



T.C.
NECMETTİN ERBAKAN NİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ



**NANOKRİSTAL YAPILI 304L PASLANMAZ
ÇELİĞİNİN TERMAL KARARLILIĞINA VE
SERTLİĞİNE Hf ETKİSİNİN
ARAŞTIRILMASI**

Ayşe Büşra YILDIZ

YÜKSEK LİSANS TEZİ
Makine Mühendisliği Anabilim Dalı

Haziran-2021
KONYA
Her Hakkı Saklıdır

ÖZET

YÜKSEK LİSANS TEZİ

NANOKRİSTAL YAPILI 304L PASLANMAZ ÇELİĞİNİN TERMAL KARARLILIĞINA VE SERTLİĞİNE Hf ETKİSİNİN ARAŞTIRILMASI

Ayşe Büşra YILDIZ

Necmettin Erbakan Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü
Makine Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Doç. Dr. Hasan Kotan

2021, 42 Sayfa

Jüri

Doç. Dr. Hasan KOTAN

Prof. Dr. Ali KAHRAMAN

Dr. Öğr. Üyesi Mustafa KOCABAŞ

Bu çalışmada Hf ilaveli ve ilavesiz 304L paslanmaz çelik alaşımları mekanik alaşımlama yöntemi kullanılarak nanokristal yapıda üretildi ve 1100 °C'ye kadar değişen sıcaklıklarda tavlandı. Mekanik alaşımlama ile üretilen ve tavlanan numunelerin faz dönüşümü ve tane büyümesi, x-ışını kırınımı (XRD), geçirimli elektron mikroskobu (TEM), ve odaklanmış iyon demeti mikroskobu (FIB) teknikleri kullanılarak incelenmiştir. Farklı sıcaklıklarda ve farklı sürelerde uygulanan XRD analizleri ile sıcaklık, zaman ve kompozisyona bağlı olarak meydana gelen faz dönüşümlerinin kinetik incelemeleri gerçek zamanlı olarak tespit edilmiştir. Tavlama sıcaklıkları ve alaşım kompozisyonunun malzeme mekanik özellikleri üzerindeki etkisinin tespit edilebilmesi için sertlik ve mikroyapı arasındaki ilişkiden faydalanılmıştır. Çalışma kapsamında elde edilen sonuçlar denge halinde yüzey merkezli kübik (YMK) yapıya sahip olan 304L paslanmaz çeliğinin mekanik alaşımlama esnasında meydana gelen yoğun plastik deformasyon sebebiyle hacim merkezli kübik (HMK) kristal yapıya sahip martenzit fazına dönüştüğünü göstermiştir. Mekanik alaşımlama sonrası elde edilen HMK yapının tavlama işleminden sonra kısmi olarak YMK yapıya dönüştüğü tespit edilmiştir. Bununla birlikte, 1100 °C'de gerçekleşen tavlama işlemlerinden sonra bile denge yapısının (YMK) elde edilemediği ve oda sıcaklığına soğutma sonrası yaklaşık %50 YMK ve %50 HMK kristal yapılarının bir arada bulunduğu mikroyapı elde edilmiştir. Gerçek zamanlı uygulanan in-situ XRD çalışmaları, HMK yapıdan YMK yapıya tam faz dönüşümünün 304L çeliği için 900 °C'de 105 dakika tavlama sonrası gerçekleştiğini, buna karşılık Hf ilavesinin tam dönüşüm için gereken zamanı uzattığını ortaya koymuştur. Mekanik alaşımlamadan sonra 10 nm olarak hesaplanan 304L paslanmaz çeliğinin tane boyutunun 900 °C'de tavlama sonrası yaklaşık olarak 705 nm olduğu görülmüştür. Bununla birlikte, Hf ilavesi yapılan AISI 304L paslanmaz çeliğinin tane boyutu ise 900 °C ve 1100 °C sıcaklıklardaki tavlama işlemlerinden sonra sırasıyla yaklaşık olarak 226 nm ve 245 nm olduğu tespit edilmiştir. İşlem görmemiş AISI 304L paslanmaz çeliğinin yaklaşık olarak 200 HV olan sertliği, mekanik alaşımlama sonrası 500 HV'ye çıktığı görülmüştür. Uygulanan tavlama işlemleri neticesinde sıcaklığa bağlı olarak meydana gelen tane büyümesiyle sertlikte azalma meydana gelmiş olmasına rağmen 1100 °C'de tavlama işleminden sonra AISI 304L alaşımın sertliği 230 HV iken, Hf ilaveli aynı paslanmaz çeliğin sertliği 400 HV seviyelerinde kalmıştır. Yapılan çalışma kapsamında geliştirilen termal kararlılık ve mikroyapısal özellikler, AISI 304L paslanmaz çeliğinin hem yüksek sıcaklık uygulamaları hem de yüksek sıcaklıklarda gerçekleşen prosesleri için önem arz etmektedir.

Anahtar Kelimeler: 304L paslanmaz çelik, faz dönüşümü, in-situ XRD, izotermal tavlama, mekanik alaşımlama, tane büyümesi

ABSTRACT

MS THESIS

INVESTIGATION OF THERMAL STABILITY AND HARDNESS OF NANOCRYSTALLINE 304L STAINLESS STEEL WITH Hf ADDITIONS

Ayşe Büşra YILDIZ

THE GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLIED SCIENCE OF
NECMETTİN ERBAKAN UNIVERSITY
THE DEGREE OF MASTER OF SCIENCE
IN MECHANICAL ENGINEERING

Advisor: Assoc. Prof. Dr. Hasan KOTAN

2021, 42 Pages

Jury

Doç. Dr. Hasan KOTAN

Prof. Dr. Ali KAHRAMAN

Dr. Öğr. Üyesi Mustafa KOCABAŞ

304L stainless steels with Hf additions were nanostructured by mechanical milling and annealed at varying temperatures up to 1100 °C. The phase transformation and grain growth of the as-milled and annealed samples were investigated using X-ray diffraction (XRD), transmission electron microscopy (TEM), and focused ion beam microscopy (FIB) techniques. The isochronal and isothermal in-situ XRD investigations were carried out at elevated temperatures to study the phase transformation kinetics as a function of temperature, time, and composition. The relationship between the hardness and the microstructure was exploited to study the changes in the mechanical properties with respect to annealing temperatures and steel compositions. The results have revealed that the face-centered cubic (FCC) phase in the as-received AISI 304L powders partially transformed to the body-centered cubic (BCC) martensitic phase during mechanical milling. Although the partial reverse transformation from BCC-to-FCC occurred upon annealing, the equilibrium structural state could not be achieved even after annealing at 1100 °C resulting in a two-phase steel with around 50 % FCC phase at room temperature. The in-situ XRD studies revealed that the complete bcc-to-fcc phase transformation occurred after 105 min annealing at 900 °C for AISI 304L whereas Hf addition extended the required time for the complete transformation. The calculated grain size of AISI 304L stainless steel was around 10 nm after mechanical milling and remained approximately 226 nm and 245 nm after annealing at 900 °C and 1100 °C, respectively, with 4 wt. % Hf addition compared to the observed 705 nm average grain size of base AISI 304L stainless steel after annealing at 900 °C. The as-received hardness of 304L stainless steel increased from ~200 HV to ~500 HV after milling and remained ~400 HV after annealing at 1100 °C with Hf addition as opposed to ~230 HV hardness of base AISI 304L steel under the same annealing conditions. These microstructural features are expected to promote the processing conditions as well as the application of AISI 304L stainless steels at elevated temperatures.

Keywords: 304L stainless steel, grain growth, in-situ XRD, isothermal annealing, mechanical milling, phase transformation

ÖNSÖZ

Tez konunun belirlenmesinde ve gerçekleştirilmesinde, değerli fikir ve önerileriyle tezimin her aşamasında çalışmalarına yön veren danışman hocam, Doç. Dr. Hasan KOTAN'a en içten dileklerle teşekkür eder ve saygılarımı sunarım.

Çalışmalarımızda her zaman desteğini gördüğümüz Arş. Gör. Gökhan POLAT'a teşekkürlerimi sunarım.

Tez çalışmalarım sırasında desteklerini esirgemeyen değerli arkadaşım Mak. Müh. Hacer TAŞDÖĞEN'e teşekkür ederim.

Son olarak öğrenim hayatım boyunca maddi ve manevi desteklerini benden hiçbir zaman esirgemeyen sevgili anne ve babama sonsuz minnet ve teşekkürlerimi sunarım.

Ayşe Büşra YILDIZ
KONYA-2021

İÇİNDEKİLER

ÖZET	iv
ABSTRACT.....	v
ÖNSÖZ	vi
İÇİNDEKİLER	vii
SİMGELER VE KISALTMALAR	ix
ŞEKİL LİSTESİ.....	xi
ÇİZELGE LİSTESİ.....	xii
1. GİRİŞ	1
2. PASLANMAZ ÇELİKLER	3
2.1. Paslanmaz Çeliklere Bakış.....	3
2.2. Östenitik Paslanmaz Çelikler	4
2.2.1. Östenitik paslanmaz çeliklerin dayanımlarının artırılması	5
2.2.2. Östenitik paslanmaz çeliklerde deformasyona bağlı faz dönüşümleri.....	6
2.2.3. Östenitik paslanmaz çeliklerin kullanım alanları.....	9
3. NANOKRİSTAL YAPILI METALİK MALZEMELER.....	10
3.1. Giriş	10
3.2. YEMÖ İle Nanokristal Yapılı Malzeme Üretimi	10
3.3. Nanokristal Yapılı Malzemelerin Termal Kararlılığı	12
3.4. Fe ve Fe Alaşımlarında Termal Kararlılık	13
3.5. Paslanmaz Çeliklerin Termal Kararlılığı	15
4. MATERYAL VE YÖNTEM.....	16
4.1. Giriş	16
4.2. Nanokristal Yapıda Paslanmaz Çelik Üretimi	17
4.2.1. Tozların Hazırlanması.....	17
4.2.2. YEMÖ ile alaşım üretimi.....	18
4.2.3. Tavlama ısıl işlemleri.....	19
4.3. Metalografik Numune Hazırlama	20
4.4. Mikroyapısal Karakterizasyon	20
4.4.1. X-ışınları kırınımı tekniği (XRD)	20
4.4.2. İyon demeti mikroskopu (FIB)	21
4.4.3. Geçirimli elektron mikroskopu (TEM).....	21
4.5. Mikrosertlik Ölçümler	22
5. ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA	23

5.1. YEMÖ ve Tavlama Sonrası Faz Dönüşümü.....	23
5.2. Tavlama Sonrası Tane Büyümesi	27
5.3. YEMÖ ve Tavlama Sonrası Sertlik Değerleri	30
6. SONUÇLAR VE ÖNERİLER	33
7. KAYNAKLAR	35
ÖZGEÇMİŞ	Hata! Yer işareti tanımlanmamış.

SİMGELER VE KISALTMALAR

Simgeler	Açıklama
nm	Nanometre
μm	Mikrometre
GPa	Gigapaskal
MPa	Megapaskal
g	Gram
sa	Saat
dk	Dakika
s	Saniye
ppm	Milyonda bir
Hf	Hafniyum
C	Karbon
Si	Silisyum
S	Kükürt
P	Fosfor
Mn	Mangan
Cr	Krom
Cu	Bakır
Ni	Nikel
Mo	Molibden
Zr	Zirkonyum
Y	İtriyum
Y_2O_3	İtriyum oksit
Cr_2O_3	Kromyum oksit
H_2O	Dihidrojen monoksit
O_2	Oksijen gazı
α	Ferrit
γ	Östenit
σ_a	Akma mukavemeti
σ_i	Kristalin dislokasyon hareketine gösterdiği direnci
k_d	Mukavemet sabiti

Kısaltmalar	Açıklama
AISI	Amerikan Demir Ve Çelik Enstitüsü
XRD	X-ışınımı kırınım tekniği
SEM	Taramalı elektron mikroskobu
SAD	Seçilmiş alan kırınım deseni
TEM	Geçirimli elektron mikroskobu
HMK	Hacim merkezli kübik
YMK	Yüzey merkezli kübik
MA	Mekanik alaşımlama
HV	Vickers sertliği
YEMÖ	Yüksek enerjili mekanik öğütme
APD	Aşırı plastik deformasyon
M _s	Martenzit fazına geçiş başlangıç sıcaklığı
MD	Martenzitik deformasyon sıcaklığı
BF	TEM aydınlık alan görüntüsü
DF	TEM karanlık alan görüntüsü

ŞEKİL LİSTESİ

Şekil 2. 1. Bazı paslanmaz çelik türlerinin mikroyapıları	3
Şekil 2. 2. Schaffler Diyagramı ve alaşım kompozisyonuna bağlı olarak paslanmaz çeliklerde elde edilebilecek fazlar	7
Şekil 3. 1. Mekanik alaşımlama sırasında toz ve topların çarpışması	11
Şekil 3. 2. Saf Fe, Fe-1Zr, Fe-10Cr-2Zr ve Fe-8Ni-1Zr (%at) alaşımlarının optik ve FIB mikroskop resimleri. Mikroyapılar belirtilen sıcaklıklarda 1 saat ısıtılma işlemi uygulandıktan sonra elde edilmiştir. Saf demirde düşük sıcaklıklar da bile tane büyümesi meydana gelmiş ve tane boyutu 500 °C üzerinde mikron seviyelere çıkmıştır. Saf demire ilave edilen %1 Zr ile demirdeki termal kararlılık artırılmıştır. Fe-Cr alaşımları ile Fe-Ni alaşımları karşılaştırıldığında Zr ilavesi Fe-Cr alaşımları için termodinamik kararlılık noktasında daha etkili olduğu tespit edilmiştir [1,26,27,80]. ..	14
Şekil 3. 3. a) 1000 °C deki tavlama sonrası AISI 316L alaşımının mikroyapısı, b) 1100 °C deki tavlama sonrası AISI 316L alaşımının mikroyapısı, c) 1000 °C deki tavlama sonrası AISI 316L + 1,5 Y alaşımının mikroyapısı, d) 1100 °C deki tavlama sonrası AISI 316L + 1,5 Y alaşımının mikroyapısı	15
Şekil 4. 1. (a) Mbraun Labstar marka glove box ve (b) Ohaus Adventurer AX224 hassas terazi.....	18
Şekil 4. 2. (a) SPEX 8001 marka sertleştirilmiş çelik öğütme haznesi, (b) SPEX 8000D marka yüksek enerjili bilyalı değirmen ve (c) YEMÖ sonrası toz boyutları.....	19
Şekil 4. 3. (a) Protherm Furnaces marka PZF serisi atmosfer kontrollü tüp fırın ve (b) Tavlama ısıtma işlemleri sıcaklık ve zaman grafiği	19
Şekil 4. 4. (a) Bakalite alınarak zımparalanan numune ve (b) Tronic Ecolpol 200 Polisher çift diskli zımparalama ve parlatma cihazı	20
Şekil 5. 1. YEMÖ öncesi ve sonrası AISI 304L paslanmaz çelik tozlarının ve Hf ilaveli paslanmaz çelik tozlarının XRD sonuçları.....	24
Şekil 5. 2. YEMÖ ve tavlama sonrası (A) AISI 304L, (B) AISI 304L + 1Hf ve (C) AISI 304L + 4Hf paslanmaz çeliklerine ait XRD sonuçları.....	26
Şekil 5. 3. Paslanmaz çeliklerin tavlama sıcaklığı ve Hf miktarına bağlı olarak mikroyapısal gelişiminin FIB görüntüleri; (A) 900 °C'de tavlama sonrası AISI 304L, (B) 900 °C'de tavlama sonrası AISI 304L + 1Hf, (C) 900 °C 'de tavlama sonrası AISI 304L + 4Hf ve (D) 1100 °C'de tavlama sonrası AISI 304L + 4Hf paslanmaz çelik alaşımları.....	28
Şekil 5. 4. 1100 °C'de tavlama sonrası AISI 304L + 4Hf alaşımının TEM mikroyapı görüntüleri; (A) aydınlık alan ve (B-C) karanlık alan görüntüleri, (D) seçili alan kırınım deseni. Birkaç karanlık alan görüntüsü üzerinde istatistiksel analizin sonuçları ortalama 228 nm tane boyutunu vermektedir.	29
Şekil 5. 5. 1100 °C'de 1 saat tavlama sonrası mikroyapıda ikinci fazları gösteren AISI 304L + 1Hf alaşımının yüksek çözünürlüklü TEM görüntüleri, (A) ikinci fazların dağılımı ve (B) ikinci fazın tane sınırı ile etkileşimi	29
Şekil 5. 6. Bileşim ve tavlama sıcaklığının bir fonksiyonu olarak paslanmaz çeliklerin sertliğinin değişimi. YEMÖ öncesi AISI 304L tozlarının sertliği 204 HV olarak ölçülmüştür.	31

ÇİZELGE LİSTESİ

Çizelge 2. 1. Östenitik paslanmaz çeliklerin kimyasal bileşimleri (ağırlıkça %)	5
Çizelge 4. 1. Deneysel çalışmaların şematik gösterimi	17

1. GİRİŞ

Yüksek enerjili mekanik öğütme (YEMÖ) ve / veya mekanik alaşımlama (MA) gibi aşırı plastik deformasyon (APD) yöntemleri, çeliklerin tane boyutunu nanometre mertebesine küçültmek ve iri taneli muadillerine kıyasla mukavemetlerini artırmak için yaygın olarak kullanılmaktadır [1–4]. Ayrıca, APD yöntemlerinin bazı östenitik paslanmaz çeliklerde martenzitik dönüşümü tetiklediği bilinmektedir [5–8]. Nanokristal yapıdan kaynaklanan yüksek tane sınırı alanı ve APD sırasında tetiklenen martenzit fazı yüksek sıcaklıklarda kararsızdır ve sıcaklığa bağlı olarak mikroyapıda meydana gelecek değişimler bu malzemelerin kullanım alanlarını sınırlandırmaktadır [9–18]. Bu nedenle, gerek proses koşullarını iyileştirmek (yüksek sıcaklık presleme vb.) gerekse bu malzemelerin yüksek sıcaklıklarda uygulama alanlarını genişletmek amacıyla bu tür çeliklerin mikroyapısal kararlılığının incelenmesi hem teknolojik hem de bilimsel olarak oldukça önemlidir.

APD ile östenitik paslanmaz çeliklerde tetiklenen martenzit faz dönüşümü ve bu yapının tavlama sonrası tekrar kararlı östenit fazına dönüşmesi üzerine odaklanan birçok araştırma bulunmaktadır [19–23]. Örneğin, AISI 304L ve 316L paslanmaz çeliklerindeki deformasyona bağlı meydana gelen faz dönüşümü Spencer ve arkadaşları [23] tarafından araştırılmış ve 177 °C'deki deformasyonun martenzitik dönüşüme neden olmadığı, bununla birlikte daha düşük sıcaklıklarda uygulanan deformasyonla birlikte martenzit fazına dönüşümün gerçekleştiği bildirilmiştir. Polat ve arkadaşları [24] mekanik alaşımlama sıcaklığının 71Fe-17Cr-12Ni çeliğinin deformasyona bağlı martenzitik dönüşümü üzerindeki etkisini incelemiş ve oda ve kriyojenik sıcaklıklarda gerçekleştirilen mekanik alaşımlamadan sonra sırasıyla kısmi ve tam martenzitik dönüşümün gerçekleştiğini bildirmiştir. Takaki ve arkadaşları [25] ise Fe-Cr-Ni alaşımında deformasyona bağlı oluşan martenzit fazının tavlama ile birlikte tekrar östenit fazına dönüşümünü araştırmış ve 873 K'de gerçekleştirilen tavlamadan sonra tam östenit fazına dönüşümün gerçekleştiğini rapor etmiştir.

Nanokristal tane boyutuna sahip çeliklerin tane boyutu kararlılığı son on yılda önemli bir araştırma konusu haline gelmiş ve bu konuda da alaşımlama yönteminin kullanıldığı başarılı sonuçlar yayımlanmıştır. Örneğin, Darling ve arkadaşları [26] tarafından yapılan çalışmalarda Zr ilavesinin nanokristal yapıya saf Fe için önemli bir

kararlaştırıcı olduğu tespit edilmiştir. Daha sonra, Zr ilavelerinin nanokristal yapılı Fe-Cr ve Fe-Ni alaşımlarının tane boyutu kararlılığına etkisi araştırılmıştır [27,28]. Gerçekleştirilen Zr ilavesiyle birlikte Fe-Ni alaşımlarının nanokristal mikroyapısının yaklaşık olarak 700 °C ve Fe-Cr alaşımlarında ise nanokristal yapının yaklaşık olarak 900 °C sıcaklıklara kadar korunduğu bildirilmiştir. Kotan ve arkadaşları [29,30] nanokristal Fe-18Cr-8Ni paslanmaz çeliklerin Zr ve Y ilavesiyle birlikte tane büyümesi ve termal kararlılıklarını araştırmış ve yüksek sıcaklıklarda tane büyümesinde önemli bir gecikme olduğunu tespit etmiştir. Nanokristal yapılı çeliklerde termal kararlılığı arttırmak için Hf ilavesi de araştırılmıştır [31,32]. Örneğin, Xu ve arkadaşları [32] Hf ilavesi ile birlikte Fe-Cr alaşımının tane boyutunun 900 °C tavlama sıcaklığından sonra bile nanometre mertebesinde kaldığını göstermiştir

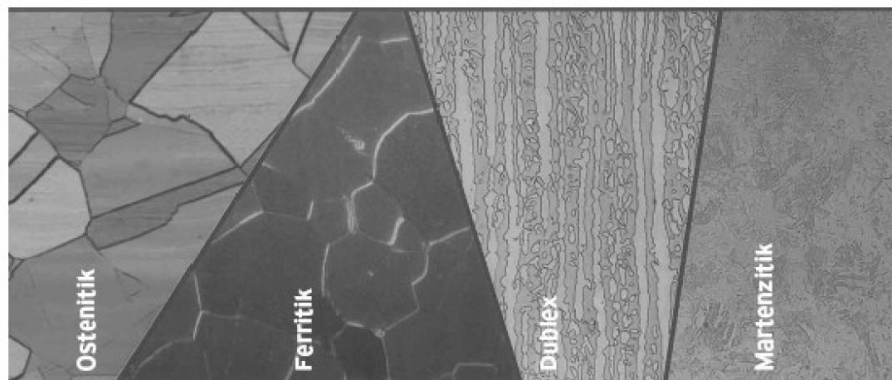
Yukarıda belirtildiği gibi, paslanmaz çelikler dâhil olmak üzere Fe esaslı alaşımların termal kararlılığının artırılmasında alaşımlama yönteminin başarılı bir şekilde kullanıldığı görülmektedir. Bununla birlikte, bazı Fe esaslı çeliklerde termal kararlılığı arttırıcı etkisi bilinen Hf ilavesi ile nanokristal 304L paslanmaz çeliklerinin mikroyapısal kararlılığın artırılma çalışmaları literatürde bulunmamaktadır. Fe-Cr alaşımlarının termal kararlılığının Hf ilavesi ile önemli derecede arttırılabildiği bilindiğinden, nanokristal AISI 304L paslanmaz çeliklerdeki termal kararlaştırıcı olarak etkisi araştırılmaya değerdir. Bu nedenle, bu çalışmanın temel amacı, tavlama sıcaklıklarının bir fonksiyonu olarak Hf ilaveli AISI 304L paslanmaz çeliğin tane boyutu kararlılığı ve sertliğini incelemektir. Ayrıca üretilen alaşımların mekanik özellikleri, sertlik ile tane boyutu arasındaki ilişki kullanılarak yorumlanmıştır.

2. PASLANMAZ ÇELİKLER

2.1. Paslanmaz Çeliklere Bakış

Paslanmaz çelikler yüksek alaşımlı çelik türleridir. Muhtelif ortamlarda gösterdikleri yüksek korozyon dirençleri ile malzeme grupları içerisinde öne çıkmaktadır. Bu özelliği sağlamaya yardımcı olan alaşım elementi ise kromdur. Krom metali çelik yüzeylerinde pasif ve yenilenebilir özellikte krom oksit (Cr_2O_3) tabakası oluşturmaktadır. Paslanmaz çeliklerde en az %11 olması gereken krom oranının yanı sıra manganez, bakır, azot ve korozyon direncinin artırılmasında yardımcı nikel ve molibden gibi alaşım elementleri de kullanılmaktadır [33,34]. Alaşım ilaveleri ile paslanmaz çeliklerin mekanik ve fiziksel özellikleri ile korozyon dayanımları değişiklik göstermektedir. Paslanmaz çelikler, kayda değer korozyon direnci, geri dönüştürülebilirliği ve yeniden kullanılabilirliği nedeniyle mimari, gıda, medikal, sivil, enerji, otomotiv, havacılık ve savunma endüstrilerinde yaygın olarak kullanılmaktadır. Geniş uygulama çeşitliliği, paslanmaz çelikleri nem, kimyasal korozyon, değişken düşük ve yüksek sıcaklıkların etkileri gibi önemli ölçüde farklı ortamlara maruz bırakmaktadır [35].

Paslanmaz çelikler içeriklerinde bulunan baskın fazlara göre östenitik, ferritik, martenzitik, çökelme sertleştirilmesi uygulanabilen paslanmaz çelikler ve ferritik-östenitik (dubleks) olmak üzere beş gruba ayrılmaktadır [35]. Bazı paslanmaz çelik türlerinin mikroyapıları Şekil 2.1.'de verilmiştir.



Şekil 2. 1. Bazı paslanmaz çelik türlerinin mikroyapıları [36]

2.2. Östenitik Paslanmaz Çelikler

Paslanmaz çeliklerde nikel oranının artmasıyla östenit bölgesi genişleyerek oda sıcaklığında YMK (yüzey merkezli kübik) yapılı östenitik paslanmaz çelikler meydana gelmektedir. Bu çelikler, oda sıcaklığı ve yüksek sıcaklıklarda östenitik içyapıları korudukları için ısıl işlem ile sertleştirilebilmeleri mümkün değildir. Düşük sıcaklıklardaki toklukları, şekillendirilebilme kabiliyetleri ve süneklilikleri iyidir. Östenitik paslanmaz çeliklerin mukavemetleri yalnızca soğuk şekillendirme (deformasyon sertleşmesi) ile artmaktadır. Soğuk şekillendirme ile çekme dayanım değerleri 1200 MPa değerine kadar çıkartılabilmektedir [35,37]. AISI 300 östenitik serisi paslanmaz çelikleri nikel, mangan ve krom içermenin yanı sıra çeşitli ortamlarda mükemmel korozyon direncine sahiptir. Östenitik paslanmaz çeliklerin özellikleri, nispeten düşük akma dayanımı, yüksek süneklilik ve mükemmel darbe tokluğu ile genellikle anti manyetik tanımlanmaktadır [38]. Östenitik paslanmaz çelikler düşük karbonlu çeliklerden daha iyi termal iletkenlik katsayısına, daha düşük termal iletkenlik katsayısına ergime noktasına sahip olmaktadır. Tane boyutu küçültülmesi ile dayanımlarının artırılmasıyla östenitik paslanmaz çeliklerin kullanım alanları genişletilebilmektedir [39]. Bu çelikler asitlere dayanıklı olması özelliği ile daha çok gıda ve kimya endüstrisi ile tıbbi cihaz üretiminde kullanılmaktadır [40].

Üstün mekanik özellikleri, sünekliliği ve korozyon dayanımı ile en yaygın olarak kullanılan AISI 304 kalite östenitik çeliklerdir. AISI 316 ve AISI 317 kaliteleri ise molibden (Mo) katılarak üretilmektedir. Molibden (Mo) korozif ortamlarda AISI 316 çeliğinin AISI 304 çeliğinden daha iyi dayanmasını sağlamakla birlikte, yüzey ve içyapısında çatlak ve çukur oluşumlarına karşı başarılıdır. İnce kesitlerde kaynak sonrası tavlama gerektirmemekte olmamakla birlikte AISI 316L, AISI 316'nın düşük karbonludur [41]. Çok düşük karbonlu AISI 304L kalite çeliği ise AISI 304 kalite çeliğinden kaynak sırasında ısı tesiri altındaki bölgede meydana gelen ve taneler arası korozyona sebep olan karbür çökmesini önlemek amacıyla geliştirilmiştir. AISI 309 ve 310 kaliteleri gibi yüksek kromlu alaşımlar yüksek alaşımlarda ve oksitleyici ortamlarda kullanılmaktadır [40].

Çelik kalitelerinde yer alan "L" ifadesi çeliklerin daha düşük karbon miktarı içerdiğini ifade etmektedir. İçerdikleri karbon miktarı nedeniyle kaynaklanabilme

yeteneklerinin daha iyi olduğu anlamını taşımakta ve soğuk halde bile yüksek oranda şekillendirilebilmektedirler. Ancak bu malzemelerin ısı iletimi düşük fakat ısıl genleşmeleri yüksek olduğu için malzemenin eğilmesi ve çarpılmasını önlemek için kaynak sırasındaki ısının düşük olması gerekmektedir [42]. Östenitik paslanmaz çelikler yüksek sürünme direncine ve işlenebilirliğe sahiptir. Bu tür paslanmaz çelikler, ferritlere göre daha yüksek seviyelerde arayer atomları tolere edebilmekle birlikte, "L" serisi, stabilizatör kullanılmadan da kaynaklanabilmektedir. Yaygın olarak kullanılan östenit paslanmaz çelikler ve kompozisyonları Çizelge 2.1' de verilmektedir.

Çizelge 2. 1. Östenitik paslanmaz çeliklerin kimyasal bileşimleri (ağırlıkça %) [43]

KALİTE (AISI)	%C	%Cr	%Ni	%Mn	%Mo	%Si	%S	%P	Diğer
201	0,15	16,0-18,0	3,50-5,50	5,5-7,5	-	1,0	0,03	0,06	0,25 N
202	0,15	17,0-19,0	4,0-6,0	7,5-10,0	1,0	1,0	0,03	0,06	0,25 N
204Cu	0,15	15,5-17,5	1,5-3,5	6,5-9,0	-	0,75	0,03	0,06	2,0-4,0 Cu
301	0,15	16,0-18,0	6,0-8,0	2,0	-	-	0,03	0,045	-
304	0,08	18,0-20,0	8,0-12,0	2,0	-	-	0,03	0,045	-
304L	0,03	18,0-20,0	8,0-12,0	2,0	-	-	0,03	0,045	-
310	0,25	24,0-26,0	19,0-22,0	2,0	-	1,5	0,03	0,045	-
316	0,08	16,0-18,0	10,0-14,0	2,0	2,0-3,0	1,0	0,03	0,045	-
316Ti	0,08	16,0-18,0	10,0-14,0	2,0	2,0-3,0	1,0	0,03	0,045	0,50 Ti

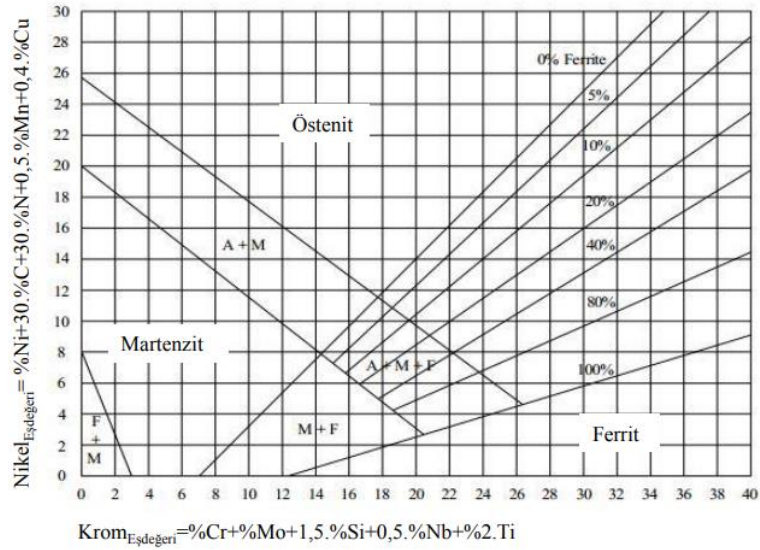
2.2.1. Östenitik paslanmaz çeliklerin dayanımlarının artırılması

Östenitik paslanmaz çelik alaşımlarının sahip oldukları korozyon dirençleri, sünek davranış sergilemeleri ve biyouyumluluk gibi özelliklerinden dolayı başta kimya, nükleer, gıda ve petrokimya gibi pek çok endüstriyel alanda kullanılmaktadırlar [44–46]. Bundan dolayı östenitik paslanmaz çelik alaşımları önemli mühendislik malzemeleri olarak bilinmektedir. Bununla birlikte, genel olarak bakıldığında östenitik paslanmaz çeliklerinin mukavemeti çok yüksek olmadığından ileri mühendislik uygulamaları için sahip oldukları mekanik özelliklerinin ve yüksek sıcaklık uygulamaları için de termal kararlılıklarının artırılması gerekmektedir.

Östenitik paslanmaz çelikler oda sıcaklığı ve yüksek sıcaklıklarda YMK yapılarını korudukları için ısıl işlem ile sertleştirilebilmeleri mümkün değildir [47]. Östenitik paslanmaz çeliklerin mukavemetleri soğuk şekillendirme (deformasyon sertleşmesi) veya tane boyutu küçültülmesi ile artırılarak kullanım alanları genişletilebilmektedir. Soğuk şekillendirme ile çekme dayanım değerleri 1200 MPa değerine kadar çıkartılabilmektedir [37]. Mekanik olarak yüzey modifikasyonu ve yüksek basınç altında burma yöntemleri kullanılarak östenitik paslanmaz çeliklerin tane boyutlarının nano ve ultra-küçük mertebelerine düşürülebileceği yapılan çalışmalar neticesinde tespit edilmiştir [48,49]. Bununla birlikte, bu malzemelere uygulanan deformasyon neticesinde martenzit fazının oluşması ve yüksek sıcaklıklarda bu fazın tekrar östenit fazına dönmesi şeklinde yapılan çevrimsel deformasyon – tersine faz dönüşümü gibi çalışmalar da östenitik paslanmaz çeliklerde tane boyutunu küçültmekte etkili olduğunu göstermektedir [50]. Yüksek enerjili mekanik öğütme/alaşımlama yöntemi de östenitik paslanmaz çeliklerin tane boyutunun küçültülmesi çalışmalarında kullanılmış ve 50 nm 'den daha küçük tane boyutunun elde edildiği rapor edilmiştir [51].

2.2.2. Östenitik paslanmaz çeliklerde deformasyona bağlı faz dönüşümleri

Üstün mukavemet ve süneklik özelliklerine sahip çeşitli metal ve alaşımların üretiminde aşırı plastik deformasyon yöntemlerinin kullanılmasına olan ilgi giderek artmaktadır [52]. Bu bağlamda, östenit - martenzit faz dönüşümünü tetikleyen östenitik paslanmaz çeliklerin aşırı deformasyonu ve daha sonra uygulanan ısıl işlemler ile martenzit – östenit tersine faz dönüşümünün meydana gelmesi üzerine kapsamlı araştırmalar yapılmıştır [18,53–57]. Şekil 2.2.'de alaşım kompozisyonuna bağlı olarak elde edilebilecek fazlar gösterilmektedir.



Şekil 2. 2. Schaffler Diyagramı ve alaşım kompozisyonuna bağlı olarak paslanmaz çeliklerde elde edilebilecek fazlar [58]

Yapılan literatür taramaları, yoğun plastik deformasyon esnasında kristal yapıda meydana gelen faz dönüşümlerinin bazı östenitik paslanmaz çelik alaşımlarında meydana gelen bir durum olduğunu göstermiştir. Östenit fazının deformasyonu sonucunda meydana gelen bu martenzit faz dönüşümünün, istifleme hatası enerjisi, dolayısıyla çeliğin kimyasal kompozisyonuna bağlı olduğu bildirilmiştir [59,60]. Bir başka ifadeyle, istifleme hatası enerjisine bağlı olarak deformasyon esnasında dislokasyon kaymasının zorlaşması martenzitik dönüşüme neden olmaktadır. Bu faz dönüşümünün olabilmesi için deformasyon esnasında malzeme kritik bir gerilme değerinin üzerinde deformasyona uğratılmalı ve deformasyon sıcaklığı, M_d ile verilen sıcaklığın (deformasyon ile martenzit oluşabilecek maksimum sıcaklık) altında olmalıdır [61]. Örneğin; bir östenitik paslanmaz çelik alaşımının hesaplanan M_d sıcaklığı $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ ise, östenit - martenzit faz dönüşümünün meydana gelebilmesi için bu paslanmaz çelik alaşımına $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ altındaki sıcaklıklarda yoğun plastik deformasyon uygulanması gerekmektedir. Bununla birlikte aşağıdaki denklemde ifade edildiği üzere M_d sıcaklığı sabit bir sıcaklık olmayıp alaşım kompozisyonuna göre değişim göstermektedir [62]. Örnek olarak, artan Ni ve Cr miktarları M_d sıcaklıklarını düşürmekte ve bu durumda uygulanan deformasyonun martenzit dönüşümüne neden olabilmesi için deformasyon sıcaklığının da düşürülmesi gerekmektedir.

$$M_{d30/50} (^{\circ}C) = 552 - 462(C + N) - 9,2Si - 8,1Mn - 13,7Cr - 29(Ni + Cu) - 18,5Mo - 68Nb - 1,42(Gs - 8) \quad (2.1)$$

Östenitik paslanmaz çeliklerde aşırı plastik deformasyona bağlı olarak meydana gelen martenzitik dönüşüm üzerine odaklanmış birçok çalışma vardır. Örneğin, Spencer ve arkadaşları AISI 304L ve 316L östenitik paslanmaz çeliklerinin martenzitik dönüşümünü oda sıcaklığında ve sıfırın altındaki sıcaklıkta gerilme testi sırasında araştırmıştır. Yapılan bu çalışma kapsamında 177 °C sıcaklığında uygulanan deformasyon ile mikroyapıda martenzitik dönüşüm gerçekleşmemesine rağmen, daha düşük deformasyon sıcaklıklarında östenit – martenzit faz dönüşümünün oluşmaya başladığı ve deformasyon sıcaklığının -196 °C'ye düşürülmesiyle de dönüşüm kinetiğinin hızlandığı tespit edilmiştir [23]. Mirsa ve arkadaşları arayer atomlarının dökümle üretilen Fe-16Cr-10Ni paslanmaz çelik alaşımının faz dönüşümüne etkisini araştırmıştır. Yapılan çalışmada deformasyona bağlı meydana gelen östenit – martenzit faz dönüşümünün ara yer alaşım elementinin düşük olduğu durumlarda kesme mekanizması ile gerçekleştiği bildirilmiştir [63].

Deformasyon etkisiyle martenzit fazına dönüşen bu yapının yüksek sıcaklıklarda östenit fazına dönüşüp dönüşmediği, dönüşüyorsa bunun hangi sıcaklıklarda gerçekleştiği ve gene soğuma esnasında nasıl bir faz dönüşüm kinetiğinin oluştuğu da cevaplandırılması gereken önemli bir sorudur. Sun ve arkadaşları soğuk haddelenmiş ve bu sayede östenit – martenzit faz dönüşümü oluşmuş paslanmaz çeliklerde, martenzit - östenit tersine faz dönüşüm kinetiğini ısıtma hızına bağlı olarak araştırmışlardır. Yapılan çalışmada ısıtma sırasında uygulanan ısıtma hızının 10 °C/s altında olduğu durumlarda difüzyonlu tersine faz dönüşümünün gerçekleştiği ve artan ısıtma hızıyla beraber martenzit - östenit tersine faz dönüşüm kinetiğinin kontrol edilerek daha iyi pekleşme davranışı elde edilebileceği rapor edilmiştir [54]. Soğuma hızıyla martenzit oluşturma sıcaklığı olarak bilinen Ms sıcaklığı da aşağıdaki denklemde verildiği gibi değişen alaşım kompozisyonu ile birlikte değiştirmektedir [64].

$$M_s(C) = 1305 - 42Cr - 61Ni - 33Mn - 28Si - 1667(C + N) \quad (2.2)$$

2.2.3. Östenitik paslanmaz çeliklerin kullanım alanları

Östenitik paslanmaz çelikler basınçlı kaplar, boru ve boru bağlantıları elemanları, buhar kazanları, nükleer ve güç santralleri gibi yüksek güvenlik gerektiren yerlerde yaygın olarak kullanılmaktadır [65]. AISI 304L kompozisyonuna sahip paslanmaz çelikleri deniz suyu ortamında mükemmel korozyon direnci nedeniyle savunma ve nükleer bilim alanında yaygın olarak kullanılmaktadır. Aynı zamanda, aşınma ve sürtünme özelliklerinin iyileştirilmesi ve taneler arası korozyona karşı daha düşük bir hassasiyete bağlı olarak düşük karbon içeriğine sahiptir. AISI 316L çelikleri ise nükleer bilim alanındaki uygulamalarda kullanılmaktadır. Yüksek sıcaklıklarda üstün mekanik özellikleri ve sıvı sodyum ile iyi uyumu nedeniyle hızlı besleyici reaktörlerde nükleer yakıt kaplı tüpler ve yakıt alt montaj sargıları için bir üretim malzemesi olarak kullanılmaktadır. Ayrıca AISI 316 kalite çeliği endüstri, ulaşım ve mimari gibi çeşitli sektörlerde farklı amaçlar ile de kullanılmaktadır. Diğer çeliklere oranla yüksek korozyon direnci, iyi kaynak kabiliyeti ve hijyenik olması nedeniyle kullanım alanları giderek artmaktadır. Reaktörün sıcaklıkları genellikle çok yüksek olması sebebi ile özellikle nükleer reaktörlerde kullanılacak bu çeliklerin mikroyapısal davranış ve mekanik özelliklerinin yüksek sıcaklıklara uygun olacak şekilde incelenmesini zorunlu hale getirmektedir [41,66].

3. NANOKRİSTAL YAPILI METALİK MALZEMELER

3.1. Giriş

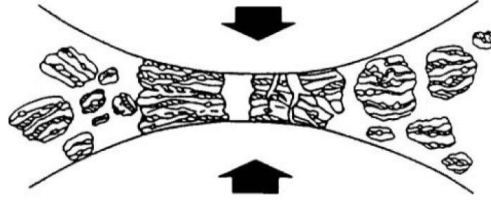
Endüstriyel malzemelerin özelliklerini geliştirmek için malzeme biliminde birçok çalışma yapılmaktadır. Bu çalışmalardan biri ise, tane boyutunu küçülterek bu malzemelerin mekanik özelliklerini arttırmaktır. İnce taneli ve nanokristal metaller ve alaşımları, kaba taneli benzerleri ile karşılaştırıldığında daha yüksek mukavemete sahiptir. Nanokristal tanelerden oluşan bir malzemenin mekanik özellikler üzerindeki etkisi Hall-Petch denklemi ile ifade denklem 3.1'de gösterilmektedir.

$$\sigma_a = \sigma_i + kd^{-1/2} \quad (3.1)$$

Bu denklemde σ_a malzemenin akma mukavemetini, σ_i kristalin dislokasyon hareketine gösterdiği direnci, k malzemeye ait mukavemet sabitini ve d malzemenin ortalama tane boyutunun ifade etmektedir. Denklem, azalan tane büyüklüğü ile malzemenin mukavemetinin daha yüksek olacağını göstermektedir [67].

3.2. YEMÖ İle Nanokristal Yapılı Malzeme Üretimi

Toz partiküllerinin tekrar tekrar kaynaklanması, kırılması ve yeniden şekillendirilmesinden oluşan bilyalı öğütme, nanokristal tane büyüklüğünde toz üretmektedir [68,69]. Bilyalı öğütme sırasında toz partikülleri öğütme ortamında meydana gelen çarpışmalardan aşırı plastik deformasyona maruz kalmaktadır. Parçacıklar içerisinde yüksek gerilmeden dolayı plastik deformasyon meydana gelir ve öğütme sürelerinden sonra ortalama tane boyutunu birkaç nanometreye düşürmektedir. Şekil 3.1.'de mekanik alaşımlama ile alaşım üretiminde meydana gelen toz ve bilya etkileşimi göstermektedir. Proses esnasında bilyalar arasında kalan tozlar deformasyona uğrayarak gevrekleşir ve daha sonraki süreçte kırılarak yeni yüzeyler oluşturur. Devam eden mekanik alaşımlama veya öğütmede ise bu oluşan temiz toz yüzeyleri temas noktalarında birbirine kaynaşır. Bu tür yüzeyler kolayca oksitlendiğinden mekanik öğütme veya alaşımlama işlemleri koruyucu atmosfer ortamında veya vakumda gerçekleştirilmektedir [28].



Şekil 3. 1. Mekanik alaşımlama sırasında toz ve topların çarpışması [70]

Bu proses esnasında meydana gelen mikroyapısal değişimler, işlem sırasında meydana gelen APD ve buna bağlı olarak mikroyapıda oluşan kristal kusurlardan kaynaklanmaktadır. Bilyalı öğütmenin erken aşamalarındaki gerinim seviyesi dislokasyon yoğunluğunun artması nedeniyle artmaktadır. Kritik bir dislokasyon yoğunluğunda, bu dislokasyonlar ayrı ayrı taneleri ayıran küçük açılı tane sınırlarını imha ederek yeniden birleştirmektedir. Bu yolla oluşturulan alt taneler, çapları çoğunlukla 20 ila 30 nm arasında olan nanometre boyut aralığındadır. Öğütmenin ileri aşamaları sırasında, küçük taneler sergileyen numune hacmi tüm numune boyunca uzanmaktadır. Tanelerin komşu tanelere göre yönelimleri, tane sınır kayması nedeniyle tamamen rasgele hale gelmektedir. Öğütmenin APD ve ısı geri kazanım ile tanelerin toparlanması süreçleri, bilyalı öğütme ile elde edilebilecek minimum tane boyutunu belirlemektedir [69].

Metal tozları plastik olarak deforme edildiklerinde, deformasyon işleminde harcanan mekanik enerjinin çoğu ısıya dönüştürülür, geri kalan kısım metallerde depolanarak iç enerji yükselmektedir. Bu nedenle soğuk deformasyona maruz bırakılan metalik tozların sıcaklıkları yükselebilir. Eğer artan bu sıcaklık kritik bir sıcaklığın üzerine çıkarsa, soğuk deformasyon sonrasında toparlanma ve yeniden kristalleşme süreçleri meydana gelebilir ve akabinde tane büyümesine yol açabilir. Bu nedenle, elde edilen minimum nanokristal tane boyutu, deformasyon esnasında kristal kusur oluşturma ve toparlanma – yeniden kristalleşme arasındaki rekabetin bir sonucu olduğundan, işlem sırasında sistemin soğutulması önem kazanmaktadır.

3.3. Nanokristal Yapılı Malzemelerin Termal Kararlılığı

Metal ve alaşımlarında azalan tane boyutunun bu malzemelerin dayanımını arttırdığı bilinmektedir. Bununla birlikte, tane boyutu azaldığında, malzeme yüksek sıcaklıklarda tane büyümesine karşı kararsız hale gelmektedir. Bunun nedeni şu şekilde açıklanabilir; mikroyapıdaki tane sınırları hatalardır ve enerjileri vardır. Malzemedeki tane boyutu azaldığında, tane sınır alanı artar ve bu yapıdaki toplam enerjiyi artırır ve malzemeyi dengesiz hale getirir. Tane sınırlarında çok fazla enerji biriktiğinde, malzeme tane büyümesi yoluyla başlangıç tane boyutuna ve sıcaklığına bağlı olarak toplam tane sınırını ve iç enerjisini azaltma eğilimine gider [71]. Bu tür tane büyümesi sonucunda üretim aşamasında nanokristal yapı oluşumu ile elde edilen yüksek mekanik özellikler kaybolur. Bu nedenle, malzemeyi işlerken ve kullanırken tane boyutunu kontrol etmek önem arz etmektedir.

Nanokristal yapıları malzemelerin termal kararlılığı bilgisi hem teknolojik hem de bilimsel nedenlerden dolayı son derece önemlidir. Tane büyümesini önlemek için stratejiler geliştirilerek bu malzemelerin endüstriyel kullanımını artırmak için bilimsel nedenler anlaşılmalıdır. Termal kararlılığın teknolojik önemi ise nanokristal malzemelerin mekanik özelliklerinin kullanım sırasında sıcaklığın bir fonksiyonu olarak düşmesini önlemek ve toz halinde elde edilen nanokristal tane yapısına sahip bu tozları tane büyümesine neden olmadan birleştirmek. Bilindiği gibi, nanokristal malzemelerinin üretiminde kullanılan yöntemlerin çoğu toz ürünler oluşturur ve bu tozların mekanik özelliklerini kaybetmeden bir ürüne dönüştürülmesi veya birleştirilmesi için yüksek sıcaklık ve basınç gerekmektedir. Proses esnasında veya kullanım esnasında mikroyapıda meydana gelecek tane büyümesi bu malzemelerin mekanik özelliklerinde azalmaya sebep olarak bu prosesleri ve nanokristal yapıları metal ve alaşımların kullanım sıcaklıklarını sınırlandırabilir.

Nanokristal yapıları malzemelerde tane büyümesi için büyük bir itici güç olmasına rağmen termal kararlılığı artırıcı stratejiler geliştirilerek bu malzemelerdeki tane büyümesinin sınırlandırıldığı araştırmalar rapor edilmiştir. Elde edilen bu kararlılık sıcaklığa bağlı olarak taneler büyüme eğilimi gösterdiklerinde tane sınırı hareketini engelleyen kinetik ve/veya tane sınırı enerjisini azaltarak tanelerin büyüme eğilimlerini ortadan kaldıran termodinamik mekanizmalara bağlanmıştır [72]. Örneğin; nanokristal

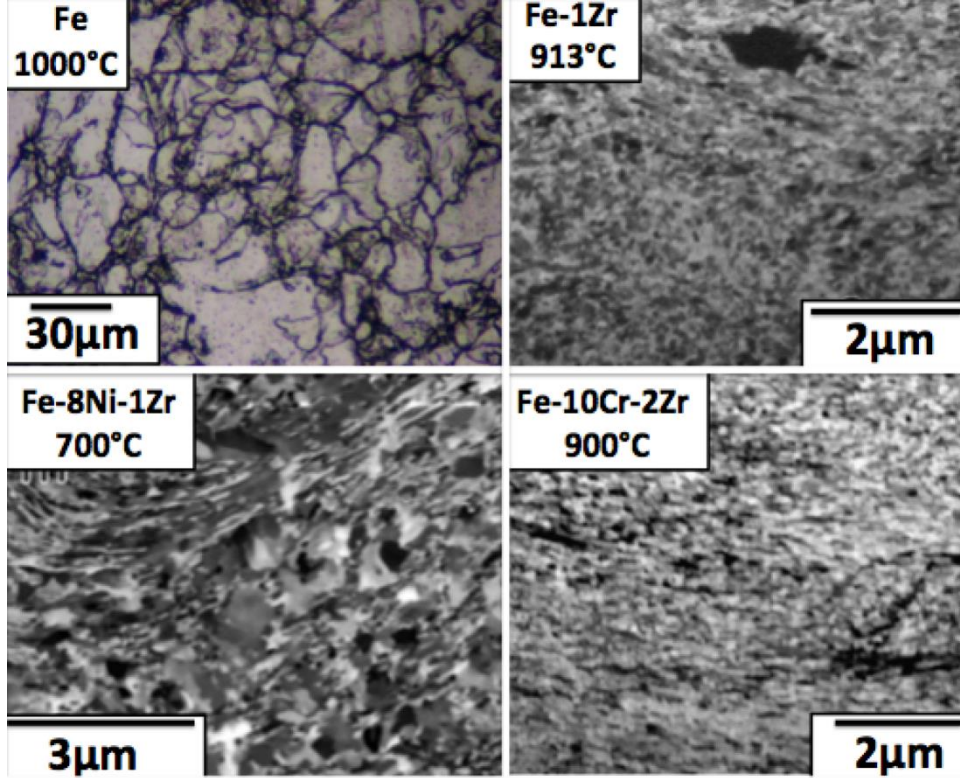
olarak üretilen saf Fe, Fe-Cr ve Fe-Ni alaşımlarının termal kararlılığının, mekanik alaşımlama yöntemi ile eklenen ve yapıda çözünen Zr ve Hf elementi ilaveleri ile önemli derecede iyileştirildiği rapor edilmiştir [27,28,73–75]. Ayrıca, mikroyapıya eklenen oksit fazlarının Fe-Cr ve Fe-Ni alaşımlarında termal kararlılığa etkisi araştırılmış ve özellikle nano boyutta ve homojen olarak mikroyapıya dağıtılan bu oksit fazlarının nanokristal olarak üretilen demir esaslı alaşımlarda termal kararlılığı arttırdığı farklı çalışmalarda tespit edilmiştir [74,76].

3.4. Fe ve Fe Alaşımlarında Termal Kararlılık

Saf demirdeki termal kararlılığın incelendiği araştırmalar, düşük sıcaklıklarda bile saf demirde çok ciddi miktarda tane büyümesinin meydana geldiğini göstermiştir. Başlangıçta 10 nm olan tane boyutunun sıcaklığın 500 °C üzerine çıkmasıyla mikrometre seviyelere ulaştığı ve 1000 °C de tane boyutunun 20 mikrometreye yaklaştığı ve başlangıçta 9 GPa olan sertliğin de 1000 °C de 2 GPa seviyelerine düştüğü rapor edilmiştir [1]. Darling ve arkadaşları Zr ilavesiyle saf demirdeki tane büyümesini sınırlandırmayı hedeflemiştir. Yapılan çalışmalarda atomca %1 Zr ilavesi ile çok yüksek sıcaklıklarda bile termal kararlılığın korunduğu tespit edilmiştir. Şekil 3.2.'de görüleceği üzere 900 °C de 1 saat ısıl işlemde sonra bile tane boyutunun nanometre seviyesinde kaldığı ve saf demirle mukayese edildiğinde %1 Zr ilavesinin önemli oranda termal kararlılığı arttırdığı tespit edilmiştir [73,77].

Zr ilavesinin iki elementli Fe alaşımlarında da (Fe-Cr ve Fe-Ni) termal kararlılığı arttırdığı belirlenmiştir [27,78]. Yapılan çalışmalarda Fe-Cr alaşımlarına ilave edilen Zr ile oluşturulan Fe-Cr-Zr alaşımlarında Şekil 3.2.'de görüleceği üzere termal kararlılık 900 °C kadar yükseltilmiştir. Saf Fe ve Fe-Cr alaşımlarıyla kıyaslandığında Zr ilavesinin Fe-Ni alaşımlarına etkisi farklı olmuştur. Saf demir ve Fe-Cr alaşımlarında sağlanan termal kararlılık çoğunlukla termodinamik etkilerle (Zr ilavesinin tane sınırı enerjisini azaltması) açıklanırken Fe-Ni alaşımlarına ilave edilen %1 Zr ilavesi ancak 700 °C ye kadar termodinamik olarak kararlılığı artırır. Bu sıcaklığın üzerinde çok büyük bir tane büyümesi tespit edilmiştir. Daha sonra Kotan ve arkadaşları tarafından gerçek zamanlı olarak yapılan XRD ve TEM çalışmaları neticesinde 700 °C üzerinde meydana gelen bu hızlı tane büyümesinin nedeni yapıda meydana gelen HMK-YMK faz dönüşümünden kaynaklandığı anlaşılmıştır. Faz dönüşümü nedeniyle 700 °C de

kaybolan termal kararlılığın ilave Zr ile daha yukarılara çıkarılabildiği görülmüştür. Daha fazla Zr ilavesi ile elde edilen bu kararlılık yüksek sıcaklıklarda oluşan Zr temelli ikinci fazların tane sınırlarını tutmasıyla, yani kinetik kararlılıkla sağlanmıştır [28,79].

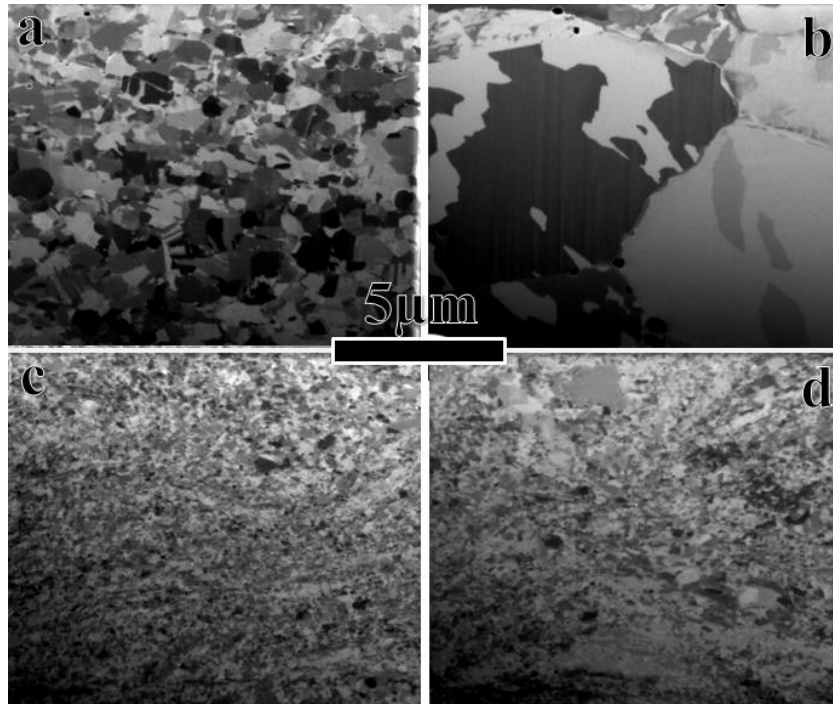


Şekil 3. 2. Saf Fe, Fe-1Zr, Fe-10Cr-2Zr ve Fe-8Ni-1Zr (%at) alaşımlarının optik ve FIB mikroskop resimleri. Mikroyapılar belirtilen sıcaklıklarda 1 saat ısıl işlem uygulandıktan sonra elde edilmiştir. Saf demirde düşük sıcaklıklar da bile tane büyümesi meydana gelmiş ve tane boyutu 500 °C üzerinde mikron seviyelere çıkmıştır. Saf demire ilave edilen %1 Zr ile demirdeki termal kararlılık artırılmıştır. Fe-Cr alaşımları ile Fe-Ni alaşımları karşılaştırıldığında Zr ilavesi Fe-Cr alaşımları için termodinamik kararlılık noktasında daha etkili olduğu tespit edilmiştir [1,26,27,80].

Nanokristal yapılı çeliklerde termal kararlılığı arttırmak için Hf ilavesi de çalışılmıştır [31,32]. Örneğin, Xu ve arkadaşları Hf ilavesi ile birlikte Fe-Cr alaşımının tane boyutunun 900 °C'de tavlama sonrasında bile nano metre mertebesinde kaldığını göstermiştir [32].

3.5. Paslanmaz Çeliklerin Termal Kararlılığı

Kotan ve arkadaşları [81] 304, 316 ve 904 paslanmaz çeliklerini mekanik alaşımlama yöntemi ile üretmiş ve tane boyutundaki azalmaya bağlı olarak sertlikte artış rapor etmiştir. Bununla birlikte nanokristal yapıda üretilen bu paslanmaz çeliklerin tavlama ile mikroyapıda hızlı ve ani tane büyümesinin geldiği rapor edilmiştir [81]. Örneğin, Şekil 3.3.'de verilen FIB resimlerinde a) 1000 °C ve b) 1100 °C'de tavlama sonrası AISI 316L paslanmaz çelik alaşımında meydana gelen tane büyümesi gösterilmektedir. Mekanik öğütmeden sonra tane büyüklüğünün yaklaşık 20 nm olduğu göz önüne alındığında, tavlama sonrası mikroyapıda önemli bir tane büyümesi görülmektedir. Daha sonra, termal kararlılığı arttırmak ve tane büyümesini önlemek için yapıya %1,5 Y ilave edilerek aynı sıcaklıklarda gerçekleştirilen tavlama sonrasında tane boyutunun önemli ölçüde küçüldüğü Şekil 3.3. c ve d resimlerinde görülmektedir [18]. Diğer çalışmalarda ise nanokristal yapıda üretilen 304 paslanmaz çeliğinin yüksek sıcaklıklarda termal olarak kararsız olduğu, bununla birlikte Y ve Y_2O_3 ilaveleriyle tane büyümesinin önemli ölçüde yavaşlatıldığı ancak Zr ilavesinin termal kararlılık üzerinde zayıf bir etkiye sahip olduğu tespit edilmiştir [30,51,82].



Şekil 3. 3. a) 1000 °C deki tavlama sonrası AISI 316L alaşımının mikroyapısı, b) 1100 °C deki tavlama sonrası AISI 316L alaşımının mikroyapısı, c) 1000 °C deki tavlama sonrası AISI 316L + 1,5 Y alaşımının mikroyapısı, d) 1100 °C deki tavlama sonrası AISI 316L + 1,5 Y alaşımının mikroyapısı [18].

4. MATERYAL VE YÖNTEM

4.1. Giriş

Yapılan çalışmada, ticari olarak satın alınan AISI 304L paslanmaz çelik alaşım tozları mekanik öğütme yöntemi ile nano kristal yapıda üretilmiştir. Daha sonra elde edilen bu nanokristal yapının termal kararlılığını arttırmak için farklı oranlarda Hafniyum (Hf) ilavesi yapılmıştır. Elde edilen nanokristal yapıdaki tozlar farklı sıcaklıklarda tavllanmış ve tavlama sıcaklığının malzemenin mikroyapısal gelişimi ve mekanik özelliklerine etkisi araştırılmıştır. Mikroyapısal özellikler X-ışını kırınımı tekniği (XRD), iyon demeti mikroskobu (FIB) ve geçirimli elektron mikroskobu (TEM) yardımıyla incelenmiştir. Tavlama sıcaklığı ve alaşım kompozisyonuna göre malzeme mekanik özelliklerinde meydana gelen değişimler mikrosertlik testiyle araştırılmıştır. Yapılan çalışma kapsamında izlenen deneysel metotlar ve malzeme karakterizasyon adımları Çizelge 4.1. ile verilmiştir.

Çizelge 4. 1. Deneysel çalışmaların şematik gösterimi



4.2. Nanokristal Yapıda Paslanmaz Çelik Üretimi

4.2.1. Tozların Hazırlanması

Yapılan çalışmada ticari olarak Alfa Aesar firmasından temin edilen %ağ. Fe:Cr:Ni; 70:19:11 kompozisyonuna sahip AISI 304L paslanmaz çelik tozları kullanılmıştır. Termal kararlılığı arttırmak için bu tozlara daha sonra ağırlıkça %1, %2 ve %4 oranlarında %99,6 saflıkta temin edilen Hf tozları ilave edilmiştir. Termal kararlılığı arttırmak için ilave edilen Hf elementi yüksek sıcaklıklarda muhtemel ikinci faz oluşumunun önüne geçmek için maksimum % ağ. 4 ile sınırlı tutulacaktır. Uygun alaşım kompozisyonları, O₂ ve H₂O seviyesinin 0,5 ppm'in altında olduğu argon atmosferi oluşturan ve Şekil 4.1. (a)'da verilen Mbraun Labstar marka glove box sistemi içerisinde hazırlanmıştır. Alaşımların oluşturulmasında kullanılacak tozlar glove box

içinde bulunan ve Şekil 4.2. (b)'de verilen Ohaus Adventurer AX224 marka 0,1 mg hassasiyete sahip analitik hassas terazide hassas bir şekilde tartılmıştır.



Şekil 4. 1. (a) Mbraun Labstar marka glove box ve (b) Ohaus Adventurer AX224 hassas terazi

4.2.2. YEMÖ ile alaşım üretimi

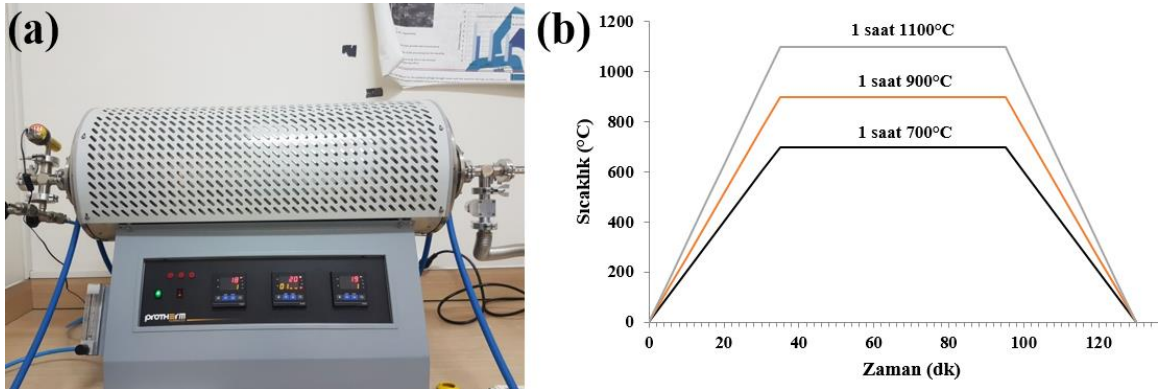
YEMÖ ile üretilecek alaşım tozları ile birlikte uygun sayı ve boyuttaki bilyalar glove box içerisinde Şekil 4.2. (a)'da gösterilen 65 ml hacminde SPEX 8001 marka sertleştirilmiş çelik öğütme haznelerine yerleştirilmiştir. Yapılan literatür çalışmaları da referans alınarak 10:1 bilya/toz oranı kullanılmış ve YEMÖ işlemi Şekil 4.2. (b)'de gösterilen SPEX 8000D marka yüksek enerjili bilyalı değirmenlerde 20 saat boyunca oda sıcaklığında gerçekleştirilmiştir. Cihazın çalışması esnasında meydana gelebilecek ısı artışları, 2 adet fan ile 50 °C altında tutulmaya çalışılmıştır. Öğütme işleminde bilyalar ile tozlar arasında soğuk kaynama problemi öngörülmediğinden toz karışımına bağlayıcı eklenmemiştir. Bununla birlikte mekanik alaşımlama esnasında kısmi oranda meydana gelen soğuk kaynamadan dolayı tozların boyutlarında büyüme meydana gelmiştir. Mekanik öğütme sonrası elde edilen tozlar Şekil 4.2. (c)'de gösterilmiştir.



Şekil 4. 2. (a) SPEX 8001 marka sertleştirilmiş çelik öğütme haznesi, (b) SPEX 8000D marka yüksek enerjili bilyalı değirmen ve (c) YEMÖ sonrası toz boyutları

4.2.3. Tavlama ısıl işlemleri

YEMÖ sonrası elde edilen nanokristal yapılu Hf ilaveli ve ilavesiz paslanmaz çelik alaşımlarının mikroyapısal değişimi ve mekanik özelliklerini sıcaklığa ve Hf miktarına bağlı olarak incelemek için farklı sıcaklıklarda tavlama işlemleri uygulanmıştır. Tavlama ısıl işlemleri, Şekil 4.3. (a)'da gösterilen Protherm marka PZF serisi atmosfer kontrollü tüp fırın içerisinde argon gazı atmosferinde gerçekleştirilmiştir. Fırın içerisinde belirlenen sıcaklıklara 35 dakikada çıkartılarak sırasıyla 700, 900 ve 1100 °C sıcaklıklarda 1 saat olarak uygulanmıştır. Tavlama ısıl işlemi için uygulanan ısıtma ve soğutma hızları Şekil 4.3 (b)'de gösterilmektedir.



Şekil 4. 3. (a) Protherm Furnaces marka PZF serisi atmosfer kontrollü tüp fırın ve (b) Tavlama ısıl işlemleri sıcaklık ve zaman grafiği

4.3. Metalografik Numune Hazırlama

YEMÖ ile nanokristal yapıda paslanmaz çelik üretimi ve alaşımlama sonrasında elde edilen tozlar proses esnasında meydana gelen APD'dan dolayı yüksek kristal yapı hataları içermektedir. Bu durum tozların gözenek içermeyecek şekilde preslenmesinin önüne geçmektedir. Gözenekli yapının sertlik değerleri üzerindeki olası etkisini ortadan kaldırmak için öğütülmüş ve tavllanmış tozlar preslenmemiş, bunun yerine bakalite alınmışlardır. Bakalite alınarak zımparalanan numune örnekleri Şekil 4.4. (a)'da gösterilmiştir. Bakalite alınan numuneler Şekil 4.5. (b)'de verilen Tronic Ecopol 200 Polisher marka cihazda zımparalama ve parlatma işlemleri yapılarak hazırlanmıştır. 600, 800, 1200 numaralı zımpara sarfları ile su altında zımparalama yapılmıştır. Bu işlemi takiben 800 numaralı parlatma keçesi ile numune yüzeyler parlatılmıştır.



Şekil 4. 4. (a) Bakalite alınarak zımparalanan numune ve (b) Tronic Ecopol 200 Polisher çift diskli zımparalama ve parlatma cihazı

4.4. Mikroyapısal Karakterizasyon

4.4.1. X-ışınları kırınımı tekniği (XRD)

XRD analizleri Bruker D8 Advance cihazı ile gerçekleştirilmiştir. XRD analizleri ile YEMÖ ve tavlama sonrasında yapıda herhangi bir faz dönüşümü ya da yeni bir faz oluşumunun varlığı araştırılmıştır. Ayrıca XRD sonuçlarından faydalanarak yapılan hesaplamalar neticesinde hem tane boyutu analizleri hem de faz analizleri gerçekleştirilmiştir. XRD taramaları 40-80 derece arasında ve 2 derece / dakika olarak gerçekleştirilmiştir. XRD sonuçları kullanılarak YEMÖ ve tavlama sonrasında mikroyapıdaki faz analizi (martenzit/östenit faz oranları) tavlama sıcaklığı ve alaşım

kompozisyonunun fonksiyonu olarak hesaplanmıştır. Hesaplamalarda kullanılan denklem aşağıda verilmektedir [7].

$$f_{\alpha'} = \frac{I_{(211)\alpha'}}{I_{(211)\alpha'} + 0.65 (I_{(311)\gamma} + I_{(220)\gamma})} \quad (4.1)$$

4.4.2. İyon demeti mikroskobu (FIB)

Farklı sıcaklıklarda tavlama işlemi uygulanan paslanmaz alaşımlarının sıcaklığa ve Hf miktarına bağlı olarak mikroyapısal gelişimleri JEOL JIB-4601F marka FIB-SEM mikroskobu ile gerçekleştirilmiştir. FIB mikroskobun çözünürlüğü Fe ve Fe alaşımları için 150 nm civarındadır ve taneler arasındaki yönelme farkını kullanarak mikroyapıyı resmetmektedir. Bu mikroskobun avantajı çok büyük alanlar resmedileceği için mikroyapının büyük bir bölümü incelenerek malzeme mikroyapısı hakkında bilgiler alınabilir. Ayrıca, özellikle toz metalürjisi ile hazırlanan numunelerden geçirimli elektron mikroskobu (TEM) için gerekli yeterli incelikte numune hazırlanması zorluklar içermektedir, bazı durumlarda ise gerçekleştirilememektedir. Bu çalışma kapsamında FIB mikroskobu kullanılarak seçilen numunelerden yeterli incelikte TEM numunesi hazırlanmıştır.

4.4.3. Geçirimli elektron mikroskobu (TEM)

Yüksek çözünürlüklü elektron mikroskopları kullanılarak tavlama sonrasında oluşan mikroyapı analizleri detaylı bir şekilde yapılmıştır. Bu şekilde numunelerden alınan aydınlık alan (BF), karanlık alan (DF) ve seçili alan kırınım analizleri (SAD) ile hem numunelerin tane boyutu analizleri yapılmış hem de yüksek çözünürlüklü TEM kullanılarak yapıda var olan veya proses esnasında oluşan ikinci fazlar tespit edilmiştir.

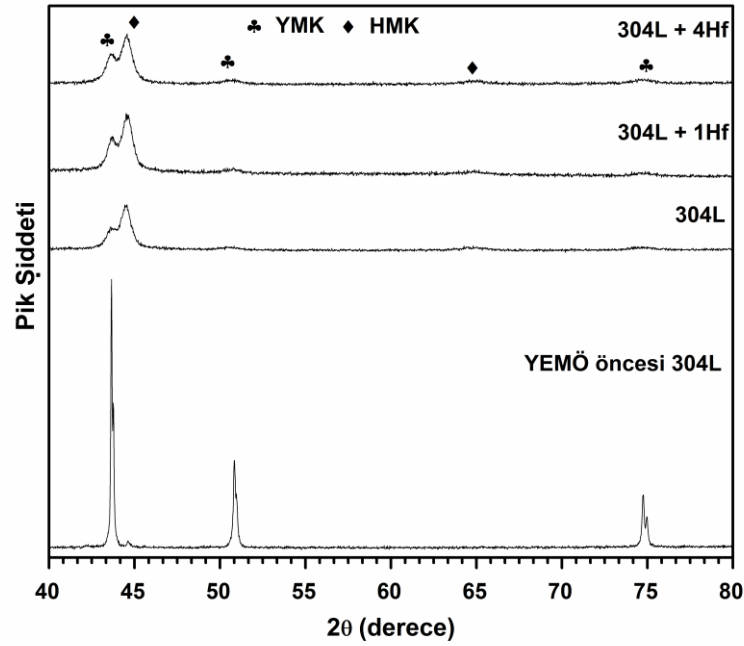
4.5. Mikrosertlik Ölçümler

Tavlama sıcaklığı ve Hf ilavesine bağı olarak üretilen paslanmaz çeliklerin mekanik özelliklerini incelemek için MATSUZAWA MMT-X marka mikrovickers sertlik cihazı kullanılarak mikro sertlik testleri yapılmıştır. Sertlik testleri 50 gf yük ve 10 saniye bekleme süresi şartları altında gerçekleştirilmiştir. Her numune için 8-10 defa sertlik ölçümü alınmış ve standart sapmalar hesaplanmıştır.

5. ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA

5.1. YEMÖ ve Tavlama Sonrası Faz Dönüşümü

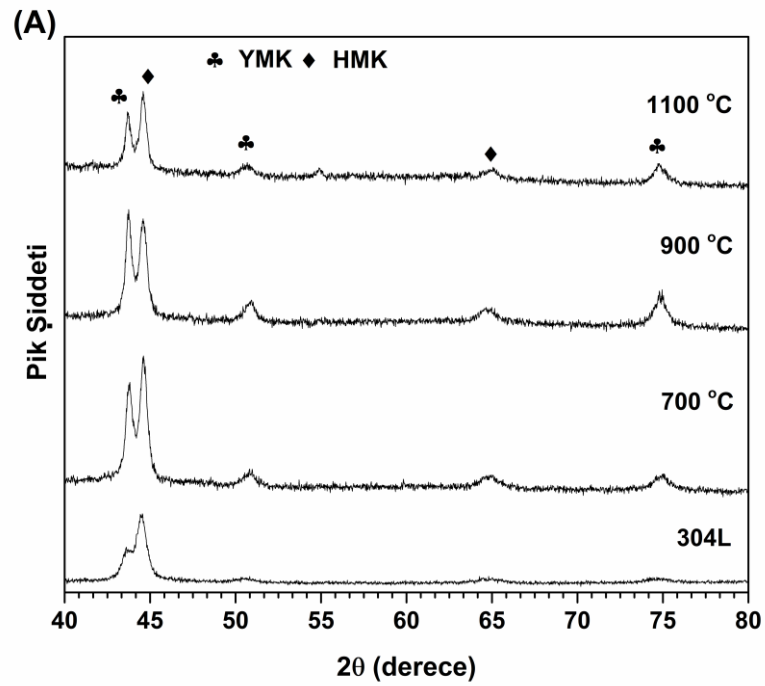
Şekil 5.1.'de verilen XRD taramaları, Hf ilaveli ve ilavesiz AISI 304L tozlarının kristal yapılarını göstermektedir. Elde edilen sonuçlar HEMM öncesinde AISI 304L paslanmaz çeliğinin hem YMK hem de HMK fazlarına sahip olduğunu, bununla birlikte baskın fazın ise %97,2 ile YMK kristal yapıya sahip östenit fazı olduğunu göstermektedir. Ticari olarak temin edilen AISI 304L tozlarının oda sıcaklığında mekanik öğütülmesi sonrası XRD pik şiddetleri ve pik genişliklerinde değişimler olduğu görülmektedir. Bunun sebebi ise YEMÖ esnasında tozların maruz kaldığı APD'dan dolayı tane boyutunun küçülmesi ve tane sınırı alanı ve kristal yapı hatalarınının dolaylı iç gerilmelerin artmasıdır [18]. YEMÖ sonrasında AISI 304L paslanmaz çeliğinin tane boyutu Scherrer denklemi kullanılarak yaklaşık 10 nm olarak hesaplanmıştır. Ayrıca, HMK – YMK fazlarını simgeleyen XRD piklerinin şiddetlerinde değişme söz konusudur ve bu sonuç YEMÖ esnasında meydana gelen APD martenzitik faz dönüşümünü tetiklediğini göstermektedir. Yarı kantitatif yöntemle yapılan hesaplamalar, YEMÖ öncesinde ~%2,8 olarak HMK faz oranının YEMÖ sonrasında ~%70'e yükseldiğini göstermektedir. Ayrıca, Hf ilavesinin YEMÖ sonrasında elde edilen faz oranlarında önemli bir etki görülmemiş ve YEMÖ sonrası Hf ilavesi paslanmaz çeliklerinin martenzit oranı yaklaşık olarak %64 olarak bulunmuştur. Östenitik paslanmaz çeliklerin APD'u esnasında östenit fazından martenzit fazına dönüşümün gerçekleştiği ve bunun sebebinin de istifleme hatalarının olduğu bilinmektedir [48,49]. Kapsamlı olarak yapılan araştırmalar, APD esnasında istifleme hatası enerjisine bağlı olarak dislokasyon hareketinin zorlaşması bazı östenitik paslanmaz çeliklerde martenzit dönüşümü tetiklediğini göstermektedir [83–85].

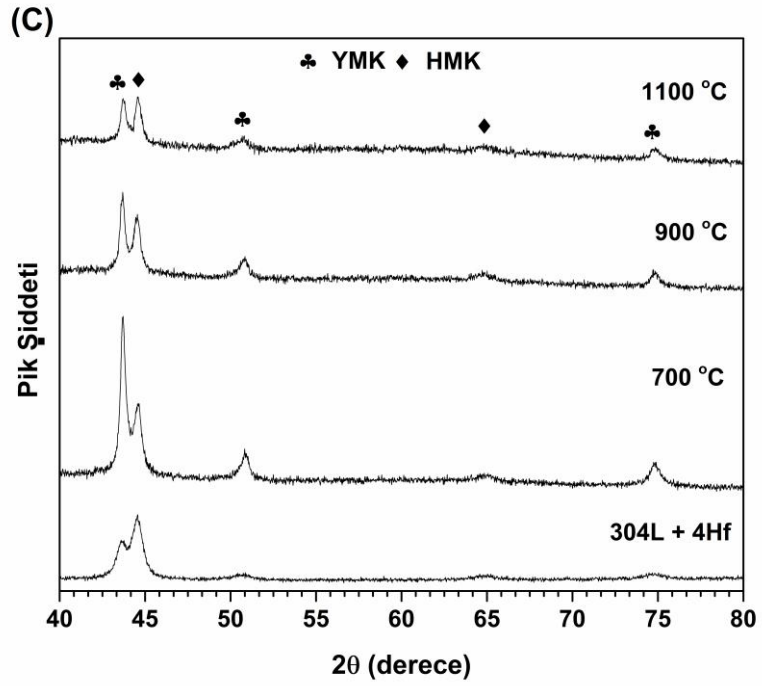
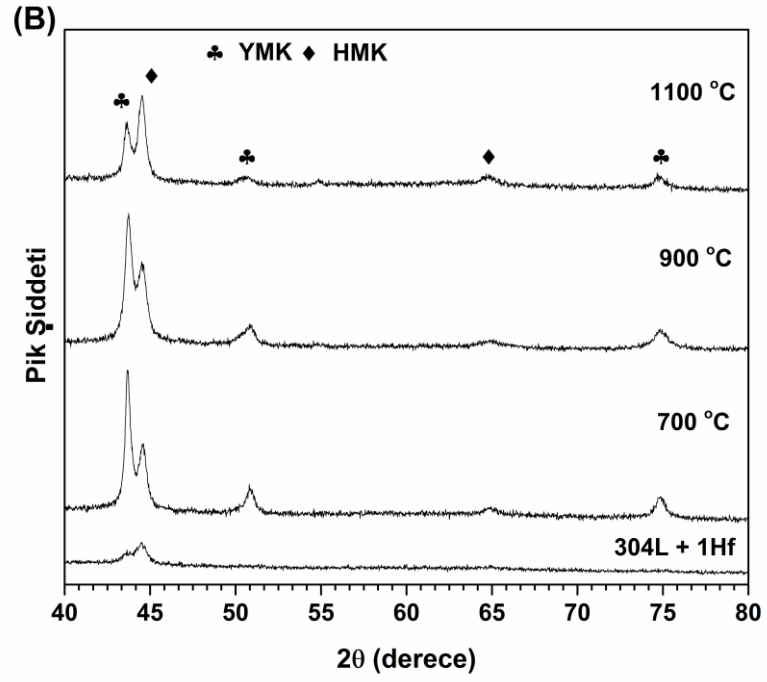


Şekil 5. 1. YEMÖ öncesi ve sonrası AISI 304L paslanmaz çelik tozlarının ve Hf ilaveli paslanmaz çelik tozlarının XRD sonuçları

APD ile oluşan martenzit fazının yüksek sıcaklıklarda kararsız olduğu bilinmektedir ve kontrollü tavlama ile mikroyapıdaki östenit faz oranının artması beklenmektedir. Dolayısıyla YEMÖ sonrası üretilen Hf ilavesi ve ilavesiz tozlar 1100 °C'ye kadar farklı sıcaklıklarda tavlansak sıcaklıkların bir fonksiyonu olarak faz dönüşümlerinin belirlenmesi çalışmaları yapılmıştır. Tavlama sonrası kristal yapı analizleri XRD ile gerçekleştirilmiş ve sonuçlar Şekil 5.2. (A-C)'de verilmiştir. Tavlama öncesi ve tavlama sonrası hesaplanan faz oranları da Çizelge 5.1'de verilmektedir. Beklendiği gibi, 1100 °C'ye kadar farklı sıcaklıklarda gerçekleştirilen tavlama sonrasında alaşım bileşimi ve tavlama sıcaklığına bağlı olarak farklı oranlarda martenzit – östenit faz dönüşümü meydana gelmiştir. Örneğin, AISI 304L paslanmaz çeliğinin YEMÖ sonrasında sahip olduğu %30,5 oranındaki YMK fazı, 700 °C ve 900 °C'de tavlama sonrası sırasıyla %43,4 ve %46,1'e yükselirken 1100 °C'de tavlama sonrası %41,9'a düşmüştür. Benzer faz dönüşümü karakteristiği Hf ilaveli çeliklerde de görülmüştür. Sıcaklığa bağlı olarak YMK faz yüzdesi 900 °C'de tavlama kadar yükselmiş, 1100 °C'de tavlama sonrası azalmış ve oda sıcaklığında iki fazlı bir yapı oluşmuştur. Östenitik paslanmaz çeliklerde APD sonucu oluşan HMK kristal yapıdaki martenzit fazının tavlama sonrasında YMK kristal yapıya sahip östenit fazına

dönüşmesi literatürdeki çalışmalarda da gösterilmiştir [24,51,86]. Örneğin, Enayati ve arkadaşları Fe-Cr-Ni toz karışımlarının mekanik öğütülmesinin Fe-18Cr-8Ni ve Fe-15Cr-15Ni paslanmaz çeliklerde HMK kristal yapıya sahip tek fazlı martenzit fazını oluşturduğunu, Fe-15Cr-25Ni paslanmaz çelik için ise YMK kristal yapıya sahip tek fazlı östenit fazını oluşturduğunu göstermiştir. Bununla birlikte, öğütülmüş Fe-18Cr-8Ni ve Fe-15Cr-15Ni tozlarının 700 °C'de 1 saat tavlandıktan sonra hem HMK hem de YMK fazlarının bir arada var olduğu gene aynı çalışmada rapor edilmiştir [86].





Şekil 5. 2. YEMÖ ve tavlama sonrası (A) AISI 304L, (B) AISI 304L + 1 Hf ve (C) AISI 304L + 4 Hf paslanmaz çeliklerine ait XRD sonuçları

Çizelge 5. 1. XRD çalışmaları kullanılarak hesaplanan YMK faz yüzdeleri

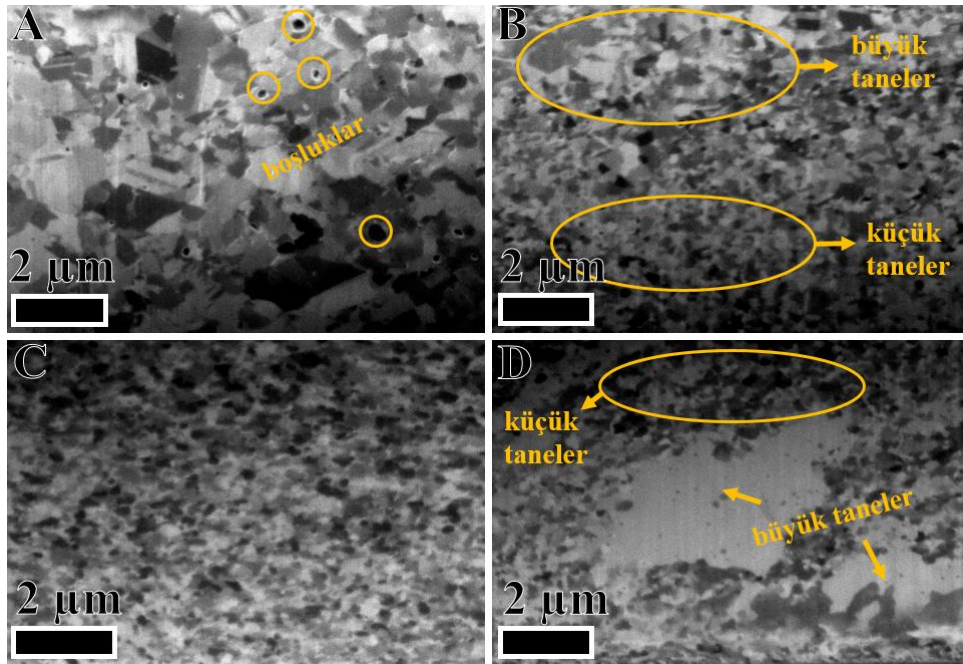
Numune	YEMÖ Sonrası	700 °C	900 °C	1100 °C
AISI 304L	30,5	43,4	46,1	41,9
AISI 304L+1Hf	37,1	52,8	60,6	54,0
AISI 304L+4Hf	36,5	55,5	50,6	46,6

Bu çalışma kapsamında elde edilen sonuçlar Hf ilaveli ve ilavesiz AISI 304L paslanmaz çeliğinin tavlama sonrası benzer faz dönüşümüne sahip olduğunu göstermektedir. Bununla birlikte, Hf katkılı paslanmaz çelikler, Çizelge 5.1. 'de gösterildiği gibi tavlama sonrasında biraz daha yüksek YMK kristal yapısındaki faza sahiptir. Bunun sebebinin ise büyük boyutlu Hf atomlarından kaynaklanan daha yavaş difüzyon olduğu düşünülmektedir.

5.2. Tavlama Sonrası Tane Büyümesi

YEMÖ sonrasında elde edilen paslanmaz çeliklerin tane boyutu, XRD taramaları kullanılarak Scherrer denklemi ile hesaplanmış ve yaklaşık olarak 10 nm olarak bulunmuştur. Şekil 5.3.'de (A ve D) verilen FIB görüntüleri, 900 °C ve 1100 °C'de 60 dakika tavlama tabii tutulan AISI 304L, AISI 304L + 1 Hf ve AISI 304L + 4Hf paslanmaz çeliklerin mikroyapılarını göstermektedir. AISI 304L paslanmaz çeliğinin YEMÖ sonrası elde edilen nanometre seviyesindeki tane boyutunun 900 °C'de tavlama sonrası büyüdüğü ve yaklaşık 960 nm seviyelerine ulaştığı görülmektedir. Tane boyutunda meydana gelen bu artış, yüksek tane sınırı alanına sahip olan ve buna bağlı olarak da yüksek enerjiye sahip olan nanokristal yapıları AISI 304L paslanmaz çeliğinin yüksek sıcaklıklarda termal kararlılığını koruyamadığını göstermektedir [67,87]. Literatürde, başlangıçta nanokristal tane yapısına sahip paslanmaz çeliklerin yüksek sıcaklıklarda aşırı tane büyümesi gösterdiği çok sayıda çalışma vardır. Örneğin, Etienne ve arkadaşları başlangıçta 40 nm tane boyutuna sahip AISI 316 paslanmaz çeliğinin farklı sıcaklıklardaki tane büyümesi eğilimini araştırmış ve 900 °C'de tavlama sonrası başlangıç nanokristal tane yapısının 780 nm'ye yükseldiğini göstermiştir [48]. Nanokristal AISI 316L paslanmaz çeliğinin tane büyüme davranışı, Kotan ve arkadaşları tarafından incelenmiş ve 1000 °C sıcaklığında 3 saat olarak uygulanan tavlama ile birlikte tane boyutunda önemli bir artışın olduğu ve mikro metre seviyelerine ulaştığı rapor edilmiştir [81]. Şekil 5.3. (A)'dan görüleceği üzere 900 °C

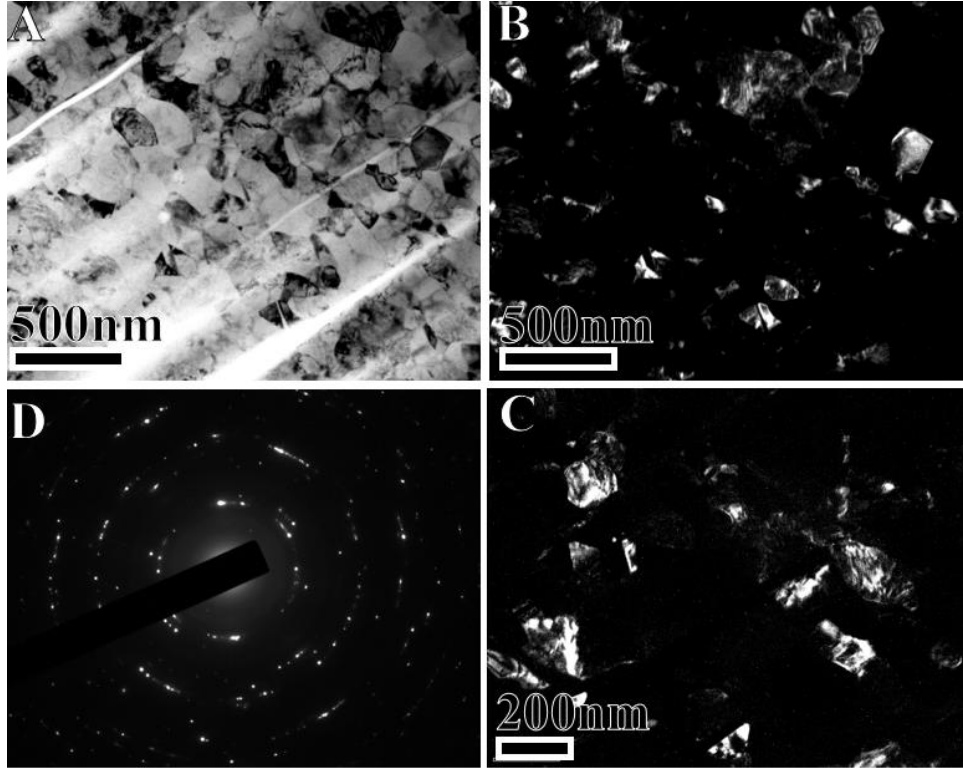
sıcaklığında tavlama sonrası ~ 960 nm olan AISI 304L paslanmaz çeliğinin tane boyutu %1 Hf ilavesiyle 285 nm, %4 Hf ilavesiyle ise 167 nm seviyelerinde korunmuştur. Bununla birlikte, Şekil 5.3. (D)'de görüldüğü gibi, tavlama sıcaklığının 1100 °C'ye yükseltilmesi anormal tane büyümesini tetiklemiş ve buna bağlı olarak boyutu yaklaşık olarak 4,6 µm olan taneler mikroyapıda görülmektedir. Bu nedenle anormal tane büyümesinin araştırılan alaşımlarda meydana gelen mikroyapısal değişimde etkili olduğu anlaşılmaktadır. Tavlama sonrası mikroyapıdaki bazı tanelerin komşu tanelere göre daha fazla büyümesinin sebebi tavlama boyunca ısıtma veya soğutma esnasında meydana gelen faz dönüşümlerine, çözünen atomların veya mikroyapıda oluşan ikinci fazların tane sınırlarında homojen olmayan bir basınç oluşturmasına bağlanmıştır [88–90].



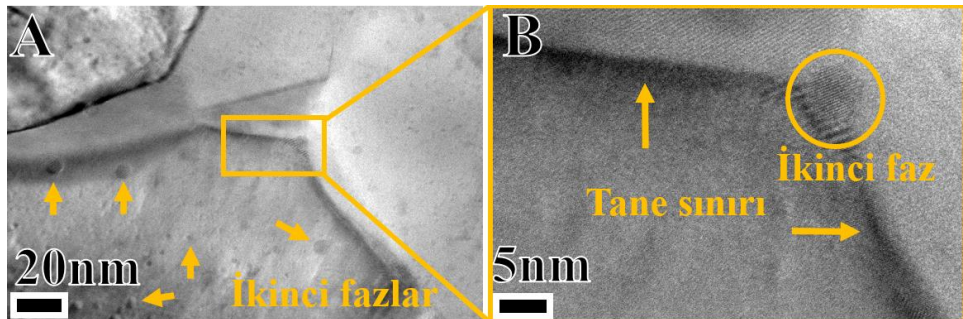
Şekil 5. 3. Paslanmaz çeliklerin tavlama sıcaklığı ve Hf miktarına bağlı olarak mikro-yapısal gelişiminin FIB görüntüleri; (A) 900 °C'de tavlama sonrası AISI 304L, (B) 900 °C'de tavlama sonrası AISI 304L + 1 Hf, (C) 900 °C 'de tavlama sonrası AISI 304L + 4 Hf ve (D) 1100 °C'de tavlama sonrası AISI 304L + 4 Hf paslanmaz çelik alaşımları

1100 °C'de tavlama sonrası AISI 304L + 4Hf paslanmaz çeliğinin mikroyapısını detaylı olarak incelemek için TEM mikroskopuyla incelemeler gerçekleştirilmiştir. Şekil 5.4. (A-C)'de gösterildiği gibi, mikroyapıda ortalama tane boyutu 228 nm olarak hesaplanmıştır ve bu tane boyutu değeri FIB mikroskopuyla elde edilen ve Şekil 5.3.'de verilen değere oldukça yakındır. Şekil 5.4. (A)'da verilen seçili alan kırınım deseni

(SAD) ise, 1100 °C'de tavlama sonrasında mikroyapıda hem yüzey merkezli kübik hem de hacim merkezli kübik fazlarının aynı anda bulunduğunu göstermektedir ve bu sonuç Şekil 5.2.'de verilen XRD sonuçlarıyla uyumaktadır. Şekil 5.5.'de verilen ve yüksek çözünürlüklü TEM çalışmaları sonucunda elde edilen mikroyapı görüntüleri çoğunlukla 10 nm'den daha az olan ikinci fazların mikroyapıda bulunduğunu ve bu ikinci fazların tane içinde ve tane sınırlarında yer aldığını göstermektedir.



Şekil 5. 4. 1100 °C'de tavlama sonrasında AISI 304L + 4Hf alaşımının TEM mikroyapı görüntüleri; (A) aydınlık alan ve (B-C) karanlık alan görüntüleri, (D) seçili alan kırınım deseni. Birkaç karanlık alan görüntüsü üzerinde istatistiksel analizin sonuçları ortalama 228 nm tane boyutunu vermektedir.

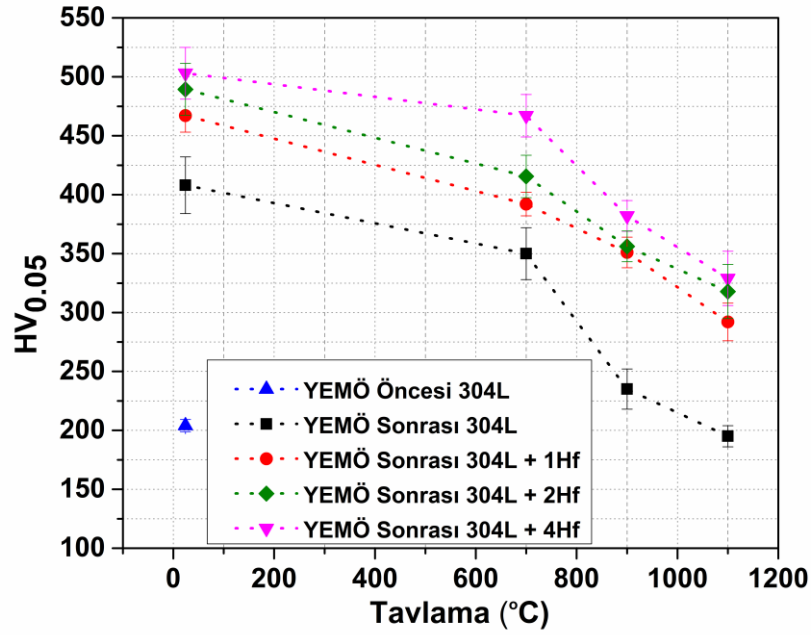


Şekil 5. 5. 1100 ° C'de 1 saat tavlama sonrasında mikroyapıda ikinci fazları gösteren AISI 304L + 4 Hf alaşımının yüksek çözünürlüklü TEM görüntüleri, (A) ikinci fazların dağılımı ve (B) ikinci fazın tane sınırı ile etkileşimi

Mikroyapısal incelemeler sonucunda elde edilen sonuçlar AISI 304L paslanmaz çeliğinin tane boyutu kararlılığının Hf ilavesiyle arttırılabileceğini göstermektedir. Alaşımlandırma stratejisi, yüksek sıcaklıklara meydana gelmesi muhtemel tane büyümesini engellemek veya yavaşlatmak için önceki çalışmalarda yaygın biçimde kullanılmış ve proses esnasında yapıda oluşan 5 nm'den daha küçük olan ikinci fazların termal kararlılığın arttırılmasında etkili olduğu rapor edilmiştir [32,74,91]. Örneğin, Xu ve arkadaşları [32] Hf ilavelerinin mekanik alaşımlama ile üretilen ve 900 °C'de tavlanan Fe-14Cr alaşımının tane büyümesi üzerindeki etkisini araştırmıştır. Yapılan mikroyapısal incelemeler neticesinde Fe-14Cr alaşımında meydana gelen aşırı tane büyümesinin Hf ilavesiyle sınırlandırıldığı ve bunun da proses esnasında mikroyapıda oluşan HfO₂ fazlarından kaynaklandığı rapor edilmiştir [32]. Bu nedenle, Şekil 5.5'de gösterilen ve HfO₂ olması muhtemel bu tür küçük fazların, AISI 304L paslanmaz çeliğinde elde edilen termal kararlılık için kritik öneme sahip olduğu ve Zener mekanizmasıyla tane büyümesini kinetik olarak sınırlandırıldığı sonucuna varılmıştır [72,92–94].

5.3. YEMÖ ve Tavlama Sonrası Sertlik Değerleri

Mikroyapı ve sertlik arasındaki ilişkiden faydalanılarak, çalışma kapsamında araştırılan paslanmaz çeliklerin mekanik özellikleri uygulanan tavlama sıcaklıkları ve Hf içeriklerine bağlı olarak araştırılmıştır. Şekil 5.6'dan görüldüğü üzere, YEMÖ öncesi ~ 200 HV_{0.05} olarak ölçülen AISI 304L paslanmaz çeliğinin sertliği mekanik alaşımlama sonrası ~ 400 HV seviyelerine ulaşmıştır. Sertlikte görülen bu artışın sebebi tane boyutunun nanometre seviyelerine düşmesi, YEMÖ prosesinde oluşan APD ve buna bağlı olarak mikroyapıdaki dislokasyon yoğunluğunun artması ve oluşan martenzit fazına bağlanmıştır. Ayarca, YEMÖ sonrasında AISI 304L paslanmaz çeliğinin sertlik değerlerinin %1 ve %4 Hf ilaveleriyle sırasıyla 470 HV_{0.05} ve 500 HV_{0.05} mertebelerine çıktığı tespit edilmiştir. Hf ilavesiyle sertlikte tespit edilen ilave artışın sebebi ise ana alaşım elementlerine kıyasla daha büyük boyutta olan Hf atomlarının kristal yapıda meydana getirdiği distorsiyona ve katı çözelti sertleşmesine bağlanmıştır [3,27].



Şekil 5. 6. Bileşim ve tavlama sıcaklığının bir fonksiyonu olarak paslanmaz çeliklerin sertliğinin değişimi. YEMÖ öncesi AISI 304L tozlarının sertliği 204 HV olarak ölçülmüştür.

Tavlama sıcaklıklarının bir fonksiyonu olarak sertlikteki değişiklikler, mikroyapısal değişime ve tane büyümesine referans olarak incelenmiştir. Beklendiği gibi, YEMÖ sonrası elde edilen yüksek sertlik artan tavlama sıcaklığıyla birlikte azalma göstermiştir. Örneğin, YEMÖ sonrası ~ 400 HV olarak ölçülen AISI 304L çeliğinin sertliği 700 °C sıcaklığında tavlama sonrası ~ 350 HV seviyelerine düşmüş, artan tavlama sıcaklığıyla beraber sertlikteki azalmanın ise nispeten daha hızlı olduğu görülmektedir. Tavlama sıcaklığının 1100 °C'ye çıkarılmasıyla AISI 304L paslanmaz çeliğinin sertliği, YEMÖ öncesi sertlik değeri olan 200 HV'ye yaklaşmıştır. Tavlama sonrası sertlikte yaşanan bu düşüşün sebebi ise martenzit-östenit faz dönüşümüne ve tane boyutundaki artışa bağlanmıştır. Diğer taraftan artan tavlama sıcaklığıyla beraber sertlikte meydana gelen azalış, baz AISI 304L paslanmaz çeliğiyle kıyaslandığında Hf ilaveli çelikler için kademeli olarak meydana gelmiştir. Bir başka ifadeyle, AISI 304L + 1 Hf çeliğinin HEMM sonrası ölçülen ve ~470 HV olan sertliği, 900 °C ve 1100 °C sıcaklıklardaki tavlama sonrasında sırasıyla 375 HV ve 290 HV olarak ölçülmüştür. Son olarak, tavlama sonrası sertlikte en düşük azalma ağırlıkça %4 Hf ilavesiyle elde edilmiştir. AISI 304L + 4 Hf çeliğinin YEMÖ sonrası 500 HV olarak ölçülen sertliği 900 °C'de tavlama sonrası ~ 385 HV değerine azalış göstermesine rağmen bu sertlik

değeri AISI 304L paslanmaz elięinin YEMÖ sonrası sahip olduğu sertlik değerine yakındır. Hf ilavesiyle AISI 304L paslanmaz çeliğinin yüksek sıcaklıklarda tavllanması sonrası yüksek sertlik değerlerinin korunması, Hf ilavesiyle tane boyutu kararlılığın sağlanarak daha küçük tane boyutunun mikroyapıda korunması ve nano boyutlu ikinci fazların oluşmasına bağlanmıştır.

6. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Bu çalışma kapsamında ağırlıkça % 0, 1, 2 ve 4 oranında Hf içeren nanokristal yapıları AISI 304L paslanmaz çeliği YEMÖ yöntemi ile oda sıcaklığında üretilmiş, daha sonra ise farklı sıcaklıklarda tavlansmıştır. Uygulanan farklı mikroyapısal karakterizasyon ve mekanik testler ile üretilen alaşımlar tane büyümesi, faz dönüşümü ve sertlik bakımından tartışılmıştır.

Çalışma kapsamında elde edilen sonuçlar denge halinde yüzey merkezli kübik (YMK) yapıya sahip olması beklenen AISI 304L paslanmaz çelik alaşımının, oda sıcaklığında gerçekleşen YEMÖ esnasında tozların maruz kaldığı yoğun plastik deformasyon nedeniyle hacim merkezli kübik (HMK) kristal yapıya sahip martenzit fazına dönüştüğünü göstermektedir. Mekanik alaşımlama sonrası elde edilen HMK yapının tavlama işleminden sonra kısmi olarak YMK yapıya dönüştüğü tespit edilmiştir. Bununla birlikte, 1100 °C'de gerçekleşen tavlama işlemlerinden sonra bile denge yapısının (YMK) elde edilememiş ve oda sıcaklığına soğutma sonrası yaklaşık %50 YMK ve %50 HMK kristal yapılarının bir arada bulunduğu mikroyapı elde edilmiştir. Gerçek zamanlı olarak yüksek sıcaklıklarda uygulanan XRD çalışmaları, HMK yapıdan YMK yapıya tam faz dönüşümünün AISI 304L çeliği için 900 °C'de 105 dakika tavlama sonrası gerçekleştiğini, buna karşılık Hf ilavesinin tam dönüşüm için gereken zamanı uzattığını ortaya koymuştur.

Mekanik alaşımlamadan sonra 10 nm olarak hesaplanan AISI 304L paslanmaz çeliğinin tane boyutunun 900 °C'de tavlama sonrası yaklaşık olarak 960 nm olduğu görülmüştür. Yüksek sıcaklıklarda tavlama birlikt tane boyutunda meydana gelen bu artış nanokristal yapıdaki yüksek tane sınırı alanının malzemeyi termal olarak kararsız yapmasından kaynaklanmaktadır. Daha sonra nanokristal yapıları AISI 304L paslanmaz çeliğinin termal kararlılığını arttırmak için ağırlıkça %1, 2 ve 4 oranında Hf ilavesi gene YEMÖ yöntemiyle gerçekleştirilmiştir. Hf ilavesi yapılan AISI 304L paslanmaz çeliğinin tane boyutu ise 900 °C ve 1100 °C sıcaklıklardaki tavlama işlemlerinden sonra sırasıyla yaklaşık olarak 167 nm ve 228 nm olduğu tespit edilmiştir. Tane boyutu kararlılığında elde edilen bu artış düşük sıcaklıklarda alaşımlandırma etkisine, yüksek sıcaklıklarda ise mikroyapıda oluşan ikincil fazlar nedeniyle kinetik etkilere bağlanmıştır.

YEMÖ öncesi AISI 304L paslanmaz çeliklerin ölçülen ve 200 HV civarında olan sertlik değeri, YEMÖ sonrasında tane boyutunda küçülme ve martenzitik dönüşüm neticesinde 400 HV seviyelerine çıkmıştır. Bununla birlikte uygulanan tavlama işlemleri neticesinde sıcaklığa bağlı olarak meydana gelen tane büyümesiyle sertlikte azalma meydana gelmiş ve 1100 ° C’de tavlama işleminden sonra AISI 304L alaşımın sertliği 200 HV civarına düşmüştür. Yapıya eklenen Hf ile sağlanan termal kararlık ve mikroyapıda oluşan ikinci fazlar sertlikteki düşüşü yavaşlarmıştır ve aynı sıcaklıktaki (1100 °C) tavlama sonrası Hf ilaveli paslanmaz çeliğin sertliği 400 HV civarında tespit edilmiştir.

Bu tez kapsamında yapılan çalışmalar kapsamında nanokristal yapılı AISI 304L paslanmaz çelik alaşımlarının geliştirilen termal kararlılığı ve mekanik özellikleri, bu alaşımın hem uygulama hem de üretim/proses aşamaları için oldukça önemlidir. Örneğin, toz metalurjisi ile üretilen nanokristal yapılı AISI 304L paslanmaz çelik alaşımları mekanik özelliklerinde önemli düzeyde bir düşüş olmadan yüksek sıcaklıklarda sinterlenerek daha yüksek yoğunluklu malzemeler üretilebilir. Ayrıca termal olarak kararlı olan bu malzemeler yüksek sıcaklık uygulamalarında kullanılabilir.

7. KAYNAKLAR

- [1] H. Kotan, M. Saber, C.C. Koch, R.O. Scattergood, Effect of annealing on microstructure, grain growth, and hardness of nanocrystalline Fe–Ni alloys prepared by mechanical alloying, *Materials Science and Engineering: A*. 552 (2012) 310–315. doi:10.1016/j.msea.2012.05.045.
- [2] T. Malow, C. Koch, Grain growth in nanocrystalline iron prepared by mechanical attrition, *Acta Materialia*. 45 (1997) 2177–2186. doi:10.1016/S1359-6454(96)00300-X.
- [3] S. Suntharavel Muthaiah, V. M., Koch, C. C., & Mula, Effect of Nb addition on Fe-7Cr-Nb and Fe-15Cr-Nb metastable alloy formation and their thermal stability, *Materials Research Express*. 5 (2018) 5. doi:https://doi.org/10.1088/2053-1591/aac3ab Manuscript.
- [4] T.D. Shen, C.C. Koch, Formation, solid solution hardening and softening of nanocrystalline solid solutions prepared by mechanical attrition, *Acta Mater*. 44 (1996) 753–761.
- [5] G.X. & G.Q.L. D. M. Xu, X. L. Wan, J. X. Yu, Effect of strain rate on microstructures and mechanical properties of Fe–18Cr–8Ni steel, *Materials Science and Technology*. (2019) 195–203.
- [6] G.S. Sun, L.X. Du, J. Hu, R.D.K. Misra, Microstructural evolution and recrystallization behavior of cold rolled austenitic stainless steel with dual phase microstructure during isothermal annealing, *Materials Science and Engineering: A*. 709 (2018) 254–264. doi:10.1016/j.msea.2017.10.054.
- [7] S. Kheiri, H. Mirzadeh, M. Naghizadeh, Tailoring the microstructure and mechanical properties of AISI 316L austenitic stainless steel via cold rolling and reversion annealing, *Materials Science and Engineering A*. 759 (2019) 90–96. https://doi.org/10.1016/j.msea.2019.05.028.
- [8] Y. Li, F. Bu, W. Kan, H. Pan, Deformation-induced martensitic transformation behavior in cold-rolled AISI304 stainless steels, *Materials and Manufacturing Processes*. 28 (2013) 256–259. doi:10.1080/10426914.2012.667897.
- [9] C.A.S. Arvind R. Kalidindi, Stability criteria for nanocrystalline alloys, *Acta Materialia*. 132 (2017) 128–137.
- [10] B.G. Clark, K. Hattar, M.T. Marshall, T. Chookajorn, B.L. Boyce, C.A. Schuh, Thermal stability comparison of nanocrystalline Fe-based binary alloy pairs, *The Minerals, Metals and Materials Society*. 68 (2016) 1625–1633. doi:10.1007/s11837-016-1868-3.
- [11] Y. Xiong, T. He, H. Li, Y. Lu, F. Ren, A.A. Volinsky, Annealing effects on microstructure and mechanical properties of cryorolled Fe-25Cr-20Ni steel, *Materials Science and Engineering: A*. 703 (2017) 68–75. doi:10.1016/j.msea.2017.07.056.
- [12] E. Dryzek, M. Sarnek, M. Wróbel, Reverse transformation of deformation-induced martensite in austenitic stainless steel studied by positron annihilation, *Journal of Materials Science*. 49 (2014) 8449–8458. doi:10.1007/s10853-014-8555-y.
- [13] S.-J. Lee, Y.-M. Park, Y.-K. Lee, Reverse transformation mechanism of martensite to austenite in a metastable austenitic alloy, *Materials Science and Engineering: A*. 515 (2009) 32–37. doi:10.1016/j.msea.2009.02.010.
- [14] C. Suryanarayana, The Structure and Properties of Nanocrystalline Materials : Issues and Concerns, (y.y.) 24–27.

- [15] C.C. Koch, Structural nanocrystalline materials: an overview, *Journal of Materials Science*. 42 (2007) 1403–1414. doi:10.1007/s10853-006-0609-3.
- [16] A. Aletdinov, S. Mironov, G.F. Korznikova, T. Konkova, R.G. Zaripova, M.M. Myshlyaev, S.L. Semiatin, Martensite-to-austenite reversion and recrystallization in cryogenically-rolled type 321 metastable austenitic steel, *Metallurgical and Materials Transactions A*. 50 (2019) 1346–1357. doi:10.1007/s11661-018-5070-9.
- [17] G. Cios, T. Tokarski, A. Żywczak, R. Dziurka, M. Stępień, Ł. Gondek, M. Marciszko, B. Pawłowski, K. Wierczak, P. Bała, The Investigation of Strain-Induced Martensite Reverse Transformation in AISI 304 Austenitic Stainless Steel, *Metallurgical and Materials Transactions A*. 48 (2017) 4999–5008. doi:10.1007/s11661-017-4228-1.
- [18] H. Kotan, K.A. Darling, A study of microstructural evolution of Fe-18Cr-8Ni, Fe-17Cr-12Ni, and Fe-20Cr-25Ni stainless steels after mechanical alloying and annealing, *Materials Characterization*. 138 (2018) 186–194. doi:10.1016/j.matchar.2018.02.001.
- [19] D.M. Xu, G.Q. Li, X.L. Wan, R.L. Xiong, G. Xu, K.M. Wu, M.C. Somani, R.D.K. Misra, Deformation behavior of high yield strength – high ductility ultrafine-grained 316LN austenitic stainless steel, *Materials Science and Engineering: A*. 688 (2017) 407–415. doi:10.1016/j.msea.2017.02.009.
- [20] A.A. Al-Joubori, C. Suryanarayana, Synthesis of austenitic stainless steel powder alloys by mechanical alloying, *Journal of Materials Science*. 52 (2017) 11919–11932. doi:10.1007/s10853-017-0963-3.
- [21] S. R. D. Chaira, Phase transformation and microstructure study of nano-structured austenitic and ferritic stainless steel powders prepared by planetary milling, *Powder Technology*. 259 (2014) 125–136. doi:10.1016/j.powtec.2014.03.061.
- [22] J. Zhang, W. Han, W. Rui, J. Li, Z. Huang, F. Sui, Deformation mechanisms of 316L austenitic stainless steel tubes under equal channel angular pressing, *Journal of Materials Engineering and Performance*. 29 (2020) 1253–1261. doi:10.1007/s11665-020-04683-3.
- [23] K.K. Spencer, M. Véron, Y. Zhang, J.D. Embury, The strain induced martensite transformation in austenitic stainless steels Part 1 - Influence of temperature and strain history, *Materials Science and Technology*. 25 (2009) 7–17. doi:10.1179/174328408X293603.
- [24] G. Polat, H. Kotan, Effect of composition, mechanical alloying temperature and cooling rate on martensitic transformation and its reversion in mechanically alloyed stainless steels, *Metals and Materials International*. (2020). doi:10.1007/s12540-020-00866-8.
- [25] Y.T. S. Takaki, K. Tomimura, S. Tanimoto, Optimal chemical composition of Fe-Cr-Ni alloys for ultra grain refining by reversion of deformation-induced martensite, içinde: *J. Iron Steel Inst. Japan*, 1991: ss. 721–727.
- [26] K.A. Darling, B.K. VanLeeuwen, J.E. Semones, C.C. Koch, R.O. Scattergood, L.J. Kecskes, S.N. Mathaudhu, Stabilized nanocrystalline iron-based alloys: Guiding efforts in alloy selection, *Materials Science and Engineering A*. 528 (2011) 4365–4371. doi:10.1016/j.msea.2011.02.080.
- [27] M. Saber, H. Kotan, C.C. Koch, R.O. Scattergood, Thermal stability of nanocrystalline Fe-Cr alloys with Zr additions, *Materials Science and Engineering A*. 556 (2012) 664–670. doi:10.1016/j.msea.2012.07.045.
- [28] H. Kotan, K.A. Darling, M. Saber, Thermal stability and mechanical properties

- of nanocrystalline Fe – Ni – Zr alloys prepared by mechanical alloying, (2013) 8402–8411. doi:10.1007/s10853-013-7652-7.
- [29] H. Kotan, Thermal stability , phase transformation and hardness of mechanically alloyed nanocrystalline Fe-18Cr-8Ni stainless steel with Zr and Y 2 O 3 additions, *Journal of Alloys and Compounds*. 749 (2018) 948–954. doi:10.1016/j.jallcom.2018.03.324.
- [30] H. Kotan, K.A. Darling, Phase transformation and grain growth behavior of a nanocrystalline 18/8 stainless steel, *Materials Science and Engineering A*. 686 (2017) 168–175. doi:10.1016/j.msea.2017.01.031.
- [31] P. Shahbeigi, M. Saber, C. Koch, R. Scattergood, Effect of oxygen content on thermal stability of grain size for nanocrystalline Fe10Cr and Fe14Cr4Hf alloy powders, *Journal of Alloys and Compounds*. 720 (2017) 510–520. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.05.261>.
- [32] W. Xu, L. Li, M. Saber, C.C. Koch, Y. Zhu, R.O. Scattergood, Microstructures and Stabilization Mechanisms of Nanocrystalline Iron-Chromium Alloys with Hafnium Addition, *Metallurgical and Materials Transactions A*. 46 (2015) 4394–4404. doi:10.1007/s11661-015-2985-2.
- [33] O. Palabıyık, Soğuk Deformasyonun AISI 304 Ve AISI 204cu Kalite Paslanmaz Çeliklerin Mikro Yapılarına, Mekanik Özelliklerine Ve Korozyon Davranışlarına Etkisi , Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Metalürji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı, İstanbul, 2013.
- [34] W.D. Callister Jr, Materials Science and Engineering - An Introduction (5th ed.), *Anti-Corrosion Methods and Materials*. 47 (2000) acmm.2000.12847aae.001. doi:10.1108/acmm.2000.12847aae.001.
- [35] T. Osmanoğlu, AISI 304 Ve 430 Kalite Paslanmaz Çeliklerin Mikroyapılarına, Mekanik Özelliklerine Ve Korozyon Davranışlarına Soğuk Deformasyonun Etkileri, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Metalürji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı, İstanbul, 2012.
- [36] T.M.A. Aran, A., Paslanmaz Çelik Yassı Mamuller, içinde: *Sarıtaş Çelik Sanayi ve Ticaret A.Ş., Acar Matbaacılık A.Ş.*, İstanbul, 2004: s. 165.
- [37] Can A., Tasarımcı Mühendisler İçin Malzeme Bilgisi, *Birsen Yayınevi*, İstanbul, 2010.
- [38] L.A. Schade C., Schaberl J., Stainless steel AISI grades for PM applications, *International Journal of Powder Metallurgy*. 44 (2008) 57–67.
- [39] Woollin P., Welding & Metal Fabrication, *DMG Business Media Ltd*, 1994.
- [40] Savaşkan T., Malzeme Bilimi ve Malzeme Muayenesi, *Papatya Yayıncılık Eğitim*, İstanbul, 2018.
- [41] Ü.A. Fedai Y., 316L östenitik paslanmaz çeliklerin frezelenmesinde işleme parametrelerinin kesme kuvvetleri ve takım aşınması üzerindeki etkileri, içinde: 2015.
- [42] F. ACAR, Kaynaklanmış PaslanmazÇelik Ve Karbon Çeliğinin Mekanik Özelliklerine Taneler Arası Korozyonun Etkisi, Yüksek Lisans Tezi, Karabük Üniversitesi, Lisansüstü Eğitimi Enstitüsü, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı, Karabük, 2020.
- [43] European Patent Application, Austenitic Stainless Steel, European Patent Office Jindal Steel, (t.y.).Technical Data Sheet, Stainless Steel Grade J 204Cu, Delhi, 2006.
- [44] W.F. Smith, Structure And Properties Of Engineering, *McGraw-Hill*, USA, 1993.
- [45] K.H. Lo, C.H. Shek, J.K.L. Lai, Recent developments in stainless steels, *Materials Science and Engineering: R: Reports*. 65 (2009) 39–104.

- doi:10.1016/j.mser.2009.03.001.
- [46] N.R. Baddoo, Stainless steel in construction: A review of research, applications, challenges and opportunities, *Journal of Constructional Steel Research*. 64 (2008) 1199–1206. doi:10.1016/j.jcsr.2008.07.011.
- [47] M. Erdoğan, Mühendislik Alaşımlarının Yapı ve Özellikleri, Cilt 1, *Nobel Yayın Dağıtım*, Ankara, 2000.
- [48] A. Das, S. Sivaprasad, M. Ghosh, P.C. Chakraborti, S. Tarafder, Morphologies and characteristics of deformation induced martensite during tensile deformation of 304 LN stainless steel, *Materials Science and Engineering: A*. 486 (2008) 283–286. doi:10.1016/j.msea.2007.09.005.
- [49] T. Roland, D. Retraint, K. Lu, J. Lu, Enhanced mechanical behavior of a nanocrystallised stainless steel and its thermal stability, *Materials Science and Engineering: A*. 445–446 (2007) 281–288. doi:10.1016/j.msea.2006.09.041.
- [50] D. Leem, Y. Lee, J. Jun, Amount of retained austenite at room temperature after reverse transformation of martensite to austenite in an Fe ± 13 % Cr ± 7 % Ni ± 3 % Si martensitic stainless steel, *Scripta Materialia*. 45 (2001) 767–772.
- [51] H. Kotan, Thermal stability, phase transformation and hardness of mechanically alloyed nanocrystalline Fe-18Cr-8Ni stainless steel with Zr and Y2O3 additions, *Journal of Alloys and Compounds*. 749 (2018) 948–954. doi:10.1016/j.jallcom.2018.03.324.
- [52] R.Z. Valiev, I. V Alexandrov, Nanostructured from severe plastic materials deformation, *NANO*. 12 (1999) 35–40.
- [53] Y. Seok, L. Kazuki, I. Mitsuhiro, Influence of Strain Induced Martensite Formation of Austenitic Stainless Steel on Wear Properties, *Metals and Materials International*. 25 (2019) 705–712. doi:10.1007/s12540-018-00229-4.
- [54] G. Sun, L. Du, J. Hu, B. Zhang, R.D.K. Misra, On the influence of deformation mechanism during cold and warm rolling on annealing behavior of a 304 stainless steel, *Materials Science & Engineering A*. 746 (2019) 341–355. doi:10.1016/j.msea.2019.01.020.
- [55] A.N. Tyumentsev, M.I. Zahozheva, A. V Korznikov, Direct and reverse martensitic transformation and formation of nanostructured states during severe plastic deformation of metastable austenitic stainless steel, *Reviews on Advanced Materials Science*. 31 (2012) 47–53.
- [56] S. Takaki, T. Tsuchiyama, K. Nakashima, H. Hidaka, K. Kawasaki, Y. Futamura, H. Higashi-ku, K.S. Fujisawa-shi, S.A. Takasago-shi, Microstructure Development of Steel during Severe Plastic Deformation, *Metals and Materials International*. 10 (2004) 2–8.
- [57] D.M. Xu, X.L. Wan, J.X. Yu, G. Xu, G.Q. Li, Effect of strain rate on microstructures and mechanical properties of Fe–18Cr–8Ni steel, *Materials Science and Technology*. 35 (2019) 195–203. doi:10.1080/02670836.2018.1548113.
- [58] A.H. Committee, Properties and Selection: Irons, Steels, and High-Performance Alloys, *ASM International*, Ohio, 1990. doi:10.31399/asm.hb.v01.9781627081610.
- [59] R.D.K. Misra, Z. Zhang, P.K.C. Venkatasurya, M.C. Somani, L.P. Karjalainen, Martensite shear phase reversion-induced nanograined/ultrafine-grained Fe–16Cr–10Ni alloy: The effect of interstitial alloying elements and degree of austenite stability on phase reversion, *Materials Science and Engineering: A*. 527 (2010) 7779–7792. doi:10.1016/j.msea.2010.08.051.
- [60] A. Das, S. Sivaprasad, M. Ghosh, P.C. Chakraborti, S. Tarafder, Morphologies

- and characteristics of deformation induced martensite during tensile deformation of 304 LN stainless steel, 486 (2008) 283–286. doi:10.1016/j.msea.2007.09.005.
- [61] F. Forouzan, A. Najafizadeh, A. Kermanpur, A. Hedayati, R. Surkialiabad, Production of nano / submicron grained AISI 304L stainless steel through the martensite reversion process, *Materials Science & Engineering A*. 527 (2010) 7334–7339. doi:10.1016/j.msea.2010.08.002.
- [62] N.O. K. Nohara, Y. Ono, Composition and grain size dependence of strain induced martensitic transformation in metastable austenitic stainless steels., (1977) 772–82.
- [63] R.D.K. Misra, Z. Zhang, P.K.C. Venkatasurya, M.C. Somani, L.P. Karjalainen, Martensite shear phase reversion-induced nanograined / ultrafine-grained Fe – 16Cr – 10Ni alloy: The effect of interstitial alloying elements and degree of austenite stability on phase reversion, *Materials Science & Engineering A*. 527 (2010) 7779–7792. doi:10.1016/j.msea.2010.08.051.
- [64] H. F.C. Eichelman, G.H., The effect of composition on the temperature of spontaneous transformation of austenite to martensite in 18-8 type stainless steel, *Trans. Amer. Soc. Met.* (1953) 77–104.
- [65] N. Saklakoğlu, S. Gençalp İrizalp, Z.E. Gökdemir, S. Polat, AISI 304 ve 316 paslanmaz çeliğinin HCl ve H₂SO₄ çözeltilerindeki gerilim korozyon çatlama davranışı, *Dicle Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Mühendislik Dergisi*. 7 (2016) 139–150. <http://www.dicle.edu.tr/muhendislikdergisi/cilt7sayi1/MD-16-018.pdf>.
- [66] R.K. Desu, H. Nitin Krishnamurthy, A. Balu, A.K. Gupta, S.K. Singh, Mechanical properties of austenitic stainless steel 304L and 316L at elevated temperatures, *Journal of Materials Research and Technology*. 5 (2016) 13–20. doi:10.1016/j.jmrt.2015.04.001.
- [67] J.Weissmüller, Alloy effects in nanostructures, *Nanostructured Materials*. 3 (1993) 261–272. doi:https://doi.org/10.1016/0965-9773(93)90088-S.
- [68] B. Million, J. Růžicková, J. Velišek, J. Vřešťál, Diffusion processes in the Fe–Ni system, *Materials Science and Engineering*. 50 (1981) 43–52. doi:10.1016/0025-5416(81)90084-7.
- [69] C.C. Koch, The synthesis and structure of nanocrystalline materials produced by mechanical attrition: A review, *Nanostructured Materials*. 2 (1993) 109–129.
- [70] A. Vorhauer, R. Pippan, On the homogeneity of deformation by high pressure torsion, *Scripta Materialia*. 51 (2004) 921–925. doi:10.1016/j.scriptamat.2004.04.025.
- [71] M. Saber, H. Kotan, C.C. Koch, R.O. Scattergood, Thermodynamic stabilization of nanocrystalline binary alloys, *Journal of Applied Physics*. 113 (2013) 063515. doi:10.1063/1.4791704.
- [72] C.C. Koch, R.O. Scattergood, M. Saber, H. Kotan, High temperature stabilization of nanocrystalline grain size: Thermodynamic versus kinetic strategies, *Journal of Materials Research*. 28 (2013) 1785–1791. doi:10.1557/jmr.2012.429.
- [73] K.A. Darling, B.K. Vanleeuwen, C.C. Koch, R.O. Scattergood, Thermal stability of nanocrystalline Fe – Zr alloys, *Materials Science & Engineering A*. 527 (2010) 3572–3580. doi:10.1016/j.msea.2010.02.043.
- [74] W.Z. Xu, L.L. Li, M. Saber, C.C. Koch, Y.T. Zhu, R.O. Scattergood, Nano ZrO₂ particles in nanocrystalline Fe-14Cr-1.5Zr alloy powders, *Journal of Nuclear Materials*. 452 (2014) 434–439. doi:10.1016/j.jnucmat.2014.05.067.
- [75] L. Li, M. Saber, W. Xu, Y. Zhu, C.C. Koch, R.O. Scattergood, High-temperature grain size stabilization of nanocrystalline Fe–Cr alloys with Hf additions,

- Materials Science and Engineering: A.* 613 (2014) 289–295. doi:10.1016/j.msea.2014.06.099.
- [76] H. Kotan, K.A. Darling, R.O. Scattergood, C.C. Koch, Influence of Zr and nano-Y₂O₃ additions on thermal stability and improved hardness in mechanically alloyed Fe base ferritic alloys, *Journal of Alloys and Compounds.* 615 (2014) 1013–1018. doi:10.1016/j.jallcom.2014.07.054.
- [77] K.A. Darling, R.N. Chan, P.Z. Wong, J.E. Semones, R.O. Scattergood, C.C. Koch, Grain-size stabilization in nanocrystalline FeZr alloys, 59 (2008) 530–533. doi:10.1016/j.scriptamat.2008.04.045.
- [78] H. Kotan, K.A. Darling, M. Saber, C.C. Koch, R.O. Scattergood, Effect of zirconium on grain growth and mechanical properties of a ball-milled nanocrystalline FeNi alloy, *Journal of Alloys and Compounds.* 551 (2013) 621–629. doi:10.1016/j.jallcom.2012.10.179.
- [79] H. Kotan, K.A. Darling, M. Saber, R.O. Scattergood, C.C. Koch, An in situ experimental study of grain growth in a nanocrystalline Fe₉₁Ni₈Zr₁ alloy, *Journal of Materials Science.* 48 (2013) 2251–2257. doi:10.1007/s10853-012-7002-1.
- [80] H. Kotan, Thermal Stabilization and Mechanical Properties of Nanocrystalline Fe-Ni-Zr Alloys, partial fulfillment of the requirements for the degree of Doctor of Philosophy, Graduate Faculty of North Carolina State University, 2013.
- [81] H. Kotan, Microstructural evolution of 316L stainless steels with yttrium addition after mechanical milling and heat treatment, *Materials Science & Engineering A.* (2015). doi:10.1016/j.msea.2015.09.011.
- [82] H. Kotan, Mekanik alaşımlama ile üretilen nanokristal yapılı östenitik paslanmaz çelik alaşımlarında Y ve nano - Y₂O₃ ilavelerinin tane büyümesi ve sertliğe etkisi, *Gazi Üniversitesi Mühendislik-Mimarlık Fakültesi Dergisi.* 2018 (2018) 1–12. doi:10.17341/gazimmfd.460523.
- [83] Y. Tian, O.I. Gorbatov, A. Borgenstam, A. V. Ruban, P. Hedström, Deformation microstructure and deformation-induced martensite in austenitic Fe-Cr-Ni alloys depending on stacking fault energy, *Metallurgical and Materials Transactions A: Physical Metallurgy and Materials Science.* 48 (2017). doi:10.1007/s11661-016-3839-2.
- [84] J. Manjanna, S. Kobayashi, Y. Kamada, S. Takahashi, H. Kikuchi, Martensitic transformation in SUS 316LN austenitic stainless steel at RT, *Journal of Materials Science.* 43 (2008) 2659–2665. doi:10.1007/s10853-008-2494-4.
- [85] A. Das, P.C. Chakraborti, S. Tarafder, H.K.D.H. Bhadeshia, Analysis of deformation induced martensitic transformation in stainless steels, *Materials Science and Technology.* 27 (2011) 366–370. doi:10.1179/026708310X12668415534008.
- [86] M.H. Enayati, M.R. Bafandeh, Phase transitions in nanostructured Fe – Cr – Ni alloys prepared by mechanical alloying, 454 (2008) 228–232. doi:10.1016/j.jallcom.2007.03.064.
- [87] X.Y. Song, W. Cao, A.J. Hunt, Carbon nanostructures in silica aerogel composites, *Journal of Materials Research.* 10 (1995) 251–254. doi:10.1557/JMR.1995.0251.
- [88] G. Polat, A.B. Batıbay, H. Kotan, Understanding microstructural evolution and hardness of nanostructured Fe_{89.5}Ni₈Zr_{2.5} alloy produced by mechanical alloying and pressureless sintering, *Engineering Science and Technology, an International Journal.* 23 (2020) 1279–1284. doi:10.1016/j.jestch.2020.03.010.
- [89] M. Gómez, A. Quispe, S.F. Medina, Influence of the microalloying elements on

- the temporary inhibition of static recrystallization by strain-induced precipitates, *Steel Research International*. 85 (2014) 1440–1445. doi:10.1002/srin.201300356.
- [90] S.F. Medina, A. Quispe, Improved model for static recrystallization kinetics of hot deformed austenite in low alloy and Nb/V microalloyed steels, *ISIJ International*. 41 (2001) 774–781. doi:10.2355/isijinternational.41.774.
- [91] X.H. Shi, Y.Z. Chen, X.Y. Ma, H.T. Wang, F. Liu, Microstructural evolution of nanocrystalline Fe-Zr alloys upon annealing treatment, *Materials Characterization*. 103 (2015) 58–64. doi:10.1016/j.matchar.2015.03.019.
- [92] R.J. Perez, B. Huang, E.J. Lavernia, Thermal stability of nanocrystalline Fe-10 wt.% Al produced by cryogenic mechanical alloying, *Nanostructured Materials*. 7 (1996) 565–572. doi:10.1016/0965-9773(96)00020-7.
- [93] B. Huang, R.J. Perez, E.J. Lavernia, Grain growth of nanocrystalline Fe-Al alloys produced by cryomilling in liquid argon and nitrogen, *Materials Science and Engineering A*. 255 (1998) 124–132. doi:10.1016/s0921-5093(98)00765-5.
- [94] P.A. Manohar, M. Ferry, T. Chandra, Five decades of the zener equation, *ISIJ International*. 38 (1998) 913–924. doi:10.2355/isijinternational.38.913.