




## TiB<sub>2</sub> ve La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Partikül Takviyelerinin Mekanik Alaşımlama ve Aktifleştirilmiş Sinterleme ile Üretilen Volfram Matrisli Kompozitler Üzerindeki Etkisinin İncelenmesi


\*<sup>1</sup>Duygu Ağaoğulları, <sup>2</sup>Özge Balcı, <sup>3</sup>Hasan Gökçe, <sup>4</sup>Didem Ovalı, <sup>5</sup>M. Lütfi Öveçoğlu

\*<sup>1</sup>İstanbul Teknik Üniversitesi, Kimya-Metalurji Fakültesi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü, Partikül Malzemeler Laboratuvarları (PML), 34469 Maslak, Ayazağa Kampüsü, İstanbul, Türkiye, bozkurtdu@itu.edu.tr, 

<sup>2</sup>Koç Üniversitesi, Kimya Bölümü, Rumelifeneri Yolu, 34450 Sarıyer, İstanbul, Türkiye, obalci@ku.edu.tr, 

<sup>3</sup>İstanbul Teknik Üniversitesi, Prof. Dr. Adnan Tekin Malzeme Bilimleri ve Üretim Teknolojileri UYG-AR Merkezi, 34469 Maslak, Ayazağa Kampüsü, İstanbul, Türkiye, gokceh@itu.edu.tr, 

<sup>4</sup>Osmaniye Korkut Ata Üniversitesi, Makine Mühendisliği Bölümü, 80000 Osmaniye, Türkiye, didem.ovalı@gmail.com, 

<sup>5</sup>İstanbul Teknik Üniversitesi, Kimya-Metalurji Fakültesi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü, Partikül Malzemeler Laboratuvarları (PML), 34469 Maslak, Ayazağa Kampüsü, İstanbul, Türkiye, ovecoglu@itu.edu.tr, 

Araştırma Makalesi

Geliş Tarihi: 28.03.2018

Kabul Tarihi: 22.10.2018

### Öz

Bu çalışmada, farklı miktarlarda TiB<sub>2</sub> ve La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> partikülleri ile takviye edilmiş ve ağırlıkça % 1 Ni ile aktifleştirilmiş volfram matrisli (W1Ni) kompozitler mekanik alaşımlama, soğuk presleme ve basınçsız sinterleme yöntemleri kullanılarak üretilmiştir. Bu kapsamda, farklı miktarlardaki TiB<sub>2</sub> (ağ.% 3 ve 4) ve La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (ağ.% 0,5 ve 1) partikülleri W1Ni matris içerisine katkılanmış ve farklı sürelerde (6 ve 12 sa) mekanik alaşımlama prosesi uygulanmıştır. Karıştırılmış ve mekanik alaşımlanmış tozlar tek eksenli hidrolik pres kullanılarak soğuk preslenmiş ve pekiştirilen bünyeler Ar/H<sub>2</sub> gaz akış şartlarında sinterlenmiştir. Farklı miktarlardaki TiB<sub>2</sub> ve La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> partikülleri ile takviye edilmiş, preslenmiş ve sinterlenmiş W1Ni matrisli kompozitlerin fiziksel, mikroyapısal ve mikrosertlik özellikleri incelenmiştir. TiB<sub>2</sub> veya La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> katkılarının, numunelerin yoğunluk ve/veya mikrosertlik değerlerinde artışa neden olduğu saptanmıştır. Mekanik alaşımlama süresinin, sinter ürün özelliklerinde ve mikroyapıda önemli bir etkisinin olduğu gözlemlenmiştir. Ağ.% 3 veya 4 miktarındaki TiB<sub>2</sub> ve ağ.% 1 miktarındaki La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> katkılarının birlikte kullanımı, sinterlenme sonrasında, baskın W fazına ek olarak W<sub>2</sub>B faz oluşumuna neden olmuştur. En yüksek rölatif yoğunluk ve mikrosertlik değerleri sırasıyla % 92,14 ve 6,27±1,54 GPa olup, 6 sa mekanik alaşımlama uygulanmış, preslenmiş ve sinterlenmiş olan W1Ni-ağ.% 3 TiB<sub>2</sub>-ağ.%1 La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> kompozisyonu için elde edilmiştir.

**Anahtar Kelimeler:** Volfram matrisli kompozitler, Titanyum diborür, Lantanyum oksit, Mekanik alaşımlama, Aktifleştirilmiş sinterleme

## Effects of TiB<sub>2</sub> and La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Particle Reinforcements on the Tungsten Matrix Composites Fabricated by Mechanical Alloying and Activated Sintering

\*<sup>1</sup>Duygu Ağaoğulları, <sup>2</sup>Özge Balcı, <sup>3</sup>Hasan Gökçe, <sup>4</sup>Didem Ovalı, <sup>5</sup>M. Lütfi Öveçoğlu

\*<sup>1</sup>Istanbul Technical University, Chemical and Metallurgical Engineering Faculty, Metallurgical and Materials Engineering Department, Particulate Materials Laboratories (PML), 34469 Maslak, Ayazağa Campus, Istanbul, Turkey, bozkurtdu@itu.edu.tr

<sup>2</sup>Koç University, Chemistry Department, Rumelifeneri Road, 34450 Sarıyer, Istanbul, Turkey, obalci@ku.edu.tr

<sup>3</sup>Istanbul Technical University, Prof. Dr. Adnan Tekin Materials Science and Production Technologies Applied Research Center, 34469 Maslak, Ayazağa Campus, Istanbul, Turkey, gokceh@itu.edu.tr

<sup>4</sup>Osmaniye Korkut Ata University, Mechanical Engineering Department, 80000 Osmaniye, Turkey, didem.ovalı@gmail.com

<sup>5</sup>Istanbul Technical University, Chemical and Metallurgical Engineering Faculty, Metallurgical and Materials Engineering Department, Particulate Materials Laboratories (PML), 34469 Maslak, Ayazağa Campus, Istanbul, Turkey, ovecoglu@itu.edu.tr

\* Sorumlu Yazar: İstanbul Teknik Üniversitesi, Kimya-Metalurji Fakültesi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü, Partikül Malzemeler Laboratuvarları (PML), 34469 Maslak, Ayazağa Kampüsü, İstanbul, Türkiye, bozkurtdu@itu.edu.tr, 0212 285 68 58/ Istanbul Technical University, Chemical and Metallurgical Engineering Faculty, Metallurgical and Materials Engineering Department, Particulate Materials Laboratories (PML), 34469 Maslak, Ayazağa Campus, Istanbul, Turkey, bozkurtdu@itu.edu.tr, +90 212 285 68 58.

## Abstract

In this study, 1 wt.% Ni activated tungsten matrix composites (W1Ni) reinforced with different amounts of TiB<sub>2</sub> and La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> particles were fabricated using mechanical alloying, cold pressing and pressureless sintering methods. In this scope, different amounts of TiB<sub>2</sub> (3 and 4 wt.%) and La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (0.5 and 1 wt.%) particles were incorporated into W1Ni matrix and mechanical alloying process was conducted for different durations (6 and 12 h). As-blended and mechanically alloyed powders were cold pressed using a uniaxial hydraulic press and green bodies were sintered under Ar/H<sub>2</sub> gas flowing condition. The physical, microstructural and hardness properties of cold pressed and sintered W1Ni composites reinforced with different amounts of TiB<sub>2</sub> and La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> particles were investigated. The addition of TiB<sub>2</sub> and La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> reinforcements led an increase in the density and/or microhardness values of the composites. It was observed that mechanical alloying time had a significant effect on the properties and microstructure of the sintered products. The combined usage of 3 or 4 wt.% TiB<sub>2</sub> with 1 wt.% La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> reinforcement resulted in the formation of W<sub>2</sub>B phase in addition to the dominant W phase after sintering. The highest relative density and microhardness values were obtained as % 92.14 and 6.27±1.54 GPa, respectively, for the W1Ni-3 wt.% TiB<sub>2</sub>-1 wt.% La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> composite after mechanical alloying for 6 h, cold pressing and sintering.

**Keywords:** Tungsten matrix composites, Titanium diboride, Lanthanum oxide, Mechanical alloying, Activated sintering

## 1. GİRİŞ

Volfram (W) ve kompozitleri, yüksek ergime sıcaklığı, yüksek elastik modül, yüksek termal şok direnci, iyi korozyon direnci ve iyi yüksek sıcaklık mukavemeti gibi sahip olduğu mükemmel özellikler nedeniyle birçok alanda kullanılan ya da kullanım potansiyeli bulunan malzemelerdir [1-3]. Kullanım alanları arasında, füzyon aygıtları, kinetik enerji penetratörleri, havacılık, otomobil ve elektronik sektörleri yer almaktadır [4-6]. Volframın yüksek ergime sıcaklığı ve düşük süneklik özellikleri nedeniyle üretiminde bazı zorluklarla karşılaşmaktadır. Aktifleştirilmiş sinterleme kullanılarak, geleneksel yöntemlere kıyasla daha düşük sıcaklıklarda ve daha kısa sürelerde yüksek yoğunluğa sahip W ve W alaşımlarının elde edilmesi mümkündür [7-9]. Aktifleştirilmiş sinterlemenin sağladığı bu avantaj, çok az miktarda ilave edilen Ni, Co, Fe, Pt ve Pd gibi elementlerin sinterleme için gerekli aktivasyon enerjisini düşürmesi nedeni ile oluşmaktadır [9]. Ancak, bu yöntem ile üretilen sinterlenmiş W ürünlerin oldukça kırılgan bir yapıda olduğu görülmüştür [10]. Bu etkinin ortadan kaldırılması amacıyla, takviye edici malzemeler ile W esaslı kompozitlerin geliştirilmesi konusunda birçok çalışma yapılmaktadır. Buna yönelik olarak, aktifleştirici elementlerin yanı sıra, W ve alaşımlarının mekaniksel özelliklerinin geliştirilmesi için karbürler (TiC, HfC, vb.) [2, 3, 11, 12], borürler (CrB<sub>2</sub>, HfB<sub>2</sub>, ZrB<sub>2</sub>, TiB<sub>2</sub>, vb.) [6, 13-15], oksitler (Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, HfO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub>, vb.) [5, 6, 12, 13-18] gibi takviye elemanları kullanılarak çalışmalar yapılmaktadır. Bu malzemeler arasından, TiB<sub>2</sub>, yüksek ergime sıcaklığı, yüksek sertlik, yüksek aşınma direnci ve iyi kimyasal kararlılığı nedeniyle öne çıkmaktadır [15, 19, 20].

Volfram esaslı kompozitler için kullanılan takviye edici malzemeler incelendiğinde, metal oksitlerin de oldukça önemli olduğu görülmektedir. Homojen dağıtılmış ve az miktardaki oksit katkıları, W ve içerdiği katkı malzemelerinin daha da iyi dağılmasını sağlayarak, dispersiyon mukavetlendirmesinin kazandırdığı mekanik özellikleri arttırmaktadır [6, 11, 13, 14]. En çok çalışılan

metal oksitlerin başında La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ve Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> gelmektedir [17, 18]. Özellikle takviye edici malzeme olarak La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> kullanılmış çalışmalarda, La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>'ün kompozitlerin düşük sıcaklıktaki kırılganlığını ve yüksek sıcaklıktaki aşınma miktarını azalttığı gösterilmiştir [11, 18]. İki farklı takviye malzemesi kullanılarak üretilen W esaslı hibrit kompozitler ile ilgili çalışmalar da literatürde yer almaktadır: Bu çalışmalarda, W matrisinin özellikleri, W esaslı hibrit kompozitler oluşturularak daha da geliştirilmiştir [11, 13, 14]. Chen ve ark. [11] yaptığı çalışmada, volfram esaslı kompozitlerin özellikleri, TiC ve La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> partiküllerinin birlikte ve ayrı ayrı kullanıldığı durumlar için incelenmiştir. Raporlanan bu çalışmada, artan TiC katkısı ile rölatif yoğunluk değerlerinde bir düşüş gözlenmesine rağmen sertlik değerlerinin arttığı vurgulanmıştır [11]. Benzer şekilde, Ni-W katı eriyiği matrisine WC ve Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>'ün etkilerinin incelendiği bir çalışmada ise, yoğunluk ve mikrosertlik değerlerinde kayda değer bir artış gözlenmezken, yapılan aşınma testleri bu iki fazın bir arada kullanıldıklarında çok daha etkili olduklarını açıkça ortaya koymaktadır [13].

Volfram esaslı kompozitler genel olarak mekanik alaşımlama ve sonrasında gelen farklı sinterleme teknikleri ile yani toz metalurjisi yöntemleri ile üretilmektedirler. Mekanik alaşımlama, toz hammaddelerin düşük veya yüksek enerjili değirmenler kullanılarak öğütülmesi işlemidir. Bu esnada, mikroskopik boyutta tekrarlanan çarpışma, soğuk kaynaklanma ve kırılma işlemleri ile istenilen tozların üretilmesi sağlanmaktadır [21]. Ayrıca, bu yöntem, homojen ve kontrol edilebilir bir mikroyapıya sahip kompozit tozların üretilmesi imkanını vermektedir [22]. Literatürde, mekanik alaşımlama ve aktifleştirilmiş sinterleme yöntemleri kullanılarak üretilen W kompozitler için bazı araştırmalar mevcuttur. TiB<sub>2</sub>, ZrC, HfB<sub>2</sub>, CrB<sub>2</sub>, ZrB<sub>2</sub>, TiC gibi takviye elemanlarının W-Ni matris üzerindeki mikroyapısal ve mekaniksel özellikleri incelenmiş ve belli bir sınır değere kadar kullanılan takviyelerin kompozit yapısını geliştirdiği raporlanmıştır [3, 6, 13, 14, 23]. Bu çalışmada ise, ağırlık % 3 ve 4 TiB<sub>2</sub> ile ağırlık % 0,5 ve 1 La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> katkıları takviye edilerek, mekanik alaşımlama ve aktifleştirilmiş sinterleme

yöntemleri kullanılarak W esaslı hibrit kompozitler üretilmiş ve bu kompozitlerin mikroyapısal ve bazı mekaniksel özellikleri karakterize edilmiştir.

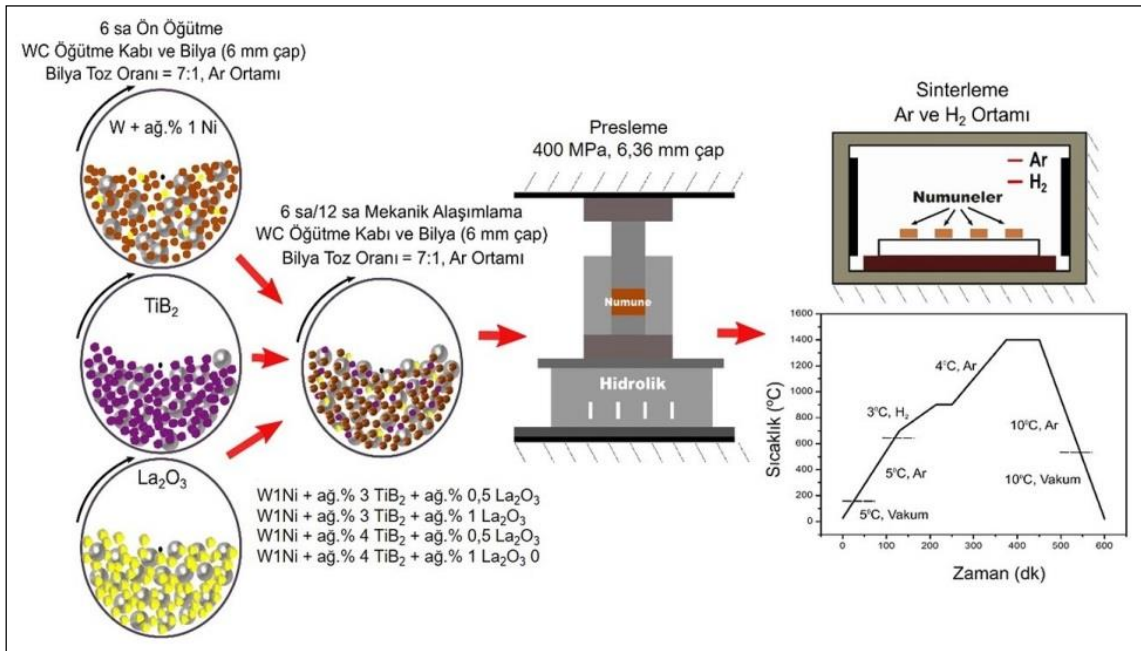
## 2. MALZEME VE YÖNTEM

### 2.1. Kompozit Malzemelerin Üretimi

Bu çalışmada, W (Eurotungstene, % 99,9 safiyet ve 4-5  $\mu\text{m}$  partikül boyut aralığı), Ni (ABCR, % 99,9 safiyet ve 3-7  $\mu\text{m}$  partikül boyut aralığı),  $\text{TiB}_2$  (Alfa Aesar, % 99,9 safiyet ve 40-44  $\mu\text{m}$  partikül boyut aralığı) ve  $\text{La}_2\text{O}_3$  (ABCR, % 99,99 safiyet ve 25-34  $\mu\text{m}$  partikül boyut aralığı) başlangıç tozları kullanılmıştır. W tozlarına, ağırlıkça % 1 Ni tozları ilave edilerek 6 sa ön alaşımlama işlemi uygulanmıştır. Ön alaşımlanmış W1Ni matris malzemesine takviye malzemesi olarak eklenecek olan  $\text{TiB}_2$  ve  $\text{La}_2\text{O}_3$  tozlarına da 6 sa ön öğütme işlemi yapılmıştır. Ön alaşımlanan W1Ni matrisine öğütülmüş  $\text{TiB}_2$  ve  $\text{La}_2\text{O}_3$  tozları birlikte katılarak W1Ni-x  $\text{TiB}_2$  (x=ağırlıkça % 3 ve 4)-y  $\text{La}_2\text{O}_3$  (y=ağırlıkça % 0,5 ve 1) hibrit karışımları oluşturulmuş ve bunlar WAB T2C Turbula cihazı kullanılarak karıştırılmıştır. Oluşturulan farklı bileşimdeki tozlar (7 g), 6 veya 12 sa olmak üzere iki farklı sürede yüksek enerjili değirmende mekanik olarak alaşımlanmıştır. Mekanik alaşımlama (MA) olmaksızın sadece karıştırılmış

tozlar, 0 sa MA olarak adlandırılmıştır. MA süreçleri, Spex 8000D karıştırıcı/öğütücü (1200 devir/dk hız) ile 50 ml kapasitedeki volfram karbür (WC) kaplar ve 6 mm çapa sahip WC bilyalar kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Bütün öğütme işlemleri için bilya:toz oranı ağırlıkça 7:1 olacak şekilde ayarlanmıştır. Öğütme sırasında meydana gelebilecek kirliliğin ve oksitlenmenin en aza indirgenmesi için tüm tozlar, kapalı ortam kutusunda vakuma alınıp ve sonrasında Ar gazı (% 99,999 safiyet) ortamında kaplara doldurulmuştur ve öğütme kaplarının sızdırmazlıkları sağlanmıştır. Deneysel çalışmalarda yararlanılan ön alaşımlama ve ön öğütme işlemleri de MA ile aynı koşullarda gerçekleştirilmiştir.

Deneysel çalışmalara ait proses akış şeması Şekil 1'de sunulmuştur. Karıştırılmış (0 sa MA) ve mekanik alaşımlanmış tüm tozlar, 400 MPa basınç uygulanarak MSE tek yönlü hidrolik pres ile oda sıcaklığında preslenerek pelet haline getirilmiştir. Kullanılan pres kalıbının çapı 6,36 mm'dir. Peletlenmiş numuneler, Linn yüksek sıcaklık fırını kullanılarak sinterlemeye tabi tutulmuşlardır. Sinterleme rejimi Şekil 1'deki proses akış şemasında verildiği şekilde uygulanmıştır. Sinterleme işlemi,  $\text{H}_2$ , Ar ve/veya vakum altında gerçekleştirilmiştir.



Şekil 1. Deneysel çalışmalara ait proses akış şeması.

### 2.2. Karakterizasyon Çalışmaları

Mekanik alaşımlama süreçleri sonucunda elde edilen tozların ve sinterleme işlemi sonrası elde edilen numunelerin faz analizleri ve karakterizasyonları, Bruker D8 X-ışınları difraktometresi (XRD,  $\text{CuK}\alpha=1,54060 \text{ \AA}$ ) ile  $2^\circ/\text{dk}$  tarama hızı kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Ayrıca, mekanik alaşımlama süresine bağlı olarak tüm tozlardaki W fazına ait

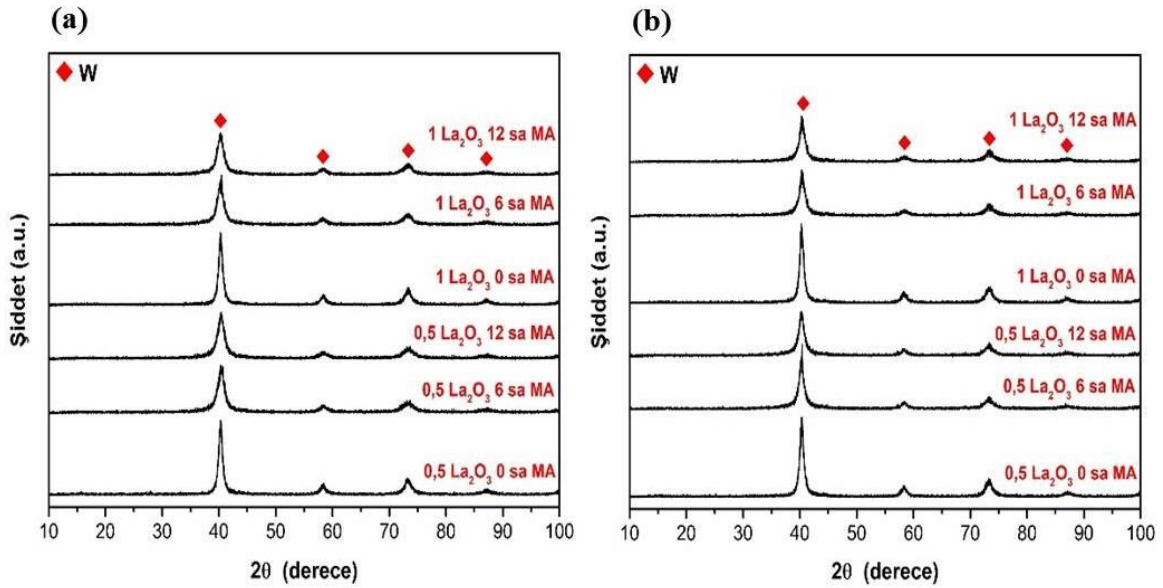
ortalama kristalit boyutu ve ortalama kafes deformasyonu değerleri Bruker-AXS TOPAS 4.2 yazılımı ile, volframa ait en şiddetli difraksiyon pikleri ((110), (200) ve (211) düzlemlerinin yansımalarından kaynaklı) baz alınarak ve modifiye edilmiş Scherrer formülü uygulanarak hesaplanmıştır [23, 24]. Kullanılan ve üretilen tozların partikül boyut dağılımlarının belirlenmesinde Malvern marka Mastersizer 2000 lazer saçılımlı partikül boyut analiz

cihazı kullanılmıştır. MA prosesinden geçen tozların partikül boyut ölçümleri sırasında topaklanmayı engellemek için, tozlara ultrasonik banyoda 1 dk süre ile titrasyon yapılmıştır. Sinter sonrası numunelerin yoğunluk değerleri ise, Precisa XB220A hassas terazide Arşimet yoğunluk kiti kullanılarak ölçülmüş ve her numuneden ölçülen 5 değer aritmetik ortalaması alınarak hesaplanmıştır. Metalografik hazırlama işlemleri, sinterlenmiş olan tüm numuneler için Struers Labopress-1 bakalite alma makinası ve Struers Tegrapol-15 otomatik parlatma cihazı kullanılarak yapılmıştır. Mikrosertlik ölçümleri, yüzeyleri uygun olarak hazırlanmış olan numunelerde, Shimadzu HV2 Vickers mikrosertlik cihazı kullanılarak 100 g yük altında ve 10 s batma süresi ile gerçekleştirilmiştir. Her numune için 25 başarılı ölçüm yapılmış ve aritmetik ortalamaları alınarak ortalama sertlik değerleri belirlenmiştir. Sinterleme sonrası farklı kompozisyonlardaki malzemelerin mikroyapıları, optik mikroskop (OM, Nikon Eclipse L150) kullanılarak incelenmiştir. Seçilen kompozit toz ürünün ve sinterlenmiş malzemelerin detaylı mikroyapısal karakterizasyonu, taramalı elektron mikroskobu (SEM, JEOL JSM T-330A, 15 kV) ve mikroskoba entegre edilmiş enerji dağılımlı spektrometre (EDS) kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

### 3. BULGULAR VE DEĞERLENDİRME

#### 3.1. Toz Numunelerin Karakterizasyonu

Şekil 2(a) ve (b)'de karıştırılmış ve 6 ve 12 sa MA uygulanmış  $W1Ni-3TiB_2-yLa_2O_3$  ( $y=0,5$  ve  $1$ ) ve  $W1Ni-4TiB_2-yLa_2O_3$  ( $y=0,5$  ve  $1$ ) tozlarının XRD paternleri verilmiştir. Beklendiği üzere, karıştırılmış ve alaşımlanmış tozların XRD piklerinde W (ICDD kart no: 04-0806, Bravais kafesi: Hacim merkezli kübik,  $a=b=c=0,316$  nm) fazı baskın tek faz olarak bulunmaktadır.  $TiB_2$  ve  $La_2O_3$  fazlarına ait XRD piklerinin bulunmaması, bu fazların yapı içindeki miktarlarının azlığından veya şiddetli W piklerinin baskılamasından kaynaklanmaktadır. MA süresindeki artışla birlikte XRD piklerinin şiddeti azalmakta, pikler genişlemekte ve yayvanlaşmaktadır. Buna benzer bir değişim, 0, 6 ve 12 sa MA'lanmış  $W1Ni-xLa_2O_3$  ( $x=0,5$  ve  $1$ ) tozlarının XRD piklerinde de rastlanmıştır [17]. 6 ve 12 sa MA uygulanmış tozların yapılarında, W, Ni,  $TiB_2$  ve  $La_2O_3$  başlangıç tozları arasındaki reaksiyonlar sonucu meydana gelmiş ikincil fazlar da bulunmamaktadır. Literatürde, 6 ve 12 sa MA sonrası XRD analizi yapılmış  $W1Ni-xTiB_2$  ( $x=2, 3$  ve  $4$ ) tozlarında da sadece baskın W fazı bulunduğu raporlanmıştır [15].



Şekil 2. Karıştırılmış (0 sa MA) ve mekanik alaşımlanmış (6 ve 12 sa) tozlara ait XRD paternleri: (a)  $W1Ni-3TiB_2-yLa_2O_3$  ( $y=0,5$  ve  $1$ ) ve (b)  $W1Ni-4TiB_2-yLa_2O_3$  ( $y=0,5$  ve  $1$ ).

Tablo 1'de karıştırılmış ve 6 veya 12 sa mekanik alaşımlanmış  $W1Ni-xTiB_2-yLa_2O_3$  ( $x=3$  ve  $4$ ;  $y=0,5$  ve  $1$ ) toz numunelerindeki W fazının Bruker-AXS TOPAS analizlerine göre hesaplanan ortalama kristalit boyutları ve kafes deformasyon miktarları verilmiştir. Tablo 1'e genel olarak bakıldığında, bütün toz kompozisyonları için artan MA süresi ile ortalama kristalit boyutlarında azalma ve kafes deformasyonlarında artış meydana geldiği görülmektedir.  $W1Ni-4TiB_2-0,5La_2O_3$  ve  $W1Ni-4TiB_2-1La_2O_3$  toz

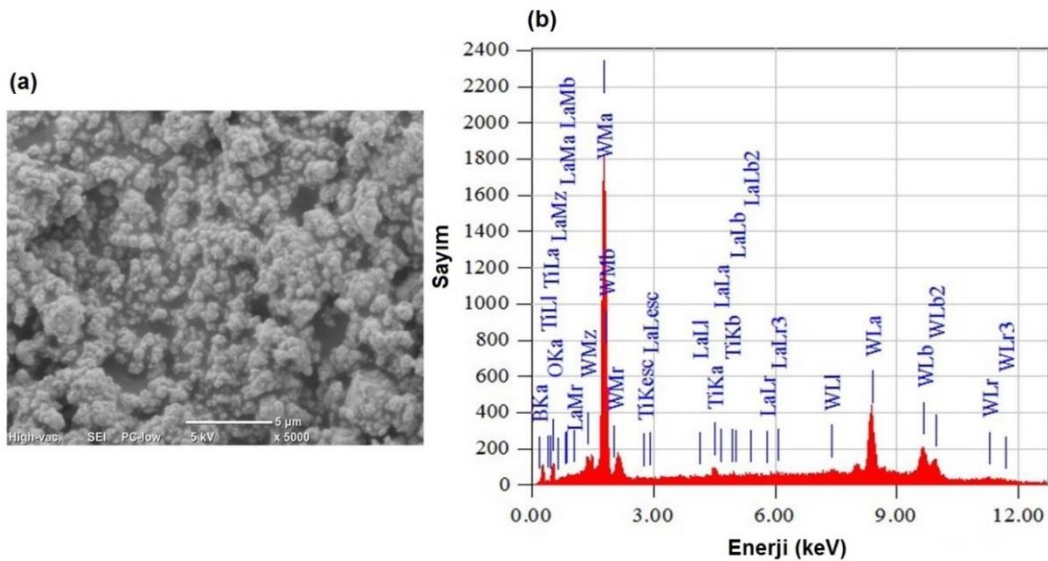
karışımlarının kristalit boyutları ve kafes deformasyonlarındaki değişim ise, ağırlık % 3  $TiB_2$  kullanılması durumunda meydana gelen değişimlerden önemsenerek farklı bir sonuç vermemiştir. Ayrıca literatürdeki bir çalışmada bulunan, 0, 6 ve 12 sa MA uygulanmış  $W1Ni-2TiB_2-yLa_2O_3$  ( $y=0,5$  ve  $1$ ) tozlarına ait ortalama kristalit boyutlarındaki düşüş ile ortalama kafes deformasyonlarındaki artış miktarları, bu çalışmada hesaplanan değerler ile örtüşmektedir [14].

**Tablo 1.** Karıştırılmış (0 sa MA), 6 ve 12 sa mekanik alaşımlanmış  $W1Ni-xTiB_2-yLa_2O_3$  ( $x=3$  ve  $4$ ;  $y=0,5$  ve  $1$ ) tozlarının XRD paternlerindeki W fazına ait pikler için hesaplanmış ortalama kristalit boyutları ve kafes deformasyon miktarları.

| Numune Adı                                                | Kristalit Boyutu (nm) | Kafes Deformasyonu (%) |
|-----------------------------------------------------------|-----------------------|------------------------|
| W1Ni-3TiB <sub>2</sub> -0,5La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 0 sa MA               | 15,20                  |
|                                                           | 6 sa MA               | 9,70                   |
|                                                           | 12 sa MA              | 6,40                   |
| W1Ni-3TiB <sub>2</sub> -1La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>   | 0 sa MA               | 15,10                  |
|                                                           | 6 sa MA               | 10,00                  |
|                                                           | 12 sa MA              | 6,90                   |
| W1Ni-4TiB <sub>2</sub> -0,5La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 0 sa MA               | 14,40                  |
|                                                           | 6 sa MA               | 8,00                   |
|                                                           | 12 sa MA              | 7,00                   |
| W1Ni-4TiB <sub>2</sub> -1La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>   | 0 sa MA               | 13,60                  |
|                                                           | 6 sa MA               | 10,30                  |
|                                                           | 12 sa MA              | 7,80                   |

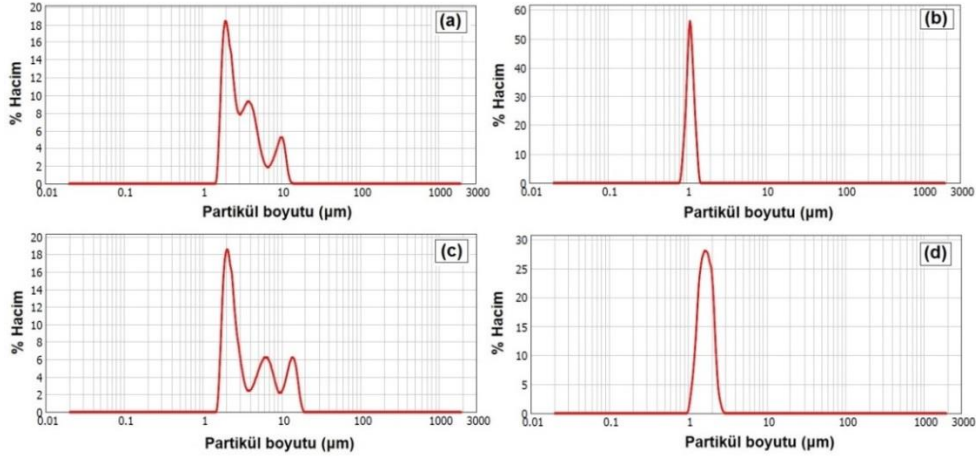
$W1Ni-xTiB_2-yLa_2O_3$  ( $x=3$  ve  $4$ ;  $y=0,5$  ve  $1$ ) toz numunelerinin içinden temsili olarak seçilen, 12 sa mekanik alaşımlanmış  $W1Ni-3TiB_2-1La_2O_3$  tozunun SEM görüntüsü ve alansal EDS analizi, sırasıyla Şekil 3(a) ve (b)'de sunulmuştur. Şekil 3(a)'daki SEM görüntüsünde görüldüğü üzere, 12 sa MA sonrası elde edilen kompozit toz, homojen bir partikül boyutu dağılımına sahiptir. Ayrıca, bu partiküllerin boyutlarının 1  $\mu m$  altında olduğu gözlemlenmiştir. Bununla birlikte, uzun süren MA prosesi aglomerasiyona meyilli açık partikül yüzeyleri oluşturduğundan, bazı bölgelerde partiküllerin kümelenmiş olduğu görülmektedir. Şekil 3(b)'deki EDS spektrumu Şekil 3(a)'da verilen SEM görüntüsündeki genel alandan alınmıştır. EDS analizinde W elementinin şiddetli pikleri ile birlikte nispeten az şiddetlere sahip Ti, B, La ve O

elementlerinin varlığı tespit edilmiştir. Beklenildiği gibi, ilgili toz kompozisyonunda ağırlık % 1 miktarındaki Ni elementinden herhangi bir pik görülmemiştir. Uzun süreli öğütmelerde, öğütme kap ve bilyalarının toz partikülleri ile sürekli çarpışması neticesinde, öğütülen tozda kabın ve bilyaların malzemesine bağlı olarak bir miktar kirlilik gözlenmektedir. Şekil 3(b)'deki EDS analizine göre, toz bünyesinde karbon piki tespit edilmemiştir, dolayısıyla 12 sa MA sonrası, öğütme kabı ve bilyalardan kaynaklanan herhangi bir WC kirliliği izine rastlanmamıştır. Bu durum, tozda WC kirliliğinin bulunmadığı ya da meydana gelen WC kirliliğinin spektrometrenin analiz limitleri dışında küçük bir miktarda olduğu gibi iki farklı şekilde yorumlanabilmektedir.

**Şekil 3.** 12 sa mekanik alaşımlanmış  $W1Ni-3TiB_2-1La_2O_3$  tozunun (a) SEM görüntüsü ve (b) alansal EDS analizi.

Şekil 4(a)-(d)'de 6 sa mekanik alaşımlanmış  $W1Ni-xTiB_2-yLa_2O_3$  ( $x=3$  ve  $4$ ;  $y=0,5$  ve  $1$ ) tozlarının partikül boyut dağılım grafikleri verilmektedir. Şekil 4(a) ve (b)'deki grafiklerden,  $W1Ni-3TiB_2-0,5La_2O_3$  tozlarının ortalama  $3,94 \mu m$  ( $D_{50}=2,91 \mu m$ ),  $W1Ni-3TiB_2-1La_2O_3$  tozlarının ise ortalama  $1,12 \mu m$  ( $D_{50}=1,11 \mu m$ ) partikül boyutuna sahip olduğu belirlenmiştir.  $TiB_2$  miktarının ağırlık % 4'e çıktığı

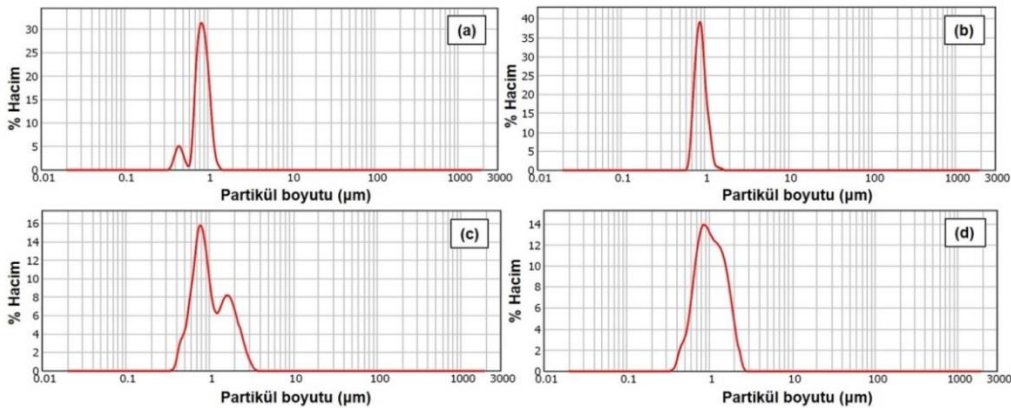
numunelerde ortalama partikül boyutu, ağırlık % 0,5  $La_2O_3$  katkısı için  $5,23 \mu m$  ( $D_{50}=2,89 \mu m$ ), ağırlık % 1  $La_2O_3$  katkısı için ise  $1,75 \mu m$  ( $D_{50}=1,52 \mu m$ ) olarak bulunmuştur. Şekil 4(a) ve (c)'deki üç pikli histogramlar,  $La_2O_3$  katkısının artırılması ile tek pikli histogramlar haline dönüşmüştür, bu durum ise  $La_2O_3$  partiküllerinin diğer partiküller üzerindeki dağıtıcı/homojenleştirici etkisini açıklamaktadır.



**Şekil 4.** 6 sa mekanik alaşımlanmış  $W1Ni-xTiB_2-yLa_2O_3$  ( $x=3$  ve  $4$ ;  $y=0,5$  ve  $1$ ) tozlarının partikül boyut dağılım grafikleri: (a)  $W1Ni-3TiB_2-0,5La_2O_3$ , (b)  $W1Ni-3TiB_2-1La_2O_3$ , (c)  $W1Ni-4TiB_2-0,5La_2O_3$  ve (d)  $W1Ni-4TiB_2-1La_2O_3$ .

Şekil 5(a)-(d)'de 12 sa mekanik alaşımlanmış  $W1Ni-xTiB_2-yLa_2O_3$  ( $x=3$  ve  $4$ ;  $y=0,5$  ve  $1$ ) tozlarının partikül boyut dağılım grafikleri görülmektedir. Şekil 5(a) ve (b)'deki toz boyut dağılımlarından,  $W1Ni-3TiB_2-0,5La_2O_3$  tozlarının ortalama  $845 \text{ nm}$  ( $D_{50}=848 \text{ nm}$ ),  $W1Ni-3TiB_2-1La_2O_3$  tozlarının ise ortalama  $915 \text{ nm}$  ( $D_{50}=895 \text{ nm}$ ) partikül boyutuna sahip olduğu belirlenmiştir. Şekil 5(c) ve (d)'deki toz boyut dağılımlarından,  $W1Ni-4TiB_2-0,5La_2O_3$  tozlarının ortalama partikül boyutları için  $1,14 \mu m$  ( $D_{50}=923 \text{ nm}$ ),  $W1Ni-4TiB_2-1La_2O_3$  tozlarının ortalama partikül boyutları ise  $1,11 \mu m$  ( $D_{50}=1,02 \mu m$ ) civarında olduğu saptanmıştır. 6 ve 12 sa MA uygulanmış numunelerde,  $TiB_2$  katkısının artması ile partiküllerin ortalama boyutlarında artma olduğu görülmüştür. Bunun nedeni,  $TiB_2$  başlangıç partikül

boyutunun W ve Ni tozlarına göre daha yüksek olmasıdır. Bununla birlikte, Şekil 5(b) ve 5(d)'deki tek pike sahip histogramlar ile Şekil 5(a) ve (c)'deki iki pikli histogramlar karşılaştırıldığında,  $La_2O_3$  içeriğinin artırılmasının daha homojen bir partikül boyut dağılımı yarattığı açıkça görülmektedir. Şekil 4 ve 5'de bulunan dağılım grafikleri değerlendirildiğinde ise, MA süresinin artırılmasının partikül boyut dağılım aralığında önemli bir değişime neden olduğu anlaşılmaktadır. 12 sa MA süresi uygulanmış tüm numunelerin histogramları, 6 sa MA süresi uygulanmış numunelerinkine göre,  $1 \mu m$  değerinden sola doğru kayma göstermiştir.

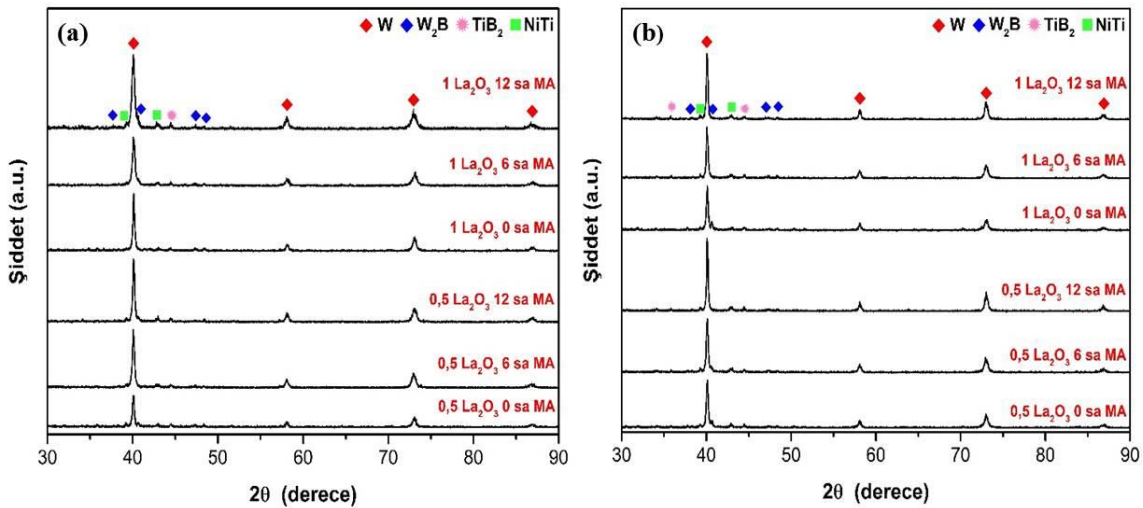


**Şekil 5.** 12 sa mekanik alaşımlanmış  $W1Ni-xTiB_2-yLa_2O_3$  ( $x=3$  ve  $4$ ;  $y=0,5$  ve  $1$ ) tozlarının partikül boyut dağılım grafikleri: (a)  $W1Ni-3TiB_2-0,5La_2O_3$ , (b)  $W1Ni-3TiB_2-1La_2O_3$ , (c)  $W1Ni-4TiB_2-0,5La_2O_3$  ve (d)  $W1Ni-4TiB_2-1La_2O_3$ .

### 3.2. Sinterlenmiş Kompozitlerin Karakterizasyonu

Şekil 6'da karıştırılmış, 6 sa ve 12 sa mekanik alaşımlanmış  $W_{1Ni-3TiB_2-yLa_2O_3}$  ve  $W_{1Ni-4TiB_2-yLa_2O_3}$  ( $y=0,5$  ve  $1$ ) kompozitlerinin sinter sonrası XRD paternleri verilmektedir. Şekil 6(a)'da verilen XRD paternlerine göre, sinterleme sonrası  $W_{1Ni-3TiB_2-yLa_2O_3}$  ( $y=0,5$  ve  $1$ ) kompozitlerinin yapısında, W (ICDD kart no: 04-0806, Bravais kafesi: Hacim merkezli kübik,  $a=b=c=0,316$  nm) ana fazı ile birlikte  $TiB_2$  (ICDD kart no: 35-0741, Bravais kafesi: Basit hegzagonal,  $a=b=0,303$  nm,  $c=0,323$  nm) ve NiTi (ICDD kart no: 19-0850, Bravais kafesi: Basit kübik,  $a=b=c=0,297$  nm) fazlarının olduğu tespit edilmiştir.  $W_{1Ni-3TiB_2-1La_2O_3}$  kompozitlerinde ise,  $W_2B$  (ICDD kart no: 25-0990, Bravais kafesi: Taban merkezli tetragonal,  $a=b=0,557$  nm,  $c=0,474$  nm) fazının olduğu saptanmıştır. Kompozitlerin yapısındaki, ağırlık %  $TiB_2$  oranının 3'den 4'e çıkarılması (Şekil 6(b)), ilave bir faz oluşumuna neden olmamıştır. 12 sa MA ile birlikte, XRD'lerdeki  $TiB_2$  ve NiTi fazlarına ait piklerde artış gözlemlenmiştir. Bu durum, kompozit tozları içindeki  $TiB_2$  fazının MA süresindeki artışla birlikte homojen olarak

dağıtılması ve pik şiddetlerinde artışa neden olması ile açıklanabilir. Ayrıca,  $TiB_2$  fazının toz yapısı içinde homojen dağılmasının NiTi fazının daha çok oluşmasına neden olduğu da söylenebilir. XRD paternlerinde yaklaşık olarak  $2\theta=44^\circ$  değerinde bulunan küçük pikin Ni(W) katı çözelti fazı ile de örtüştüğü bilinmektedir [6, 23]. Ni(W) katı çözelti reaksiyonuna dahil olmayan küçük bir miktar serbest Ni ise,  $TiB_2$  fazının yüksek sıcaklık sinterlemesi nedeniyle dekompozisyonu sonucu oluşan serbest Ti partikülleri ile reaksiyona girerek NiTi intermetalik bileşimini oluşturmuştur. Ayrıca,  $TiB_2$  dekompozisyonu neticesinde serbestleşen B partiküllerinin W matrisi ile reaksiyonu sonrasında,  $W_2B$  intermetalik fazı ortaya çıkmıştır. Benzer şekilde, ağırlık % 2, 3 ve 4  $TiB_2$  ile takviye edilerek 12 sa MA ve aktifleştirilmiş sinterleme ile üretilmiş  $W_{1Ni}$  kompozitlerine ait bir çalışmada,  $TiB_2$  takviyesinin sinterleme sıcaklığı etkisiyle kararlılığını kaybederek bir miktar bozunması ve sonrasında NiTi fazını oluşturması ile ilgili bilgilere yer verilmiştir [15]. İlaveten, sinterleme sonrasında da, toz yapısında öğütme kap ve bilyalarından kaynaklanan WC kirliliğini işaret eden XRD piklerine rastlanmamıştır.



Şekil 6. Karıştırılmış (0 sa MA), mekanik alaşımlanmış (6 ve 12 sa) ve sinterlenmiş kompozitlere ait XRD paternleri: (a)  $W_{1Ni-3TiB_2-yLa_2O_3}$  ( $y=0,5$  ve  $1$ ) ve (b)  $W_{1Ni-4TiB_2-yLa_2O_3}$  ( $y=0,5$  ve  $1$ ).

Tablo 2'de karıştırılmış, 6 ve 12 sa mekanik alaşımlanmış  $W_{1Ni-3TiB_2-yLa_2O_3}$  ve  $W_{1Ni-4TiB_2-yLa_2O_3}$  ( $y=0,5$  ve  $1$ ) kompozitlerinin sinter sonrası rölatif Arşimet yoğunluğu ve mikrosertlik değerleri verilmiştir. Tablo 2'ye bakıldığında genel olarak, her bir kompozisyon için MA süresinin artması ile rölatif yoğunluklarında artma olduğu görülmüştür. Ancak, artan rölatif yoğunluğu ile birlikte sertlik değerlerinde beklenildiği gibi bir artma görülmemiştir. Bu durum Şekil 6'daki XRD paternlerinde MA süresinin artması ile pik şiddeti artan NiTi ve  $W_2B$  ikincil fazları ile ilişkilendirilebilir. MA, toz partiküllerinin birbirleri ve öğütme ortamı ile sürekli olarak ve yüksek hızda çarpışması sonucu meydana gelmektedir. Darbe enerjisinin yoğun olduğu bu sistemde, kararlı bileşikler bile bağlarındaki zayıflama veya yapılarında oluşan kusurlar neticesinde dekompoze olabilmektedir. MA süresi arttıkça,  $TiB_2$ 'nin

yapısı daha çok deforme olmuş ve deforme olan  $TiB_2$ , Ni ve W elementleri ile kolayca reaksiyona girerek kısmen daha çok miktarda NiTi ve  $W_2B$  bileşiklerini oluşturmuştur. Kompozit bünyesindeki  $TiB_2$ 'nin kararsızlaşması ve ikincil bileşiklerin oluşmasına neden olması ise beklenen mikrosertlik değerlerine ulaşılmasını kısıtlamıştır.  $TiB_2$ 'nin kararlı kalması durumunda, daha yüksek mikrosertlik değerlerinin elde edilebileceği öngörülmektedir.  $TiB_2$  katkısının ağırlık % 3'den 4'e yükselmesi ile genel olarak yoğunluklarda düşüş gözlenirken, sertliklerinde artma olduğu görülmüştür. Yoğunluk değerlerindeki azalmanın nedeni, ağırlık % 4  $TiB_2$  içeren numunelerde daha çok ortaya çıkan  $W_2B$  intermetalik fazıdır. Bu durum, yüksek sertliğe sahip  $TiB_2$  fazının mikrosertlik üzerindeki pozitif etkisini ve yoğunlaşma üzerindeki negatif etkisini göstermektedir.  $La_2O_3$  katkısının etkisi incelendiğinde, yoğunluk ve sertlik

değerlerinde bir artış eğiliminin söz konusu olduğu söylenebilir. Elde edilen en iyi sonucu, % 92,14 rölafif yoğunluk ve  $6,27 \pm 1,54$  GPa mikrosertlik değerlerine sahip olan 6 sa mekanik alaşımlanmış ve sinterlenmiş  $W1Ni-3TiB_2-1La_2O_3$  kompozisyonunun sağladığı görülmüştür. Konu ile ilgili yayınlanan bir çalışmada, 6 sa mekanik alaşımlanmış ve sinterlenmiş  $W1Ni$  matris alaşımının % 96,39 rölafif yoğunluk değerine ve  $4,08 \pm 0,28$  GPa mikrosertlik değerine sahip olduğu raporlanmıştır [17]. Aynı çalışmada,  $W1Ni$  matrisine ağırlık % 0,5  $La_2O_3$  katkılandırılması ile mikrosertlik değerinin  $4,80 \pm 0,23$  GPa'a yükseldiği ve  $La_2O_3$  miktarının ağırlık % 1'e artırılması ile mikrosertliğin  $5,24 \pm 0,35$  GPa değerine ulaştığı açıklanmıştır [17]. Literatürdeki bir başka çalışmada, 6 sa MA uygulanmış  $W1Ni-3TiB_2$  ve  $W1Ni-4TiB_2$  kompozitlerinin sırasıyla  $4,54 \pm 0,60$  GPa ve  $4,96 \pm 0,35$  GPa mikrosertlik değerlerine sahip olduğu belirtilmiştir [15]. Bu çalışmalar gözönüne alındığında,  $W1Ni$  matrisine ayrı ayrı eklenen  $TiB_2$  ve  $La_2O_3$  takviye partiküllerinin mikrosertlik üzerinde çok olumlu bir

etki yarattığı anlaşılmaktadır.  $TiB_2$  ve  $La_2O_3$  etkisinin birlikte incelendiği bir çalışmada ise, 6 sa MA'lanmış ve sinterlenmiş  $W1Ni-2TiB_2-yLa_2O_3$  ( $y=0,5$  ve  $1$ ) kompozitlerinin sırasıyla  $4,60 \pm 0,44$  GPa ve  $5,34 \pm 0,18$  GPa mikrosertlik değerlerine sahip olduğu açıklanmıştır [14]. Bu çalışmada, 6 sa MA ve sinterleme uygulanmış numunelerde elde edilen mikrosertlik değerleri de, literatürdeki çalışmalarda raporlanan değerlerin üzerinde elde edilmiştir. Ayrıca, literatürde, toz metalurjisi yöntemleri ile üretilen  $W1Ni$ -ağırlık % 1 x-ağırlık % 2 y ( $x=La_2O_3$  ve  $Y_2O_3$ ;  $y=CrB_2$ ,  $HfB_2$  ve  $ZrB_2$ ) ve  $W1Ni$ -ağırlık % 2  $ZrC$ -ağırlık % 1  $Y_2O_3$  kompozitlerinin rölafif Arşimet yoğunluk ve mikrosertlik değerlerinin % 88-98 ve 6-7 GPa aralıklarında olduğu raporlanmıştır [6, 23]. Kompozitin bünyesinde  $NiTi$  ve  $W_2B$  gibi intermetalik bir faz oluşmasına izin verilmeksizin, uygun sürelerde yapılan MA prosesi ve uygun miktarlarda ilave edilen  $TiB_2$  takviye elemanı, yoğunluk ve sertlik gibi temel kompozit özellikleri için daha olumlu sonuçlar vermektedir [3, 6, 13-15].

**Tablo 2.** Karıştırılmış (0 sa MA), 6 ve 12 sa mekanik alaşımlanmış ve sinterlenmiş  $W1Ni-xTiB_2-yLa_2O_3$  ( $x=3$  ve  $4$ ;  $y=0,5$  ve  $1$ ) kompozitlere ait yoğunluk ve mikrosertlik değerleri.

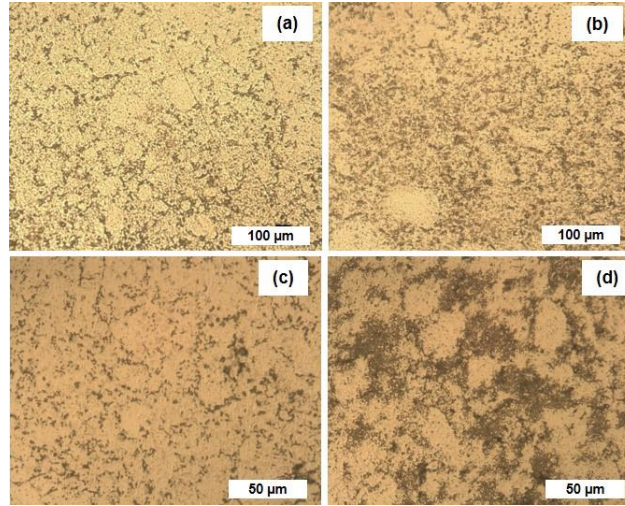
| Numune Adı               | Teorik Yoğunluk (g/cm <sup>3</sup> ) | Rölafif Arşimet Yoğunluğu (%) | Vickers Mikrosertlik (GPa) |
|--------------------------|--------------------------------------|-------------------------------|----------------------------|
| $W1Ni-3TiB_2-0,5La_2O_3$ | 0 sa MA                              |                               | 3,10±0,83                  |
|                          | 6 sa MA                              | 17,24                         | 5,58±0,50                  |
|                          | 12 sa MA                             |                               | 4,52±0,53                  |
| $W1Ni-3TiB_2-1La_2O_3$   | 0 sa MA                              |                               | 4,28±0,36                  |
|                          | 6 sa MA                              | 17,10                         | 6,27±1,54                  |
|                          | 12 sa MA                             |                               | 6,07±1,38                  |
| $W1Ni-4TiB_2-0,5La_2O_3$ | 0 sa MA                              |                               | 4,75±0,30                  |
|                          | 6 sa MA                              | 16,76                         | 6,71±0,80                  |
|                          | 12 sa MA                             |                               | 4,74±0,59                  |
| $W1Ni-4TiB_2-1La_2O_3$   | 0 sa MA                              |                               | 4,75±0,48                  |
|                          | 6 sa MA                              | 16,62                         | 5,88±0,55                  |
|                          | 12 sa MA                             |                               | 5,12±0,82                  |

Şekil 7(a)-(d)'de 12 sa mekanik alaşımlanmış ve sinterlenmiş  $W1Ni-xTiB_2-yLa_2O_3$  ( $x=3$  ve  $4$ ;  $y=0,5$  ve  $1$ ) kompozit numunelerin OM görüntüleri sunulmuştur.  $TiB_2$  miktarının artması ile (Şekil 7(a) ile (c) ve Şekil 7(b) ile (d) karşılaştırıldığında) mikroyapıda çok önemsenerek bir değişiklik görünmemektedir. Artan  $La_2O_3$  katkısının faz dağılımlarına etkisi karşılaştırıldığında (Şekil 7(a) ile (b) ve Şekil 7(c) ile (d)), ağırlık % 0,5  $La_2O_3$  katkılı kompozitlerin mikroyapılarındaki bazı bölgelerde partikül kümelenmeleri görüne de, bu numunelerin daha iyi bir dağılıma sahip olduğu ve ağırlık % 1  $La_2O_3$  içeren numunelerde ikincil fazların kümelenmeye/topaklanmaya daha çok eğilimli olduğu görülmektedir.

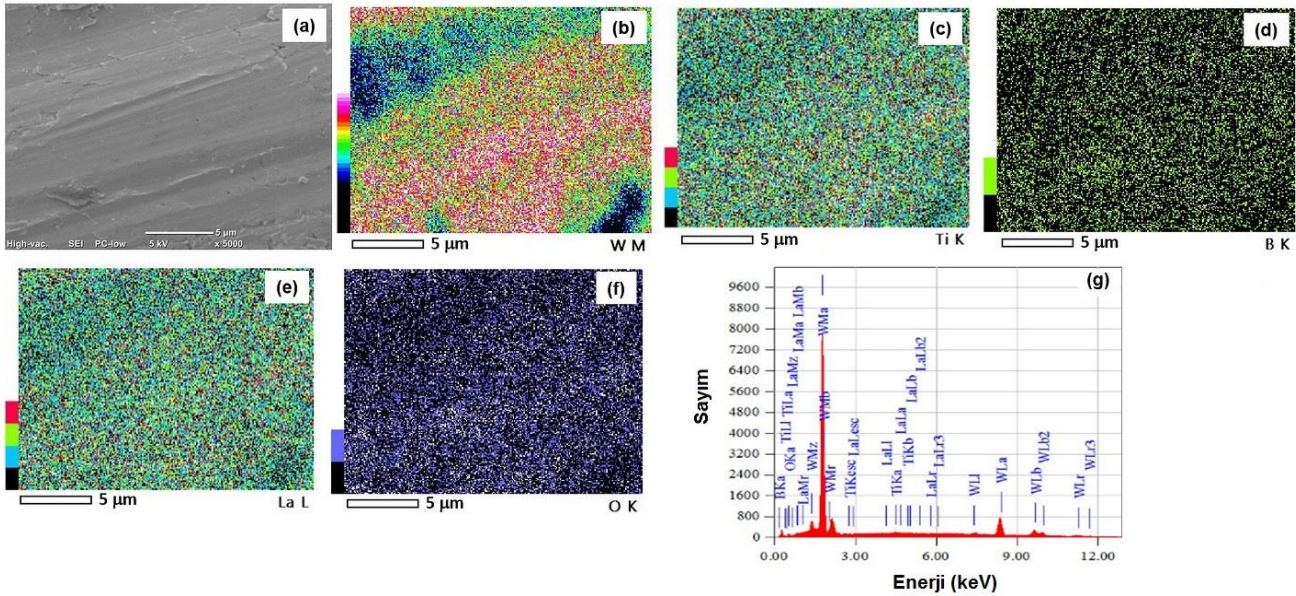
Şekil 8(a)-(g)'de karıştırılmış (0 h MA) ve sinterlenmiş

$W1Ni-3TiB_2-1La_2O_3$  kompozit numunesine ait SEM görüntüsü, elementel haritalamaları ve alansal EDS analiz sonucu verilmektedir. SEM analizi ikincil elektron görüntüleme tekniği ile gerçekleştirilmiş olup, yığın yapıya getirilmiş tam sinter görüntüsü sunmaktadır. Yapıda bulunan  $W$  matrisin ve  $TiB_2$  ve  $La_2O_3$  partiküllerinin dağılımı, Şekil 8(b)-(f)'de sunulan elementel haritalamalardan açıkça görülmektedir. MA uygulanmadan sinterlenmiş numunede partikül takviyeleri homojen olarak dağıtılamadığından dolayı,  $W$  haritalamasında heterojenlik söz konusudur (Şekil 8(b)). Numunenin EDS spektrumunda (Şekil 8(g)) ise  $W$  elementine ait şiddetli pikler ve düşük şiddette  $Ti$ ,  $B$ ,  $La$  ve  $O$  elementlerine ait pikler saptanmıştır. Şekil 3(a)'daki toz SEM görüntüsünden alınan EDS spektrumunda (Şekil 3(b)) olduğu gibi  $Ni$  elementine ait pikler saptanamamıştır.





**Şekil 7.** 12 sa mekanik alaşımlanmış ve sinterlenmiş  $W1Ni-xTiB_2-yLa_2O_3$  ( $x=3$  ve  $4$ ;  $y=0,5$  ve  $1$ ) kompozitlerin optik mikroskop (OM) görüntüleri: (a)  $W1Ni-3TiB_2-0,5La_2O_3$ , (b)  $W1Ni-3TiB_2-1La_2O_3$ , (c)  $W1Ni-4TiB_2-0,5La_2O_3$  ve (d)  $W1Ni-4TiB_2-1La_2O_3$ .



**Şekil 8.** Karıştırılmış (0 sa MA) ve sinterlenmiş  $W1Ni-3TiB_2-1La_2O_3$  kompozit numunesine ait SEM/EDS analizi: (a) SEM görüntüsü, (b-f) W, Ti, B, La ve O elementel haritaları, ve (g) alansal EDS analizi.

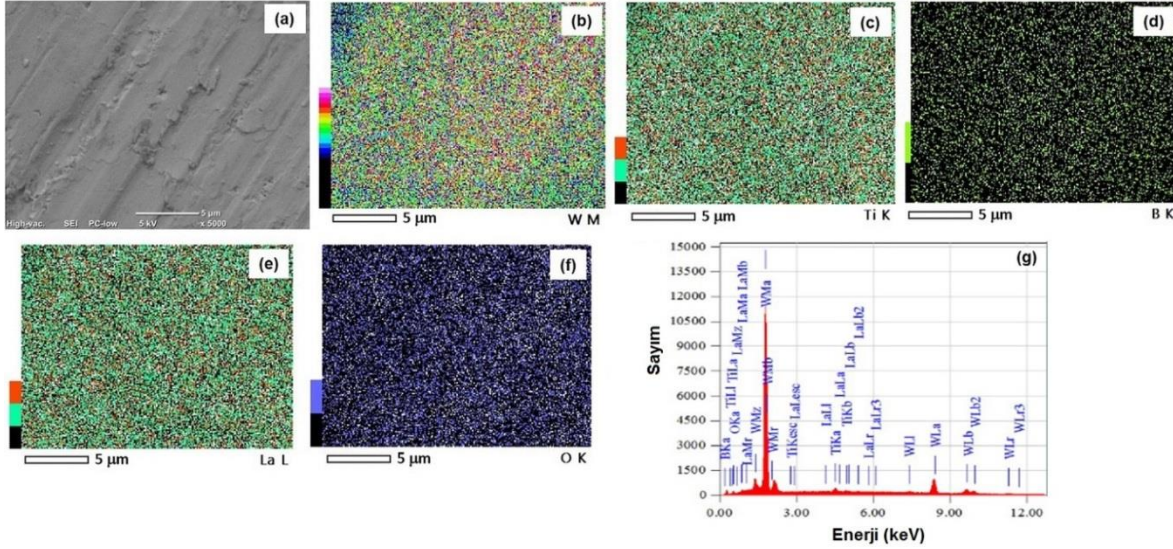
Şekil 9(a)-(g)'de 12 sa mekanik alaşımlandırılmış ve sinterlenmiş  $W1Ni-3TiB_2-1La_2O_3$  kompozit numunesine ait SEM görüntüsü, elementel haritalamaları ve aynı görüntünün EDS spektrum analizi verilmektedir. Şekil 9(b)-(f)'deki elementel haritalar incelendiğinde, takviye elemanlarının yapı içerisinde homojen olarak dağıtıldığı ve W matrisinin de homojen bir dağılım sergilediği gözlemlenmektedir. Şekil 9(g)'deki EDS spektrumunda ise, şiddetli W pikleri ve düşük şiddette Ti, B, La ve O pikleri saptanmıştır. Şekil 8(b)-(f) ve 9(b)-(f) birbiriyle karşılaştırıldığında, mekanik alaşımlamanın kompozit ürünler üzerindeki olumlu etkisi açığa çıkmaktadır. 12 sa mekanik alaşımlanarak sinterlenmiş numunenin mikroyapısında önemli bir iyileşme görülmüştür.  $TiB_2$  ve  $La_2O_3$  takviye elemanları yapı içerisinde homojen olarak

dağıtılmıştır. Bu durum, mekanik alaşımlandırma yapılarak sinterlenmiş numunelerin, karışım numunelere kıyasla yoğunluk ve mikrosertlik değerlerindeki artışın nedenini açıklamaktadır (Tablo 2).

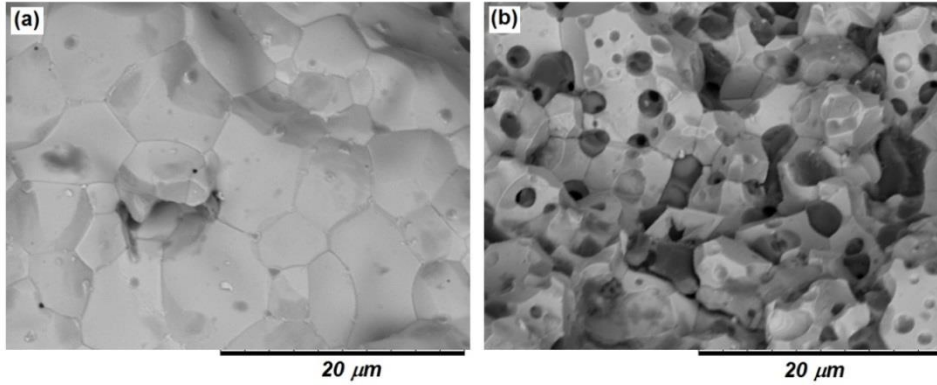
Analizler neticesinde, en iyi yoğunluk ve mikrosertlik korelasyonunun 6 sa mekanik alaşımlanmış ve sinterlenmiş  $W1Ni-3TiB_2-1La_2O_3$  kompozisyonu için elde edildiği anlaşılmıştır. Bu numuneye ait yüzeylerin detaylı SEM görüntüleri Şekil 10(a) ve (b)'de verilmektedir. Sinterleme sonrası, yüzeye metalografik işlemler uygulanmadan alınan SEM görüntüsü (Şekil 10(a)), farklı boyutlardaki taneleri ( $< 3 \mu m$ ) ve tane sınırlarını ve tane sınırlarına veya tane içlerine çöken  $TiB_2$  ve  $La_2O_3$  takviye partiküllerini açıkça göstermektedir. Şekil 10(b)'de ise numuneye ait kırık yüzey

SEM görüntüsü verilmektedir. W1Ni matris boyunca, tane sınırları ve tane içlerinde bulunan  $2\ \mu\text{m}$  boyutundan küçük  $\text{TiB}_2$  ve  $\text{La}_2\text{O}_3$  partikülleri görünmektedir. Benzer mikroyapılar literatürdeki çalışmalarda da elde edilmiştir

[15, 17]. Ayrıca, mikroyapıda büyütme limitleri dahilinde kaydedeğer bir porozite bulunmaması, numunenin yoğunluk ve mikrosertlik değerleri ile örtüşmektedir.



**Şekil 9.** 12 sa mekanik alaşımlanmış ve sinterlenmiş W1Ni-3TiB<sub>2</sub>-1La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> kompozit numunesine ait SEM/EDS analizi: (a) SEM görüntüsü, (b-f) W, Ti, B, La ve O elementel haritaları, ve (g) alansal EDS analizi.



**Şekil 10.** 6 sa mekanik alaşımlanmış ve sinterlenmiş W1Ni-3TiB<sub>2</sub>-1La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> kompozit numunesine ait SEM görüntüleri: (a) sinter sonrası yüzey ve (b) kırık yüzey.

Bu çalışma kapsamında mekanik alaşımlama ve aktifleştirilmiş sinterleme yöntemleriyle üretilmiş,  $\text{TiB}_2$  ve  $\text{La}_2\text{O}_3$  partikülleri ile takviye edilmiş W matrisli kompozitler, farklı kullanım alanlarında değerlendirilmek üzere geliştirilecek olan farklı kompozisyonlardaki takviye elemanları ile katkılandırılmış W matrisli kompozitler için detaylı bir ön bilgi oluşturacaktır. Mekanik alaşımlama ile W1Ni matrisine katkılandırılan  $\text{TiB}_2$  ve  $\text{La}_2\text{O}_3$  takviye elemanlarının homojen partikül boyut dağılımı, yoğunluk ve sertlik gibi bazı toz ve sinter özelliklere belirli aralıklar dahilinde katkı sağladığı anlaşılmıştır. Genel anlamda da, hem mekanik alaşımlama yönteminin hem de seramik esaslı takviye edici partiküllerin birlikte kullanımının sinter bünyelerin fiziksel ve mekanik özellikleri üzerinde olumlu etkiler yapacağı öngörülmektedir.

#### 4. SONUÇLAR

Bu çalışmada,  $\text{TiB}_2$  ve  $\text{La}_2\text{O}_3$  katkıları ile beraber mekanik alaşımlama süresinin W esaslı kompozitler üzerindeki etkileri mikroyapısal ve sertlik özellikleri bakımından incelenmiştir. Artan  $\text{TiB}_2$  ve  $\text{La}_2\text{O}_3$  katkılarının ortalama kristalit boyutları ve kafes deformasyonları üzerinde kayda değer bir etkisi bulunmamış, fakat artan mekanik alaşımlama süresinin ortalama kristalit boyutunu azalttığı ve kafes deformasyonunu arttırdığı gözlenmiştir. Sinterleme sonrası tüm kompozitlerde, NiTi faz oluşumuna rastlanmıştır. Ağırlık % 3 ve 4 miktarındaki  $\text{TiB}_2$  ve ağırlık % 1 miktarındaki  $\text{La}_2\text{O}_3$  katkılarının birlikte kullanımı sinterleme sonrasında,  $\text{W}_2\text{B}$  faz oluşumuna neden olmuştur. Mekanik alaşımlama uygulanmamış ve sinterlenmiş kompozitlere kıyasla, mekanik alaşımlamanın kompozitlerin rölatif yoğunlukları

ve mikrosertlik değerleri üzerinde önemli bir katkısı olduğu görülmüştür. Ayrıca, mekanik alaşımlama uygulanmamış ve uygulanmış kompozitler birbiriyle karşılaştırıldığında, 12 sa mekanik alaşımlanarak sinterlenmiş numunenin mikroyapısında önemli bir iyileşme görülmüştür:  $TiB_2$  ve  $La_2O_3$  takviye elemanları yapı içerisinde homojen olarak dağıtılmıştır. Elde edilen en iyi sonuç, 6 sa mekanik alaşımlama uygulanmış ve sinterlenmiş olan  $W1Ni-3TiB_2-1La_2O_3$  kompozisyonuna ait % 92,14 rölafif yoğunluk ve  $6,27\pm 1,54$  GPa mikrosertlik değerleri olarak saptanmıştır.

## TEŞEKKÜR

Bu çalışma, Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Kurumu (TÜBİTAK) tarafından desteklenen 110M130 numaralı proje kapsamında gerçekleştirilmiştir.

## REFERANSLAR

- [1] E. Lassner and W. D. Schubert, *Tungsten: Properties, Chemistry, Technology of the Element, Alloys and Chemical Compounds*, New York: Kluwer Academic, 1999.
- [2] W. Song and Y. Zhou, “Thermomechanical properties of TiC particle-reinforced tungsten composites for high temperature applications”, *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.*, vol. 21, pp. 1-12, March 2003.
- [3] A. Genç, S. Coşkun and M. L. Öveçoğlu, “Microstructural characterizations of Ni activated sintered W-2 wt% TiC composites produced via mechanical alloying”, *J. Alloys Compd.*, vol. 497, no 1-2, pp. 80-89, May 2010.
- [4] T. Tanabe, M. Wada, T. Ohgo, V. Philipps, M. Rubel, A. Huber, J. Seggernd, K. Ohyaie, A. Pospieszczyk, B. Schweerd, Textor team, “Application of tungsten for plasma limiters in TEXTOR”, *J. Nucl. Mater.*, vol. 283-287, pp. 1128-33, December 2000.
- [5] M. A. Monge, M. A. Auger, T. Leguey, Y. Ortega, L. Bolzoni, E. Gordo and R. Parejaa, “Characterization of novel W alloys produced by HIP”, *J. Nucl. Mater.*, vol. 388, pp. 613-7, April 2009.
- [6] D. Ağaoğulları, Ö. Balcı, H. Gökçe, M. L. Öveçoğlu and İ. Duman, “Comparative investigations of the activated sintered W-1 wt.% Ni composites reinforced with various oxide and boride particles”, *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.*, vol. 41, pp. 577-584, November 2013.
- [7] C. Li and R. M. German, “The properties of tungsten processed by chemically activated sintering”, *Metall. Trans. A*, vol. 14, no 10, pp. 2031-2041, October 1983.
- [8] R. M. German and Z. A. Munir, “Enhanced low-temperature sintering of tungsten”, *Metall. Mater. Trans. A*, vol. 7, pp. 1873-1877, December 1976.
- [9] H. W. Hayden and J. H. Brophy, “The activated sintering of tungsten with Group VIII elements”, *J. Electrochem. Soc.*, vol. 110, no 7, pp. 805-810, February 1963.
- [10] S. W. Kim, S. I. Lee, Y. D. Kim and I. H. Moon, “High temperature compressive deformation and fracture characteristics of the activated sintered W-Ni compacts”, *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.*, vol. 21, pp. 183-192, May 2003.
- [11] Y. Chen, Y. C. Wu, F. W. Yu and J. L. Chen, “Microstructure and mechanical properties of tungsten composites co-strengthened by dispersed TiC and  $La_2O_3$  particles”, *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.*, vol. 26, pp. 525-529, November 2008.
- [12] T. Zhang, Y. Wang, Y. Zhou and G. Song, “Effect of heat treatment on microstructure and mechanical properties of ZrC particles reinforced tungsten-matrix composites”, *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 512, no 1-2, pp. 19-25, June 2009.
- [13] A. Genç, S. Coşkun and M. L. Öveçoğlu, “Fabrication and properties of mechanically alloyed and Ni activated sintered W matrix composites reinforced with  $Y_2O_3$  and  $TiB_2$  particles”, *Mater. Charact.*, vol. 61, no 7, pp. 740-748, July 2010.
- [14] H. Gökçe, Ö. Balcı, D. Ağaoğulları, Ö. U. Demirkan, A. Genç, M. L. Öveçoğlu and İ. Duman, “Characterization investigations of W-Ni matrix composites reinforced with  $TiB_2$  and  $La_2O_3$ ”, *Acta Phys. Pol. A*, vol. 123, no 2, pp. 309-11, April 2013.
- [15] D. Ağaoğulları, Ö. Balcı, Ö. U. Demirkan, H. Gökçe, A. Genç, M. L. Öveçoğlu and İ. Duman, “Development of mechanically alloyed and sintered W-1 wt.% Ni matrix composites reinforced with  $TiB_2$ ”, *Solid State Phenomena*, vol. 194, pp. 194-198, November 2013.
- [16] Y. M. Kim, K. H. Lee, E. P. Kim, D. Cheong and S. H. Hong, “Fabrication of high temperature oxides dispersion strengthened tungsten composites by spark plasma sintering process”, *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.*, vol. 27, pp. 842-846, September 2009.
- [17] Ö. Balcı, Ö. U. Demirkan, D. Ağaoğulları, H. Gökçe, A. Genç, M. L. Öveçoğlu and İ. Duman, “Effects of  $La_2O_3$  addition on the microstructure and properties of activated sintered W-Ni compacts”, *Solid State Phenomena*, vol. 194, pp. 217-221, March 2013.
- [18] M. Mabuchi, K. Okamoto, N. Saito, T. Asahina and T. Igarashi, “Deformation behavior and strengthening mechanisms at intermediate temperatures in W- $La_2O_3$ ”, *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 237, pp. 241-249, September 1997.
- [19] J. Castaing and P. Costa, *Boron and Refractory Boride*, 1<sup>st</sup> edition, New York: Springer-Verlag, Berlin 1977.
- [20] R. G. Munro, “Material properties of titanium diboride”, *J. Res. Nat. Inst. Stand.*, vol. 105, no 5, pp. 709-720, July 2000.
- [21] R. M. German, *Powder Metallurgy Science*, 2<sup>nd</sup> edition, NJ: Metal Powder Industries Federation, Princeton, 1994.
- [22] C. Suryanarayana, “Mechanical alloying and milling”, *Prog. Mater. Sci.*, vol. 46, no 1-2, pp. 1-184, January 2001.
- [23] D. Ağaoğulları, Ö. Balcı, M. L. Öveçoğlu, “Effect of milling type on the microstructural and mechanical properties of W-Ni-ZrC- $Y_2O_3$  composites”, *Ceram. Int.*, vol. 43, no 9, pp. 7106-7114, June 2017.
- [24] C. Suryanarayana and M. G. Morton, *X-ray diffraction: A Practical Approach*, New York: Plenum Press, 1998.