araştırma, Necmettin Erbakan Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Komisyonu tarafından 181219015 kodlu projeye kısmen desteklenmiştir. Bu çalışma Prof. Dr. Hasan KOTAN danışmanlığında tamamlanan Ali Rıza BALOĞLU'na ait "Mekanik Alaşımlama ile Üretilen FeCoCrNi Yüksek Entropi Alaşımının Mikroyapı ve Mekanik Özelliklerine Geleneksel Sinterleme ve Spark Plazma Sinterlemenin Etkisinin Araştırılması" isimli yüksek lisans tezi esas alınarak hazırlanmıştır. Ayrıca yazarlar SPS çalışmalarındaki yardımları için Doç. Dr. Erhan AYAS'a teşekkür eder.

Kaynaklar (References)

- Miracle D.B., Senkov O.N., A critical review of high entropy alloys and related concepts, *Acta Mater.*, 122, 448-511, 2017.
- Wang J., Guo T., Li J., Jia W., Kou H., Microstructure and mechanical properties of non-equilibrium solidified CoCrFeNi high entropy alloy, *Mater. Chem. Phys.*, 210, 192-196, 2018.
- He J., Wang H., Huang H., Xu X., Chen M., Wu Y., Liu X., Nieh T., An K., Lu Z., A precipitation-hardened high-entropy alloy with outstanding tensile properties, *Acta Mater.*, 102, 187-196, 2016.
- İcin K., Sünbül S.E., Yıldız A., Cantor Yüksek Entropili Alaşımına Mn Yerine Cu İkamelinin Yapısal ve Mekanik Özellikler Üzerindeki Etkisinin Araştırılması, *Gazi University Journal of Science Part C: Design and Technology*, 11 (2), 379-387, 2023.
- Chanda B., Verma A., Das J., Nano-/ultrafine eutectic in CoCrFeNi (Nb/Ta) high-entropy alloys, *Trans. Indian Inst. Met.*, 71 (11), 2717-2723, 2018.
- Jain R., Rahul M., Jain S., Samal S., Kumar V., Phase evolution and mechanical behaviour of Co-Fe-Mn-Ni-Ti eutectic high entropy alloys, *Trans. Indian Inst. Met.*, 71 (11), 2795-2799, 2018.
- Kotan H., Darling K.A., Isothermal annealing of a thermally stabilized Fe-based ferritic alloy, *J. Mater. Eng. Perform.*, 24 (9), 3271-3276, 2015.
- Pickering E., Muñoz-Moreno R., Stone H., Jones N., Precipitation in the equiatomic high-entropy alloy CrMnFeCoNi, *Scr. Mater.*, 113, 106-109, 2016.
- Tekin M., Polat G., Kotan H., An investigation of abnormal grain growth in Zr doped CoCrFeNi HEAs through in-situ formed oxide phases, *Intermetallics*, 146, 107588, 2022.
- Zhou Y., Zhang Y., Wang Y., Chen G., Solid solution alloys of AlCoCrFeNiTi_x with excellent room-temperature mechanical properties, *Appl. Phys. Lett.*, 90 (18), 181904, 2007.
- Senkov O.N., Wilks G., Scott J., Miracle D.B., Mechanical properties of Nb₂₅Mo₂₅Ta₂₅W₂₅ and V₂₀Nb₂₀Mo₂₀Ta₂₀W₂₀ refractory high entropy alloys, *Intermetallics*, 19 (5), 698-706, 2011.
- Vaidya M., Guruvadyathri K., Murty B., Phase formation and thermal stability of CoCrFeNi and CoCrFeMnNi equiatomic high entropy alloys, *J. Alloys Compd.*, 774, 856-864, 2019.
- Murty B., Ranganathan S., Novel materials synthesis by mechanical alloying/milling, *Int. Mater. Rev.*, 43 (3), 101-141, 1998.
- Sharma A.S., Yadav S., Biswas K., Basu B., High-entropy alloys and metallic nanocomposites: Processing challenges, microstructure development and property enhancement, *Mater. Sci. Eng. R Rep.*, 131, 1-42, 2018.
- Gundes A., Gogebakan M., Nanocrystallization of Al₈₈Ni₁₀Nd₂ alloy by mechanical alloying, *Gazi University Journal of Science* 32 (1), 310-316, 2019.
- Jiang H., Han K., Qiao D., Lu Y., Cao Z., Li T., Effects of Ta addition on the microstructures and mechanical properties of CoCrFeNi high entropy alloy, *Mater. Chem. Phys.*, 210, 43-48, 2018.
- Zhu M., Li K., Liu Y., Wang Z., Yao L., Fa Y., Jian Z., Microstructure, Corrosion Behaviour and Microhardness of Non-equiatomic Fe_{1.5}CoNiCrCu_x (0.5 ≤ x ≤ 2.0) High-Entropy Alloys, *Trans. Indian Inst. Met.*, 73 (2), 389-397, 2020.
- Vaidya M., Anupam A., Bharadwaj J.V., Srivastava C., Murty B., Grain growth kinetics in CoCrFeNi and CoCrFeMnNi high entropy alloys processed by spark plasma sintering, *J. Alloys Compd.*, 791, 1114-1121, 2019.
- Xie S., Li R., Yuan T., Zhang M., Wang M., Wu H., Zeng F., Viscous flow activation energy adaptation by isothermal spark plasma sintering applied with different current mode, *Scr. Mater.*, 149, 125-128, 2018.
- Deng S., Li R., Yuan T., Xie S., Zhang M., Zhou K., Cao P., Direct current-enhanced densification kinetics during spark plasma sintering of tungsten powder, *Scr. Mater.*, 143, 25-29, 2018.
- Çetinkaya Z., Flash sintering effect on fly ash microstructure, *Journal of the Faculty of Engineering and Architecture of Gazi University*, 37 (1), 137-144, 2021.
- Liu G., Li R., Yuan T., Zhang M., Zeng F., Spark plasma sintering of pure TiCN: densification mechanism, grain growth and mechanical properties, *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.*, 66, 68-75, 2017.
- Zhang M., Yuan T., Li R., Xie S., Wang M., Weng Q., Densification mechanisms and microstructural evolution during spark plasma sintering of boron carbide powders, *Ceram. Int.*, 44 (4), 3571-3579, 2018.
- Omori M., Sintering, consolidation, reaction and crystal growth by the spark plasma system (SPS), *Mater. Sci. Eng. A*, 287 (2), 183-188, 2000.
- Vaidya M., Muralikrishna G.M., Murty B.S., High-entropy alloys by mechanical alloying: A review, *J. Mater. Res.*, 34 (5), 664-686, 2019.
- Vaidya M., Karati A., Marshal A., Pradeep K., Murty B., Phase evolution and stability of nanocrystalline CoCrFeNi and CoCrFeMnNi high entropy alloys, *J. Alloys Compd.*, 770, 1004-1015, 2019.
- John R., Karati A., Garlapati M.M., Vaidya M., Bhattacharya R., Fabjanic D., Murty B., Influence of mechanically activated annealing on phase evolution in Al_{0.3}CoCrFeNi high-entropy alloy, *J. Mater. Sci.*, 54, 14588-14598, 2019.
- Zaddach A., Niu C., Oni A., Fan M., LeBeau J., Irving D., Koch C., Structure and magnetic properties of a multi-principal element Ni-Fe-Cr-Co-Zn-Mn alloy, *Intermetallics*, 68, 107-112, 2016.
- Vaidya M., Pradeep K., Murty B., Wilde G., Divinski S., Bulk tracer diffusion in CoCrFeNi and CoCrFeMnNi high entropy alloys, *Acta Mater.*, 146, 211-224, 2018.
- Dutta G., Bose D., Effect of sintering temperature on density, porosity and hardness of a powder metallurgy component, *Int. j. emerg. technol. adv. eng.*, 2 (8), 121-123, 2012.
- Shongwe M.B., Diouf S., Durwoju M.O., Olubambi P.A., Effect of sintering temperature on the microstructure and mechanical properties of Fe-30% Ni alloys produced by spark plasma sintering, *J. Alloys Compd.*, 649, 824-832, 2015.
- Fu Z., Chen W., Xiao H., Zhou L., Zhu D., Yang S., Fabrication and properties of nanocrystalline Co_{0.5}FeNiCrTi_{0.5} high entropy alloy by MA-SPS technique, *Mater. Des.*, 44, 535-539, 2013.
- Teber A., Schoenstein F., Tétard F., Abdellaoui M., Jouini N., Effect of SPS process sintering on the microstructure and mechanical properties of nanocrystalline TiC for tools application, *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.*, 30 (1), 64-70, 2012.
- Rahaman M.N., Ceramic processing and sintering, CRC press 2017.
- Tekin M., Kotan H., Microstructural Characterization and Hardness Study of Nanostructured CoCrFeNi High Entropy Alloys with Dual Effect of Y and Nano-Sized Y₂O₃ Additions, *Trans. Indian Inst. Met.*, 75, 2389-2394, 2022.
- Langford J.I., Wilson A., Scherrer after sixty years: a survey and some new results in the determination of crystallite size, *J. Appl. Crystallogr.*, 11 (2), 102-113, 1978.
- Garlapati M.M., Vaidya M., Karati A., Mishra S., Bhattacharya R., Murty B., Influence of Al content on thermal stability of nanocrystalline Al_xCoCrFeNi high entropy alloys at low and intermediate temperatures, *Adv. Powder Technol.*, 31 (5), 1985-1993, 2020.
- Cullity B.D., Elements of X-ray Diffraction, Addison-Wesley Publishing, 1956.
- Kotan H., Thermal stability, phase transformation and hardness of mechanically alloyed nanocrystalline Fe-18Cr-8Ni stainless steel with Zr and Y₂O₃ additions, *J. Alloys Compd.*, 749, 948-954, 2018.
- Sathiyamoorthi P., Basu J., Kashyap S., Pradeep K., Kottada R.S., Thermal stability and grain boundary strengthening in ultrafine-grained CoCrFeNi high entropy alloy composite, *Mater. Des.*, 134, 426-433, 2017.
- Fan R., Wang L., Zhao L., Wang L., Zhao S., Zhang Y., Cui B., Synergistic effect of Nb and Mo alloying on the microstructure and mechanical properties of CoCrFeNi high entropy alloy, *Mater. Sci. Eng. A*, 829, 142153, 2022.
- Phaneuf M., Applications of focused ion beam microscopy to materials science specimens, *Micron*, 30 (3), 277-288, 1999.
- Liu F., Kirchheim R., Grain boundary saturation and grain growth, *Scr. Mater.*, 51 (6), 521-525, 2004.

44. Driver J., Stability of nanostructured metals and alloys, *Scr. Mater.*, 51 (8), 819-823, 2004.
45. Praveen S., Basu J., Kashyap S., Kottada R.S., Exceptional resistance to grain growth in nanocrystalline CoCrFeNi high entropy alloy at high homologous temperatures, *J. Alloys Compd.*, 662, 361-367, 2016.
46. Li M., Guo Y., Wang H., Shan J., Chang Y., Microstructures and mechanical properties of oxide dispersion strengthened CoCrFeNi high-entropy alloy produced by mechanical alloying and spark plasma sintering, *Intermetallics*, 123, 106819, 2020.
47. Hadorn J.P., Hantzschke K., Yi S., Bohlen J., Letzig D., Agnew S.R., Effects of solute and second-phase particles on the texture of Nd-containing Mg alloys, *Metall. Mater. Trans. A*, 43 (4), 1363-1375, 2012.
48. Polat G., Tekin M., Kotan H., Role of yttrium addition and annealing temperature on thermal stability and hardness of nanocrystalline CoCrFeNi high entropy alloy, *Intermetallics*, 146, 107589, 2022.
49. Rohrer G.S., Introduction to Grains, Phases, and Interfaces—an Interpretation of Microstructure, *Trans. AIME*, 1948, 175, 15–51, by Smith C.S., *Metall. Mater. Trans. B*, 41 (3), 457-494, 2010.
50. Kotan H., Darling K.A., Scattergood R.O., Koch C.C., Influence of Zr and nano-Y₂O₃ additions on thermal stability and improved hardness in mechanically alloyed Fe base ferritic alloys, *J. Alloys Compd.*, 615, 1013-1018, 2014.

