



## Effect of Y and nano $Y_2O_3$ additions on grain growth and hardness of nanocrystalline austenitic stainless steels produced by mechanical alloying

Hasan Kotan

Department of Metallurgical and Materials Engineering, Necmettin Erbakan University, Konya, 42140, Turkey

### Highlights:

- Fe-18Cr-8Ni stainless steel is nanostructured by mechanical alloying.
- Annealing of nanocrystalline Fe-18Cr-8Ni steel induces extensive grain growth.
- The addition of Y and  $Y_2O_3$  increases the microstructural stability.

### Keywords:

- Austenitic stainless steels
- Grain growth
- Hardness
- Mechanical alloying

### Article Info:

Research Article  
Received: 18.12.2017  
Accepted: 16.05.2018

### DOI:

10.17341/gazimmfd.460523

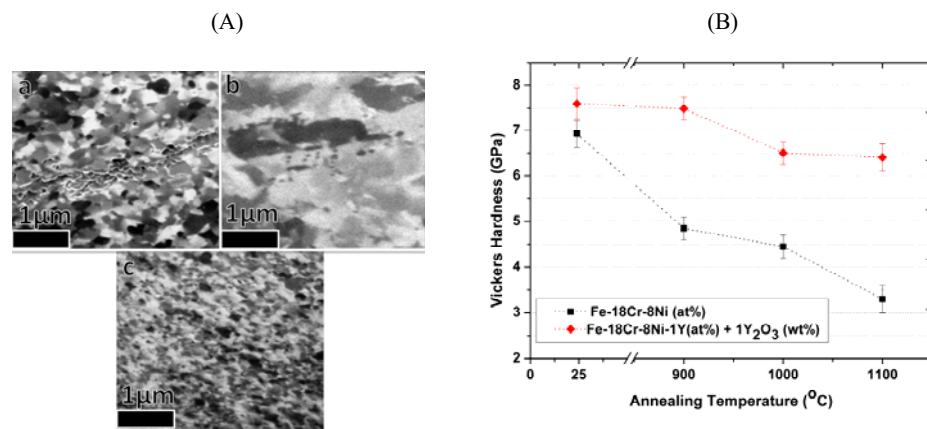
### Acknowledgement:

The research reported in this paper was supported by TUBITAK under grant number 114M214.

### Correspondence:

Author: Hasan Kotan  
e-mail: hasankotan@gmail.com  
phone: +90 332 325 2024

### Graphical/Tabular Abstract



**Figure (A).** FIB micrographs of Fe-18Cr-8Ni stainless steel after annealing at a) 900°C and b) 1100°C. c) FIB micrograph of Fe-18Cr-8Ni-1Y-1Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> stainless steel after annealing at 900°C.

**(B)** Hardness of as-milled and annealed Fe-18Cr-8Ni and Fe-18Cr-8Ni-1Y-1Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> stainless steels as a function of annealing temperature

**Purpose:** The main aim of this work is to study the microstructural evolution of mechanically alloyed nanocrystalline Fe-18Cr-8Ni stainless steel by Y and  $Y_2O_3$  additions and investigate the phase transformation and grain growth as a function of annealing temperatures.

### Theory and Methods:

In this study, Fe-18Cr-8Ni stainless steel was nanostructured by mechanical alloying from elemental powders with Y and nano-sized  $Y_2O_3$  additions and subjected to annealing treatments at various temperatures up to 1100 °C. X-ray diffraction experiments, transmission electron microscopy and focused ion beam microscopy were used to investigate the microstructural evolution as a function of annealing temperatures. The dependence of hardness on the microstructure was utilized to study the mechanical changes with annealing temperatures.

### Results:

The results have shown that mechanical alloying induces bcc solid solutions, the so-called  $\alpha'$ -martensite structure due to the severe plastic deformation during mechanical alloying. Annealing causes reverse transformation from martensite to austenite and the ratio of which is a function of annealing temperatures. As-milled nanocrystalline Fe-18Cr-8Ni steel yields grain growth upon annealing reaching to micron sizes at high temperatures while addition of Y and  $Y_2O_3$  stabilizes the grain size and hardness around 150 nm and 6,5 GPa, respectively, after annealing at 1100 °C.

### Conclusion:

The obtained thermal stability of nanocrystalline austenitic stainless steels by Y and  $Y_2O_3$  additions enables many potential applications such as consolidation of nanocrystalline powders at high temperatures to obtained fully bulk materials as well as allowing nanocrystalline stainless steels to be used at relatively high temperature for advanced applications.



## Mekanik alaşımlama ile üretilen nanokristal yapılı östenitik paslanmaz çelik alaşımlarında Y ve nano - $Y_2O_3$ ilavelerinin tane büyümesi ve sertliğe etkisi

Hasan Kotan\*

Necmettin Erbakan Üniversitesi, Mühendislik ve Mimarlık Fakültesi, Köyceğiz Kampüsü, Meram, Konya, 42090, Türkiye

### Ö N E Ç İ K A N L A R

- Fe-18Cr-8Ni paslanmaz çeliği mekanik alaşımlama yöntemi ile nanokristal yapıda üretildi.
- Nanokristal Fe-18Cr-8Ni çeliğinin tavllanması aşırı tane büyümesine neden oldu.
- Y ve  $Y_2O_3$  ilaveleri mikroyapısal kararlılığı arttırdı.

### Makale Bilgileri

Araştırma Makalesi  
Geliş: 18.12.2017  
Kabul: 16.05.2018

### DOI:

10.17341/gazimmfd.460523

### Anahtar Kelimeler:

Paslanmaz çelikler,  
tane büyümesi,  
faz dönüşümü,  
mekanik alaşımlama,  
sertlik

### ÖZET

Bu çalışmada,  $Fe_{74}Cr_{18}Ni_8$  paslanmaz çelik alaşımı Y elementi ve nano boyutta  $Y_2O_3$  ilaveleri ile mekanik alaşımlama yöntemi kullanılarak nanokristal yapıda üretilmiş ve  $1100^\circ C$ 'ye kadar farklı sıcaklıklarda tavlama işlemine tabii tutulmuştur. X-ışınları kırınımı, geçirimli elektron mikroskobu ve odaklanmış iyon demeti mikroskobu kullanılarak sıcaklığa bağlı olarak mikroyapıda meydana gelen değişimler incelenmiştir. Mikroyapının malzeme sertliğine etkisinden faydalanılarak tavlama sıcaklığına bağlı olarak mekanik özelliklerdeki değişimler tespit edilmiştir. Elde edilen sonuçlar denge durumunda ymk kafes yapısına sahip olan bu paslanmaz çelik kristal yapılarının mekanik alaşımlama sırasındaki yoğun plastik deformasyondan dolayı hmk kafes yapısındaki  $\alpha'$  - martenzite dönüştüğünü göstermektedir. Mekanik alaşımlamadan sonra uygulanan tavlama işlemi ile sıcaklığa bağlı olarak farklı oranlarda martenzit - östenit tersine faz dönüşümünün gerçekleştiği tespit edilmiştir. Nanokristal yapılı  $Fe_{74}Cr_{18}Ni_8$  paslanmaz çelik alaşımında yüksek tane sınırı alanından dolayı yüksek sıcaklıklarda meydana gelen ve mikrometre seviyelerine ulaşan tane boyutunun, Y ve  $Y_2O_3$  ilaveleri ile  $1100^\circ C$ 'de yapılan tavlama sonrası bile yaklaşık olarak 150 nm seviyesinde tutulduğu ve sertliğinin ise 6,5 GPa seviyelerinde korunduğu tespit edilmiştir.

## Effect of Y and nano - $Y_2O_3$ additions on grain growth and hardness of nanocrystalline austenitic stainless steels produced by mechanical alloying

### H I G H L I G H T S

- Fe-18Cr-8Ni stainless steel is nanostructured by mechanical alloying.
- Annealing of nanocrystalline Fe-18Cr-8Ni steel induces extensive grain growth.
- The addition of Y and  $Y_2O_3$  increases the microstructural stability.

### Article Info

Research Article  
Received: 18.12.2017  
Accepted: 16.05.2018

### DOI:

10.17341/gazimmfd.460523

### Keywords:

Stainless steels,  
grain growth,  
phase transformation,  
mechanical alloying,  
hardness

### ABSTRACT

In this study,  $Fe_{74}Cr_{18}Ni_8$  stainless steel was nanostructured by mechanical alloying from elemental powders with Y and nano-sized  $Y_2O_3$  addition and subjected to annealing treatments at various temperatures up to  $1100^\circ C$ . X-ray diffraction experiments, transmission electron microscopy and focused ion beam microscopy were used to investigate the microstructural evolution as a function of annealing temperatures. The dependence of hardness on the microstructure was utilized to study the mechanical changes with annealing temperatures. It was found that the resulting microstructures were bcc solid solutions, the so-called  $\alpha'$ -martensite structure due to the severe plastic deformation during mechanical alloying. Annealing induced reverse transformation from martensite to austenite and the ratio of which was found to be a function of annealing temperatures. As-milled nanocrystalline  $Fe_{74}Cr_{18}Ni_8$  steel yielded grain growth upon annealing reaching to micron sizes at high temperatures while addition of Y and  $Y_2O_3$  stabilized the grain size and hardness around 150 nm and 6,5 GPa, respectively, after annealing at  $1100^\circ C$ .

## 1. GİRİŞ (INTRODUCTION)

Nanokristal yapılı metal ve alaşımların sahip oldukları üstün özellikler bu malzemelerin yapısal malzeme olarak kullanımında ön plana çıkmaktadır [1-3]. Örneğin, yüksek korozyon direnci ve biyoyumluluk gibi özelliklere sahip olan östenitik paslanmaz çeliklerin nispeten düşük olan akma dayanımları, tane boyutunun küçültülmesi ile artırılarak bu malzemelerin kullanım alanları genişletilebilir [4].

Nanokristal yapıda malzeme üretim yöntemlerinden biri de toz metalurjisi yöntemidir [5]. Bu yöntem ile mekanik alaşımlama yapılarak hem geleneksel olarak döküm ile üretimi mümkün olmayan alaşımlar üretilebilir, hem tane boyutu nanometre seviyelerine indirilerek malzemenin mekanik özellikleri geliştirilebilir, hem de mekanik öğütme/alaşımlama esnasındaki yüksek plastik deformasyondan dolayı mikroyapıda karmaşık faz dönüşümleri meydana getirilerek malzeme özellikleri kontrol edilebilir [6-9]. Örneğin, bazı östenitik paslanmaz çeliklerde tane boyutunun nanometre seviyelerine indirilmesi yüksek enerjili öğütücülerle yapılmış ve öğütme/alaşımlama esnasında malzemenin maruz kaldığı yoğun plastik deformasyon östenit – martenzit faz dönüşümüne neden olmuştur [10, 11].

Bilindiği gibi nanokristal yapılı malzemelerde yüksek tane sınırı alanı bu malzemelerin enerjilerini artırarak yüksek sıcaklıklarda tane büyümesine karşı malzemeleri kararsız hale getirmektedir [12, 13]. Sahip oldukları tane büyümesi eğilimlerinden dolayı mekanik özelliklerinde kayıp yaşamamak için nanokristal yapılı malzemelerin kullanım alanları düşük sıcaklıklarla sınırlı olacaktır. Bununla birlikte, toz metalurjisi ile gerçekleştirilen üretimlerden sonra bu tozların teorik yoğunluklarında preslenmesi için gerekli yüksek sıcaklık ve yüksek basınç, termal olarak kararsız olan bu malzemelerde tane büyümesine yol açarak başlangıçta tane boyutunun küçültülmesi ile elde edilen yüksek mekanik özelliklerin kaybolmasına neden olacaktır.

Nanokristal yapıdaki metal ve alaşımlarda tane büyümesi için yüksek itici güç olmasına rağmen son yıllarda termal kararlılığın artırılması konusunda teorik [14-17] ve deneysel [18-23] pek çok başarılı çalışmalar yapılmaktadır. Elde edilen sonuçlar nanokristal yapılı malzemelerde yapıya ilave edilen ve çözünen alaşım elementlerinin bu termal kararlılığı sağlayan önemli faktörlerden biri olduğunu göstermiştir. Örneğin; nanokristal olarak üretilen saf demir, Fe-Cr ve Fe-Ni alaşımlarının termal kararlılığının, mekanik alaşımlama yöntemi ile eklenen ve yapıda çözünen ikinci element ilavesi ile 900°C seviyelerine çıkarıldığı rapor edilmiştir [24-26]. Saf demir ve demir esaslı bu alaşımlarda termal kararlılığın artışı, düşük tavlama sıcaklıklarında tane sınırına hareket eden ikinci element atomunun tane sınırları enerjisini düşürmesinden dolayı termodinamik etkilere, aynı zamanda nispeten yüksek sıcaklıklardaki tavlama sonucu oluşan ikinci fazların tane sınırı hareketini yavaşlatmasından dolayı da kinetik etkilere bağlanmıştır. Ayrıca, mikroyapıya eklenen

oksit fazların 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 [27, 28]. Gerek toz metalurjisi ile üretimden sonra gerçekleştirilecek presleme işleminde, gerekse nanokristal malzeme olarak kullanım esnasında sıcaklığa bağlı olarak tane büyümesinde meydana gelecek artış ile birlikte muhtemel faz dönüşümlerinin meydana gelecek olmasından dolayı yoğun plastik deformasyon kullanılarak üretilen nanokristal yapılı östenitik paslanmaz çelik alaşımlarının mikroyapısal değişimlerinin ve sertliklerinin sıcaklığa bağlı olarak araştırılması gerekmektedir. Bu çalışmada nanokristal yapıda Fe-18Cr-8Ni östenitik paslanmaz çelik alaşımı mekanik alaşımlama yöntemi ile üretilerek Y ve nano boyutta Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ilavelerinin tane büyümesine, faz dönüşümüne ve malzeme sertliğine etkileri sıcaklığa bağlı olarak araştırılmıştır.

## 2. DENEYSEL METOT (EXPERIMENTAL METHOD)

### 2.1. Malzemeler ve Hazırlama Teknikleri (Materials and Preparation Techniques)

Mekanik alaşımlama işlemi SPEX 8000M model yüksek enerjili bilyalı değirmenlerde gerçekleştirilerek Fe<sub>74</sub>Cr<sub>18</sub>Ni<sub>8</sub> ve Fe<sub>73</sub>Cr<sub>18</sub>Ni<sub>8</sub>Y<sub>1</sub> - 1Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> paslanmaz çelik alaşım tozları nanokristal yapıda üretilmiştir. Ticari olarak (Alpha Aesar) temin edilen uygun miktarda Fe (%99,9), Cr (%99,9), Ni (%99,8), ve Y (%99,7) tozları, nano boyutta Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> tozları (30-50 nm) ve 440C paslanmaz çelik bilyaları oksijen seviyesinin 1 ppm'in altında olduğu argon atmosferinde sertleştirilmiş sızdırmaz çelik kap içine yerleştirilmiştir. Alaşım içeriği hazırlanırken Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ilavesi ağırlıkça yüzde, element ilaveleri ise atomca yüzde olarak yapılmıştır. Her bir öğütme işlemi için çelik kaplara yüklenen toz miktarı 5,1 gram olup (bilya/toz oranı 10:1) yüksek enerjili bilyalı değirmen oda sıcaklığında 20 saat çalıştırılmıştır. Mekanik alaşımlama için tozların ve bilyaların koyulduğu çelik kap içine herhangi bir bağlayıcı/yağlayıcı katkısı yapılmamıştır. Öğütme işlemi tamamlandığında çelik kap koruyucu atmosfer ortamında (glove box) açılmış ve bir sonraki işleme kadar üretilen tozlar bu ortamda muhafaza edilmiştir. Mekanik alaşımlama işleminden sonra öğütülmüş / alaşımlandırılmış tozlara, sıcaklığın mikroyapıda meydana getireceği değişimleri tespit etmek üzere 900°C, 1000°C ve 1100°C'deki sıcaklıklarda 90 dakika boyunca Ar + %2 H<sub>2</sub> ortamında tavlama işlemi uygulanmıştır. Tavlama işlemlerinde her bir sıcaklık için mekanik alaşımlandırılmış yani daha önce tavlannamış tozlar kullanılmıştır.

### 2.2. Malzemelerin Karakterizasyonu (Characterization of Materials)

X-ışınları kırınımı (XRD) yöntemi ile hem mekanik alaşımlamadan sonra hem de farklı sıcaklıklardaki tavlama işlemlerinden sonra elde edilen tozların kristal yapı analizleri her iki paslanmaz çelik alaşımı için de yapılmıştır.

Mikroyapı karakterizasyonu ve tane boyutu analizi için odaklanmış iyon demeti mikroskobu (FIB) ve geçirimli elektron mikroskobu (TEM) kullanılmıştır. Toz metalurjisi yöntemi ile üretilen tozlardan geleneksel şekilde TEM numunesi hazırlamak, konsolidasyonun mükemmel olmadığı durumlar için mümkün değildir. Bu nedenle FIB mikroskobu hem numunelerin tane boyutlarını incelemek hem de bu numunelerden uygun incelikte TEM numunesi hazırlamak için kullanılmıştır.

Tavlama sıcaklığına bağlı olarak mekanik özelliklerde meydana gelen değişim mikrosertlik testi ile tespit edilmiştir. Bunun için mekanik alaşımlama ve tavlama işlemlerinden sonra elde edilen tozlar oda sıcaklığında 3 GPa basınç altında preslenerek 3 mm çapında diskler hazırlanmıştır. Daha sonra, hazırlanan (zımparalanan ve parlatılan) bu numunelere 10 saniye ve 50 gram yük kullanarak Vicker's sertlik testleri uygulanmıştır. Preslenen numuneler sadece sertlik testleri için kullanılacağından yoğunluk ölçümleri yapılmamıştır.

### 3. SONUÇLAR VE TARTIŞMALAR (RESULTS AND DISCUSSIONS)

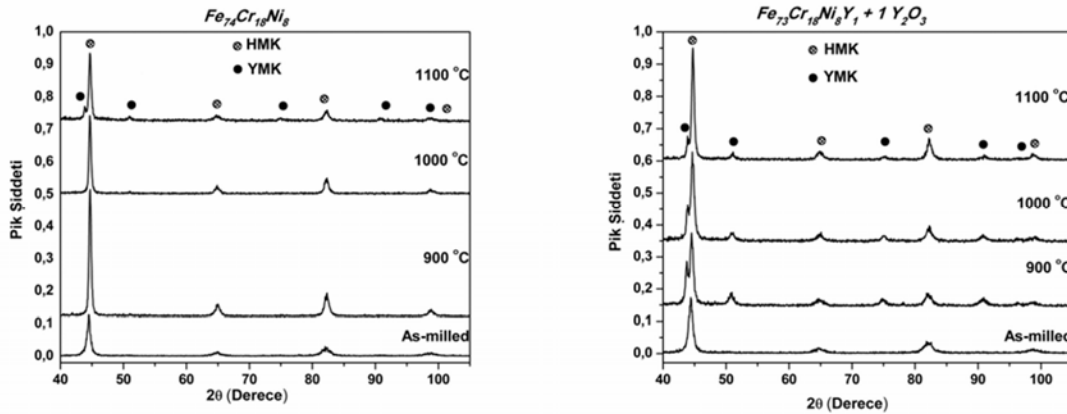
#### 3.1. Mekanik Alaşımlama ve Tavlama Sonra Mikroyapıdaki Faz Dönüşümleri

(Phase Transformation after Mechanical Alloying and Annealing)

Şekil 1'de öğütme ve tavlama işlemlerinden sonra elde edilen  $Fe_{74}Cr_{18}Ni_8$  ve  $Fe_{73}Cr_{18}Ni_8Y_1 - 1Y_2O_3$  paslanmaz çelik alaşım tozlarının x-ışınları kırınım sonuçları verilmektedir. Scherrer denklemi [29] kullanılarak yapılan hesaplamalar neticesinde üretilen paslanmaz çelik alaşımlarının tane boyutunun 20-25 nanometre civarında olduğu tespit edilmiştir. Bilindiği gibi  $Fe_{74}Cr_{18}Ni_8$  paslanmaz çelik alaşım kompozisyonu östenitik paslanmaz çelik gurubundadır ve denge durumunda yüzey merkezli kübik (ymk) kristal yapısına sahip olması beklenmektedir. Bununla birlikte Şekil 1'de görüldüğü üzere mekanik alaşımlama işleminden sonra tespit edilen kristal yapı her iki paslanmaz çelik alaşımı için de hacim merkezli kübik (hmk) yapıda bir katı çözüldür.

Yoğun plastik deformasyon esnasında kristal yapıda meydana gelen faz dönüşümleri bazı östenitik paslanmaz çelik alaşımlarında karşılaşılan bir olaydır [30, 31]. Eğer deformasyon esnasında malzemenin maruz kaldığı gerilme kritik değerin üstüne çıkarsa ve malzeme  $M_d$  (deformasyon ile martenzit dönüşümünün oluşacağı en yüksek sıcaklık) sıcaklığının altında deforme edilirse, bazı paslanmaz çeliklerde deformasyondan dolayı östenit – martenzit faz dönüşümünün gerçekleştiği yapılan çalışmalarda tespit edilmiştir [4, 8]. Östenit fazının deformasyonu sonucunda meydana gelen bu martenzit faz dönüşümünün, istifleme hatası enerjisi, dolayısıyla çeliğin kimyasal kompozisyonuna bağlı olduğu bildirilmiştir [32, 33]. Bir başka ifadeyle, istifleme hatası enerjisine bağlı olarak deformasyon esnasında dislokasyon kaymasının zorlaşması martenzitik dönüşüme neden olmaktadır.

Bununla birlikte mekanik alaşımlamadan sonra paslanmaz çelik tozlarının tavlama ile elde edilen numunelere uygulanan x-ışını kırınım analizleri, her iki paslanmaz çelik alaşımı için de tavlama işleminin hmk – ymk tersine faz dönüşümünü tetiklediğini göstermektedir. Tavlama sonrasına meydana gelen bu tersine faz dönüşümünün  $Y - Y_2O_3$  ilaveli paslanmaz çelik alaşımında, ilavesiz olanına göre daha düşük tavlama sıcaklıklarında oluşmaya başladığı Şekil 1'deki x-ışınları kırınım eğrilerinden görülebilmektedir. Yoğun plastik deformasyondan sonra östenitik paslanmaz çeliklerde oluşan martenzit fazının tavlama ile birlikte kristal yapının tekrar östenitik yapıya dönmesi farklı çalışmalarda da görülmektedir [34, 35]. Tavlama işlemiyle birlikte meydana gelen bu tersine faz dönüşümünün hem çeliğin kompozisyonundan hem de tane boyutundan etkilendiği yapılan çalışmalar ile tespit edilmiştir. Tane boyutundaki azalmanın meydana getirdiği sertleşmeden dolayı (Hall-Petch etkisi) faz dönüşümünden önceki tane boyutunun küçük olmasının, hacim artışına neden olacak martenzit dönüşümünü engelleyebileceği Brofman ve diğerleri [36] tarafından tespit edilmiştir. Takaki ve diğerleri [37] de deformasyon sonucu oluşan martenzit yapının tavlama esnasında östenit fazının kararlılığı konusunda çalışmalar yapmışlardır. Elde edilen sonuçlar, tane

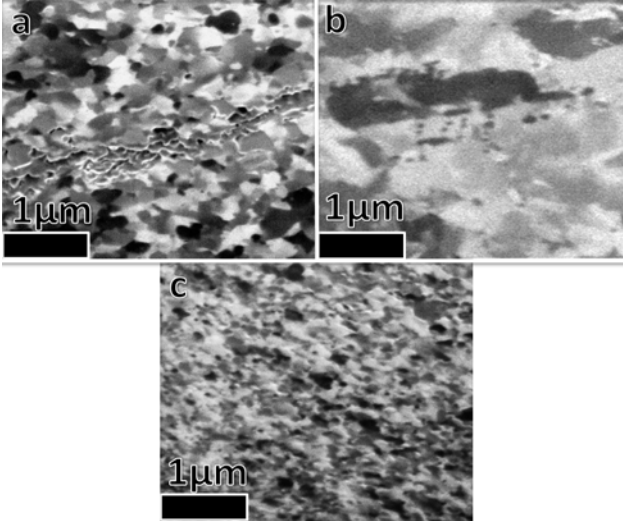


Şekil 1:  $Fe_{74}Cr_{18}Ni_8$  ve  $Fe_{73}Cr_{18}Ni_8Y_1 - 1Y_2O_3$  paslanmaz çelik alaşımlarına ait mekanik alaşımlamadan (as-milled) ve tavlama sonrası x-ışınları kırınım sonuçları. Tavlama sıcaklıkları şekil üstünde verilmiştir. (X-ray diffraction patterns of as-milled and annealed  $Fe_{74}Cr_{18}Ni_8$  and  $Fe_{73}Cr_{18}Ni_8Y_1 - 1Y_2O_3$  stainless steels. Annealing temperatures are given on the figures)

boyutunun 1 mikrometre ve daha küçük olması durumunda tavlama işleminden sonraki soğutma esnasında yeniden martenzitin oluşması için çok büyük bir itici gücün gerektiği şeklindedir. Literatürdeki bu çalışmalar, östenitik paslanmaz çeliklerde deformasyon sonucunda oluşan martenzit yapının tavlama ile kısmen ya da tamamen tekrar östenite dönüşmesinin mümkün olduğunu, bununla birlikte artan tane boyutunun tavlama numunenin soğuması esnasında daha fazla martenzit fazını kararlı kıılma eğiliminde olduğunu göstermektedir.

### 3.2. Tavlama Sıcaklığının Tane Boyutu ve Sertliğe Etkisi (Effect of Annealing Temperature on Hardness and Grain Size)

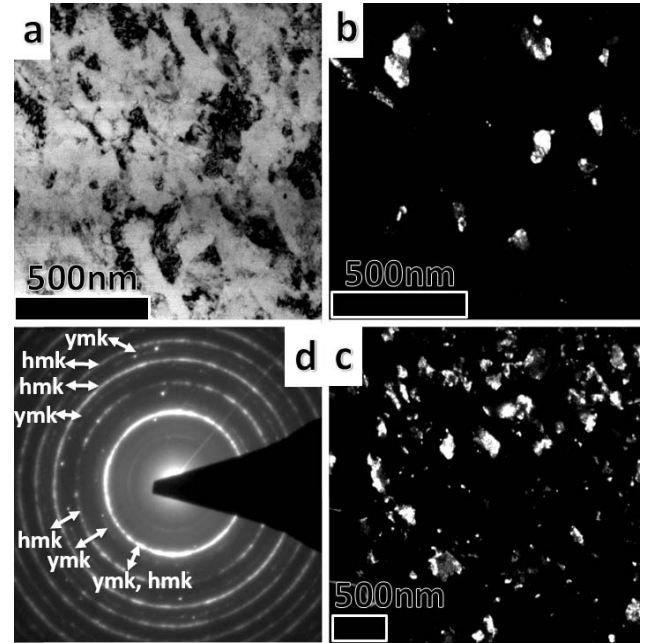
Şekil 2’de  $Fe_{74}Cr_{18}Ni_8$  paslanmaz çeliğine ait (a)  $900^{\circ}C$  ve (b)  $1100^{\circ}C$ ’de uygulanan tavlamadan sonraki FIB mikroyapı görüntüleri ve (c)  $Fe_{73}Cr_{18}Ni_8Y_1 - 1Y_2O_3$  paslanmaz çelik alaşımına ait  $900^{\circ}C$ ’de uygulanan tavlamadan sonraki FIB mikroyapı görüntüsü verilmiştir. Mekanik alaşımlamadan sonra 20-25 nm civarında olan tane boyutları  $900^{\circ}C$ ’deki tavlamadan sonra  $Fe_{74}Cr_{18}Ni_8$  paslanmaz çelik alaşımı için yaklaşık olarak 200 nm üzerine çıkmasına rağmen  $Fe_{73}Cr_{18}Ni_8Y_1 - 1Y_2O_3$  paslanmaz çelik alaşımı için tane boyutu 100 nm altında tutulmuştur. Tavlama sıcaklığının  $1100^{\circ}C$ ’ye çıkarılmasıyla beraber Şekil 2 (b)’de görüldüğü üzere  $Fe_{74}Cr_{18}Ni_8$  çeliğinin tane boyutu 1500 nm’nin üzerine çıkmıştır. Tane boyutundaki bu hızlı artış artan tavlama sıcaklığı ile birlikte tane büyümesi için itici gücün artmasından dolayıdır [19, 38]. Aynı sıcaklıktaki,  $1100^{\circ}C$ , tavlama işleminden sonra  $Fe_{73}Cr_{18}Ni_8Y_1 - 1Y_2O_3$  paslanmaz çelik alaşımının mikroyapısı TEM ile incelenmiş ve Şekil 3’de mikroyapı görüntüleri verilmiştir.



**Şekil 2:** Sırasıyla a)  $900^{\circ}C$  ve b)  $1100^{\circ}C$ ’de tavlamadan sonraki  $Fe_{74}Cr_{18}Ni_8$  paslanmaz çeliğine ait FIB mikroyapı görüntüleri. c)  $900^{\circ}C$ ’de tavlamadan sonraki  $Fe_{73}Cr_{18}Ni_8Y_1 - 1Y_2O_3$  paslanmaz çeliğine ait FIB mikroyapı görüntüsü. (FIB micrographs of  $Fe_{74}Cr_{18}Ni_8$  stainless steel after annealing at (a)  $900^{\circ}C$  and (b)  $1100^{\circ}C$ . (c) FIB micrograph of  $Fe_{73}Cr_{18}Ni_8Y_1 - 1Y_2O_3$  stainless steel after annealing at  $900^{\circ}C$ )

Şekil 3’de  $Fe_{73}Cr_{18}Ni_8Y_1 - 1Y_2O_3$  paslanmaz çelik alaşımı için  $1100^{\circ}C$ ’deki tavlama işleminden sonra elde edilen

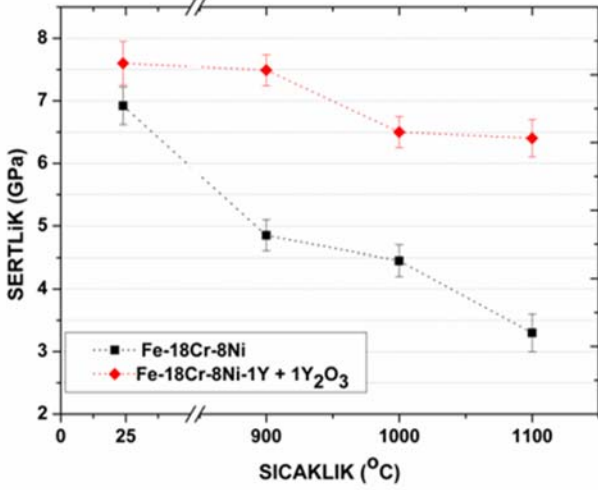
mikroyapıya ait (a) aydınlık alan, (b-c) karanlık alan ve (d) TEM seçili alan elektron kırınımı deseni (SAD) görüntüsü verilmektedir. TEM karanlık alan ve aydınlık alan mikroyapı görüntülerinin incelemeleri neticesinde  $1100^{\circ}C$ ’deki tavlama işleminden sonra tane boyutunun 150 nm civarında olduğu görülmektedir. Y ve  $Y_2O_3$  ilavesiz paslanmaz çelik alaşımında aynı sıcaklıktaki tavlama işleminden sonra elde edilen 1500 nm’lik tane boyutuyla kıyaslandığında tane boyutu kararlılığının artırılmasında önemli bir gelişimin kaydedildiği görülmektedir. Şekil 3 (d)’de gösterilen TEM seçili alan elektron kırınımı deseni (SAD) görüntüsü mikroyapıda hem hmk hem de ymk fazlarının bulunduğunu göstermektedir. Bu sonuç Şekil 1’de verilen XRD sonucunu desteklemektedir. Bu iki faz dışında herhangi bir faz kullanılan karakterizasyon yöntemleri ile tespit edilmemiştir. Bunun anlamı yüksek enerjili mekanik alaşımlama esnasında paslanmaz çelik alaşımına eklenen Y elementinin katı çözelti olarak matris içinde çözünmesi ve nano-  $Y_2O_3$  tozunun ise hacminin ve boyutunun küçük olmasından dolayı karakteristik pik verememesidir. Tavlama işleminden sonra mikroyapıda herhangi bir ikinci fazın oluşup oluşmadığı ya da nano boyuttaki  $Y_2O_3$  tozunun dağılımını görebilmek için yüksek çözünürlüklü geçirimli elektron mikroskobu gerekmektedir.



**Şekil 3:**  $1100^{\circ}C$ ’de tavlamadan sonra  $Fe_{73}Cr_{18}Ni_8Y_1 - 1Y_2O_3$  paslanmaz çelik alaşımına ait TEM görüntüleri. a) aydınlık alan görüntüsü b) c) karanlık alan görüntüleri ve d) TEM seçili alan elektron kırınımı deseni (SAD) görüntüsü. (TEM micrographs of  $Fe_{73}Cr_{18}Ni_8Y_1 - 1Y_2O_3$  stainless steel after annealing at  $1100^{\circ}C$ . (a) bright field image (BF), (b-c) dark field (DF) images and (d) indexed selected area diffraction (SAD) pattern)

Y ve  $Y_2O_3$  ilaveleri ile elde edilen bu yüksek termal kararlılık termodinamik ve kinetik etkilerle açıklanabilir. Özellikle tavlamanın başındaki düşük sıcaklıklarda tane sınırlarına hareket eden Y elementinin termodinamik olarak tane sınırı enerjisini azalttığı [14] ve/veya kinetik olarak da tane

sınırlarının hareketini yavaşlatarak (solute drag effect) [39] tane büyümesini engellediği düşünülmektedir. Bununla birlikte  $Y_2O_3$  tozlarının Y atomları gibi kristal yapı içinde yayınarak hareket etmesi beklenmez. Ayrıca, mikroyapıya eklenen ikinci fazların tane büyümesini engelleyebilmeleri için matris tane boyutunun bu ikinci fazların boyutundan büyük olması gerekmektedir. Dolayısıyla, tavlama işleminin başında tane büyümesini engellemede Y atomlarının daha etken olması beklense de artan sıcaklık ile tane büyümesi için itici güç de artmakta ve bunun neticesinde meydana gelen tane büyümesi esnasında ilave edilen nano – boyuttaki  $Y_2O_3$  tozları tane sınırları tarafından süpürülmektedir. Bu etkileşimde  $Y_2O_3$  tozları tane sınırlarına basınç uygulayarak hareketlerini yavaşlatmakta (Zener pining etkisi) [40] ve mikroyapısal kararlılığı arttırmaktadırlar. Mekanik öğütme ve tavlama işlemlerinden sonraki numunelerin sertliklerindeki değişimin tavlama sıcaklığına göre değişimi Şekil 4’de verilmiştir.



**Şekil 4:** Mekanik öğütme/alaşımlama ve farklı tavlama sıcaklıklarında sonra  $Fe_{74}Cr_{18}Ni_8$  ve  $Fe_{73}Cr_{18}Ni_8Y_1 - 1Y_2O_3$  paslanmaz çelik alaşımlarının sertliklerinde meydana gelen değişim.

(Hardness of as-milled annealed  $Fe_{74}Cr_{18}Ni_8$  and  $Fe_{73}Cr_{18}Ni_8Y_1 - 1Y_2O_3$  stainless steel as a function of annealing temperature)

Y ve  $Y_2O_3$  ilavesi ile malzeme sertliğinde sağlanan gelişimin kıyaslanması açısından  $Fe_{74}Cr_{18}Ni_8$  paslanmaz çelik alaşımına ait sertlik değerleri de grafikte gösterilmektedir. Mekanik alaşımlamadan sonra tane boyutunun küçülmesinden dolayı sertlik değerlerinin 7 GPa değerinin üzerine çıktığı görülmektedir. Y ve  $Y_2O_3$  ilaveli paslanmaz çelik alaşımının öğütülmüş haldeki sertliğinin nispeten yüksek olmasının sebebi ise matris atomları ile kıyaslandığında daha büyük boyuttaki Y elementinin katı çözültü sertleşmesi oluşturmaları [41] ve nano boyuttaki  $Y_2O_3$  ilavesinin Orowan sertleştirilmesine [42] katkı sağlamasındadır. Yüksek sıcaklıktaki tavlama işlemlerinden sonra mikroyapıda meydana gelen tane büyümesi ve bundan dolayı da çelik sertliklerinde düşüş meydana gelmiştir.  $Fe_{74}Cr_{18}Ni_8$  paslanmaz çelik alaşımına bakıldığında artan tavlama sıcaklığı ile birlikte Şekil 2’de de

gösterildiği üzere tane büyümesi meydana gelmiş ve malzeme sertliği 900°C, 1000°C ve 1100°C’deki tavlama işlemlerinden sonra sırasıyla 5 GPa, 4,5 GPa ve 3,5 GPa seviyelerine düşmüştür. Şekil 2’deki FIB ve Şekil 3’deki TEM mikroyapı resimlerinden de görüleceği üzere Y ve  $Y_2O_3$  ilaveleri ile paslanmaz çelik alaşımında meydana gelen tane büyümesi sınırlandırılmıştır. Dolayısıyla, tavlama sıcaklığı arttıkça sertlikteki düşüşün yavaşlaması beklenmektedir. Şekil 4’de verilen sertlik grafiği incelendiğinde 900°C’deki tavlamadan sonra Y ve  $Y_2O_3$  ilaveleriyle termal kararlılığı artırılan ve önemli tane büyümesi göstermeyen paslanmaz çelik alaşımının sertliğinde de önemli bir değişim gözlenmemektedir. Bununla birlikte tavlama sıcaklığının 1000°C’ye çıkarılmasıyla beraber sertlik değeri 6,5 GPa değerine kadar düşmüşse de 1100°C’deki tavlamadan sonra sertlik değerinde önemli bir değişim tespit edilmemiştir.

#### 4. SONUÇLAR (CONCLUSIONS)

Bilindiği üzere yapısal malzemelerde tane boyutunun azalması mekanik özelliklerde artışa neden olmaktadır. Bununla birlikte tane boyutunun azalması ile malzemede tane sınırı alanı artmakta ve malzemeler sıcaklığa karşı kararsız hale gelmektedir. Bu durum hem toz metalürjisi ile yapılan üretimlerde gözeneksiz bir şekilde tozların sıkıştırılması için gerekli yüksek sıcaklık preslemesi/sinterlemesi esnasında tane büyümesine neden olduğu için üretilen bu malzemelerin mukavemetini düşürür, hem de nanokristal yapıda üretilen malzemelerin kullanılabilirliği sıcaklıkları düşürerek bu malzemelerin kullanım alanlarını sınırlandırır. Bu nedenle nanokristal yapıda üretilen metal ve alaşımlarında sıcaklığa karşı malzeme tane boyutu kararlılığının artırılması çok önemlidir. Bu çalışmada Y ve  $Y_2O_3$  ilaveleri ile termal kararlılığı artırılmış paslanmaz çelik alaşımının mekanik alaşımlamadan ve tavlamadan sonra faz dönüşümü, tavlamadan sonra mikroyapıda gözlenen tane boyutu değişimi ve buna bağlı olarak malzeme sertliğindeki değişim incelenmiştir. Elde edilen sonuçlar kararlı halde ymk kristal yapıya sahip olan paslanmaz çelik alaşımının mekanik alaşımlama esnasında maruz kaldığı yoğun plastik deformasyondan dolayı hmk yapıdaki martenzit fazına dönüşüğünü göstermektedir. Bununla birlikte uygulanan tavlama işlemi ile birlikte sıcaklığa ve alaşım kompozisyonuna bağlı olarak ymk kristal yapıya tersine bir faz dönüşümünün olduğu tespit edilmiştir. Artan tavlama sıcaklığıyla birlikte  $Fe_{74}Cr_{18}Ni_8$  paslanmaz çelik alaşımında aşırı tane büyümesinin meydana gelmesine rağmen Y ve  $Y_2O_3$  ilaveleriyle 1100°C deki tavlama işleminden sonra bile tane boyutunun 150 nm civarında tutulduğu, sertliğin de 6,5 GPa seviyelerinde korunduğu tespit edilmiştir. Bu çalışmanın iki önemli sonucu olabilir; i) toz metalürjisi gibi yöntemler ile üretim yapıldığında teorik yoğunluğa yakın ve malzeme mekanik özellikleri kaybolmadan yüksek sıcaklıklarda presleme yapılabilir, ii) termal kararlılığı artırılmış olan bu paslanmaz çeliklerin mekanik özelliklerinde kayıp yaşanmadan yüksek sıcaklıklarda kullanımı mümkün kılındığından bu malzemelerin kullanım alanları genişler.

**TEŞEKKÜR (ACKNOWLEDGMENT)**

Bu çalışmadaki destek TÜBİTAK – 3501 Kariyer programı kapsamında 114M214 numaralı proje tarafından sağlanmıştır.

**KAYNAKLAR (REFERENCES)**

1. Koch C.C., Structural nanocrystalline materials: an overview, *J. Mater. Sci.*, 42, 1403-1414, 2007.
2. Suryanarayana C., Recent developments in nanostructured materials, *Adv. Eng. Mater.*, 7, 983-992, 2005.
3. Gleiter H., Hahn H., Schimmel T., Advances in nanomaterials, *B. J. Nanotechnol.*, 4, 805-806, 2013.
4. Lo K.H., Shek C.H., Lai J.K.L., Recent developments in stainless steels, *Mater. Sci. Eng. R*, 65, 39-104, 2009.
5. Koch C.C., The Synthesis of Nonequilibrium Structures by Ball-Milling, *Mechan. Alloy.*, 88, 243-261, 1992.
6. Suryanarayana C., Koch C.C., Nanocrystalline materials - Current research and future directions, *Hyperfine Interactions*, 130, 5-44, 2000.
7. Spencer K., Conlon K.T., Brechet Y., Embury J.D., The strain induced martensite transformation in austenitic stainless steels Part 2-Effect of internal stresses on mechanical response, *Mater. Sci. Technol.*, 25, 18-28, 2009.
8. Spencer K., Veron M., Yu-Zhang K., Embury J.D., The strain induced martensite transformation in austenitic stainless steels Part 1-Influence of temperature and strain history, *Mater. Sci. Technol.*, 25, 7-17, 2009.
9. Koch C.C., Scattergood R.O., Youssef K.M., Chan E.H., Zhu Y.T., Nanostructured materials by mechanical alloying: new results on property enhancement, *J. Mater. Sci.*, 45, 4725-4732, 2010.
10. Al-Joubori A.A., Suryanarayana C., Synthesis and stability of the austenite phase in mechanically alloyed Fe-Cr-Ni alloys, *Mater. Lett.*, 187, 140-143, 2017.
11. Kotan H., Darling K. A., Phase transformation and grain growth behavior of a nanocrystalline 18/8 stainless steel, *Mater. Sci. and Eng. A*, 686, 168-175, 2017.
12. Kotan H., Saber M., Koch C.C., Scattergood R.O., Effect of annealing on microstructure, grain growth, and hardness of nanocrystalline Fe-Ni alloys prepared by mechanical alloying, *Mater. Sci. and Eng. A*, 552, 310-315, 2012.
13. Malow T.R., Koch C.C., Grain growth of nanocrystalline materials - A review in *Synthesis and Processing of Nanocrystalline Powder*, 33-44, 1996.
14. Saber M., Kotan H., Koch C.C., Scattergood R.O., A predictive model for thermodynamic stability of grain size in nanocrystalline ternary alloys, *J. Appl. Phys.*, 114, 2013.
15. Saber M., Kotan H., Koch C.C., Scattergood R.O., Thermodynamic stabilization of nanocrystalline binary alloys, *J. Appl. Phys.*, 113, 2013.
16. Kirchheim R., Reducing grain boundary, dislocation line and vacancy formation energies by solute segregation. I. Theoretical background, *Acta Mater.*, 55, 5129-5138, 2007.
17. Weissmuller J., Alloy Thermodynamics in Nanostructures, *J. Mater. Res.*, 9, 4-7, 1994.
18. Chookajorn T., Murdoch H.A., Schuh C.A., Design of Stable Nanocrystalline Alloys, *Science*, 337, 951-954, 2012.
19. Driver J.H., Stability of nanostructured metals and alloys, *Scr. Mater.*, 51, 819-823, 2004.
20. Liu F., Rirchheim R., Nano-scale grain growth inhibited by reducing grain boundary energy through solute segregation, *J. Cryst. Growth*, 264, 385-391, 2004.
21. Li L.L., Xu W.Z., Saber M., Zhu Y.T., Koch C.C., Scattergood R.O., Influence of scandium addition on the high-temperature grain size stabilization of oxide-dispersion-strengthened (ODS) ferritic alloy, *Mater. Sci. and Eng. A*, 636, 565-571, 2015.
22. Darling K.A., Huskins E. L., Schuster B. E., Wei Q., Kecskes L.J., Mechanical properties of a high strength Cu-Ta composite at elevated temperature, *Mater. Sci. and Eng. A*, 638, 322-328, 2015.
23. Atwater M.A., Roy D., Darling K.A., Butler B.G., Scattergood R.O., Koch C.C., The thermal stability of nanocrystalline copper cryogenically milled with tungsten, *Mater. Sci. and Eng. A*, 558, 226-233, 2012.
24. Saber M., Kotan K., Koch C.C., Scattergood R.O., Thermal stability of nanocrystalline Fe-Cr alloys with Zr additions, *Mater. Sci. and Eng. A*, 556, 664-670, 2012.
25. Kotan H., Darling K.A., Saber M., Scattergood R.O., Koch C.C., Thermal stability and mechanical properties of nanocrystalline Fe-Ni-Zr alloys prepared by mechanical alloying, *J. Mater. Sci.*, 48, 8402-8411, 2013.
26. Darling K.A., Chan R.N., Wong P.Z., Semones J.E., Scattergood R.O., Koch C.C., Grain-size stabilization in nanocrystalline FeZr alloys, *Scr. Mater.*, 59, 530-533, 2008.
27. Xu W.Z., Li, L.L. Saber M., Koch C.C., Zhu Y.T., Scattergood R.O., Nano ZrO<sub>2</sub> particles in nanocrystalline Fe-14Cr-1.5Zr alloy powders, *J. Nucl. Mater.*, 452, 434-439, 2014.
28. Kotan H., Darling K.A., Scattergood R.O., Koch C.C., Influence of Zr and nano-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> additions on thermal stability and improved hardness in mechanically alloyed Fe base ferritic alloys, *J. Alloys. Compd.*, 615, 1013-1018, 2014.
29. Langford J.I., Scherrer after sixty years: a survey and some new results in the determination of crystalline size, *J. Appl. Crystallogr.*, 11, 102-113, 1978.
30. Spencer K., Embury J.D., Conlon K.T., Veron M., Brechet Y., Strengthening via the formation of strain-induced martensite in stainless steels, *Mater. Sci. and Eng. A*, 387, 873-881, 2004.
31. Nagy E., Mertinger V., Tranta F., Solyom J., Deformation induced martensitic transformation in stainless steels, *Mater. Sci. and Eng. A*, 378, 308-313, 2004.
32. Delogu F., A few details of the austenite to martensite phase transformation in 304 stainless steel powders under mechanical processing, *Acta Mater.*, 59, 2069-2074, 2011.

33. Das A., Sivaprasad S., Ghosh M., Chakraborti P.C., Tarafder S., Morphologies and characteristics of deformation induced martensite during tensile deformation of 304 LN stainless steel, *Mater. Sci. and Eng. A*, 486, 283-286, 2008.
34. Lee S.J., Park Y.M., Lee Y.K., Reverse transformation mechanism of martensite to austenite in a metastable austenitic alloy, *Mater. Sci. and Eng. A*, 515, 32-37, 2009.
35. Leem D.S., Lee Y.D., Jun J.H., Choi C.S., 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, *Scr. Mater.*, 45, 767-772, 2001.
36. Brofman P.J. Ansell G.S., On the Effect of Fine-Grain Size on the Ms Temperature in Fe-27ni-0.025c Alloys, *Metall. Mater. Trans. A.*, 14, 1929-1931, 1983.
37. Tomimura K., Takaki S., Tokunaga Y., Reversion Mechanism from Deformation Induced Martensite to Austenite in Metastable Austenitic Stainless-Steels, *ISIJ Int.*, 31, 1431-1437, 1991.
38. Liu F., Kirchheim R., Grain boundary saturation and grain growth, *Scr. Mater.*, 51, 521-525, 2004.
39. Cahn J.W., The impurity-drag effect in grain boundary motion, *Acta Metall.*, 10, 789-798, 1962.
40. Humphreys F.J., Hatherly M., Recrystallization and related annealing phenomena. Oxford, UK, Elsevier, 2004.
41. Guduru R.K., Scattergood R.O., Koch C.C., Murty K.L., Guruswamy S., McCarter M.K., Mechanical properties of nanocrystalline Fe-Pb and Fe-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, *Scr. Mater.*, 54, 1879-1883, 2006.
42. Bacon D.J., Kocks U.F., Scattergood R.O., The effect of dislocation self-interaction on the Orowan stress, *Philos. Mag.*, 28, 1241-1263, 1973.