



**SİNERLEME METODU İLE ELDE EDİLEN KİMYASAL
ÖZELLİKLERİ BENZER BAZI 3d VE 4d GEÇİŞ METAL
ALAŞIMLARININ DIŞ MANYETİK ALANDA K TABAKASI
X-IŞINI ŞİDDET ORANI VE VALENS ELEKTRON
YOĞUNLUĞUNUN BELİRLENMESİ**

Mine UĞURLU

Doktora Tezi

Fizik Anabilim Dalı

Atom ve Molekül Fizik Bilim Dalı

Prof. Dr. Lütfü DEMİR

2018

Her Hakkı Saklıdır

**ATATÜRK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

DOKTORA TEZİ

**SİNERLEME METODU İLE ELDE EDİLEN KİMYASAL
ÖZELLİKLERİ BENZER BAZI 3d VE 4d GEÇİŞ METAL
ALAŞIMLARININ DIŞ MANYETİK ALANDA K TABAKASI X-
IŞINI ŞİDDET ORANI VE VALENS ELEKTRON
YOĞUNLUĞUNUN BELİRLENMESİ**

Mine UĞURLU

**FİZİK ANABİLİM DALI
Atom ve Molekül Fiziği Bilim Dalı**

**ERZURUM
2018**

Her hakkı saklıdır



T.C.
ATATÜRK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ



TEZ ONAY FORMU

**SİNERLEME METODU İLE ELDE EDİLEN KİMYASAL ÖZELLİKLERİ
BENZER BAZI 3-d VE 4-d GEÇİŞ METAL ALAŞIMLARININ DIŞ MANYETİK
ALANDA K TABAKASI X-IŞINI ŞİDDET ORANI VE VALENS ELEKTRON
YOĞUNLUĞUNUN BELİRLENMESİ**

Prof. Dr. Lütfü DEMİR danışmanlığında, Mine UĞURLU tarafından hazırlanan bu çalışma 21/06/2018 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Fizik Anabilim Dalı-Atom ve Molekül Fiziği Bilim Dalı'nda Doktora tezi olarak **oy birliği/oy çokluğu (5/5)** ile kabul edilmiştir.

Başkan: Prof. Dr. Recep TAPRAMAZ

İmza :

Üye : Prof. Dr. Lütfü DEMİR

İmza :

Üye : Prof. Dr. Yakup KURUCU

İmza :

Üye : Prof. Dr. Salih Zeki ERZENEÖĞLU

İmza :

Üye : Doç. Dr. İbrahim HAN

İmza :

Yukarıdaki sonuç;

Enstitü Yönetim Kurulu **12/07/2018** tarih ve **28/37** nolu kararı ile onaylanmıştır.

Prof. Dr. Mehmet KARAKAN
Enstitü Müdürü

Bu tez çalışması Atatürk Üniversitesi 2015/99 numaralı BAP projesi kapsamında desteklenmiştir.

Not: Bu tezde kullanılan özgün ve başka kaynaklardan yapılan bildirişlerin, çizelge, şekil ve fotoğrafların kaynak olarak kullanımı, 5846 sayılı Fikir ve Sanat Eserleri Kanunundaki hükümlere tabidir.

ÖZET

Doktora Tezi

SİNERLEME METODU İLE ELDE EDİLEN KİMYASAL ÖZELLİKLERİ BENZER BAZI 3d VE 4d GEÇİŞ METAL ALAŞIMLARININ DIŞ MANYETİK ALANDA K TABAKASI X-IŞINI ŞİDDET ORANI VE VALENS ELEKTRON YOĞUNLUĞUNUN BELİRLENMESİ

Mine UĞURLU

Atatürk Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Fizik Anabilim Dalı
Atom ve Molekül Fiziği Bilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Lütfü DEMİR

Bu doktora tez çalışmasının ilk aşamasında ($\text{Cr}_x\text{Cu}_{1-x}$, $\text{Cr}_x\text{Ag}_{1-x}$, $\text{Mo}_x\text{Cu}_{1-x}$, $\text{Mo}_x\text{Ag}_{1-x}$, $x=0,3; 0,4; 0,5; 0,6; 0,7$) mikro alaşımların çeşitli kompozisyonları, sıkıştırma basıncı 939,467 MPa ve tavlama sıcaklığı 1000°C kullanılarak sinterleme tekniği ile üretimi yapıldı. İkinci aşamada, Cr, Cu, Mo, Ag saf mikro metallerin ve üretilen alaşımların, Enerji Ayırımı X-ışını Floresans (EDXRF) tekniği ile manyetik alan sisteminin kurulduğu deney geometrisinde bir Si(Li) yarıiletken katı hal dedektörü kullanılarak K_α ve K_β emisyon spektrumları ölçüldü. Elde edilen emisyon spektrumlarının sonuçları ile tüm durumlar için incelenen numunelerin $I_{K\beta}/I_{K\alpha}$ X-ışını şiddet oranları hesaplandı. Üçüncü aşamada, Multi-Configuration Dirac-Fock (MCDF) hesaplamaları ve sonuçları kullanılarak hesaplanan X-ışını şiddet oranları vasıtasıyla alaşımların valens elektron yapılarını belirlemek için bir program geliştirildi. Tüm durumlar için bu program kullanılarak Cr, Cu saf mikro metallerin ve üretilen alaşımların valens elektron yapıları hesaplandı. Valens elektron yapısındaki değişimler delokalizasyon ve/veya yük transfer fenomenleri açısından değerlendirildi.

Alaşımların X-ışını şiddet oranları ve valens elektron yapıları üzerine manyetik alan etkisi için; hazırlanan deney geometrisinde numuneler 0, 4000, 8000 Gauss değerinde dış manyetik alan altında ölçülmüş ve elde edilen sonuçlar değerlendirilerek bu fiziksel parametrelerin ve alaşım konsantrasyonlarının ayrı ayrı önemli ölçüde etkilerinin olduğu saptanmıştır.

2018, 192 sayfa

Anahtar Kelimeler: Mikroalaşımlar, X-ışını şiddet oranları, Valens elektron yapısı, Tavlama sıcaklığı, Basınç, Dış manyetik alan.

ABSTRACT

PhD Thesis

DETERMINING OF X-RAY INTENSITY RATIOS AND VALENCE ELECTRON STRUCTURE OF SOME 3d AND 4d TRANSITION METAL ALLOYS HAVING SAME CHEMICAL CHARACTERISTICS THAT ARE OBTAINED BY USING SINTERING METHOD UNDER EXTERNAL MAGNETIC FIELD

Mine UĞURLU

Atatürk University
Graduate School of Nature and Applied Science
Department of Physics
Atom and Molecular Physics

Supervisor: Prof. Dr. Lütfü DEMİR

In the first stage of this PhD thesis, the various compositions of ($\text{Cr}_x\text{Cu}_{1-x}$, $\text{Cr}_x\text{Ag}_{1-x}$, $\text{Mo}_x\text{Cu}_{1-x}$, $\text{Mo}_x\text{Ag}_{1-x}$, $x=0,3; 0,4; 0,5; 0,6; 0,7$) has been produced by sintering technique at compression pressures 939,467 MPa and 1000°C annealing temperature. In the second stage, K_α and K_β emission spectra of Cr, Cu, Mo, Ag pure mikro metals and produced alloys were measured in the experiment geometry which magnetic field system established by energy dispersive X-ray fluorescence (EDXRF) technique using a Si(Li) semiconductor solid-state detector in the same experiment conditions. The $I_{K\beta}/I_{K\alpha}$ X-ray intensity ratios of investigated samples were calculated for all conditions using the results obtained of emission spectra. In the third stage, a program was developed in order to determine valence electron structures of alloys via X-ray intensity ratios by using Multi-Configuration Dirac-Fock (MCDF) calculations and results. For all states, valence electron structures of Cr, Cu pure mikro metals and alloys were calculated by using this program. Changes in valence electron structures were evaluated in terms of delocalization and/or charge transfer phenomena.

For magnetic field effect on X-ray intensity ratios and valence electron structures of alloys; in the experiment geometry, the samples are measured under 0, 4000, 8000 Gauss values of external magnetic field and the results obtained are evaluated. It was determined that these physical parameters and alloy concentrations have significant effect separately.

2018, 192 pages

Keywords: Mikro alloys, X-ray intensity ratios, Valence electron structure, Annealing temperature, Pressure, External magnetic field.

TEŞEKKÜR

Doktora Tezi olarak sunduğum bu çalışma Atatürk Üniversitesi Fen Fakültesi Fizik Bölümü X-ışını Floresans (XRF) Araştırma Laboratuvarında yapılmıştır. Çalışmalarımın planlanması ve yürütülmesi süresince her türlü desteğini gördüğüm engin bilgi ve tecrübelerinden istifade ettiğim tez danışmanım ve çok değerli hocam Sayın Prof. Dr. Lütfü DEMİR'e sonsuz teşekkürlerimi sunar ve en içten şükranlarımı arz ederim.

Doktora süresince 2015/99 kodlu projelerde çalışmalarımı destekleyen Atatürk Üniversitesi BAP birimine ve proje yürütücüleri Sayın Prof. Dr. Lütfü DEMİR ve Sayın Prof. Dr. Yakup KURUCU'ya teşekkürlerimi sunar ve en içten şükranlarımı arz ederim.

Tez çalışmalarım sırasında yapmış oldukları yardım ve desteklerinden dolayı kıymetli arkadaşlarım Sayın Dr. Öğr. Üyesi Bünyamin ALIM, Sayın Dr. Öğr. Üyesi Tuba AKKUŞ, Sayın Dr. Günay Merhan MUĞLU'ya teşekkür ederim.

Yaşamım boyunca her türlü destek ve teşviklerini esirgemeyen ve sonsuz sabır gösteren anneme, babama, kardeşlerime ve sevdiklerime sonsuz teşekkür ederim.

Mine UĞURLU

Haziran, 2018

İÇİNDEKİLER

ÖZET	i
ABSTRACT	ii
TEŞEKKÜR	iii
SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ	vi
ŞEKİLLER DİZİNİ	ix
ÇİZELGELER DİZİNİ	xvii
1. GİRİŞ.....	1
2. KURAMSAL TEMELLER.....	20
2.1. Alaşım	20
2.1.1. Alaşımın sınıflandırılması.....	20
2.1.1.a. Katı çözelti.....	21
2.1.1.b. Ara faz	24
2.2. Toz Metalürjisi	26
2.2.1. Toz metalürjisi tekniği.....	27
2.2.1.a. Toz üretimi	27
2.2.1.b. Tozların harmanlanması ve karıştırılması	28
2.2.1.c. Presleme.....	28
2.2.1.d. Sinterleme.....	31
2.3. Sinterleme esnasındaki yayınma (Difüzyon)	36
2.4. Atomların elektron dizilişi.....	40
2.5. Karakteristik X-ışınları ve Spektroskopik Geçişler.....	42
2.6. Atom ve Molekül İçi Bağlar.....	45
2.6.1. İyonik bağ.....	48
2.6.2. Kovalent bağ.....	49
2.6.3. Metalik bağ.....	49
2.6.3.a. Bant kuramı	50
2.7. Madde İçinde Manyetizma	55
2.7.1. Maddelerin manyetik özellikleri	56
2.7.1.a. Ferromanyetizma	60

2.7.1.b. Paramanyetizma	61
2.7.1.c. Diamanyetizma	63
2.8. Manyetik Alanda Atom	64
2.8.1. Normal zeeman olayı.....	64
2.8.2. Anormal Zeeman olayı.....	68
3. MATERYAL ve YÖNTEM.....	71
3.1. X-Işını Floresans Spektrometresi	71
3.1.1. Enerji ayırmalı X-Işını floresans spektrometresi	72
3.2. Numunelerin Hazırlanması ve Deney Geometrisi.....	74
3.3. Mikroalaşımların Üretimi.....	76
3.4. K Tabakası X-Işını Şiddet Oranlarının Belirlenmesi	84
3.5. Valens Elektron Yapılarının Belirlenmesi	87
4. ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA.....	89
4.1. Cr_xCu_{1-x} Alaşımları İçin Elde Edilen Bulgular ve Tartışma	96
4.1.1. Cr_xCu_{1-x} X-ışını şiddet oranları üzerine dış manyetik alan etkisi	96
4.1.2. Cr_xCu_{1-x} Valens elektron yapıları üzerine dış manyetik alan etkisi	104
4.2. Cr_xAg_{1-x} Alaşımları İçin Elde Edilen Bulgular ve Tartışma	137
4.2.1. Cr_xAg_{1-x} X-ışını şiddet oranları üzerine dış manyetik alan etkisi.....	137
4.2.2. Cr_xAg_{1-x} valens elektron yapıları üzerine dış manyetik alan etkisi	144
4.3. Mo_xCu_{1-x} Alaşımları İçin Elde Edilen Bulgular ve Tartışma.....	153
4.3.1. Mo_xCu_{1-x} X-ışını şiddet oranları üzerine dış manyetik alan etkisi	153
4.3.2. Mo_xCu_{1-x} valens elektron yapıları üzerine dış manyetik alan etkisi	160
4.4. Mo_xAg_{1-x} Alaşımları İçin Elde Edilen Bulgular ve Tartışma	171
4.4.1. Mo_xAg_{1-x} X-ışını şiddet oranları üzerine dış manyetik alan etkisi.....	171
4.4.2. Mo_xAg_{1-x} valens elektron yapıları üzerine dış manyetik alan etkisi	178
5. SONUÇ	181
KAYNAKLAR	185
ÖZGEÇMİŞ	193

SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

Simgeler

σ	: Tesir kesiti
μm	: Mikrometre
$\text{\AA}$	: Angström
A_{3d}	: Alaşımdaki ağırlıklı ortalama 3d valens elektron popülasyonu
$A_{4s,4p}$	: Alaşımdaki ağırlıklı ortalama (4s,4p)valens elektron popülasyonu
B	: Dış manyetik alan
c	: Işık hızı
$C_{(A3d)}$	: Ağırlıklı ortalama 3d valens elektron konsantrasyonu
$C_{(A4s,4p)}$	: Ağırlıklı ortalama (4s,4p) valens elektron konsantrasyonu
$C_{(S3d)}$	: Süperpozisyon 3d valens elektron konsantrasyonu
$C_{(S4s,4p)}$	: Süperpozisyon (4s,4p) valens elektron konsantrasyonu
e	: Elektron yükü
ε_f	: Fermi enerjisi
G	: Geometri faktörü
h	: Planck sabiti
$I_{K\beta}/I_{K\alpha}$	: K tabakası X-ışını şiddet oranı
L	: Yörünge açısal momentumu
m	: Kütle
M	: Mıknatıslanma vektörü
n_{3d}	: 3d valens elektron sayısı
$n_{4s,4p}$	: (4s,4p) valens elektronlarının sayısı
P	: Basınç
$R_{(n3d)}$	: Normalize 3d valens elektron popülasyonu
$R_{(n4s,4p)}$	: Normalize 4s,4p valens elektron popülasyonu
$R_{K\beta}/R_{K\alpha}$	: Normalize K X-ışını şiddet oranı
S_{3d}	: Süperpozisyon 3d valens elektron popülasyonu

$S_{4s,4p}$	: Süperpozisyon (4s,4p) valens elektron popülasyonu
$Si(Li)$	: Lityum sürüklenmiş yarıiletken dedektör
t	: Numunenin kütle kalınlığı (gr/cm ²)
T	: Tavlama sıcaklığı
Δn_{3d}	: 3d valens elektron sayısındaki değişim
λ	: Dalga boyu (m)
μ	: Dipol moment
ν	: Frekans
χ	: Manyetik duygunluk (süseptibilite)
Ψ	: Elektronla eşlik eden dalga fonksiyonu
$\hbar$	: Plank sabitinin 2π 'ye oranı
β	: Öz-soğurma düzeltme faktörü
μ_e	: Numuneden yayımlanan fotonlar için kütle azaltma katsayısı
μ_i	: Numuneye gelen fotonlar için kütle azaltma katsayısı
μ_m	: Kütle soğurma katsayısı
ω	: Floresans verim

Kısaltmalar

ADC	: Analog sayısal dönüştürücü
APW	: Augmented plane-wave band structure calculation
bcc	: Cisim merkezli kübik yapı
BO	: Bond order
DOS	: Density of states
$DV-X\alpha$	: Discrete variational $X\alpha$
$EDXRF$	: Enerji ayırmalı X-ışını floresans
fcc	: Yüzey merkezli kübik yapı
FET	: Alan etkili transistör
$FWHM$	: Yarı maksimumdaki tam genişlik
HV	: Yüksek voltaj kaynağı

<i>LMTO</i>	: Linear muffin-tin orbital
<i>MCA</i>	: Çok kanallı analizör
<i>MCDF</i>	: Multi Configuration Dirac-Fock
<i>MD</i>	: d-orbital enerji seviyesi
<i>MO</i>	: Moleküler orbital
<i>QED</i>	: Kuantum elektro dinamik
<i>TM</i>	: Toz metalürjisi
<i>VEC</i>	: Valens elektron konsantrasyonu
<i>WDXRF</i>	: Dalga boyu ayırmalı X-ışını floresans
<i>XRF</i>	: X-ışını floresans

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1. Alaşımların sınıflandırılması.	21
Şekil 2.2. Yer alan katı çözeltisi.	22
Şekil 2.3. Ara yer katı çözeltisi.	24
Şekil 2.4. Toz metalürjisi tekniği ile parça üretim aşamaları.	27
Şekil 2.5. Tek eksenli preslemenin şematik gösterimi.	29
Şekil 2.6. Sinterleme aşamalarının şematik gösterimi (a) Gevşek toz, (b) İlk aşama, (c) Orta aşama, (d) Son aşama, (e) Çok sayıdaki parçacık arasında bağ oluşumu, (f) Üç adet parçacık arasında bağ oluşumu.	33
Şekil 2.7. Sıvı faz sinterlemesinde mikro yapısal değişimler.	35
Şekil 2.8. Aktivasyon enerjisi ve malzemede atom yayını.	36
Şekil 2.9. (a) Cu ve Ag metallerinin sinterleme esnasındaki yayını durumları, (b) Kararlı yayını için metal atomlarının konsantrasyon-mesafe değişim grafiği, (c) Kararlı yayını için metal atomlarının konsantrasyon-mesafe değişim hızı.	37
Şekil 2.10. Kararsız yayını için metal atomlarının konsantrasyon-mesafe değişim grafiği.	39
Şekil 2.11. Enerji düzeylerine elektron diziliş sırası.	40
Şekil 2.12. Seviyeler arası elektron geçişleri.	43
Şekil 2.13. NaCl molekülü için net potansiyel enerjinin mesafeyle değişimi.	47
Şekil 2.14. (a) Orbitalerin bağ yapma şekilleri, (b) İki atomlu molekül için molekül orbital yapıları, (c) Li atomları için bant diyagramı.	53
Şekil 2.15. Mo ₂ homonükleer bant diyagramı.	55
Şekil 2.16. r yarıçaplı yörüngede dolanan bir elektronun zıt yönlerde oluşan açısal momentumu (L) ve manyetik momenti (μ) ve elektronun spin hareketinden kaynaklanan spin manyetik momenti (μ_{spin}) modellemesi.	56
Şekil 2.17. Periyodik tablodaki elementlerin manyetik özellikleri.	57
Şekil 2.18. (a) Mıknatıslanma eğrisi, (b) Ferromanyetik bir malzemenin M-H grafiği, (c) Paramanyetik bir malzemenin M-H grafiği, (d) Diamanyetik bir malzemenin M-H grafiği.	59

Şekil 2.19. (a) Ferromanyetik malzeme, (b) Antiferromanyetik malzeme.	60
Şekil 2.20. Manyetik alanda atom.....	64
Şekil 2.21. Normal Zeeman olayında $l=1$ seviyesinden $l=0$ seviyesine manyetik alanın varlığındaki geçişlerde seviyelerin yarılmasını gösteren şematik diagram..	67
Şekil 2.22. Sodyumun $3P_{1/2}$, $3P_{3/2}$ ve $3S_{1/2}$ ikili seviyelerindeki yarılmaları.	70
Şekil 3.1. (a) Karakteristik X-ışını emisyonu, (b) Auger elektron emisyonu.	71
Şekil 3.2. Enerji ayırmalı X-ışını spektrometresi çalışma prensibi (a) Numune ve primer radyasyon etkileşimi, (b) Karakteristik X-ışınları oluşumu, (c) İkincil radyasyonun detektöre gelmesi, (d) İkincil radyasyonun MCA aracılığıyla enerjilerine ayrılarak görüntülenmesi.	73
Şekil 3.3. Deney geometrisinin (a) üstten ve (b) yandan çekilmiş resimleri.	75
Şekil 3.4. Deney geometrisinin AutoCAD programı ile çizilmiş detaylı görüntüsü	75
Şekil 3.5. Cr, Cu, Mo ve Ag mikro metallerinin alaşımlamadan önceki toz hallerinin görüntüleri.	79
Şekil 3.6. (a) Deney esnasında numunelerin kütlelerinin tartılması için kullanılan hassas terazi, (b) Mikser makinası, (c) Numuneleri soğuk presleme yapmak için kullanılan die set ve hidrolik pres, (d) Sinterlemede kullanılan Mikrotek marka MFX1010 model fırının resmi.	80
Şekil 4.1. $P=937,467$ MPa sıkıştırma basınç ve $T=1000^{\circ}\text{C}$ tavlama sıcaklığı, $B=0$ G, $B=4000$ G ve $B=8000$ G dış manyetik alan değerleri için (a) 3d geçiş metalleri ve (b) 4d geçiş metalleri K X-ışını şiddet oranlarının hesaplanmasında kullanılan ve verim elementlerinin ölçülmesiyle elde edilen $(I_0G\varepsilon)_{K\alpha}$ değerlerinin enerjinin bir fonksiyonu olarak verilen grafiği.	91
Şekil 4.2. $P=937,467$ MPa sıkıştırma basıncında ve $T=1000^{\circ}\text{C}$ tavlama sıcaklığında üretilen $\text{Cr}_{0,70}\text{Cu}_{0,30}$ alaşımının $B=0$ G, $B=4000$ G ve $B=8000$ G'lik uygulanan dış manyetik alan altında elde edilen ve Cr- K_{α} , Cr- K_{β} , Cu- K_{α} ve Cu- K_{β} piklerini gösteren tipik bir örnek K X-ışını spektrumları.	92
Şekil 4.3. $P=937,467$ MPa sıkıştırma basıncında ve $T=1000^{\circ}\text{C}$ tavlama sıcaklığında üretilen $\text{Cr}_{0,70}\text{Ag}_{0,30}$ alaşımının $B=0$ G, $B=4000$ G ve $B=8000$ G'lik uygulanan dış manyetik alan altında elde edilen ve Cr- K_{α} , Cr- K_{β} , Ag- K_{α} ve Ag- K_{β} piklerini gösteren tipik bir örnek K X-ışını spektrumları.	93

- Şekil 4.4.** $P=937,467$ MPa sıkıştırma basıncında ve $T=1000^{\circ}\text{C}$ tavlama sıcaklığında üretilen $\text{Mo}_{0,30}\text{Cu}_{0,70}$ alaşımının $B=0$ G, $B=4000$ G ve $B=8000$ G'lik uygulanan dış manyetik alan altında elde edilen ve Cu-K_{α} , Cu-K_{β} , Mo-K_{α} ve Mo-K_{β} piklerini gösteren tipik bir örnek K X-ışını spektrumları.94
- Şekil 4.5.** $P=937,467$ MPa sıkıştırma basıncında ve $T=1000^{\circ}\text{C}$ tavlama sıcaklığında üretilen $\text{Mo}_{0,30}\text{Ag}_{0,70}$ alaşımının $B=0$ G, $B=4000$ G ve $B=8000$ G'lik uygulanan dış manyetik alan altında elde edilen ve Mo-K_{α} , Mo-K_{β} , Ag-K_{α} ve Ag-K_{β} piklerini gösteren tipik bir örnek K X-ışını spektrumları.95
- Şekil 4.6.** $P=937,467$ MPa sıkıştırma basıncında ve $T=1000^{\circ}\text{C}$ tavlama sıcaklığında üretilen $\text{Cr}_x\text{Cu}_{1-x}$ alaşımlarında ki Cr ve Cu için $B=0, 4000, 8000$ G'lik dış manyetik alan altında deneysel olarak elde edilen $I_{K_{\beta}}/I_{K_{\alpha}}$ X-ışını şiddet oranlarının farklı elektron konfigürasyonu için elde edilmiş MCDF hesaplaması ile karşılaştırmalı olarak alaşımda ki Cr element konsantrasyonunun ($C_{Cr}(x)$) ve Cu element konsantrasyonunun ($C_{Cu}(1-x)$) bir fonksiyonu olarak verilen grafiği.....99
- Şekil 4.7.** $P=937,467$ MPa sıkıştırma basıncında ve $T=1000^{\circ}\text{C}$ tavlama sıcaklığında üretilen $\text{Cr}_x\text{Cu}_{1-x}$ alaşımlarında ki Cr ve Cu için deneysel olarak elde edilen $I_{K_{\beta}}/I_{K_{\alpha}}$ X-ışını şiddet oranlarının farklı elektron konfigürasyonu için elde edilmiş MCDF hesaplaması ile karşılaştırmalı olarak uygulanan dış manyetik alanın bir fonksiyonu olarak verilen grafiği.101
- Şekil 4.8.** $P=937,467$ MPa sıkıştırma basıncı ve $T=1000^{\circ}\text{C}$ tavlama sıcaklığında ayrı ayrı üretilen $\text{Cr}_x\text{Cu}_{1-x}$ alaşımlarında ki Cr ve Cu için $B=0, 4000, 8000$ G'lik dış manyetik alan altında deneysel olarak elde edilen 3d valens elektron sayılarının (n_{3d}), MCDF hesaplamalarının teorik sonuçları ile karşılaştırmalı olarak alaşımda ki Cr ve Cu element konsantrasyonunun ($C_{Cr}(x)$) ve ($C_{Cu}(1-x)$) bir fonksiyonu olarak verilen grafiği.109
- Şekil 4.9.** $P=937,467$ MPa sıkıştırma basıncı ve $T=1000^{\circ}\text{C}$ tavlama sıcaklığında ayrı ayrı üretilen $\text{Cr}_x\text{Cu}_{1-x}$ alaşımlarında ki Cr ve Cu için $B=0, 4000, 8000$ G'lik dış manyetik alan altında deneysel olarak elde edilen (4s,4p) valens elektron sayılarının ($n_{(4s,4p)}$) MCDF hesaplamalarının teorik sonuçları ile

- karşılaştırmalı olarak alaşımda ki Cr ve Cu element konsantrasyonunun ($C_{Cr}(x)$) ve ($C_{Cu}(1-x)$) bir fonksiyonu olarak verilen grafiği. 111
- Şekil 4.10.** $P=937,467$ MPa sıkıştırma basıncı ve $T=1000^{\circ}\text{C}$ tavlama sıcaklığında ayrı ayrı üretilen $\text{Cr}_x\text{Cu}_{1-x}$ alaşımlarında ki Cr ve Cu için $B=0, 4000, 8000$ G'lik dış manyetik alan altında deneysel olarak elde edilen 3d valens elektron sayılarındaki değişimlerin (Δn_{3d}) alaşımda ki Cr ve Cu element konsantrasyonunun ($C_{Cr}(x)$) ve ($C_{Cu}(1-x)$) bir fonksiyonu olarak verilen grafiği. 113
- Şekil 4.11.** $P=937,467$ MPa sıkıştırma basıncı ve $T=1000^{\circ}\text{C}$ tavlama sıcaklığında ayrı ayrı üretilen $\text{Cr}_x\text{Cu}_{1-x}$ alaşımlarında ki Cr ve Cu için $B=0, 4000, 8000$ G'lik dış manyetik alan altında deneysel olarak elde edilen 3d valens elektron sayılarının (n_{3d}) MCDF hesaplamalarının teorik sonuçları ile karşılaştırmalı olarak uygulanan dış manyetik alanın bir fonksiyonu olarak verilen grafiği. 119
- Şekil 4.12.** $P=937,467$ MPa sıkıştırma basıncı ve $T=1000^{\circ}\text{C}$ tavlama sıcaklığında ayrı ayrı üretilen $\text{Cr}_x\text{Cu}_{1-x}$ alaşımlarında ki Cr ve Cu için $B=0, 4000, 8000$ G'lik dış manyetik alan altında deneysel olarak elde edilen (4s,4p) valens elektron sayılarının ($n_{(4s,4p)}$) MCDF hesaplamalarının teorik sonuçları ile karşılaştırmalı olarak uygulanan dış manyetik alanın bir fonksiyonu olarak verilen grafiği. 121
- Şekil 4.13.** $P=937,467$ MPa sıkıştırma basıncı ve $T=1000^{\circ}\text{C}$ tavlama sıcaklığında ayrı ayrı üretilen $\text{Cr}_x\text{Cu}_{1-x}$ alaşımlarında ki Cu ve Cr için $B=0, 4000, 8000$ G'lik dış manyetik alan altında deneysel olarak elde edilen 3d valens elektron sayılarındaki değişimlerin (Δn_{3d}) uygulanan dış manyetik alanın bir fonksiyonu olarak verilen grafiği. 123

- Şekil 4.14.** $P=937,467$ MPa sıkıştırma basıncı ve $T=1000^{\circ}\text{C}$ tavlama sıcaklığında ayrı ayrı üretilen $\text{Cr}_x\text{Cu}_{1-x}$ alaşımlarının teorik ve $B=0, 4000, 8000$ G'lik dış manyetik alan altında deneysel olarak elde edilen ağırlıklı ortalama 3d valens elektron popülasyonlarının (A_{3d}) ve süperpozisyon 3d valens elektron popülasyonlarının (S_{3d}) alaşımında ki Cr ve Cu element konsantrasyonunun ($C_{Cr}(x)$) ve ($C_{Cu}(1-x)$) bir fonksiyonu olarak verilen grafiği. 126
- Şekil 4.15.** $P=937,467$ MPa sıkıştırma basıncı ve $T=1000^{\circ}\text{C}$ tavlama sıcaklığında ayrı ayrı üretilen $\text{Cr}_x\text{Cu}_{1-x}$ alaşımlarının teorik ve $B=0, 4000, 8000$ G'lik dış manyetik alan altında deneysel olarak elde edilen ağırlıklı ortalama (4s,4p) valens elektron popülasyonlarının ($A_{(4s,4p)}$) ve süperpozisyon (4s,4p) valens elektron popülasyonlarının ($S_{(4s,4p)}$) alaşımında ki Cr ve Cu element konsantrasyonunun ($C_{Cr}(x)$) ve ($C_{Cu}(1-x)$) bir fonksiyonu olarak verilen grafiği. 128
- Şekil 4.16.** $P=937,467$ MPa sıkıştırma basıncı ve $T=1000^{\circ}\text{C}$ tavlama sıcaklığında ayrı ayrı üretilen $\text{Cr}_x\text{Cu}_{1-x}$ alaşımlarının teorik ve $B=0, 4000, 8000$ G'lik dış manyetik alan altında deneysel olarak elde edilen ağırlıklı ortalama 3d valens elektron popülasyonlarının (A_{3d}) ve edilen süperpozisyon 3d valens elektron popülasyonlarının (S_{3d}) uygulanan dış manyetik alanın bir fonksiyonu olarak verilen grafiği. 130
- Şekil 4.17.** $P=937,467$ MPa sıkıştırma basıncı ve $T=1000^{\circ}\text{C}$ tavlama sıcaklığında ayrı ayrı üretilen $\text{Cr}_x\text{Cu}_{1-x}$ alaşımlarının teorik ve $B=0, 4000, 8000$ G'lik dış manyetik alan altında deneysel olarak elde edilen ağırlıklı ortalama (4s,4p) valens elektron popülasyonlarının ($A_{(4s,4p)}$) süperpozisyon (4s,4p) valens elektron popülasyonlarının ($S_{(4s,4p)}$) ve uygulanan dış manyetik alanın bir fonksiyonu olarak verilen grafiği. 132
- Şekil 4.18.** $P=937,467$ MPa sıkıştırma basıncı ve $T=1000^{\circ}\text{C}$ tavlama sıcaklığında ayrı ayrı üretilen $\text{Cr}_x\text{Cu}_{1-x}$ alaşımlarının teorik ve $B=0, 4000, 8000$ G'lik dış manyetik alan altında deneysel olarak elde edilen ağırlıklı ortalama 3d valens elektron konsantrasyonlarının (C_{A3d}) ve süperpozisyon 3d valens elektron konsantrasyonlarının (C_{S3d}) alaşımında ki Cr element

- konsantrasyonunun ($C_{Cr}(x)$) ve ($C_{Cu}(1-x)$) element konsantrasyonunun bir fonksiyonu olarak verilen grafiği. 135
- Şekil 4.19.** $P=937,467$ MPa sıkıştırma basıncında ve $T=1000^{\circ}\text{C}$ tavlama sıcaklığında üretilen $\text{Cr}_x\text{Ag}_{1-x}$ alaşımlarında ki Cr ve Ag için $B=0, 4000, 8000$ G'lik dış manyetik alan altında deneysel olarak elde edilen $I_{K\beta}/I_{K\alpha}$ X-ışını şiddet oranlarının farklı elektron konfigürasyonu için elde edilmiş MCDF hesaplaması ile karşılaştırmalı olarak alaşımda ki Cr ve Ag element konsantrasyonunun ($C_{Cr}(x)$) ve ($C_{Ag}(1-x)$) bir fonksiyonu olarak verilen grafiği. 140
- Şekil 4.20.** $P=937,467$ MPa sıkıştırma basıncında ve $T=1000^{\circ}\text{C}$ tavlama sıcaklığında üretilen $\text{Cr}_x\text{Ag}_{1-x}$ alaşımlarında ki Cr ve Ag için deneysel olarak elde edilen $I_{K\beta}/I_{K\alpha}$ X-ışını şiddet oranlarının farklı elektron konfigürasyonu için elde edilmiş MCDF hesaplaması ile karşılaştırmalı olarak uygulanan dış manyetik alanın bir fonksiyonu olarak verilen grafiği. 142
- Şekil 4.21.** $P=937,467$ MPa sıkıştırma basıncında ve $T=1000^{\circ}\text{C}$ tavlama sıcaklığında üretilen $\text{Cr}_x\text{Ag}_{1-x}$ alaşımlarında ki Cr için $B=0, 4000, 8000$ G'lik dış manyetik alan altında deneysel olarak elde edilen 3d ve (4s,4p) valens elektron sayılarının (n_{3d}) ve ($n_{(4s,4p)}$) MCDF hesaplamalarının teorik sonuçları ile karşılaştırmalı olarak alaşımda ki Cr element konsantrasyonunun ($C_{Cr}(x)$) bir fonksiyonu olarak verilen grafiği. 148
- Şekil 4.22.** $P=937,467$ MPa sıkıştırma basıncında ve $T=1000^{\circ}\text{C}$ tavlama sıcaklığında üretilen $\text{Cr}_x\text{Ag}_{1-x}$ alaşımlarında ki Cr için $B=0, 4000, 8000$ G'lik dış manyetik alan altında deneysel olarak elde edilen 3d ve (4s,4p) valens elektron sayılarının (n_{3d}) ve ($n_{(4s,4p)}$) MCDF hesaplamalarının teorik sonuçları ile karşılaştırmalı olarak uygulanan dış manyetik alanın bir fonksiyonu olarak verilen grafiği. 150
- Şekil 4.23.** $P=937,467$ MPa sıkıştırma basıncında ve $T=1000^{\circ}\text{C}$ tavlama sıcaklığında üretilen $\text{Cr}_x\text{Ag}_{1-x}$ alaşımlarında ki Cr için $B=0, 4000, 8000$ G'lik dış manyetik alan altında deneysel olarak elde edilen 3d valens elektron sayılarındaki değişimlerin (Δn_{3d}) alaşımda ki Cr element konsantrasyonunun

- ($C_{Cr}(x)$) ve uygulanan dış manyetik alanın bir fonksiyonu olarak verilen grafiği. 152
- Şekil 4.24.** $P=937,467$ MPa sıkıştırma basıncında ve $T=1000^{\circ}\text{C}$ tavlama sıcaklığında üretilen $\text{Mo}_x\text{Cu}_{1-x}$ alaşımlarında ki Mo ve Cu için $B=0, 4000, 8000$ G’lik dış manyetik alan altında deneysel olarak elde edilen $I_{K\beta}/I_{K\alpha}$ X-ışını şiddet oranlarının farklı elektron konfigürasyonu için elde edilmiş MCDF hesaplaması ile karşılaştırmalı olarak alaşımda ki Mo ve Cu element konsantrasyonunun ($C_{Mo}(x)$) ve ($C_{Cu}(1-x)$) bir fonksiyonu olarak verilen grafiği. 156
- Şekil 4.25.** $P=937,467$ MPa sıkıştırma basıncında ve $T=1000^{\circ}\text{C}$ tavlama sıcaklığında üretilen $\text{Mo}_x\text{Cu}_{1-x}$ alaşımlarında ki Mo ve Cu için $B=0, 4000, 8000$ G’lik dış manyetik alan altında deneysel olarak elde edilen $I_{K\beta}/I_{K\alpha}$ X-ışını şiddet oranlarının farklı elektron konfigürasyonu için elde edilmiş MCDF hesaplaması ile karşılaştırmalı olarak uygulanan dış manyetik alanın bir fonksiyonu olarak verilen grafiği. 158
- Şekil 4.27.** $P=937,467$ MPa sıkıştırma basıncında ve $T=1000^{\circ}\text{C}$ tavlama sıcaklığında üretilen $\text{Mo}_x\text{Cu}_{1-x}$ alaşımlarında ki Cu için $B=0, 4000, 8000$ G’lik dış manyetik alan altında deneysel olarak elde edilen 3d valens elektron sayılarının (n_{3d}) MCDF hesaplamalarının teorik sonuçları ile karşılaştırmalı olarak uygulanan dış manyetik alanın bir fonksiyonu olarak verilen grafiği. 168
- Şekil 4.28.** $P=937,467$ MPa sıkıştırma basıncı ve $T=1000^{\circ}\text{C}$ tavlama sıcaklığında ayrı ayrı üretilen $\text{Mo}_x\text{Cu}_{1-x}$ alaşımlarında ki Cu için $B=0, 4000, 8000$ G’lik dış manyetik alan altında deneysel olarak elde edilen 3d valens elektron sayılarındaki değişimlerin (Δn_{3d}) alaşımda ki Cu element konsantrasyonunun ($C_{Cu}(1-x)$) bir fonksiyonu olarak verilen grafiği. 170
- Şekil 4.29.** $P=937,467$ MPa sıkıştırma basıncında ve $T=1000^{\circ}\text{C}$ tavlama sıcaklığında üretilen $\text{Mo}_x\text{Ag}_{1-x}$ alaşımlarında ki Mo ve Ag için $B=0, 4000, 8000$ G’lik dış manyetik alan altında deneysel olarak elde edilen $I_{K\beta}/I_{K\alpha}$ X-ışını şiddet oranlarının farklı elektron konfigürasyonu için elde edilmiş MCDF hesaplaması ile karşılaştırmalı olarak alaşımda ki Mo ve Ag element

konsantrasyonunun ($C_{Mo}(x)$) ve ($C_{Ag}(1-x)$) bir fonksiyonu olarak verilen grafiği. 174

Şekil 4.30. $P=937,467$ MPa sıkıştırma basıncında ve $T=1000^{\circ}\text{C}$ tavlama sıcaklığında üretilen $\text{Mo}_x\text{Ag}_{1-x}$ alaşımlarında ki Mo ve Ag için deneysel olarak elde edilen $I_{K\beta}/I_{K\alpha}$ X-ışını şiddet oranlarının farklı elektron konfigürasyonu için elde edilmiş MCDF hesaplaması ile karşılaştırmalı olarak uygulanan dış manyetik alanın bir fonksiyonu olarak verilen grafiği. 176



ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 1.1. Malzeme kullanımındaki gelişmelerin kronolojik listesi.	2
Çizelge 2.1. Elektron bileşikleri ve elektron/atom oranları.	25
Çizelge 2.2. X-ışını diyagram çizgilerinin eski (Siegbahn) ve yeni (IUPAC) gösterimleri.	45
Çizelge 3.1.a. Mikro alaşımların temel yapısında etkili olan Cr ve Cu 3d geçiş mikro metallerinin bazı önemli temel karakteristik özellikleri ve teknik özellikleri.....	77
Çizelge 3.1.b. Mikro alaşımların temel yapısında etkili olan Mo ve Ag 4d geçiş mikro metallerinin bazı önemli temel karakteristik özellikleri ve teknik özellikleri.....	78
Çizelge 3.2. Dış manyetik alanın etkisini belirlemek için kullanılan Cr, Cu, Mo ve Ag saf mikro metalleri ile bu metallerin farklı konsantrasyondaki A_xB_{1-x} alaşımlarının üç farklı manyetik alan değeri için kütle, çapları ve renkleri.	82
Çizelge 4.1. 10 µm partikül boyutuna sahip Cr ve Cu saf mikro metallerinin belirli konsantrasyonlardaki karışımları 937,467 MPa basınç değerinde preslenerek 1000°C sıcaklıkta sinterlenmesi ile elde edilen Cr_xCu_{1-x} alaşımlarındaki Cr ve Cu'nun ve saf Cr ve Cu mikro metallerinin ayrı ayrı 0 G (manyetik alan uygulanmadan), 4000 G ve 8000 G'lik dış manyetik alan altındaki ölçümlerden hesaplanan $I_{K\beta}/I_{K\alpha}$ X-ışını şiddet oranları ve saf metaller için elde edilen X-ışını şiddet oranlarına göre normalize edilmiş $R_{(I_{K\beta}/I_{K\alpha})}$ X-ışını şiddet oranı değerleri.....	97
Çizelge 4.2. 10 µm partikül boyutuna sahip Cr ve Cu saf mikro metallerinin belirli konsantrasyonlardaki karışımları 937,467 MPa basınç değerinde preslenerek 1000°C tavlama sıcaklığında sinterlenmesi ile elde edilen Cr_xCu_{1-x} alaşımlarındaki Cr ve Cu'nun manyetik alan uygulanmadan ($B=0$ G) elde edilen X-ışını şiddet oranlarına ($I_{K\beta}/I_{K\alpha}$) göre normalize edilmiş $R_{(I_{K\beta}/I_{K\alpha})}$ X-ışını şiddet oranı değerleri.....	98

- Çizelge 4.3.** 10 µm partikül boyutuna sahip Cr ve Cu mikro metallerinin belirli konsantrasyonlardaki karışımları 937,467 MPa basınç değerinde preslenerek 1000°C sıcaklıkta sinterlenmesi ile elde edilen $\text{Cr}_x\text{Cu}_{1-x}$ alaşımlarında ki Cr ve Cu mikro metalleri için X-ışını şiddet oranları kullanılarak ayrı ayrı $B=0$ G, $B=4000$ G ve $B=8000$ G manyetik alan altında elde edilen 3d valens elektron popülasyon değerleri (n_{3d} ; elektron/atom), 3d valens elektron popülasyon değerlerine göre elde edilen (4s,4p) valens elektronlarının toplam popülasyon değerleri ($n_{(4s,4p)}$; elektron/atom) ve saf metallere göre alaşımdaki elementlerin 3d valens elektron popülasyonlarındaki değişim değerleri (Δn_{3d} ; elektron/atom) 106
- Çizelge 4.4.** 10 µm partikül boyutuna sahip Cr ve Cu mikro metallerinin belirli konsantrasyonlardaki karışımları 937,467 MPa basınç değerinde preslenerek 1000°C sıcaklıkta sinterlenmesi ile elde edilen $\text{Cr}_x\text{Cu}_{1-x}$ alaşımlarında ki Cr ve Cu mikro metallerinin manyetik alan olmadan ($B=0$ G) elde edilen değerlere göre normalize edilmiş 3d ve (4s,4p) valens elektron popülasyon değerleri ($R(n_{3d})$ ve $R(n_{(4s,4p)})$; elektron/atom)..... 107
- Çizelge 4.5.** 10 µm partikül boyutuna sahip Cr ve Cu mikro metallerinin belirli konsantrasyonlardaki karışımları 937,467 MPa basınç değerinde preslenerek 1000°C sıcaklıkta sinterlenmesi ile elde edilen $\text{Cr}_x\text{Cu}_{1-x}$ alaşımlarında ki Cr ve Cu mikro metallerinin ayrı ayrı $B=0$ G, $B=4000$ G ve $B=8000$ G manyetik alan değerlerinde saf mikro metaller için elde edilen değerlere göre normalize edilmiş 3d ve (4s,4p) valens elektron popülasyon değerleri ($R(n_{3d})$ ve $R(n_{(4s,4p)})$; elektron/atom)..... 108
- Çizelge 4.6.** 10 µm partikül boyutuna sahip Cr ve Cu mikro metallerinin belirli konsantrasyonlardaki karışımları $P=937,467$ MPa basınç değerlerinde preslenerek 1000°C sıcaklıkta sinterlenmesi ile elde edilen $\text{Cr}_x\text{Cu}_{1-x}$ alaşımlarının ayrı ayrı $B=0$ G, $B=4000$ G, $B=8000$ G manyetik alan değerleri için teorik ve deneysel olarak hesaplanan ağırlıklı ortalama valens elektron popülasyon değerleri (A_{3d} ve $A_{(4s,4p)}$; elektron/atom) ve alaşımdaki elementlerin süper-pozisyonundan elde edilen deneysel süperpozisyon valens elektron popülasyon değerleri (S_{3d} ve $S_{(4s,4p)}$; elektron/atom)..... 125

- Çizelge 4.7.** 10 µm partikül boyutuna sahip Cr ve Cu mikro metallerinin belirli konsantrasyonlardaki karışımları 937,467 MPa basınç değerinde preslenerek 1000°C sıcaklıkta sinterlenmesi ile elde edilen $\text{Cr}_x\text{Cu}_{1-x}$ alaşımlarının ayrı ayrı $B=0$ G, $B=4000$ G, $B=8000$ G manyetik alan değerleri için teorik ve deneysel olarak hesaplanan ağırlıklı ortalama valens elektron konsantrasyonları (C_{A3d} ve $C_{A(4s,4p)}$) ve alaşımdaki elementlerin süperpozisyonundan elde edilen deneysel süperpozisyon valens elektron konsantrasyon değerleri (C_{S3d} ve $C_{S(4s,4p)}$)..... 134
- Çizelge 4.8.** 10 µm partikül boyutuna sahip Cr ve Ag saf mikro metallerinin belirli konsantrasyonlardaki karışımları 937,467 MPa basınç değerinde preslenerek 1000°C sıcaklıkta sinterlenmesi ile elde edilen $\text{Cr}_x\text{Ag}_{1-x}$ alaşımlarındaki Cr ve Ag'nin ve saf Cr ve Ag mikro metallerinin ayrı ayrı 0 G (manyetik alan uygulanmadan), 4000 G ve 8000 G'lik dış manyetik alan altındaki ölçümlerden hesaplanan $I_{K\beta}/I_{K\alpha}$ X-ışını şiddet oranları ve saf metaller için elde edilen X-ışını şiddet oranlarına göre normalize edilmiş $R(I_{K\beta}/I_{K\alpha})$ X-ışını şiddet oranı değerleri..... 138
- Çizelge 4.9.** 10 µm partikül boyutuna sahip Cr ve Ag saf mikro metallerinin belirli konsantrasyonlardaki karışımları 937,467 MPa basınç değerinde preslenerek 1000°C tavlama sıcaklığında sinterlenmesi ile elde edilen $\text{Cr}_x\text{Ag}_{1-x}$ alaşımlarındaki Cr ve Ag'nin manyetik alan uygulanmadan ($B=0$ G) elde edilen X-ışını şiddet oranlarına ($I_{K\beta}/I_{K\alpha}$) göre normalize edilmiş $R(I_{K\beta}/I_{K\alpha})$ X-ışını şiddet oranı değerleri..... 139
- Çizelge 4.10.** 10 µm partikül boyutuna sahip Cr mikro metallinin belirli konsantrasyonlardaki karışımları 937,467 MPa basınç değerinde preslenerek 1000°C sıcaklıkta sinterlenmesi ile elde edilen $\text{Cr}_x\text{Ag}_{1-x}$ alaşımlarında ki Cr mikro metali için X-ışını şiddet oranları kullanılarak ayrı ayrı $B=0$ G, $B=4000$ G ve $B=8000$ G manyetik alan altında elde edilen 3d valens elektron popülasyon değerleri (n_{3d} ; elektron/atom), 3d valens elektron popülasyon değerlerine göre elde edilen (4s,4p) valens elektronlarının toplam popülasyon değerleri ($n_{(4s,4p)}$; elektron/atom) ve saf metallere göre alaşımdaki elementlerin 3d valens elektron popülasyonlarındaki değişim değerleri (Δn_{3d} ; elektron/atom)..... 145

- Çizelge 4.11.** 10 µm partikül boyutuna sahip Cr mikro metalinin belirli konsantrasyonlardaki karışımları 937,467 MPa basınç değerinde preslenerek 1000°C sıcaklıkta sinterlenmesi ile elde edilen $\text{Cr}_x\text{Ag}_{1-x}$ alaşımlarında ki Cr mikro metalinin manyetik alan olmadan ($B=0$ G) elde edilen değerlere göre normalize edilmiş 3d ve (4s,4p) valens elektron popülasyon değerleri ($R(n_{3d})$ ve $R(n_{(4s,4p)})$; elektron/atom)..... 146
- Çizelge 4.12.** 10 µm partikül boyutuna sahip Cr mikro metalinin belirli konsantrasyonlardaki karışımları 937,467 MPa basınç değerinde preslenerek 1000°C sıcaklıkta sinterlenmesi ile elde edilen $\text{Cr}_x\text{Ag}_{1-x}$ alaşımlarında ki Cr mikro metalinin ayrı ayrı $B=0$ G, $B=4000$ G ve $B=8000$ G manyetik alan değerlerinde saf mikro metal için elde edilen değerlere göre normalize edilmiş 3d ve (4s,4p) valens elektron popülasyon değerleri ($R(n_{3d})$, $R(n_{(4s,4p)})$; elektron/atom). 147
- Çizelge 4.13.** 10 µm partikül boyutuna sahip Mo ve Cu saf mikro metallerinin belirli konsantrasyonlardaki karışımları 937,467 MPa basınç değerinde preslenerek 1000°C sıcaklıkta sinterlenmesi ile elde edilen $\text{Mo}_x\text{Cu}_{1-x}$ alaşımlarındaki Mo ve Cu'nun ve saf Mo ve Cu mikro metallerinin ayrı ayrı 0 G (manyetik alan uygulanmadan), 4000 G ve 8000 G'lik dış manyetik alan altındaki ölçümlerden hesaplanan $I_{K\beta}/I_{K\alpha}$ X-ışını şiddet oranları ve saf metaller için elde edilen X-ışını şiddet oranlarına göre normalize edilmiş $R(I_{K\beta}/I_{K\alpha})$ X-ışını şiddet oranı değerleri. 154
- Çizelge 4.14.** 10 µm partikül boyutuna sahip Mo ve Cu saf mikro metallerinin belirli konsantrasyonlardaki karışımları 937,467 MPa basınç değerinde preslenerek 1000°C tavlama sıcaklığında sinterlenmesi ile elde edilen $\text{Mo}_x\text{Cu}_{1-x}$ alaşımlarındaki Mo ve Cu'nun manyetik alan uygulanmadan elde edilen X-ışını şiddet oranlarına ($I_{K\beta}/I_{K\alpha}$) göre normalize edilmiş $R(I_{K\beta}/I_{K\alpha})$ X-ışını şiddet oranı değerleri. 155

- Çizelge 4.15.** 10 µm partikül boyutuna sahip Mo ve Cu mikro metallerinin belirli konsantrasyonlardaki karışımları $P=937,467$ MPa basınç değerinde preslenerek 1000°C sıcaklıkta sinterlenmesi ile elde edilen $\text{Mo}_x\text{Cu}_{1-x}$ alaşımlarında ki Mo ve Cu mikro metalleri için X-ışını şiddet oranları kullanılarak ayrı ayrı $B=0$ G, $B=4000$ G ve $B=8000$ G manyetik alan altında elde edilen 3d valens elektron popülasyon değerleri (n_{3d} ; elektron/atom), 3d valens elektron popülasyon değerlerine göre elde edilen (4s,4p) valens elektronlarının toplam popülasyon değerleri ($n_{(4s,4p)}$; elektron/atom) ve saf metallere göre alaşımdaki elementlerin 3d valens elektron popülasyonlarındaki değişim değerleri (Δn_{3d} ; elektron/atom) 162
- Çizelge 4.16.** 10 µm partikül boyutuna sahip Mo ve Cu mikro metallerinin belirli konsantrasyonlardaki karışımları $937,467$ MPa basınç değerinde preslenerek 1000°C sıcaklıkta sinterlenmesi ile elde edilen $\text{Mo}_x\text{Cu}_{1-x}$ alaşımlarında ki Mo ve Cu mikro metallerinin manyetik alan olmadan ($B=0$ G) elde edilen değerlere göre normalize edilmiş 3d ve (4s,4p) valens elektron popülasyon değerleri ($R(n_{3d})-R(n_{(4s,4p)})$; elektron/atom)..... 163
- Çizelge 4.17.** 10 µm partikül boyutuna sahip Mo ve Cu mikro metallerinin belirli konsantrasyonlardaki karışımları $937,467$ MPa basınç değerinde preslenerek 1000°C sıcaklıkta sinterlenmesi ile elde edilen $\text{Mo}_x\text{Cu}_{1-x}$ alaşımlarında ki Mo ve Cu mikro metallerinin ayrı ayrı $B=0$ G, $B=4000$ G ve $B=8000$ G manyetik alan değerlerinde saf mikro metaller için elde edilen değerlere göre normalize edilmiş 3d ve (4s,4p) valens elektron popülasyon değerleri ($R(n_{3d})-R(n_{(4s,4p)})$; elektron/atom) 164
- Çizelge 4.18.** 10 µm partikül boyutuna sahip Mo ve Ag saf mikro metallerinin belirli konsantrasyonlardaki karışımları $937,467$ MPa basınç değerinde preslenerek 1000°C sıcaklıkta sinterlenmesi ile elde edilen $\text{Mo}_x\text{Ag}_{1-x}$ alaşımlarındaki Mo ve Ag'nin ve saf Mo ve Ag mikro metallerinin ayrı ayrı 0 G (manyetik alan uygulanmadan), 4000 G ve 8000 G'lik dış manyetik alan altındaki ölçümlerden hesaplanan $I_{K\beta}/I_{K\alpha}$ X-ışını şiddet oranları ve saf metaller için elde edilen X-ışını şiddet oranlarına göre normalize edilmiş $R(I_{K\beta}/I_{K\alpha})$ X-ışını şiddet oranı değerleri. 172

Çizelge 4.19. 10 µm partikül boyutuna sahip Mo ve Ag saf mikro metallerinin belirli konsantrasyonlardaki karışımları 937,467 MPa basınç değerinde preslenerek 1000°C tavlama sıcaklığında sinterlenmesi ile elde edilen $\text{Mo}_x\text{Ag}_{1-x}$ alaşımlarındaki Mo ve Ag'nin manyetik alan uygulanmadan ($B=0$ G) elde edilen X-ışını şiddet oranlarına ($I_{K\beta}/I_{K\alpha}$) göre normalize edilmiş $R_{(I_{K\beta}/I_{K\alpha})}$ X-ışını şiddet oranı değerleri 173



1. GİRİŞ

İnsanlığın başlangıcından beri malzemeler uygarlığın gelişmesine temel oluşturmuştur. İnsanların metallerle ilk tanışması prehistorik zamanlara kadar gitmektedir. O çağlarda yapılan kesme, kırma gibi işlemler oldukça yüksek sertlik ve dayanım gerektiriyordu. Metaller ise alaşımlanmadan bu özellikleri sağlayamıyordu. Alaşımlanmanın bulunması metalleri çok daha önemli hale getirdi. Demirin karbonla alaşımlanması, eski çağlar metalürjisinin en önemli adımlarından biriydi. Sonuçta elde edilen metal, araç-gereç yapımında en uygun malzemeyi sağlıyordu. Metal üretimi, işlenmesi ve çanak-çömlek imalatı gibi teknikler kavramsal bir temele oturtulmadan, uzun pratikler sonucu geliştirilmiştir.

Antropologlar farklı uygarlıkları taş, bakır, bronz ve demir gibi kullanılan malzemelere göre çağlara ayırmışlardır. Eski dünya bu çağları atlayarak varlığını devam ettirebilmek için saf metallere ve metal alaşımlarına bağlı bizim modern toplumumuza geçmiş ve metalurjik bilgi sanattan bilime gelişmiştir. Doğal metallerin kullanımından 1884'te ki elektronik alüminyum arıtmaya kadar metalürjideki gelişmelerin özeti Çizelge 1.1'de gösterilmiştir (Tylecote 1992).

Geçmişte olduğu gibi günümüzde de geçiş metalleri ve geçiş metal alaşımları sahip oldukları çeşitli özellikleri nedeniyle çok yaygın kullanım alanına sahiptirler. Örneğin; CrCu geçiş metal alaşımları, yüksek mekanik dayanımları ve elektrik iletkenlikleri nedeniyle elektriksel kontaklarda ve yüksek dayanım-yüksek iletkenlik gerektiren alanlarda; CrAg alaşımları, mükemmel dayanım ve yüksek elektrik iletkenliğinin gerekli olduğu alanlarda; MoCu alaşımları, yüksek ısı iletkenliği, vakum özellikleri, ısı direnci ve termal genleşme katsayısı özelliklerinden dolayı entegre devrelerde, elektronik parça üretiminde, mikro dalga cihazlarda v.b. birçok uygulama alanlarında; CrMo geçiş metal alaşımları, korozyon dirençleri, yüksek sıcaklık ve gerinim dayanımları nedeniyle petrol-gaz, enerji, çelik, inşaat ve otomotiv endüstrisinde; CuAg alaşımları, elektronik endüstrisinde; kullanılmaktadırlar. Bu nedenle geçiş metallerinin ve alaşımlarının modern teknolojinin gelişmesindeki önemleri gün geçtikçe artmaktadır.

Çizelge 1.1. Malzeme kullanımındaki gelişmelerin kronolojik listesi.

Tarih	Gelişme	Bölge
MÖ. 9000	En erken dövme doğal bakır metal objeler	Uzak Doğu
MÖ. 6500	En erken doğal büyüklüğünde alçıdan heykeller	Ürdün
MÖ. 5000–3000	Kalkolitik Dönem: Erimiş bakır; ergitme ile deneme	Yakın Doğu
MÖ. 3000–1500	Bronz Çağı: Arsenikli bakır ve kalay bronz alaşımları	Yakın Doğu
MÖ. 3000–2500	Yitik mum yöntemi ile küçük objeleri kaplama	Yakın Doğu
MÖ. 2500	Altın ve gümüşün granülasyonu ve onların alaşımları	Yakın Doğu
MÖ. 2400–2200	Firavun Pepi I'ın bakır heykeli	Mısır
MÖ. 2000	Bronz Çağı	Uzak Doğu
MÖ. 1500	Demir Çağı (Dökme demir)	Yakın Doğu
MÖ. 700–600	Etrüsklü toz granülasyonu	İtalya
MÖ. 600	Dökme demir	Çin
MÖ. 224	Rodos Heykeli'nin tahribi	Yunanistan
MS. 200–300	Kaplamada cıvanın kullanımı (amalgam kaplama)	Roma
MS. 1200–1450	Dökme demirin takdimi (kesin tarih ve bilinmeyen yer)	Avrupa
MS.(~ 1122)	Theophilus's On Divers Arts: Bir usta tarafından yazılan ilk metal işleme monograf	Almanya
MS. 125	Kamakura'daki Diabutsu (Büyük Buda) dökmesi	Japonya
MS. (~ 1400)	Pekin' deki Büyük Çan	Çin
16. yüzyıl	Kalıp malzemesi olarak kumun takdimi	Fransa
1709	Yakıt olarak kola ile üretilen dökme demir, Coalbrookdale	İngiltere
1715	Sondaj veya geliştirilmiş top	İsviçre
1735	Kremlin'deki dökme Büyük Çan	Rusya
1740	Benjamin Huntsman tarafından geliştirilen çelik dökme	İngiltere
1779	Mimari malzeme olarak kullanılan dökme demir, Ironbridge Gorge	İngiltere
1826	Çinko heykel	Fransa
1838	Bakırın elektrodpozisyonu	İngiltere
1884	Elektrolitik alüminyum arıtma	USA, Fransa

Çeşitli uygulamalarda istenilen özelliklerde alaşım üretimi yapılabilmesi için 3d-4d geçiş metal alaşımlarının sergiledikleri karakteristik özelliklerin bilinmesi gerekmektedir. Makro alemdeki karakteristik özelliklerin mikro alem veya nano alemdeki özelliklerin bir toplamı olduğu düşünüldüğünde, bir malzemenin sahip olduğu spesifik özelliklerin anlaşılması için o malzemeyi oluşturan elementlerin elektronik

yapılarının, atomik yapılarının, bağ yapılarının, kristal yapılarının ve bu yapıları etkileyen parametrelerin (ısıtıl işlem, basınç, dış manyetik ve elektrik alan, metal konsantrasyonu vb.) belirlenmesi önem arz etmektedir. Bu sebeple, birçok araştırmacı tarafından 3d grubu elementlerinin fiziksel ve kimyasal özelliklerindeki farklılıkların valens bandının elektronik yapısındaki değişim ile doğrudan ilişkili olduğu saptanmıştır (Raj *et al.* 1998a, 2000; Pawlowski *et al.* 2002).

Alaşımlarda valens elektron yapısındaki değişim, ayrı metal atomları arasındaki yük transferi ve/veya delokalizasyon fenomenlerine bağlıdır. Geçiş elementlerinin valens bandının elektronik yapısının araştırılmasında K_{β}/K_{α} X-ışını şiddet oranı kullanışlı ve hassas olan fiziksel bir parametredir. K_{β}/K_{α} X-ışını şiddet oranı, kimyasal bağ tipi (iyonik, metalik, kovalent), molekül, kristal veya kompleks yapının özel karakteristiklerinden (polarite, atomların valensliği ve elektronegativitesi, durum yoğunluğu, durumların işgal sayısı gibi fermi seviyesi nicelikleri, enerji bant yapısı, koordinasyon sayısı ve kovalent bağın iyonikliği vb.) etkilenir (Porikli *et al.* 2011; Dağıstanlı ve Mutlu 2012). Verilen bilgiler ışığında X-ışını şiddet oranları ($I_{K\beta}/I_{K\alpha}$)'ndaki değişimlerden yola çıkarak elementlerin valens bandı elektronik yapısındaki değişimler incelenebilir (Polasik 1998; Pawlowski *et al.* 2002; Söğüt *et al.* 2002; Han and Demir 2009; Alım 2012, 2017; Uğurlu 2013; Alım *et al.* 2016; Uğurlu *et al.* 2017).

3d geçiş metallerinin valens elektron yapıları hakkında bilgi edinebilmek için, XRF tekniği kullanılarak K_{β}/K_{α} X-ışını şiddet oranlarını hesaplamak ve bu hesaplama sonuçları ile Multi Configuration Dirack-Fock (MCDF) hesaplamalarından elde edilen teorik değerleri karşılaştırmak sureti ile valens elektron yapısını araştırmak kullanışlı ve uygun bir metottur. Bu metot daha önce çeşitli 3d geçiş metalleri ve bazı alaşımları için çalışılmış ve test edilmiştir (Han and Demir 2010a, 2010b; Alım *et al.* 2016; Uğurlu *et al.* 2017).

Literatür taramasında araştırdığımız kadarıyla;

1. d geçiş elementleri ve geçiş metal alaşımlarının elektronik yapıları ve şiddet oranı ile ilgili çalışmalar; aynı metal alaşımlarına farklı konsantrasyonların etkisi, valens-elektron konfigürasyon değişiminin L X-ışını spektral yapısına etkisi, valens elektron yapısı üzerine alaşım etkisi, X-ışını şiddet oranlarının valens elektron konfigürasyonuna bağlılığı, K_{β}/K_{α} şiddet oranlarına tavlama etkisi, X-ışını şiddet oranına dış basınç etkisi, alaşım bileşimine bağlı olarak atomik, elektronik tesir kesiti ve etkin atom numarasının nasıl değiştiği, floresans parametreleri üzerine alaşımın etkisi, kimyasal etkinin şiddet oranları ile ilişkisinin araştırılması şeklindedir. Bu çalışmalar aşağıdaki gibi özetlenmiştir:

Bhuniya and Padhi (1993), Ti, Cr ve Ni'nin K_{β}/K_{α} X-ışını şiddet oranlarını Ti_xNi_{1-x} ($x=1,0; 0,74; 0,55; 0,35; 0,0$) ve Cr_xNi_{1-x} ($x=1,0; 0,58; 0,20; 0,0$) alaşımlarında 59,54 keV γ -ışınlarını ve 4,07 MeV proton iyonlarını kullanarak belirlemişlerdir. $Cr_{0,20}Ni_{0,80}$ alaşımında Cr'nin K_{β}/K_{α} X-ışını şiddet oranında saf halindeki değerine kıyasla yaklaşık %18 oranında bir artış bulmuşlardır. Benzer durumu Ti_xNi_{1-x} alaşımında da görmüşlerdir. $Ti_{0,35}Ni_{0,65}$ alaşımında Ti'nin K_{β}/K_{α} X-ışını şiddet oranını saf halindeki değerinden daha büyük olarak elde etmişlerdir. Diğer tüm konsantrasyonlarda her iki alaşımda da Ti ve Cr için K_{β}/K_{α} X-ışını şiddet oranları saf hallerindeki değerler ile uyumlu olarak bulmuşlardır. İlgili alaşımlarda Cr ve Ti'nin K_{β}/K_{α} X-ışını şiddet oranlarında görülen artışın sırası ile Cr'den Ni'ye ve Ti'den Ni'ye 3d elektronlarının transferi dolayısıyla olduğunu belirtmişlerdir. Bhuniya and Padhi yaptıkları bu çalışmalardan hareketle K_{β}/K_{α} X-ışını şiddet oranlarının alaşımlarda elektron transferi veya yeniden düzenlenmesi gibi fenomenleri çalışmak için duyarlı bir araç olarak kullanılabileceğini göstermişlerdir.

Inoue *et al.* (1994), Nb ve Mo temelli alaşımların elektronik yapıları üzerine alaşım etkisini, alaşım düzeninin anlaşılması amacıyla araştırmışlardır. DV- X_{α} (Discrete variational X_{α})'a metod, iki alaşım parametresi BO (Bond order) ve bu metallerde alaşım elementleri M değişimi için elde edilen MD (d-orbital energy level) kullanarak

elektronik yapıyı hesaplamışlardır. Ölçüm değerleri ile elde edilen BO-MD haritalar oluşturarak haritalardaki yerleşimlere göre faz diyagramı sınıflandırmaları yapmışlardır. Nb ve Mo metallerinin diyagramlarını Ti, V, Cr, Fe ve Zr gibi diğer bcc (Cisim merkezli kübik yapı) yapılarla karşılaştırılmış ve yeni alaşım parametresi BO ve MD'nin, Nb ve Mo'nun alaşım davranışını tanımlamada faydalı olduğunu söylemişlerdir. Sonuç olarak atomik difüzyon için aktivasyon enerjisini, füzyon ısını ve erime sıcaklığını bağ düzeni ile ilişkilendirmişler ve yüksek sıcaklık uygulamaları için erimez metal tabanlı alaşım dizaynının mümkün olabileceğini belirtmişlerdir.

Polasik (1998), K_{β}/K_{α} X-ışını şiddet oranlarının valens elektron konfigürasyonuna bağlılığını açıklamak için bütün 3d geçiş metallerinde MCDF hesaplamaları yapmış ve K_{β}/K_{α} X-ışını şiddet oranlarının atom numarasındaki artışla arttığını ve şiddet oranlarının valens elektron konfigürasyondaki değişikliklere hassas olduğunu belirtmiştir. Bu çalışmanın bileşik ve alaşımlardaki 3d geçiş metalleri deneysel çalışmalarında, şiddet oranlarına bağlı valens elektron konfigürasyonu değişikliklerinin yorumlanmasını olanaklı kılacağını belirtmiştir.

Raj *et al.* (1998b), Ti, V, Cr ve Fe'nin K_{β}/K_{α} X-ışını şiddet oranlarını saf metallerde, TiC, VC, CrB, CrB₂ ve FeB bileşiklerinde 200 mCi ²⁴¹Am nokta kaynaktan yayımlanan 59,54 keV γ -ışınları ile numunelerini uyararak ölçmüşlerdir. Bu çalışmada elde edilen K_{β}/K_{α} X-ışını şiddet oranlarını MCDF hesaplamaları ile kıyaslayarak TiC'deki Ti ve CrB ile CrB₂'deki Cr'nin 3d elektron popülasyonunun saf metallerdeki değerlerinden önemli miktarda farklı olduğunu göstermişlerdir. VC'deki V ve FeB'deki Fe'nin 3d elektron konfigürasyonunda ise herhangi bir değişim gözleyememişlerdir. Sonuçları CrB, CrB₂'de, B'den Cr'nin 3d bandına elektron transferi olduğu şeklinde yorumlamışlardır.

Raj *et al.* (1999a), Ti, V, Cr ve Co nun saf metal ve Si₂'li bileşiklerinin K_{β}/K_{α} X-ışını şiddet oranlarını, numuneleri 200 mCi ²⁴¹Am nokta kaynaktan yayımlanan 59,54 keV γ -ışınları ile uyararak ölçülmüşlerdir. Bu metallerin Si₂'li bileşiklerinin şiddet oranlarının saf hallerinde ölçülenden daha küçük olduğunu bulmuşlar, Si₂'li bileşikleri ve saf halleri

için ölçülen K_{β}/K_{α} X-ışını şiddet oranlarını MCDF hesaplamalarıyla kıyaslamışlardır. Ti, V, Cr ve Co nun Si_2 'li bileşiklerinde 3d elektron popülasyonunun artmasının özgün atomların 3d ve (4s,4p) durumları arasında elektronların yeniden düzenlenmesiyle olabileceğini söylemişlerdir. Bu yeniden düzenlenmenin (NiSi_2 ve CuSi_2) ile yapılan daha önceki çalışmayla zıt ilişki içinde olduğunu gözlemişlerdir.

Raj *et al.* (1999b), V ve Ni'nin $\text{V}_x\text{Ni}_{1-x}$ alaşımlarında farklı kompozisyonları için ($x=0,00; 0,10; 0,20; 0,35; 0,50; 0,75; 1,00$) K_{β}/K_{α} X-ışını şiddet oranlarını, numuneleri 200 mCi ^{241}Am nokta kaynaktan yayımlanan γ -ışınları ile uyararak ölçmüşlerdir. V ve Ni'nin şiddet oranlarının belli alaşım bileşenlerinde saf metallerinkinden sapmalar gösterdiğini gözlemlemişlerdir. K_{β}/K_{α} şiddet oranındaki bu sapmalar çeşitli valens elektronik konfigürasyon için MCDF hesaplama sonuçlarını kullanarak yorumlamışlardır. Analizler sonucunda V ve Ni için 3d elektron sayısındaki alakalı değişikliklerin (onların kendi konsantrasyonunun fonksiyonu olarak düşünüldüğünde) çok benzer olduğunu gözlemlemişlerdir. $\text{V}_x\text{Ni}_{1-x}$ alaşımlarında V ve Ni valens elektron konfigürasyon değişimini, V ve Ni arasında 3d elektron transferiyle açıklamışlardır. 3d elektron transferinin (V veya Ni) yüksek konsantrasyonlu elementin atomlarından düşük konsantrasyonlu elementlerin atomlarına doğru olduğunu tahmin etmişlerdir.

Mukoyama *et al.* (2000), K_{β}/K_{α} X-ışını şiddet oranları 3d element bileşikleri için moleküler orbital metod DV- X_{α} ile hesaplamışlar ve hesaplanan sonuçların V ve Cr bileşikleri için 3d etkin elektron sayısı ile güçlü bir şekilde ilişkili olduğunu bulmuşlar ve K_{β}/K_{α} X-ışını şiddet oranlarını, 3d elektron sayısının lineer bir fonksiyonu olarak ifade etmişlerdir.

Raj *et al.* (2000), $\text{Fe}_x\text{Ni}_{1-x}$ ($x=0,20; 0,50; 0,58$) alaşımlarının benzer kristal yapı gösteren bileşimlerinde ve saf metallerde Fe ve Ni'nin K_{β}/K_{α} X-ışını şiddet oranlarını ^{241}Am nokta kaynaktan yayımlanan 59,54 keV'lik γ -ışınları ile uyararak ölçmüşler ve belirli alaşım bileşiklerinde Fe ve Ni'nin K_{β}/K_{α} X-ışını şiddet oranlarının saf metallere göre oldukça farklı olduğunu gözlemlemişlerdir. Bu farklılığı elektron popülasyonunun 3d ve (4s,4p) valens bant durumları arasında yeniden düzenlendiğini varsayarak

açıklamışlardır. $\text{Fe}_{0,2}\text{Ni}_{0,8}$ alaşımının özelliklerinin niçin diğer alaşımlardan farklı olduğunu anlamaya çalışmışlar ve bu farklılığı alaşımın özel manyetik özelliklerinden kaynaklandığını belirtmişlerdir.

Basa *et al.* (2002), $\text{Fe}_{0,2}\text{Ni}_{0,8}$ Permalloy'un niçin diğer alaşım bileşenlerinden farklı özelliklere sahip olduğunu anlamak için Fe ve Ni saf metallerinin ve $\text{Fe}_x\text{Ni}_{1-x}$ ($x=0,20; 0,50; 0,58$) aynı kristal yapı gösteren alaşımlarında Fe ve Ni'nin K_β/K_α X-ışını şiddet oranlarını ^{241}Am nokta kaynaktan yayımlanan 59,54 keV'lik γ -ışınları ile uyararak ölçmüşlerdir. Permalloy'un valens elektron yapısının diğerlerinden farklı olmasının nedenini, bu alaşımın özel manyetik özelliklere sahip olmasına atfetmişlerdir.

Pawlowski *et al.* (2002), ^{241}Am radyoizotop nokta kaynaktan yayımlanan 59,54 keV'lik γ -ışınlarını ile $\text{Cr}_{0,26}\text{Fe}_{0,74}$, $\text{Cr}_{0,80}\text{Co}_{0,20}$, $\text{Ti}_{0,80}\text{Cr}_{0,20}$ numunelerini uyararak alaşımlarda ki ve saf metallerde ki Co, Fe, Cr ve Ti'nin X-ışını şiddet oranlarını (I_{K_β}/I_{K_α}), hesaplamışlardır. Ti, Cr, Fe ve Co'nun valens elektron yapılarını, bu metallerin çeşitli elektronik yapıları için belirlenmiş MCDF hesaplarının sonuçları ile hesaplanan I_{K_β}/I_{K_α} şiddet oranlarını karşılaştırarak değerlendirmişlerdir. Ti, Cr, Fe ve Co saf metalleri için elde edilen 3d-elektron popülasyonlarının Papaconstantopoulos (1986)'un bant yapısı hesaplama sonuçları ile iyi bir uyum içinde olduğunu belirtmişlerdir. Analizlerinde, saf metallere göre alaşımlarda Ti, Cr ve Fe'nin 3d-elektron popülasyonunun önemli ölçüde arttığını ve $\text{Cr}_{0,26}\text{Fe}_{0,74}$ alaşımında Cr'nin 3d elektron popülasyonunun saf Cr'ye göre bir miktar düşük olduğunu bulmuşlardır. Alaşımlarda Ti, Cr, Fe ve Co'nun valens elektron yapılarındaki gözlemlenen değişimleri uygun bir şekilde açıklayabilmek için özgün metal atomlarının 3d ve (4s,4p) durumları arasında elektronların yeniden düzenlenmesini hesaba katmak gerektiğini ve bir elementten diğer elemente 3d elektronlarının geçişinin ihmal edilebileceğini belirtmişlerdir.

Polasik and Pawlowski (2002), bütün 3d geçiş metallerini, 200 mCi ^{241}Am nokta kaynaktan yayımlanan 59,54 keV gama ışınları ile uyararak, K_β/K_α X-ışını şiddet oranlarını ölçmüşlerdir. Bu metallerin valens elektron yapılarını, MCDF hesaplama sonuçları ile elde edilen K_β/K_α X-ışını şiddet oranları ile karşılaştırarak belirlemişlerdir.

V, Mn ve Cu için (3d) ve (4s,4p) elektron işgal durumları, serbest atom işgal durumuna benzer iken Cr için, 3d'den (4s,4p) durumlarına; Ti, Fe, Co, Ni için ise (4s,4p)'den 3d durumlarına olmak üzere elektronların 3d ve (4s,4p) arasında yeniden düzenlendiğini belirtmişlerdir.

Raj *et al.* (2002), Ti'den Cu'ya kadar tüm 3d geçiş metalleri için K_{β}/K_{α} X-ışını şiddet oranlarını hesaplamışlar ve bu metallerin valens elektron yapılarını hesaplanan K_{β}/K_{α} X-ışını şiddet oranlarını MCDF hesaplamalarının sonuçlarıyla karşılaştırarak belirlemişlerdir. V, Cr ve Mn hariç tüm metaller için deneysel olarak belirlenen valens elektron yapılarının APW (Augmented Plane-Wave) bant yapı hesaplarının sonuçları ile iyi bir uyum içerisinde olduğunu tespit etmişlerdir. V ve Mn'nin valens elektron yapıları için elde edilen sonuçların serbest atom değerlerine daha yakın olduğu bulunmuş oysaki Cr'nin valens elektron yapısı, Compton-profil analizleri ile tahmin edilen valens elektron yapısı ile APW bant yapı hesapları ile verilen valens elektron yapısı arasında olduğunu bulmuşlardır. V, Mn ve Cu'nun 3d ve (4s,4p) elektron yapıları serbest atom elektron yapıları ile aynı olduğunu, fakat diğer metaller için metalin 3d ve (4s, 4p) yapıları arasında elektronların yeniden düzenlenmeleri Cr için 3d'den (4s,4p) yapısına elektron geçişi ile ve Ti, Fe, Co ve Ni için (4s,4p)'den 3d durumuna elektron geçişi ile olduğunu belirtmişlerdir.

Shcherba *et al.* (2003), CeGa_2Al_2 yapısındaki kristalize bileşiklerin valens durumunu ve elektron yapısını çalışmak için X-ışını fotoelektron, emisyon ve absorpsiyon spektrometrelerini kullanmışlardır. CeM_2P_2 (M=Fe, Co, Ni) bileşiklerindeki P ve M elementlerinin X-ışını emisyon spektrumlarını yarı-kararlı Linear Muffin-tin Orbital (LMTO) metodu kullanılarak kısmi ve toplam elektron durum yoğunluğunu belirlemişler ve CeM_2P_2 (M=Fe, Co, Ni) bileşiklerinde M ve P elementlerinin X-ışını spektrumunu elde etmişler ve CeM_2P_2 bileşiklerinde bileşenlerin farklı bantlarında elektronların etkin doluluk sayılarını hesaplamışlardır. Teorik ve deneysel sonuçlar arasında uyum gözlemişlerdir.

Han and Demir (2009), Fe, Cr ve Ni K_{β}/K_{α} X-ışını şiddet oranları saf metallerde ve $\text{Fe}_x\text{Ni}_{1-x}$ ($x=0,8; 0,7; 0,6; 0,5; 0,4; 0,3$ ve $0,2$), $\text{Ni}_x\text{Cr}_{1-x}$ ($x=0,8; 0,6; 0,5; 0,4$ ve $0,2$) $\text{Fe}_x\text{Cr}_{1-x}$ ($x=0,9; 0,7$; ve $0,5$) ve $\text{Fe}_x\text{Cr}_y\text{Ni}_{1-(x+y)}$ ($x=0,7$ $y=0,1$; $x=0,5$ $y=0,2$; $x=0,4$ $y=0,3$; $x=0,3$ $y=0,3$; $x=0,2$ $y=0,2$; ve $x=0,1$ $y=0,2$) alaşımlarında 10 mCi ^{109}Cd radyoaktif nokta kaynaktan yayımlanan 22,69 keV'lik X-ışınlarının uyarımı ile belirlemişlerdir. K_{β}/K_{α} X-ışını şiddet oranlarını MCDF hesaplama sonuçlarıyla karşılaştırarak değerlendirmişler ve valens elektron konfigürasyonunun saf metallere göre önemli ölçüde değişiklik gösterdiğini belirtmişlerdir. Bu değişikliklerin metal atomlarının bir elementten diğerine 3d elektronlarının transferi ve/veya 3d ve (4s,4p) durumları arasında elektronların yeniden düzenlenmesi ile olduğunu açıklamışlardır.

Koziol *et al.* (2009), Breit etkileşimi ve QED (Kuantum elektro dinamik) doğrulamalarını içeren MCDF hesaplamalarını, 3d ve 4d geçiş metallerinde üç farklı yapıya $(N-1) d^{q-r} N s^r$ ($r=2,1,0$) ve valens kabuk konfigürasyonunun iyonizasyonu ile oluşturulan diğer tiplere ait valens elektronik konfigürasyondaki değişikliklerin K_{α} ve K_{β} çizgi yapısına bağlılığını açıklamak için yapmışlardır. K_{β}/K_{α} şiddet oranının valens elektron konfigürasyonunun değişimi ile değiştiğini ve K X-ışını spektrum şeklinin valens elektron yapısını araştırmak için iyi bir metot olduğunu belirtmişlerdir.

Polasik *et al.* (2009a), Mo geçiş metali üzerinde Breit etkileşimi ve QED doğrulamalarını içeren MCDF hesaplamalarını kullanarak, L X-ışını spektral yapısına valens elektron konfigürasyonundaki değişimin etkisini araştırmışlardır. Bu çalışmada iki farklı konfigürasyon tipine ait (üç açık-kabuk $4d^{6-r}5s^r$ ($r=2, 1, 0$) konfigürasyonları ve bir kapalı-kabuk $4d_{3/2}^4 5s^2$ konfigürasyonu) valens elektron konfigürasyonundaki değişim üzerine $L_{\alpha_{1,2}}$ ve L_{β_1} çizgilerinin yapısına bağlılığını açıklamak için Mo'nun yaygın MCDF hesaplarını yapmışlardır. Mo metalinin L X-ışını spektral yapısı üzerine valens elektron konfigürasyonundaki değişimin etkisinin fark edilebilir derecede olduğu belirtilmişler ve L X-ışını spektral çalışmalarının kimyasal çevre tarafından neden olunan valens elektron konfigürasyon değişimleri üzerine yapılacak çalışmalar için çok iyi bir metot olabileceğini söylemişlerdir.

Polasik *et al.* (2009b), geliştirilmiş MCDF hesapları ile 4d geçiş metallerinin valens elektron konfigürasyonundaki değişikliklerin $L_{\alpha_{1,2}}$ ve L_{β_1} çizgi yapılarına bağlılığını araştırmışlardır. L X-ışını çizgileri biçimlerinin ve diğer parametrelerinin gözlemlenmesinin, kimyasal çevre kaynaklı valens elektronik yapısındaki değişikliklere etkisini araştırmak için iyi bir metot olduğunu belirtmişlerdir.

Aylıkçı *et al.* (2010a), örnek süper alaşım türleri ve saf metaller içerisinde numunelerini 59,5 keV'lik ^{241}Am halka kaynaktan yayımlanan γ -ışınları ile uyarıp, Mo'nun $\sigma_{K\alpha}$, $\sigma_{K\beta_{1,2}}$ tesir kesitlerini, $K_{\beta_{1,3}}/K_{\alpha}$, $K_{\beta_{2,4}}/K_{\alpha}$, $K_{\beta_{2,4}}/K_{\beta_{1,3}}$, KLM/K_{α} , ve KMM/K_{β} RAE (Relative Auger Effect) için şiddet oranlarını ve Ni'nin $\sigma_{K\alpha,\beta}$ tesir kesitini, K_{β}/K_{α} , KLM/K_{α} , KMM/K_{β} RAE şiddet oranlarını kullanarak bulmuşlardır. DV- X_{α} cluster method ve iki alaşım parametresi BO (Bağ Düzeni) ve MD (d-orbital enerji seviyesi)'yi hesaplayarak elektronik yapıyı bulmuşlar ve elde edilen sonuçlardan Ni ve Mo'nun floresans parametreleri üzerine alaşımın etkisini, korozyon davranışları ve faz yapılarını araştırmışlardır. Sonuçta süper alaşımlardaki Ni ve Mo'nun X-ışını floresans parametrelerinin saf metallerinkinden farklılıklar gösterdiğini ve bu farklılıkların süper alaşımlarda yük transfer fenomeni ve valens elektronlarının yeniden organize olmasına atfedilebileceğini belirtmişlerdir.

Aylıkçı *et al.* (2010b), $\text{Zn}_x\text{Co}_{1-x}$ 'nin farklı alaşım kompozisyonlarında ki Co ve Zn'nin $\sigma_{K\alpha,\beta}$ tesir kesiti, ω_K floresans verim, K_{β}/K_{α} , KLM/K_{α} ve KMM/K_{β} şiddet oranlarını ölçmüşler, Co ve Zn'nin floresans parametreleri üzerine alaşım etkisini araştırmışlar ve parametrelerdeki değişiklikleri, valens elektron durumlarının yeniden düzenlenmesine ve alaşımı oluşturan 3d elementleri arasındaki yük transfer prosesine göre yorumlamışlardır.

Dagistanlı *et al.* (2010), atomik konfigürasyonun çeşitli tiplerine karşılık gelen geçiş elementlerinin 3d elektron sayılarını LMTO metod aracılığı ile hesaplamışlardır. Elde edilen verileri alaşımlarda 3d elektron yoğunluğunu tahmin etmek için MCDF X-ışını şiddet oranları ile karşılaştırmışlardır. V ve Ni metalleri arasında 3d elektron transferi

olduğunu belirterek, 3d metali elektron yapısının alaşımlama ve dış basınçla değiştiğini vurgulamışlardır.

Han and Demir (2010a), EDXRF analizini kullanarak Ti_xCo_{1-x} ($x=0,7; 0,6; 0,5; 0,4$ ve $0,3$) alaşımlarında ve saf metallerde Ti ve Co'nun K_{β}/K_{α} X-ışını şiddet oranlarını, Ti_xCo_{1-x} alaşımlarında elektronların yeniden düzenlenme ve yük transfer fenomenlerini belirlemek için yaptıkları çalışmada numunelerdeki Ti ve Co'nun valens elektron yapısını MCDF hesaplama sonuçlarıyla hesaplanan K_{β}/K_{α} X-ışını şiddet oranlarını karşılaştırarak değerlendirmişlerdir. Ti ve Co'nun 3d elektron popülasyonunun farklı alaşım bileşimlerinde saf metallere göre büyük ölçüde değişiklik olduğunu gözlemleyerek, bu değişikliklerin bireysel metal atomlarının 3d ve (4s,4p) durumları arasında elektronların yeniden yapılanması ve/veya bir elementten diğerine 3d elektronlarının geçişi ile olabileceğini açıklamışlardır.

Han and Demir (2010b), 3d geçiş metallerinin K_{β}/K_{α} X-ışını şiddet oranları üzerine tavlama ısısının etkisini çeşitli alaşımlar için çalışmışlardır. 10 mCi ^{109}Cd radyoaktif nokta kaynaktan yayımlanan 22,69 keV'lik X-ışınlarının uyarımı ile farklı sıcaklıklarda tavlanan ve hiç tavlınmamış Fe_xNi_{1-x} , Ti_xNi_{1-x} ve Co_xCu_{1-x} alaşımlarındaki Fe, Ni, Ti, Co ve Cu'nun K_{β}/K_{α} X-ışını şiddet oranlarını belirlemişlerdir. Farklı alaşımlardaki 3d geçiş metallerinin K_{β}/K_{α} X-ışını şiddet oranlarında farklılıklar gözlemlemişlerdir. 3d geçiş metal alaşımlarındaki K_{β}/K_{α} X-ışını şiddet oranlarının tavlama işleminden sonra önemli ölçüde değiştiğini belirtmişlerdir. Tavlamadan sonra oluşan değişikliklerin alaşımın fiziksel özelliğini önemli ölçüde etkilediğini ve 3d geçiş metal alaşımlarının elektrik, manyetik ve diğer özelliklerinin ısı işlem uygulaması ile kontrol edilebileceğini belirtmişlerdir.

Han and Demir (2010c), çeşitli alaşım elementlerinin K X-ışını floresans çalışmaları ile K'dan L'ye boşluk transfer olasılıkları (η_{KL})'nda alaşım etkisini araştırmışlardır. Fe_xNi_{1-x} , Fe_xCr_{1-x} , Ni_xCr_{1-x} , $Fe_xCr_yNi_{1-(x+y)}$, Ti_xNi_{1-x} , Ti_xCo_{1-x} , Co_xCu_{1-x} alaşımlarında Ti, Cr, Fe, Co, Ni ve Cu elementleri K X-ışını şiddet oranları 10 mCi ^{109}Cd radyoaktif nokta kaynaktan yayımlanan 22,69 keV'lik X-ışınlarının uyarımı ile ölçülmüşler ve alaşım

elementleri için η_{KL} değerlerini bu oranları kullanarak hesaplamışlardır. Sonuçlar göstermiştir ki, alaşım etkisinin 3d geçiş metal alaşımlarının η_{KL} değerlerinde belirli değişikliklere sebep olduğunu, bu değişikliklerin alaşım elementlerinin elektronik yapısının değişiminden ve/veya yük transferinden ileri geldiğini belirtmişlerdir. Alaşımın fiziksel özelliklerinin alaşım bileşeninden etkilendiğini, 3d geçiş metal alaşımlarının diğer özelliklerinin kimyasal bileşim ile kontrol edilebileceğini ve bu sayede özel uygulamalar için ideal fiziksel özellikte alaşım üretimi sağlanabileceğini belirtmişlerdir.

Baltaş *et al.* (2011), metaloftaloziyonin komplekslerdeki Co, Ni, Cu ve Zn'yi 50 mCi ^{241}Am halka kaynaktan yayımlanan 59,54 keV fotonlar ile uyararak Co, Ni, Cu ve Zn'nin K_{β}/K_{α} X-ışını şiddet oranlarını çalışmışlardır. Numunelerin K_{β}/K_{α} X-ışını şiddet oranlarını teorik değerlerle karşılaştırarak, Co, Ni, Cu ve Zn'nin kimyasal yapısına bağlı olarak değiştiğini belirtmişlerdir.

Porikli *et al.* (2011), $K_{\beta 1}/K_{\alpha}$, $K_{\beta 2}/K_{\alpha}$, $K_{\beta 2}/K_{\beta 1}$ ve K_{β}/K_{α} şiddet oranı değerlerine kimyasal çevrenin etkisini belirlemek için, 4d geçiş metalleri Y, Zr, Nb ve Mo'yu ^{109}Cd radyoizotop kaynaktan yayımlanan 22,69 keV'lik X-ışınlarının uyarımı ile ölçmüşler ve saf metaller için deneysel sonuçları diğer deneysel ve teorik değerlerle karşılaştırmışlardır. Oksidasyon sayısının artışı ile K_{β}/K_{α} şiddet oranlarının arttığını ve K_{β}/K_{α} oranlarına kimyasal etkinin az olduğunu, $K_{\beta 2}/K_{\alpha}$ oranlarına kimyasal etkinin belirli bir düzeyde olduğunu belirtmişlerdir.

Uğurlu *et al.* (2017), EDXRF tekniğini kullanarak, rölatif K tabakası X-ışını şiddet oranları vasıtasıyla saf Fe, Ni, Co, Ti, V 3d geçiş metallerinin ve PERMENDUR49 ($\text{Fe}_{49}\text{Co}_{49}\text{V}_2$), KOVAR ($\text{Fe}_{54}\text{Ni}_{29}\text{Co}_{17}$) ve $\text{Ti}_{50}\text{Co}_{50}$ alaşımlarının valens elektron yapısını belirlemişlerdir. Elde edilen $I_{K_{\beta}}/I_{K_{\alpha}}$ X-ışını şiddet oranları ile teorik MCDF hesaplama sonuçlarını kullanarak alaşımların niçin birbirlerinden farklı spesifik özellik gösterdiğinin sebeplerini; alaşım elementlerinin çeşidi, konsantrasyonu, metal atomları arasındaki delokalizasyon ve yük transfer fenomenleri ile açıklamışlardır. Ayrıca, alaşımın sahip olduğu ağırlıklı ortalama valens elektron sayısı ve süperpozisyon valens

elektron sayısının birbirlerinden çok farklı olduğunu belirlemişler ve bu durumun alaşımın element atomları arasındaki bağ yapılarının birbirlerinden farklı olmasından kaynaklandığı ileri sürerek delokalizasyon ve yük transfer fenomenlerinin alaşım özelliklerini karşılaştırmada yararlı bir araç olduğunu belirtmişlerdir.

Malzemenin gösterdiği özellikleri etkileyen parametrelerden biri, malzemeye uygulanan dış manyetik alandır. Farklı manyetik sınıflara ait farklı malzemeler bir manyetik alan içine konulduğunda manyetik dipol moment ($\vec{\mu}$) ve manyetik alan ($\vec{B}$) etkileşmesinden dolayı ($\vec{\tau} = \vec{\mu} \times \vec{B}$) değerinde bir tork oluşur. Bu tork dipolleri alan yönünde dizmeye meyillidir ve bu torka eşlik eden yönelimin,

$$\Delta E = -\mu.B \quad (1.1)$$

değerinde bir potansiyel enerjisi vardır. Geçiş çizgileri izinli enerji seviyeleri arasındaki geçişlerden veya yüklerin titreşim hareketinden kaynaklandığı için, atomun manyetik alanda veya elektrik alanda bulunması halinde farklı yönelimlerle ilişkili olan atom enerjisinde hafif farklılıklar olacaktır. Bu farklılıklar bazı atomik parametrelerin değişmesine neden olacaktır (Gürol *et al.* 2009). Böylece dış manyetik alanda ışıma yapan atomda elektronik yük bulutunun şekil ve sirkülasyon özellikleri, spektral çizgi genişliği, ışıma oranları, atomik yaşam ömrü, fotoiyonizasyon tesir kesiti ve floresans verim değişebilir (Demir and Şahin 2007a). Atomik ışımanın atomdaki elektrik yüklerinin titreşim veya geçiş hareketinden kaynaklanmasından dolayı ışıyan atomun manyetik veya elektrik alanda bulunması halinde yörüngenin şekli, yayımlanan foton enerjileri, spektral çizgi genişlikleri, geçiş hızları ve seviye ömürleri gibi bazı atomik parametreler değişebilir (Şahin and Kurucu 2005).

2. Dış manyetik alanla ilgili çalışmalar; dış manyetik alanın ısı kapasitesine etkisi, dönüşüm sıcaklığına etkisi, alaşımın mikro yapısına etkisi, anizotropi parametresine etkisi, floresans parametrelerine etkisi, L X ve K X-ışını şiddet oranlarına etkisi,

kimyasal kaymaya etkisi, lineer azaltma katsayısına etkisi, valens-elektron yapısına etkisi şeklindedir. Bu çalışmalar aşağıda özetlenmiştir:

Dhar and Gschneidner (1988), $\text{Ni}_{74}\text{Al}_{26}$ (I), $\text{Ni}_{74,25}\text{Al}_{25,75}$ (II) ve $\text{Ni}_{74,5}\text{Al}_{2,5}$ (III) alaşımlarında 1,5-20 K sıcaklıkları arasında, dış manyetik alanın ($B= 0; 2,5; 5,3; 7,5; 9,8$ T) değişimiyle ısı kapasitesi (C)'ndeki değişimi araştırmışlardır. Bütün alaşımlarda, 10 K'in altındaki sıcaklıklarda $B= 0$ T'da C/T nin T^2 ile lineer değiştiğini; 2,5 T'da I ve II alaşımları için ısı kapasitesinde farkedilebilir bir etki gözlemlenmediğini, daha yüksek alanlarda tersi durumun baskın olduğunu; $B= 9,8$ T değerinde de C/T 'nin T^2 ile lineer değiştiğini; III. alaşımda bütün sıcaklıklarda, artan manyetik alan değeriyle kademeli bir şekilde ısı kapasitesinin düştüğünü gözlemlemişlerdir. C/T deki ters dönüşün orjininin hem spin dalgalanmaları hem de manyetik kümelenmelerden kaynaklandığını belirtmişlerdir.

Liang *et al.* (2003), manyetik alanla dönüşüm sıcaklığını kontrol ederek, ferromanyetik şekil hafıza alaşımları (FePd ve NiAlCo)'nın aktüator olarak kullanılıp kullanılmadığını incelemişlerdir. Analizler sonucunda NiAlCo alaşımının kullanılamayacağını, FePd alaşımının kullanılabileceğini belirtmişlerdir.

Hao and Ohtsuka (2004), Fe-C alaşımı, Curie sıcaklığı altında östenit (fcc yapı) paramanyetik faz, ferrit (bcc yapı) ferromanyetik faz da olduğu için, manyetik alan etkisini araştırmak için ideal bir sistem olduğunu belirterek; yüksek manyetik alanın faz dönüşüm sıcaklığı ve alaşımın mikro yapısı üzerindeki etkisini (maximum 10T) araştırmışlardır. Saf demir için dönüşüm sıcaklığı östenitten, ferrite manyetik alan değeriyle lineer bir ilişki (Her bir birim 1 T değeri için $0,8^\circ\text{C}$ artış) olduğunu bulmuşlardır. Fe-0,8C alaşımı için dönüşüm sıcaklığındaki değişimi her 1 T değerinde $1,5^\circ\text{C}$ artış olarak ölçmüşlerdir. Mikroyapısal gözlemler ile yüksek manyetik alanda, ferrit dönüşümü ile Fe-0,4C alaşımında gerilmiş ve dizilmiş mikroyapı bulunmasına rağmen saf Fe ve Fe-0,8C alaşımında böyle bir yapı bulunmadığını belirtmişlerdir.

Demir and Şahin (2007a), bir dış manyetik alanın X-ışınlarının açısal dağılımına etkisini belirlemek için 110° ve 125° lik saçılma açılarında atom numarası $60 \leq Z \leq 92$ aralığında olan 13 elementi (Nd, Gd, Dy, Ho, Ta, W, Au, Hg, Tl, Pb, Bi, Th ve U) ^{241}Am radyoizotop kaynaktan yayımlanan 59,5 keV'lik γ -ışınları ile uyatarak K ve L tabakası şiddet oranlarını ± 7500 , ± 6000 , ± 4500 , ± 3000 , ± 1500 Gauss'luk manyetik alan şiddetlerinde EDXRF tekniği ile deneysel olarak belirleyerek, anizotropi parametresinin dış alan şiddetine bağımlılığını araştırmış ve X-ışını enerji tepelerinde meydana gelen değişimleri ve kaymaları incelemişlerdir.

Demir and Şahin (2007b), dış manyetik alan (± 0.60 T)'da 59,54 keV uyarıcı foton enerjisi kullanılarak, paramanyetik Ta, W, Tl, Th ve U'nın seviye genişliği (Γ_{L3}) ve L_3 alt kabuğu floresans verimi (ω_3)'ni araştırmışlardır. Aynı elementler için floresans tesir kesitini (σ_{L3}^X) hesaplamışlardır. Ölçülen ω_3 , Γ_{L3} ve σ_{L3}^X değerleri $B=0$ için teorik değerlerle uyum içinde bulmuşlardır. Uygulanan manyetik alanın büyüklüğü ile σ_{L3}^X ve ω_3 yukarıdaki paramanyetik malzemeler için azalma gösterdiğini belirtmişlerdir. Ayrıca Γ_{L3} değerinin, dış manyetik alanın varlığında aynı elementler için artma eğilimi gösterdiğini belirtmişlerdir. Dış manyetik alanda, ışıyan atomda spektral çizgi genişliği, ışıma oranları, fotoiyonizasyon tesir kesiti ve floresans verim değerlerinin değişebileceğini belirtmişlerdir.

Demir and Şahin (2007c), dış manyetik alan ($B = \pm 0.60$ T)'da Ta, W, Au, Hg, Tl, Pb, Th ve U için 59,54 keV uyarıcı foton enerjisini kullanarak L_i ($i=1, 2$ ve 3) X-ışını floresans tesir kesitlerini ölçmüşlerdir. L_i alt kabuk değeri floresans verimlerini (w_1 , w_2 , w_3), hesaplanan tesir kesitleri, teorik L_i X-ışını floresans tesir kesiti, Coster-Cronig geçiş olasılıkları ve emisyon oranları kullanılarak aynı elementler için hesaplamışlardır. Manyetik alanda ışınlama yapıldığında; spektral çizgi genişliği, radyasyon oranları, fotoiyonizasyon tesir kesiti ve floresans verim değerlerinin değiştiğini belirtmişlerdir.

Demir and Şahin (2007d), ^{92}U ve ^{90}Th için L X-ışını şiddet oranlarını L_{β}/L_{γ} , L_{α}/L_{γ} ve L_{β}/L_{γ} 59,54 keV uyarıcı foton enerjisi kullanılarak 110° ve 125° saçılma açılarında ölçmüşlerdir. Örneklerle dış manyetik alanın ($B = \pm 0,15\text{T}$, $\pm 0,30\text{T}$, $\pm 0,45\text{T}$, $\pm 0,60\text{T}$ ve $\pm 0,75\text{T}$) şiddetleri uygulanmıştır. $B=0$ için elde edilen sonuçları, Scofield tablosu ve Hartree-Slater teorisi kullanılarak hesaplanan teorik değerlerle karşılaştırmışlar, dış manyetik alanda dizilimin katkısını tartışmışlardır. Manyetik alan şiddetinin artmasıyla L X-ışını şiddet oranlarının azaldığını belirtmişlerdir.

Porikli and Kurucu (2008), Co ve Ni bileşiklerinde kimyasal durum ve dış manyetik alan ($B=0\text{ T}$, $0,6\text{ T}$, $1,2\text{ T}$)'ın etkisini incelemek için EDXRF'i kullanarak K X-ışını şiddet oranlarını çalışmışlardır. Örnekleri ^{109}Cd radyoizotop kaynaktan yayımlanan 22,69 keV'lik X-ışınları ile uyarmış, örneklerden gelen karakteristik X-ışınlarını Si(Li) dedektör ile saymışlardır. Elde edilen sonuçlardan K_{β}/K_{α} şiddet oranlarının örneklerdeki elementin kimyasal durumuna ve dış manyetik alan değerine bağlı olduğunu göstermişlerdir.

Gürol *et al.* (2009), EDXRF spektrometresini kullanarak foil Fe, Co, Ni ve onların bazı bileşiklerinde X-ışını floresans tesir kesitine dış manyetik alanın etkisini araştırmışlardır. Örnekleri $100\text{ mCi }^{241}\text{Am}$ radyoizotop kaynaktan yayımlanan γ -ışınları ile uyarmışlardır. Dış manyetik alanı $B=0$, 400 T ve $-0,400\text{ T}$ büyüklüğünde ve iki zıt yönde uygulamışlardır. Ölçülen tesir kesitlerini hesaplanan teorik datalarla ve (Puri *et al.* 1995) değerleriyle karşılaştırmışlar X-ışını tesir kesitlerinin dış manyetik alandan etkilendiğini, dış manyetik alandan atomun yeniden düzenlendiğini ve bu yeniden düzenlenmenin de tesir kesitlerini güçlü bir şekilde etkilediğini belirtmişlerdir.

Porikli and Kurucu (2011), K_{β}/K_{α} şiddet oranlarına kimyasal bileşim ve dış manyetik alan ($B=0$; $0,6$; $1,2\text{ T}$)'ın etkisini ^{109}Cd noktasal kaynaktan yayımlanan 22,69 keV'lik X-ışınları ile uyatarak ölçümlerini enerji ayırmalı Si(Li) yarıiletken dedektör kullanarak ve bazı Cr bileşiklerinde çizgi şeklinin etkisini EDXRF analizini kullanarak araştırmışlardır. K_{β}/K_{α} X-ışını şiddet oranlarının, kimyasal kaymaların asimetri

indislerinin ve yarı maksimumdaki tam genişlik (FWHM) değerlerinin dış manyetik alan değerinin değişmesiyle değişebildiğini belirtmişlerdir.

Durdağı (2013), dış manyetik alanın $B=0$ T-0,6 T-1,2 T değerlerinde radyoizotoplardan gelen fotonların uyarımı ile La, Ce, Pr, Nd, Sm, Gd, Tb, Dy, Ho and Er elementlerinin L_{α} , L_{β} , L_{γ} ve L_I X-ışını emisyon çizgilerini çalışmışlar. Sm için L X-ışını emisyon çizgilerinin manyetik alana bağlı olduğunu, fakat Pr L_{α}/L_{γ} şiddet oranı için manyetik alanın belirli bir etkisinin olmadığını gözlemlemişlerdir. $B=0$ için sonuçları teorik ve deneysel değerlerle karşılaştırmışlardır. L enerji kayması ve şiddet oranı değerlerinin uygulanan dış alana bağlı olduğunu ve 3d, 4d, 4f elementleri için K ve L X-ışını spektroskopilerinin kimyasal bileşimin elektronik yapısını çalışmak için ve dış manyetik alanın etkisini belirlemek için çok kullanışlı olduğunu belirtmişlerdir.

Gupta *et al.* (2014), 100 mCi ^{241}Am kaynaktan gelen 59,54 keV enerjili gama ışını fotonları kullanılarak dış manyetik alanın varlığında ve yokluğunda, Cu, Zn, Ag, Te, Au, Pb'yi içeren diamanyetik maddeler; Al, Ti, Mo, Dy, Ho, ve Pt'yi içeren paramanyetik maddeler; Fe, Co, Ni, Gd, FeO, NiO, FeS ve Fe_2O_3 'ü içeren ferromanyetik maddelerin azaltma katsayısının ölçümünü gerçekleştirmişlerdir. Dış manyetik alanın varlığında artan $B=0$ T; 0,6 T ve 1,2 T değerlerinde ve yukarıda bahsedilen maddelerin lineer azaltma katsayısında düşüş gözlemlemişlerdir. Lineer azaltma katsayısının maddenin kalınlığından etkilenmediğini belirtmişlerdir.

Perişanoğlu and Demir (2015), farklı Ni-Cr geçiş metal alaşımları bileşimlerinin K_{β}/K_{α} X-ışını şiddet oranlarına dış manyetik alan etkisini araştırmışlardır. Ni, Cr ve $\text{Ni}_x\text{Cr}_{1-x}$ ($x=0,40; 0,50; 0,60; 0,80$) alaşımlarının K_{α} ve K_{β} emisyon spektrumlarını Si(Li) dedektör kullanılarak ölçülmüşlerdir. Ni, Cr ve $\text{Ni}_x\text{Cr}_{1-x}$ alaşımları için K_{β}/K_{α} X-ışını şiddet oranları dış manyetik alanın $H=0; 0,5; 1$ T değerlerinde 200 mCi ^{241}Am radyoizotop nokta kaynaktan yayımlanan 59,54 keV γ -ışınları ile uyarak ölçülmüşlerdir. Saf 3d geçiş metalleri ve farklı bileşimde alaşımları için toplam kütle azaltma katsayılarını hesaplamışlardır. Daha sonra kütle azaltma katsayısı kullanılarak alaşımlar için toplam atomik ve elektronik tesir kesiti ve etkin atom numarasını deneysel ve teorik olarak

hesaplamışlardır. Alaşım bileşimine bağlı olarak bu parametrelerin değiştiğini belirtmişlerdir.

Alım *et al.* (2016), çeşitli Fe-Ni alaşım bileşenlerinde Fe ve Ni'nin valens elektron yapısına dış manyetik alan etkisini X-ışını floresans spektroskopisi kullanarak araştırmışlardır. İlk olarak Invar ($\text{Fe}_{0.64}\text{Ni}_{0.36}$), Permalloy ($\text{Fe}_{0.20}\text{Ni}_{0.80}$) ve $\text{Fe}_x\text{Ni}_{1-x}$ ($x=0; 0,40; 0,52; 0,55; 0,61$ ve 1) alaşımlarında Fe ve Ni'nin K_β/K_α şiddet oranlarını manyetik alan olmadan ve manyetik alanın $B=0,5$ ve 1 T değerlerinde ölçmüşlerdir. Daha sonra Fe ve Ni'nin saf form ve alaşımlarındaki valens elektron yapıları, MCDF hesaplamala sonuçları ile ölçülen X-ışını şiddet oranlarının karşılaştırılması ile elde etmişlerdir. Çeşitli alaşım bileşenlerindeki Fe ve Ni'nin valens elektron yapıları için elde edilen sonuçları, manyetik alan etkisi, delokalizasyon ve/veya yük transfer fenomeni açısından değerlendirmişlerdir. Fe-Ni alaşımlarındaki Fe ve Ni'nin valens elektron yapısının hem dış manyetik alana hem de alaşım elementlerinin konsantrasyonuna bağlı olduğunu belirtmişlerdir.

Perişanoğlu *et al.* (2016), dış manyetik alanın ($B=0$ T; $0,5$ T; $0,8$ T), Ti-Ni geçiş metali alaşımlarının ($\text{Ti}_x\text{Ni}_{1-x}$ $x=0,30; 0,40; 0,50; 0,60; 0,70$) çeşitli alaşım kompozisyonlarının K_β/K_α X-ışını şiddet oranına etkisini, X-ışını floresans tekniği ile numunelerini 200 mCi ^{241}Am radyoaktif nokta kaynaktan gelen $59,54$ keV γ -ışınları ve 370 MBq ^{109}Cd radyoaktif nokta kaynaktan yayımlanan $22,69$ keV'lik X-ışınları ile uyurarak belirlemişlerdir. Her iki kaynakla uyarım için K_β/K_α X-ışını şiddet oranı değişiminin alaşım kompozisyonuna bağlı olduğunu ve değişimlerin benzer olduğunu, bütün örnekler için K_β/K_α X-ışını şiddet oranlarının artan manyetik alanla değiştiğini belirtmişlerdir.

Yukarıda görüldüğü gibi, X-ışını şiddet oranları, valens elektron yapıları, delokalizasyon ve/veya yük transfer çalışmaları ve bunları etkileyen parametreler üzerine manyetik alan etkisi ile ilgili literatürde çok az sayıda çalışma mevcut olup bu çalışmalar da yukarıdaki gibi özetlenmiştir. Ayrıca sinterleme tekniği kullanılarak bu tez çalışmasında ele alınan *immiscibility* (*karişmaz*) alaşımların elde edilmesi, bu

alaşımların valens elektron yoğunluğu ve valens elektron yoğunluğu üzerine dış manyetik alan etkisi hakkında literatürde herhangi bir çalışmaya rastlanmamıştır.

Bu tez çalışmasında; sinterleme yolu ile elde edilen farklı elemental konsantrasyonlardaki bazı 3d-4d geçiş metal alaşımlarının K tabakası X-ışını floresans şiddet oranlarına ve dolayısıyla valens elektron yapısına, konsantrasyon bileşiminin ve dış manyetik alanın etkisinin olup olmadığına, eğer etki varsa bu etkinin nasıl olduğuna ve artan dış manyetik alan değerlerinin bu etkiyi nasıl değiştirdiğine bakılmıştır. Bazı 3d-4d geçiş metalleri ve bu metallerin alaşımları dış manyetik alanın $B=0$ G, 4000 G ve 8000 G şiddetlerinde aynı deney geometrisinde ^{241}Am radyoizotop kaynaktan yayımlanan 59,54 keV'lik γ -ışınları ile uyarılarak EDXRF sisteminde Si(Li) yarıiletken dedektör vasıtasıyla elde edilen veriler hesaplanarak her bir numune için K_{β}/K_{α} şiddet oranları araştırılmış ve şiddet oranlarının değişimleri referans alınarak valens elektron yapıları hesaplanmış ve yapıdaki değişimler delokalizasyon ve yük transfer fenomenleri ile açıklanmıştır.

Ayrıca, sonuçlar birbirleri ile kıyaslamalı olarak tartışılmış ve üretilen *immiscibility* alaşımların sahip oldukları ilginç özellikleri için alaşım elementlerinin konsantrasyon bileşenleri ile yapı ilişkisini ve bu yapılara manyetik alanın nasıl bir etki yaptığını belirlemek amaçlanmıştır.

2. KURAMSAL TEMELLER

2.1. Alaşım

En az biri metal olmak üzere birden fazla elementin bir araya gelmesiyle oluşan ve metalik özellik taşıyan karışıma alaşım denir. İki elementten oluşan sisteme iki bileşenli veya ikili alaşım sistemi, üç elementten oluşan sisteme ise üçlü alaşım sistemi adı verilir. Doğada en yaygın olarak bulunan 45 adet metal 990 tane ikili, 14000 tane de üçlü sistem oluşturur. Kimyasal bileşim %1 oranında değiştirildiğinde, her bir ikili sistemden 100 adet farklı alaşım elde edilir. Ticari alaşımların çoğu çok sayıda element içerirler. Bu nedenle, mevcut elementlerle hemen hemen sonsuz sayıda alaşım yapılabileceği sonucuna varılabilir. Alaşımlar yapılarına, alaşım sistemleri de denge ya da faz diyagramlarına göre sınıflandırılabilir (Savaşkan 2000).

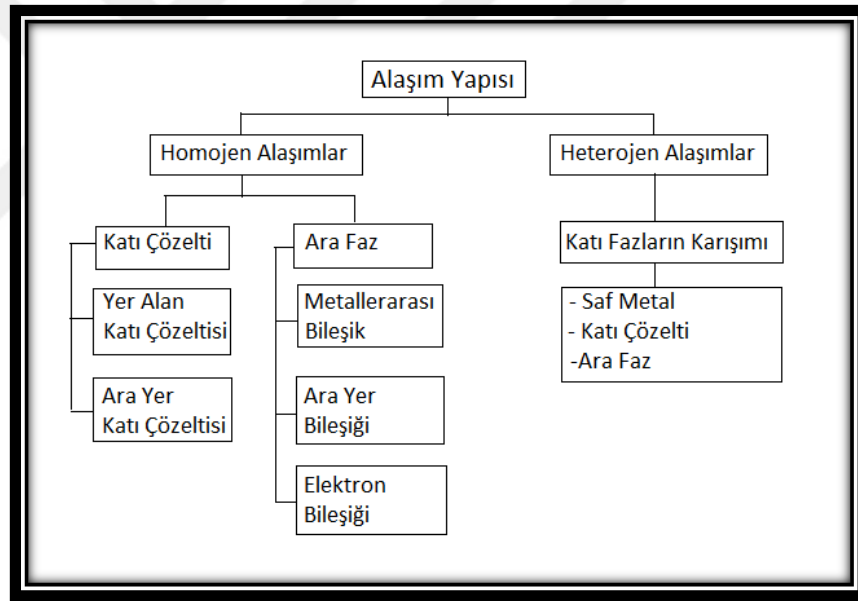
Saf metallerin kullanım alanları oldukça sınırlıdır. Alaşımlama ile metallerin fiziksel, kimyasal ve mekanik özelliklerini değiştirmek suretiyle elverişli malzemeler üretmek, çok sayıda ve değişik özelliklere sahip metaller geliştirerek ihtiyaçlara cevap vermek, ısıı işlemlere uygun metaller üretmek, malzemelerin maliyetini düşürmek, malzemenin aşınma ve dış şartların yıpratıcı etkilerden korunmasını sağlamak, üstün özelliklere sahip yeni malzemeler elde etmek gibi işlemler amaçlanmaktadır. Alaşımlama metalürjide önemli bir konudur ve günümüzde bu husustaki çalışmalar hayli mesafe katetmiştir.

2.1.1. Alaşımların sınıflandırılması

Alaşımlar homojen (uniform) ve homojen olmayan (faz karışımı) alaşımlar olmak üzere ikiye ayrılır. Yalnız tek bir fazdan oluşan alaşıma homojen alaşım denir. Homojen olmayan alaşım ise birden daha çok sayıda faz içerir. Faz, fiziksel olarak belirgin bir görünüme sahip homojen madde şeklinde tanımlanabilir. Her faz, mikroskop altında belirgin ve kendine has bir görünüm sergiler. Alaşımın iç yapısının hangi fazlardan oluşacağı, alaşım elementlerinin;

1. Kimyasal özelliklerine (elektron konfigürasyonu, elektronegatiflik gibi),
2. Atom çaplarının büyüklüğüne (atom çapı oranlarına),
3. Büyük ölçüde her bir metalin kendi kafes yapılarına bağlı olarak ortaya çıkar (Doğan 2012).

Katı durumda homojen olan bir alaşım, ya bir katı çözelti ya da bir bileşik şeklinde olabilir. Homojen olmayan bir alaşım ise katı fazların karışımından oluşur. Söz konusu alaşım ya iki saf metalin ya iki katı çözeltinin ya da iki bileşiğin karışımından oluşabildiği gibi, bir saf metal ile bir katı çözeltinin karışımından da oluşabilir. Şekil 2.1’de alaşımların sınıflandırılması verilmiştir (Soy 2014).



Şekil 2.1. Alaşımların sınıflandırılması.

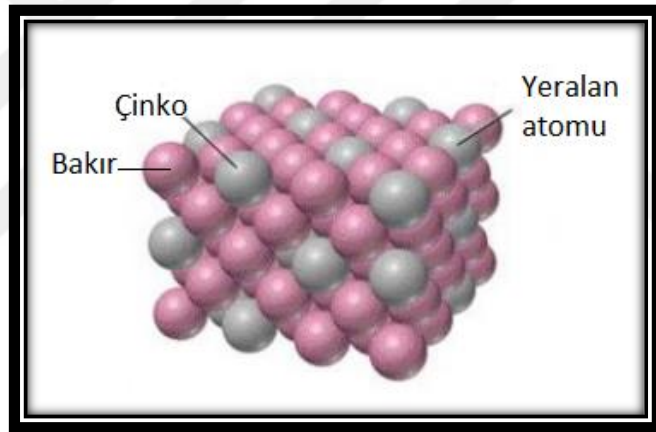
2.1.1.a. Katı çözelti

Katı çözeltiler bazen katı eriyikler olarak da adlandırılırlar. Bir çözelti, çözen ve çözünen olmak üzere iki bileşenden oluşur. Çözeltinin yüzde oranı yüksek olan bileşenine çözen veya çözücü, oranı düşük olan bileşenine de çözünen adı verilir.

Çözeltilerin çözen ve çözünen olarak bilinen bileşenleri gaz, sıvı veya katı olabilir. Ana fazın kristal yapısı değişmemektedir.

1. Yer alan katı çözeltisi

Çözünen element atomlarının, çözen elementin atomlarının yerini almasıyla oluşan katı çözeltidir. Atomların birbirinin yerini alması olayı çözen elementin kafes yapısı içerisinde meydana gelir. Yer alan katı çözeltisinin şematik resmi Şekil 2.2’de verilmiştir. Örneğin bu tür çözeltide bakır atomları çinko atomlarının, çinko atomları da bakır atomlarının yerini alabilirler.



Şekil 2.2. Yer alan katı çözeltisi.

Alaşım sistemlerindeki çözünme aralığını kontrol eden faktörler Hume-Rothery tarafından belirlenmiştir. Bu faktörler aşağıda verilmektedir:

a) Kristal yapı faktörü: İki elementin birbiri içerisinde sınırsız olarak çözünebilmeleri için kristal kafes yapılarının aynı olması gerekir. Bu koşul gereklidir, ancak yeterli değildir.

b) Atom büyüklüğü faktörü: Çözen ve çözünen elementlerin atomlarının yarıçapları arasındaki farkın $\pm \%15$ 'den az olması durumunda katı çözeltinin oluşumu kolaylaşır.

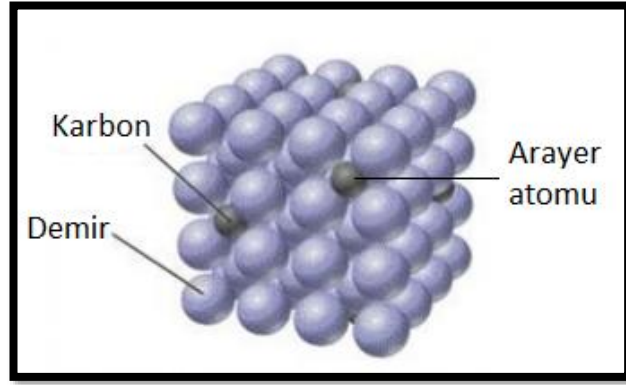
Atomal boyut faktörü %15'den büyük olması durumunda ise katı çözelti oluşumu büyük ölçüde kısıtlanır. Çünkü çözünen element atomları çözen elementin kafes yapısını büyük ölçüde çarpıtarak yeni bir fazın oluşmasına neden olur. Örneğin fcc (yüzey merkezli kübik) yapıya sahip Ag ve Pb atom boyutu faktörü, yani atom yarıçapları arasındaki fark %20 civarındadır. Ag içerisinde %1,5 oranında Pb çözünürken, Ag'nin Pb içerisindeki çözünürlüğü %0,1 civarındadır. Sb ve Bi bütün oranlarda birbiri içerisinde çözünebilirler. Bunların her ikisi de rombohedral kafes yapısına sahip olup, atomal boyut faktörü %7 civarındadır.

c) Kimyasal çekicilik (elektronegativite) faktörü: İki metalin birbirine karşı kimyasal çekicilikleri arttıkça, katı çözelti oluşturma durumları zorlaşır ve bileşik oluşturma meyli artar. Genelde, elementler periyodik tabloda birbirinden uzaklaştıkça kimyasal çekicilikleri artar. Bu nedenle katı çözelti oluşturmak için elementlerin periyodik tabloda birbirlerine yakın olmaları gerekir.

d) Rölatif valens faktörü: Çözünen metalin valens değeri, çözen metalin valens değerinden farklı ise elektron oranı olarak adlandırılan, atom başına düşen valens elektronu sayısı değişir. Valens değeri düşük olan metal, valens değeri kendisinkinden daha yüksek olan metali daha fazla çözer. Örneğin Al-Ni alaşım sistemindeki her iki metalde fcc yapıya sahiptir. Bu metallerin atomlarının büyüklükleri arasındaki fark %14 civarındadır, ancak Ni'nin valens değeri Al valens değerinden daha düşüktür. Bu nedenle katı durumdaki Ni %5 oranında Al çözerken, valens değeri yüksek olan Al ancak %0,04 oranında Ni çözebilir.

2. Ara yer katı çözeltisi

Yarıçapları küçük olan atomların, çözen elementin atomları arasındaki boşluklara girmesiyle oluşur. Kafes yapısındaki boşluk veya aralıklar çok dar olduğundan, ancak yarıçapları 1 Å'dan daha küçük olan atomlar ara yer katı çözeltisini oluşturabilirler. Bunlar H (0,46 Å), B (0,97 Å), C (0,772 Å), N (0,772 Å) ve O (0,60 Å) atomları olabilir. Ara yer katı çözeltisinin şematik resmi Şekil 2.3'te verilmiştir.



Şekil 2.3. Ara yer katı çözeltisi.

2.1.1.b. Ara faz

Metaller arası bileşikler olarak da adlandırılırlar. Alaşım elementleri arasındaki bağ biçimi genellikle saf metalsel bağ ile kimyasal bağ arasında değişmektedir. Ara bileşiklerin kristal yapıları süper kafes gibi düzenli, ancak bileşenlerinin kafeslerinden genellikle daha farklı ve karmaşıktır. Bir birim hücre yüzlerce atom içerebilmekte ve bunun sonucunda da sertlik ve gevreklik oldukça artmaktadır.

1. Metaller arası bileşik veya valens bileşikleri

Bu bileşikler, farklı metallerin kimyasal valens kanunlarına göre birleşmeleri sonucunda oluşurlar. Elektronegatiflikleri farklı elementler arasında gerçekleşir. Valens bileşikleri iyonik ve kovalent gibi kuvvetli bağlarla bağlandıklarından, metal olmayan malzemelere has özelliklere sahiptirler. Bu bileşiklerin kafes yapıları oldukça karmaşıktır, kolay kolay şekil değiştiremezler ve kırılındırırlar. Örnek olarak; Ni_3Sn_4 , $CaSe$, Mg_2Pb , Mg_2Sn ve Cu_2Se verilebilir.

2. Arayer bileşikleri

Bu bileşikler büyük ve ağır (Sc, Ti, Ta, V, W ve Fe gibi) geçiş metalleri ile küçük (H, O, C, B ve N) elementleri tarafından oluşturulurlar. Alaşımlama esnasında; küçük element atomları, belirtilen geçiş metallerinin kafes yapısında bulunan atomlar arasındaki boşluklara yerleşebilir ve metal karakterli bir yapı oluştururlar. Bu bileşikler serttirler ve erime noktaları yüksektir. TiC, TaC, TiH, CrN, Fe₄N ve W₂C örnek olarak verilebilir.

3. Elektron bileşikleri

Hume-Rothery'ye göre; bir sistemdeki elektron bileşikleri belirli valens elektron/atom sayısı oranlarına karşılık gelen bileşimlerde oluşurlar. Yüksek erime noktasına sahip metaller (Fe, Ni, Cu gibi) ile düşük erime noktasına sahip metaller (Al, Mg, Zn gibi) bir araya geldikleri zaman meydana gelen bileşiğin toplam atom sayısı ile bileşiği meydana getiren atomların değerlik elektron sayısı arasında sabit bir oran vardır. Örneğin Cu₅Sn bileşiğinde Cu atomunun 1, Sn atomunun ise 4 tane valens elektronu vardır. Böylece bu bileşiğin 6 atomu 9 valens elektronu vardır ve elektron/atom sayısı oranı 3/2 dir. Bu oranı gösteren diğer alaşımlarda da benzer kristal yapı gözlenmektedir. Elektron bileşikleri nispeten yumuşak olup, sünek davranış sergilerler. Çeşitli elektron bileşikleri ve elektron/atom oranları Çizelge 2.1'de verilmiştir (Savaşkan 2000).

Çizelge 2.1. Elektron bileşikleri ve elektron/atom oranları.

Elektron/atom oranı=3/2 (Hacim Merkezli Kübik)	Elektron/atom oranı=21/13 (Karmaşık Kübik)	Elektron/atom oranı=7/4 (Hegzagonal Simetrik Düzen)
AgZn	Cu ₉ Al ₄	Ag ₅ Al ₃
Cu ₃ Al	Cu ₃₁ Sn ₈	AuZn ₃
AuMg	Au ₅ Zn ₈	Cu ₃ Si
FeAl	Fe ₅ Zn ₂₁	FeZn ₇
Cu ₅ Sn	Ni ₅ Zn ₂₁	Ag ₃ Sn

2.2. Toz Metalürjisi

Toz metalürjisi (TM), tozların üretilmesi, tozların karakterize edilmesi ve tozların işleminden geçirilerek yararlı mühendislik parçalarına dönüştürülmesi ile ilgilenir. Nano veya mikro boyutta partiküllerin belirli oranlarda karıştırılarak, belirli basınçlarda sıkıştırılması ve kontrollü ortamlarda fırınlanmasıyla gerçekleştirilen parça üretme yöntemidir. Toz metal parçalar yaygın bir şekilde makine ve yapım elemanlarında kullanılır. Toz metalürjisi, çok fazla avantajı nedeniyle tercih edilen üretim metodlarından biridir. Bu metodda, farklı bileşime sahip tozlar sıkıştırılır ve sonra sinterlenir (Çivi *et al.* 2013).

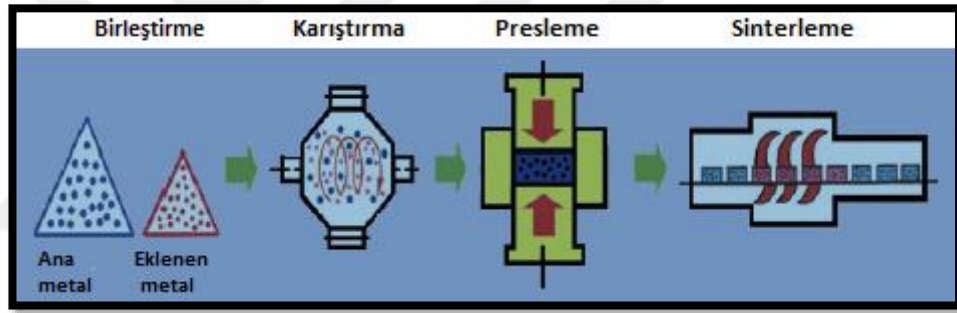
TM küçük, karmaşık ve boyutsal hassasiyeti yüksek parçaların seri imalatına son derece uygundur. Bazı metallerin erime sıcaklığının çok yüksek olması ve bu sıcaklıklara ulaşamaması (W, Mo gibi), süper alaşım ve sert metaller gibi önemli malzemelerin bu yöntem ile üretilmesi, yoğunluk ve erime noktasındaki farklılıklar nedeniyle başka yöntemlerle üretimi mümkün olmayan alaşım veya karışımların üretilmesi, hızlı katılaştırılmış toz üretilmesi, çok sayıda üretim söz konusu olduğunda en iyi uygulanabilen bir metod olması, boyut kontrolü ve şekil karmaşıklığının olması, seri imalata uygun olması toz metalürjisini zorunlu kılan başlıca sebeplerdir. Toz metalürjisi korozyon direnci ve mekanik özelliklerin geliştirilmesi, üretim maliyetinin düşürülmesi, net biçime yakın parçaların üretilmesi gibi bazı avantajlar sunar (Lee and Ahn 2015). Ayrıca tozların kalıp içindeki akışı sınırlı olması nedeniyle, üretilecek parça şeklinin kısıtlayıcı bir faktör olması, karmaşık şekilli parçaların yoğunluğunun her yerde aynı olmaması, üretilen parçaların mekanik ve fiziksel özelliklerini iyileştirmek için ek işlemler gerektirmesi, metal tozlarının pahalı olması, boyut toleranslı işleme göre kaba olması ve seri üretim yapılmazsa üretimin ekonomik olmaması gibi dezavantajları da bulunmaktadır.

TM otomotiv endüstrisi başta olmak üzere pek çok alanda kullanılmaktadır. Tungsten lamba filamentleri, dişçilik, dişli çarklar, yağlamasız yataklar, ortopedik gereçler, elektrik kontakları, ofis makinalarının parçaları, yüksek sıcaklık filtreleri, uçak fren

balataları, jet motor parçaları, kaynak elektrotları, katalizörler, lehimleme aletleri, nükleer güç yakıt elemanları, devre levhaları gibi uygulama alanları vardır (Ekici 2010).

2.2.1. Toz metalurjisi tekniği

Metal tozu üretimi, özel yöntemlerle gerçekleştirilmektedir. Toz üretim yöntemi; üretilen tozun boyutunu, şeklini, saflığını, mikro yapısını, maliyetini ve diğer özelliklerini belirler. Toz metal parça üretiminde genellikle tozlara sırayla karıştırma, sıkıştırma ile şekillendirme ve sinterleme işlemleri uygulanır. Sonra bitirme işlemine geçilir. Bu aşamalar Şekil 2.4'te verilmiştir (Tsutsui 2012).



Şekil 2.4. Toz metalurjisi tekniği ile parça üretim aşamaları.

2.2.1.a. Toz üretimi

Parçacık boyutu için uygun birim, 10^{-6} m olan, mikrometredir (μm). Toz metalurjisinde kullanılan birçok mühendislik parçacığının boyutu 0,1 ile 200 μm aralığında değişir, seramik parçacıklar genellikle daha küçükken, plastik parçacıklar daha büyüktür. Bir tozun nasıl üretildiğinin bilinmesi başlangıçta o tozun boyutu ve şekli gibi özelliklerinin nasıl olduğunun tahmin edilmesini sağlar. Hemen her malzeme toz haline getirilebilir, fakat belirli bir malzemeyi toz haline getirmek için seçilen yöntem; maliyet, tepkimeler ve istenen özellikler gibi faktörlerin karışımına bağlıdır. Toz üretiminde kullanılan ana yöntemler, mekanik öğütme, kimyasal tepkime, elektrolitik biriktirme, sıvı atomizasyonu ve buharı yoğunlaştırma.

2.2.1.b. Tozların harmanlanması ve karıştırılması

Karıştırma işlemi en az iki malzemenin karıştırılması anlamına gelmektedir. Toz metalürjisi üretim yönteminde karışım önemlidir. Toz karışımları kullanıldığından, tozların presleme öncesinde homojen bir şekilde karıştırılması gerekmektedir. Aksi halde üretim sonrasında istenilen özelliklerin elde edilmesi mümkün olmamaktadır. Toz metalürjisinin esas karıştırma işlemi ile başlamaktadır. Farklı şekil, boyut, biçim ve yoğunluktaki tozların homojen karışması sonucu elde edilecek nihai ürünün, istenilen özellikte olup olmamasını etkilemektedir (Ekici 2010).

Tozların karıştırılması çift konili karıştırıcılarda yapılmaktadır. Karıştırma üniform bir toz elde etmek amacı ile belli sürede; tane boyu ve şekline göre birikimleri önleme amacı ile yapılmaktadır. Karıştırma süresinin uzun tutulması; toz taneciklerinin kırılarak küreselleşmesine neden olabileceğinden sıkıştırma özelliğini azaltacaktır (Ulutaş 2006).

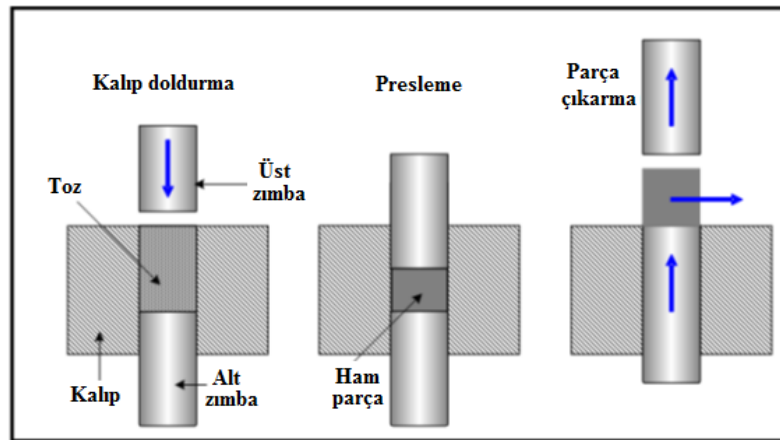
2.2.1.c. Presleme

İstenilen özellikte malzeme elde edilebilmesi için presleme büyük bir öneme sahiptir. Basınç demir boridlerin yapısını, mekanik ve manyetik özelliklerini etkiler. Yapı özellikleri ve manyetik moment güçlü bir şekilde basıncın artmasıyla değişmektedir. Basıncın artmasıyla, manyetik durumdan manyetik momentin yok olmasına sebep olan manyetik olmayan duruma geçiş olmaktadır. Basınç ferromanyetik ve manyetik olmayan durumlar arasındaki parametrelerin değişimi ile ilgili olarak manyetik moment, atom hacminin değişimi, bulk modülü, young modülü, dayanıklılık ve kohesiv enerjiyi etkiler (Gueddouh *et al.* 2016).

Ham yoğunluk ve dayanım elde etmek için toz karışımı bir kalıp içinde istenilen geometrideki kaplarda sıkıştırılır. Bu işlem için genellikle hidrolik, mekanik ve pnömatik presler kullanılmaktadır. Preslemenin temsili bir resmi Şekil 2.5'te verilmiştir. Preslerin uyguladıkları basınç değerleri 70 ila 700 MPa arasındadır ve pratikte kullanılan basınç değerleri ise genellikle 145–450 MPa arasındadır. Çoğu durumda

preslemeden önce oksitlenmeyi engellemek, rutubet, karbon, kükürt ve fosforu ortamdan uzaklaştırmak için, tozlar 400–800°C arasında bir ısıtmaya tabi tutulur. Ayrıca ısıl işlem tozların sertliklerini azaltarak, sıkıştırılabilme imkânının artmasına yardımcı olur. Sıkıştırılabilme tavlama sıcaklığı arttıkça, oksijen azaldıkça artar (Öztürk ve İcin 2015).

Sıkıştırma için parçacık sertliği önemli bir parametredir. Toz parçacıkları basınç uygulandığında; önce birbirleri üzerinden kayarlar ve daha sonra ise yüksek basınçlarda parçacıkların şekil değiştirmesiyle yoğunlaştırılırlar. Düşük basınçlarda yoğunluk artışı öncelikle hızlı gerçekleşir. Gözenekler kapandıkça toz yoğunlaşmaya direnç göstermeye başlar. Sıkıştırılmış toza “ham parça” adı verilir. Preslenme sonrası yoğunluk “ham yoğunluk”; preslemeden sonra, sinterlemeden önceki mukavemet ham mukavemet (green strength) olarak adlandırılır. Ham mukavemet bağlayıcıdan veya parçacıkların temasından oluşur. Ham mukavemet, ham parçanın bükülmesi ve en yüksek gerilmenin ölçülmesi ile belirlenir ve genel olarak 20 MPa’dan düşüktür. Ham mukavemet koordinasyon sayısı, temas büyüklüğü, kısmi yoğunluk ve parçacıkların temas kalitesine bağlıdır. Ham mukavemet değeri, parçanın ancak şeklini koruyacak kadardır. Yani, parçanın kalıptan çıkartılıp sinterleme ortamına yerleştirilmesine olanak verecek değerdedir. Fakat bu değer parça üzerine uygulanacak yüksek değerlerdeki kuvvetleri taşımak için yeterli değildir (Gökçe 2013).



Şekil 2.5. Tek eksenli preslemenin şematik gösterimi.

Basınç kaldırıldığı zaman preslenmiş parça genişler ve bu olay “geri yaylanma” olarak bilinir. Geri yaylanma sıkıştırma basıncının karesiyle orantılı olup, tipik olarak %0,2-0,4 arasındadır. Sinterlemeden sonra beklenen ölçülerin elde edilebilmesi için bu boyutsal değişim presleme kalıbı tasarımında göz önüne alınmalıdır.

Parçacık boyutu parçanın sıkıştırılabilmesinde önemli bir faktördür. Küçük parçacıkların görünür yoğunluğu düşüktür, genellikle serttir ve sıkıştırma sırasında hızlı iş sertleşmesine uğrar. Bu sebeplerden dolayı preslenmeleri daha zordur. Kalıpta presleme ile yüksek ham yoğunluğa sıkıştırılabilecek şekilde tasarlanmış tozlar genelde yumuşak ve büyüktür. Küçük tozlar sıkıştırılmaya direnç gösterir, bundan dolayı nano ölçekli tozların sıkıştırılabilmeleri çok zordur. İzostatik presleme kullanarak 1GPa’a kadar nano W (tungsten) tozlarını teorik yoğunluğun %40 tan fazlası olan yüksek ham yoğunluğa preslenmesi, yüzey alanının çok olması, mukavemet ve gevreklik nedeniyle zordur. Sınırlı derecede ham yoğunluğu artırmak için yüksek hacim yüzdesine sahip polimer bağlayıcılar kullanılabilir. Fakat kirlilik nedeniyle bu yaklaşımın kullanımı sınırlıdır (Wang *et al.* 2015). İç yapılarında gözenek bulunan sünger tozlar, içlerindeki gözenekleri direnç göstermesinden dolayı zor sıkıştırılırlar. Aynı zamanda, küçük ve sünger tozlar kalıptan çıkartması sırasında daha fazla yaylanma yapacağından çatlak oluşum ihtimali fazladır.

Presleme üç şekilde gerçekleştirilebilir;

Yüksek basınçlı sıkıştırma, bazı malzemelerde istenilen yoğunlukta parçalar oluşturulabilmesi için yüksek basınçlara ihtiyaç vardır. Basınç değerleri 1 GPa’dan büyüktür. Yüksek basınçlı sinterleme (6,0 GPa), nano yapılı malzemelerin elektron transfer özelliklerini ve örgü termal iletkenliğini düşürerek, termo elektrik özelliklerini geliştirebilir (Zou *et al.* 2015).

Ilık sıkıştırma, bu yöntemde kalıp ve toz sıkıştırma işleminden önce ısıtılmaktadır. Bu şekilde toz parçacıkları birbirlerine yapıştırılarak, yoğunluk kazanılmakta ve ham

mukavemet artmaktadır. Uygulamalarda genellikle toz ve kalıp sıcaklığı 150°C ve sıkıştırma basıncı 700 MPa değerindedir.

Soğuk izostatik sıkıştırma, iki aşamada gerçekleşir. Birinci adımda hava atmosferinde partiküller arası boşlukların yok olması için düşük sıcaklıklarda tavlama uygulanır. İkinci adımda bağlanma ve sinterlemenin olması için yüksek saflıkta (argon gibi) gaz altında kompaktlar daha yüksek sıcaklıklarda tavlama yapılır (Dehaghani and Ahmadian 2015). Tozlar, birleşimi yağ veya su gibi bir sıvının olduğu kabın içinde preslenir. Bu işlem genellikle 420 MPa altındaki basınçlarda yapılmaktadır.

2.2.1.d. Sinterleme

İstenilen özellikte malzeme üretiminde sinterleme de önemli bir yere sahiptir. Uygun sinterleme koşullarının (uygun gazsız sıcaklık, basınç ve zaman) seçimiyle malzemelerin biçimlendirilebilirliği, sıkıştırılabilirliği, mekanik özellikleri, manyetik özellikleri, hidrojen absorpsiyonu, korozyon direnci geliştirilebilir (Kim *et al.* 2014). Sinterleme sıcaklığı kompozitlerin gerilme dayanımı ve termal genişlemesini artıran yönde etkilemekte ve sıcaklığın artışıyla arayüz daha ince ve temiz olmaktadır (Ni *et al.* 2015).

Malzemenin karakteristikleri ile sinterleme basıncı arasında çok güçlü bir korelasyon vardır. Tavlama nano yapıdaki örneklerin termal iletkenliğini düşürerek örneklerin termoelektrik özelliklerini geliştirebilir. Yüksek basınçlı sinterleme ve tavlama işlemi yüksek termal iletkenlik ve iyi elektriksel özellikleri nedeniyle, yüksek performanslı n-tipi Bi₂Te₃ tabanlı alaşım üretiminde etkili bir kombinasyon metodu olarak düşünülmektedir (Zou *et al.* 2014).

Sinterleme kalıptan çıkarılan parçaların mukavemet değerlerini artırmak için, kontrollü bir atmosferde ve yüksek sıcaklıklarda uygulanan pişirme işlemi olarak ifade edilmektedir. Parçanın kalıp içerisinde şekillendirilmesinden sonra parçada meydana gelen mekanik bağlar, sinterleme işlemi sayesinde metalik bağlara dönüşerek parçaya

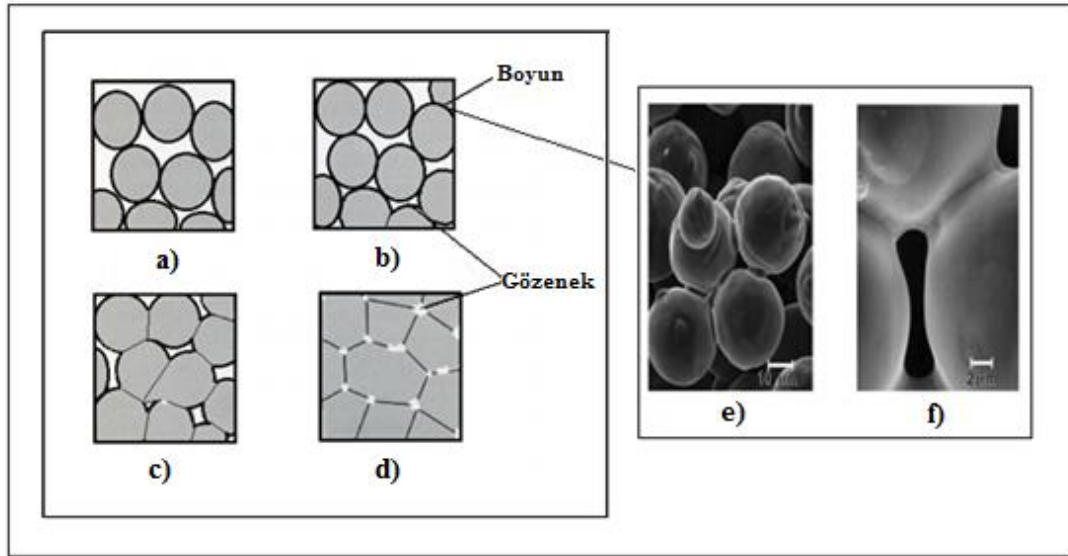
mukavemet kazandırılmış olur. Sinterleme öncesi ve sonrası mukavametler arasında yüz kat kadar bir fark vardır. Sinterleme esnasında karıştırılmış tozlarda sıcaklık ve basınç istenilen özellikte mekanik özelliklerin (özellikle yüksek dayanıklılık gibi) eldesi için, hayati bir öneme sahiptir. Basıncın artmasıyla malzemenin dayanıklılığı artmaktadır (Rumman *et al.* 2015). Sinterleme aynı zamanda, ham taslağı yüksek performanslı parçaya dönüştürdüğünden, sıkıştırılmış tozların direncinde belirli bir artışa neden olduğu için toz metalürjisinin en önemli tekniğidir. Sinterleme işlemi genellikle sinterleme fırınlarında gerçekleştirilir (Çivi *et al.* 2013).

Sinterleme sıcaklığı malzemeyi oluşturan ana elementin erime sıcaklığının %70-80'i arasında olurken; bazı refrakter malzemeler için erime sıcaklığının %90'ına çıkabilir (Özgün 2007). Sinterleme işlemine tabi tutulan malzeme saf metal veya seramik gibi bir malzeme ise tek bileşenli sistem, birden çok malzeme varsa çok bileşenli sistem adını alır. Tek bileşenli sistem için sinterleme sıcaklığı malzemenin erime sıcaklığının 0,8 katı iken, çok sayıda malzemedan oluşan sistemde erime sıcaklığı, bileşimde en düşük erime sıcaklığına sahip malzemenin erime sıcaklığının hemen altındadır. Erime sıcaklığının altında yapılan sinterlemeye katı hal sinterlemesi, çok bileşenli sistemlerde bileşenlerden birinin erime sıcaklığı üzerinde yapılan sinterlemeye sıvı faz sinterlemesi denir (Güven 2011). Sinterleme sıcaklığı ve süresi arasında ters bir ilişki vardır. Süre kısaltılmak istenirse, sinterleme sıcaklığının artırılması gerekir. Sinterleme sıcaklığının 1150°C'yi geçmesi sinterleme maliyetini yükseltmektedir. Sinterleme sıcaklığının artması ile malzemenin elektrik iletkenliği, mukavemet, yoğunluk ve süneklik gibi özellikleri de artmaktadır (Özgün 2007).

Sinterleme işlemi, genel olarak üç şekilde yapılmaktadır;

Katı hal sinterlemesi, metal veya alaşımların erime sıcaklığı altında yapılan sinterleme işlemidir. Sinterleme sırasında mikro yapıda meydana gelen değişimler, parçanın boyutu ile beraber fiziksel ve mekanik özelliklerinde de değişimler meydana getirmektedir. Sinterleme için itici güç sistemin serbest enerjisinin düşürülmesidir. Tane sınırının bu şekildeki hareketi küçük tanelerin kaybolmasını, büyük tanelerin oluşmasını

sağlamaktadır. Partiküllerin ve tanelerin büyümesi, toplam tane sınırı alanının azalması, serbest enerjide düşmeye neden olmaktadır. Büyük boyutlu tozların sinterlenmesinde difüzyon mesafesinin uzamasından dolayı tam yoğunluğa ulaşmak için daha uzun süre sinterlemek gerekir (Donat 2014). Atomların ve sınırın hareketine etki eden en önemli faktör sıcaklık olup, sıcaklığın artışı ile atom yayınımları hızla artmaktadır. Ayrıca, sinterleme sıcaklığı arttıkça; gözenekli yapıya eğilim azalmakta ve tane boyutları büyümektedir (Dehaghani and Ahmadian 2015). Gözenekler mikro yapının özelliklerini etkilemektedir. Daha az gözenek basınç dayanımında artış ve dayanıklılık, esneme, sıkışabilirlik basıncı ve dayanma direncini içeren daha iyi mekaniksel özellikler sağlar. Ayrıca, gözenekler yumuşak manyetik özellikleri azaltan domain duvar engeli olarak hareket ederler. Sıcaklığın artışıyla Fe-30%Ni alaşımında intergranular yapıdan, transgranular yapıya yapı özellikleri değişmektedir (Shongwe *et al.* 2015). Sinterleme işlemi üç devrede gerçekleşmektedir. Bunlar; ilk devre sinterlemesi, orta devre sinterlemesi ve son devre sinterlemesi olarak ifade edilmektedir. Bu aşamalar Şekil 2.6'da verilmiştir (Donat 2014).



Şekil 2.6. Sinterleme aşamalarının şematik gösterimi (1000°C de vakumda 30 dakika sinterlenen nikel tozları arasında oluşan sinter bağları) (a) Gevşek toz, (b) İlk aşama, (c) Orta aşama, (d) Son aşama, (e) Çok sayıda parçacık arasında bağ oluşumu, (f) Üç adet parçacık arasında bağ oluşumu.

İlk aşamada, tanecikler arasındaki temas noktalarında boyun büyümesi başlar (Donat 2014).

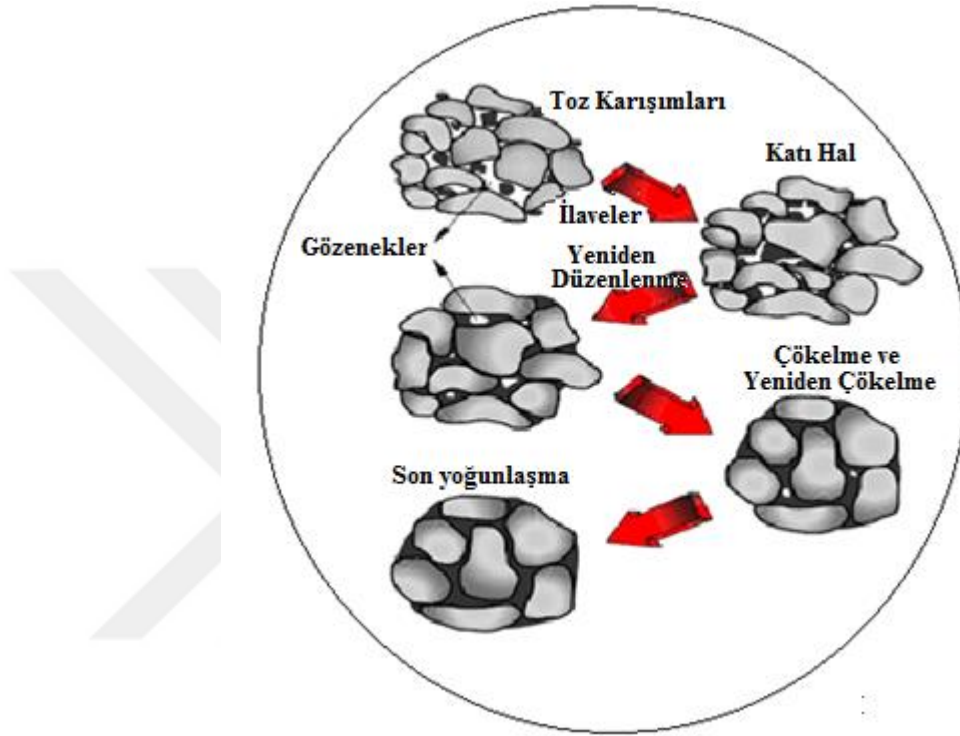
Orta aşamada, yoğunluk artışı ve tane büyümesi görülmektedir. Partikül ve tanelerin büyümesi ve toplam tane sınırı alanının azalması, serbest enerjide düşmeye neden olur. Boyunlar tane boyunca genişler ve açık gözenekler tane sınırları boyunca çizgi şeklinde birikir.

Son aşamada, yoğunlaşma tamamlanır. Sadece bazı gözenekler yapıda kalır. Düşük yayılım ve tane boyutunun hızlı büyümesi gözenek sayısını azaltır ve gözenek büyümesine neden olur.

Sıvı faz sinterlemesi, sıvı faz ve katı bir toz kümesi aynı anda bulunmaktadır. Bu yöntem ile parçacıklar arası bağ oluşumu artmakta, yoğunlaşma artmakta ve sinterleme daha hızlı olmaktadır. Sıvı fazın oluşturduğu kılcal çekim kuvvetleri sayesinde partiküller birbirlerini çekmekte ve herhangi bir basınç olmaksızın hızlı bir yoğunlaşma meydana gelmektedir. Oluşan sıvı faz, partiküller arasındaki sürtünmeyi azaltarak yeniden düzenlenmeyi hızlandırmaktadır. Parçacıklar arası bağlanmaya, mukavemet, süneklik, iletkenlik, manyetik geçirgenlik ve korozyon direnci gibi, gözenek yapısında ve parça özelliklerinde meydana gelen önemli değişiklikler eşlik eder. Sıvı faz sinterlemesinin temel aşamaları ve mikroyapı değişimleri Şekil 2.7’de şematik olarak verilmiştir (Özgün 2007).

Sinterlemenin ilk aşamasında, toz karışımları sıvının olduğu sıcaklıklara kadar ısıtılmakta, sıvının oluşumu ile sıvının katı parçacıklar üzerinde ortaya koyduğu kuvvete bağlı olarak hızlı bir şekilde başlangıç yoğunlaşması olmaktadır. İkinci aşamada, sıvı faz parçacıkların arasını doldurur. Sistem yüzey enerjisi en düşük duruma indirilmeye çalışılırken, gözenekler giderilir. Yeniden düzenleme boyunca mikroyapı, kılcal hareketler doğrultusunda viskoz bir katı olarak davranır. Bu aşamada sinterleme etkinliğini etkileyen ana faktör ısılatmadır. Üçüncü aşamada, oluşan sıvı faz katı parçacıklar içinde yayınarak katı içinde çöker. Son aşamada gözenekler tamamıyla sıvı

fazla dolmuştur ve tam yoğunluk işlemi tamamlanmıştır. Gözeneklerin giderilmesi, sinterlenen malzemenin viskozitesi ile ters orantılı artmakta ve yoğunlaşma hızı sürekli olarak azalmaktadır.



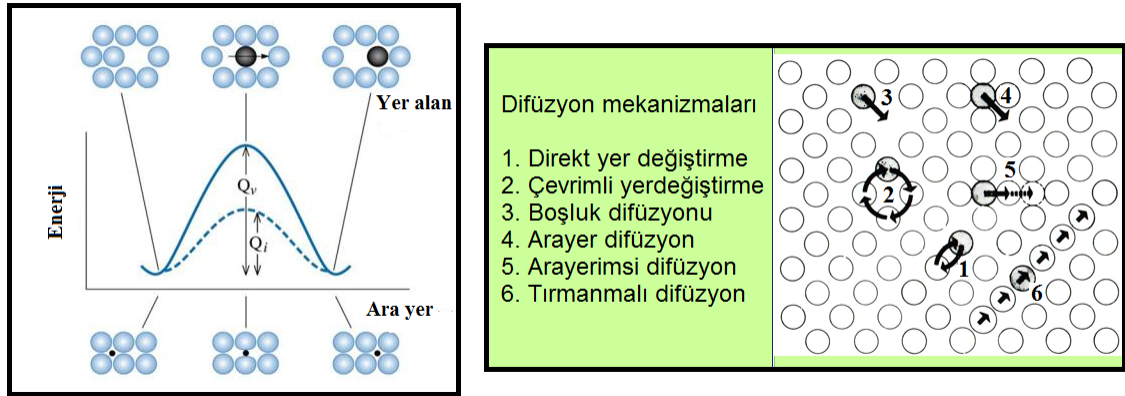
Şekil 2.7. Sıvı faz sinterlemesinde mikro yapısal değişimler.

Geçici sıvı faz sinterlemesi

Sıvı faz sinterlemesinin iki farklı alternatifinden biri geçici sıvı faz sinterlemesidir. Yüksek erime sıcaklığına sahip katı faz çözünme oranının yüksek olduğu durumlarda geçerli olan bu mekanizmada preslenmiş malzeme sinterleme sıcaklığına çıkartılırken sıvı faz oluşur ve oluşan sıvı faz, iç yayınmayla katı eriyiğe geçerek yok olur. Malzeme sinterleme sıcaklığında bekletilirken sürecin sonunda oluşan homojen bir katı eriyik veya iki veya daha fazla katı fazdan oluşan heterojen bir alaşım olabilir (Özgün 2007).

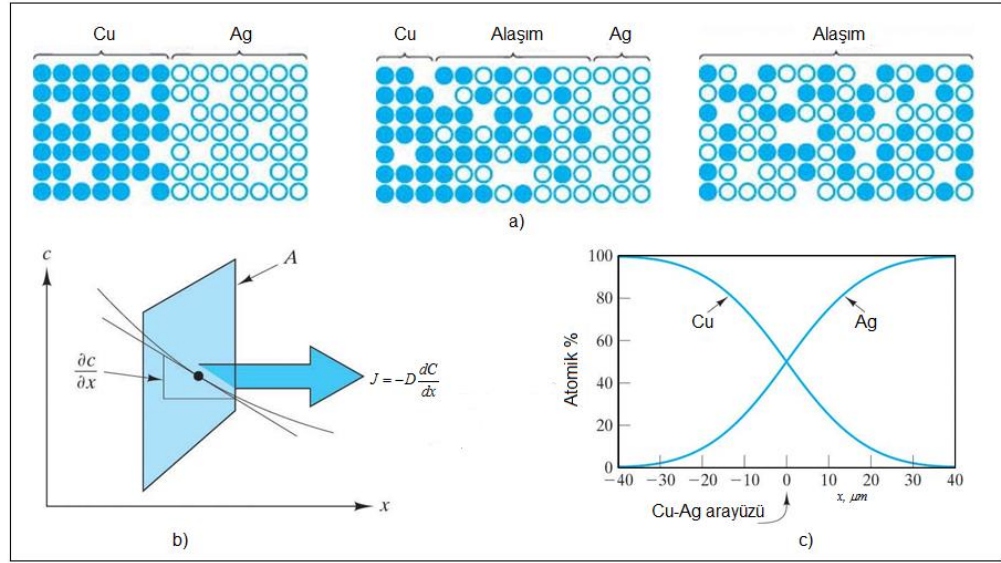
2.3. Sinterleme esnasındaki yayınma (Difüzyon)

Katı içerisindeki atomların hareketi yüksek konsantrasyon bölgelerinden düşük konsantrasyon bölgelerine doğrudur. Atomların böyle bir hareket yapabilmesi için yani yerinden uzaklaşabilmesi için enerjiye ihtiyaçları vardır ki buna aktivasyon enerjisi denir. Difüzyon mekanizması büyük ölçüde noktasal kusurların varlığı ile oluşur. Sıcaklık yükseldikçe atomların ısı titreşimleri artar ve bir kısmı içinde bulunduğu yapıdan bir diğer konuma atlayarak yer değiştirir. Atomsal yayınım veya difüzyon denen bu olayda önce atomun çevresi ile bağları kopar, sonra atomlar arası boşluklardan geçer ve yeni konumda tekrar çevresi ile bağ kurar (Şekil 2.8). Aynı cins atomların konumlarını değiştirmesiyle ortaya çıkan yayınmaya kendi kendine ya da öz difüzyon denir (saf malzeme içerisindeki atomların hareketi söz konusudur). Yaklaşık eşit çaptaki yabancı atomların difüzyonuna da yabancı atom difüzyonu denir.



Şekil 2.8. Aktivasyon enerjisi ve malzemede atom yayınımı.

I. Fick kanunu (Yayınım akış hızı), difüzyonun zamana bağlı olmadığını, itici kuvvetin konsantrasyon dağılımı olduğunu söyler. Konsantrasyon dağılımı olmadığında difüzyon olmaz. Konsantrasyon dağılımı sabittir (kararlı yayınma). Kararlı yayınma için metal atomlarının difüzyonu Şeki 2.9(a), konsantrasyonunun mesafeye göre değişimi Şekil 2.9(b)'de, konsantrasyonunun değişim hızını gösteren grafik Şeki 2.9(c)'de gösterilmiştir.



Şekil 2.9. (a) Cu ve Ag metallerinin sinterleme esnasındaki yayınma durumları, (b) Kararlı yayınma için metal atomlarının konsantrasyon-mesafe değişim grafiği, (c) Kararlı yayınma için metal atomlarının konsantrasyon-mesafe değişim hızı.

Konsantrasyon gradyenti ile difüzyon yoluyla nakil olan malzeme miktarı arasındaki ilişki;

$$J = dM / A dt = -D \frac{dC}{dx} \quad (2.1)$$

Yayınma akısının (J)'nin birimi, bir metre kareden bir saniyede yayınan atomun ağırlıkça ya da sayıca miktarıdır (kg/m^2s veya $atom/m^2s$ veya mol/cm^2s). J , konsantrasyon gradyentiyle orantılı olması nedeniyle tek bir (x) doğrultudaki kararlı yayınma matematiksel olarak nispeten basit bir şekilde ifade edilir. Buradaki D orantı sabiti yayınma katsayısı olarak adlandırılır ve m^2/s şeklinde ifade edilir. D 'nin büyüklüğü, yayınan atomların hızının bir göstergesidir. Bu katsayı sabit olmayıp gerek yayınan (çözücü metal) gerekse matris (çözünen metal) atomlarına göre değişmektedir. Yayınma katsayısının sıcaklıkla olan ilişkisi;

$$D = D_0 \exp\left(-\frac{Q_y}{RT}\right) \quad (2.2)$$

denklemiyle verilir. Burada D_0 sıcaklıktan bağımsız bir malzeme sabiti (m^2/s), Q_y yayınma için aktivasyon enerjisi, R gaz sabiti ($8,31 J/mol K$ veya $6,82 \times 10^{-5} eV/atomK$), T (K) mutlak sıcaklıktır. Aktivasyon enerjisi bir mol atomun yayınma hareketi yapabilmesi için gerekli enerji olarak düşünülebilir. Aktivasyon enerjisinin büyük olması, yayınma katsayısının nispeten küçük olması sonucunu doğurur.

A , yayınmanın gerçekleştiği kesit alanını, t yayınma süresini, Bu denklemdaki eksi işareti, yayınma yönündeki konsantrasyonun azaldığını işaret eder. Bu (2.1) eşitliği **birinci Fick kanunu** olarak adlandırılır. Konsantrasyon gradyenti;

$$\frac{dC}{dx} = \frac{\Delta C}{\Delta x} = \frac{C_A - C_B}{X_A - X_B} \quad (2.3)$$

II. Fick kanunu (zaman etkisi), metallerde difüzyon olaylarının çözümünde 1. Fick kanunu yetersiz kalmıştır. Bu nedenle 2. Fick kanunu ortaya çıkmıştır. Çünkü gerçek hallerde konsantrasyon dağılımı zamanın bir fonksiyonudur. Akış ve dağılım zamanla değişkenlik arz eder (Şekil 2.10).

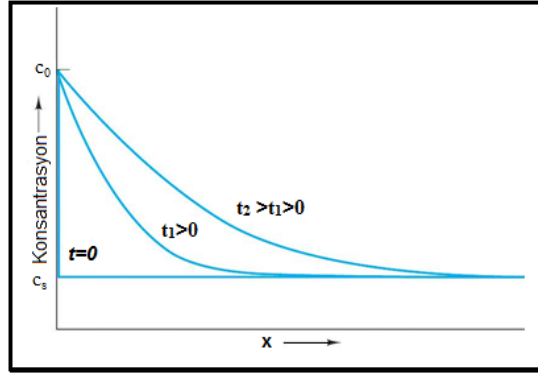
Fick'in ikinci kanunu olarak bilinen aşağıdaki kısmi diferansiyel denklem kullanılır.

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(D \frac{\partial C}{\partial x} \right) \quad (2.4)$$

Denklemin bu şekli D 'nin konsantrasyonla değişmesini hesaba katar. Bununla birlikte uygulanması hayli zor olup bu nedenle D 'yi sabit farz etmek suretiyle bir basitleştirmeye gidilir. Böylece denklem;

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad (2.5)$$

olur. Bu II. Fick kanunu'nun anlamı, zamanın fonksiyonu olarak konsantrasyon değişiminin, x 'ler yönünde konsantrasyon değişme hızıyla orantılı olduğudur.



Şekil 2.10. Kararsız yayınma için metal atomlarının konsantrasyon-mesafe değişim grafiği (C_s : Yüzey konsantrasyonu ve C_0 : Hacim konsantrasyonu).

Alaşım yapı içerisinde yayınmayı sinterleme esnasında etkileyen faktörler;

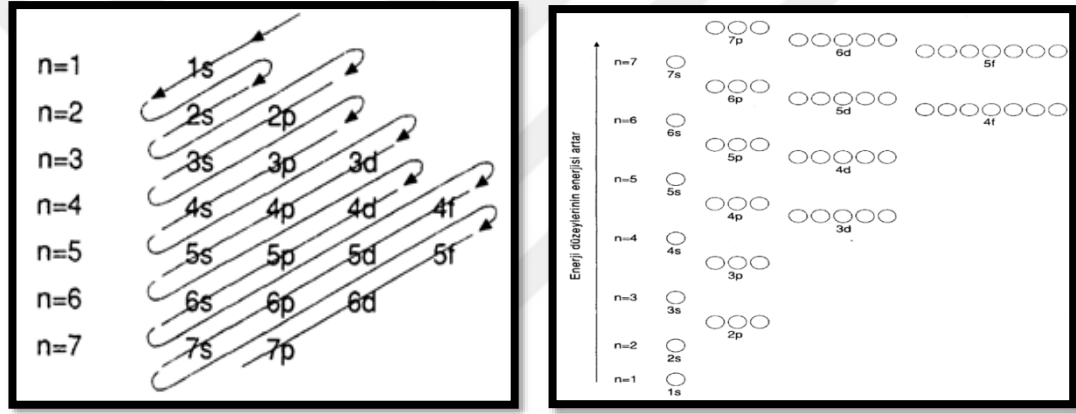
- Sıcaklık ve difüzyon katsayısı (D)
- Difüzyon tipi; hacim, tane sınırları, yüzey difüzyonu
- Süre
- Mikroyapı (çok kristallerde tane sınırının fazla olması nedeniyle tek kristallere göre difüzyon daha hızlıdır).
- Atomlar arası bağın türü ve kafes yapısı
- D_0 ve aktivasyon enerjisi (ikisi de her çözen ve çözünen için farklılık arzeder)

Alaşım elementlerinin konsantrasyonu ve difüzyonun hızlı olduğu durumlar;

- Açık kristal yapılarda (atom yoğunluğu düşük kristallerde, sıkı paket yapılarda yavaştır)
- Van der Waals bağlı malzemelerde
- Yayınan atomun çapı küçükse
- Katyonlarda
- Düşük yoğunluklu malzemelerde

2.4. Atomların elektron dizilişi

Aufbau kuralı: Çok elektronlu sistemlerde elektron dizilişinde temel prensip, elektronların düşük enerjili orbitallerden yüksek enerjilere doğru yerleşmesidir. Buna göre, düşük enerjili orbitaller dolmadan daha yüksek enerjili orbitale elektron yerleşemez, enerji sıralamasını belirlemek için $(n + l)$ sırası takip edilir. Buna göre elektron diziliş sırası: $1s\ 2s\ 2p\ 3s\ 3p\ 4s\ 3d\ 4p\ 5s\ 4d\ 5p\ 6s\ 4f\ 5d\ 6p\ 7s\ 5f\ 6d\ 7s$ şeklinde yapılmalıdır (Şekil 2.11).



Şekil 2.11. Enerji düzeylerine elektron diziliş sırası.

Madelung prensibi, bu prensibe göre bir elektronun n , l , m_l , m_s gibi dört kuantum sayısı ile tanımlanıp, küçük numaralı atomlarda enerji sadece n 'ye bağlı iken çok elektronlu atomlarda enerji n ile birlikte l 'ye de bağlıdır. Zaman zaman bu prensip Pauli prensibinin sağlanması için ihlal edilebilir. Bu prensibe göre elektronların bulunduğu orbital enerjileri eşitlik 2.6'daki gibi orantılı bir şekilde verilir.

$$E_{\text{orbital}} \sim -\frac{1}{(n+l)^2} \quad (2.6)$$

Bu prensibe göre iki kural düşünülür,

- Orbitalerin enerjileri $(n+l)$ değerinin artmasıyla yükselir. Bu durum eşitlik (2.6) ile oluşturulmuştur.
- $(n+l)$ değerinin eşit olması halinde baş kuantum sayısı (n) büyük olan altkabuğun enerjisi daha büyüktür. Bunun için elektronlar orbitallere yerleşirken önce $(n+l)$ değeri küçük olan orbitali tercih ederler.
- Aufbau ve Madelung prensibi birleştirilerek her iki prensibe birden **enerjinin minimumluğu ilkesi** denilebilir. Enerjinin minimumluğu ilkesi bazı durumlarda Pauli prensibinin sağlanması için ihlal edilebilir.

Pauli ilkesi, her orbital zıt spinlere sahip en fazla 2 elektron bulundurabilir. Atom içerisindeki iki elektronun tüm kuantum sayıları aynı olamaz. Pauli ilkesine göre, bir atomun herhangi iki elektronunun dört kuantum sayısı da birbirine eşit olamaz. Yani, bir atomun iki elektronu da aynı n , l ve m_l değerlerine sahip olsalar bile m_s değerleri mutlaka farklı olacaktır. Aynı orbitali sadece iki elektronun işgal edebileceği ve bu elektronların da zıt yönlü spinlerde olması zorunluluğudur. Bu prensip ihlal edilemez. Spinlenmiş elektronlar, elektronların birbirini çekmesini sağlayan manyetik alan üretir ve çekme yüklerdeki gibi itmeyi dengeler.

Hund kuralı, alt kabuktaki elektronların spinleri maksimum olacak şekilde yerleşmelidirler. Bu kural bir atomda enerji seviyelerinin l , s ve j kuantum sayılarına bağlı olarak nasıl değiştiğini spektroskopik bir bakışla açıklar.

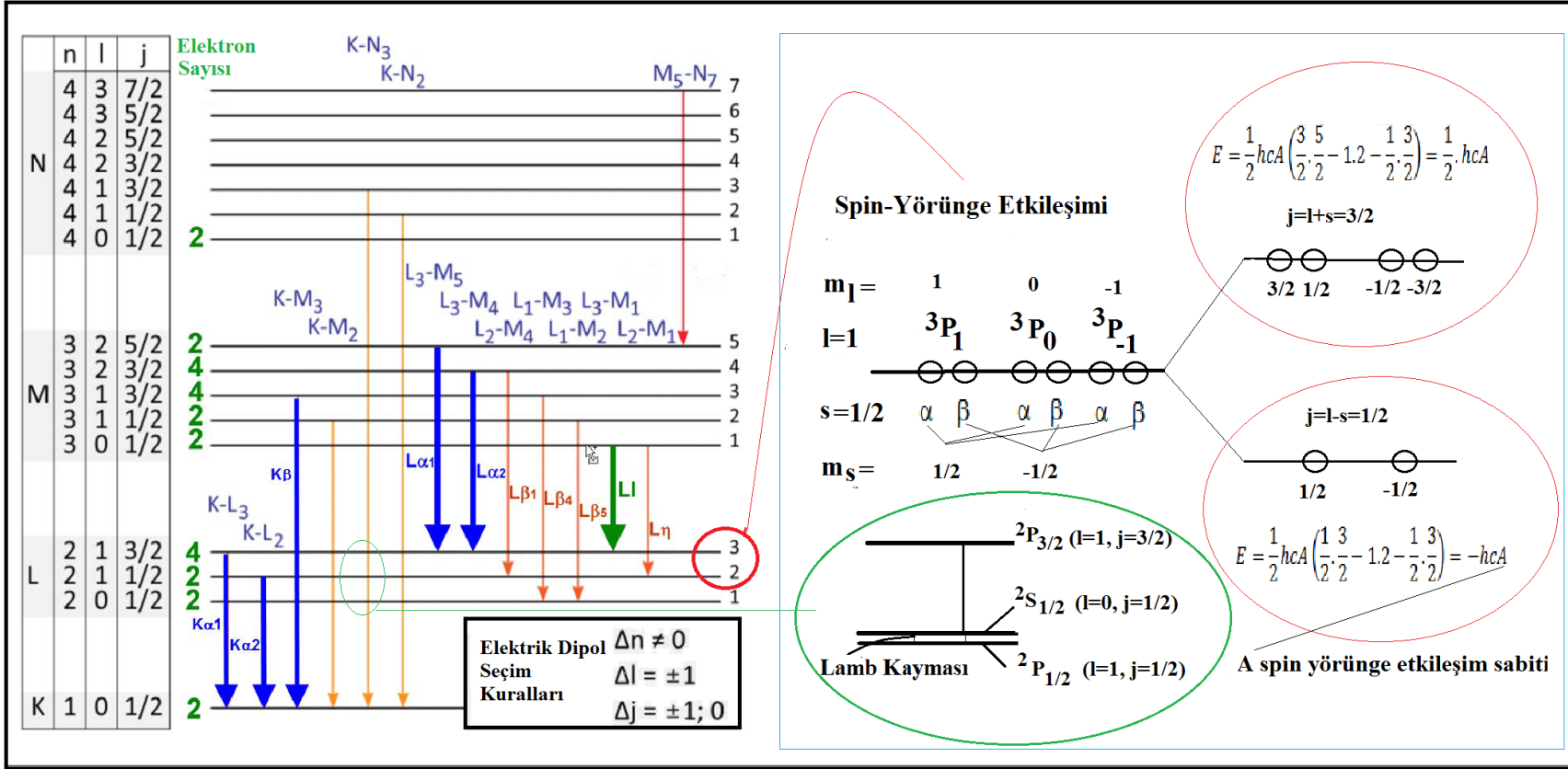
Küresel simetri, bu kurallar neticesinde elektronlar orbitalleri doldururken bazı istisnai durumlar ortaya çıkar. Örneğin ${}_{29}\text{Cu}$ 3d geçiş metali $[\text{Kr}]4s^13d^{10}$ elektron konfigürasyonuna sahiptir. Bu elektron diziliminde görüleceği üzere s orbitalinde olması gereken elektron d orbitaline geçmiş ve s orbitalinde çiftlenmemiş bir tane, d orbitallerinin herbirinde iki tane olmak şartı ile 10 tane çiftlenmiş elektron bulunmaktadır. İşte bu durumdaki atom küresel simetrik davranış göstermiştir. Yani **küresel simetri** bir atomun elektron yerleşimindeki en son orbitalinin tam dolu ya da yarı dolu olması durumudur. Bir atomun değerlik orbitalleri s^1 , p^3 , d^5 , f^7 biçiminde yarı dolu ya da s^2 , p^6 , d^{10} , f^{14} biçiminde tam dolu bitiyorsa atom küresel simetrik yük

dağılımına sahiptir. Ayrıca, aynı baş kuantum sayısına sahip aynı cins orbitallerde eşit sayıda elektron bulunması da atoma simetrik yük dağılımı sağlar. Küresel simetri gösteren atomlarda elektronlar çekirdek tarafından simetrik çekilirler. Küresel simetriye sahip olan atomlardan elektron koparmak daha güçtür. Bu nedenle küresel simetriye sahip atomların iyonlaşma enerjileri daha büyüktür. Örnek olarak, orbitallerindeki elektronlar yer değiştirerek küresel simetrik yük dağılımına sahip ^{24}Cr , ^{29}Cu , ^{42}Mo , ^{47}Ag , ^{64}Gd ve ^{79}Au elementlerinin atomları verilebilir.

2.5. Karakteristik X-ışınları ve Spektroskopik Geçişler

Atomdan herhangi bir yolla elektron sökülürse veya daha üst enerji seviyelerine çıkarılırsa atom uyarılmış olur. Sökülen elektronun yerine çok kısa bir zaman içerisinde (10^{-8} - 10^{-9} s) üst tabakalardan bir elektron geçişi olur. Çekirdekten daha uzaktaki orbitallerde bulunan elektronlar daha büyük enerjiye sahiptirler. Bu yüzden üst yörüngeden alt yörüngeye geçen bir elektron, aradaki enerji farkını elektromanyetik dalga yani X-ışını olarak verir. Bir atomun iç kabuğundaki boşluk oluşumunun üst kabuk elektronu ile doldurulması sonucu serbestleşen enerji her zaman karakteristik X-ışını emisyonu olarak ortaya çıkmaz. Bu enerji dış kabuktan bir elektrona verilerek onun Auger elektronu olarak emite edilmesinde sağlayabilir.

Karakteristik X-ışınları atomik enerji seviyeleri arası geçişlerden kaynaklanır. Bu ışınların enerjileri atomik enerji seviyelerine bağlıdır. Bir elektron enerji seviyesi E_i 'den enerji seviyesi E_j olan yörüngeye geçerse enerji değeri $E_{X\text{-ışını}} = E_i - E_j$ olan X-ışını fotonu yayar. Bu yayılan X-ışını fotonları o elementin karakteristiğidir. Şekil 2.12 K, L, M, N,.. gibi isimler verilmiş çeşitli atomik seviyeleri göstermektedir. Her bir seviye alt seviyelere ayrılmıştır. Karakteristik X-ışınları bu kabuklar arası geçişlerden oluşur. Dış kabuklardan K kabuğuna geçişlerde K X-ışını doğar ve benzeri K kabuğunda bir boşluk oluşursa ve elektron L₃ kabuğundan burayı doldurmak için gelirse K_{α_1} X-ışını oluşur. Bu ışının enerjisi $E_{X\text{-ışını}} = E_K - E_{L_3}$ 'tür.



Şekil 2.12. Seviyeler arası elektron geçişleri.

Spektroskopik geçişler, Pauli prensibine göre, atomdan bir elektron koparılması ile meydana gelen boşluk elektronlar tarafından rastgele doldurulamaz. Bu geçişler belirli kurallara göre olmaktadır. Bu kurallara seçim kuralları adı verilir. Seçim kuralları yoluyla bir geçişin izinli mi yoksa yasaklı mı olduğu belirlenebilir. Yasaklı geçişler hiç geçiş olmayacağı anlamına gelmez ve bunlar izinli geçişlere kıyasla ihmal edilebilecek ve hatta birçok spektrometrik çalışmada ölçülemeyecek kadar azdırlar. Seçim kurallarında paritede dikkate alınır. Parite dalga fonksiyonunun orijine göre simetri özelliğini belirler ve spin gibi atom ve molekülü tanımlayan bir özelliktir. $\psi(x,y,z)$ dalga fonksiyonu,

$\psi(x,y,z) = \psi(-x,-y,-z)$ ise çift pariteli, $\psi(x,y,z) = -\psi(-x,-y,-z)$ ise tek paritelidir. Elektrik dipol geçişler için $\pi_{(E,L)}=(-1)^l$ ve manyetik dipol geçişler için $\pi_{(M,L)}=(-1)^{l+1}$ kuralı uygulanır. Spektroskopik geçişler için seçim kuralları:

- **Elektrik dipol seçim kuralları (E_1);** a) $\Delta n \geq 1$, b) $\Delta l = \pm 1$, c) $\Delta j = 0$ veya ± 1 ve d) Parite değişir.
- **Elektrik kuadropol seçim kuralları (E_2);** a) $\Delta n \neq 0$, b) $\Delta l = 0$ veya ± 2 , c) $\Delta j = 0$, ± 1 veya ± 2 ve d) Parite değişmez.
- **Manyetik dipol seçim kuralları (M_1);** a) $\Delta n \neq 0$, b) $\Delta l = 0$, c) $\Delta j = 0$ veya ± 1 ve d) Parite değişmez.

$\Delta n = 0$ şartında olan geçişler (Işımalı ve Işımasız Coster-Kroning geçişleri)'de az ihtimalli olsada mevcuttur. Aşağıda X-ışını diyagram çizgileri, boşluklar kabuklardaki elektronlar tarafından doldurulduğunda yayımlanan fotonlar Siegbahn ve International Union of Applied and Pure Chemistry (IUAPC) gösterimlerine göre Çizelge 2.2'de gösterilmiştir (Jerkins *et al.* 1991).

Çizelge 2.2. X-ışını diyagram çizgilerinin eski (Siegbahn) ve yeni (IUPAC) gösterimleri.

Siegbahn	IUPAC	Siegbahn	IUPAC	Siegbahn	IUPAC	Siegbahn	IUPAC
$K\alpha_1$	$K-L_3$	$L\alpha_1$	L_3-M_5	$L\gamma_1$	L_2-N_4	$M\alpha_1$	M_5-N_7
$K\alpha_2$	$K-L_2$	$L\alpha_2$	L_3-M_4	$L\gamma_2$	L_1-N_2	$M\alpha_2$	M_5-N_6
$K\beta_1$	$K-M_3$	$L\beta_1$	L_2-M_4	$L\gamma_3$	L_1-N_3	$M\beta$	M_4-N_6
$K\beta_2'$	$K-N_3$	$L\beta_2$	L_3-N_5	$L\gamma_4$	L_1-O_3	$M\gamma$	M_3-N_5
$K\beta_2''$	$K-N_2$	$L\beta_3$	L_1-M_3	$L\gamma_4'$	L_1-O_2	$M\xi_1$	M_5-N_3
$K\beta_3$	$K-M_2$	$L\beta_4$	L_1-M_2	$L\gamma_5$	L_2-N_1	$M\xi_2$	M_4-N_2
$K\beta_4'$	$K-N_5$	$L\beta_5$	$L_3-O_{4,5}$	$L\gamma_6$	L_2-O_4		
$K\beta_4''$	$K-N_4$	$L\beta_6$	L_3-N_1	$L\gamma_8$	L_2-O_1		
$K\beta_5'$	$K-M_5$	$L\beta_7$	L_3-O_1	$L\gamma_8'$	L_2-N_6		
$K\beta_5''$	$K-M_4$	$L\beta_9$	L_1-M_5	$L\eta$	L_2-M_1		
		$L\beta_{10}$	L_1-M_4	$L\lambda$	L_3-M_1		
		$L\beta_{15}$	L_3-N_4				
		$L\beta_{17}$	L_2-M_3				

2.6. Atom ve Molekül İçi Bağlar

Atomlar bir araya geldiklerinde birbirleriyle farklı şekillerde etkileşirler. İki atom birbirine belli bir mesafede yaklaştırıldığında kovalent veya iyonik bağ oluşabilir ya da hiçbir bağ oluşmaz. Bu etkileşimin doğası atomların sahip olduğu elektron sayısı ile belirlenir. Atomlar birbirlerine en dış yörüngelerindeki elektronlar vasıtasıyla bağlanır. Her atom en dış yörüngesini tamamen elektronla doldurarak minimum enerji düzeyine ulaşmaya çalışır. Bu da atomların birbirleriyle bağ yapmalarını sağlar. Bağlara geçmeden önce birkaç kavramdan bahsedecek olursak;

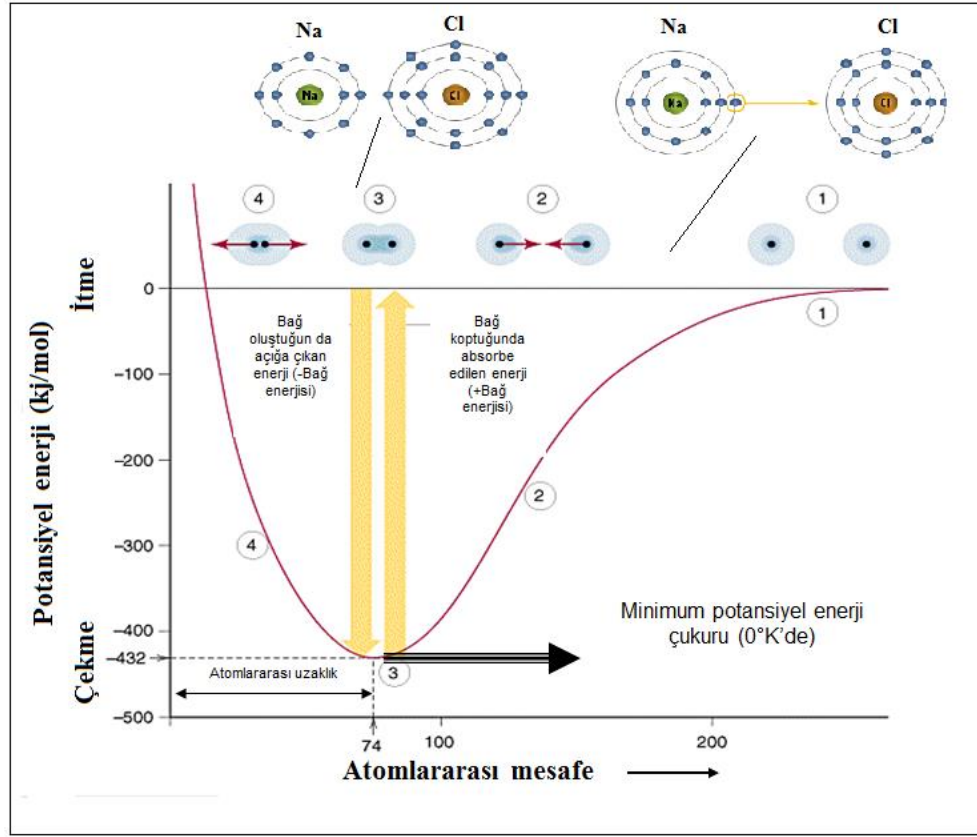
İyonlaşma enerjisi, izole edilmiş bir atomdan bir elektron uzaklaştırmak için gerekli olan minimum enerjidir. Bu koşullarda ölçülen enerji miktarı birinci iyonlaşma enerjisi (I_1) olarak tanımlanır. İyonlaşma enerjisinin büyüklüğü atomdaki elektronun ne kadar sıkı tutulduğunun bir ölçüsüdür. İyonlaşma enerjisi yüksek ise elektronu atomdan uzaklaştırmak son derece zordur. Bir elementin +1 yüklü iyonundan bir elektronun uzaklaştırılması için gerekli enerji ise ikinci iyonlaşma enerjisi (I_2) olarak tanımlanır. İyonlaşma enerjileri atomun çizgi spektrumundan elde edilebilir. Genel olarak iyonlaşma enerjisi bir periyot boyunca soldan sağa doğru ve bir grup için aşağıdan

yukarı doğru artar yani elektronların atomdan uzaklaştırılması zorlaşır. Genellikle metaller düşük iyonlaşma enerjilerine, ametaller yüksek iyonlaşma enerjilerine sahiptir.

Elektron ilgisi, temel halde izole edilmiş bir atoma bir elektron katılması işlemi ile ilgili olan enerji değişimine birinci elektron ilgisi denir. Elektron ilgisinin değerinin pozitif olması da, negatif iyonun çok kararlı olduğunu, yani atomun elektronu almaya karşı çok istekli olduğunu belirtir. Bir periyot boyunca soldan sağa doğru elektron ilgisinin arttığı görülmektedir. Grup içerisinde elektron ilgilerinin değişimi genellikle küçüktür. 7A grubu elementleri, en yüksek elektron ilgisine, alkali metaller düşük elektron ilgisine sahiptir. Çünkü halojen atomu bir elektron kazandığında hemen sağındaki soygazın kararlı elektron dağılımına sahip olur.

Elektronegatiflik, bir atomun kimyasal bağ oluşturduğunda elektronları çekme yeteneğine denir. Elektron alma isteği ile ilişkilidir. Elektronegatifliği en büyük grup 7A grubudur. Elektronegatifliği en yüksek olan atom 7A grubunun ilk üyesi olan Flor elementidir. Elektronegatiflik periyodik cetvelde iki farklı şekilde değişir. Periyodik cetvelde bir periyotta soldan sağa doğru gidildikçe ve aynı grup içinde aşağıdan yukarıya doğru elektronegatiflik artar.

Atomlar daha düşük enerjili duruma geçmek için bağ yapmaya meyillidirler. Atomların tek başlarına dururken sahip oldukları enerji kompozit oluştururken ki enerjilerinden 40 kJ kadar fazla ise atomlar kimyasal bağ oluşturabilir. Böylelikle atomların elektron düzenleri değişmiş olur. İki atom bir araya geldiğinde birbirlerine itme veya çekme kuvveti uygularlar. Atomlar arası mesafe yaklaşık 0,3 nm değerinde olduğunda birbirine yaklaşma durumu için itme, birbirinden uzaklaşma durumu için çekme kuvveti uygularlar (Şekil 2.13).



Şekil 2.13. NaCl molekülü için net potansiyel enerjinin mesafeyle değişimi.

Sonsuz uzaklıkta bulunan atomların birbirlerine karşı çekme ve itme gibi bir etkisi olmadığından potansiyel enerji sıfırdır (Şekil 2.13'deki 1 durumu). Herhangi bir etki ile bu atomlar birbirlerine yaklaştırılırsa, bu iki atom arasında bir çekme etkisi meydana gelecek ve kinetik enerji artarken potansiyel enerji azalacaktır (Şekil 2.13'deki 2 ve 3 durumu). Aralarındaki mesafe azaldıkça, bu sefer itme kuvveti oluşacaktır (Şekil 2.13'deki 4 durumu). Öyle bir an gelir ki artık itme ve çekme kuvvetleri birbirlerine eşit yani bileşke kuvvet sıfır olduğunda atomlar denge haline gelir. İşte atomların denge halinde olduğu mesafeye atomlar arası denge mesafesi denir. Atomlar denge haline geldiklerinde aralarında çeşitli bağlar oluştururlar. Çekme, kimyasal ilginin fiziksel anlamı olup, kinetik enerji ile ilgilidir. İtme ise kısa mesafelerde kendini gösterir ve atomlar arası denge mesafesinin oluşmasını sağlar.

2.6.1. İyonik bağ

İyonik bağ molekül içi bir bağ türüdür ve temelinde, zıt elektrik yüküne sahip iyonlar arasındaki elektrostatik çekim kuvveti yatmaktadır. Bu bağın doğasını anlamak için iki element düşünelim. Birinin en dış yörüngesinde bir elektron (Na), diğerinin de yedi elektron olsun (Cl). Na atomu en dış yörüngesindeki tek elektronu, Cl atomuna verir ve her iki atom da en dış yörüngesinde sekiz elektrona sahip olur. Böylece her iki element de soygaz niteliği kazanarak kararlı duruma geçer (Şekil 2.13).

Bu paylaşım sonrasında sodyum bir elektronunu kaybettiği için +1 elektrik yükü kazanırken, klor da aldığı fazladan elektron sebebiyle -1 elektrik yüküne sahip olur. Böylece her ikisi de nötr yüklü birer atom olmaktan çıkarak zıt elektrik yüklerine sahip iyonlara dönüşürler. Farklı elektrik yüküne sahip iki iyon arasındaki elektrostatik çekimden kaynaklanan bu tür etkileşimlere iyonik bağ denir. Bileşikteki atomların kovalent ya da iyonik bağ ile bağlanması atomların elektronegatifliklerine bağlıdır. Elektronegatiflikleri arasındaki fark 1,7'den büyük olan atomlar arasındaki bağlar iyoniklik gösterir. Bu fark büyüdükçe iyonik özellik artar. Yani elektronegatifliği düşük olan atomlarla elektronegatifliği en yüksek olan atomlar arasındaki bağlar en kuvvetli iyonikliği gösterir. Örneğin Na elektronegatifliği ile F elektronegatifliği arasındaki fark 1,7'den büyüktür ve NaF molekülündeki bağ kuvvetli iyonik özelliğe sahiptir. Modern düşünceye göre, ideal iyonik bağın (%100 iyonik özellik) oluşması söz konusu değildir. Çünkü mikro tanecik olan elektronlar dalga özelliğine sahip olduğundan elektronun, elektronegatifliği küçük olan atom yanında bulunma ihtimali azda olsa vardır.

Bir bağın iyonik karakterde olmasını atomların elektronegatiflik farklarının yanı sıra birçok faktör değiştirebilir. Atomların birbirine yakın hareket ettirilmesi bunlardan birisidir. Eğer atomlar birbirlerine yakın olacak şekilde hareket ederlerse bu durum kovalent bağ karakterini artırabilir ve bağ oluşturmak için kullanılan orbitallerin hibridizasyonunu değiştirebilir. Ayrıca, bir atomun etrafındaki çevre ona bağlı olan atomların bağ özelliklerini de etkileyebilir. Kovalent ve iyonik bağ yapma eğilimini belirlemek zordur. Birçok katı her iki bağı da yapabilirler. Genellikle dış yörüngeleri

hemen hemen dolu olan elementlerin bileşikleri iyonik, yarı yarıya dolu olanlar ise kovalent bağ yapma eğilimindedirler. H_2 'de bağ tam kovalent, $NaCl$ 'de ise tam iyoniktir. Pek çok molekülde atomlar elektronlarını farklı oranlarda paylaştıklarından, ara tipte bir bağ oluşur.

2.6.2. Kovalent bağ

Kovalent bağ, iki elementin iyonik bağda olduğu gibi tek bir elektron değil de, bir ya da birkaç çift elektron (spini çiftlenmemiş) paylaşmasıyla olur. Benzer elektronegativiteye sahip elementler arasında gerçekleşir. Atomlar arasındaki elektronegativite farkı düşüktür. Bu fark arttıkça iyonik özellik artar. Kovalent bağ, bağı oluşturan atomların aynı olup olmadıklarına göre Apolar (genelde aynı cins atomlar arasında) ve Polar (farklı cins atomlar arasında) olmak üzere ikiye ayrılır. Örneğin iki oksijen atomu kovalent bağ oluşturacak şekilde biraraya geldiğinde, her ikisinin de en dış yörüngelerinde sahip oldukları altı elektronun yanında diğerinden gelecek iki elektronun da bulunabilme olasılığı doğar. Elektronlar iki oksijen atomunun etrafında hareket halindeyken birkaç fotoğraf çekip elektronların konumlarına bakma gibi bir şansımız olsa, bir oksijen atomunun çevresinde sekiz elektron varken diğerinde dört elektron bulunduğu, ya da bir başka fotoğrafta her ikisinde de altışar elektronun bulunduğu sürekli değişim halindeki farklı düzenleri görebilirdik. Her ne kadar ufak bir an diliminde bir atomun çevresinde tam olarak sekiz elektron bulursa da bir ya da birkaç çift elektronla bu olasılığın doğmuş olması kovalent bağın kurulduğu anlamına gelmektedir.

2.6.3. Metalik bağ

Metallerin iyonlaşma enerjileri ve elektronegatiflikleri oldukça düşüktür. Dolayısıyla atomların en dış elektronları atoma gevşek bağlıdır. Bir atomun en dış yörüngesinde üç veya daha az sayıda elektron bulunuyorsa ve iyonlaşma enerjisi de düşükse, diğer atomlarla bir ya da birkaç çift elektron paylaşarak soygaz niteliği kazanması, yani en dış yörüngesine sekiz elektron alabilmesi mümkün değildir. Çünkü sekiz elektrona

ulaşabilmesi için çok atomla bağ kurması gerekir ve o kadar çok sayıda atomu çevresine sığdıramaz. Bu durumda atomlar biraraya geldiklerinde sahip oldukları bütün dış yörünge elektronlarını ortak bir elektron bulutuna bırakarak soygaz niteliği kazanmaya çalışırlar. Bu elektron bulutuna geçen elektronlar artık herhangi bir atoma ait olmaktan çıkıp, aynı anda bütün atomlara ait olan ve bütün atomları saran bir bulutun parçası konumuna geçer. Örgü içinde hareket eden ve kristalin bütününe ait olan elektron bulutu ile pozitif iyonlar arasındaki elektrostatik çekim kuvveti metalik bağ oluşturur.

Atomların valens elektronları ne kadar az ise, bu elektronların serbest kalma ihtimali o kadar fazladır, dolayısıyla elektriksel ve ısı iletkenlik artar. Mekaniksel işlenebilirlikleri de daha kolaydır. Elektronların serbestçe hareket edebildiği bu bağ türü kovalent ve iyonik bağa kıyasla daha zayıf bir etkileşim ortaya çıkmasına neden olurken, metalik malzemelerin diğer malzemelere kıyasla daha kolay şekil kazanabilmelerine de olanak sağlar. Valens elektron sayısı arttıkça kovalent bağ yapma ihtimali ve çekirdek yükü artar. Bu nedenle valens elektron sayısı yüksek olan Fe, Ni, W ve Ti gibi elementlerin atomlarının yaptıkları metalik bağlanmalar sonucunda bu metallerin erime dereceleri yüksek olmaktadır, yani kısmen kovalent özellik göstererek yönlenmeleri söz konusu olabilmektedir.

2.6.3.a. Bant kuramı

Bant kuramı, bağlanma şeklini tüm kristalin her tarafını kapsayan moleküler orbital cinsinden açıklar. Şekil 2.14(a)'da molekül orbital şekilleri görülmektedir. Lityum kristalini ele alalım;

Li_2 molekülünde, bir Li atomunun 2s orbitali diğer Li atomunun 2s orbitaliyle üst üste gelerek σ_{2s} ve σ_{2s}^* molekül orbitalleri oluşur. Li_2 molekülünün temel halinde sadece σ_{2s} moleküler orbitali doludur. İki atomik orbital birleşince biri boş olan iki molekül orbital oluşmasına neden olur. İki ayrı Li atomunun 2s orbitalleri aynı enerjiye sahiptir fakat bir araya geldiklerinde eş enerjili olma durumu ortadan kalkar. σ_{2s} ve σ_{2s}^* molekül orbitalleri oluşur (Şekil 2.14(b)). Eğer dört tane Li kristal düzeni oluşturmak için bir

araya gelirse, atomların 2s orbitallerinin üst üste gelmesiyle bütün yapıya yayılan delokalize olmuş 4 tane moleküler orbital oluşur. Bu delokalize olmuş moleküler orbitalleri, iki atomlu moleküllerdeki gibi bağ ve antibağ orbitalleri olarak sınıflandırmak yerine enerji düzeyleri demek daha doğru olacaktır. N sayıda Li atomu bir kristal içinde bir araya getirilirse, N tane enerji düzeyi birbirine çok yakın olacağından enerji düzeyleri bir bant oluşturur. Düşük sıcaklıklarda bile elektronlar bir bant içinde bir düzeyden diğer düzeye geçmek için yeterli enerjiye sahiptirler. Bu banttaki serbest elektronlar Fermi-Dirac enerji dağılımına sahip olurlar ve 0 K de kinetik enerjileri 0'dan bir maksimum Fermi enerjisine kadar (ε_f) değerler alırlar (Şekil 2.14(c)). 0 K'nin üstündeki sıcaklıklarda enerjileri ε_f 'nin altında olan elektronlar daha yüksek durumlara gidebilirler. Bu durumda ε_f doluluk şansı yüzde 50 olan bir düzeyi temsil eder. Bir fermiyon olasılığını belirten Fermi-Dirac dağılım fonksiyonu eşitlik 2.7'deki gibi verilir.

$$f_{FD}(\varepsilon) = \frac{1}{e^{(\varepsilon - \varepsilon_F)/kT} + 1} \quad (2.7)$$

Bu eşitlikteki ε_F fermi enerjisidir. Fermi enerjisi, 0 K de dolu olan en yüksek enerji düzeyi olarak tanımlanır ve sistemin doluluk oranını tanımlamada bir sınır değerdir denilebilir. Örneğin, eşitlik (2.7)'deki ifadeye göre 0 K de metallerde ε_F 'nin altındaki enerji düzeylerinin doluluk yüzdesi 1, üstündekilerin ise sıfırdır. Yani, ε_F 'nin üstündeki enerji düzeyleri tamamen boştur. Ancak, metalin sıcaklığı artırıldığında $f_{FD}(\varepsilon)$ dağılım fonksiyonunun değeri azalır ve ε_F 'nin altındaki enerji düzeylerinde bulunan elektronlar daha yüksek enerji durumlarına gidebilirler. Bu durumda ε_F doluluk şansı %50 olan bir enerji düzeyini temsil eder (Önengüt 2008). Metallerde V hacminde bulunan elektronların durumlarının sayısı (DOS=density of state) eşitlik (2.8)'deki gibi verilir.

$$g(\varepsilon)d\varepsilon = \frac{8\sqrt{2}\pi V m^{3/2}}{h^3} \sqrt{\varepsilon} d\varepsilon \quad (2.8)$$

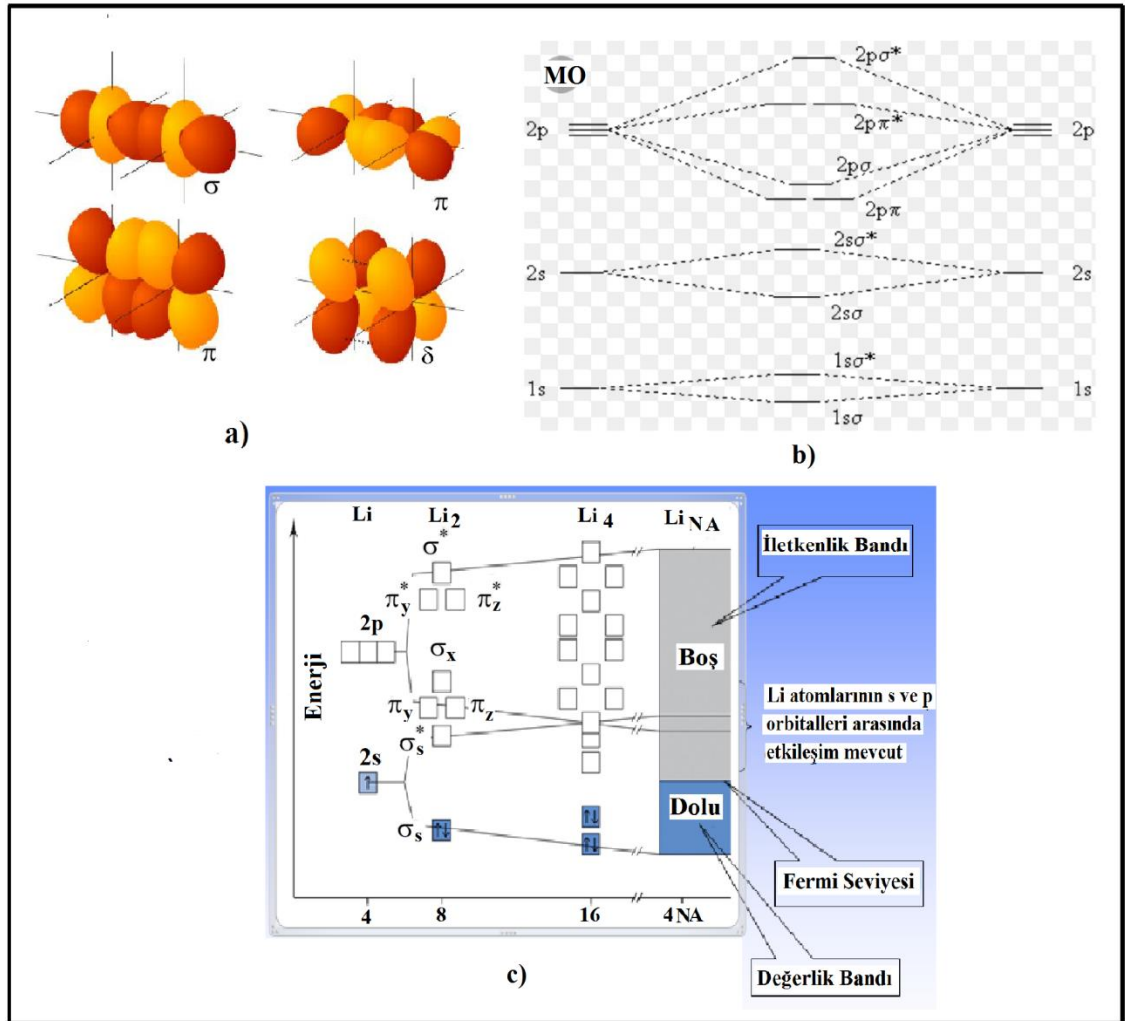
Buna göre bir metalin fermi enerjisi aşağıdaki gibi çıkarılabilir;

$$N = \int_0^{\varepsilon_F} g(\varepsilon) d\varepsilon = \frac{8\sqrt{2}\pi V m^{3/2}}{h^3} \int_0^{\varepsilon_F} \sqrt{\varepsilon} d\varepsilon \quad (2.9)$$

$$N = \frac{16\sqrt{2}\pi V m^{3/2}}{3h^3} \varepsilon_F^{3/2} \quad (2.10)$$

$$\varepsilon_F = \frac{h^2}{2m} \left(\frac{3N}{8\pi V} \right)^{2/3} \quad (2.11)$$

ε_F enerjisi yukarıdaki gibi türetilerek eşitlik 2.11'deki gibi verilir. Bu eşitlikte m ; elektronun kütlesi= $9,11 \times 10^{-31}$ kg, h ; Planck sabiti= $6,63 \times 10^{-34}$ J.s; N/V ise valens elektronlarının (serbest elektronların) birim hacimdeki popülasyonu (DOS)'dur. Eşitlik 2.11'e göre bu tez çalışmasında kullanılan Cr, Cu, Mo ve Ag metallerinin fermi enerjileri hesaplanmış; Cr için 6,967 eV, Cu için 7,05 eV, Mo için 5,874 eV ve Ag için 5,510 eV bulunmuştur.

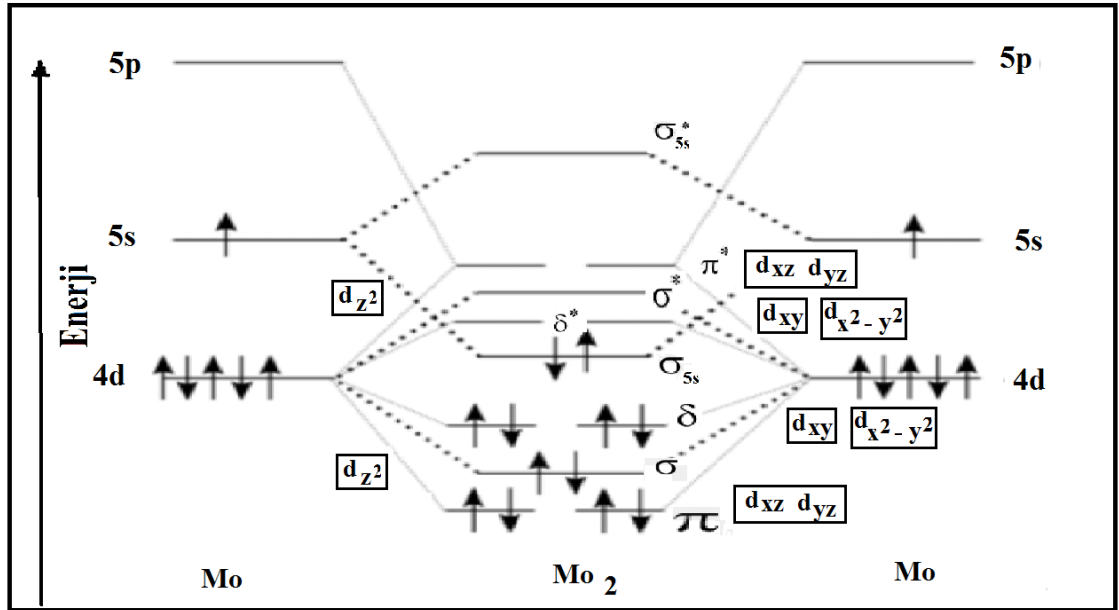


Şekil 2.14. (a) Orbitalerin bağ yapma şekilleri, (b) İki atomlu molekül için molekül orbital yapıları, (c) Li atomları için bant diyagramı.

Bir bantın her düzeyinde ters spinli iki elektron ve N atomla birlikte N tane enerji düzeyi vardır ve bu bant $2N$ tane elektrona sahiptir. N tane Li atomunda N elektron olduğundan bant yarı yarıya dolar. Ayrıca Li'nin 2p orbitallerinden oluşan bandıda düşünmeliyiz. 2p orbitallerinin enerjisi 2s orbitalinin enerjisinden fazladır. Bu nedenle, 2p orbitallerinden türetilen bant 2s orbitallerinden oluşan bantın bir kısmı ile çakışır. Çekirdekler arası denge mesafesinde düşünüldüğünde 2 bant bir bant oluşturmuş gibi düşünülebilir. Her atom üç tane 2p ve bir tane de 2s orbitali ile katılımda bulunduğundan N atom $4N$ tane enerji düzeyi içerecek ve $8N$ tane elektron alabilecek kapasitede olacaktır. Fakat bantın sadece $1/8$ 'i doludur. Eğer böyle olmasaydı Be ($1s^2$

$2s^2$) değerlik bantı dolu olduğundan Be elektriği iletmezdi. Fakat $2s$ ve $2p$ orbitallerinin üst üste gelmesiyle oluşan bandın sadece $1/4$ 'ü dolu olduğundan Be metalik bir iletkenidir. Bu nedenle değerlik elektronları kristaldeki tüm atomlar tarafından çekildikleri için oldukça hareketlidirler. Kısmen dolu olan değerlik bandı dolmamış iletim bandıyla çakışır. Bir elektron bant içinde yüksek düzeylere gitmek için çok az bir enerji alması yeterlidir. Böylece bir metalin değerlik elektronları geniş bir dalga boyu aralığında ışığı absorbe ederek yüksek düzeylere kolayca geçer ve tekrar düşük enerjili düzeylere geçerlerken ışık yayarlar. Metaller bu yüzden parlak görünür. Bu serbest hareket eden elektronlar metallerin yüksek düzeyde ısıyı ve elektriği iletmesinin nedenini açıklar. Ayrıca bu durum metallerin ısı ısıtması durumunu net bir şekilde açıklamaktadır.

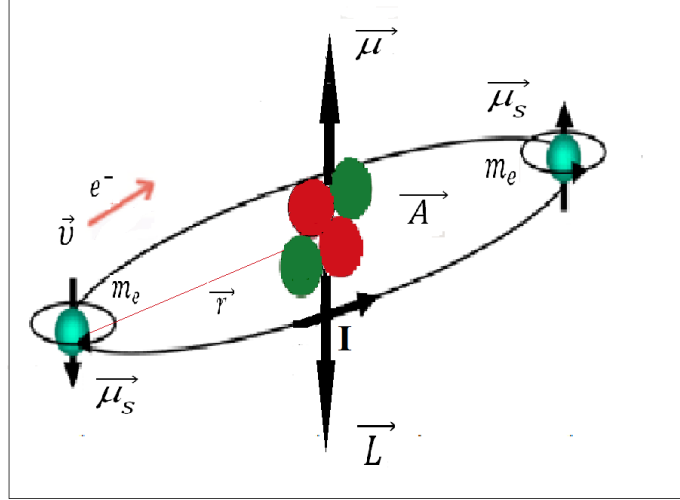
$3d$ ve $4d$ geçiş metalleri içinde yukarıda yazılan durumları düşündüğümüzde $3d$ geçiş metalleri için $3d$ ve $4s$ enerji düzeylerinin iç içe geçerek sürekli bir enerji bandı oluşturduğunu düşünebiliriz. $4d$ geçiş metallerinden iki atomlu Mo'nun $4d$ ve $5s$ enerji düzeyleri için moleküler orbitaller Şekil 2.15'te gösterilmiştir. Burada iki atomlu bir yapı için $4d$ ve $5s$ orbitallerinin iç içe geçtiğini görmekteyiz atom sayısı artıp çekirdekler arası mesafe azalınca enerji düzeyleri sürekli bir enerji bandı oluşturur. Valens değerlik elektronları bu enerji düzeyleri arasında dış etkilerle kolay bir şekilde hareket edebilirler. Katıdaki elektronlar sadece bantların içine düşen enerji değerine sahip olabilirler. Bu durumlara ek olarak başka katılarda enerji düzeyleri üst üste gelmeyebilir ve bunların arasındaki boşluklar elektronların sahip olamayacakları enerjileri temsil eder. Bu boşluklara yasak bantlar denir.



Şekil 2.15. Mo₂ homonükleer bant diyagramı.

2.7. Madde İçinde Manyetizma

Manyetik alan elektrik yüklerinin hareketi sonucu ortaya çıkan bir etkidir. Bir maddenin atomlarında negatif yüklü olan elektronlar, çekirdek etrafında yörüngesel bir hareket yaptıkları gibi, kendi eksenleri etrafında da bir dönme hareketi yaparlar. Elektrik akımının yüklü parçacıkların hareketi sonucunda meydana gelmesi nedeniyle bu hareketlere, bir çeşit mikroskopik akımlar gözüyle bakılabilir. Bu mikroskopik akımlar fiziksel bir çekim bölgesi veya bir dizi manyetik akı çizgileri tarafından temsil edilen manyetik alan üretir. Bir atomda r yarıçaplı çembersel yörüngede ve v hızı ile hareket eden elektronun ilkel bir modeli Şekil 2.16'da görülmektedir.



Şekil 2.16. r yarıçaplı yörüngede dolanan bir elektronun zıt yönlerde oluşan açısal momentumu (L) ve manyetik momenti (μ) ve elektronun spin hareketinden kaynaklanan spin manyetik momenti (μ_{spin}) modellemesi.

Bu yük hareketi bir akım ilmeğine eşdeğerdir. Bir akım ilmeği, bir manyetik alana ve buna karşılık gelen bir manyetik momente sahiptir. Her bir elektronun çekirdek etrafındaki dönüşünden dolayı yörünge dipol moment; elektron, proton ve nötronun kendi eksenleri etrafında dönmesinden dolayı spin dipol momentleri mevcuttur. Atomun toplam dipol momentine ve manyetikliğine birbirleriyle etkileşen bu dipol momentleri katkıda bulunur. Çoğu malzemede bu dipol momentleri rastgele yönelirler ve net manyetik alana neden olmazlar.

2.7.1. Maddelerin manyetik özellikleri

Dış manyetik alan ile malzemenin bütün atomları etkileşirler. Malzeme yapısından dolayı net manyetik alan bazılarında sıfır olurken bazılarında olmaz. Manyetik alanda malzeme davranışı incelenerek maddeler; ferromanyetik, diamanyetik ve paramanyetik olmak üzere üç ana sınıfa ayrılmıştır. Paramanyetik ve ferromanyetik maddeler sürekli manyetik dipol momente sahip atomlardan oluşur. Diamanyetik maddeler ise sürekli manyetik momente sahip olmayan atomlardan oluşur. Şekil 2.17’de periyodik tablodaki elementlerin manyetik özellikleri gözükmemektedir.

PERİYODİK TABLODAKİ BAZI ELEMENTLERİN MANYETİK ÖZELLİKLERİ																																																																																							
1 2 3 4 5 6 7 8 9 10 11 12 13 14 15 16 17 18 19 20 21 22 23 24 25 26 27 28 29 30 31 32 33 34 35 36 37 38 39 40 41 42 43 44 45 46 47 48 49 50 51 52 53 54 55 56 57 58 59 60 61 62 63 64 65 66 67 68 69 70 71 72 73 74 75 76 77 78 79 80 81 82 83 84 85 86 87 88 89 90 91 92 93 94 95 96 97 98 99 100 101 102 103																																																																																							
H	He	Li	Be	B	C	N	O	F	Ne	Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl	Ar	K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr	Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe	Cs	Ba	La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	Fr	Ra	Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr
Hydrogen	Helium	Lithium	Beryllium	Boron	Carbon	Nitrogen	Oxygen	Fluorine	Neon	Sodium	Magnesium	Aluminum	Silicon	Phosphorus	Sulphur	Chlorine	Argon	Potassium	Calcium	Scandium	Titanium	Vanadium	Chromium	Manganese	Iron	Cobalt	Nickel	Copper	Zinc	Gallium	Germanium	Arsenic	Selenium	Bromine	Krypton	Rubidium	Strontium	Yttrium	Zirconium	Niobium	Molybdenum	Technetium	Ruthenium	Rhodium	Palladium	Silver	Cadmium	Indium	Tin	Antimony	Tellurium	Iodine	Xenon	Cesium	Barium	Lanthanides	Cerium	Praseodymium	Neodymium	Promethium	Samarium	Europium	Gadolinium	Terbium	Dysprosium	Holmium	Erbium	Thulium	Ytterbium	Lutetium	Francium	Radium	Actinides	Thorium	Protactinium	Uranium	Neptunium	Plutonium	Americium	Curium	Berkelium	Californium	Einsteinium	Fermium	Mendelevium	Nobelium	Lavencium

Şekil 2.17. Periyodik tablodaki elementlerin manyetik özellikleri.

Mıknatıslanma vektörü, bir maddenin manyetik durumu, mıknatıslanma vektörü $\vec{M}$ denen bir nicelikle betimlenir ve bu vektörün büyüklüğü, maddenin birim hacminin toplam manyetik momentine eşittir. Bir maddedeki toplam manyetik alan $\vec{B}$ (Tesla) , (μ_0 ; serbest uzayın manyetik geçirgenliği) olmak üzere hem uygulanan dış manyetik alana $\vec{B}_0$ hem de maddenin mıknatıslanmasına bağlıdır.

$$\vec{B} = (\vec{B}_0 + \mu_0 \vec{M}) \quad (2.12)$$

Paramanyetik ve diamanyetik maddelerin mıknatıslanma vektörü M ($\text{Am}^{-1}=\text{JT}^{-1}\text{m}^{-3}$), manyetik alan şiddeti H ile orantılıdır. Yani bir dış manyetik alan içerisine yerleştirilen bu maddeler için,

$$\vec{M} = \chi \vec{H} \quad (2.13)$$

yazılabilir. Burada χ , genelde sıcaklığa bağlı pozitif ve küçük bir nicelik olup manyetik duygunsuluk (süseptibilite) denen boyutsuz (birimsiz) bir çarpandır. Bir dış alan içinde

mıknatıslanma kazanabilme yeteneğinin bir ölçüsüdür. Bir kütlenin bir hacim içinde bulunan dipolleri şiddeti yavaş yavaş artırılan bir dış alan yönüne ne kadar çok sayıda ve çabuk yönelebilirse, kütlenin manyetik duyarlılığı o kadar büyük olur. Şayet madde paramanyetik ise, χ pozitif olup bu durumda M , H ile aynı yönlüdür. Madde diyamanyetik ise, χ negatif olup M , H 'ye ters yöndedir. Bu lineer bağımlılık ferromanyetik maddeler için geçerli değildir. Buna göre,

$$\vec{B} = \mu_0(\vec{H} + \vec{M}) = \mu_0(\vec{H} + \chi\vec{H}) = \mu_0(1 + \chi)\vec{H} \quad (2.14)$$

ya da

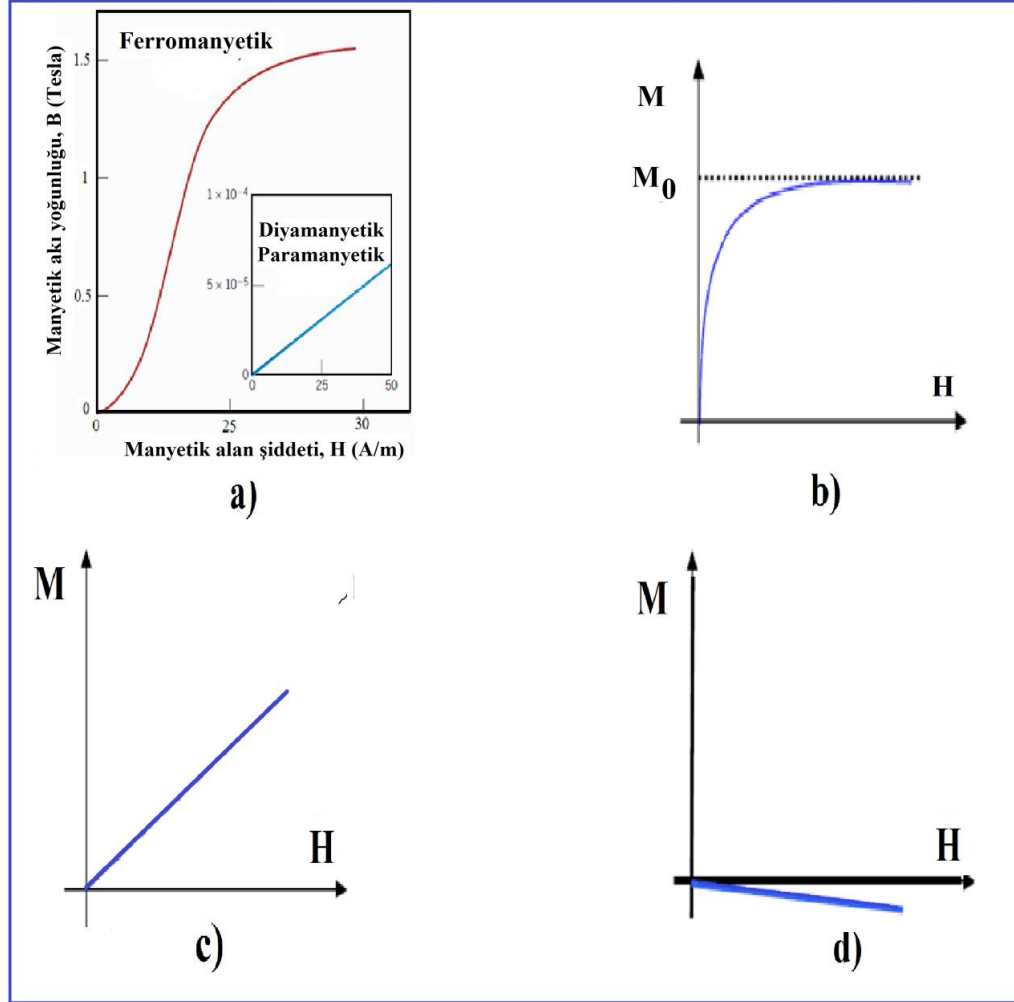
$$\vec{B} = \mu_m \vec{H} \quad (2.15)$$

elde edilir. Buradaki μ_m sabitine maddenin manyetik geçirgenliği denir. Birimi (Weber/A.m=Henry/m=T²m³J⁻¹)'dir ve duygunluğa,

$$\mu_m = \mu_0(1 + \chi) \quad (2.16)$$

bağıntısı ile bağlıdır. Maddeler, μ_m ve μ_0 'ın büyüklüğüne bağlı olarak sınıflandırılabilir: Paramanyetik $\mu_m > \mu_0$; diamanyetik $\mu_m < \mu_0$; paramanyetik ve diyamanyetik maddeler için χ çok küçük olduğundan, bu maddeler için μ_m hemen hemen μ_0 'a eşittir. Ancak ferromanyetik maddeler için μ_m , μ_0 'dan bir kaç bin kere daha büyüktür (bunun anlamı ferromanyetik maddeler için χ nın çok büyük oluşudur). Manyetik geçirgenlik (permeability), malzemenin akıyı iletme yeteneğidir. Belli bir akı yoğunluğundaki (endüksiyondaki) manyetik geçirgenliğin genliği, bu noktadaki kolay mıknatıslanmanın bir ölçütüdür. Diamanyetik ve paramanyetik malzemelerde manyetik akı yoğunluğunun (B), manyetik alan şiddetine (H) göre değişimi doğrusaldır. Bu nedenle bu tür malzemelerde manyetik geçirgenlik sabittir. Buna karşın ferromanyetik malzemelerde alan şiddetindeki küçük bir değişim, manyetik akı yoğunluğunda büyük değişikliklere neden olur. Dolayısı ile manyetik geçirgenlik ferromanyetik malzemelerde manyetik akı

yoğunluğu manyetik alan şiddetinin belli bir değerine kadar sabit kalırken, bu değerden sonra doğrusallıktan ayrılır. Şekil 2.18(a)'da bu durum gözükmektedir.



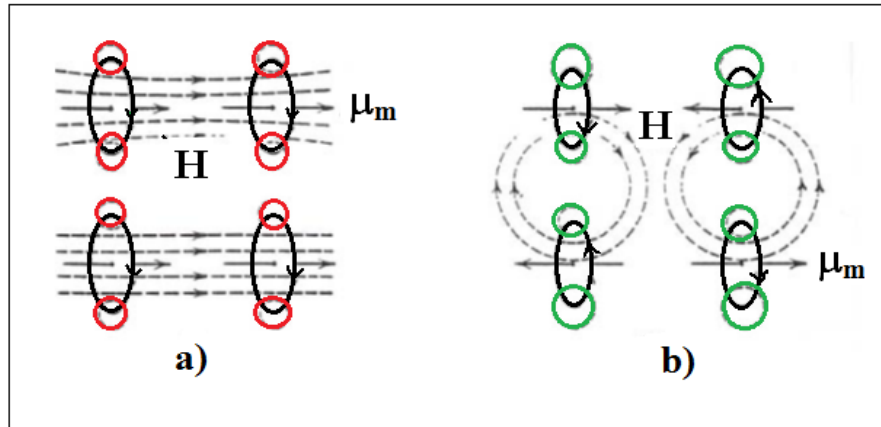
Şekil 2.18. (a) Mıknatıslanma eğrisi, (b) Ferromanyetik bir malzemenin M-H grafiği, (c) Paramanyetik bir malzemenin M-H grafiği, (d) Diamanyetik bir malzemenin M-H grafiği.

Maddeler bağlı manyetik geçirgenliklerine göre 3 gruba ayrılır;

2.7.1.a. Ferromanyetizma

Bağıl manyetik geçirgenlikleri $\mu_r = \mu_m / \mu_0 \gg 1$ olan maddelerdir. Bu maddeler manyetik alan içine konulduklarında kuvvetli olarak mıknatıslanırlar ve manyetik alan şiddetini çok artırırlar. Bu özellikleri nedeniyle ferromanyetik maddeler; mıknatıslar, elektrik motorları, jeneratörler, manyetik teypler için idealdir. Ferromanyetizma, atomları sürekli manyetik momente sahip olan demir, nikel, kobalt ve bu elementlerin çoğu alaşımında görülür. Bu malzemelerde manyetik alan yokken bile bir mıknatıslanma gözükür.

Ferromanyetik malzemelerde birbirine komşu atomların dizilimleri Şekil 2.19(a)'daki gibi olup, yapıları nedeniyle elektronlarının döngü eksenleri hep aynı yönde olduğundan net manyetik moment sıfırdan farklıdır. Bunun yanında manyetik momentleri, Şekil 2.19(b)'deki gibi birbirine ters olan malzemelerde net manyetik moment sıfır olup, bu malzemelere antiferromanyetik malzeme adı verilir.



Şekil 2.19. (a) Ferromanyetik malzeme, (b) Antiferromanyetik malzeme.

Şekil 2.18(b)'de ise ferromanyetik bir malzemenin üzerine dışardan bir manyetik alan uygulandığında gösterdiği tepki verilmiştir. Grafikten görüldüğü gibi dış manyetik alan (H) uygulanmaya başladığında malzeme içerisindeki atomlar daha fazla düzenlenirler ve malzemenin toplam mıknatıslanmasını artırırlar. Dış alan daha arttırıldığında ise

malzemede artık düzenlenecek atom kalmadığından, toplam mıknatıslanma bir doyuma (M_0)'a ulaşır. Ferromanyetik malzemeler genelde doyma mıknatıslanmalarına bakılarak karşılaştırılırlar.

Ferromanyetik maddelerin mıknatıslanması ayrıca zora da bağlıdır. Ferromanyetik maddelerin üzerlerine uygulanan basınca bağlı olarak mıknatıslanmasına **piezzomanyetizma** denir. Piezzomanyetizmanın tersine ise, belirli ferromanyetik malzemelerde dış manyetik alan altında ferromanyetik malzeme şekil değiştirir. Bu olaya **manyetostriksiyon** denir. Manyetostriktif materyallerin şekil değiştirmesine ek olarak, bu malzemelerin bazı mekaniksel özellikleri de dış manyetik alana bağlıdır. Örneğin bu maddelerin dış manyetik alanla, young modülü değişir (Sheykholeslami *et al.* 2016).

Komşu atomlarda manyetik moment oluşturan elektronlar arasında belirli mesafeler vardır. Bu mesafeler sıcaklıkla değişebilir. Mesafenin belli bir değerinde ferromanyetik olan malzeme, bu belli değer altında manyetik olmayan malzeme durumuna geçer. Antiferromanyetik malzemelerde bu mesafe oldukça küçüktür. Antiferromanyetik malzemelerde bu mesafe, manyetik olmayan malzemelerin alaşımıyla büyütülebilir. Böylece antiferromanyetik malzemeden, ferromanyetik alaşım meydana getirilebilir. Ferromanyetik maddeler Curie sıcaklığı üzerinde paramanyetik malzeme durumuna geçerler.

2.7.1.b. Paramanyetizma

Paramanyetik maddeler, bağıl manyetik geçirgenlikleri $\mu_r = \mu_m / \mu_0 > 1$ olan bu tür maddelerdir. Güçlü bir manyetik alana paralel şekilde kendilerini yönlendirirler. Paramanyetik malzemeler kalıcı olarak mıknatıslanmazlar. Valens elektronları çiftlenmemiş maddelerde görülür. Hemen hemen bütün metaller, oksijen, kimi metal tuzları, hava, alüminyum, mangan ve silisyum paramanyetik gruba girer. Paramanyetik malzemelerde her bir atom bir net manyetik momente sahiptir, fakat bu manyetik momentler örgü içerisinde rastgele yönelmişlerdir. Bu rastgele yönelimden dolayı

malzeme üzerinde herhangi bir dış manyetik alanın etkisi yokken bu malzemenin mıknatıslanması sıfırdır. Fakat dışarıdan bir manyetik alan uygulandığında bu rastgele yönelmiş manyetik momentler uygulanan alan doğrultusunda yönelmeye zorlanırlar ve hepsi birlikte uygulanan alanla paralel toplam bir manyetik alan, mıknatıslanma oluşturur.

Bir malzemeye dış manyetik alan uygulanmaya başladığında dış manyetik alan arttıkça, malzemenin toplam mıknatıslanması da orantılı (lineer) olarak artar. Bu, dış alanın daha fazla atomik manyetik momenti düzenlemesinden kaynaklanır. Başlangıçta H 'nin küçük değerleri için $M = \chi H$ ilişkisi geçerlidir. Şekil 2.18(c) paramanyetik bir malzemenin M-H grafiğini göstermektedir. Paramanyetik malzemelerde $\chi = 10^{-6} - 10^{-2}$ arasında değer alır. Paramanyetik davranış Curie Yasası ile verilir. Curie Yasası'na göre T sıcaklık, M manyetizasyon olmak üzere; duygunluk (alınganlık) χ aşağıdaki şekilde ifade edilir:

$$\chi = M/H = C/T \quad (2.17)$$

Burada “C” Curie sabiti olup, N manyetik atom veya molekül sayısı, μ_B Bohr manyetonu, k Boltzman sabiti olmak üzere;

$$C = N \cdot \mu_B^2 / k \quad (2.18)$$

ile verilir. Alınganlık ifadesinden görüldüğü gibi dışarıdan manyetik alan uygulandığında malzeme içerisindeki manyetik momentler düzenlenir ve mıknatıslanma artar. Fakat sıcaklık arttırıldığında ısısal titreşimlerden dolayı mıknatıslanma M ve dolayısıyla alınganlık χ değeri azalır. Çünkü ısısal titreşimler yüzünden atom hareket etmeye başlar ve bu atomun manyetik momentinin de yön değiştirmesine neden olur. Bu da toplam mıknatıslanmanın azalmasına neden olur.

Fakat Curie yasası, manyetik momentlerin birbirleriyle etkileşmediği durumlarda işe yarar. Eğer bu etkileşmelerin olduğunu varsayarsak bu sefer Curie-Weiss yasası devreye girer. Bu yasa ise şu şekilde ifade edilir:

$$\chi = C/(T-Q) \quad (2.19)$$

Burada Q bir sıcaklık sabitidir. Bu sabit; sıfır, artı ya da eksi işaretli bir değer alabilir. $Q=0$ olduğunda, Curie-Weiss yasası Curie yasasına dönüşür. Yani bu durumda malzeme içerisindeki manyetik momentler birbirleriyle etkileşmemektedir. Eğer Q sıfırdan farklıysa bu sefer malzeme içerisinde bulunan manyetik momentler arasındaki etkileşimler göz önüne alınır. Bu durumda malzeme geçiş sıcaklığının (Curie sıcaklığı; T_c) üstünde kalıcı mıknatıslanmasını kaybeder. Isısal enerji, momentlerin gelişigüzel yönelmelerine neden olacak kadar yüksektir; bu yüzden madde paramanyetik olur. Q 'nun artı işaretli olduğu durumlarda malzeme geçiş sıcaklığının T_c altında manyetik momentler paralel olarak dizildikleri için madde ferromanyetik olur. Q 'nun eksi işaretli olduğu durumlarda malzeme geçiş sıcaklığının (Neel sıcaklığı; T_N) altında antiferromanyetik olur. Periyodik çizelgede oda sıcaklığında antiferromanyetik özellik gösteren tek element kromdur.

2.7.1.c. Diamanyetizma

Diamanyetik maddeler, bağıl manyetik geçirgenlikleri $\mu_r < 1$ ve manyetik duyarlılıkları negatif olan maddelerdir. Malzemenin elektronları dış manyetik alanda bir kuvvet hissederler. Yörünge manyetik momentleri dış alanla aynı yönde olan atomlar kendi manyetik momentlerini küçülterek dış alanın etkisini azaltmaya çalışır. Yörünge manyetik momentinin küçülmesi için elektronun açısal hızının küçülmesi gerekir. Yörünge manyetik momenti uygulanan dış alana zıt yönde olan atomlar dış alanın etkisini azaltmak için kendi momentlerini büyütme zorunda kalacaklardır. Bunu, elektronların hızını biraz artırarak sağlarlar.

Sonuç olarak bir dış manyetik alan uygulanınca atomların yarısındaki elektronlar daha yavaş, diğer yarısındaki elektronlar ise daha hızlı dönmeye zorlanmış olur. Elektronların daha hızlı veya daha yavaş dönmeye zorlanması, atomların iç düzenlerinin bozulması, onların rahatsız edilmesi demektir. Bu durumdan kurtulmak ve eski düzenlerine kavuşmak isteyen atomlar, dış alanın şiddetli olduğu bölgeden zayıf olduğu bölgeye

Bir dipol moment z yönünde bir dış manyetik alana yerleştirilirse (Şekil 2.20), bir tork oluşur. Bu torkun değeri;

$$\vec{\tau} = \vec{\mu} \times \vec{B} = \mu B \sin\theta \quad (2.20)$$

Madde atomlarının sahip olduğu elektronlar manyetik alanın yokluğunda değişik yörüngelere sahiptir. Bu yörüngeler manyetik alanın yokluğunda birbirlerinden ayırt edilemezler. Yani, manyetik alanın yokluğunda aynı enerjili gibi göründükleri halde alan içerisinde enerji bakımından çok az da olsa farklılaşan yörüngeler söz konusudur. Sabit manyetik alan değerinde bu tork, en düşük enerji konfigürasyonuna ulaşmak için manyetik momenti manyetik alan yönünde yönlendirmeye çalışır. Bu durum enerjide değişikliğe neden olur. Dışarıdan uygulanan manyetik alan her yörüngenin kendi gerçek kimliği ile görünmesine imkân sağlamaktadır. Uygulanan dış manyetik alanın yozlaşmayı ortadan kaldırabilmesi ancak dış manyetik alan ile madde atomlarının manyetik dipol momentlerinin etkileşmesi ile olur.

Manyetik alan yokken elektronların enerjileri spin yönlerinden dolayı etkilenmemektedir. Zıt spinli elektron sayısı eşittir. Manyetik alan uygulandığı zaman, spinleri alana paralel olan elektronların enerjileri $\mu_m B_0$ kadar azalırken spinleri alana anti paralel olanların ki $\mu_m B_0$ kadar artar. En yüksek enerjiye sahip olan spinleri anti-paralel elektronlar spinlerinin yönlerini değiştirerek daha düşük enerji seviyelerine doğru hareket edeceklerdir. Bunun sonucunda spinleri paralel olan elektron sayısı spinleri anti paralel olan elektron sayısından daha yüksek olacaktır. Bundan sonra artık manyetik alanın değeri sıfır olmayacaktır. Dolayısıyla herbirindeki elektronların geçişi aynı çizgiyi vermeyecektir.

Tekli seviyelerde spin sıfır ve toplam açısal momentum J , yörünge açısal momentumu L 'ye eşittir. Böyle bir atom dış bir manyetik alana konulduğunda, atomun enerjisi değişir çünkü manyetik alanda atom sahip olduğu manyetik momentinden dolayı,

$$\Delta E = -\vec{\mu}_l \cdot \vec{B}_0 = -\mu B \cos \theta = -\mu_z B_0 \quad (2.21)$$

ifadesiyle verilen ek bir enerjiye sahip olur. Bu ifadede dış manyetik alan z doğrultusunda etki etmektedir. Buna göre, uzay kuantumlanması sebebiyle, μ_z eşitlik 2.22’de ki gibi yazılır.

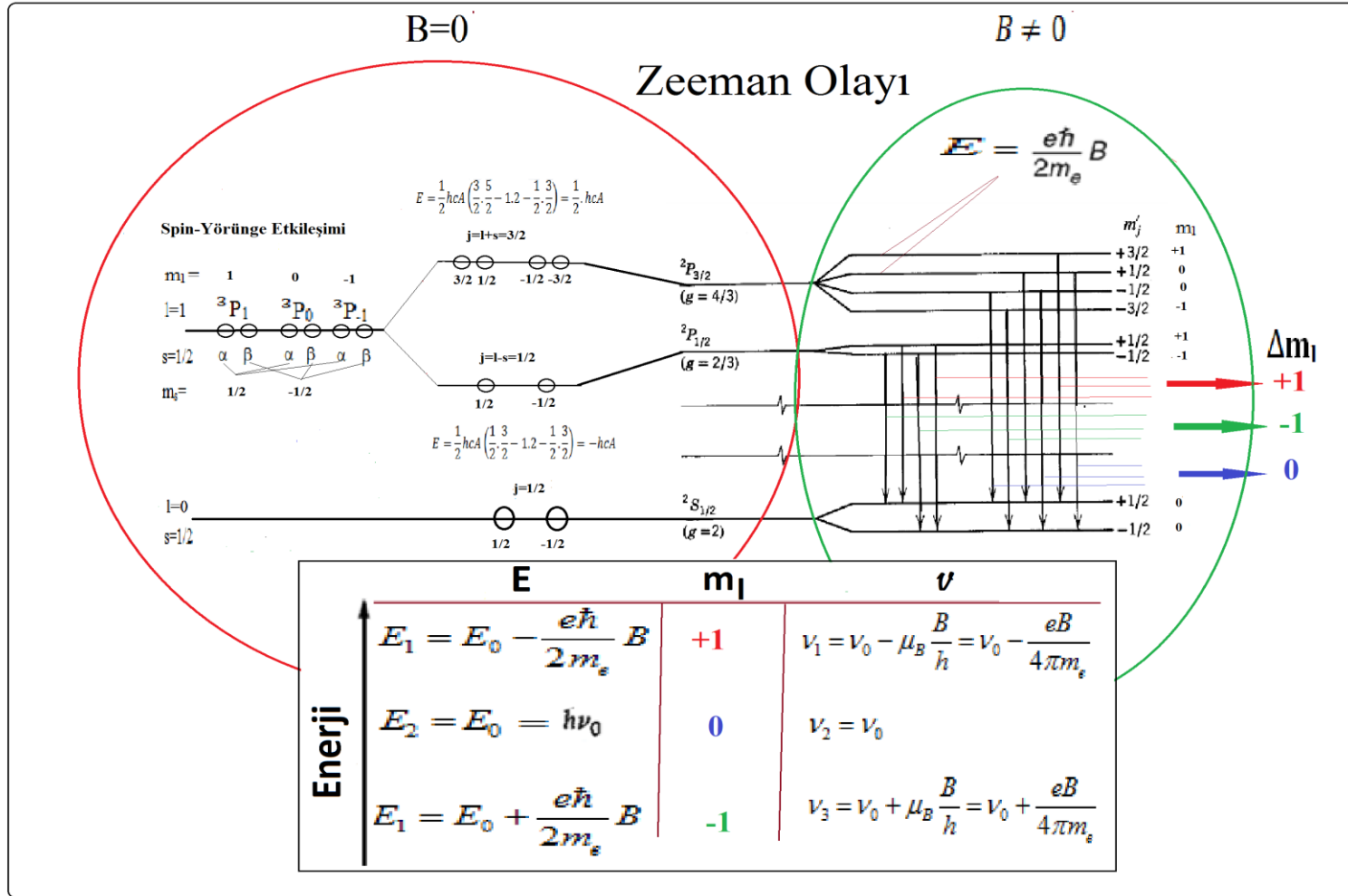
$$\mu_z = -m_l \mu_{spin} = -m_l \mu_B = -m_l \frac{e\hbar}{2m_e} \quad (2.22)$$

Eşitlik 2.22’de ki ifade eşitlik 2.21’de yerine yazılırsa;

$$\Delta E = m_l \left(\frac{e\hbar}{2m_e} \right) B = m_l \mu_B B \quad (2.23)$$

ifadesi elde edilir. Demek ki bir manyetik alanda, belirli bir atomun enerjisi, n ’ye ek olarak m_l ’nin değerlerine de bağlıdır. Baş kuantum sayısı n olan bir durum, atom bir manyetik alan içerisindeyken birkaç alt duruma ayrılır. Bunların enerjileri, durumun alanın yokluğundaki enerjisinden hafifçe fazla veya hafifçe azdır. Bu olay, atomlar bir manyetik alan içinde ışıma yaptıklarında, tayf çizgilerinin farklı çizgilere yarılmasına yol açar. Bu çizgilerin arasındaki uzaklık, alanın büyüklüğüne bağlıdır.

m_l , $+l$ ’den 0 ve $-l$ ’ye kadar $2l+1$ tane farklı değer alabildiğinden, yörünge kuantum sayısı l olarak verilen bir durum, atom bir manyetik alan içine konulduğunda, enerjileri birbirinden $\mu_B B$ kadar farklı olan $2l+1$ alt duruma yarılır. Fakat m_l ’deki değişiklikler $\Delta m_l = 0, \pm 1$ ile kısıtlanmış olduğundan, l ’leri farklı olan iki durum arasındaki geçişten doğan tayf çizgisinin sadece üç bileşene yarılmasını bekleriz. Normal Zeeman olayı $l=1$ seviyesinden $l=0$ enerji seviyesine geçişler için, ν_0 frekanslı bir tayf çizgisinin enerjileri ve frekansları Şekil 2.21’de görülmektedir.



Şekil 2.21. Normal Zeeman olayında $l=1$ seviyesinden $l=0$ seviyesine manyetik alanın varlığındaki geçişlerde seviyelerin yarılmalarını gösteren şematik diagram.

2.8.2. Anormal Zeeman olayı

Anormal Zeeman olayı, ilk veya son seviyenin ya da her iki durumunda spini sıfırdan farklı olduğu durumlarda meydana gelir. Anormal Zeeman olayında, spin ve yörünge manyetizmasının s veya l (S veya L)’den sadece birisi ile ifade edilemeyip her ikisi birden kullanıldığında açıklanabilen durumdur. Spin ve yörünge manyetizmasının nispi katkıları farklı olduğundan farklı g faktörlerine sahiptirler. g faktörleri J toplam açısal momentumuyla belirlenir (Eşitlik 2.24). Böylece taban ve uyarılmış hallerin terimlerindeki yarıma normal Zeeman etkisinden farklıdır.

$$\vec{J} = \vec{L} + \vec{S} \quad (2.24)$$

LS çiftleniminde elektronun toplam dipol momenti,

$$\vec{\mu}_J = \vec{\mu}_l + \vec{\mu}_s \quad (2.25)$$

ile verilir. Bu moment bir dış alan B_0 ile etkileştiğinde enerji yarılmaları,

$$\Delta E_J = -\vec{\mu}_J \cdot \vec{B}_0 \quad (2.26)$$

ile belirlenir. Eşitlik (2.25)’de verilen ifade (2.26) eşitliğinde yerine konulup manyetik alanla etkileşmeler gözönüne alınarak,

$$\Delta E_J = \frac{\mu_B B_0}{h} (g_l L_z + g_s S_z) \quad (2.27)$$

enerji değişim ifadesi elde edilir. Burada ki L_z ve S_z değerleri eşitlik 2.28’deki gibidir.

$$L_z = \frac{J^2 + L^2 - S^2}{2J^2} J_z \quad \text{ve} \quad S_z = \frac{J^2 + S^2 - L^2}{2J^2} J_z \quad (2.28)$$

Manyetik alan uygulanmadan önceki enerji seviyelerinin pozisyonuna bağlı olarak enerji kaymalarının enerji değişim ifadesi,

$$\Delta E_J = g_J \mu_B m_J B_0 \quad (2.29)$$

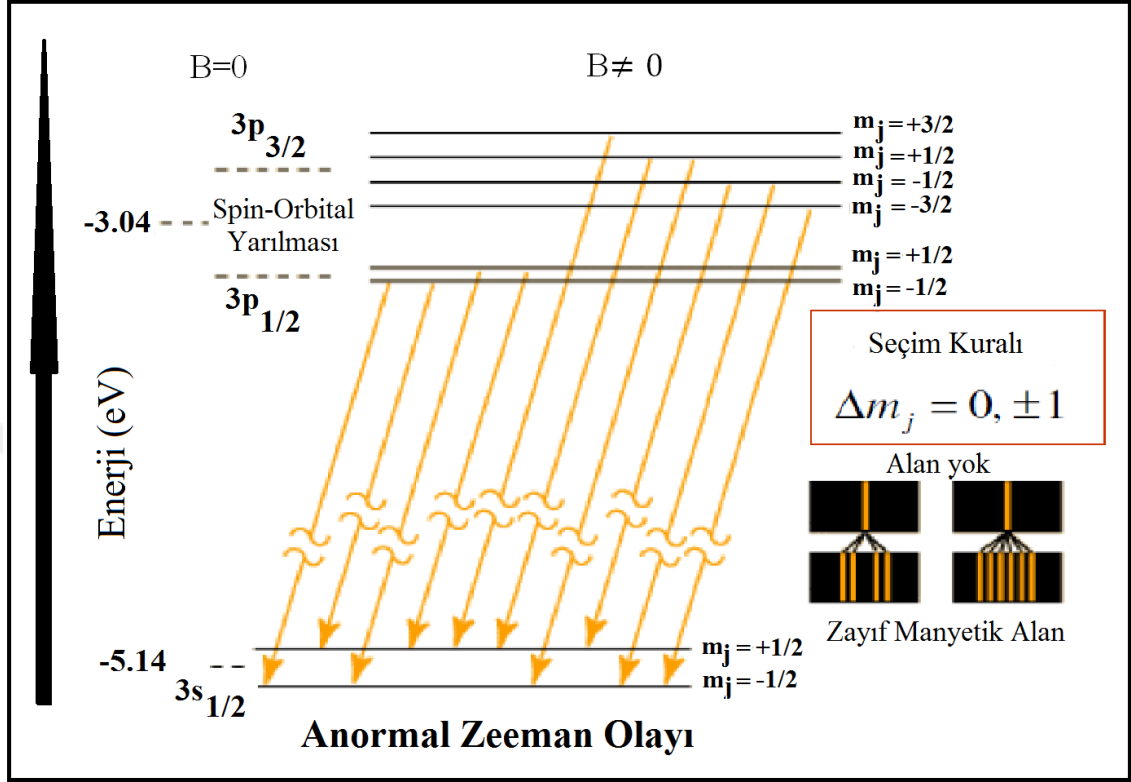
şeklinde ifade edilir. Burada g_J , Landé g faktörü olarak adlandırılır ve (2.30) eşitliğindeki gibi ifade edilir.

$$g_J = g_l \frac{J(J+1) + l(l+1) - s(s+1)}{2J(J+1)} + g_s \frac{J(J+1) + s(s+1) - l(l+1)}{2J(J+1)} \quad (2.30)$$

Her bir enerji seviyesi m_j 'nin alabileceği değerlere bağlı olarak $2j+1$ seviyeye ayrılır. İç alanlarla kıyaslandığında daha zayıf manyetik alanlar, spin-yörünge etkileşmesini akla getirir ki seviyelerdeki yarılmalara ince yapı yarılmalarıyla kıyaslandığında daha küçüktür. Tekli seviyelerin neden olduğu normal etkinin aksine, bu seviyelerin Zeeman yarılmaları j , l ve s 'ye bağlıdır ve genellikle üst ve alt seviyelerin farklı miktarlarda yarılmalarından dolayı üç farklı geçiş enerjisi söz konusudur. Şekil 2.22 sodyumun $3P_{1/2}$, $3P_{3/2}$ ve $3S_{1/2}$ ikili seviyelerindeki yarılmalarını göstermektedir.

Eğer dış manyetik alan yeteri kadar büyükse, Zeeman yarılmaları ince yapı yarılmalarından daha büyük olur. Bu sebeple, eğer B yeteri kadar büyükse ince yapı yarılmalarını ihmal edebiliriz ve Zeeman yarılmasını, aşağıdaki eşitlikten bulabiliriz.

$$\Delta E = (m_l + 2m_s) \left(\frac{e\hbar B_0}{2m_e} \right) = (m_l + 2m_s) \mu_B B_0 \quad (2.31)$$



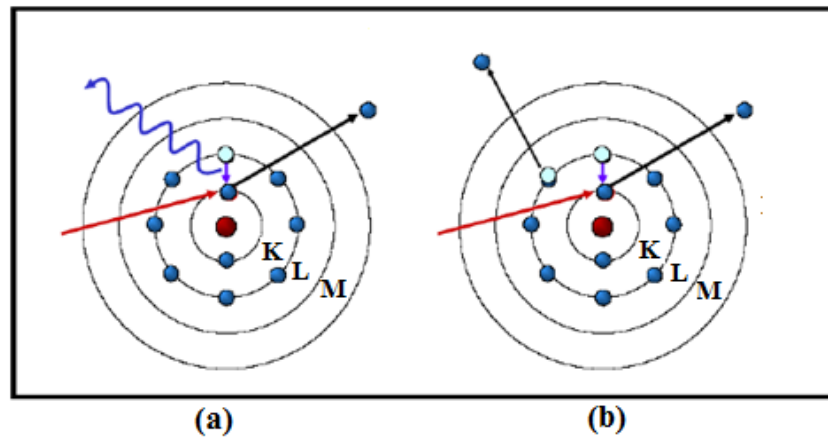
Şekil 2.22. Sodyumun $3P_{1/2}$, $3P_{3/2}$ ve $3S_{1/2}$ ikili seviyelerindeki yarılmaları.

$3P_{1/2} \rightarrow 3S_{1/2}$ geçişi için $\Delta m_j = \pm 1$ veya 0 seçim kuralının getirdiği değerler neticesinde dört çizgi ve $3P_{3/2} \rightarrow 3S_{1/2}$ geçişinde de altı çizgi verir.

3. MATERYAL ve YÖNTEM

3.1. X-Işını Floresans Spektrometresi

Madde; ısı, elektromanyetik radyasyon, yüksek voltajda elektrik boşalımı vb. ile etkileşince o maddeye ait emisyon spektrumu gözlenmektedir. Bu spektrumlardaki karakteristik çizgiler maddenin ne olduğu veya nelerden oluştuğu hakkında bilgi vermektedir. X-ışınları floresans (XRF) spektrometresinde, belirli bir kaynaktan çıkan radyasyon analizi yapılacak numune üzerine gönderilir. Yeterli enerjiye sahip fotonlar numunenin atomları ile etkileşerek, atomun iç kabuklarından bir elektronu yerinden çıkararak atomu daha yüksek enerjili bir duruma getirirler. Üst enerji seviyelerinden bir elektronun boşluğu doldurması ile enerji açığa çıkar ve atom temel haline döner. Açığa çıkan enerji karakteristik X-ışınıdır (Şekil 3.1(a)). K kabuğundaki bir boşluk L elektronu ile dolduruluyorsa K_{α} emisyonu, M elektronu ile dolduruluyorsa K_{β} emisyonu vb. gözlenir. Her zaman açığa çıkan enerji floresans ışınımı şeklinde olmayıp bazen bu enerji dış kabukta ki bir elektronu koparabilir (Auger elektronu) (Şekil 3.1(b)). Auger elektronları nedeniyle floresans X-ışını verimi düşer.



Şekil 3.1. (a) Karakteristik X-ışını emisyonu, (b) Auger elektron emisyonu.

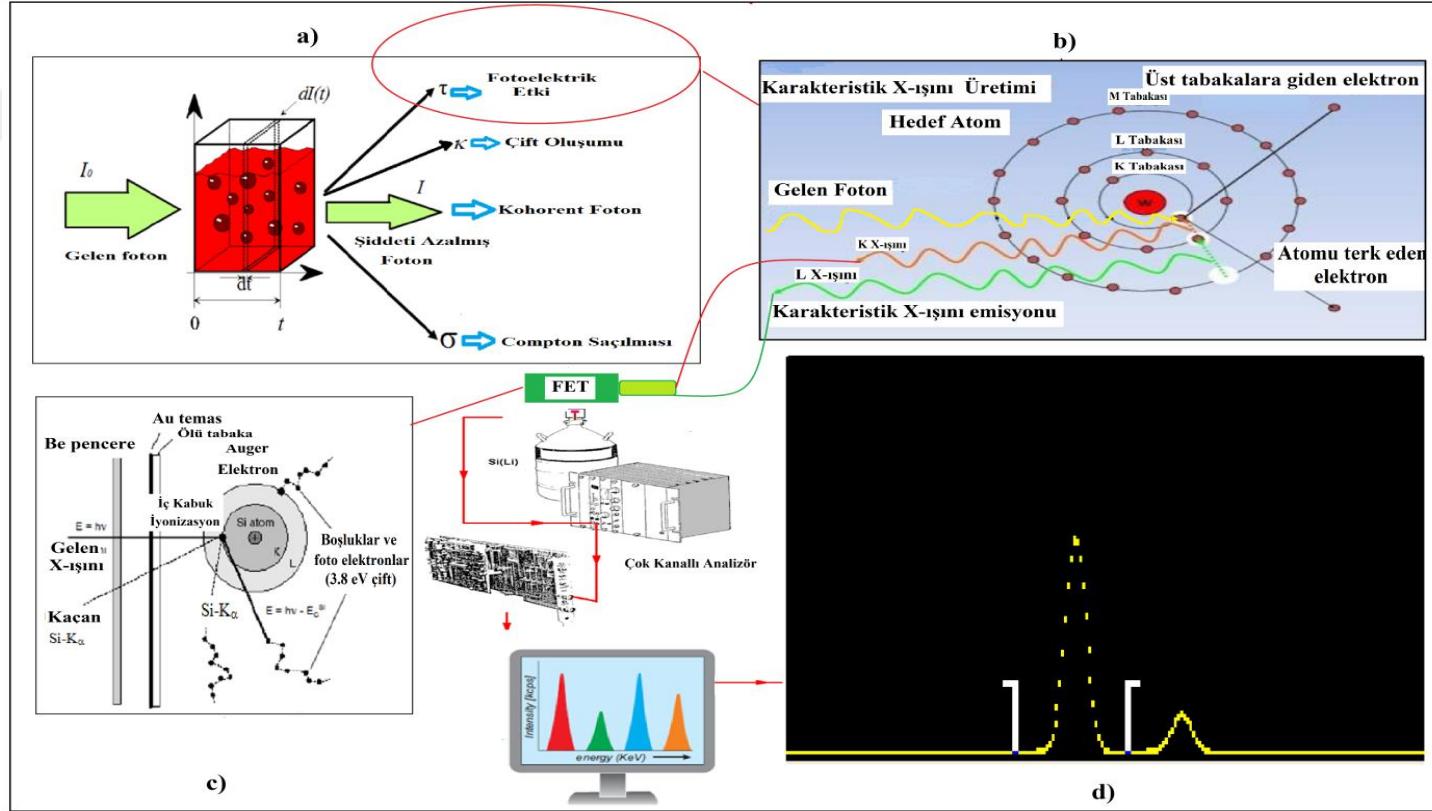
Bu spektrometrelerle elde edilen spektrumun farklı bölgelerinde yapılan spektroskopik çalışmalar bize atom veya molekülün farklı özellikleri, morötesi bölgesi; moleküler bağ

yapıları ve şekilleri, görünür bölge; elektronik geçişler ve maddelerin elektronik yapılarının durumunu, kızıl ötesi ve uzak kızıl ötesi (Far-IR) bölgeleri, moleküler bağların titreşim durumları ve moleküllerin dönme enerjileri hakkında bilgi verirler. XRF spektrometresi, enerji ayırmalı (EDXRF) ve dalgaboyu ayırmalı (WDXRF) spektrometre olmak üzere iki ana gruba ayrılır.

3.1.1. Enerji ayırmalı X-Işını floresans spektrometresi

Bu spektrometrelerde, X-ışını kaynağı veya radyoaktif kaynaktan yayımlanan ışınlar (primer radyasyon) aracılığıyla numuneler uyarılır (Şekil 3.2(a)). Numunelerden yayımlanan karakteristik X-ışınları (ikincil ışınlar) (Şekil 3.2(b)), çoğunlukla sıvı azot veya peltier soğutmalı Si(Li) katıhal dedektörüne (Şekil 3.2(c)) gelir ve enerji ayırıcı çeşitli elektronik devreler aracılığıyla çok kanallı analizör ile (MCA) enerjilerine göre kanallara ayrılarak bir bilgisayar ekranında (Şekil 3.2(d))’deki gibi görüntülenir.

Bu çalışmada kullanılan enerji ayırmalı X-ışını spektrometresinin esas bileşenleri, X-ışını uyarıcı kaynak, Si(Li) katıhal sayacı, önyükseltici (preamplifier), yükseltici (amplifier), analog sayısal dönüştürücü (ADC), yüksek voltaj kaynağı (high voltage supplier), çok kanallı analizör (MCA), sistemin tüm birimlerini yöneten spektrumları alan ve değerlendirmede kullanılan Genie-2000 programının yüklü olduğu bir bilgisayar ve bilgisayar ile sistemin diğer birimleri arasında interface görevi yapan bir dandığıdan (software key) oluşmaktadır.



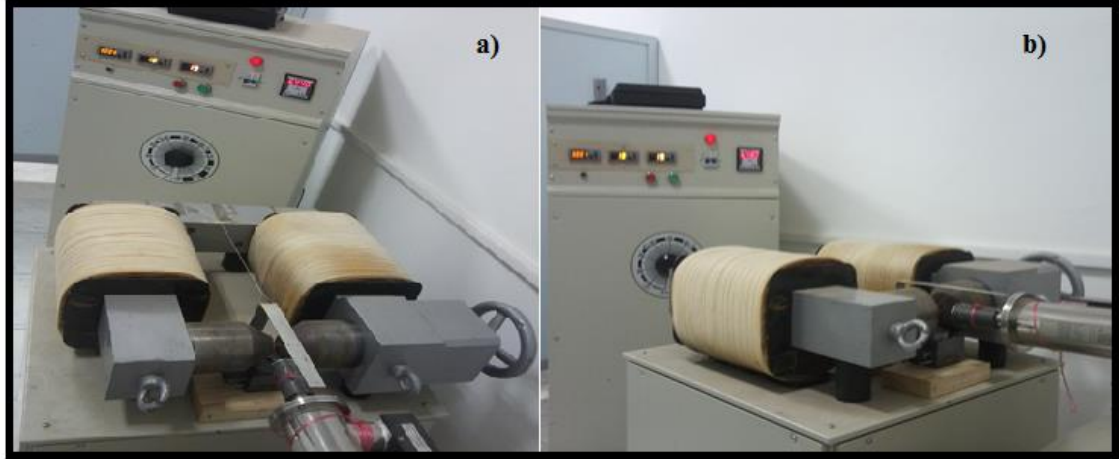
Şekil 3.2. Enerji ayırmalı X-ışını spektrometresi çalışma prensibi (a) Numune ve primer radyasyon etkileşimi, (b) Karakteristik X-ışınları oluşumu, (c) İkincil radyasyonun detektöre gelmesi, (d) İkincil radyasyonun MCA aracılığıyla enerjilerine ayrılarak görüntülenmesi.

3.2. Numunelerin Hazırlanması ve Deney Geometrisi

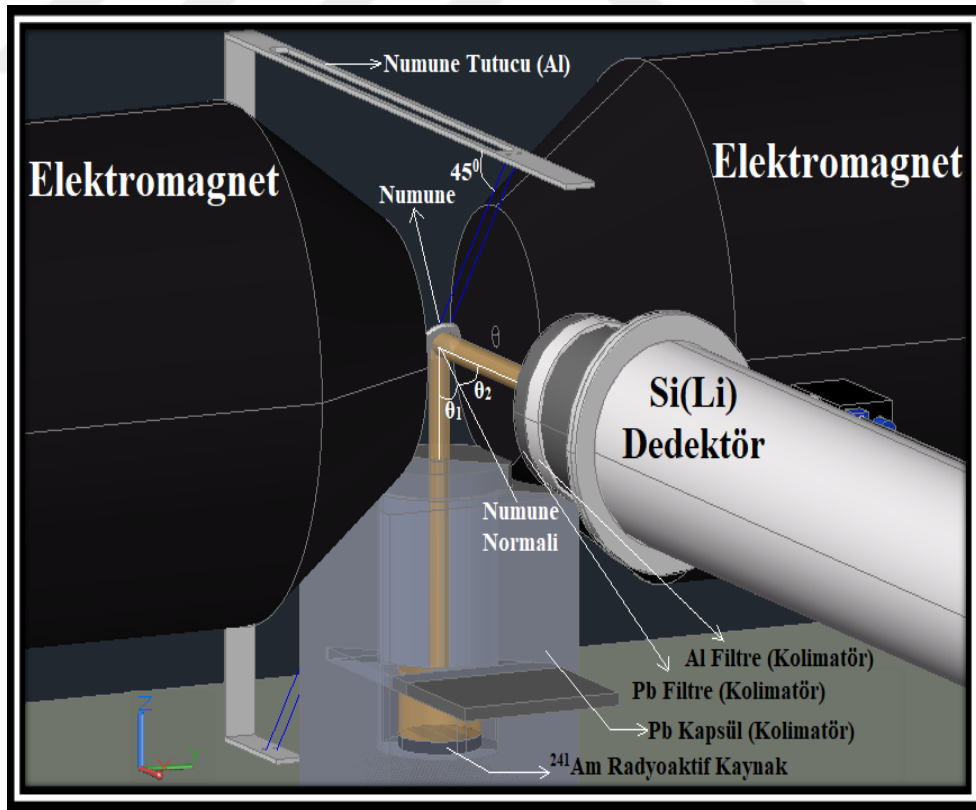
Bu tez çalışmasında mikro alaşımların X-ışını şiddet oranları ve valens elektron yapıları üzerine manyetik alan etkisini belirleyebilmek için deney geometrisi kurulmuştur. Bu deney geometrisinde, bir Si(Li) yarıiletken katıhal dedektörü, K X-ışınlarının uyarılabilmesi için şiddeti 7,4 GBq (200 mCi) olan ^{241}Am radyoizotop kaynak kullanılmıştır. ^{241}Am radyoizotop kaynaktan yayımlanan 59,54 keV γ -ışınlarının numune üzerine mümkün olduğunca paralel bir demet halinde gelmesi için, Pb kapsül (kolimatör) kullanılmıştır. Numuneden yayımlanan karakteristik X-ışınlarının küçük bir katı içerisinde dedektörü görmesini sağlamak, ^{241}Am radyoizotop kaynaktan yayımlanan γ -ışınlarının dedektörü doğrudan görmesini engellemek, çevreden gelen saçılma radyasyonunu engellemek ve numunelerden uyarma sonucunda yayımlanan karakteristik X-ışınlarının çevredeki başka atomlarla etkileşmesini engellemek için dedektörün Be penceresi önüne sırasıyla (dıştan içe doğru) Pb ve Al dedektör kolimatörü kullanılmıştır. Ayrıca, deney geometrisinde de Al numune tutucu kullanılmış ve radyoaktif kaynaktan gelen 59,54 keV'lik gama ışınlarının numuneden etkilenmeden geçen (transmission) fotonlarının Al numune tutucudan saçılmasını minimize etmek için bu tutucunun üst kısmı fotonların saçılmadan geçebilmesine uygun olacak şekilde delinmiştir.

Deney geometrisinde dedektör stabilitesi sağlandıktan sonra, radyoaktif kaynak-numunenin merkezi arası mesafe 7,74 cm, dedektörün Be penceresi numunenin merkezi arası mesafe 3,7 cm olarak ayarlanmıştır. Ayrıca, maksimum sayımı elde etmek ve saçılan radyasyon şiddetini azaltmak için Al numune tutucunun üzerine bağlı olan misina telinin (numune bu telin üzerine bağlanmıştır) yatay düzlem ile yaptığı açı (numune-radyoaktif kaynak düzlemi arası açı (θ_1) ve numune-dedektör düzlemi arası açı (θ_2)) 45° , numunenin elektromıknatıslar arasında stabilitesini ve manyetik alanın düzgün olmasını sağlamak için de elektromıknatısın magnetleri arası mesafe 1,44 cm olacak şekilde ayarlanmıştır. Bütün bu değerler deney süresince sabit tutulmuştur.

Deney geometrisinin üstten ve yandan görünüşünün resimleri Şekil 3.3'te ve detaylı görünüm için AutoCAD programı kullanılarak çizilmiş hali Şekil 3.4'te verilmiştir.



Şekil 3.3. Deney geometrisinin (a) üstten ve (b) yandan çekilmiş resimleri.



Şekil 3.4. Deney geometrisinin AutoCAD programı ile çizilmiş detaylı görüntüsü (Alım 2017).

Şekil 3.4'te verilen deney geometrisinde numuneler, elektromıknatısın kutuplarının arasında orta noktada bulunan bir numune tutturucusuna yerleştirilmiştir. Önce manyetik alanın uygulanmadığı durumda, sonrasında ise 4000 ve 8000 Gauss'luk alan şiddetlerinde ölçümler alınmıştır. Uygulanan manyetik alanın değeri, Bell Gauss/Teslametre ile ölçülmüştür. Çalışma sırasında elektromıknatısın ısınmasından dolayı manyetik alanda meydana gelen dalgalanmayı minimuma indirmek için, ölçüm boyunca elektromıknatısın kendi kontrol ünitesi olan ampermetre değeri hep aynı tutulmuştur. Manyetik alandaki dalgalanma 55 Gauss olarak ölçülmüştür. Elektromıknatısın kutuplarından saçılmanın ve kutuplardan yayılan karakteristik X-ışınlarının ölçüme getireceği etkiyi belirlemek için boş sayımlar alınmış ve bu sayımlar numuneden gelen karakteristik X-ışını spektrum sayımlarından çıkarılarak (strip işlemi) net sayımlar elde edilmiştir.

3.3. Mikroalaşımların Üretimi

Bu tez çalışmasında, mikroalaşımların (üretiminde kullanılacak olan Cr, Cu, Mo ve Ag saf mikro metalleri ve verim eğrisini belirlemek için deney geometrisinde ölçümleri alınan 3d geçiş metalleri (Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu ve Zn) ve 4d geçiş metalleri (Y, Nb, Mo, Ru, Rh, Pd, Ag ve Cd) Ege Nanotek Kimya Sanayi Limited Şirketi'nden temin edilmiştir.

Temin edilen saf mikro toz metaller, kuramsal temeller bölümünde detaylı bir şekilde anlatıldığı gibi TM ve sinterleme tekniği işlemlerine göre aşağıda verilen aşama sırası takip edilerek CrCu, CrAg, MoCu ve MoAg alaşımların çeşitli kompozisyonlarda üretimi gerçekleştirilmiştir.

➤ **1. aşama:** Bu aşamada sinterleme öncesi numunelerin alaşım oluşturabilme durumlarını belirlemek için Cr, Cu, Mo ve Ag saf mikro metallerin teknik özellikleri araştırılmış ve Hume-Rothery kuralları çerçevesinde değerlendirilmiştir. Cr, Cu, Mo ve Ag saf mikro metallerinin araştırma neticesinde belirlenen temel karakteristik özellikleri ve teknik özellikleri Çizelge 3.1(a)-(b)'de verilmiştir.

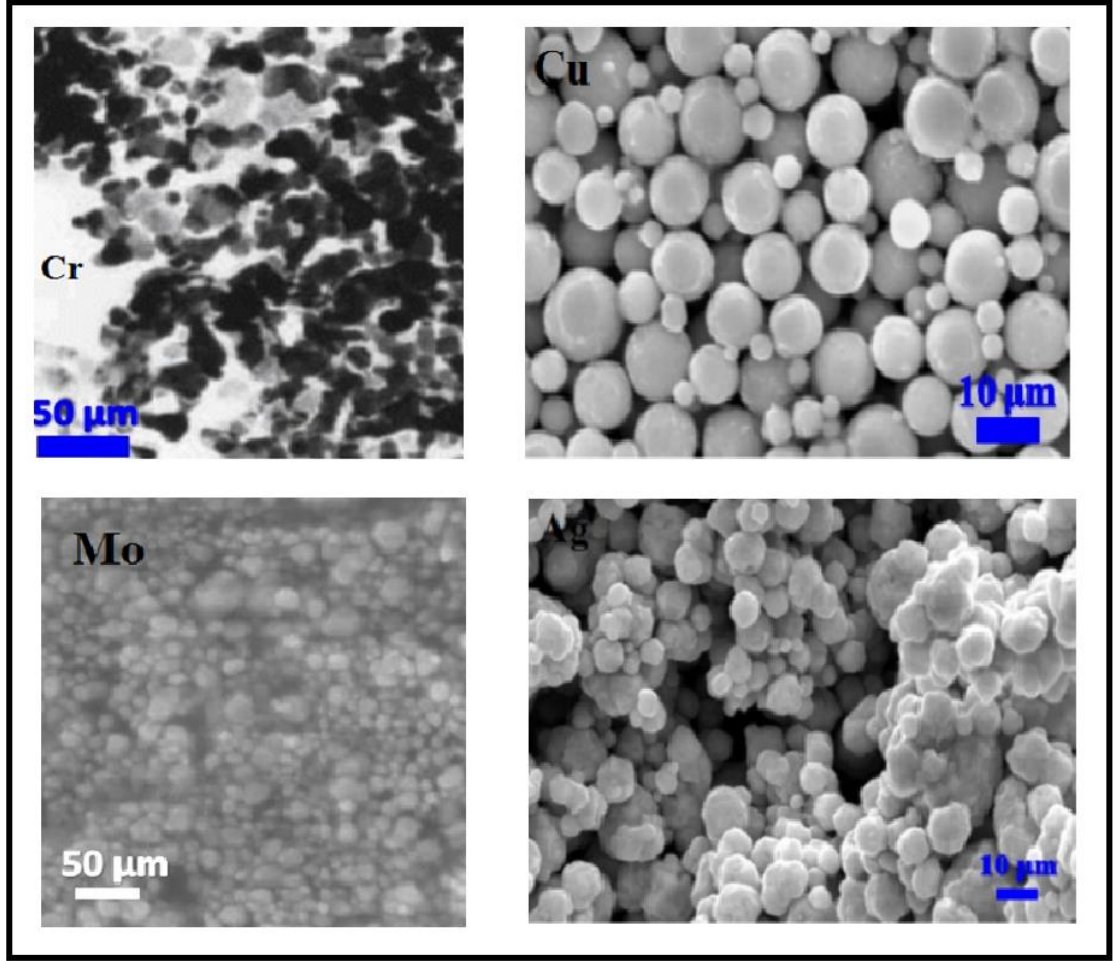
Çizelge 3.1.a. Mikro alaşımların temel yapısında etkili olan Cr ve Cu 3d geçiş mikro metallerinin bazı önemli temel karakteristik özellikleri ve teknik özellikleri

Karakteristik Özellik	Cr	Cu
Atom Numarası (Z)	24	29
Atom Ağırlığı (amu)	51,996	58,69
Elektronegatifliği	1,66	1,90
Yoğunluk (20°C’de (g cm ⁻³))	7,19	8,94
Elektron Yapısı	[Ar] 3d ⁵ 4s ¹	[Ar] 3d ¹⁰ 4s ¹
Valens değerleri	2, 3, 6	1, 2
Kaynama Noktası (°C)	2671	2957
Erime Noktası (°C)	1907	1084,77
Elektriksel öz direnci (20°C’de (μOhmcm))	12,9	1,673
Teknik Özellik	Cr	Cu
Ortalama Parçacık Boyutu (μm)	10	10
Saflık (%)	99,9	99,9
Morfolojisi	Küresel	Küresel
Atomik çap (Å)	1,66	1,45
İyonik çap (Å)	1,40	1,35
Kovalent çap (Å)	1,27	1,38
Van der Waals çap (Å)	----	1,40
Kristal çap (Å)	0,76	0,71

Çizelge 3.1.b. Mikro alaşımların temel yapısında etkili olan Mo ve Ag 4d geçiş mikro metallerinin bazı önemli temel karakteristik özellikleri ve teknik özellikleri.

Karakteristik Özellik	Mo	Ag
Atom Numarası (Z)	42	47
Atom Ağırlığı (amu)	95,95	107,87
Elektronegatifliği	2,16	1,93
Yoğunluk (20°C’de (g cm ⁻³))	10,28	10,5
Elektron Yapısı	[Ar] 4d ⁵ 5s ¹	[Ar] 4d ¹⁰ 5s ¹
Valens değerleri	6	1
Kaynama Noktası (°C)	4639	2162
Erime Noktası (°C)	2623	961,78
Elektriksel öz direnci (20°C’de (μOhmcm))	5,34	1,59
Teknik Özellik	Mo	Ag
Ortalama Parçacık Boyutu (μm)	10	10
Saflık (%)	99,99	99,9
Morfolojisi	Küresel	Küresel
Atomik çap (Å)	1,90	1,65
İyonik çap (Å)	1,45	1,60
Kovalent çap (Å)	1,45	1,53
Van der Waals çap (Å)	----	1,72
Kristal çap (Å)	0,79	1,29

Teknik özellikleri verilen 10 μm partikül boyutuna sahip Cr, Cu, Mo ve Ag geçiş metal tozlarının alaşımlamadan önceki toz hallerinin SEM görüntüleri Şekil 3.5’te verilmiştir.

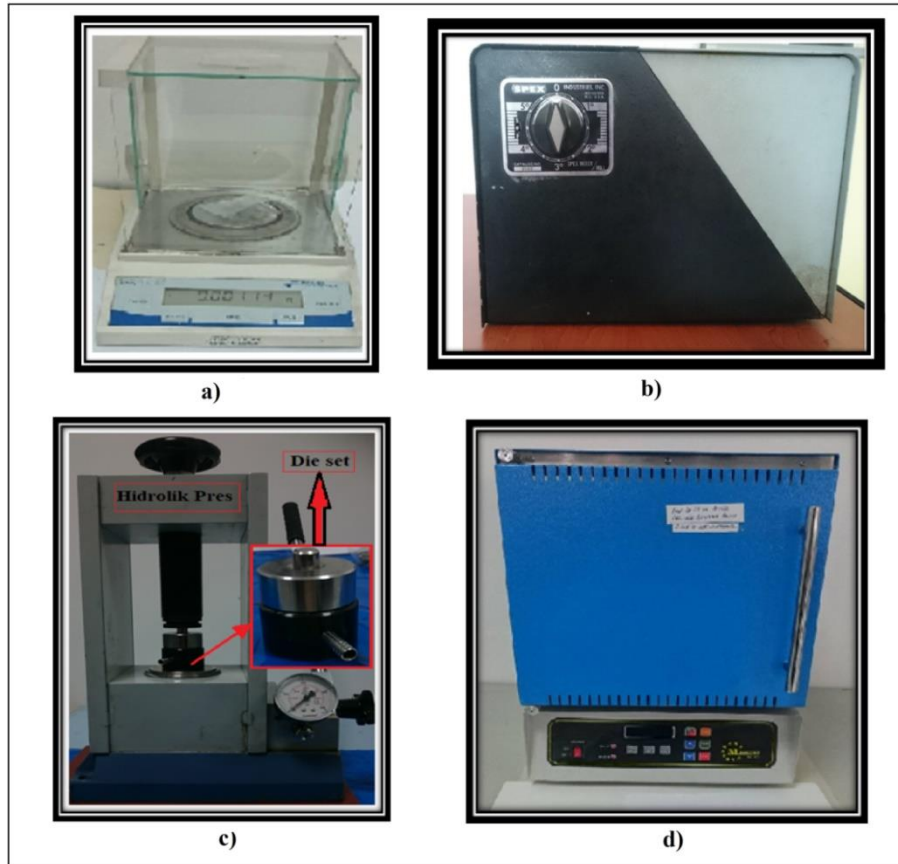


Şekil 3.5. Cr, Cu, Mo ve Ag mikro metallerinin alaşımlamadan önceki toz hallerinin görüntüleri.

Çizelge 3.1.a. ve Çizelge 3.1.b.’de verilen karakteristik ve teknik özellikler birlikte değerlendirildiğinde Cr, Cu, Mo ve Ag mikro metallerinin kuramsal temeller kısmında detaylı bir şekilde verilen Hume-Rothery kurallarının tamamına uyduğu ve oluşacak alaşımın elektronegatiflik farkına göre kovalent karakterli olacağı teorik olarak saptanmıştır. Bu yüzden saf Cr, Cu, Mo ve Ag mikro metalleri ve CrCu, CrAg, MoCu ve MoAg alaşım bileşimleri oluşturarak farklı kompozisyonlarda alaşımların üretilebileceği teorik olarak belirlenmiştir.

➤ **2. aşama:** Bu aşamada Cr, Cu, Mo ve Ag elementlerinin kombinasyonlarından

oluşan A_xB_{1-x} (x element bileşim konsantrasyonu olmak üzere, $x=0,30$; $0,40$; $0,50$; $0,60$ ve $0,70$) alaşımlarını oluşturmak için, mikro metallerin kütleleri bulk (katı) hale geldiğinde kırılmayacak şekilde uygun toz kütleleri hesaplanmış ve elde edilen alaşım element kütleleri çok hassas bir terazi (hassasiyeti 10^{-5} gr) (Şekil 3.6(a)) ile tartılarak, homojen bir karışım yapılması için 50000 devir/dk oval titreşimler yapan bir mikserle 15 dakika süreyle karıştırılmış (Şekil 3.6(b)), karışım işleminden sonra hem saf mikro metaller hemde alaşım bileşimleri 13 mm çapında bir die set kullanılarak ve 1400 MPa değerine kadar basınç uygulayabilen bir press makinası ile 937,467 MPa basınç değerinde soğuk şekillendirme yapılmıştır (Şekil 3.6(c)). Bu aşamadan sonra bütün numuneler sinterlemeye hazır olacak şekilde katı hale gelmiş 13 mm çapında dairesel numuneler olarak elde edilmiştir. Soğuk şekillendirme aşamaları Şekil 2.5'te gösterilmiştir.



Şekil 3.6. (a) Deney esnasında numunelerin kütlelerinin tartılması için kullanılan hassas terazi, (b) Mikser makinası, (c) Numuneleri soğuk presleme yapmak için kullanılan die set ve hidrolik pres, (d) Sinterlemede kullanılan Mikrotek marka MFX1010 model fırının resmi.

➤ **3. aşama:** 937,467 MPa sıkıştırma basıncı değerinde soğuk şekillendirme işlemi tamamlanan Cr, Cu, Mo ve Ag saf mikro metalleri ve bunların alaşımları (A_xB_{1-x}) 1000°C tavlama sıcaklıklarında sırasıyla sinterlenmiştir. Bütün aşamalarda sinterleme işlemi; zaman ayarlı sensör, sıcaklığı sabitleyen termostat, dakikadaki sıcaklık artış hızı ayarlanabilen bir rezistansı ve termokupl aygıtlarını yapısında barındıran maksimum 1200°C'ye kadar sıcaklık uygulanabilen 170x170x220 mm iç hacimli Mikrotek marka MFX1010 model F2-10151 serinolu bir fırın (Şekil 3.6(d)) kullanılarak yapılmıştır. Soğuk preslemesi tamamlanan numuneler 25°C/dk sıcaklık artış hızı ile sıcaklığı artıp, belirlenen 1000°C sinterleme sıcaklığında 30 dk süre sabit sıcaklıkta sinterlenmiştir. Daha sonra atmosfer basıncında oda sıcaklığında soğutulmuştur. Bu işlemler her bir alaşım bileşimi ve saf metaller için ayrı ayrı tekrarlanmıştır.

Sonuç olarak, hata payını minimize edecek alet ve donanımlı ekipmanlar kullanılarak bu üç farklı aşama tamamlanmış ve böylece farklı kompozisyonlarda, 1000°C tavlama sıcaklığında mikro alaşımlar üretilmiştir. Üretilen numunelerin kütle ve çap değerleri ve renkleri uygulanan dış manyetik alanın etkisini belirlemede kullanılan numuneler için Çizelge 3.2'de verilmiştir.

Çizelgede görüldüğü gibi tavlama sıcaklığı ve basıncın etkisine bağlı olarak numunelerin preslenmeden sonraki çap değerleri ile tavlamadan sonraki çap değerleri, arasında çok belirgin farklılıklar oluşmuştur. Ayrıca basınç ve sıcaklığın etkisiyle alaşımı oluşturan saf numunelerin renklerinden farklı renklerde alaşımlar elde edilmiştir.

Çizelge 3.2. Dış manyetik alanın etkisini belirlemek için kullanılan Cr, Cu, Mo ve Ag saf mikro metalleri ile bu metallerin farklı konsantrasyonundaki A_xB_{1-x} alaşımlarının üç farklı manyetik alan değeri için kütle, çapları ve renkleri.

<i>P=937,467 MPa - T=1000°C</i>			
Numuneler	M (g)	R (mm)	Renk
Cu	1,00011	14,1	
Cr _{0,30} Cu _{0,70}	0,65984	13,4	
Cr _{0,40} Cu _{0,60}	0,66643	13,3	
Cr _{0,50} Cu _{0,50}	0,68263	13,3	
Cr _{0,60} Cu _{0,40}	0,63456	13,1	
Cr _{0,70} Cu _{0,30}	0,69038	13,1	
Cr	0,76444	13	

<i>P=937,467 MPa - T=1000°C</i>			
Numuneler	M (g)	R (mm)	Renk
Ag	0,27686	11,9	
Cr _{0,30} Ag _{0,70}	0,43726	12	
Cr _{0,40} Ag _{0,60}	0,44292	12,2	
Cr _{0,50} Ag _{0,50}	0,41100	12,3	
Cr _{0,60} Ag _{0,40}	0,45139	12,6	
Cr _{0,70} Ag _{0,30}	0,45605	12,9	
Cr	0,76444	13	

Çizelge 3.2. (devam)

Numuneler	$P=937,467 \text{ MPa} - T=1000^\circ\text{C}$		
	M (g)	R (mm)	Renk
Cu	1,00011	14,1	
Mo _{0,30} Cu _{0,70}	0,46529	12,9	
Mo _{0,40} Cu _{0,60}	0,43630	12,9	
Mo _{0,50} Cu _{0,50}	0,42072	12,9	
Mo _{0,60} Cu _{0,40}	0,42483	12,9	
Mo _{0,70} Cu _{0,30}	0,37885	12,9	
Mo	1,05966	13	

Numuneler	$P=937,467 \text{ MPa} - T=1000^\circ\text{C}$		
	M (g)	R (mm)	Renk
Ag	0,27686	11,9	
Mo _{0,30} Ag _{0,70}	0,63212	12,9	
Mo _{0,40} Ag _{0,60}	0,65568	13	
Mo _{0,50} Ag _{0,50}	0,67559	13,3	
Mo _{0,60} Ag _{0,40}	0,67371	13,2	
Mo _{0,70} Ag _{0,30}	0,62794	13,1	
Mo	1,05966	13	

3.4. K Tabakası X-Işını Şiddet Oranlarının Belirlenmesi

K tabakası soğurma kıyısından büyük enerjilere sahip fotonlarla uyarılan elementlerin K tabakasının fotoiyonizasyonu ile oluşan boşlukların doldurulması sonucu yayımlanan karakteristik K X-ışınlarının σ_{K_i} ($i = \alpha, \beta$) floresans tesir kesitleri, K tabakasına ait atomik parametreler kullanılarak teorik olarak;

$$\sigma_{K_i} = \sigma_{K_i}(E) \omega_K F_{K_i} \quad (i = \alpha, \beta) \quad (3.1)$$

ifadesinden belirlenebilir. Burada $\sigma_{K_i}(E)$; elementin K tabakası için E uyarma enerjisindeki fotoiyonizasyon tesir kesiti (Scofield 1973) ve ω_K ; K tabakası floresans verimidir (Hubbell 1994). F_{K_i} ; K_i X-ışınları için kısmi emisyon hızı (yayınlanma oranı) olup, K_α ve K_β X-ışınları için;

$$F_{K_\alpha} = [1 + (I_{K_\beta}/I_{K_\alpha})]^{-1} \quad (3.2)$$

$$F_{K_\beta} = [1 + (I_{K_\alpha}/I_{K_\beta})]^{-1} \quad (3.3)$$

şeklinde ifade edilirler. I_{K_β}/I_{K_α} değerleri Scofield (1974a)'in tablosundan alınmıştır. XRF tekniğinde herhangi bir karakteristik K_i X-ışını floresans tesir kesiti deneysel olarak;

$$\sigma_{K_i} = N_{K_i} [I_0 G \varepsilon_{K_i} \beta_{K_i} t]^{-1} \quad (3.4)$$

ifadesi ile belirlenebilir. Burada N_{K_i} ($i = \alpha, \beta$); ilgilenilen pikin altındaki net sayım, I_0 ; uyarıcı radyasyonun şiddeti, G ; geometri faktörü, ε_{K_i} ; K_i X-ışını grubu için dedektör verimi, t ; numunenin kütle kalınlığı (g/cm^2) ve β_{K_i} ; uyarıcı fotonlar ve yayımlanan karakteristik K X-ışını fotonlarının numunede soğurulmalarını hesaba katan öz soğurma düzeltme faktörüdür ve aşağıdaki gibi hesaplanabilir.

$$\beta_{Ki} = \frac{1 - \exp[-(\mu_i/\cos\theta_1 + \mu_e/\cos\theta_2)t]}{(\mu_i/\cos\theta_1 + \mu_e/\cos\theta_2)t} \quad (3.5)$$

Burada, μ_i ve μ_e ; sırasıyla uyarıcı fotonlar ve yayımlanan karakteristik X-ışınları için kütle soğurma katsayılarıdır (cm^2/g). θ_1 ve θ_2 ; sırası ile uyarıcı fotonların ve yayımlanan X-ışınlarının çalışılan geometride numune yüzeyinin normali ile yaptıkları açılardır ve bu çalışmada $\theta_1=45^\circ$ ve $\theta_2=45^\circ$ dir. t ; numunenin kütle kalınlığı olup cm^2/g olarak verilir. μ_i ve μ_e değerleri WinXCOM (Gerward *et al.* 2001) programı kullanılarak hesaplanmıştır. (3.7) ifadesinde yer alan I_0 , G ve ε_{K_i} 'nin ayrı ayrı ölçülmesi veya hesaplanması oldukça zor ve zaman alıcıdır. Fakat bunların çarpımı olan $I_0 G \varepsilon_{K_i}$, ilgili enerji bölgesinde çizgileri olan çeşitli elementlerin K X-ışınlarının şiddetleri ölçülmek suretiyle belirlenebilir. Bu ölçüler asıl ölçülerin alındığı deney geometrisi ve ortam şartları muhafaza edilerek alınmalıdır. (3.4) ifadesinden hareketle;

$$I_0 G \varepsilon_{K_i} = N_{K_i} [\sigma_{K_i} \beta_{K_i} t]^{-1} \quad (3.6)$$

yazılabilir. σ_{K_i} 'nin (3.1) ifadesinden hesaplanan değerleri, farklı uyarma enerjileri için (3.6) ifadesinde kullanılırsa, herhangi bir enerji için $I_0 G \varepsilon$ değeri belirlenebilir. Bu değerler uyarma enerjisi E 'nin bir fonksiyonu olarak çizilirse, bu grafikten asıl ölçülerde kullanılan uyarıcı foton enerjisindeki $I_0 G \varepsilon$ değeri bulunabilir. Esasen $I_0 G \varepsilon$ enerjinin fonksiyonu olarak aşağıdaki bağıntıya fit edilebilir.

$$E_{K_\alpha}^3 \log(I_0 G \varepsilon) = A_0 + A_1 \cdot E_{K_\alpha} + A_2 \cdot E_{K_\alpha}^2 + A_3 \cdot E_{K_\alpha}^3 \quad (3.7)$$

Burada E_{K_α} ; X-ışını enerjisi, A_0, A_1, A_2 ve A_3 ; en küçük kareler metodundan bulunabilecek sabitlerdir.

Buna göre I_{K_β}/I_{K_α} K X-ışını şiddet oranları için (3.4) ifadesinden hareketle;

$$\frac{I_{K\beta}}{I_{K\alpha}} = \frac{N_{K\beta}}{N_{K\alpha}} \frac{\beta_{K\alpha}}{\beta_{K\beta}} \frac{\varepsilon_{K\alpha}}{\varepsilon_{K\beta}} \quad (3.8)$$

eşitliği yazılabilir. Burada $N_{K\beta}$, $N_{K\alpha}$; ilgili piklerin altındaki net sayım, $\beta_{K\beta}$, $\beta_{K\alpha}$; ilgilenilen numune için öz soğurma düzeltme katsayıları ve $\varepsilon_{K\alpha}$, $\varepsilon_{K\beta}$; ilgili K X-ışınları için dedektör verimleridir. MCDF metot kullanılarak şiddet oranları aşağıdaki şekilde hesaplanmaktadır;

Γ (spektral çizgi genişliği) ve P (geçiş olasılığı olmak üzere), $\Gamma_i^R = \hbar P_i^R$ ifadesi ışımalı çizgi genişliği, $\Gamma_i^A = \hbar P_i^A$ ifadesi ışımasız çizgi genişliği ve $n_{if} = n_i \Gamma_{if}^R / (\Gamma_i^R + \Gamma_i^A)$ ifadesi birim zamanda i seviyesinden f seviyesine geçişte yayımlanan X-ışını kuantalarının toplam sayısı olmak üzere iki emisyon çizgisi için (i seviyesinden f seviyesine geçiş ve a seviyesinden b seviyesine geçiş için) rölatif şiddet aşağıdaki ifadeyle verilir.

$$\frac{I_{if}}{I_{ab}} = \frac{\nu_{fi} n_i \Gamma_{if}^R (\Gamma_a^R + \Gamma_a^A)}{\nu_{ab} n_a \Gamma_{ab}^R (\Gamma_i^R + \Gamma_i^A)} \quad (3.9)$$

Bu ifade de Auger etkisi dikkate alınmıştır. Bunun için ilk durumda auger geçişinden bağımsız şiddet oranı aşağıdaki ifadeyle verilir (McKenzie *et al.* 1980; Grant *et al.* 1980; Grant 1984; Zshornack 2006).

$$\frac{I_{if}}{I_{ab}} = \frac{\nu_{fi} \Gamma_{if}^R}{\nu_{ab} \Gamma_{ab}^R} \quad (3.10)$$

Bu ifadeler kullanılarak L kabuğundan K kabuğuna geçiş için (K_α) ve M kabuğundan K kabuğuna geçiş için (K_β) her bir seviye doluluk oranları ile geçiş olasılıkları kullanılarak K_β/K_α X-ışını şiddet oranları hesaplanır. Bu hesaplamalar oldukça zor ve zahmetli olduğundan bilgisayar programları vasıtasıyla ancak hızlı bir şekilde gerçekleştirilebilir.

3.5. Valens Elektron Yapılarının Belirlenmesi

Deneyisel X-ışını şiddet oranları vasıtasıyla hem saf metallerin hem de alaşımların 3d ve (4s,4p) elektron popülasyonları hesaplanmaktadır. Bir bilgisayar programı kullanılarak valens elektron popülasyonları dış manyetik alanın ($B=0$ G; 4000G; 8000G) değerlerinde ayrı ayrı hesaplanmış ve bu sonuçlar aşağıda verilen matematiksel eşitliklerde kullanılmıştır. Elde edilen hesaplama sonuçları, araştırma bulguları ve tartışma bölümünde çizelgeler ve grafikler şeklinde detaylı bir şekilde sunulmuştur. Bu matematiksel eşitlikler aşağıdaki gibidir (Alım 2017).

$$[\Delta n_{3d}]_i = [n_{3d}]_{i_A} - [n_{3d}]_{i_S} \quad (3.11)$$

$$[A_{3d}]_A = \sum_i [n_{3d}]_{i_S} C_i \text{ ve } [A_{(4s,4p)}]_A = \sum_i [n_{(4s,4p)}]_{i_S} C_i \quad (3.12)$$

$$[S_{3d}]_A = \sum_i [n_{3d}]_{i_A} C_i \text{ ve } [S_{(4s,4p)}]_A = \sum_i [n_{(4s,4p)}]_{i_A} C_i \quad (3.13)$$

$$[C_{A_{3d}}]_A = \frac{\sum_i [n_{3d}]_{i_S} C_i}{\sum_i Z_i C_i} \text{ ve } [C_{A_{(4s,4p)}}]_A = \frac{\sum_i [n_{(4s,4p)}]_{i_S} C_i}{\sum_i Z_i C_i} \quad (3.14)$$

$$[C_{S_{3d}}]_A = \frac{\sum_i [n_{3d}]_{i_A} C_i}{\sum_i Z_i C_i} \text{ ve } [C_{S_{(4s,4p)}}]_A = \frac{\sum_i [n_{(4s,4p)}]_{i_A} C_i}{\sum_i Z_i C_i} \quad (3.15)$$

Denklemlerde verilen parametrelerin açıklaması aşağıdaki gibidir;

$[\Delta n_{3d}]_i$: Alaşımdaki i elementinin saf haldeki i elementine göre 3d valens elektron popülasyon değişimi,

$[n_{3d}]_{i_A}$: Alaşımdaki i elementinin 3d valens elektron popülasyonu,

$[n_{3d}]_{i_s}$: Saf haldeki i elementinin 3d valens elektron popülasyonu,

$[n_{(4s,4p)}]_{i_A}$: Alaşımdaki i elementinin (4s,4p) valens elektron popülasyonu,

$[n_{(4s,4p)}]_{i_s}$: Saf haldeki i elementinin (4s,4p) valens elektron popülasyonu,

$[A_{3d}]_A$: Alaşımın ağırlıklı ortalama 3d valens elektron popülasyonu,

$[A_{(4s,4p)}]_A$: Alaşımın ağırlıklı ortalama (4s,4p) valens elektron popülasyonu,

$[S_{3d}]_A$: Alaşımın süperpozisyon 3d valens elektron popülasyonu,

$[S_{(4s,4p)}]_A$: Alaşımın süperpozisyon (4s,4p) valens elektron popülasyonu,

$[C_{A_{3d}}]_A$: Alaşımın ağırlıklı ortalama 3d valens elektron konsantrasyonu,

$[C_{A_{(4s,4p)}}]_A$: Alaşımın ağırlıklı ortalama (4s,4p) valens elektron konsantrasyonu,

$[C_{S_{3d}}]_A$: Alaşımın süperpozisyon 3d valens elektron konsantrasyonu,

$[C_{S_{(4s,4p)}}]_A$: Alaşımın süperpozisyon (4s,4p) valens elektron konsantrasyonu,

C_i : Alaşımdaki i elementinin alaşımda ki atomik konsantrasyonu,

Z_i : Alaşımdaki i elementinin atom numarasıdır.

4. ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA

Bu tez çalışmasında Cr, Cu, Mo ve Ag mikro metalleri kullanılarak sinterleme öncesi $P=937,467$ MPa sıkıştırma basınç değerinde ve sinterleme anında $T=1000^{\circ}\text{C}$ tavlama sıcaklığı uygulanarak hem saf mikro metaller hem de $\text{Cr}_x\text{Cu}_{1-x}$, $\text{Cr}_x\text{Ag}_{1-x}$, $\text{Mo}_x\text{Cu}_{1-x}$, $\text{Mo}_x\text{Ag}_{1-x}$ ($x=0,30; 0,40; 0,50; 0,60$ ve $0,70$) mikro alaşımları verilen farklı kompozisyon bileşimlerinde sinterleme tekniği ile üretilmiştir. Bu alaşımlar üretilmeden önce Cr, Cu, Mo ve Ag mikro metallerinin karakteristik ve teknik özellikleri belirlenmiş ve elde edilen sonuçlar Çizelge 3.1’de materyal ve yöntem bölümü içerisinde numunelerin hazırlanması kısmında verilmiştir. Ayrıca, üretilen mikro alaşımlara ait kütle ve yarıçap bilgileri de materyal ve yöntem bölümünde numunelerin hazırlanması kısmında Çizelge 3.2’de verilmiştir.

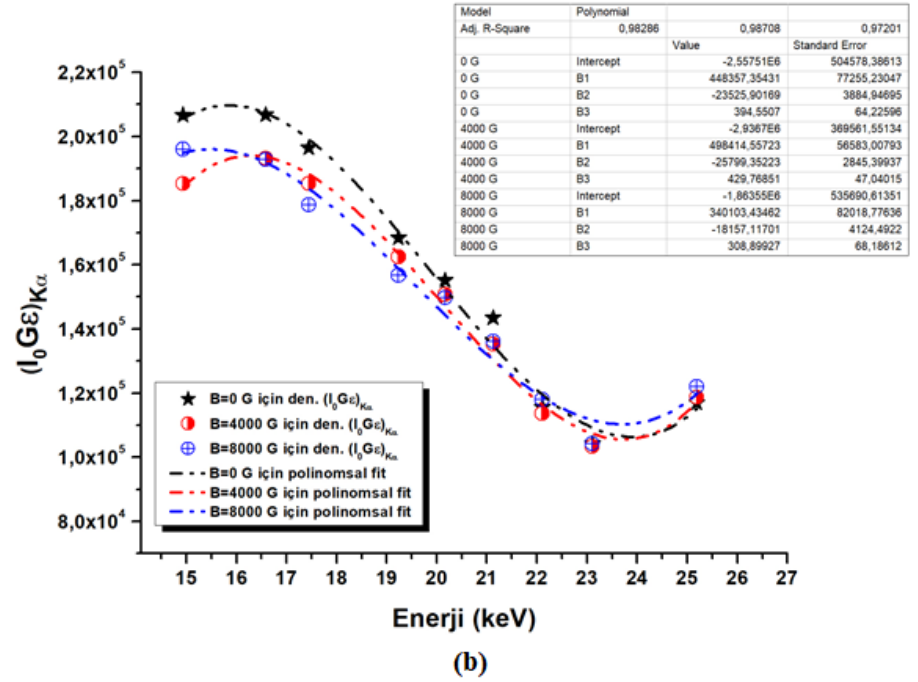
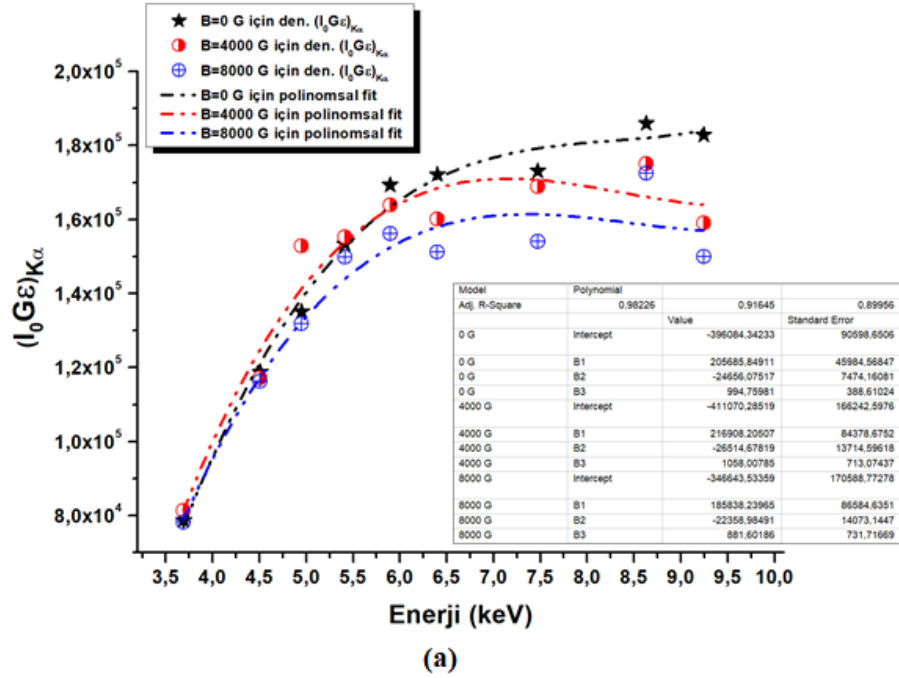
Bu tez çalışmasında üretilen alaşımların X-ışını şiddet oranları ve valens elektron yapıları üzerine uygulanan dış manyetik alanın etkisini belirlemek için kurulan deney geometrisi bütün ayrıntılarıyla materyal ve yöntem bölümünde Şekil 3.3 ve 3.4’te verilmiştir. Bu deney geometrisinde bütün şartlar ve numune-dedektör, numune-radyoaktif kaynak mesafeleri aynı şekilde muhafaza edilerek EDXRF tekniği ile numunelerin ^{241}Am radyoaktif kaynağın 59,54 keV gama ışınları ile uyarılması sonucu numune içindeki atomların karakteristik K X-ışını emisyon spektrumları bir $\text{Si}(\text{Li})$ yarı iletken katıhal dedektörü ile ayrı ayrı ölçülmüştür. Elde edilen spektrumlar birbirlerinden bağımsız olarak uygulanan manyetik alanın etkisini belirleyebilmek amacıyla ayrı ayrı incelenmiştir. Örnek olması açısından deney geometrisindeki ölçümlerden elde edilmiş, $P=937,467$ MPa sıkıştırma basıncında ve $T=1000^{\circ}\text{C}$ tavlama sıcaklığında üretilen $\text{Cr}_{0,70}\text{Cu}_{0,30}$ - $\text{Cr}_{0,70}\text{Ag}_{0,30}$ - $\text{Mo}_{0,30}\text{Cu}_{0,70}$ - $\text{Mo}_{0,30}\text{Ag}_{0,70}$ alaşımlarının $B=0, 4000$ ve 8000 Gauss dış manyetik alan değerleri için Cr-K_{α} , Cr-K_{β} , Cu-K_{α} , Cu-K_{β} , Mo-K_{α} , Mo-K_{β} , Ag-K_{α} ve Ag-K_{β} piklerini gösteren K X-ışını spektrumları da Şekil 4.2-4.5’te verilmiştir.

Bu tez çalışmasının ilk aşamasında; saf Cr, Cu, Mo ve Ag mikro metallerinin ve bunlardan sinterleme tekniği ile çeşitli formlarda üretilen alaşımların X-ışını şiddet

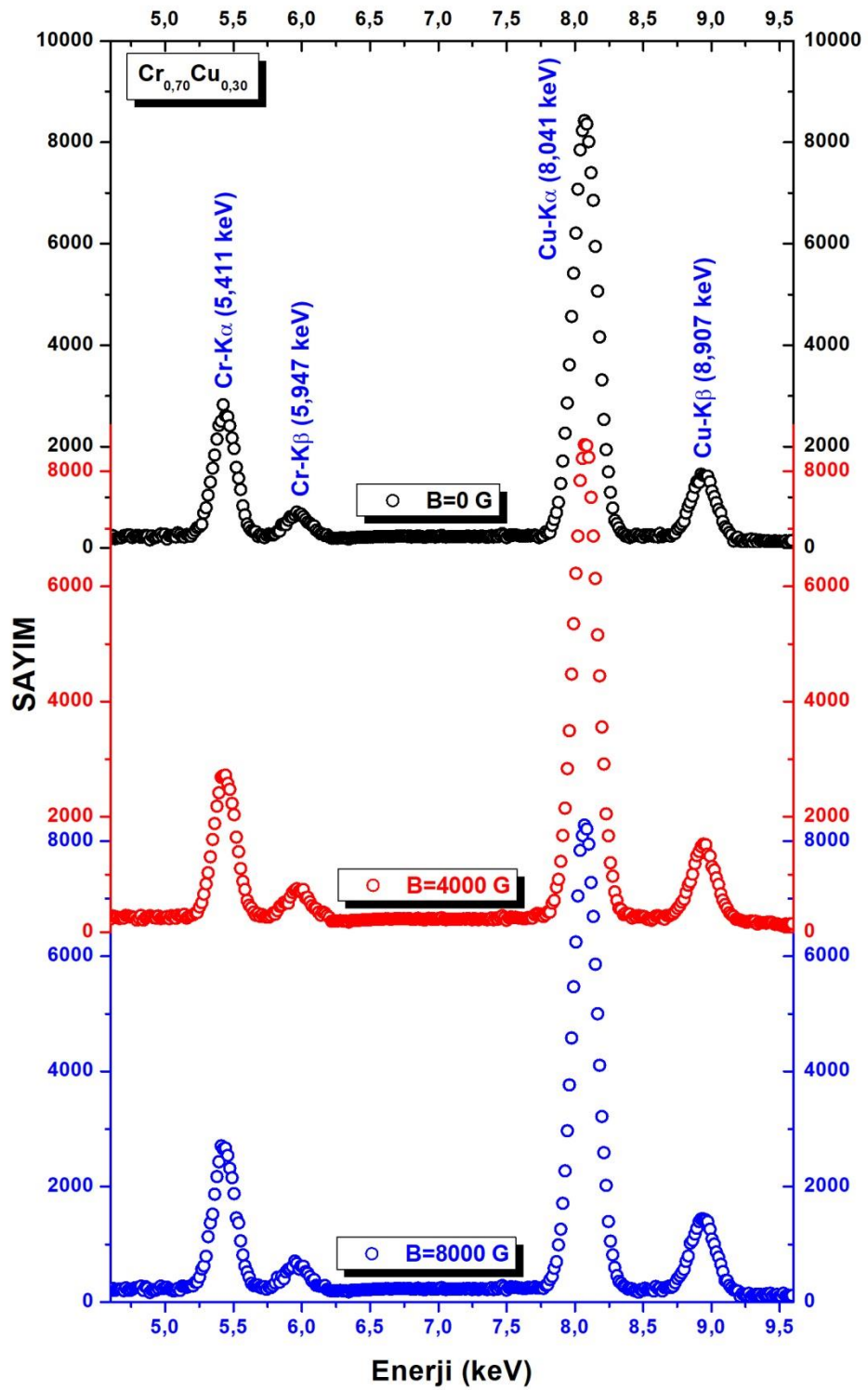
oranları hesaplanmış ve bu oranlar üzerine dış manyetik alanın etkisi belirlenmiştir. Bu amaç doğrultusunda elde edilen sonuçlar 4.1.1, 4.2.1, 4.3.1 ve 4.4.1 alt başlıklarında detaylı bir şekilde verilmiştir.

Bu tez çalışmasının ikinci aşamasında, ilk aşamada hesaplanan X-ışını şiddet oranları vasıtasıyla Cr ve Cu saf mikro metallerinin ve bunlardan sinterleme tekniği ile çeşitli formlarda üretilen alaşımların valens elektron yapılarını belirlemek için MCDF teorik hesaplamalarının sonuçlarını kullanarak, hesaplama yapan bir bilgisayar programı yardımı ile valens elektron yapıları hesaplanmıştır. Hesaplanan valens elektron yapıları, dış manyetik alanın etkisini belirlemek için hem kendi içlerinde hemde birbirleriyle kıyaslamalı olarak değerlendirilmiştir. Elde edilen sonuçlar 4.1.2, 4.2.2 ve 4.3.2 alt başlıklarında detaylı bir şekilde verilmiştir.

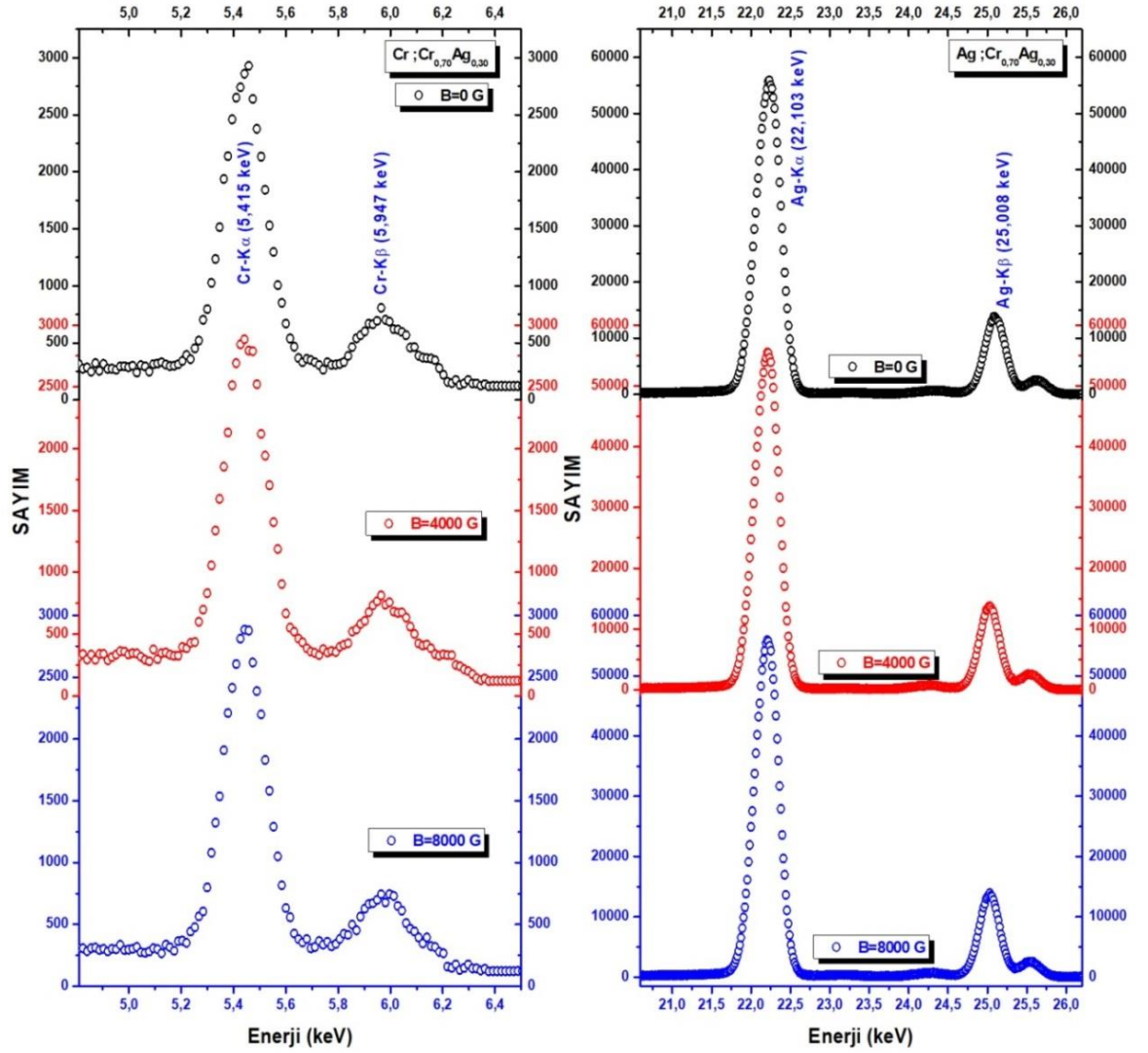
Bütün bu amaçlar doğrultusunda, K X-ışını şiddet oranı hesabında kullanılan verim faktörünü ($I_0G\varepsilon$) elde etmek için, deney geometrisinde tüm numuneler için aynı deney koşulları muhafaza edilerek ilgilenilen enerji bölgesine düşen 3d geçiş metallerinin (Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu ve Zn) ve 4d geçiş metallerinin (Y, Nb, Mo, Ru, Rh, Pd, Ag ve Cd) K X-ışını spektrumları Si(Li) dedektörle ölçülmüş ve bu saf metallere ait K_α X-ışını şiddetleri bütün manyetik alan değerleri ($B=0; 4000; 8000$ G) için ayrı ayrı hesaplanmıştır. Hesaplanan K_α X-ışını şiddetleri 3.4 kesiminde dedektör verimi hesaplamaları bölümünde anlatıldığı gibi (3.6) eşitliğinde kullanılarak her bir K_α X-ışını enerjisi için ($I_0G\varepsilon$) K_α değerleri belirlenmiştir. Elde edilen ($I_0G\varepsilon$) K_α değerleri ilgilenilen enerji bölgesinde enerjinin bir fonksiyonu olarak çizilmiştir. Çizilen bu verim eğrileri 3d geçiş metalleri için Şekil 4.1(a)'da ve 4d geçiş metalleri için Şekil 4.1(b)'de verilmiştir. Şekil 4.1'de verilen verim eğrilerinin polinomsal fit fonksiyonları kullanılarak Cr, Cu, Mo ve Ag'nin hem K_α hem de K_β karakteristik X-ışını enerjilerine karşılık gelen ($I_0G\varepsilon$) K_α değerleri hesaplanmış ve (3.8) eşitliğinde bu değerler kullanılarak incelenen numunelerin K X-ışını şiddet oranları hesaplanmıştır.



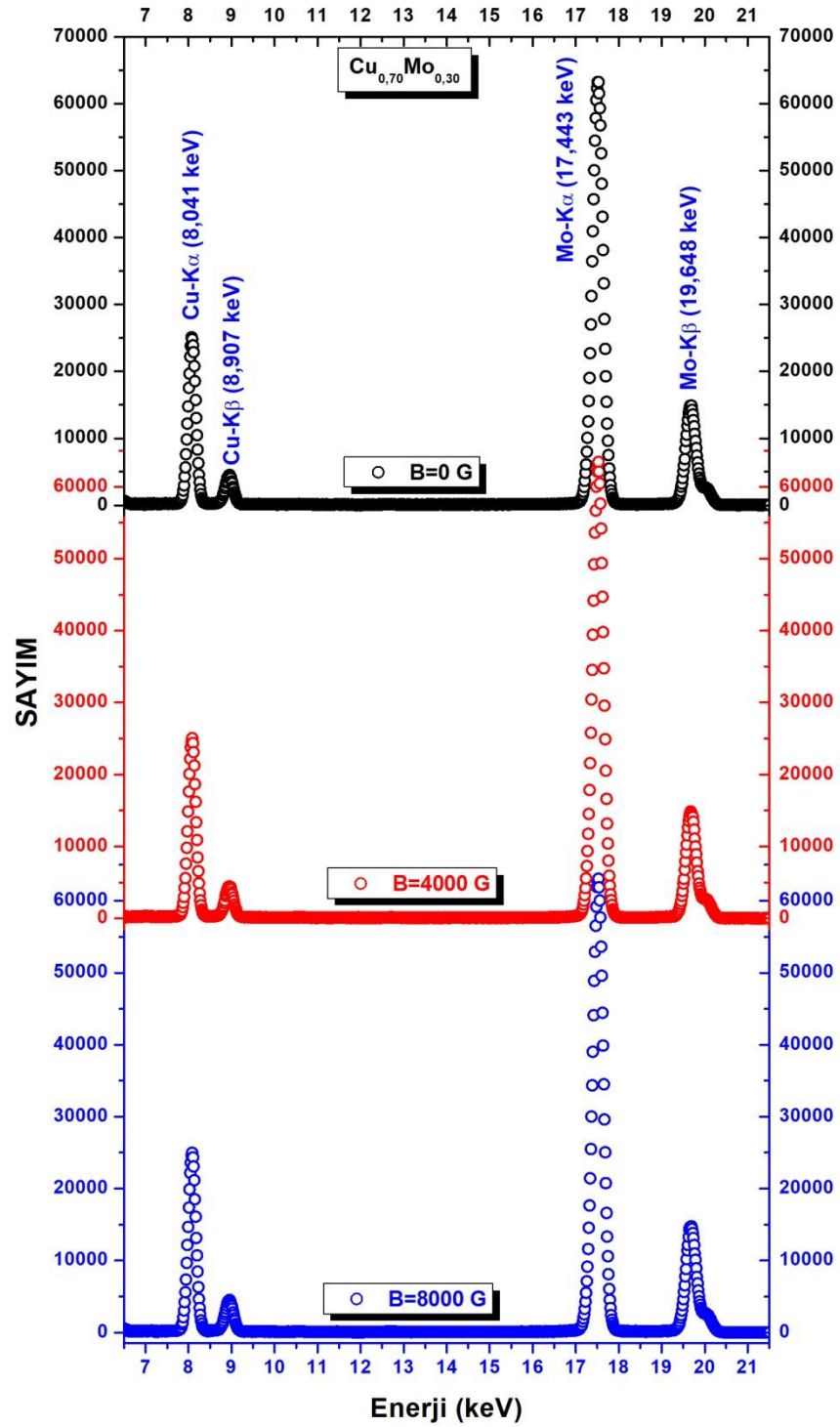
Şekil 4.1. $P=937,467$ MPa sıkıştırma basıncı ve $T=1000^{\circ}\text{C}$ tavlama sıcaklığı, $B=0$ G, $B=4000$ G ve $B=8000$ G dış manyetik alan değerleri için (a) 3d geçiş metalleri ve (b) 4d geçiş metalleri K X-ışını şiddet oranlarının hesaplanmasında kullanılan ve verim elementlerinin ölçülmesiyle elde edilen $(I_0 G \varepsilon)_{K\alpha}$ değerlerinin enerjinin bir fonksiyonu olarak verilen grafiği.



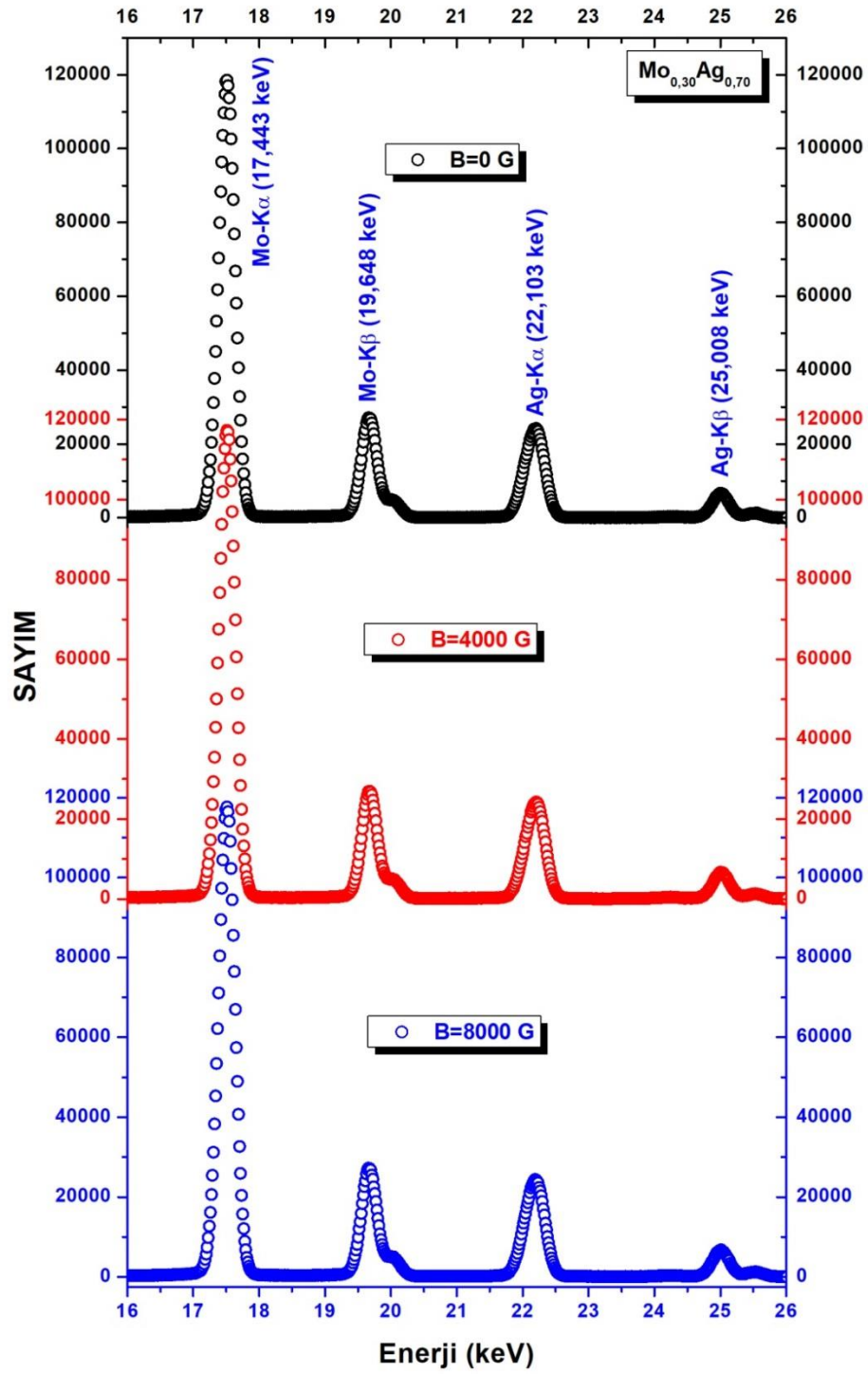
Şekil 4.2. $P=937,467$ MPa sıkıştırma basıncında ve $T=1000^\circ\text{C}$ tavlama sıcaklığında üretilen $\text{Cr}_{0.70}\text{Cu}_{0.30}$ alaşımının $B=0$ G, $B=4000$ G ve $B=8000$ G’lik uygulanan dış manyetik alan altında elde edilen ve $\text{Cr-K}\alpha$, $\text{Cr-K}\beta$, $\text{Cu-K}\alpha$ ve $\text{Cu-K}\beta$ piklerini gösteren tipik bir örnek K X-ışını spektrumları.



Şekil 4.3. $P=937,467$ MPa sıkıştırma basıncında ve $T=1000^\circ\text{C}$ tavlama sıcaklığında üretilen $\text{Cr}_{0.70}\text{Ag}_{0.30}$ alaşımının $B=0$ G, $B=4000$ G ve $B=8000$ G'lik uygulanan dış manyetik alan altında elde edilen ve Cr-K α , Cr-K β , Ag-K α ve Ag-K β piklerini gösteren tipik bir örnek K X-ışını spektrumları.



Şekil 4.4. $P=937,467$ MPa sıkıştırma basıncında ve $T=1000^\circ\text{C}$ tavlama sıcaklığında üretilen $\text{Mo}_{0.30}\text{Cu}_{0.70}$ alaşımının $B=0$ G, $B=4000$ G ve $B=8000$ G’lik uygulanan dış manyetik alan altında elde edilen ve $\text{Cu-K}\alpha$, $\text{Cu-K}\beta$, $\text{Mo-K}\alpha$ ve $\text{Mo-K}\beta$ piklerini gösteren tipik bir örnek K X-ışını spektrumları.



Şekil 4.5. $P=937,467$ MPa sıkıştırma basıncında ve $T=1000^\circ\text{C}$ tavlama sıcaklığında üretilen $\text{Mo}_{0.30}\text{Ag}_{0.70}$ alaşımının $B=0$ G, $B=4000$ G ve $B=8000$ G'lik uygulanan dış manyetik alan altında elde edilen ve $\text{Mo-K}\alpha$, $\text{Mo-K}\beta$, $\text{Ag-K}\alpha$ ve $\text{Ag-K}\beta$ piklerini gösteren tipik bir örnek K X-ışını spektrumları.

4.1. $\text{Cr}_x\text{Cu}_{1-x}$ Alaşımları İçin Elde Edilen Bulgular ve Tartışma

4.1.1. $\text{Cr}_x\text{Cu}_{1-x}$ X-ışını şiddet oranları üzerine dış manyetik alan etkisi

Tez çalışmasının bu kısmında Cr, Cu saf mikro metallerin ve $\text{Cr}_x\text{Cu}_{1-x}$ ($x=0,30; 0,40; 0,50; 0,60$ ve $0,70$) mikro alaşımların X-ışını şiddet oranları üzerine dış manyetik alanın etkisini araştırmak için $P=937,467$ MPa sıkıştırma basıncında ve $T=1000^\circ\text{C}$ tavlama sıcaklığında sinterlenerek üretilen numuneler ele alınmıştır. Bu numuneler için, $B=0$ G, 4000 G ve 8000 G değerlerindeki dış manyetik alanlar uygulanarak alınan ölçümlerden hesaplanan $I_{K\beta}/I_{K\alpha}$ X-ışını şiddet oranları ve saf metaller için elde edilen $I_{K\beta}/I_{K\alpha}$ X-ışını şiddet oranlarına göre normalize edilmiş $R(I_{K\beta}/I_{K\alpha})$ X-ışını şiddet oranları Çizelge 4.1’de verilmiştir. Ayrıca uygulanan dış manyetik alanın etkisinin daha iyi anlaşılabilmesi için manyetik alan uygulanmadan ($B=0$ G) ölçülmüş numunelerden elde edilen $I_{K\beta}/I_{K\alpha}$ X-ışını şiddet oranlarına göre normalize edilmiş $R(I_{K\beta}/I_{K\alpha})$ X-ışını şiddet oranları Çizelge 4.2’de verilmiştir.

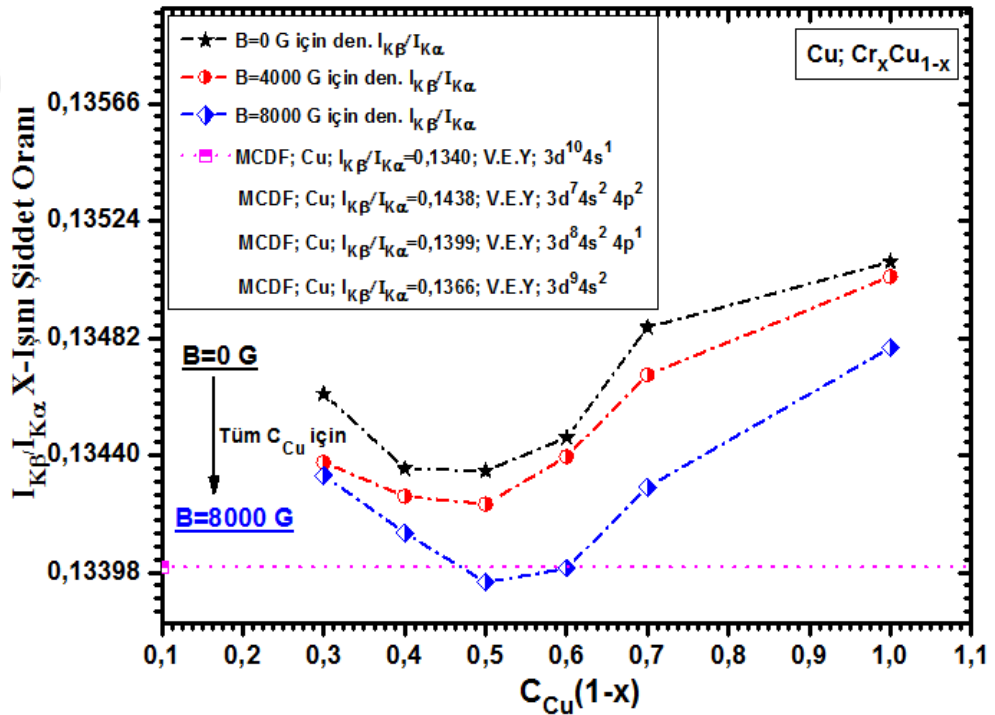
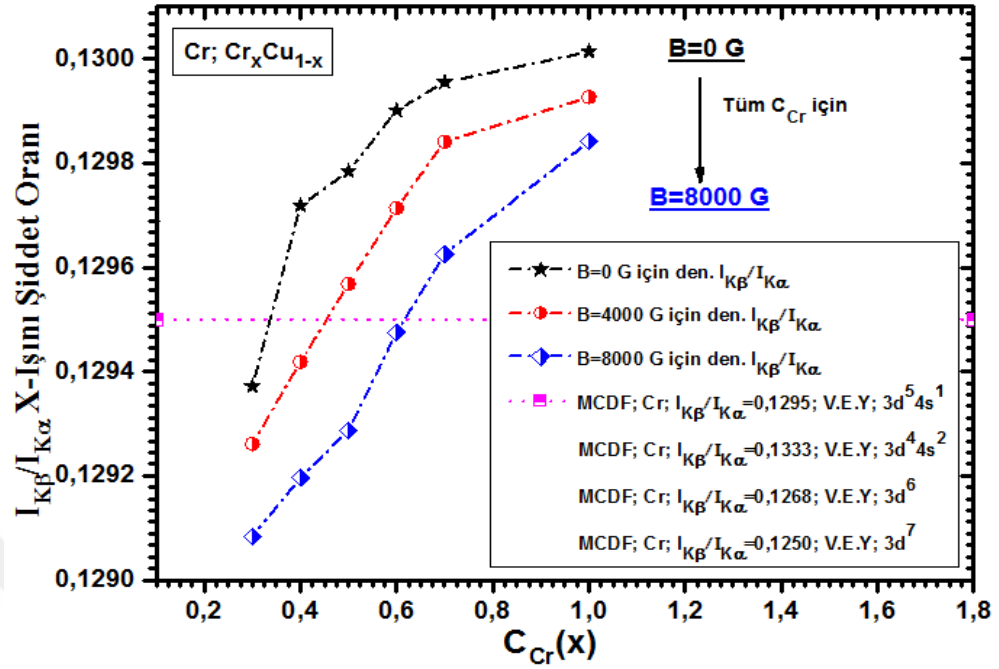
Bu çizelgelerde verilen sonuçlar hem alaşım elementlerinin konsantrasyonunun bir fonksiyonu olarak hem de uygulanan dış manyetik alanın bir fonksiyonu olarak çizilmiş ve grafikler sırasıyla Şekil 4.6 ve Şekil 4.7’de verilmiştir. Bu çizelge ve grafikler hem kendi içlerinde hem de birbirleriyle kıyaslamalı bir şekilde incelenerek, elde edilen sonuçlar hem alaşım konsantrasyonunun hem de uygulanan dış manyetik alanın değişimi açısından değerlendirilmiştir.

Çizelge 4.1. 10 µm partikül boyutuna sahip Cr ve Cu saf mikro metallerinin belirli konsantrasyonlardaki karışımları 937,467 MPa basınç değerinde preslenerek 1000°C sıcaklıkta sinterlenmesi ile elde edilen $\text{Cr}_x\text{Cu}_{1-x}$ alaşımlarındaki Cr ve Cu'nun ve saf Cr ve Cu mikro metallerinin ayrı ayrı 0 G (manyetik alan uygulanmadan), 4000 G ve 8000 G'lik dış manyetik alan altındaki ölçümlerden hesaplanan $I_{K\beta}/I_{K\alpha}$ X-ışını şiddet oranları ve saf metaller için elde edilen X-ışını şiddet oranlarına göre normalize edilmiş $R_{(I_{K\beta}/I_{K\alpha})}$ X-ışını şiddet oranı değerleri.

P=937,467 MPa ve T=1000°C						
$I_{K\beta}/I_{K\alpha}$						
Numune	B=0 G		B=4000 G		B=8000 G	
	Cr	Cu	Cr	Cu	Cr	Cu
Cu	-----	0,13509±0,00012	-----	0,13504±0,00014	-----	0,13479±0,00012
Cr _{0,30} Cu _{0,70}	0,12937±0,00014	0,13486±0,00015	0,12926±0,00012	0,13469±0,00016	0,12908±0,00015	0,13429±0,00015
Cr _{0,40} Cu _{0,60}	0,12972±0,00018	0,13446±0,00014	0,12942±0,00013	0,13440±0,00010	0,12920±0,00010	0,13399±0,00013
Cr _{0,50} Cu _{0,50}	0,12978±0,00015	0,13434±0,00010	0,12957±0,00013	0,13422±0,00010	0,12929±0,00012	0,13394±0,00012
Cr _{0,60} Cu _{0,40}	0,12990±0,00012	0,13435±0,00014	0,12971±0,00012	0,13425±0,00009	0,12948±0,00012	0,13412±0,00015
Cr _{0,70} Cu _{0,30}	0,12996±0,00011	0,13462±0,00018	0,12984±0,00013	0,13437±0,00011	0,12963±0,00013	0,13433±0,00013
Cr	0,13001±0,00014	-----	0,12993±0,00014	-----	0,12984±0,00016	-----
$R_{(I_{K\beta}/I_{K\alpha})}$						
Numune	B=0 G		B=4000 G		B=8000 G	
	Cr	Cu	Cr	Cu	Cr	Cu
Cu	-----	1,00000	-----	1,00000	-----	1,00000
Cr _{0,30} Cu _{0,70}	0,99506	0,99826	0,99488	0,99739	0,99416	0,99629
Cr _{0,40} Cu _{0,60}	0,99773	0,99534	0,99609	0,99523	0,99503	0,99413
Cr _{0,50} Cu _{0,50}	0,99823	0,99445	0,99724	0,99396	0,99573	0,99376
Cr _{0,60} Cu _{0,40}	0,99913	0,99452	0,99836	0,99417	0,99718	0,99508
Cr _{0,70} Cu _{0,30}	0,99955	0,99650	0,99934	0,99507	0,99834	0,99660
Cr	1,00000	-----	1,00000	-----	1,00000	-----

Çizelge 4.2. 10 µm partikül boyutuna sahip Cr ve Cu saf mikro metallerinin belirli konsantrasyonlardaki karışımları 937,467 MPa basınç değerinde preslenerek 1000°C tavlama sıcaklığında sinterlenmesi ile elde edilen $\text{Cr}_x\text{Cu}_{1-x}$ alaşımlarındaki Cr ve Cu'nun manyetik alan uygulanmadan ($B=0$ G) elde edilen X-ışını şiddet oranlarına ($I_{K\beta}/I_{K\alpha}$) göre normalize edilmiş $R_{(I_{K\beta}/I_{K\alpha})}$ X-ışını şiddet oranı değerleri.

$P=937,467$ MPa ve $T=1000^\circ\text{C}$												
B (G)	$R_{(I_{K\beta}/I_{K\alpha})}$											
	Saf Cu	$\text{Cr}_{0,30}\text{Cu}_{0,70}$		$\text{Cr}_{0,40}\text{Cu}_{0,60}$		$\text{Cr}_{0,50}\text{Cu}_{0,50}$		$\text{Cr}_{0,60}\text{Cu}_{0,40}$		$\text{Cr}_{0,70}\text{Cu}_{0,30}$		Saf Cr
	Cu	Cr	Cu	Cr	Cu	Cr	Cu	Cr	Cu	Cr	Cu	Cr
0	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000
4000	0,9996	0,9991	0,9987	0,9977	0,9995	0,9983	0,9991	0,9986	0,9993	0,9991	0,9982	0,9993
8000	0,9977	0,9978	0,9958	0,9960	0,9965	0,9962	0,9970	0,9967	0,9983	0,9975	0,9978	0,9987

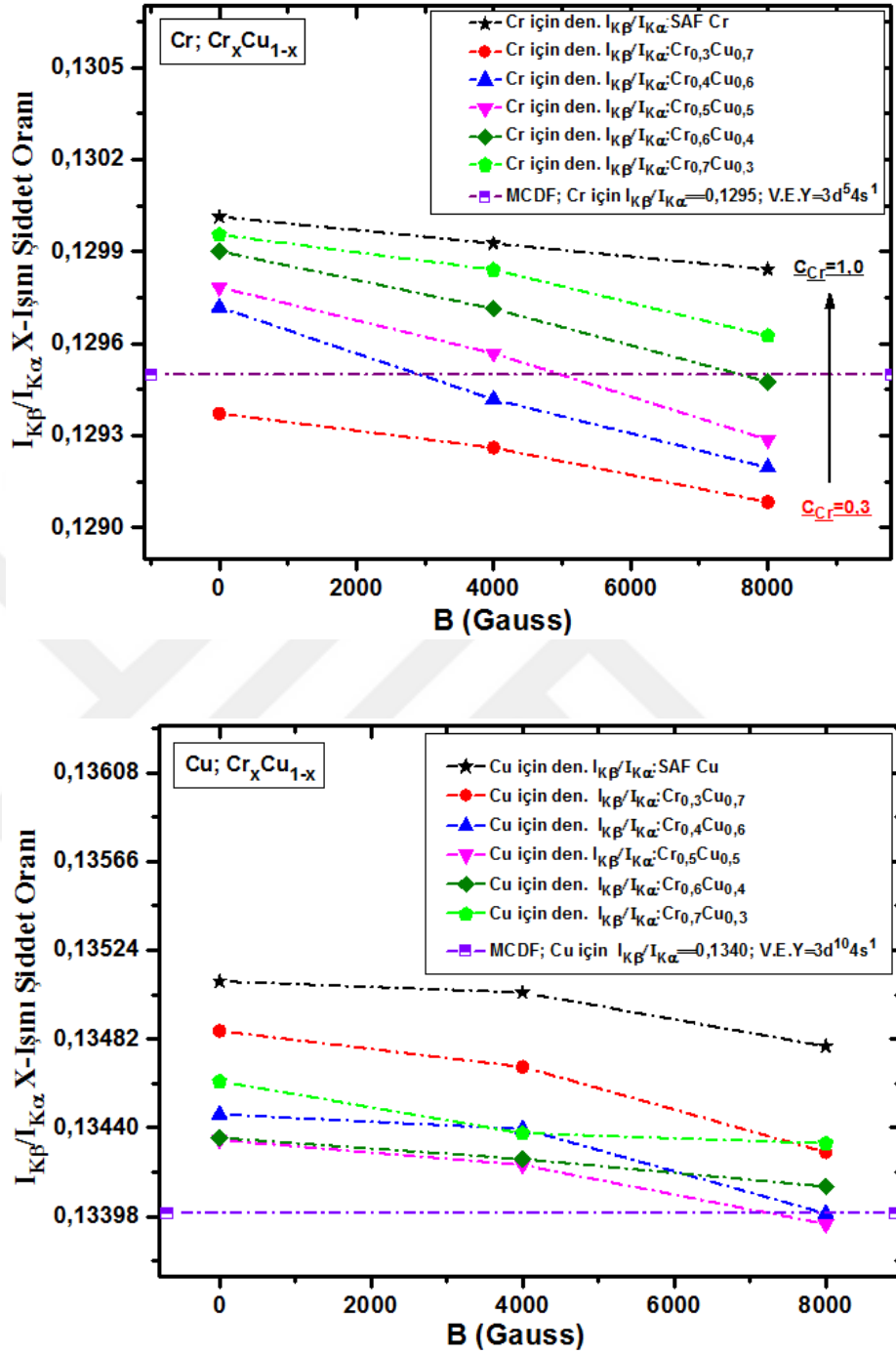


Şekil 4.6. $P=937,467$ MPa sıkıştırma basıncında ve $T=1000^\circ\text{C}$ tavlama sıcaklığında üretilen $\text{Cr}_x\text{Cu}_{1-x}$ alaşımlarında ki Cr ve Cu için $B=0, 4000, 8000$ G'lik dış manyetik alan altında deneysel olarak elde edilen $I_{K\beta}/I_{K\alpha}$ X-ışını şiddet oranlarının farklı elektron konfigürasyonu için elde edilmiş MCDF hesaplaması ile karşılaştırmalı olarak alaşımda ki Cr element konsantrasyonunun ($C_{Cr}(x)$) ve Cu element konsantrasyonunun ($C_{Cu}(1-x)$) bir fonksiyonu olarak verilen grafiği.

Şekil 4.6 incelendiğinde $\text{Cr}_x\text{Cu}_{1-x}$ ($x=0,30; 0,40; 0,50; 0,60$ ve $0,70$) alaşımlarında ki Cr element konsantrasyonu ($C_{\text{Cr}}(x)$) arttıkça X-ışını şiddet oranının sürekli arttığı, Cu'nun X-ışını şiddet oranının alaşımdaki Cu'nun konsantrasyonunun ($C_{\text{Cu}}(1-x)$) artışıyla ($1-x=0,50$) değerine kadar önce azaldığı bu değerden sonra arttığı görülmektedir. Ayrıca, saf Cr ve saf Cu metalleri için elde edilen X-ışını şiddet oranı incelenen tüm $\text{Cr}_x\text{Cu}_{1-x}$ alaşımlarında ki Cr ve Cu için elde edilen değerlerden büyüktür. Belirlenen bu durumların her üç dış manyetik alan değeri içinde aynı olduğu her iki şekilde de görülmektedir.

Şekil 4.6 ve Çizelge 4.1 ile Çizelge 4.2 birlikte incelendiğinde ve elde edilen sonuçlar birbirleriyle kıyaslamalı olarak değerlendirildiğinde, incelenen alaşımlarda ki Cr ve Cu'nun X-ışını şiddet oranlarının alaşım kompozisyonuna kuvvetli bir şekilde bağlı olduğunu, bu bağlılığın alaşım elementlerinin alaşımdaki konsantrasyonlarının bir fonksiyonu olarak her üç manyetik alan değerinde de benzer olduğunu, alaşımlarda ki Cr ve Cu için elde edilen sonuçların Cr ve Cu saf mikro metallere göre farklı olduğunu, bu farklılığın alaşımın saf metallere farklı olarak çeşitli spesifik özelliklere sahip olmasına sebep olacağını ve bütün bunların alaşımlama sırasında interatomik ortamda atomlar arasındaki bağlanmanın çeşidine, kuvvetine, bağ uzunluğuna bağlı olarak alaşımın element atomlarının hem kendi orbital enerji seviyeleri arasında hem de başka atomların orbital enerji seviyeleri ile aralarında meydana gelebilecek yük transfer ve/veya delokalizasyon durumlarına bağlı olduğu sonucuna ulaşılmaktadır.

Yukarıda verilenlere ek olarak Şekil 4.6'dan görüldüğü üzere, artan manyetik alan değeri için hem saf Cr ve Cu metal atomlarının hem de tüm alaşımlarda ki Cr ve Cu metal atomlarının X-ışını şiddet oranı değerlerinin azaldığı görülmektedir. Ancak bu azalışın yönelimi ve nasıl olduğunu belirlemek için elde edilen X-ışını şiddet oranları uygulanan dış manyetik alanın bir fonksiyonu olarak Cr ve Cu için sırasıyla Şekil 4.7'de ayrı ayrı çizilmiştir.



Şekil 4.7. $P=937,467$ MPa sıkıştırma basıncında ve $T=1000^\circ\text{C}$ tavlama sıcaklığında üretilen $\text{Cr}_x\text{Cu}_{1-x}$ alaşımlarında ki Cr ve Cu için deneysel olarak elde edilen $I_{K\beta}/I_{K\alpha}$ X-ışını şiddet oranlarının farklı elektron konfigürasyonu için elde edilmiş MCDF hesaplaması ile karşılaştırmalı olarak uygulanan dış manyetik alanın bir fonksiyonu olarak verilen grafiği.

Şekil 4.7 incelendiğinde hem saf Cr hem de bütün alaşımlarda ki Cr için elde edilen X-ışını şiddet oranlarının uygulanan dış manyetik alanın bir fonksiyonu olarak artan manyetik alan ile hemen hemen sabit eğimli lineer bir azalış gösterdiği; bu sabit eğimin negatif gradientli olduğu, bütün alaşım bileşenleri için yaklaşık olarak bu negatif gradientin birbirine eşit olduğu, manyetik alanın azalışına bağlı azalış eğrilerinin yaklaşık birbirine paralel olduğu görülmektedir. Bu durum incelenen bütün $\text{Cr}_x\text{Cu}_{1-x}$ alaşımlarda ki küresel simetrik özellik gösteren Cr atomlarına alaşım konsantrasyonundan bağımsız olarak uygulanan dış manyetik alanın aynı şekilde etki ettiğinin göstergesidir. Bu sebeple üretilen alaşımların spesifik özellikleri arasındaki manyetik özellik durumuna Cr atom konsantrasyon etkisinin çok fazla olmadığını ve bununla CrCu alaşımının paramanyetik özellik göstermesinin sebebi olabileceğini söyleyebiliriz.

Bu sebeple Şekil 4.7’de $\text{Cr}_x\text{Cu}_{1-x}$ alaşımlarındaki Cr için tüm x değerlerinde korunmak üzere X-ışını şiddet oranı ile uygulanan dış manyetik alan arasında aşağıda ki verilen şekilde bir matematiksel eşitlik yazılabiliriz.

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{I_{K_\beta}}{I_{K_\alpha}} = aB + b \Leftrightarrow a < 0 \\ \frac{d\left(I_{K_\beta}/I_{K_\alpha}\right)}{dB} = a \Leftrightarrow a = \text{sabit} < 0 \end{array} \right. \quad (4.1)$$

Bu eşitlikte B , uygulanan dış manyetik alanı, a ve b ise ilgilenilen alaşımlarda ki Cr için sabit katsayılar olup deneysel olarak her bir alaşım bileşeni için belirlenebilir.

Şekil 4.7’deki altta verilen $\text{Cr}_x\text{Cu}_{1-x}$ alaşımlarındaki Cu metali için verilen grafik incelendiğinde ise $\text{Cr}_{0,60}\text{Cu}_{0,40}$ alaşımındaki Cu metalinin K_β/K_α X-ışını şiddet oranı artan manyetik alan değeri ile Cr metaline benzer şekilde sabit eğimli olarak lineer bir şekilde azalmıştır. $\text{Cr}_{0,70}\text{Cu}_{0,30}$ alaşımındaki Cu metalinin K_β/K_α değeri ise düşük manyetik alan değerlerinde daha keskin bir azalış göstermiş daha sonra 4000 G’lik

manyetik alandan sonra çok az azalarak neredeyse sabit kalmıştır. $\text{Cr}_x\text{Cu}_{1-x}$ ($x=0,30; 0,40; 0,50$) üç alaşım bileşenindeki Cu metalinin ve saf Cu metalinin şiddet oranı değeri ise önce düşük manyetik alan değerlerinde çok az azalış gösterirken daha sonra manyetik alanın 4000 G değerinden sonra keskin gradientli azalış gösterdiği açık bir şekilde gözlemlenmiştir. $\text{Cr}_x\text{Cu}_{1-x}$ alaşımlarının sahip olduğu spesifik manyetik özelliklere Cr metalinden çok Cu metalinin ve bu metalin alaşımdaki konsantrasyonunun etkisi olduğu düşünülmektedir. Manyetik alan $\text{Cr}_x\text{Cu}_{1-x}$ alaşımlarındaki manyetik özelliklere alaşımdaki Cu metal atomlarının konsantrasyonuna bağlı olarak kendi bireysel atomları arasındaki delokalizasyona etki ettiği düşünülmektedir. Cr'de meydana gelen değişimin bütün alaşım bileşenleri için hemen hemen aynı durumda olması bu alaşımlarda Cr ve Cu metal atomları arasında oluşacak yük transferine neredeyse hiç denecek ölçüde manyetik alanın etki etmediği açık bir şekilde söylenebilir.

Bu durumda uygulanan dış manyetik alanın incelenen CrCu alaşımındaki Cr ve Cu metallerinin X-ışını şiddet oranlarını farklı etkilediği sonucuna varılabilir. Bu durum başlangıçta aynı enerjili gibi duran atomik seviyelerin dış manyetik alan altında atomların manyetik dipol momentlerinin manyetik alan ile etkileşime girerek seviye yarılmaları sonucu atomda ekstra bir potansiyel enerji oluşmasından kaynaklanmaktadır. Böylece farklı şekilde yarılmalara uğrayan atomik seviyelerde farklı orbital enerji seviyeleri arasındaki girişim durumunun (*overlap*) farklı şekilde olmasını sağlayarak her yapının manyetik alan altında farklı valens elektron yapısına sahip olmasından kaynaklanmaktadır. Bu durum valens elektron yapılarının belirlenmesi ile anlaşılmış ve ileriki bölümlerde daha açık bir şekilde anlatılmıştır.

Sonuç olarak, hem saf Cr ve Cu metallerinin hem de alaşımlarda ki Cr ve Cu'nun *K* tabakası X-ışını şiddet oranlarının bir dış manyetik alan altında azalması sebebiyle X-ışını şiddet oranlarının uygulanan dış manyetik alana bağlı olduğu, bu bağlılığın alaşımdaki Cr ve Cu için azalma yönünde olduğu, uygulanan dış manyetik alanın değerine göre alaşımdaki Cr metali için elde edilen X-ışını şiddet oranlarının Cu metalinin X-ışını şiddet oranlarına göre farklı etkilendiği, ve bundan dolayı üretilen

alaşımların manyetik özelliklerinin Cr metalinden ziyade Cu metalindeki elektron popülasyon değişiminden kaynaklanabileceği belirlenmiştir.

Ayrıca, bütün grafikler incelendiğinde tüm uygulanan dış manyetik alan değerlerinde hem saf Cr ve Cu metali hemde alaşımlarda ki Cr ve Cu'nun elde edilen X-ışını şiddet oranlarının MCDF teorik hesaplama sonuçlarının değer aralığında (Cr: $3d^4 4s^2$ -0.1333, $3d^5 4s^1$ -0.1295; Cu: $3d^9 4s^2$ -0.1366, $3d^{10} 4s^1$ -0.1340) olduğu saptanmıştır. Bu durum deneysel olarak elde edilen X-ışını şiddet oranlarındaki hata payının çok küçük olduğunun göstergesidir. Elde edilen hata payları Çizelge 4.1'de her bir alaşım bileşimi için verilmiştir.

4.1.2. Cr_xCu_{1-x} Valens elektron yapıları üzerine dış manyetik alan etkisi

Tez çalışmasının bu kısmında, Cr ve Cu saf mikro metallerin ve Cr_xCu_{1-x} ($x=0,30; 0,40; 0,50; 0,60$ ve $0,70$) alaşımların valens elektron yapıları üzerine uygulanan dış manyetik alanın etkisini araştırmak için $P=937,467$ MPa sıkıştırma basıncında ve $T=1000^\circ C$ tavlama sıcaklığında sinterlenerek üretilen numunelerin 4.1.1 alt başlığında verilen $I_{K\beta}/I_{K\alpha}$ X-ışını şiddet oranları kullanılarak MCDF hesaplamalarının sonuçları vasıtasıyla geliştirilen program ile hesaplanan valens elektron yapıları değerlendirilmiştir.

Numuneler için hesaplanan 3d ve (4s, 4p) valens elektron popülasyonları (n_{3d} ve $n_{(4s,4p)}$; elektron/atom) ve saf metallere göre alaşımdaki elementlerin 3d valens elektron popülasyonlarındaki değişim değerleri (Δn_{3d} ; elektron/atom) Çizelge 4.3'te verilmiştir. Uygulanan dış manyetik alan etkisinin daha iyi anlaşılabilmesi için Cr_xCu_{1-x} alaşımların da ki Cr ve Cu metallerinin $B=0$ G için elde edilen ölçüm sonuçlarına göre hesaplanan 3d ve (4s,4p) valens elektron popülasyonlarına göre normalize edilmiş 3d ve (4s,4p) valens elektron popülasyon değerleri ($R(n_{3d})$ ve $R(n_{(4s,4p)})$; elektron/atom) Çizelge 4.4'te verilmiştir. Ayrıca, konsantrasyon etkisinin daha iyi anlaşılabilmesi için saf mikro metaller için elde edilen değerlere göre normalize edilmiş 3d ve (4s,4p) valens elektron popülasyon değerleri ($R(n_{3d})$ ve $R(n_{(4s,4p)})$; elektron/atom) Çizelge 4.5'te verilmiştir.

Bu çizelgelerde verilen sonuçlar hem alaşım elementlerinin konsantrasyonunun bir fonksiyonu olarak hem de uygulanan dış manyetik alanın bir fonksiyonu olarak çizilmiş ve grafikler sırasıyla Şekil 4.8, Şekil 4.9, Şekil 4.10, Şekil 4.11, Şekil 4.12, Şekil 4.13'te verilmiştir.

Herbir grafik için ortaya çıkan sonuçlar hem alaşım konsantrasyonunun hem de manyetik alan değişimi açısından kendi içlerinde ve birbirleriyle kıyaslamalı bir şekilde değerlendirilmiştir.

Yukarıda belirtilenlere ek olarak $\text{Cr}_x\text{Cu}_{1-x}$ alaşımlarının teorik ve deneysel olarak hesaplanan ağırlıklı ortalama valens elektron popülasyon değerleri (A_{3d} ve $A_{(4s,4p)}$; elektron/atom) ve alaşımda ki elementlerin süperpozisyonundan elde edilen deneysel süperpozisyon valens elektron popülasyon değerleri (S_{3d} ve $S_{(4s,4p)}$; elektron/atom) Çizelge 4.6'da verilmiştir. Bu değerler aynı zamanda hem alaşım elementlerinin konsantrasyonlarının bir fonksiyonu olarak hem de uygulanan dış manyetik alanın bir fonksiyonu olarak çizilmiş ve grafikler sırasıyla Şekil 4.14, Şekil 4.15, Şekil 4.16, Şekil 4.17'de verilmiştir. Ayrıca, her bir grafik için ortaya çıkan sonuçlar hem alaşım konsantrasyonunun hem de dış manyetik alan değişimi açısından kendi içlerinde ve birbirleriyle kıyaslamalı bir şekilde değerlendirilmiştir.

Bu bölümde son olarak, $\text{Cr}_x\text{Cu}_{1-x}$ alaşımların teorik ve deneysel olarak hesaplanan ağırlıklı ortalama valens elektron konsantrasyonları (C_{A3d} ve $C_{A(4s,4p)}$) ve alaşımda ki elementlerin süperpozisyonundan elde edilen deneysel süperpozisyon valens elektron konsantrasyon değerleri (C_{S3d} ve $C_{S(4s,4p)}$) Çizelge 4.7 ve Şekil 4.18'de verilmiştir. Ayrıca, her bir grafik için ortaya çıkan sonuçlar hem alaşım konsantrasyonunun hem de uygulanan dış manyetik alanın değişimi açısından kendi içlerinde ve birbirleriyle kıyaslamalı bir şekilde değerlendirilmiştir.

Çizelge 4.3. 10 µm partikül boyutuna sahip Cr ve Cu mikro metallerinin belirli konsantrasyonlardaki karışımları 937,467 MPa basınç değerinde preslenerek 1000°C sıcaklıkta sinterlenmesi ile elde edilen $\text{Cr}_x\text{Cu}_{1-x}$ alaşımlarında ki Cr ve Cu mikro metalleri için X-ışını şiddet oranları kullanılarak ayrı ayrı $B=0$ G, $B=4000$ G ve $B=8000$ G manyetik alan altında elde edilen 3d valens elektron popülasyon değerleri (n_{3d} ; elektron/atom), 3d valens elektron popülasyon değerlerine göre elde edilen (4s,4p) valens elektronlarının toplam popülasyon değerleri ($n_{(4s,4p)}$; elektron/atom) ve saf metallere göre alaşımdaki elementlerin 3d valens elektron popülasyonlarındaki değişim değerleri (Δn_{3d} ; elektron/atom)

Numune	$B=0$ G ve $T=1000^\circ\text{C}$			$B=4000$ G ve $T=1000^\circ\text{C}$			$B=8000$ G ve $T=1000^\circ\text{C}$		
	n_{3d}	$n_{(4s,4p)}$	Δn_{3d}	n_{3d}	$n_{(4s,4p)}$	Δn_{3d}	n_{3d}	$n_{(4s,4p)}$	Δn_{3d}
Cr için									
$\text{Cr}_{0,30}\text{Cu}_{0,70}$	5,0403	0,9597	0,1932	5,0748	0,9252	0,2043	5,1322	0,8678	0,2350
$\text{Cr}_{0,40}\text{Cu}_{0,60}$	4,9331	1,0669	0,0860	5,0247	0,9753	0,1542	5,0938	0,9062	0,1966
$\text{Cr}_{0,50}\text{Cu}_{0,50}$	4,9151	1,0849	0,0680	4,9785	1,0215	0,1080	5,0653	0,9347	0,1682
$\text{Cr}_{0,60}\text{Cu}_{0,40}$	4,8794	1,1206	0,0324	4,9361	1,0639	0,0656	5,0062	0,9938	0,1090
$\text{Cr}_{0,70}\text{Cu}_{0,30}$	4,8617	1,1383	0,0147	4,8972	1,1028	0,0266	4,9603	1,0397	0,0631
Cr	4,8470	1,1530	-----	4,8705	1,1295	-----	4,8972	1,1028	-----
Cu için									
Cu	9,5474	1,4526	-----	9,5670	1,4331	-----	9,6662	1,3338	-----
$\text{Cr}_{0,30}\text{Cu}_{0,70}$	9,6382	1,3618	0,0907	9,7067	1,2933	0,1398	9,8736	1,1264	0,2074
$\text{Cr}_{0,40}\text{Cu}_{0,60}$	9,8017	1,1983	0,2542	9,8269	1,1731	0,2599	10,005	0,9955	0,3382
$\text{Cr}_{0,50}\text{Cu}_{0,50}$	9,8523	1,1477	0,3049	9,9037	1,0963	0,3367	10,027	0,9732	0,3606
$\text{Cr}_{0,60}\text{Cu}_{0,40}$	9,8480	1,1520	0,3006	9,8908	1,1093	0,3238	9,9471	1,0529	0,2809
$\text{Cr}_{0,70}\text{Cu}_{0,30}$	9,7353	1,2647	0,1879	9,8396	1,1604	0,2726	9,8565	1,1435	0,1903

Çizelge 4.4. 10 µm partikül boyutuna sahip Cr ve Cu mikro metallerinin belirli konsantrasyonlardaki karışımları 937,467 MPa basınç değerinde preslenerek 1000°C sıcaklıkta sinterlenmesi ile elde edilen $\text{Cr}_x\text{Cu}_{1-x}$ alaşımlarında ki Cr ve Cu mikro metallerinin manyetik alan olmadan ($B=0$ G) elde edilen değerlere göre normalize edilmiş 3d ve (4s,4p) valens elektron popülasyon değerleri ($R(n_{3d})$ ve $R(n_{(4s,4p)})$; elektron/atom).

$P=937,467 \text{ MPa ve } T=1000^\circ\text{C}$												
$R(n_{3d})$												
Manyetik Alan	Saf Cu Cu	$\text{Cr}_{0,30}\text{Cu}_{0,70}$		$\text{Cr}_{0,40}\text{Cu}_{0,60}$		$\text{Cr}_{0,50}\text{Cu}_{0,50}$		$\text{Cr}_{0,60}\text{Cu}_{0,40}$		$\text{Cr}_{0,70}\text{Cu}_{0,30}$		Saf Cr Cr
		Cr	Cu	Cr	Cu	Cr	Cu	Cr	Cu	Cr	Cu	Cr
0	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000
4000	1,0021	1,0068	1,0071	1,0186	1,0026	1,0129	1,0052	1,0116	1,0043	1,0073	1,0145	1,0048
8000	1,0124	1,0182	1,0244	1,0326	1,0207	1,0306	1,0177	1,0260	1,0101	1,0234	1,0124	1,0104

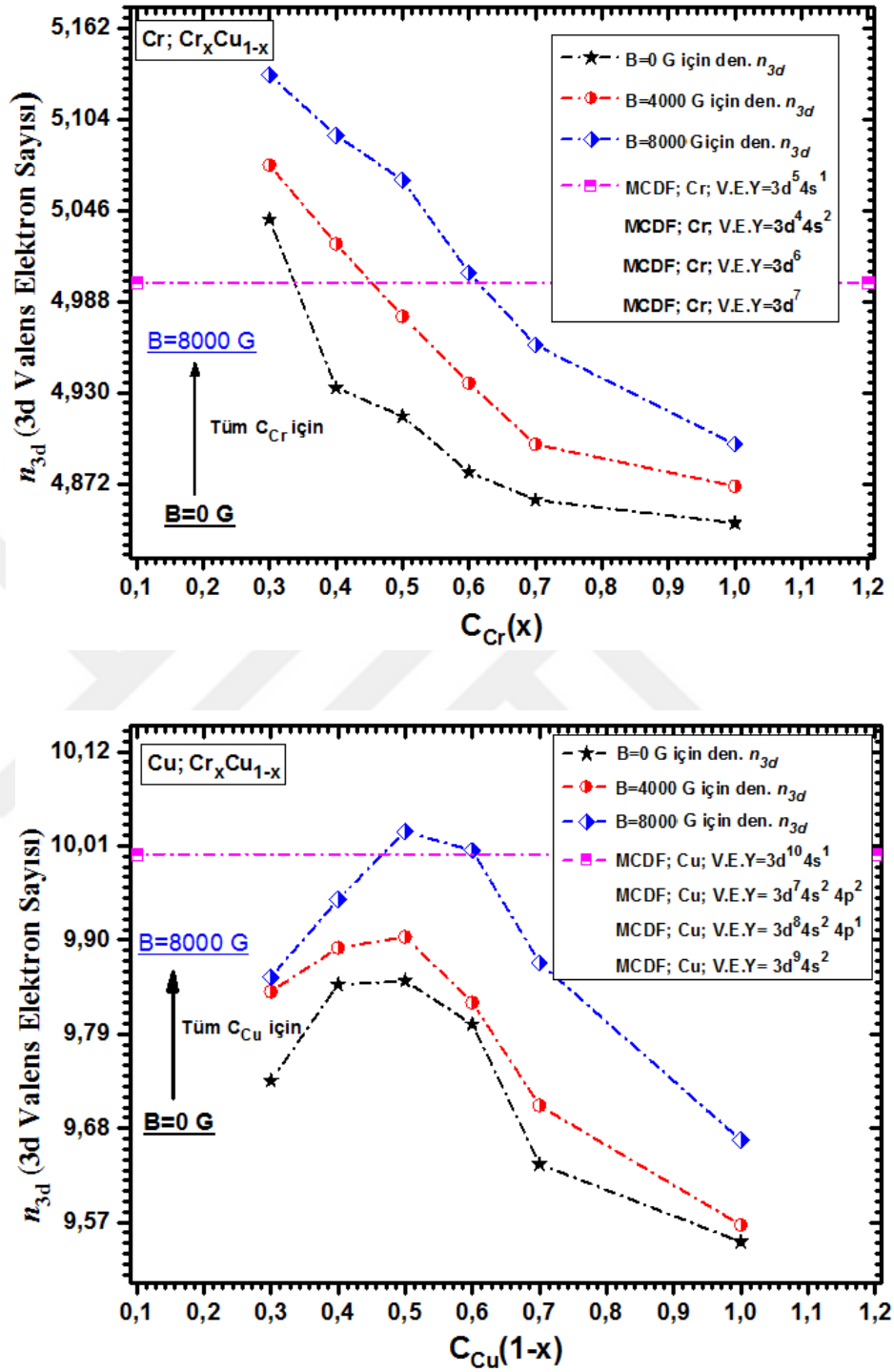
$R(n_{(4s,4p)})$												
Manyetik Alan	Saf Cu Cu	$\text{Cr}_{0,30}\text{Cu}_{0,70}$		$\text{Cr}_{0,40}\text{Cu}_{0,60}$		$\text{Cr}_{0,50}\text{Cu}_{0,50}$		$\text{Cr}_{0,60}\text{Cu}_{0,40}$		$\text{Cr}_{0,70}\text{Cu}_{0,30}$		Saf Cr Cr
		Cr	Cu	Cr	Cu	Cr	Cu	Cr	Cu	Cr	Cu	Cr
0	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000
4000	0,9852	0,9497	0,9804	0,9141	0,9790	0,9416	0,9552	0,9494	0,9629	0,9688	0,9777	0,9796
8000	0,9182	0,9042	0,8271	0,8493	0,8308	0,8616	0,8480	0,8868	0,9140	0,9134	0,9042	0,9565

Çizelge 4.5. 10 μm partikül boyutuna sahip Cr ve Cu mikro metallerinin belirli konsantrasyonlardaki karışımları 937,467 MPa basınç değerinde preslenerek 1000°C sıcaklıkta sinterlenmesi ile elde edilen $\text{Cr}_x\text{Cu}_{1-x}$ alaşımlarında ki Cr ve Cu mikro metallerinin ayrı ayrı $B=0$ G, $B=4000$ G ve $B=8000$ G manyetik alan değerlerinde saf mikro metaller için elde edilen değerlere göre normalize edilmiş 3d ve (4s,4p) valens elektron popülasyon değerleri ($R(n_{3d})$ ve $R(n_{(4s,4p)})$); elektron/atom)

$B=0$ G, $P=937,467$ MPa ve $T=1000^\circ\text{C}$				
Numune	Cr		Cu	
	$R(n_{3d})$	$R(n_{(4s,4p)})$	$R(n_{3d})$	$R(n_{(4s,4p)})$
Cu	-----	-----	1,0000	1,0000
$\text{Cr}_{0,30}\text{Cu}_{0,70}$	1,0399	0,8324	1,0095	0,9375
$\text{Cr}_{0,40}\text{Cu}_{0,60}$	1,0177	0,9254	1,0266	0,8250
$\text{Cr}_{0,50}\text{Cu}_{0,50}$	1,0140	0,9410	1,0319	0,7901
$\text{Cr}_{0,60}\text{Cu}_{0,40}$	1,0067	0,9719	1,0315	0,7930
$\text{Cr}_{0,70}\text{Cu}_{0,30}$	1,0030	0,9873	1,0197	0,8706
Cr	1,0000	1,0000	-----	-----

$B=4000$ G, $P=937,467$ MPa ve $T=1000^\circ\text{C}$				
Numune	Cr		Cu	
	$R(n_{3d})$	$R(n_{(4s,4p)})$	$R(n_{3d})$	$R(n_{(4s,4p)})$
Cu	-----	-----	1,0000	1,0000
$\text{Cr}_{0,30}\text{Cu}_{0,70}$	1,0419	0,8192	1,0146	0,9025
$\text{Cr}_{0,40}\text{Cu}_{0,60}$	1,0317	0,8635	1,0272	0,8186
$\text{Cr}_{0,50}\text{Cu}_{0,50}$	1,0222	0,9044	1,0352	0,7650
$\text{Cr}_{0,60}\text{Cu}_{0,40}$	1,0135	0,9420	1,0338	0,7740
$\text{Cr}_{0,70}\text{Cu}_{0,30}$	1,0055	0,9764	1,0285	0,8098
Cr	1,0000	1,0000	-----	-----

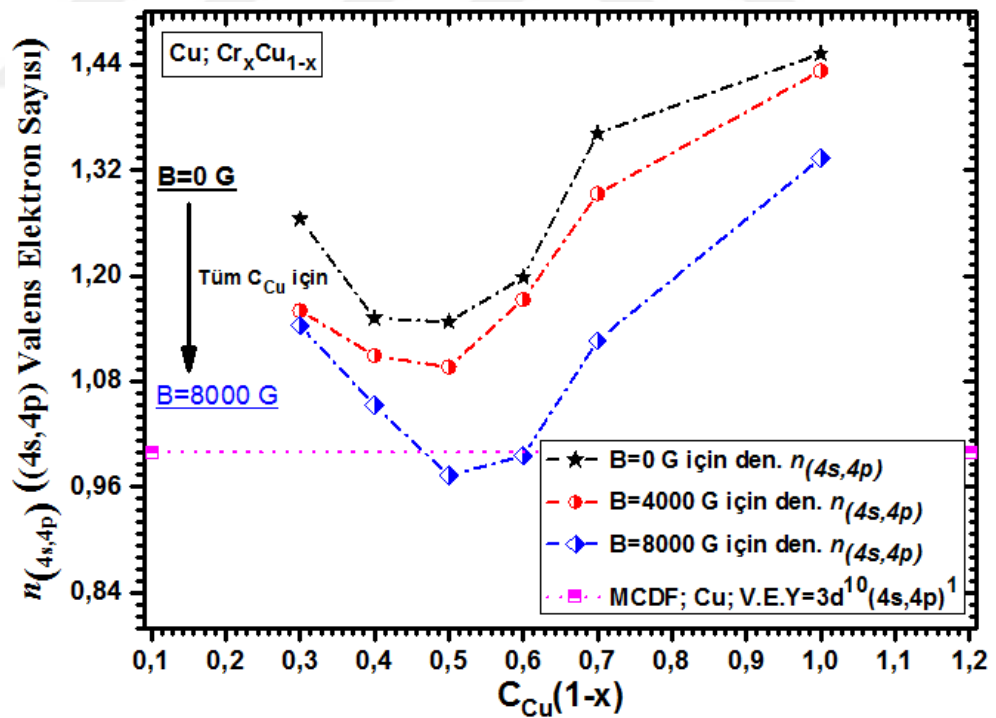
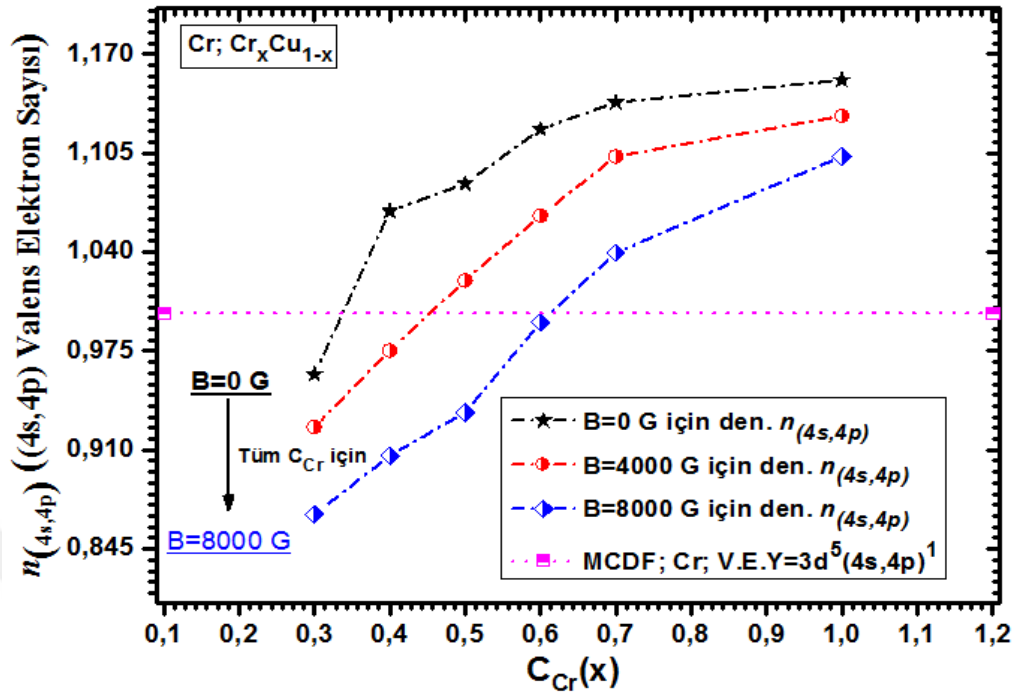
$B=8000$ G, $P=937,467$ MPa ve $T=1000^\circ\text{C}$				
Numune	Cr		Cu	
	$R(n_{3d})$	$R(n_{(4s,4p)})$	$R(n_{3d})$	$R(n_{(4s,4p)})$
Cu	-----	-----	1,0000	1,0000
$\text{Cr}_{0,30}\text{Cu}_{0,70}$	1,0480	0,7869	1,0215	0,8445
$\text{Cr}_{0,40}\text{Cu}_{0,60}$	1,0402	0,8217	1,0350	0,7464
$\text{Cr}_{0,50}\text{Cu}_{0,50}$	1,0343	0,8475	1,0373	0,7297
$\text{Cr}_{0,60}\text{Cu}_{0,40}$	1,0223	0,9012	1,0291	0,7894
$\text{Cr}_{0,70}\text{Cu}_{0,30}$	1,0129	0,9428	1,0197	0,8573
Cr	1,0000	1,0000	-----	-----



Şekil 4.8. $P=937,467$ MPa sıkıştırma basıncı ve $T=1000^\circ\text{C}$ tavlama sıcaklığında ayrı ayrı üretilen Cr_xCu_{1-x} alaşımlarında ki Cr ve Cu için $B=0, 4000, 8000$ G'lik dış manyetik alan altında deneysel olarak elde edilen 3d valens elektron sayılarının (n_{3d}), MCDF hesaplamalarının teorik sonuçları ile karşılaştırmalı olarak alaşımda ki Cr ve Cu element konsantrasyonunun ($C_{Cr}(x)$) ve ($C_{Cu}(1-x)$) bir fonksiyonu olarak verilen grafiği.

Şekil 4.8 incelendiğinde $\text{Cr}_x\text{Cu}_{1-x}$ ($x=0,30; 0,40; 0,50; 0,60$ ve $0,70$) alaşımlarında ki Cr element konsantrasyonu ($C_{\text{Cr}}(x)$) arttıkça alaşımda ki Cr'nin 3d elektron popülasyonunun azaldığı ve Cu element konsantrasyonu ($C_{\text{Cu}}(1-x)$) arttıkça ($1-x=0,50$) değerine kadar 3d elektron popülasyonunun arttığı bu değerden sonra 3d elektron popülasyonunun azaldığı görülmektedir. Hem saf Cr hem de Cu mikro metali için elde edilen 3d elektron popülasyonları değeri (n_{3d}), diğer alaşım bileşimlerinde ki Cr ve Cu için elde edilen değerden küçük iken belirlenen bu durumların uygulanan tüm manyetik alan değerleri için aynı olduğu her iki şekilde de görülmektedir. Ayrıca Şekil 4.8'de görüldüğü üzere, artan manyetik alan değeri için hem saf Cr ve Cu metal atomları hem de tüm alaşımlarda ki Cr ve Cu metal atomları için 3d elektron popülasyonlarının (n_{3d}) arttığı belirlenmiştir.

Bu sonuçlar birlikte değerlendirildiğinde, elde edilen değişimlerin manyetik alandan bağımsız olarak alaşım elementlerine ve alaşım elementlerinin konsantrasyonuna bağlı olduğu açıkça görülmektedir. Manyetik alan değerinin $\text{Cr}_x\text{Cu}_{1-x}$ alaşımlarındaki hem Cr hem de Cu metalinin 3d elektron doluluk oranını artırdığı ancak bu artışın konsantrasyona bağlı değişim durumuna etki etmediği Şekil 4.8'den görülmektedir. Ayrıca tüm alaşım bileşimleri için artan manyetik alanla Cr atomlarındaki n_{3d} popülasyon değerinin sürekli azalış durumunun Cu atomları için farklılık arz etmesi; alaşımların sahip olduğu manyetik alana bağlı spesifik özelliklerin Cu metal atomlarının n_{3d} popülasyon değerlerindeki değişimlerden kaynaklandığı açık bir şekilde söylenebilir.

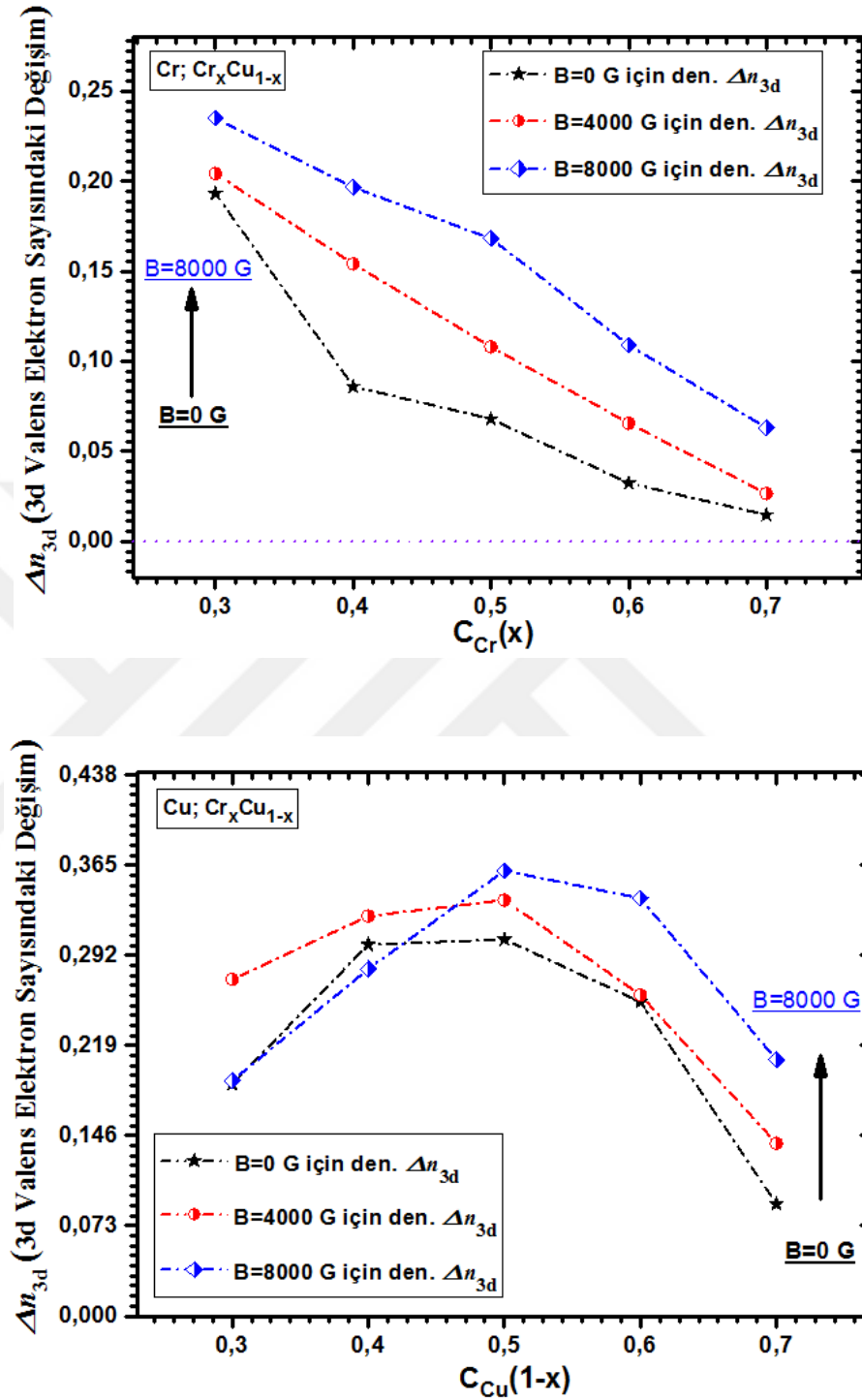


Şekil 4.9. $P=937,467$ MPa sıkıştırma basıncı ve $T=1000^\circ\text{C}$ tavlama sıcaklığında ayrı ayrı üretilen $\text{Cr}_x\text{Cu}_{1-x}$ alaşımlarında ki Cr ve Cu için $B=0, 4000, 8000$ G'lik dış manyetik alan altında deneysel olarak elde edilen $(4s,4p)$ valens elektron sayılarının $(n_{(4s,4p)})$ MCDF hesaplamalarının teorik sonuçları ile karşılaştırmalı olarak alaşımda ki Cr ve Cu element konsantrasyonunun $(C_{\text{Cr}}(x))$ ve $(C_{\text{Cu}}(1-x))$ bir fonksiyonu olarak verilen grafiği.

Şekil 4.9 incelendiğinde görülen durum 3d valens elektron sayıları için saptanan durumların tam tersidir. Yani, $\text{Cr}_x\text{Cu}_{1-x}$ ($x=0,30; 0,40; 0,50; 0,60$ ve $0,70$) alaşımlarında Cr element konsantrasyonu ($C_{\text{Cr}}(x)$) arttıkça alaşımda ki Cr'nin (4s,4p) valens elektron popülasyonlarının ($n_{(4s,4p)}$) arttığı, Cu element konsantrasyonu ($C_{\text{Cu}}(1-x)$) arttıkça 0,50 değerine kadar ($n_{(4s,4p)}$) elektron popülasyonunun azaldığı bu değerden sonra ($n_{(4s,4p)}$) elektron popülasyonunun arttığı görülmektedir. Ayrıca, artan manyetik alan değeri için bütün alaşım bileşimleri, saf Cr ve saf Cu metali için $n_{(4s,4p)}$ popülasyonlarının azaldığı saptanmıştır.

Şekil 4.8 ve Şekil 4.9 birlikte değerlendirildiğinde her üç manyetik alan durumu içinde incelenen $\text{Cr}_x\text{Cu}_{1-x}$ alaşımlarında yük transferinden ziyade delokalizasyon durumunun etkin olduğu belirlenmiştir. Bu sebeple uygulanan dış manyetik alanın interatomik ortamda oluşan bant yapısı içerisinde üst üste binen (overlap) orbital enerji düzeyleri arasında yük transferinden ziyade delokalizasyona etki ettiği açıkça görülmektedir.

Bu durumlar bütün manyetik alan değerleri için aynı sistematiği korumuştur. Bu sebeple ortaya çıkan bu sonuç manyetik alanın değil alaşım elementlerinin konsantrasyon farklılığından ileri gelmektedir. Ayrıca yukarıda verilen dört grafik birlikte değerlendirildiğinde alaşımlarda ki Cr ve Cu metal atomlarının valens elektron popülasyonlarının uygulanan dış manyetik alandan etkilendiği açıktır. Bu bilgilere ek olarak şimdi alaşım yapıdaki metal atomlarının valens elektron sayılarının saf metallere göre değişim durumlarını inceleyelim.



Şekil 4.10. $P=937,467$ MPa sıkıştırma basıncı ve $T=1000^\circ\text{C}$ tavlama sıcaklığında ayrı ayrı üretilen $\text{Cr}_x\text{Cu}_{1-x}$ alaşımlarında ki Cr ve Cu için $B=0$, 4000, 8000 G'lik dış manyetik alan altında deneysel olarak elde edilen 3d valens elektron sayılarındaki değişimlerin (Δn_{3d}) alaşımda ki Cr ve Cu element konsantrasyonunun ($C_{\text{Cr}}(x)$) ve ($C_{\text{Cu}}(1-x)$) bir fonksiyonu olarak verilen grafiği.

Şekil 4.10 incelendiğinde üretilen mikro yapıdaki $\text{Cr}_x\text{Cu}_{1-x}$ alaşımlarında ki Cr metal atomlarının 3d valens elektron popülasyonlarındaki değişimleri (Δn_{3d}), alaşımdaki Cr konsantrasyonuna bağlı olarak yaklaşık lineer fit eğrisi şeklinde değişim göstermektedir. Yani $C_{\text{Cr}}(x)$ değeri arttıkça $\Delta n_{3d}(\text{Cr})$ değerleri pozitif yönde negatif eğimli olacak şekilde azalmaktadır. Bu durum, alaşımdaki Cr konsantrasyonu arttıkça Cr atomlarının sahip olduğu 3d durum yoğunluğu (DOS) değerlerinin saf Cr atomlarının 3d DOS değerlerine yaklaştığının göstergesidir. Yani alaşım Cr atomları açısından değerlendirildiğinde yüzde konsantrasyonu Cr atomunca zengin alaşımın saf Cr karakteristik yapısına benzer özellik gösterebileceği anlamına gelmektedir. Ancak Şekil 4.10, $\text{Cr}_x\text{Cu}_{1-x}$ alaşımlarında ki Cu metal atomlarının 3d valens elektron popülasyonlarındaki değişim açısından değerlendirildiğinde ise durum çok farklı olmaktadır. Bu durum, alaşımdaki Cu metal atomlarının saf Cu metale göre düşük Cu konsantrasyonlarında ($C_{\text{Cu}}(1-x) < 0,50$) pozitif yönde artma gösterirken, ($C_{\text{Cu}}(1-x) > 0,50$) değerleri için azalma göstermektedir. Bu farklılık Cu'ca fakir $\text{Cr}_x\text{Cu}_{1-x}$ alaşımlarının saf Cu metal atomlarının sahip olduğu karakteristik özellikten uzaklaştığını ve bu durumun $\text{Cr}_{0,50}\text{Cu}_{0,50}$ alaşımı için maksimum olduğunu göstermektedir. Bu değişimlerin tamamı birlikte değerlendirildiğinde, $\text{Cr}_x\text{Cu}_{1-x}$ alaşımlarındaki temel karakteristik özelliklerdeki değişime Cr atomlarından ziyade Cu metal atomlarının konsantrasyon değişikliğinin sebep olabileceği açıkça söylenebilir.

Ayrıca, $\text{Cr}_x\text{Cu}_{1-x}$ alaşımlarında alaşımın sahip olduğu Cu ve Cr metal atom konsantrasyonuna göre dış manyetik alanın etkisi değerlendirildiğinde $\text{Cr}_{0,40}\text{Cu}_{0,60}$ alaşımlarındaki $\Delta n_{3d}(\text{Cu})$ değeri hariç bütün Δn_{3d} değerlerinin artan manyetik alan ile arttığı Şekil 4.10'dan açıkça görülmektedir. Bu artış, manyetik alanın bütün konsantrasyonlar için alaşımlara aynı yönde değişim oluşturacak şekilde etki ettiğinin göstergesidir. Bunun sebebi ise alaşımlama esnasında interatomik ortamda bant yapısı içerisinde bulunan ve çiftlenmemiş halde olan valens elektronlarına uygulanan dış manyetik alanın etki ederek potansiyel enerji kazandırıp tork uygulamasından ileri gelmektedir. Enerji kazanan valens elektronları bireysel atomların kendi orbital enerji düzeyleri arasında delokelize olması sebebi ile uygulanan B değerinin artışı Δn_{3d} değerinin artışına sebep olmuştur.

Yukarıdaki grafiklerde bütün manyetik alan değerleri için incelenen numunelerdeki Cr ve Cu atomlarının 3d ve (4s, 4p) valens elektron sayıları bütün uygulanan manyetik alan değerleri için alaşımda ki element konsantrasyonlarının bir fonksiyonu olarak incelenmiştir. İnceleme sonucunda her bir uygulanan dış manyetik alan tek başına düşünüldüğünde konsantrasyona bağlı değişimlerin sistematik olarak bütün manyetik alan değerleri için aynı olduğu görülmüştür. Bunun için bu değişimler incelenen $\text{Cr}_x\text{Cu}_{1-x}$ alaşım serisinin bir karakteristiği olup bir dış parametre altında korunmaktadır.

Çizelge ve grafiklerin tamamı birlikte değerlendirildiğinde incelenen alaşımların valens elektron popülasyonları üzerine alaşım elementlerinin sahip olduğu konsantrasyonların çok önemli derecede etki ettiği belirlenmiştir. Belirlenen bu etkiler verilen bilgiler ışığında aşağıdaki gibi yorumlanmıştır. $\text{Cr}_x\text{Cu}_{1-x}$ alaşım elementlerinin d orbital seviyelerinin Fermi seviyesi ($\varepsilon_{F\text{ Cr}}=6,96\text{ eV}$ ve $\varepsilon_{F\text{ Cu}}=7,05\text{ eV}$) üzerinde oluştuğu ve bu seviyelerin alaşım elementlerinin atom numarası, elektronegativite değerleri ve metalik yarıçapları ile değiştiği bilinen bir gerçektir. Alaşımlama sırasında alaşım elementlerinden birisinin Fermi seviyesinde ki 3d popülasyon şiddetinde meydana gelen bir azalma, o alaşımda o elementin 3d orbital enerji seviyelerindeki elektronların lokalizasyonunda artma anlamına gelmektedir. Yani o alaşım elementinin d kabuğunda ki doluluğunun azalması Fermi seviyesi üzerindeki d durumlarının sayısını artırmaktadır denilebilir. Bu durumun açıklanması ancak delokalizasyon fenomeni ile yapılabilir. Yük transferi bu durumu açıklayamaz. Ayrıca, alaşım elementlerinin orbital enerji seviyelerinin üst üste binmesi (girişim=overlap) sonucu oluşan hibritleşme bant genişliklerinde azalmaya sebep olur. d bantlarının genişliği sp bandından daha dardır. Bu yüzden d valens orbitalleri ve dolayısıyla aralarındaki örtüşme (d-d overlap'ı), sp değerlik orbitallerinin d orbitalleri ile yaptığı örtüşmeye göre (sp-d overlap'ına göre) önemli ölçüde daha zayıf ihtimaliyetlidir. Düşük atom numaralı 3d geçiş elementlerinde orbital enerji seviyelerini barındıran bantlar alaşımlama sırasında alaşım elementlerinin atomları arasında d orbital seviyelerinin daha fazla yarılarak daha fazla genişlemesine yol açar ve sp-d örtüşmesi daha fazla meydana gelerek bu seviyeler arasında elektron geçişleri oluşur. Dolayısıyla kohezif enerjide bir artış beklenir ve d orbitallerinin daha dar olması sebebiyle, bağlanma durumu dalga fonksiyonu örtüşmesini maksimize etmek

için daha küçük kafes sabitlerini destekleyecektir. Geçiş metal serisinin 3d doluluğu fazla olan yüksek atom numaralı element atomlarında s elektron yoğunluğu metalik bağlanma için optimum seviyeden daha yüksek hale gelir. Bu durum d orbital seviyelerinden s orbital seviyelerine doğru bir itme uygulanması ile olur. Yani perdeleme artması ile olur. Sonuç olarak s elektron yoğunluğu arttıkça örgü sabileri artmaya başlar (Alım 2017).

Alaşımlamaya giren element atomlarının elektronegativite değerleri birbirine yaklaştıkça alaşım elementlerinin birbirini daha iyi çözmesinden dolayı bant seviyeleri birbirini içine daha çok nüfuz ederek daha iyi örtüşme olur. Böylece üst üste binmiş bandın (alaşımın bandının) doluluk oranı artar. Bu durum alaşımı oluşturan elementlerin alaşım için bant genişliğinin saf hallerine göre daha büyük olduğunu gösterir. Bu olay elektronegatiflikleri arasındaki fark çok az olan $\text{Cr}_x\text{Cu}_{1-x}$ alaşımlarında (Cr için elektronegativite 1.66, Cu için elektronegativite 1.9 ve $\Delta_{ENF}=0.24$) şiddetli bir şekilde gözlenir.

Yukarıda verilen bilgiler ışığında konsantrasyona bağlı olarak elde edilen sonuçlar aşağıdaki gibidir. Bütün incelenen alaşımlarda elde edilen deneysel sonuçlara göre bantların doluluğu için aynı element atomlarının 3d ve (4s,4p) orbital enerji seviyelerinin overlapı sonucu elektronların yeniden düzenlenmesinden dolayı meydana gelen delokalizasyon ihtimaliyeti yük transferinden daha çok etkili olmuştur. Bu sebeple üretilen $\text{Cr}_x\text{Cu}_{1-x}$ alaşım fazları oluşumunda bantların doluluğundan yük transferi işleminden çok alaşım yapıdaki aynı metal atomların sahip olduğu 3d - (4s,4p) orbital seviyeleri arasındaki üst üste binme işleminin sorumlu olduğu belirlenmiştir. Yani bu alaşım fazlarının oluşmasında Cr ve Cu'nun d kabuğundaki yoğunluk değişimleri (DOS) 3d ve (4s,4p) durumları arasındaki elektron yoğunluğunun yeniden interatomik düzenlenmesinden kaynaklandığı saptanmıştır.

Cu konsantrasyonu arttıkça ($1-x=0.5$) değerine kadar alaşımın kristal yapısı bcc bu değer aralığından sonra fcc dir. $x \sim 0.3$ te yapı dönüşümü olur, bu alaşımların elektronik bant yapılarının özelliğiyle ilgilidir. Fermi seviyesinde DOS'lar da artış olur

(Kudryavtsev *et al.* 2006) ve Cu konsantrasyonu artışı ile örgü parametresi artmaktadır. Bu konsantrasyondan sonraki alaşımları düşünecek olursak, alaşım yapısı fcc dir. fcc örgüde Cr atomlarıyla Cu'nun yerdeğiştirmesi alaşımanın etkin elektron konsantrasyonunu azaltır. Bu Fermi enerjisini düşürür. Cr'ce zengin alaşımlar durumunda işgal edilmiş seviyelerden boş bantlara geçişler fermi seviyesini yükseltir. Cr metal atomları ile Cu metal atomları yer değıştirdiğinde bcc örgü boyutu artar. Atom yer değıştirmeleri elektronik konfigürasyonu etkiler. Kafes sabitlerinin artması demek dalga fonksiyonu örtüşmesini minimize eden d orbital enerji seviyelerin daralması demektir. bcc ve fcc tipler için örgü parametresi alaşım kompozisyonuna zayıf bağılıdır (Kudryavtsev *et al.* 2006). Bazı araştırmalar Cu'nun konsantrasyonu 0,5 değışerine kadar bcc alaşım yapısı gözlemlemişlerdir (Kim et al 1985; McIntyre *et al.* 1988; Payne and Clements 1992; Gong *et al* 2003; Harzer *et al.* 2015). Görüldüğü gibi Şekil 4.8 ve Şekil 4.9'daki dönüm noktaları faz dönüşümlerine karşılık gelmektedir.

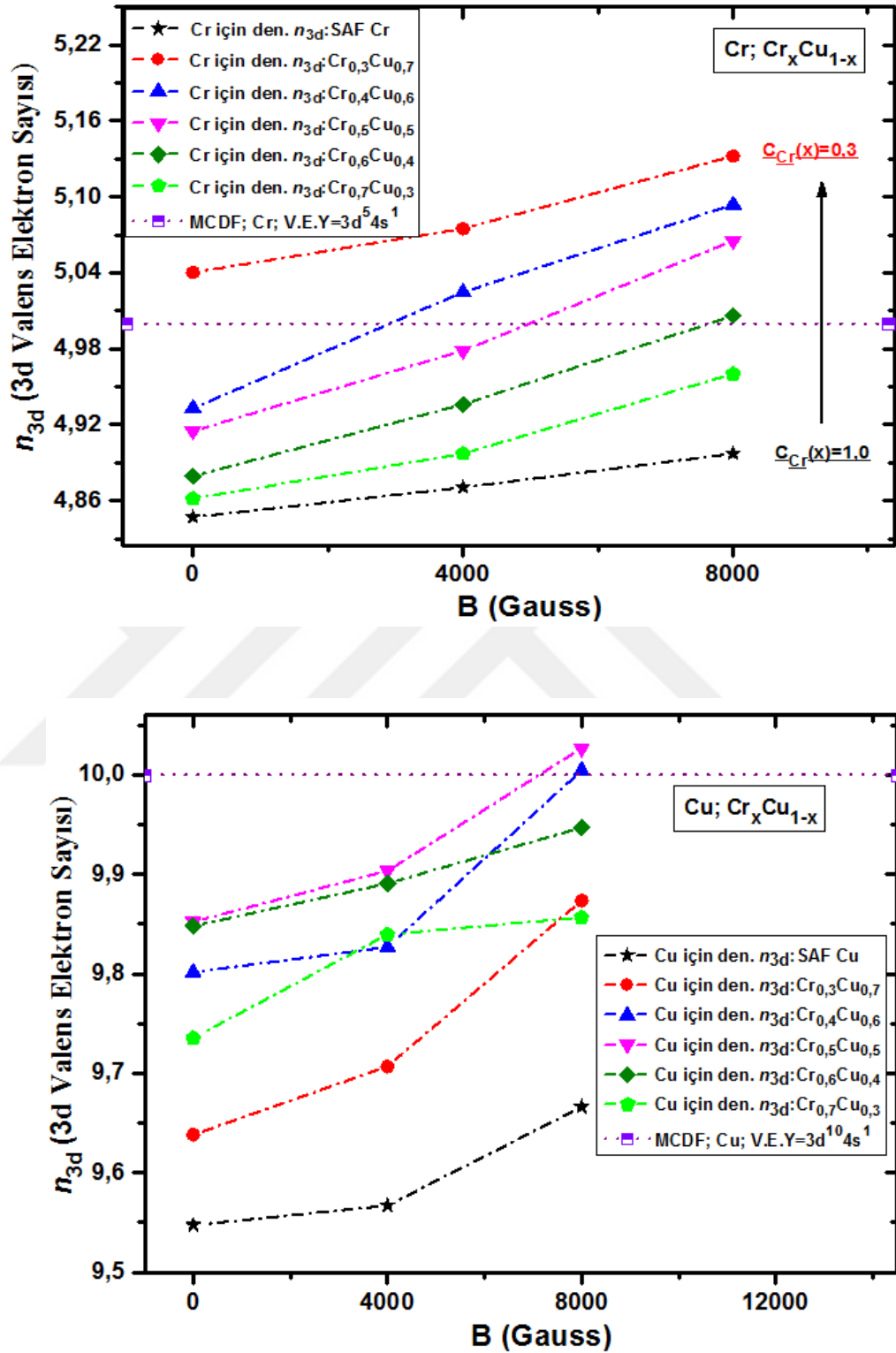
Alaşımlama sırasında 1000°C tavlama sıcaklığında Fick'in I. yasası gereğı Cu atomlarının erime sıcaklığının düşük olması ve mobilitelerinin büyük olması sebebiyle Cu atomları kendine difüzyon yanısıra empürite olarak Cr'a difüzyon yapar. Cu atomları her bir Cr atomu çevresindeki boşluklara yerleşir ($r_{Cu}=0.128 \text{ nm}$ > $r_{Cr}=0.127 \text{ nm}$) (Rogachev *et al.* 2016) ve böylece Cr atomları Cu atomları içerisine gömülmüş gibi olur. Böylece birçok sayıda Cu atomu tek bir Cr atomu etrafını sarmış gibi olur. Bu durum Cu atomlarının kendi özgün orbital enerji seviyeleri arasında Cr'nin kısmen dolu 3d durumları ile Cu'nun fermi seviyesi yakınında 4s durumları arasında delokalize elektron varlığının daha çok olmasına neden olur. Cr_xCu_{1-x} alaşımlarında $x=0,23$ 'e kadar fcc yapı vardır. İletim elektronlarının bu durumlara saçılması direnci artırır (Liebscher *et al.* 2016). Ancak bu durum Cu konsantrasyonunun fazla olduğı (Fick II. Yasası) alaşımlarda geçerlidir. Cu'dan Cr'ye (0.064) yük transferi var (Bello *et al.* 1998). Düşük Cu konsantrasyonlu alaşımda, herbir Cr ve Cu düzgün orbital seviyeleri arasında sadece 1000 °C sıcaklığın etkisi ile kendinde difüzedenden kaynaklı delokalize elektronlar oluşur.

Cu'nun düşük konsantrasyonlu alaşımlarında Cu konsantrasyonun bu değışerine ($1-x=0,5$) kadar Fick'in II. Yasası gereğı konsantrasyonu fazla olan Cr atomları Cu

atomlarına doğru difüze olur ($r_{Cu} > r_{Cr}$) ve Cu atomlarının yerini almaya çalışır ve Cu'nun yüksek elektronegativitesi nedeniyle Cr'den Cu'ya çok az miktarda delokalize elektron transferi olur. Cu'nun elektronegatifliğinden dolayı Cr metal atomlarından Cu metal atomlarının 4d seviyelerine doğru çiftlenmemiş elektron geçişi Fermi seviyesi yakınında bağlı durumlar oluşturur. Bu durum, dar bir bağlanma enerjisinde lokalize olan Cu atomları arasına Cr atomlarının daha fazla difüze olması sebebiyle (Rogachev *et al.* 2016), d bantlarının melezleşmesi ile ortaya çıkan ortak bir d bandı oluşumundan dolayı meydana gelmiştir. Oluşan bu ortak d bandı içerisine lokalize olan elektronlar Cu'nun elektronegativitesinin Cr'den fazla olması sebebiyle Cu atom çekirdekleri etrafında daha fazla vakit geçirirler. Bu sebeple bu alaşımda Cr metal atomlarından Cu metal atomlarına delokalize elektron transferi olmuştur denir. Böylece bu alaşım içerisindeki Cr atomlarının d seviye popülasyonları diğer alaşım bileşimlerindeki Cr metalinden çok küçük, Cu seviyelerindeki d elektron popülasyonları ise diğer alaşım bileşimlerinden büyük olmuştur. Ayrıca bu alaşımlarda saf Cu metaline göre en yüksek Cu 3d bant işgali görülmüştür.

Yukarıda belirtilen bütün durumlar $P = 937,467$ MPa sıkıştırma basınçlarında ve $T = 1000^{\circ}\text{C}$ tavlama sıcaklıklarında üretilen tüm numuneler için tüm deney şartlarında aynı şekilde gözlemlenmiştir. Bunun için ileriki bölümlerde alaşımlarda konsantrasyon etkisi ve alaşım elementi etkisi detaylı bir şekilde burada açıklandığı için sadece özet şeklinde verilmiştir. Ancak dış manyetik alanın etkisi kendi içlerinde detaylı bir şekilde değerlendirilmiştir.

Bu bölümde valens elektron yapıları üzerine uygulanan dış manyetik alanın etkisi üzerinde durulacaktır. Bu amaçla bütün hesaplanan parametrelerin dış manyetik alanın bir fonksiyonu olarak değişimleri arkadaki gibi verilmiştir.



Şekil 4.11. $P=937,467$ MPa sıkıştırma basıncı ve $T=1000^\circ\text{C}$ tavlama sıcaklığında ayrı ayrı üretilen Cr_xCu_{1-x} alaşımlarında ki Cr ve Cu için $B=0, 4000, 8000$ G'lik dış manyetik alan altında deneysel olarak elde edilen 3d valens elektron sayılarının (n_{3d}) MCDF hesaplamalarının teorik sonuçları ile karşılaştırmalı olarak uygulanan dış manyetik alanın bir fonksiyonu olarak verilen grafiği.

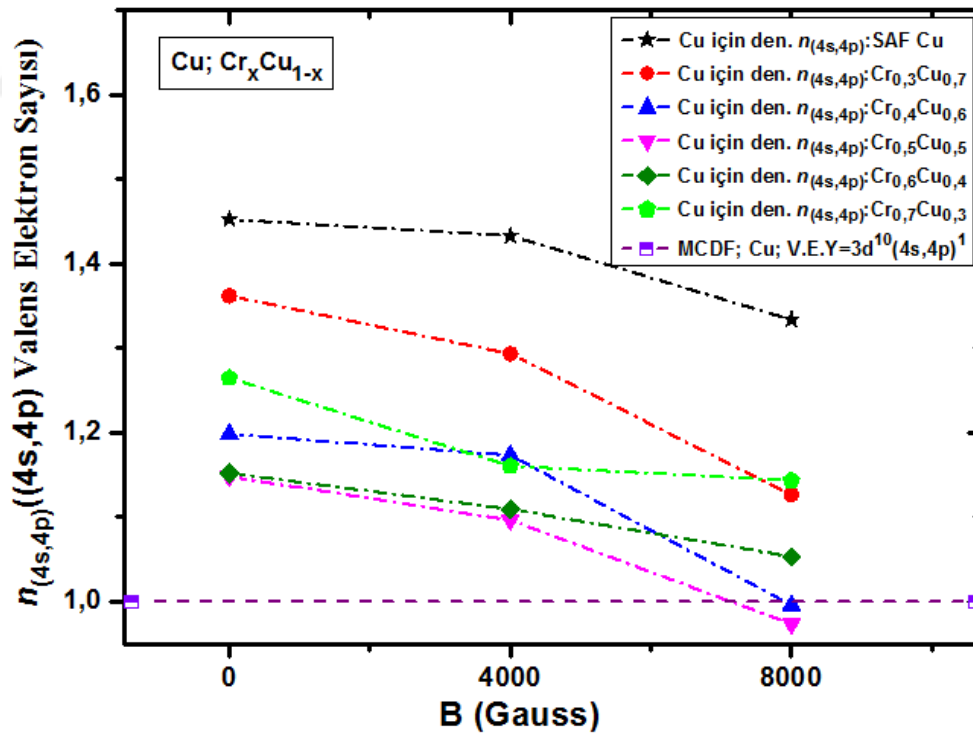
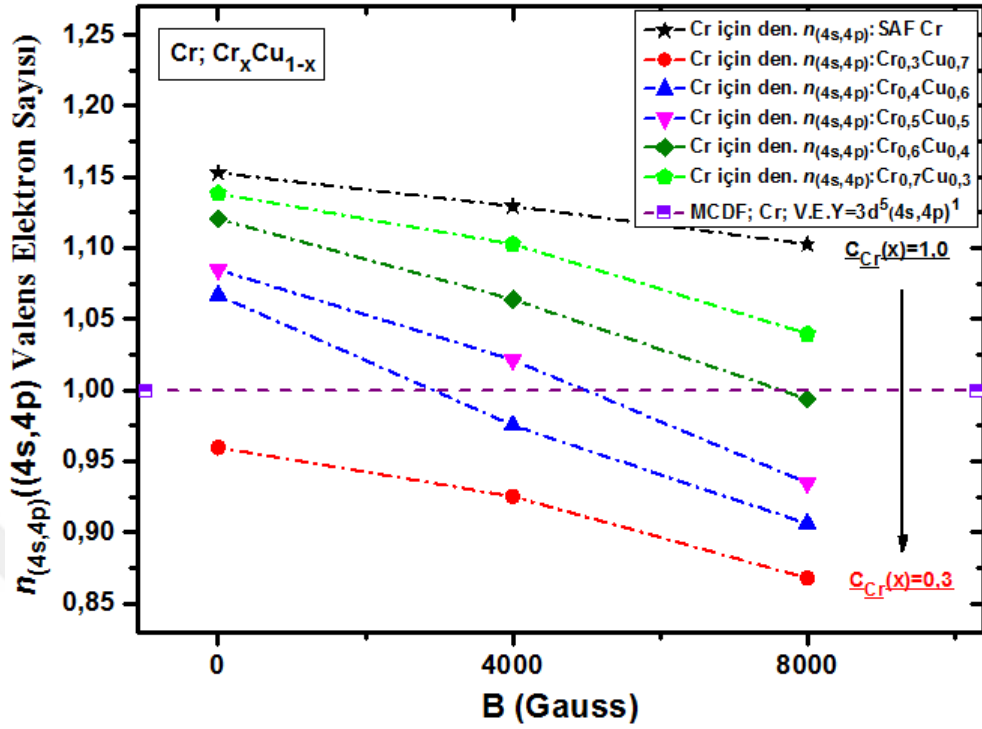
Şekil 4.11 incelendiğinde saf Cr mikro metali ve bütün alaşımlarda ki Cr metalinin 3d valens elektron popülasyon değerlerinin ($n_{3d(Cr)}$) dış manyetik alanın bir fonksiyonu olarak değerlendirildiğinde, artan dış manyetik alan ile hemen hemen sabit eğimli lineer bir artış gösterdiği açıkça görülmektedir. Ancak bu artış eğiminin alaşımdaki Cr konsantrasyonuna göre farklılık gösterdiği, ama bu farklılığın çok fazla olmadığı grafik üzerinden de açık bir şekilde gözlemlenmiştir. Bu sebeple herbir alaşım için ayrı ayrı olmak şartı ile Cr_xCu_{1-x} alaşımlarındaki Cu metal atomlarının sahip olduğu 3d valens elektron popülasyonlarının manyetik alanın büyüklüğüne bağlı olarak değeri aşağıdaki eşitlikle verilebilir.

$$\begin{cases} n_{3d} = xB + y \Leftrightarrow x > 0 \\ \frac{d(n_{3d})}{dB} = x \Leftrightarrow x = \text{sabit} > 0 \end{cases} \quad (4.2)$$

Bu eşitlikte B , uygulanan dış manyetik alanın büyüklüğü, x ve y ise ilgilenilen Cr_xCu_{1-x} alaşımlarındaki Cr konsantrasyonuna bağlı olmak üzere sabit katsayılar olup herbir alaşım bileşeni için deneysel olarak belirlenebilir.

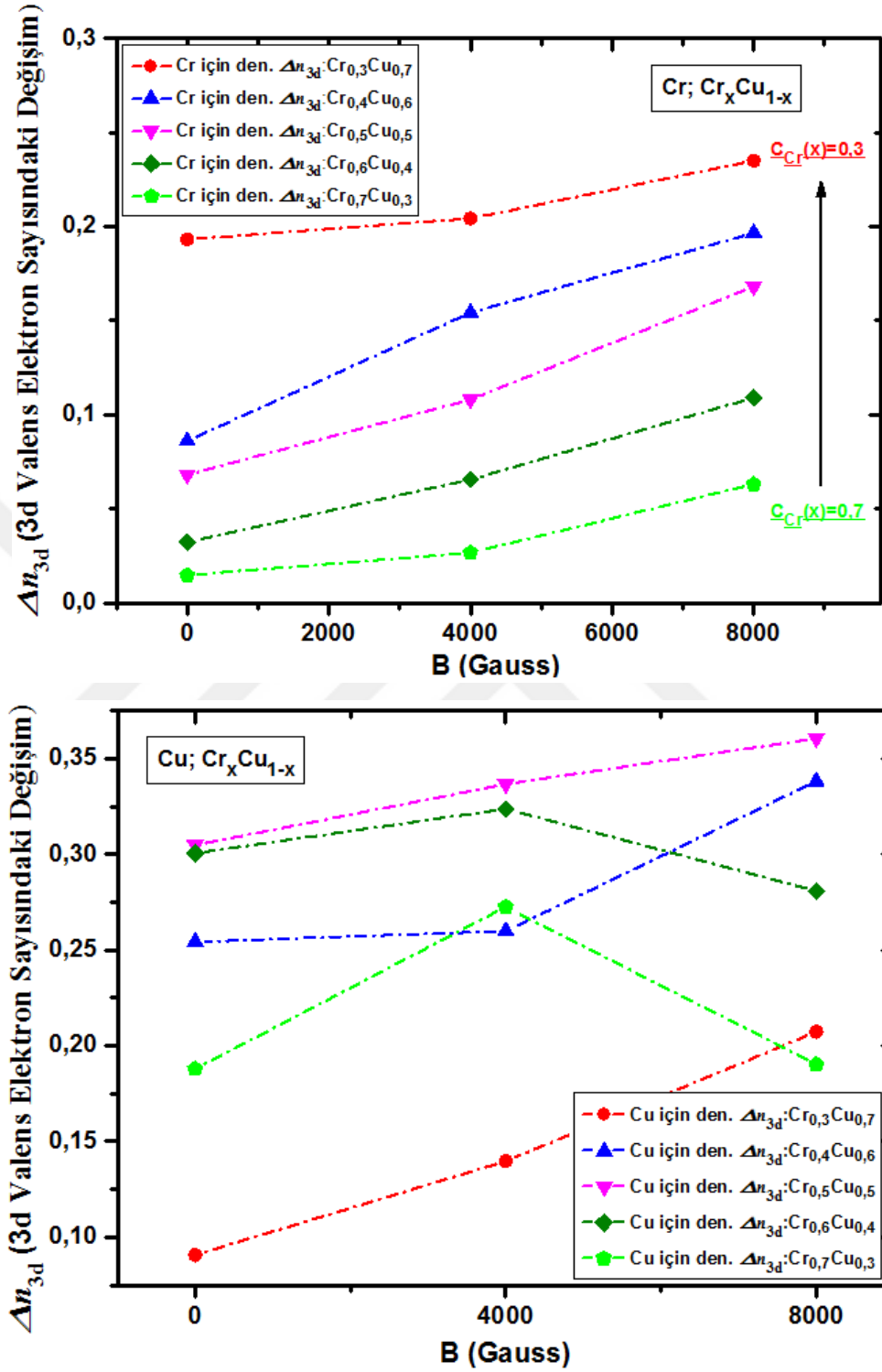
Şekil 4.11. Cr_xCu_{1-x} alaşımlarındaki Cu metal atomlarının n_{3d} değerlerine göre incelendiğinde ise durum tamamen farklıdır. Bu durum, artan manyetik alanın bir fonksiyonu olarak $Cr_{0,60}Cu_{0,40}$ alaşımı için sabit eğimli lineer bir artış, $Cr_{0,70}Cu_{0,30}$ alaşımı için eğimi azalan parabolik bir artış ve diğer alaşım bileşenleri ve saf Cu metali için ise eğimi artan parabolik artış gözlemlenmiştir. Bu durum uygulanan dış manyetik alan açısından $Cr_{0,70}Cu_{0,30}$ ve $Cr_{0,60}Cu_{0,40}$ alaşımlarının birbirlerinden, diğer alaşım bileşenlerinden ve saf Cu mikro metalinden manyetik alana bağlı olarak farklı karakteristik özellik gösterebileceğinin düşüncesini oluşturmaktadır.

Sonuç olarak, Cr_xCu_{1-x} alaşımlarının 3d valens elektron doluluk oranlarına (DOS) uygulanan dış manyetik alanın alaşımın sahip olduğu manyetik özelliklere göre etki ettiği bu tez çalışmasında açıkça görülmüştür.



Şekil 4.12. $P=937,467$ MPa sıkıştırma basıncı ve $T=1000^\circ\text{C}$ tavlama sıcaklığında ayrı ayrı üretilen $\text{Cr}_x\text{Cu}_{1-x}$ alaşımlarında ki Cr ve Cu için $B=0, 4000, 8000$ G'lik dış manyetik alan altında deneysel olarak elde edilen $(4s,4p)$ valens elektron sayılarının $(n_{(4s,4p)})$ MCDF hesaplamalarının teorik sonuçları ile karşılaştırmalı olarak uygulanan dış manyetik alanın bir fonksiyonu olarak verilen grafiği.

Şekil 4.12 incelendiğinde, burada Şekil 4.11’de belirlenen durumun tam tersi bir durum olduğu açıkça görülmektedir. Yani, artan dış manyetik alan ile bütün alaşımlarda ki Cr, Cu, saf Cr ve saf Cu mikrometalinin (4s,4p) valens elektron sayılarının azaldığı ve bu azalışın Şekil 4.11’de belirtilenin tam tersi olduğu belirlenmiştir. Sonuç olarak, bu grafik Şekil 4.11’deki grafikte birlikte düşünüldüğünde artan manyetik alanın hem saf Cr ve Cu mikro metali için hem de alaşımlarda ki Cr ve Cu metali için interatomik ortamda oluşan bant yapısı içerisinde alaşım içerisindeki ayrı metal atomlarının bireysel orbital enerji seviyeleri arasında (4s,4p) orbital enerji seviyelerinden 3d orbital enerji seviyelerine geçişleri ile delokalize olduğu saptanmıştır. Bu durum bütün manyetik alan değerleri için korunmuştur. Şekil 4.12’den uygulanan dış manyetik alanın $\text{Cr}_x\text{Cu}_{1-x}$ alaşımlarında neredeyse tamamen delokalizasyona sebep olduğu ve yük transferi geçişleri için yeterince elektron başına ek potansiyel enerji ($\Delta E = \mu B$) oluşturamadığı belirlenmiştir. Ayrıca $\text{Cr}_x\text{Cu}_{1-x}$ alaşımlarındaki Cu metal atomları için düşük manyetik alan değerlerinde delokalize elektronların sayısının bile minimum olduğu görülmektedir. Bu durum incelenen alaşımların yapısında buluna Cu metal atomlarının valens elektron popülasyon değerlerinin düşük manyetik alan değerlerinde manyetik alan ile zayıf bir şekilde değiştiğinin göstergesidir.



Şekil 4.13. $P=937,467$ MPa sıkıştırma basıncı ve $T=1000^{\circ}C$ tavlama sıcaklığında ayrı ayrı üretilen Cr_xCu_{1-x} alaşımlarında ki Cu ve Cr için $B=0, 4000, 8000$ G'lik dış manyetik alan altında deneysel olarak elde edilen 3d valens elektron sayılarındaki değişimlerin (Δn_{3d}) uygulanan dış manyetik alanın bir fonksiyonu olarak verilen grafiği.

Şekil 4.13 incelendiğinde, alaşımlardaki 3d seviyelerinin doluluk durumunun saf Cr ve Cu meteline göre değişimi pozitif yöndedir. Artan Cr konsantrasyonu ile bütün alaşımlarda Δn_{3d} sayısı azalmaktadır. Bu durum alaşım konsantrasyonuna bağlı bir durum olup dış manyetik alandan bağımsızdır. Ayrıca alaşımlardaki Cu konsantrasyonu ve Cu metal atomlarının Δn_{3d} sayısı arasında rastgele değişim gözlenmiştir.

Sonuç olarak üretilen $\text{Cr}_x\text{Cu}_{1-x}$ alaşım yapılarında ki Cr ve Cu metal atomlarının manyetik alan altında yük transferinden ziyade alaşım yapısı içerisindeki bireysel atomların orbital enerji seviyeleri arasında $4s \rightarrow 3d$ elektron geçişleri ile delokalizasyon (yeniden düzenlenme) olayı meydana gelmiştir. Bu durum atomların sahip olduğu çiftlenmemiş elektronların atoma kazandırdığı manyetik dipol moment ile manyetik alanın etkileşmesi sonucu alanın bu dipol momentleri tek yönlü (uygulanan manyetik alan yönünde) dizme eğiliminden kaynaklanmaktadır.

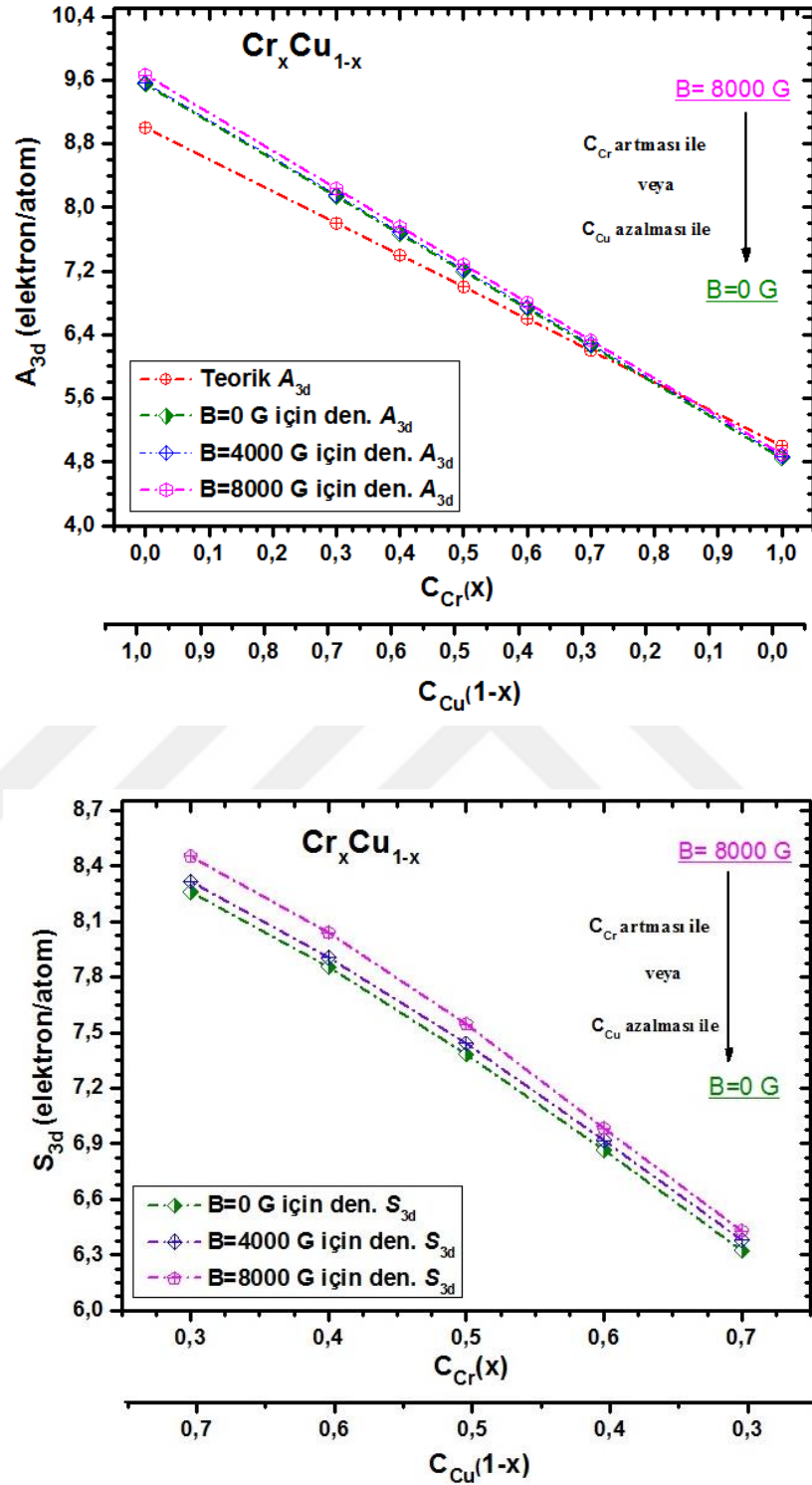
Şimdi alaşımı bütünlüğü karakterize eden valens elektron doluluk oranlarını hem alaşım elementlerinin konsantrasyonunun bir fonksiyonu olarak hemde uygulanan dış manyetik alanın bir fonksiyonu olarak inceleyelim.

Çizelge 4.6. 10 μm partikül boyutuna sahip Cr ve Cu mikro metallerinin belirli konsantrasyonlardaki karışımları $P=937,467$ MPa basınç değerlerinde preslenerek 1000°C sıcaklıkta sinterlenmesi ile elde edilen $\text{Cr}_x\text{Cu}_{1-x}$ alaşımlarının ayrı ayrı $B=0$ G, $B=4000$ G, $B=8000$ G manyetik alan değerleri için teorik ve deneysel olarak hesaplanan ağırlıklı ortalama valens elektron popülasyon değerleri (A_{3d} ve $A_{(4s,4p)}$; elektron/atom) ve alaşımdaki elementlerin süper-pozisyonundan elde edilen deneysel süperpozisyon valens elektron popülasyon değerleri (S_{3d} ve $S_{(4s,4p)}$; elektron/atom).

$B=0$ G ve $T=1000^\circ\text{C}$'deki $\text{Cr}_x\text{Cu}_{1-x}$ alaşımı için						
Numune	Teo. A_{3d}	Den. A_{3d}	Den. S_{3d}	Teo. $A_{(4s,4p)}$	Den. $A_{(4s,4p)}$	Den. $S_{(4s,4p)}$
Cu	9,0000	9,5474	-----	2,0000	1,4526	-----
$\text{Cr}_{0,30}\text{Cu}_{0,70}$	7,8000	8,1373	8,2588	1,7000	1,3627	1,2412
$\text{Cr}_{0,40}\text{Cu}_{0,60}$	7,4000	7,6673	7,8542	1,6000	1,3327	1,1458
$\text{Cr}_{0,50}\text{Cu}_{0,50}$	7,0000	7,1972	7,3837	1,5000	1,3028	1,1163
$\text{Cr}_{0,60}\text{Cu}_{0,40}$	6,6000	6,7272	6,8669	1,4000	1,2728	1,1332
$\text{Cr}_{0,70}\text{Cu}_{0,30}$	6,2000	6,2572	6,3238	1,3000	1,2428	1,1762
Cr	5,0000	4,8470	-----	1,0000	1,1530	-----

$B=4000$ G ve $T=1000^\circ\text{C}$'deki $\text{Cr}_x\text{Cu}_{1-x}$ alaşımı için						
Numune	Teo. A_{3d}	Den. A_{3d}	Den. S_{3d}	Teo. $A_{(4s,4p)}$	Den. $A_{(4s,4p)}$	Den. $S_{(4s,4p)}$
Cu	9,0000	9,5670	-----	2,0000	1,4331	-----
$\text{Cr}_{0,30}\text{Cu}_{0,70}$	7,8000	8,1580	8,3171	1,7000	1,3420	1,1829
$\text{Cr}_{0,40}\text{Cu}_{0,60}$	7,4000	7,6884	7,9060	1,6000	1,3116	1,0940
$\text{Cr}_{0,50}\text{Cu}_{0,50}$	7,0000	7,2187	7,4411	1,5000	1,2813	1,0589
$\text{Cr}_{0,60}\text{Cu}_{0,40}$	6,6000	6,7491	6,9179	1,4000	1,2509	1,0821
$\text{Cr}_{0,70}\text{Cu}_{0,30}$	6,2000	6,2795	6,3799	1,3000	1,2205	1,1201
Cr	5,0000	4,8705	-----	1,0000	1,1295	-----

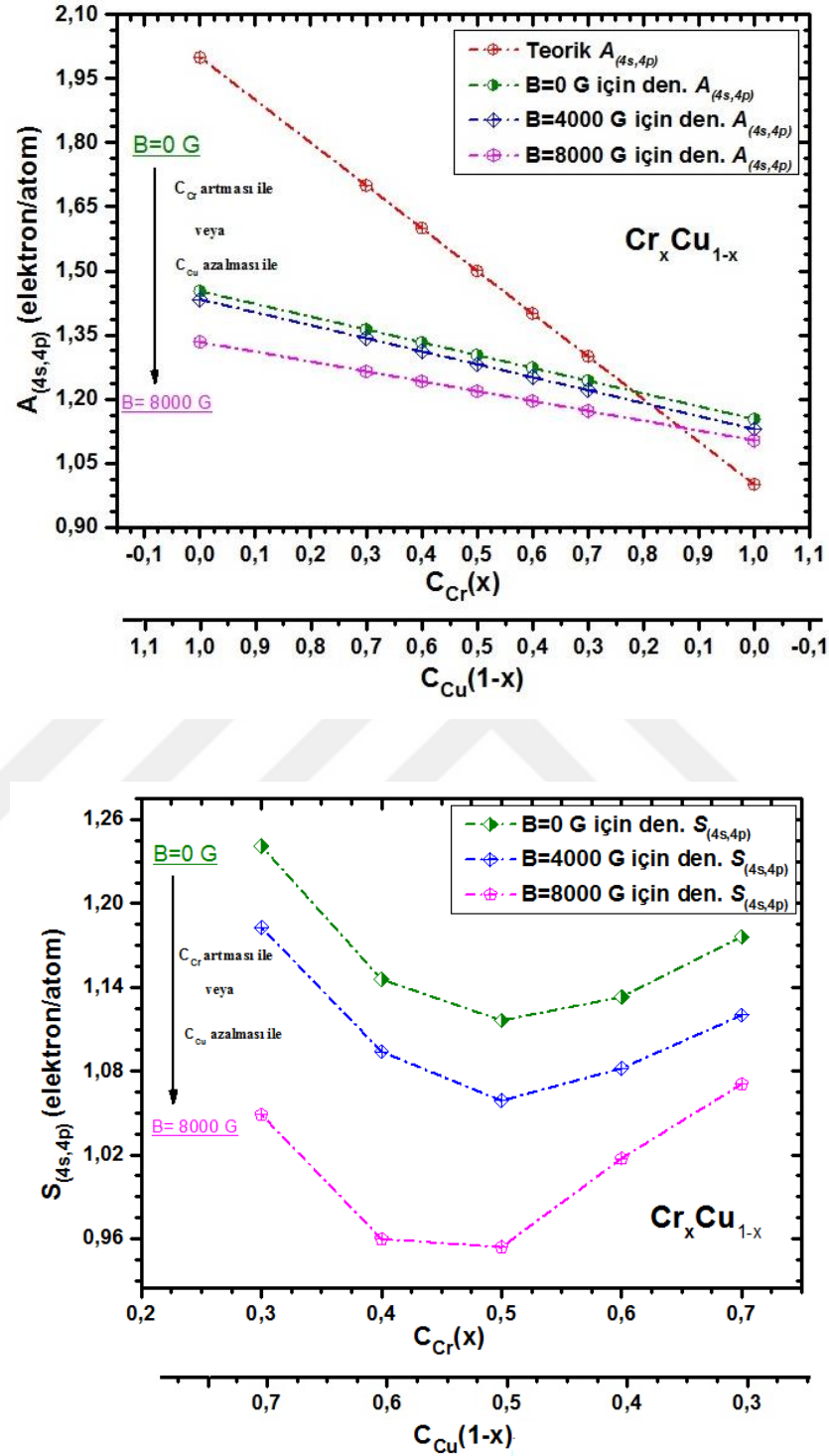
$B=8000$ G ve $T=1000^\circ\text{C}$'deki $\text{Cr}_x\text{Cu}_{1-x}$ alaşımı için						
Numune	Teo. A_{3d}	Den. A_{3d}	Den. S_{3d}	Teo. $A_{(4s,4p)}$	Den. $A_{(4s,4p)}$	Den. $S_{(4s,4p)}$
Cu	9,0000	9,6662	-----	2,0000	1,3338	-----
$\text{Cr}_{0,30}\text{Cu}_{0,70}$	7,8000	8,2355	8,4512	1,7000	1,2645	1,0488
$\text{Cr}_{0,40}\text{Cu}_{0,60}$	7,4000	7,7586	8,0402	1,6000	1,2414	0,9598
$\text{Cr}_{0,50}\text{Cu}_{0,50}$	7,0000	7,2817	7,5461	1,5000	1,2183	0,9539
$\text{Cr}_{0,60}\text{Cu}_{0,40}$	6,6000	6,8048	6,9825	1,4000	1,1952	1,0175
$\text{Cr}_{0,70}\text{Cu}_{0,30}$	6,2000	6,3279	6,4292	1,3000	1,1721	1,0708
Cr	5,0000	4,8972	-----	1,0000	1,1028	-----



Şekil 4.14. $P=937,467$ MPa sıkıştırma basıncı ve $T=1000^\circ\text{C}$ tavlama sıcaklığında ayrı ayrı üretilen $\text{Cr}_x\text{Cu}_{1-x}$ alaşımlarının teorik ve $B=0, 4000, 8000$ G'lik dış manyetik alan altında deneysel olarak elde edilen ağırlıklı ortalama 3d valens elektron popülasyonlarının (A_{3d}) ve süperpozisyon 3d valens elektron popülasyonlarının (S_{3d}) alaşımda ki Cr ve Cu element konsantrasyonunun ($C_{\text{Cr}}(x)$) ve ($C_{\text{Cu}}(1-x)$) bir fonksiyonu olarak verilen grafiği.

Şekil 4.14 incelendiğinde üretilen tüm $\text{Cr}_x\text{Cu}_{1-x}$ alaşımlarının ağırlıklı ortalama 3d valens elektron popülasyonlarının (A_{3d}) alaşımda ki Cr atomlarının konsantrasyonunun artışı ile veya Cu atomlarının konsantrasyonunun azalışı ile teorik sonuçlara uygun bir şekilde sabit eğimli olarak lineer bir şekilde azaldığı saptanmıştır. Bu beklenen bir sonuçtur çünkü Cr atomlarının d bantlarının doluluk oranı Cu atomlarının d bantlarının doluluk oranından az olduğu için A_{3d} sayısının Cu'ca zengin alaşımlar için daha büyük olması gerekir. Bu durumun grafikten görüldüğü üzere bütün manyetik alan değerleri için aynı olmasının yanı sıra artan manyetik alan değerinin tüm CrCu alaşımlarda A_{3d} popülasyonunu artırdığı belirlenmiştir. Sonuç olarak, alaşımların ağırlıklı ortalama 3d valens elektron popülasyonlarının (A_{3d}) manyetik alan ile etkilendiği belirlenmiştir.

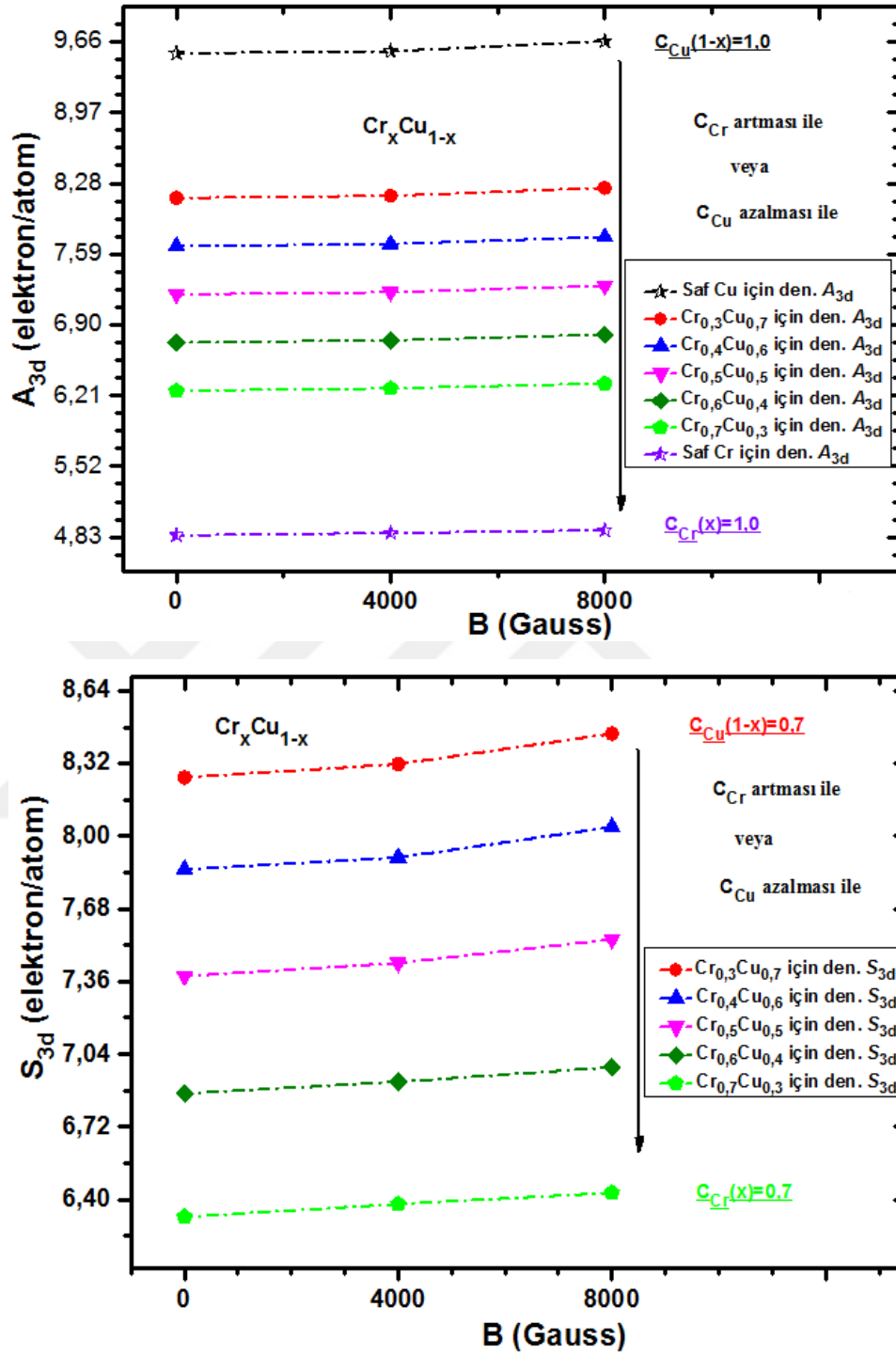
Ayrıca tüm $\text{Cr}_x\text{Cu}_{1-x}$ alaşımlarının süperpozisyon 3d valens elektron popülasyonlarının (S_{3d}) alaşımda ki Cr atomlarının konsantrasyonunun artışı ile veya Cu atomlarının konsantrasyonunun azalışı ile azaldığı görülmüştür. Ayrıca artan manyetik alan değerinin tüm $\text{Cr}_x\text{Cu}_{1-x}$ alaşımlar için S_{3d} değerini artırdığı belirlenmiştir. Bütün alaşım bileşimlerinde süperpozisyon 3d valens elektron popülasyonlarının sistematigi bozmaması alaşım yapısı içerisinde manyetik alanın yük transferine sebep olmadığından sonuçlarından biridir (Alım 2017). Ayrıca alaşımdaki metal konsantrasyonlarının bir fonksiyonu olarak verilen A_{3d} ve S_{3d} grafiklerinin benzer olması $\text{Cr}_x\text{Cu}_{1-x}$ alaşımlarında yük transferinin meydana gelmediğinin göstergesidir. Eğer yük transferi olsa idi süperpozisyon 3d valens elektron popülasyonlarının (S_{3d}) değişim eğrisinin, A_{3d} değişim eğrisinden farklı olması beklenirdi. Bu sebeple değişim eğrilerinin benzer olması sebebi ile $\text{Cr}_x\text{Cu}_{1-x}$ alaşımlarında yük transferinden ziyade delokalizasyon olayının meydana geldiği açık bir şekilde söylenebilir.



Şekil 4.15. $P=937,467$ MPa sıkıştırma basıncı ve $T=1000^\circ\text{C}$ tavlama sıcaklığında ayrı ayrı üretilen $\text{Cr}_x\text{Cu}_{1-x}$ alaşımlarının teorik ve $B=0, 4000, 8000$ G'lik dış manyetik alan altında deneysel olarak elde edilen ağırlıklı ortalama $(4s,4p)$ valens elektron popülasyonlarının ($A_{(4s,4p)}$) ve süperpozisyon $(4s,4p)$ valens elektron popülasyonlarının ($S_{(4s,4p)}$) alaşımda ki Cr ve Cu element konsantrasyonunun ($C_{Cr}(x)$) ve ($C_{Cu}(1-x)$) bir fonksiyonu olarak verilen grafiği.

Şekil 4.15. incelendiğinde, Cr konsantrasyonunun artmasıyla veya Cu konsantrasyonunun azalması ile tüm alaşım bileşimleri için deneysel olarak hesaplanan ağırlıklı ortalama (4s,4p) valens elektron popülasyonlarının ($A_{(4s,4p)}$) ise lineer olarak azaldığı saptanmıştır. Ayrıca, burada artan manyetik alan değerinin tüm alaşım bileşimlerindeki ağırlıklı ortalama (4s,4p) valens elektron popülasyonlarının ($A_{(4s,4p)}$) azalmasına sebep olduğu saptanmıştır. Bu durum manyetik alanın sadece delokalizasyona sebep olduğunun göstergesidir.

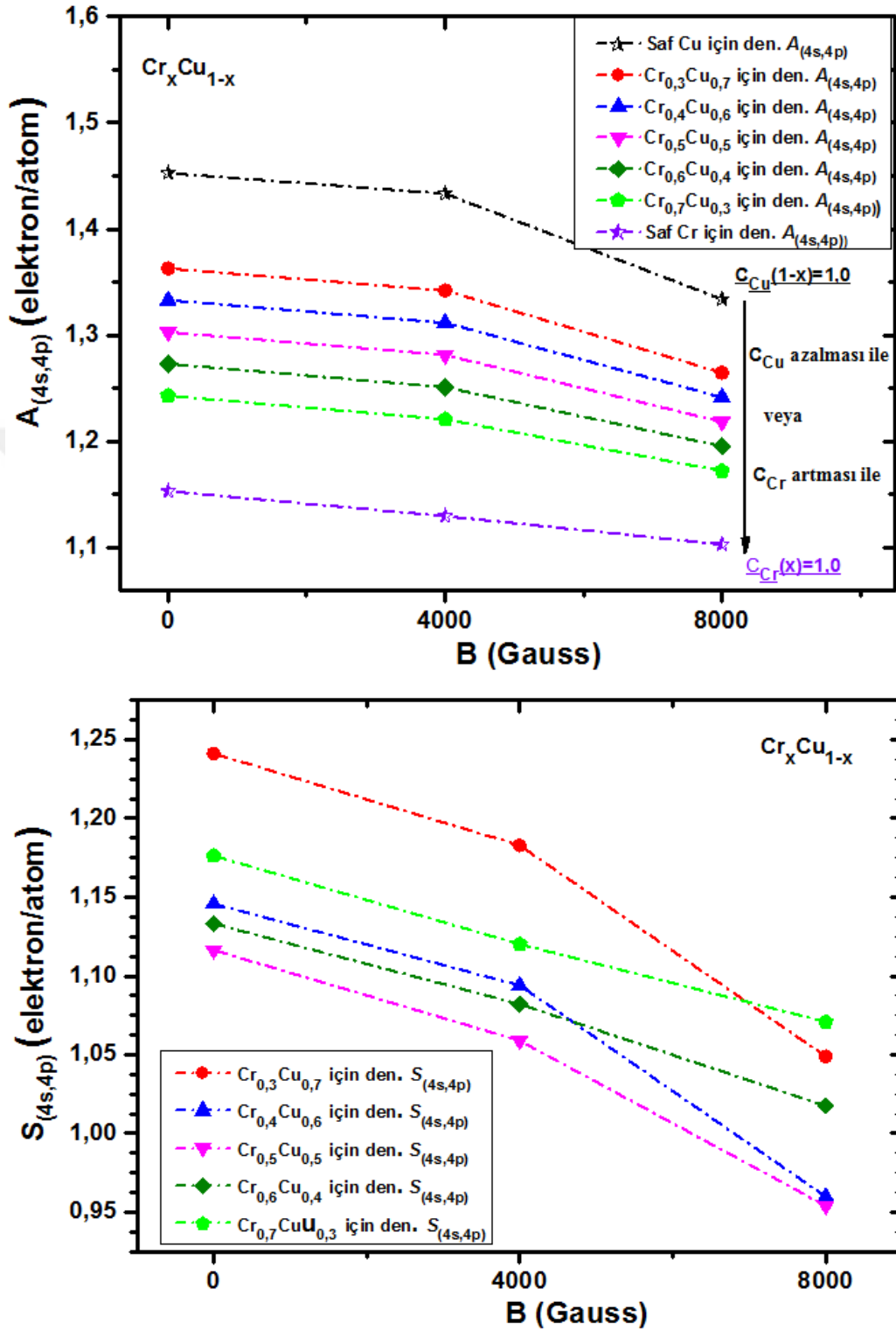
Şekil 4.15 incelendiğinde, Cr konsantrasyonunun artmasıyla veya Cu konsantrasyonunun azalması ($x=0,5$) değerine kadar tüm alaşımların süperpozisyon (4s,4p) valens elektron popülasyonlarının azaldığı bu değerden sonra arttığı görülmektedir. Bu grafikte görülen bu durum manyetik alanın yük transferine sebep olmadığının göstergesidir.



Şekil 4.16. $P=937,467$ MPa sıkıştırma basıncı ve $T=1000^{\circ}\text{C}$ tavlama sıcaklığında ayrı ayrı üretilen Cr_xCu_{1-x} alaşımlarının teorik ve $B=0, 4000, 8000$ G'lik dış manyetik alan altında deneysel olarak elde edilen ağırlıklı ortalama 3d valens elektron popülasyonlarının (A_{3d}) ve edilen süperpozisyon 3d valens elektron popülasyonlarının (S_{3d}) uygulanan dış manyetik alanın bir fonksiyonu olarak verilen grafiği.

Şekil 4.16 incelendiğinde artan manyetik alan değerinin bütün alaşımların ağırlıklı ortalama 3d valens elektron popülasyonlarını (A_{3d}) çok küçük eğimle artırdığı saptanmıştır. Bu değişim eğimlerinin küçük olmasından ve aynı yönelimde bulunmasından dolayı artan manyetik alan değerinin yük transferinden ziyade delokalizasyona sebep olduğu belirlenmiştir. Ayrıca, önceki paragraflarda izah edildiği gibi bu durum Cr ve Cu metali için ayrı ayrı $4s \rightarrow 3d$ elektron geçişleri ile elektronların yeniden düzenlenerek delokalize olması ile açıklanmaktadır. Ayrıca bu grafikten Cu'ca zengin alaşımların A_{3d} sayılarının daha büyük olduğu da görülmektedir. Bu durum ise alaşım yapıda ki Cu metalinin d bant doluluk oranının Cr metalinin d bant doluluk oranından fazla olması sebebiyle oluşmuştur. Sonuç olarak, ağırlıklı ortalama 3d valens elektron popülasyonlarının (A_{3d}), alaşım elementlerinin konsantrasyonlarına güçlü bir şekilde bağlı olduğu belirlenmiştir. Ancak, bu parametrenin uygulanan manyetik alandan konsantrasyona nispeten daha zayıf bir şekilde etkilendiği gözlemlenmiştir.

Alaşıımı asıl karakterize eden süperpozisyon 3d valens elektron popülasyonunun (S_{3d}) manyetik alanın bir fonksiyonu olarak Şekil 4.16'da verilen değişimi incelendiğinde, artan manyetik alan değeri diğer bütün alaşımların süperpozisyon 3d valens elektron popülasyonlarının (S_{3d}) lineer bir şekilde arttığı, belirlenmiştir. Ayrıca, Cr'ce zengin alaşımlar için S_{3d} sayısının daha küçük olduğu belirlenmiştir. Bu grafiklerin benzer oluşu, uygulanan dış manyetik alanın bütün alaşım bileşenlerine aynı ölçüde etki ettiğinin göstergesidir.



Şekil 4.17. $P=937,467$ MPa sıkıştırma basıncı ve $T=1000^\circ\text{C}$ tavlama sıcaklığında ayrı ayrı üretilen $\text{Cr}_x\text{Cu}_{1-x}$ alaşımlarının teorik ve $B=0, 4000, 8000$ G'lik dış manyetik alan altında deneysel olarak elde edilen ağırlıklı ortalama $(4s,4p)$ valens elektron popülasyonlarının $(A_{(4s,4p)})$ süperpozisyon $(4s,4p)$ valens elektron popülasyonlarının $(S_{(4s,4p)})$ ve uygulanan dış manyetik alanın bir fonksiyonu olarak verilen grafiği.

Şekil 4.17 incelendiğinde, artan manyetik alan değeri ile tüm incelenen alaşımların deneysel olarak elde edilen ağırlıklı ortalama (4s,4p) valens elektron popülasyonlarının ($A_{(4s,4p)}$) yaklaşık lineer bir şekilde azaldığı belirlenmiştir. Ayrıca tüm manyetik alan değerleri için bütün alaşımların deneysel olarak elde edilen ağırlıklı ortalama (4s,4p) valens elektron popülasyonlarının ($A_{(4s,4p)}$) artan Cu konsantrasyonu ile arttığı belirlenmiştir. Artan manyetik alan değeri ile tüm alaşımların süperpozisyon (4s,4p) valens elektron popülasyonlarını ($S_{(4s,4p)}$) azaldığı belirlenmiştir.

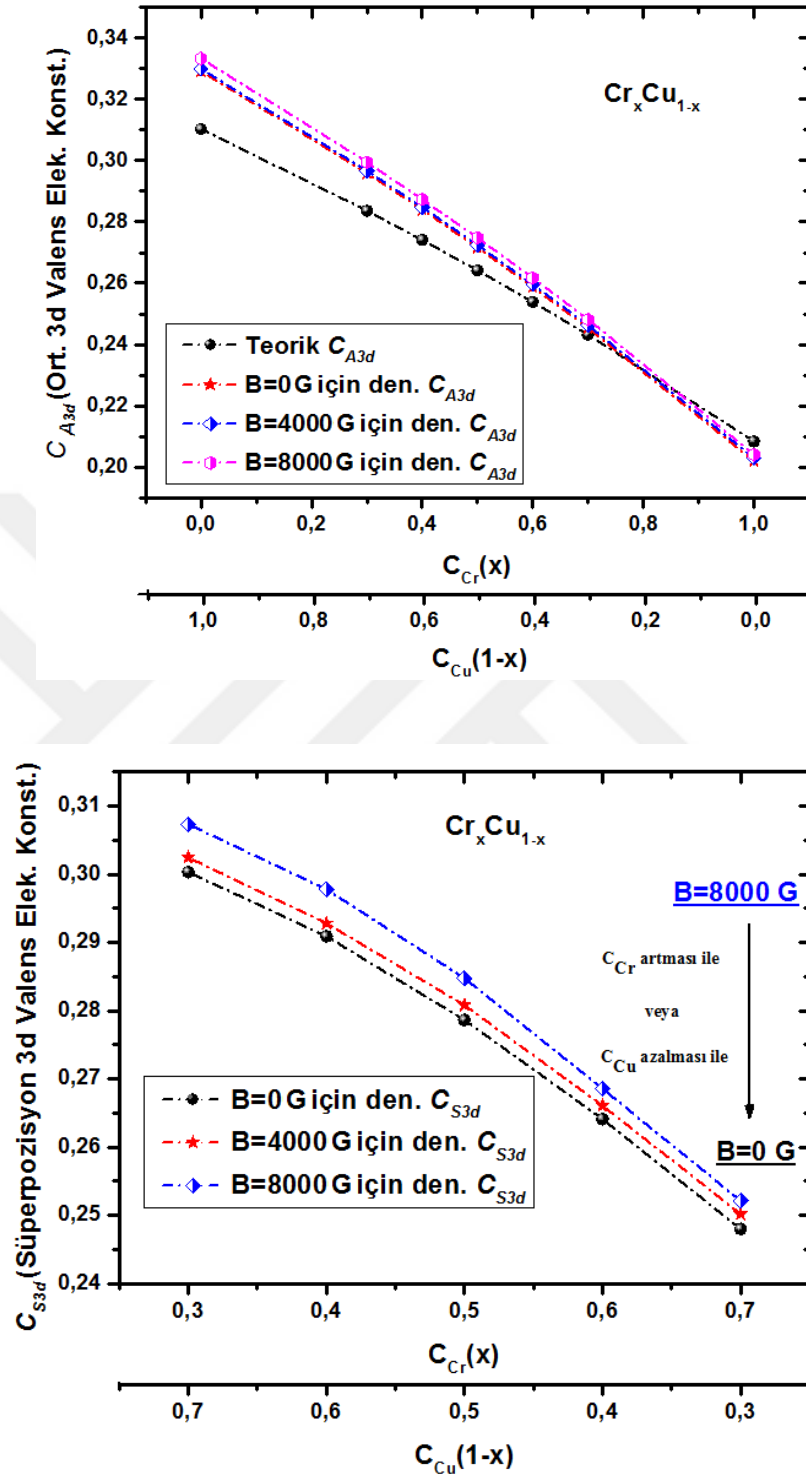


Çizelge 4.7. 10 μm partikül boyutuna sahip Cr ve Cu mikro metallerinin belirli konsantrasyonlardaki karışımları 937,467 MPa basınç değerinde preslenerek 1000°C sıcaklıkta sinterlenmesi ile elde edilen $\text{Cr}_x\text{Cu}_{1-x}$ alaşımlarının ayrı ayrı $B=0$ G, $B=4000$ G, $B=8000$ G manyetik alan değerleri için teorik ve deneysel olarak hesaplanan ağırlıklı ortalama valens elektron konsantrasyonları (C_{A3d} ve $C_{A(4s,4p)}$) ve alaşımdaki elementlerin süperpozisyonundan elde edilen deneysel süperpozisyon valens elektron konsantrasyon değerleri (C_{S3d} ve $C_{S(4s,4p)}$).

$B=0$ G ve $T=1000^\circ\text{C}$'deki $\text{Cr}_x\text{Cu}_{1-x}$ alaşımı için						
Numune	Teo.	Den.	Den.	Teo.	Den.	Den.
	C_{A3d}	C_{A3d}	C_{S3d}	$C_{A(4s,4p)}$	$C_{A(4s,4p)}$	$C_{S(4s,4p)}$
Cu	0,3103	0,3292	-----	0,0690	0,0501	-----
$\text{Cr}_{0,30}\text{Cu}_{0,70}$	0,2836	0,2959	0,3003	0,0618	0,0496	0,0451
$\text{Cr}_{0,40}\text{Cu}_{0,60}$	0,2741	0,2840	0,2909	0,0593	0,0494	0,0424
$\text{Cr}_{0,50}\text{Cu}_{0,50}$	0,2642	0,2716	0,2786	0,0566	0,0492	0,0421
$\text{Cr}_{0,60}\text{Cu}_{0,40}$	0,2538	0,2587	0,2641	0,0538	0,0490	0,0436
$\text{Cr}_{0,70}\text{Cu}_{0,30}$	0,2431	0,2454	0,2480	0,0510	0,0487	0,0461
Cr	0,2083	0,2020	-----	0,0417	0,0480	-----

$B=4000$ G ve $T=1000^\circ\text{C}$'deki $\text{Cr}_x\text{Cu}_{1-x}$ alaşımı için						
Numune	Teo.	Den.	Den.	Teo.	Den.	Den.
	C_{A3d}	C_{A3d}	C_{S3d}	$C_{A(4s,4p)}$	$C_{A(4s,4p)}$	$C_{S(4s,4p)}$
Cu	0,3103	0,3299	-----	0,0690	0,0494	-----
$\text{Cr}_{0,30}\text{Cu}_{0,70}$	0,2836	0,2967	0,3024	0,0618	0,0488	0,0430
$\text{Cr}_{0,40}\text{Cu}_{0,60}$	0,2741	0,2848	0,2928	0,0593	0,0486	0,0405
$\text{Cr}_{0,50}\text{Cu}_{0,50}$	0,2642	0,2724	0,2808	0,0566	0,0483	0,0400
$\text{Cr}_{0,60}\text{Cu}_{0,40}$	0,2538	0,2596	0,2661	0,0538	0,0481	0,0416
$\text{Cr}_{0,70}\text{Cu}_{0,30}$	0,2431	0,2463	0,2502	0,0510	0,0479	0,0439
Cr	0,2083	0,2029	-----	0,0417	0,0471	-----

$B=8000$ G ve $T=1000^\circ\text{C}$'deki $\text{Cr}_x\text{Cu}_{1-x}$ alaşımı için						
Numune	Teo.	Den.	Den.	Teo.	Den.	Den.
	C_{A3d}	C_{A3d}	C_{S3d}	$C_{A(4s,4p)}$	$C_{A(4s,4p)}$	$C_{S(4s,4p)}$
Cu	0,3103	0,3333	-----	0,0690	0,0460	-----
$\text{Cr}_{0,30}\text{Cu}_{0,70}$	0,2836	0,2995	0,3073	0,0618	0,0460	0,0381
$\text{Cr}_{0,40}\text{Cu}_{0,60}$	0,2741	0,2874	0,2978	0,0593	0,0460	0,0355
$\text{Cr}_{0,50}\text{Cu}_{0,50}$	0,2642	0,2748	0,2848	0,0566	0,0460	0,0360
$\text{Cr}_{0,60}\text{Cu}_{0,40}$	0,2538	0,2617	0,2686	0,0538	0,0460	0,0391
$\text{Cr}_{0,70}\text{Cu}_{0,30}$	0,2431	0,2482	0,2521	0,0510	0,0460	0,0420
Cr	0,2083	0,2040	-----	0,0417	0,0460	-----



Şekil 4.18. $P=937,467$ MPa sıkıştırma basıncı ve $T=1000^\circ\text{C}$ tavlama sıcaklığında ayrı ayrı üretilen $\text{Cr}_x\text{Cu}_{1-x}$ alaşımlarının teorik ve $B=0, 4000, 8000$ G'lik dış manyetik alan altında deneysel olarak elde edilen ağırlıklı ortalama 3d valens elektron konsantrasyonlarının (C_{A3d}) ve süperpozisyon 3d valens elektron konsantrasyonlarının (C_{S3d}) alaşımda ki Cr element konsantrasyonunun ($C_{Cr}(x)$) ve ($C_{Cu}(1-x)$) element konsantrasyonunun bir fonksiyonu olarak verilen grafiği.

Şekil 4.18 incelendiğinde üretilen tüm $\text{Cr}_x\text{Cu}_{1-x}$ alaşımlarının ağırlıklı ortalama 3d valens elektron konsantrasyonları (C_{A3d}) alaşımda ki Cr atomlarının konsantrasyonunun artışı ile veya Cu atomlarının konsantrasyonunun azalışı ile teorik sonuçlara uygun bir şekilde azaldığı saptanmıştır. Bu parametre alaşım yapısı içerisinde var olan farklı element atomlarının orbital enerji seviyeleri arasında örtüşme olma durumu dikkate alınmadan hesaplanan bir parametre olduğu için bu beklenen bir sonuçtur. Ayrıca teorik hesaplama sonucunun deneysel olarak belirlenen değerlerden küçük olduğu görülmektedir. Bu durum manyetik alan etkisi dikkate alınmadan hesaplanan teorik değerin veya deneysel değerin yanlış olduğu anlamına gelmemesinin yanı sıra uygulanan dış manyetik alanın alaşımın toplam 3d doluluk oranını artırdığının bir sonucudur. Ayrıca grafikten de görüldüğü gibi Cr atomlarının 3d bantlarının doluluk oranı Cu atomlarının 3d bantlarının doluluk oranından az olduğu için C_{A3d} sayısının Cu'ca zengin alaşımlar için daha büyüktür. Bu durum bütün manyetik alan sonuçları için aynı olduğu belirlenmiştir. Ayrıca bu grafiğin azalışının sebebi ise Cr atomlarının toplam elektron sayısı Cu atomlarının toplam elektron sayısından az olması münasebetiyle alaşım yapıda Cr element konsantrasyonu arttıkça alaşım yapı içerisindeki toplam elektron sayısının Cu'ca zengin alaşımlara göre daha az olmasından kaynaklanmaktadır. Çünkü bu parametre toplam 3d elektron sayısı başına düşen ağırlıklı ortalama valens 3d sayısını temsil etmektedir.

Şekil 4.18 incelendiğinde, artan Cr konsantrasyonuna göre veya azalan Cu konsantrasyonuna göre incelenen tüm alaşımların süperpozisyon 3d valens elektron konsantrasyonlarının (C_{S3d}) azaldığı saptanmıştır. Değişimin yaklaşık olarak lineer olduğu açıkça görülmektedir. Ayrıca artan manyetik alan değeri ile C_{S3d} konsantrasyonlarının arttığı ve konsantrasyonun bir fonksiyonu olarak bütün manyetik alan değerlerinde eğrilerinin karakteristiğinin değişmediği belirlenmiştir. Bu durum manyetik alanın yük transferi meydana getirme olasılığının bu alaşım yapılarında çok zayıf olduğunun göstergesidir.

Sonuç olarak bütün grafik ve çizelgeler birlikte değerlendirildiğinde 1000°C tavlama sıcaklığında tavllanmış numunelerin tam olmasada paramanyetik özellik karaktere

yaklaşması sonucu uygulanan dış manyetik alan bu alaşım yapıları içerisinde sadece delokalizasyon olayını tetiklemiş ve yük transfer olayını tetikleyememiştir. Bu durum artan manyetik alanın yapı içerisindeki metal atomlarının çiftlenmemiş elektronlarının yapıya kazandırdığı net dipol momentler ile manyetik alanın etkileşmesi sonucu alan doğrultusunda açısal momentuma sahip kuantumlu yörüngeler yönünde orbital enerji düzeylerinin yönelmesi sonucu interatomik ortamda örtüşme yapan bireysel atomların özgün seviyeleri arasında $4s \rightarrow 3d$ elektron geçişleri ile elektronların yeniden düzenlenerek delokalize olmasına sebep olması ile oluşmuştur. Sonuç itibarı ile artan manyetik alanın yapı içerisinde yük transferine değil delokalizasyona sebep olduğu açık bir şekilde belirlenmiştir.

4.2. $\text{Cr}_x\text{Ag}_{1-x}$ Alaşımları İçin Elde Edilen Bulgular ve Tartışma

4.2.1. $\text{Cr}_x\text{Ag}_{1-x}$ X-ışını şiddet oranları üzerine dış manyetik alan etkisi

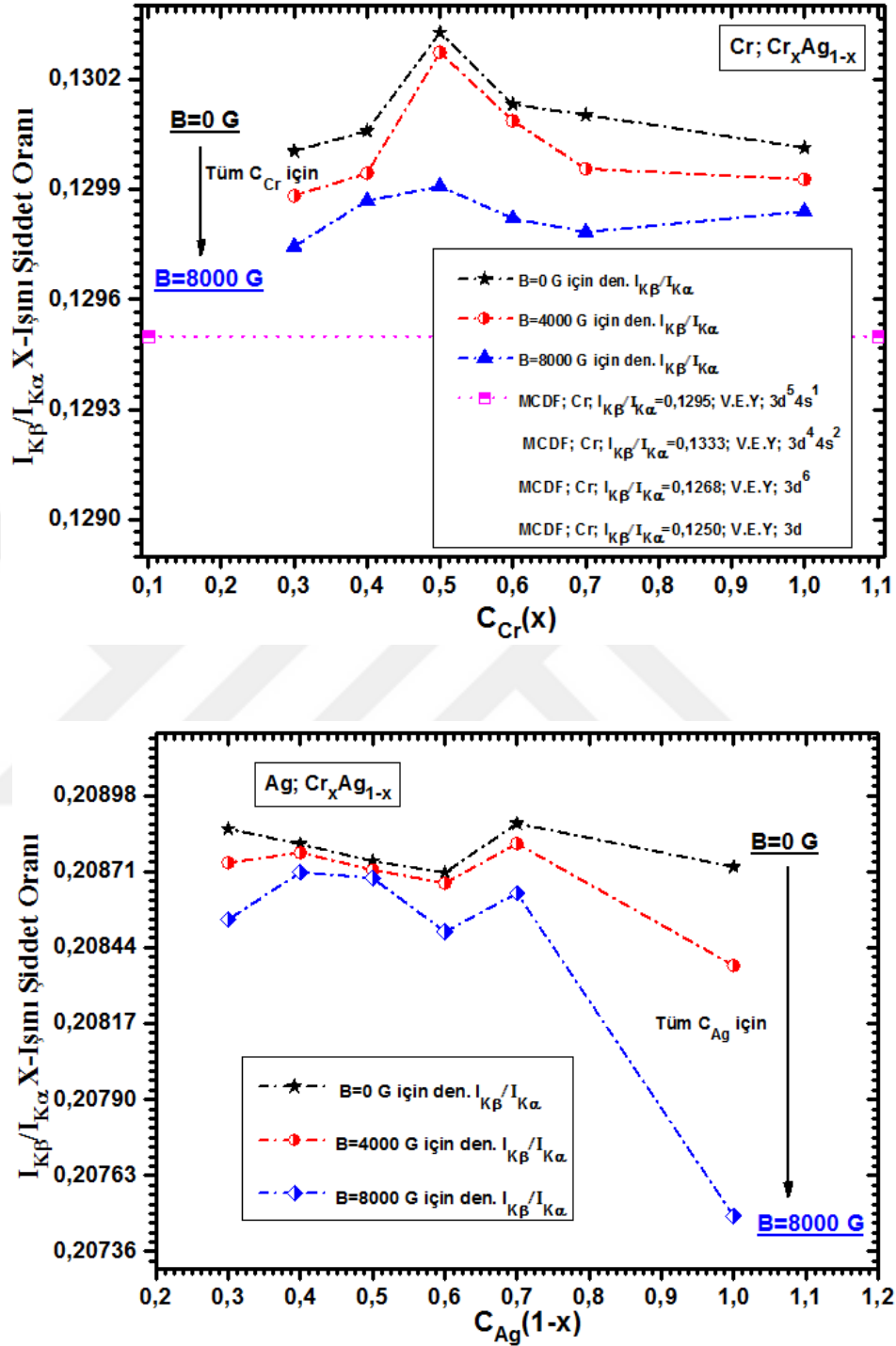
Tez çalışmasının bu kısmında Cr, Ag saf mikro metallerin ve $\text{Cr}_x\text{Ag}_{1-x}$ ($x=0,30; 0,40; 0,50; 0,60$ ve $0,70$) mikro alaşımların X-ışını şiddet oranları üzerine dış manyetik alanın etkisini araştırmak için $P=937,467$ MPa sıkıştırma basıncında ve $T=1000^\circ\text{C}$ tavlama sıcaklığında sinterlenerek üretilen numuneler ele alınmıştır. Bu numuneler için, $B=0, 4000$ ve 8000 G değerlerindeki dış manyetik alanlar uygulanarak alınan ölçümlerden hesaplanan $I_{K\beta}/I_{K\alpha}$ X-ışını şiddet oranları ve saf metaller için elde edilen $I_{K\beta}/I_{K\alpha}$ X-ışını şiddet oranlarına göre normalize edilmiş $R(I_{K\beta}/I_{K\alpha})$ X-ışını şiddet oranları Çizelge 4.8’de verilmiştir. Ayrıca uygulanan dış manyetik alanın etkisinin daha iyi anlaşılabilmesi için manyetik alan uygulanmadan ($B=0$ G) ölçülmüş numunelerden elde edilen $I_{K\beta}/I_{K\alpha}$ X-ışını şiddet oranlarına göre normalize edilmiş $R(I_{K\beta}/I_{K\alpha})$ X-ışını şiddet oranları Çizelge 4.9’da verilmiştir. Bu çizelgelerde verilen sonuçlar hem alaşım elementlerinin konsantrasyonunun bir fonksiyonu olarak hem de uygulanan dış manyetik alanın bir fonksiyonu olarak çizilmiş ve grafikler sırasıyla Şekil 4.19 ve Şekil 4.20’de verilmiştir. Bu çizelge ve grafikler hem kendi içlerinde hem de birbirleriyle kıyaslamalı bir şekilde incelenerek, elde edilen sonuçlar hem alaşım konsantrasyonunun hem de uygulanan dış manyetik alanın değişimi açısından değerlendirilmiştir.

Çizelge 4.8. 10 µm partikül boyutuna sahip Cr ve Ag saf mikro metallerinin belirli konsantrasyonlardaki karışımları 937,467 MPa basınç değerinde preslenerek 1000°C sıcaklıkta sinterlenmesi ile elde edilen $\text{Cr}_x\text{Ag}_{1-x}$ alaşımlarındaki Cr ve Ag'nin ve saf Cr ve Ag mikro metallerinin ayrı ayrı 0 G (manyetik alan uygulanmadan), 4000 G ve 8000 G'lik dış manyetik alan altındaki ölçümlerden hesaplanan $I_{K\beta}/I_{K\alpha}$ X-ışını şiddet oranları ve saf metaller için elde edilen X-ışını şiddet oranlarına göre normalize edilmiş $R_{(I_{K\beta}/I_{K\alpha})}$ X-ışını şiddet oranı değerleri

P=937,467 MPa ve T=1000°C						
$I_{K\beta}/I_{K\alpha}$						
Numune	B=0 G		B=4000 G		B=8000 G	
	Cr	Ag	Cr	Ag	Cr	Ag
Ag	-----	0,20873±0,00010	-----	0,20838±0,00012	-----	0,20749±0,00010
Cr _{0,30} Ag _{0,70}	0,13000±0,00012	0,20888±0,00008	0,12988±0,00012	0,20881±0,00009	0,12974±0,00009	0,20863±0,00008
Cr _{0,40} Ag _{0,60}	0,13006±0,00012	0,20871±0,00008	0,12994±0,00008	0,20867±0,00010	0,12987±0,00012	0,20850±0,00009
Cr _{0,50} Ag _{0,50}	0,13033±0,00011	0,20875±0,00011	0,13027±0,00020	0,20871±0,00008	0,12991±0,00012	0,20869±0,00006
Cr _{0,60} Ag _{0,40}	0,13013±0,00009	0,20881±0,00010	0,13009±0,00013	0,20878±0,00009	0,12982±0,00014	0,20871±0,00005
Cr _{0,70} Ag _{0,30}	0,13010±0,00016	0,20886±0,00008	0,12996±0,00012	0,20874±0,00008	0,12978±0,00010	0,20854±0,00006
Cr	0,13001±0,00014	-----	0,12993±0,00014	-----	0,12984±0,00016	-----
$R_{(I_{K\beta}/I_{K\alpha})}$						
Numune	B=0 G		B=4000 G		B=8000 G	
	Cr	Ag	Cr	Ag	Cr	Ag
Ag	-----	1,00000	-----	1,00000	-----	1,00000
Cr _{0,30} Ag _{0,70}	0,99993	1,00074	0,99965	1,00208	0,99926	1,00553
Cr _{0,40} Ag _{0,60}	1,00035	0,99990	1,00013	1,00141	1,00022	1,00487
Cr _{0,50} Ag _{0,50}	1,00242	1,00010	1,00266	1,00163	1,00053	1,00579
Cr _{0,60} Ag _{0,40}	1,00091	1,00039	1,00122	1,00192	0,99985	1,00589
Cr _{0,70} Ag _{0,30}	1,00069	1,00064	1,00022	1,00175	0,99957	1,00508
Cr	1,00000	-----	1,00000	-----	1,00000	-----

Çizelge 4.9. 10 µm partikül boyutuna sahip Cr ve Ag saf mikro metallerinin belirli konsantrasyonlardaki karışımları 937,467 MPa basınç değerinde preslenerek 1000°C tavlama sıcaklığında sinterlenmesi ile elde edilen $\text{Cr}_x\text{Ag}_{1-x}$ alaşımlarındaki Cr ve Ag'nin manyetik alan uygulanmadan ($B=0$ G) elde edilen X-ışını şiddet oranlarına ($I_{K\beta}/I_{K\alpha}$) göre normalize edilmiş $R_{(I_{K\beta}/I_{K\alpha})}$ X-ışını şiddet oranı değerleri

$P=937,467$ MPa ve $T=1000^\circ\text{C}$												
B (G)	$R_{(I_{K\beta}/I_{K\alpha})}$											
	Saf Ag	$\text{Cr}_{0,30}\text{Ag}_{0,70}$		$\text{Cr}_{0,40}\text{Ag}_{0,60}$		$\text{Cr}_{0,50}\text{Ag}_{0,50}$		$\text{Cr}_{0,60}\text{Ag}_{0,40}$		$\text{Cr}_{0,70}\text{Ag}_{0,30}$		Saf Cr
	Ag	Cr	Ag	Cr	Ag	Cr	Ag	Cr	Ag	Cr	Ag	Cr
0	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000
4000	0,9983	0,9991	0,9997	0,9991	0,9998	0,9996	0,9999	0,9997	0,9999	0,9989	0,9994	0,9993
8000	0,9941	0,9980	0,9988	0,9985	0,9990	0,9968	0,9997	0,9976	0,9995	0,9975	0,9985	0,9987



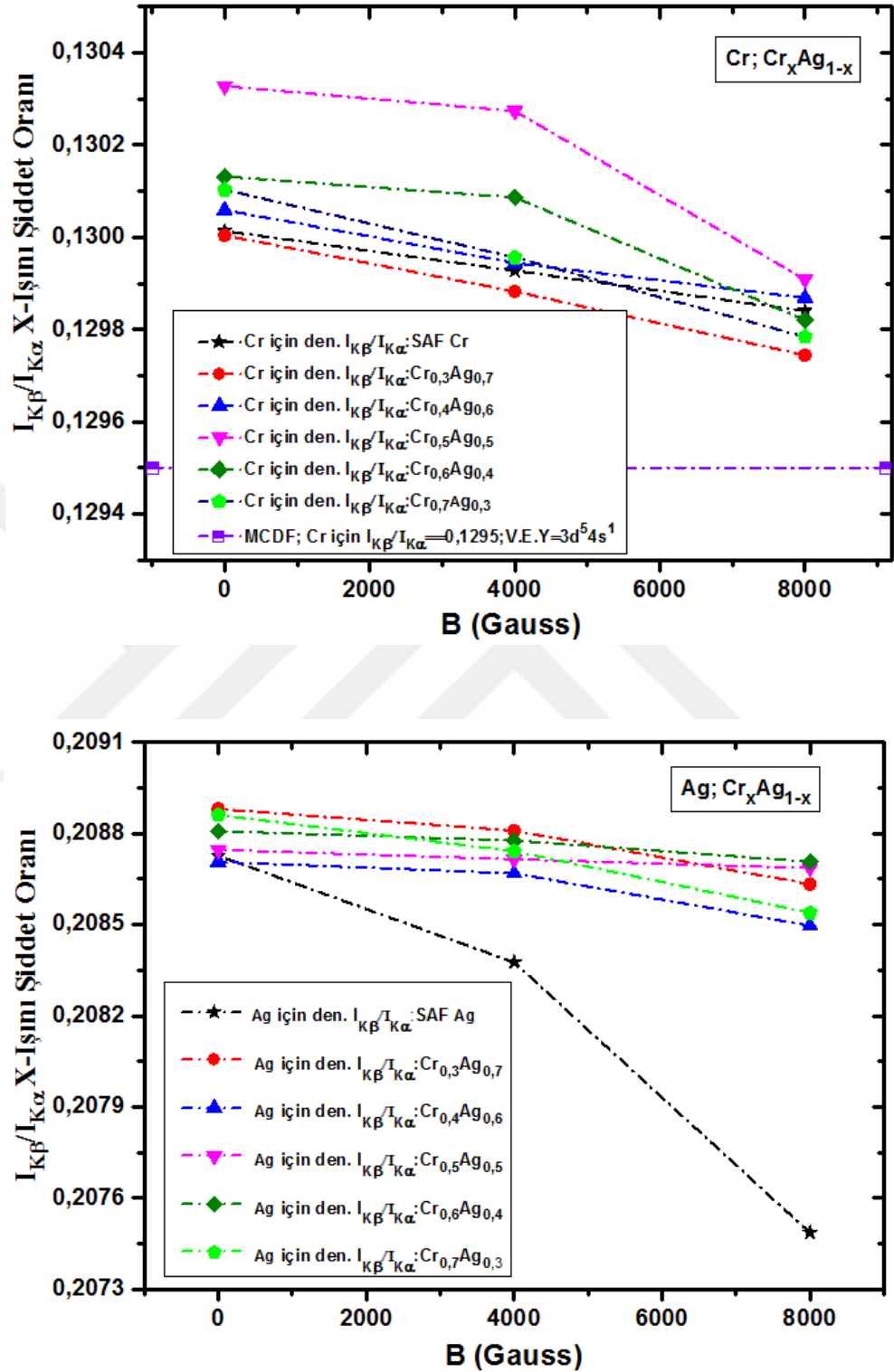
Şekil 4.19. $P=937,467$ MPa sıkıştırma basıncında ve $T=1000^\circ\text{C}$ tavlama sıcaklığında üretilen $\text{Cr}_x\text{Ag}_{1-x}$ alaşımlarında ki Cr ve Ag için $B=0, 4000, 8000$ G’lik dış manyetik alan altında deneysel olarak elde edilen $I_{K\beta}/I_{K\alpha}$ X-ışını şiddet oranlarının farklı elektron konfigürasyonu için elde edilmiş MCDF hesaplaması ile karşılaştırmalı olarak alaşımda ki Cr ve Ag element konsantrasyonunun ($C_{Cr}(x)$) ve ($C_{Ag}(1-x)$) bir fonksiyonu olarak verilen grafiği.

Şekil 4.19 incelendiğinde $\text{Cr}_x\text{Ag}_{1-x}$ ($x=0,30; 0,40; 0,50; 0,60$ ve $0,70$) alaşımlarında ki Cr element konsantrasyonu ($C_{\text{Cr}}(x)$) arttıkça X-ışını şiddet oranının ($x=0,50$) değerine kadar arttığı bu değerden sonra azaldığı, alaşımlarında ki Ag'nin X-ışını şiddet oranının alaşımdaki Ag'nin konsantrasyonunun ($C_{\text{Ag}}(1-x)$) artışıyla dalgalanmalar gösterdiği ve bu dalgalanmaların çok küçük olduğu görülmektedir. Belirlenen bu durumların tüm dış manyetik alan değeri içinde aynı olduğu her iki şekilde de görülmektedir.

Şekil 4.19 ve Çizelge 4.8 ile Çizelge 4.9 birlikte incelendiğinde ve elde edilen sonuçlar birbirleriyle kıyaslamalı olarak değerlendirildiğinde, incelenen alaşımlarda ki Cr ve Ag'nin X-ışını şiddet oranlarının alaşım kompozisyonuna bağlı olduğunu, bu bağlılığın alaşım elementlerinin alaşımdaki konsantrasyonlarının bir fonksiyonu olarak her üç manyetik alan değerinde de benzer olduğunu, alaşımlarda ki Cr ve Ag için elde edilen sonuçların Cr ve Ag saf mikro metallere göre farklı olduğunu görmekteyiz. Bu farklılığın, alaşımın element atomlarının hem kendi orbital enerji seviyeleri arasında hem de başka atomların orbital enerji seviyeleri ile aralarında meydana gelebilecek yük transfer ve/veya delokalizasyon durumlarına bağlı olduğu sonucuna ulaşılmaktadır.

Ayrıca Şekil 4.19'dan görüldüğü üzere, artan manyetik alan değeri için hem saf Cr ve Ag metal atomlarının hem de tüm alaşımlarda ki Cr ve Ag metal atomlarının X-ışını şiddet oranı değerlerinin azaldığı görülmektedir. Ancak bu azalışın yönelimi ve nasıl olduğunu belirlemek için elde edilen X-ışını şiddet oranları uygulanan dış manyetik alanın bir fonksiyonu olarak Cr ve Ag için sırasıyla Şekil 4.20'de ayrı ayrı çizilmiştir.

Şekil 4.20 incelendiğinde bütün CrAg alaşımlarda ki Cr ve Ag atomlarına alaşım konsantrasyonundan bağımsız olarak uygulanan dış manyetik alanın aynı şekilde etki ettiği görülmektedir. Bu sebeple üretilen alaşımların manyetik özelliklerinin birbirlerinden çok farklı olmadığını hatta birbirlerine benzer olduğunu söyleyebiliriz. Yapılan çalışmalarda Ag üzerinde antiferromanyetik düzenli Cr tabakalar görülmüştür (Allan 1991; Hanf *et al.* 2002; Jayanta *et al.* 2015).



Şekil 4.20. $P=937,467$ MPa sıkıştırma basıncında ve $T=1000^{\circ}\text{C}$ tavlama sıcaklığında üretilen $\text{Cr}_x\text{Ag}_{1-x}$ alaşımlarında ki Cr ve Ag için deneysel olarak elde edilen $I_{K\beta}/I_{K\alpha}$ X-ışını şiddet oranlarının farklı elektron konfigürasyonu için elde edilmiş MCDF hesaplaması ile karşılaştırmalı olarak uygulanan dış manyetik alanın bir fonksiyonu olarak verilen grafiği.

Bunun için incelenen alaşım bileşimleri için şekil 4.19 ve şekil 4.20 grafiklerinden görülen durumdan uygulanan dış manyetik alan ile bu manyetik alan tesirinde kalan alaşımlarda ki Cr ve Ag'nin *K* tabakası X-ışını şiddet oranı arasında daha önce Eşitlik 4.1'de verildiği gibi bir eşitlik yazılabilir.

şekil 4.19 ve şekil 4.20 birlikte değerlendirildiğinde aynı alaşım bileşeni Çin artan manyetik alan ile alaşımdaki Cr'nin değişim gradientinin alaşımdaki Ag'nin değişim gradientinden farklı olduğu görülmektedir. Bu durumda uygulanan dış manyetik alanın incelenen CrAg alaşımındaki Cr ve Ag metallerinin X-ışını şiddet oranlarını farklı etkilediği sonucuna varılabilir.

Sonuc olarak, hem saf Cr ve Ag metallerinin hem de alaşımlarda ki Cr ve Ag'nin *K* tabakası X-ışını şiddet oranlarının bir dış manyetik alan altında azalması sebebiyle X-ışını şiddet oranlarının uygulanan dış manyetik alana bağlı olduğu, bu bağlılığın alaşımdaki Cr ve Ag Çin aynı yönde olduğu, uygulanan dış manyetik alanın değerine göre alaşımdaki Cr metali Çin elde edilen X-ışını şiddet oranlarının Ag metalinin X-ışını şiddet oranlarına göre farklı etkilendiği, artan manyetik alan değerinin bir fonksiyonu olarak alaşımlarda ki her iki metal  inde X-ışını şiddet oranının hemen hemen lineer olarak değiştiği ve bundan dolayı üretilen alaşımların manyetik özelliklerinin birbirlerine benzer olabileceği belirlenmiştir.

Ayrıca, bütün grafikler incelendiğinde tüm uygulanan dış manyetik alan değerlerinde hem saf Cr metali hem de alaşımlarda ki Cr'nin elde edilen X-ışını şiddet oranlarının MCDF teorik hesaplama sonuçlarının değer aralığında ($\text{Cr}:3d^44s^2$ -0.1333, $3d^54s^1$ -0.1295) olduğu Ag Çin elde edilen değerlerin (0.20749-0.20888) ise literatürle uyumlu olduğu (0.2110 (McGuire 1970; Salem *et al.* 1974), 0.212- 0.2096 (George *et al.* 2013), 0.214 (Turşucu *et al.* 2013)) saptanmıştır. Bu durum deneysel olarak elde edilen X-ışını şiddet oranlarındaki hata payının çok küçük olduğunun göstergesidir. Elde edilen hata payları  izelge 4.8'de her bir alaşım bileşimi Çin verilmiştir.

4.2.2. $\text{Cr}_x\text{Ag}_{1-x}$ valens elektron yapıları üzerine dış manyetik alan etkisi

Tez çalışmasının bu kısmında, saf mikro metallerin (Cr ve Ag) ve $\text{Cr}_x\text{Ag}_{1-x}$ ($x=0,30; 0,40; 0,50; 0,60$ ve $0,70$) alaşımların valens elektron yapıları üzerine uygulanan dış manyetik alanın etkisini araştırmak için $P=937,467$ MPa sıkıştırma basınç değerinde ve $T=1000^\circ\text{C}$ tavlama sıcaklığında sinterlenerek üretilmiş numunelerin. 4.2.1 alt başlığında verilen $I_{K\beta}/I_{K\alpha}$ X-ışını şiddet oranları kullanılarak MCDF hesaplamalarının sonuçlarına uygun olarak geliştirilen program ile hesaplanan valens elektron yapıları değerlendirilmiştir.

Numuneler için hesaplanan 3d ve (4s,4p) valens elektron popülasyonları (n_{3d} ve $n_{(4s,4p)}$; elektron/atom) ve saf metallere göre alaşımdaki elementlerin 3d valens elektron popülasyonlarındaki değişim değerleri (Δn_{3d} ; elektron/atom) Çizelge 4.10'da verilmiştir. Uygulanan dış manyetik alan etkisinin daha iyi anlaşılabilmesi için $\text{Cr}_x\text{Ag}_{1-x}$ alaşımlarda ki Cr ve Ag mikro metallerinin $B=0$ G için (manyetik alan yokken) elde edilen ölçüm sonuçlarına göre hesaplanan 3d ve (4s,4p) valens elektron popülasyonlarına göre normalize edilmiş 3d ve (4s,4p) valens elektron popülasyon değerleri ($R(n_{3d})$ ve $R(n_{(4s,4p)})$; elektron/atom) Çizelge 4.11'de verilmiştir. Ayrıca, konsantrasyon etkisinin daha iyi anlaşılabilmesi için saf mikro metaller için elde edilen değerlere göre normalize edilmiş 3d ve (4s,4p) valens elektron popülasyon değerleri ($R(n_{3d})$ ve $R(n_{(4s,4p)})$; elektron/atom) Çizelge 4.12'de verilmiştir.

Bu çizelgelerde verilen sonuçlar hem alaşım elementlerinin konsantrasyonunun bir fonksiyonu olarak hem de uygulanan dış manyetik alanın bir fonksiyonu olarak çizilmiş ve grafikler sırasıyla Şekil 4.21, Şekil 4.22 ve Şekil 4.23'te verilmiştir.

Her bir grafik için ortaya çıkan sonuçlar hem alaşım konsantrasyonu hem de manyetik alan değişimi açısından kendi içlerinde ve birbirleriyle kıyaslamalı bir şekilde değerlendirilmiştir.

Çizelge 4.10. 10 µm partikül boyutuna sahip Cr mikro metallinin belirli konsantrasyonlardaki karışımları 937,467 MPa basınç değerinde preslenerek 1000°C sıcaklıkta sinterlenmesi ile elde edilen $\text{Cr}_x\text{Ag}_{1-x}$ alaşımlarında ki Cr mikro metali için X-ışını şiddet oranları kullanılarak ayrı ayrı $B=0$ G, $B=4000$ G ve $B=8000$ G manyetik alan altında elde edilen 3d valens elektron popülasyon değerleri (n_{3d} ; elektron/atom), 3d valens elektron popülasyon değerlerine göre elde edilen (4s,4p) valens elektronlarının toplam popülasyon değerleri ($n_{(4s,4p)}$; elektron/atom) ve saf metallere göre alaşımdaki elementlerin 3d valens elektron popülasyonlarındaki değişim değerleri (Δn_{3d} ; elektron/atom).

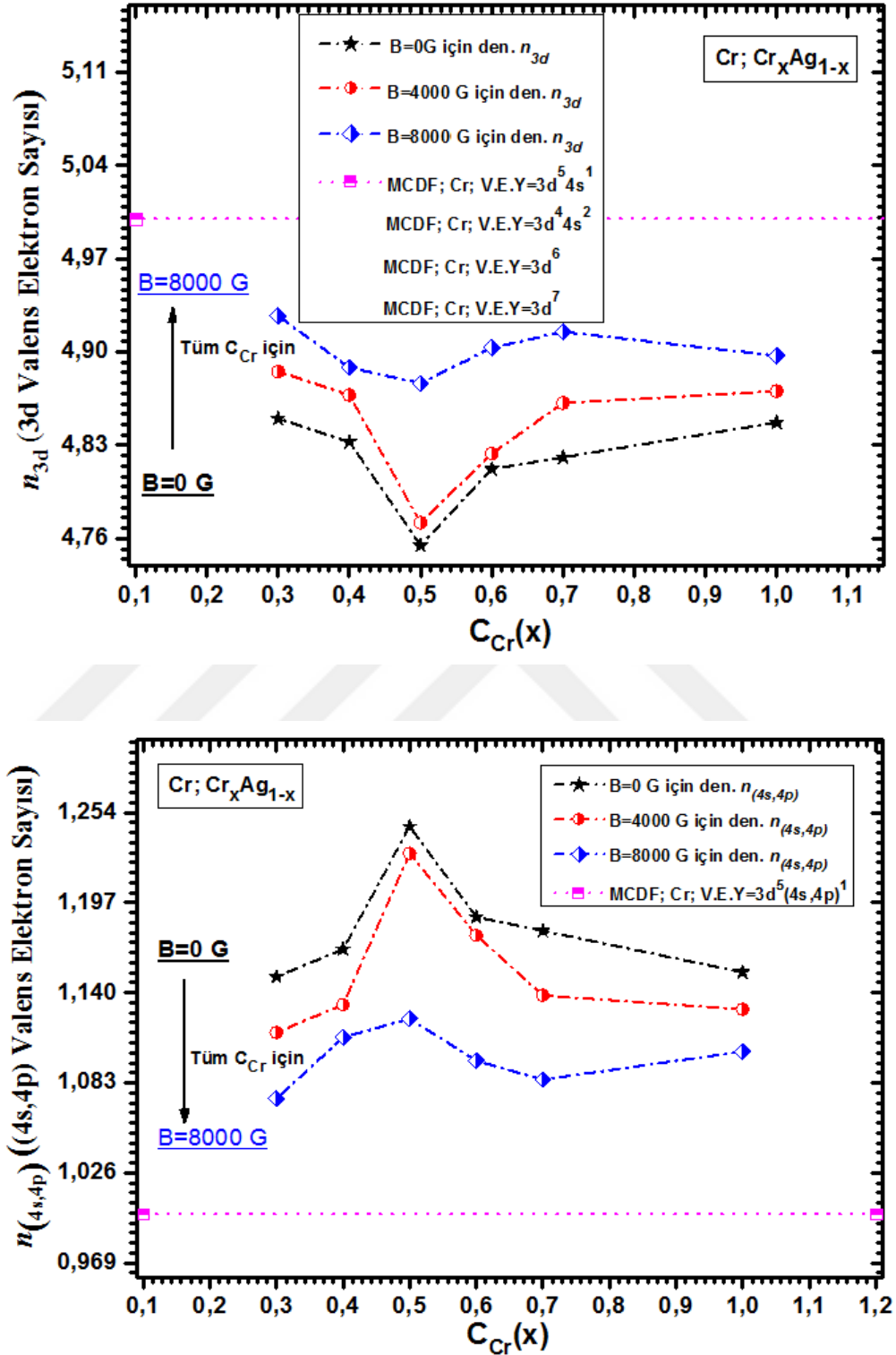
Numune Cr için	$B=0$ G ve $T=1000^\circ\text{C}$			$B=4000$ G ve $T=1000^\circ\text{C}$			$B=8000$ G ve $T=1000^\circ\text{C}$		
	n_{3d}	$n_{(4s,4p)}$	Δn_{3d}	n_{3d}	$n_{(4s,4p)}$	Δn_{3d}	n_{3d}	$n_{(4s,4p)}$	Δn_{3d}
$\text{Cr}_{0,30}\text{Ag}_{0,70}$	4,8500	1,1500	0,0029	4,8853	1,1147	0,0148	4,9271	1,0730	0,0299
$\text{Cr}_{0,40}\text{Ag}_{0,60}$	4,8324	1,1676	-0,0146	4,8676	1,1324	-0,0029	4,8883	1,1117	-0,0089
$\text{Cr}_{0,50}\text{Ag}_{0,50}$	4,7548	1,2452	-0,0922	4,7719	1,2281	-0,0986	4,8764	1,1236	-0,0207
$\text{Cr}_{0,60}\text{Ag}_{0,40}$	4,8121	1,1879	-0,0349	4,8237	1,1763	-0,0468	4,9031	1,0969	0,0060
$\text{Cr}_{0,70}\text{Ag}_{0,30}$	4,8208	1,1792	-0,0262	4,8617	1,1383	-0,0088	4,9151	1,0849	0,0179
Cr	4,8470	1,1530	-----	4,8705	1,1295	-----	4,8972	1,1028	-----

Çizelge 4.11. 10 µm partikül boyutuna sahip Cr mikro metalinin belirli konsantrasyonlardaki karışımları 937,467 MPa basınç değerinde preslenerek 1000°C sıcaklıkta sinterlenmesi ile elde edilen $\text{Cr}_x\text{Ag}_{1-x}$ alaşımlarında ki Cr mikro metalinin manyetik alan olmadan ($B=0$ G) elde edilen değerlere göre normalize edilmiş 3d ve (4s,4p) valens elektron popülasyon değerleri ($R(n_{3d})$ ve $R(n_{(4s,4p)})$; elektron/atom).

P=937,467 MPa ve T=1000°C												
Cr için $R(n_{3d})$												
Manyetik Alan	Saf Ag Ag	Cr _{0,30} Ag _{0,70}		Cr _{0,40} Ag _{0,60}		Cr _{0,50} Ag _{0,50}		Cr _{0,60} Ag _{0,40}		Cr _{0,70} Ag _{0,30}		Saf Cr Cr
		Cr	Ag	Cr	Ag	Cr	Ag	Cr	Ag	Cr	Ag	Cr
0	-	1,0000	-	1,0000	-	1,0000	-	1,0000	-	1,0000	-	1,0000
4000	-	1,0073	-	1,0073	-	1,0036	-	1,0024	-	1,0085	-	1,0048
8000	-	1,0159	-	1,0116	-	1,0256	-	1,0189	-	1,0196	-	1,0104
Cr için $R(n_{(4s,4p)})$												
Manyetik Alan	Saf Ag Ag	Cr _{0,30} Ag _{0,70}		Cr _{0,40} Ag _{0,60}		Cr _{0,50} Ag _{0,50}		Cr _{0,60} Ag _{0,40}		Cr _{0,70} Ag _{0,30}		Saf Cr Cr
		Cr	Ag	Cr	Ag	Cr	Ag	Cr	Ag	Cr	Ag	Cr
0	-	1,0000	-	1,0000	-	1,0000	-	1,0000	-	1,0000	-	1,0000
4000	-	0,9693	-	0,9699	-	0,9863	-	0,9902	-	0,9653	-	0,9796
8000	-	0,9330	-	0,9521	-	0,9023	-	0,9234	-	0,9200	-	0,9565

Çizelge 4.12. 10 µm partikül boyutuna sahip Cr mikro metalinin belirli konsantrasyonlardaki karışımları 937,467 MPa basınç değerinde preslenerek 1000°C sıcaklıkta sinterlenmesi ile elde edilen $\text{Cr}_x\text{Ag}_{1-x}$ alaşımlarında ki Cr mikro metalinin ayrı ayrı $B=0$ G, $B=4000$ G ve $B=8000$ G manyetik alan değerlerinde saf mikro metal için elde edilen değerlere göre normalize edilmiş 3d ve (4s,4p) valens elektron popülasyon değerleri ($R(n_{3d})$, $R(n_{(4s,4p)})$; elektron/atom).

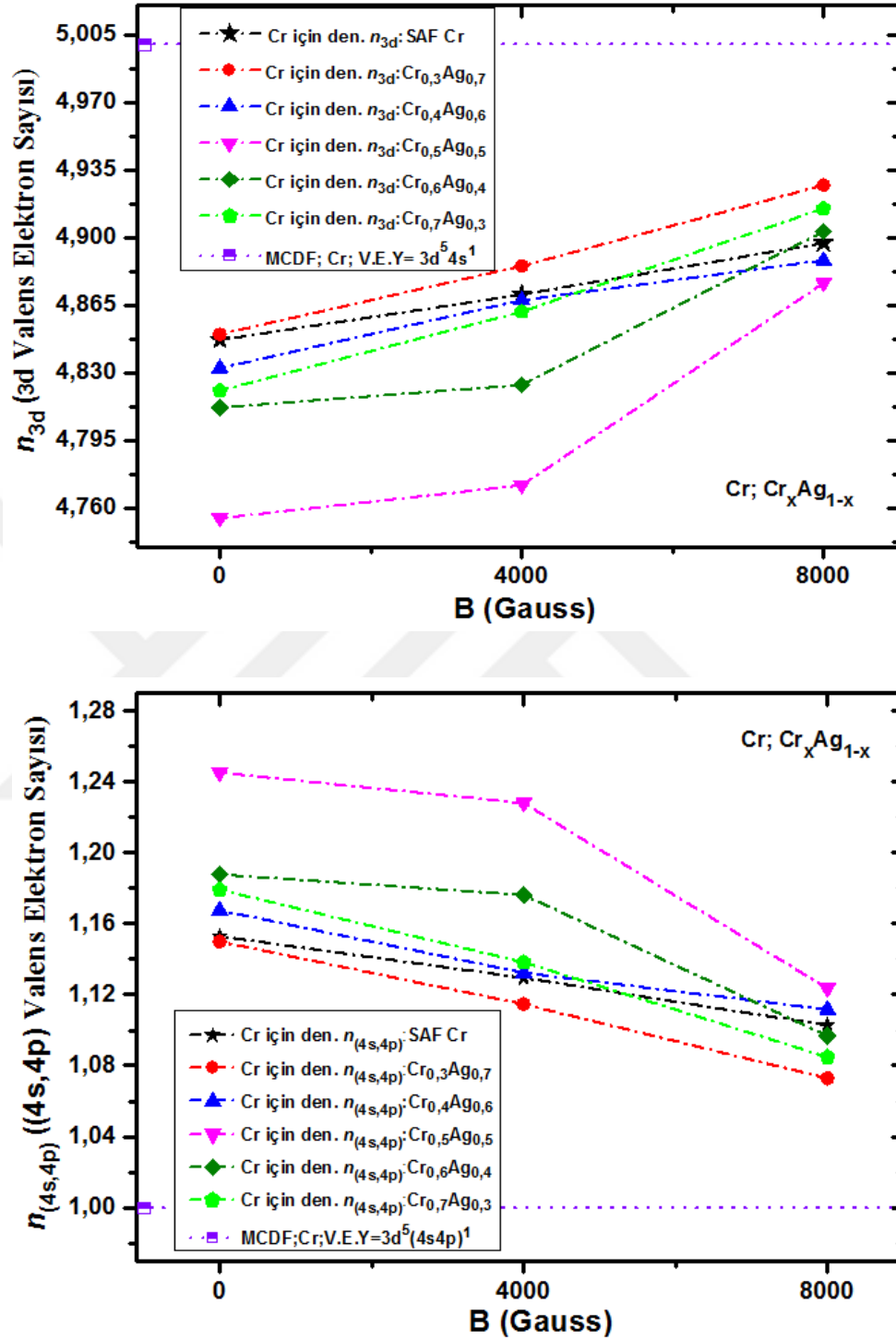
Numune	$B=0$ G - $T=1000^\circ\text{C}$		$B=4000$ G - $T=1000^\circ\text{C}$		$B=8000$ G - $T=1000^\circ\text{C}$	
	$P=937,467$ MPa		$P=937,467$ MPa		$P=937,467$ MPa	
	Cr		Cr		Cr	
	$R(n_{3d})$	$R(n_{(4s,4p)})$	$R(n_{3d})$	$R(n_{(4s,4p)})$	$R(n_{3d})$	$R(n_{(4s,4p)})$
Ag	-----	-----	-----	-----	-----	-----
$\text{Cr}_{0,30}\text{Ag}_{0,70}$	1,0006	0,9975	1,0030	0,9869	1,0061	0,9729
$\text{Cr}_{0,40}\text{Ag}_{0,60}$	0,9970	1,0127	0,9994	1,0026	0,9982	1,0081
$\text{Cr}_{0,50}\text{Ag}_{0,50}$	0,9810	1,0800	0,9797	1,0873	0,9958	1,0188
$\text{Cr}_{0,60}\text{Ag}_{0,40}$	0,9928	1,0303	0,9904	1,0414	1,0012	0,9946
$\text{Cr}_{0,70}\text{Ag}_{0,30}$	0,9946	1,0227	0,9982	1,0078	1,0037	0,9838
Cr	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000



Şekil 4.21. $P=937,467$ MPa sıkıştırma basıncında ve $T=1000^\circ\text{C}$ tavlama sıcaklığında üretilen $\text{Cr}_x\text{Ag}_{1-x}$ alaşımlarında ki Cr için $B=0, 4000, 8000$ G'lik dış manyetik alan altında deneysel olarak elde edilen 3d ve (4s,4p) valens elektron sayılarının (n_{3d}) ve ($n_{(4s,4p)}$) MCDF hesaplamalarının teorik sonuçları ile karşılaştırmalı olarak alaşımda ki Cr element konsantrasyonunun ($C_{Cr}(x)$) bir fonksiyonu olarak verilen grafiği.

Şekil 4.21 incelendiğinde $\text{Cr}_x\text{Ag}_{1-x}$ ($x=0,30; 0,40; 0,50; 0,60$ ve $0,70$) alaşımlarında Cr element konsantrasyonu ($C_{\text{Cr}}(x)$) arttıkça alaşımda ki Cr'nin 3d elektron popülasyonunun ($x=0,5$) konsantrasyonuna kadar azaldığı bu değerden sonra arttığı, (4s,4p) valens elektron popülasyonları ($n_{(4s,4p)}$) için ise bu durumun tersi olduğu görülmektedir. Bu artış ve azalış miktarları çok küçük olduğundan dolayı bu değişimin yük transferinden kaynaklanamayacağı görülmektedir. Şekil 4.19 ve Şekil 4.20'de Ag için şiddet oranı değişimindeki dalgalanmalara bakıldığında, Ag'nin 4d elektron sayısı ve (5s,5p) valens elektron popülasyonlarında ($n_{(5s,5p)}$) dalgalanmalar olduğunu fakat bu dalgalanmaların elektronik konfigürasyonda çok az değişikliklere neden olduğunu bu değişimde yük transferinden değil delokalizasyon fenomeninden kaynaklandığı yorumunu yapabiliriz.

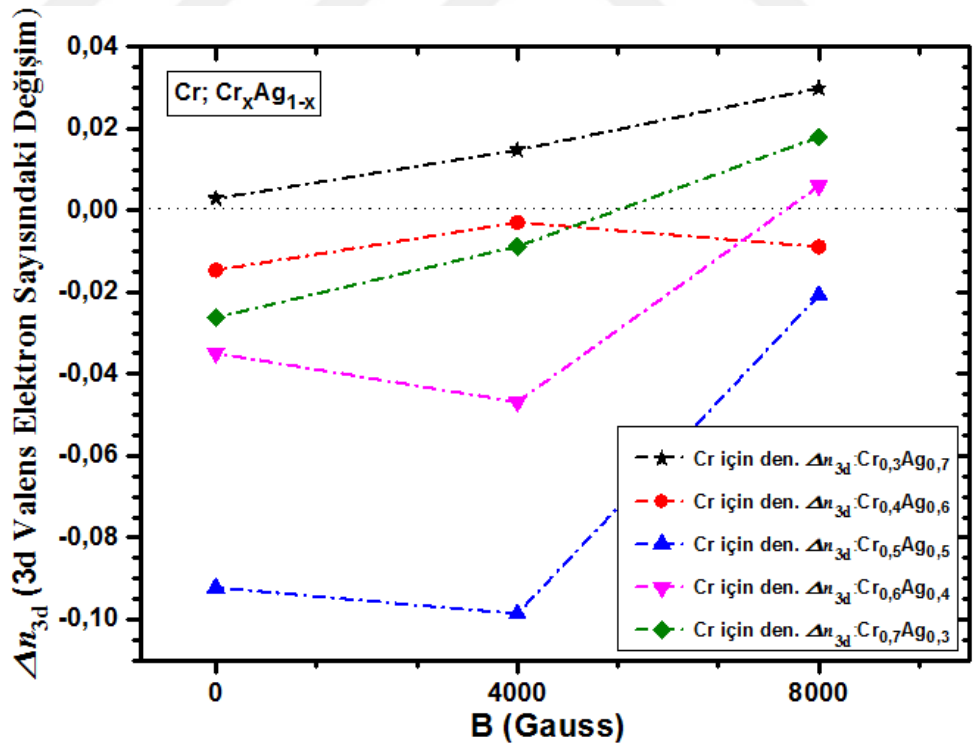
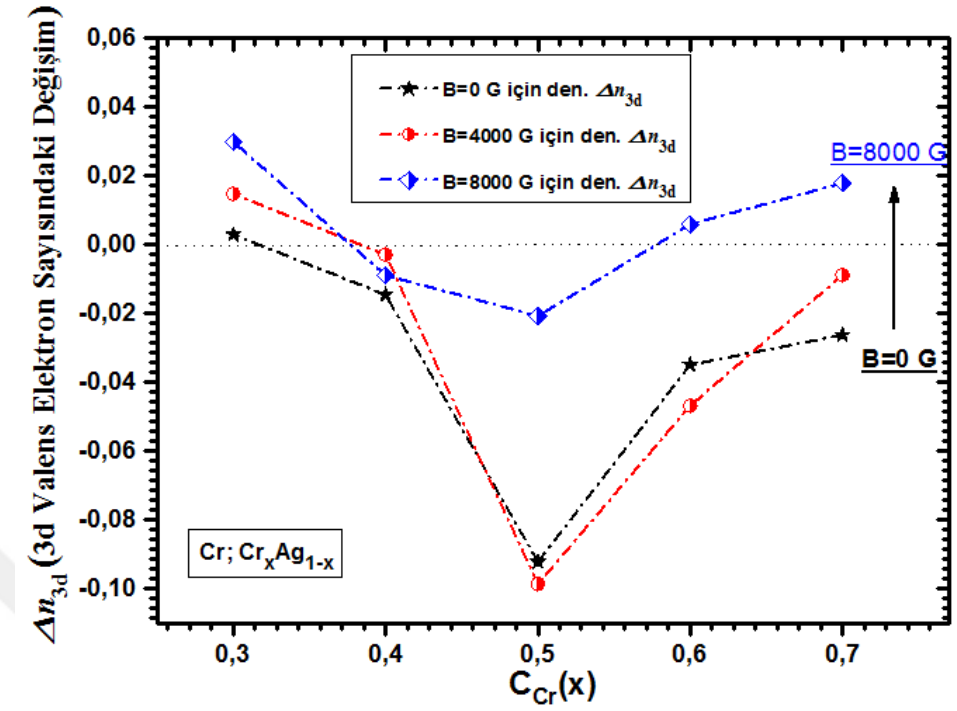
Çizelge 4.8, 4.9, 4.10, 4.11 ve 4.12 ile Şekil 4.19, 4.20, 4.21, 4.22 ve 4.23 birlikte düşünüldüğünde Cr elementi 3d elektron konfigürasyonunda pek fazla bir değişiklik olmadığı (Hanf *et al.* 2002), kristal yapının elektronik konfigürasyondaki değişikliklere bağlı olduğu düşünüldüğünde Cr'nin bcc, Ag'nin fcc kristal yapılarını alaşımda korudukları, benzer şekilde Cr ($C_{\text{Cr}}(x)$) konsantrasyonundaki artışla Ag 4d elektron sayısının alaşımlama ile pek fazla değişmediği ve bundan dolayı bölgesel kristal yapısının değişmeyeceği (Lee *et al.* 2000) ve CrAg alaşımı 1000°C 'de tavlandığı için Ag'nin erime noktası düşük ve mobilitesi fazla olduğu için bu alaşımda Ag atomlarının Cr atomları etrafını kapladığı (Hanf *et al.* 2002) ve bu oluşan küçük değişikliklerin Cr d durumları ve Ag s durumlarının üst üste binmesiyle (Allan 1991) hem bireysel element atomları hemde diğer atomlar arasındaki delokalizasyonlardan kaynaklandığı düşünülebilir.



Şekil 4.22. $P=937,467$ MPa sıkıştırma basıncında ve $T=1000^\circ\text{C}$ tavlama sıcaklığında üretilen $\text{Cr}_x\text{Ag}_{1-x}$ alaşımlarında ki Cr için $B=0, 4000, 8000$ G'lik dış manyetik alan altında deneysel olarak elde edilen 3d ve (4s,4p) valens elektron sayılarının (n_{3d}) ve ($n_{(4s,4p)}$) MCDF hesaplamalarının teorik sonuçları ile karşılaştırmalı olarak uygulanan dış manyetik alanın bir fonksiyonu olarak verilen grafiği.

Şekil 4.22 incelenip $\text{Cr}_x\text{Ag}_{1-x}$ alaşımlarında ki Cr ve saf Cr mikro metalinin 3d valens elektron sayılarının (n_{3d}) uygulanan dış manyetik alanın bir fonksiyonu olarak değerlendirilmesi yapıldığında, $\text{Cr}_{0,50}\text{Ag}_{0,50}$ ve $\text{Cr}_{0,60}\text{Ag}_{0,40}$ alaşımları hariç diğer tüm alaşımların 3d valens elektron doluluk oranı (DOS) artan manyetik alan ile hemen hemen sabit eğimli lineer bir artış göstermekte iken aynı alaşımların (4s,4p) valens elektron popülasyon sayıları ise tam ters olarak hemen hemen sabit eğimli negatif eğimli olarak azalış göstermektedir. $\text{Cr}_{0,50}\text{Ag}_{0,50}$ ve $\text{Cr}_{0,60}\text{Ag}_{0,40}$ alaşımlarındaki Cr metal atomlarının n_{3d} sayıları ise artan manyetik alan ile pozitif yönde artan eğimli parabolik bir artış gösterirken $n_{4s,4p}$ sayılarında artan manyetik alan ile negatif yönde artan eğimli parabolik bir azalış göstermektedir. Bu durum bütün $\text{Cr}_x\text{Ag}_{1-x}$ alaşım bileşimlerinde uygulanan dış manyetik alanın delokalizasyona sebep olduğunun yani alaşım yapı içerisindeki Cr ve Ag metal atomlarının kendi özgün orbital enerji düzeylerinin üst üste binmesi ile oluşan bant yapısı içerisinde interatomik ortamda valens elektronlarının yeniden düzenlenmesine sebep olduğunun bir sonucudur.

Sonuç olarak, bir dış manyetik alan altında hem saf Cr ve Ag metallerinin hem de alaşımlarda ki Cr ve Ag'nin K tabakası X-ışını şiddet oranlarının azaldığını ve Cr'nin 3d ve Ag'nin 4d elektron sayısının arttığını söyleyebiliriz. Bu artış ve azalışların konsantrasyondan bağımsız aynı yönelimde olması alaşımların manyetik özelliklerinin benzer olması sonucuna bizi götürebilir.



Şekil 4.23. $P=937,467$ MPa sıkıştırma basıncında ve $T=1000^{\circ}\text{C}$ tavlama sıcaklığında üretilen Cr_xAg_{1-x} alaşımlarında ki Cr için $B=0, 4000, 8000$ G'lik dış manyetik alan altında deneysel olarak elde edilen 3d valens elektron sayılarındaki değişimlerin (Δn_{3d}) alaşımda ki Cr element konsantrasyonunun ($C_{Cr}(x)$) ve uygulanan dış manyetik alanın bir fonksiyonu olarak verilen grafiği.

Şekil 4.23 incelendiğinde üretilen $\text{Cr}_{0,5}\text{Ag}_{0,5}$ alaşımında ki Cr metal atomlarının 3d valens elektron sayılarındaki değişimin (Δn_{3d}), diğer konsantrasyonlara göre daha fazla olduğu görülmektedir. Bu farklılık bu alaşımın diğer alaşımlardan farklı özellikler göstermesine atfedilebilir. Ayrıca Şekil 4.23'deki ikinci grafiğe baktığımızda artan manyetik alan değeriyle, Cr elementi 3d valens elektron sayılarındaki değişimin (Δn_{3d}), konsantrasyonla farklılıklar gösterdiği görülmektedir ve artan manyetik alanın değeri ile her bir alaşım bileşimi için 3d popülasyon değişimlerinin farklı olduğu açıkça görülmektedir.

Sonuç olarak üretilen CrAg yapılarında ki Cr ve Ag metal atomlarının manyetik alan altında yük transferinden ziyade alaşım yapısı içerisindeki bireysel atomların orbital enerji seviyeleri arasında $s \rightarrow d$ etkileşmesi ile farklı atomlar arasındaki Ag s durumları ile Cr d durumlarının örtüşmesi ile delokalizasyon (yeniden düzenlenmeye) olayı meydana gelmiştir (Allan 1991). Bu durum atomların sahip olduğu çiftlenmemiş elektronların atoma kazandırdığı manyetik dipol moment ile manyetik alanın etkileşmesi sonucu alanın bu dipol momentleri tek yönlü (uygulanan manyetik alan yönünde) dizme eğiliminden kaynaklanmaktadır.

4.3. $\text{Mo}_x\text{Cu}_{1-x}$ Alaşımları İçin Elde Edilen Bulgular ve Tartışma

4.3.1. $\text{Mo}_x\text{Cu}_{1-x}$ X-ışını şiddet oranları üzerine dış manyetik alan etkisi

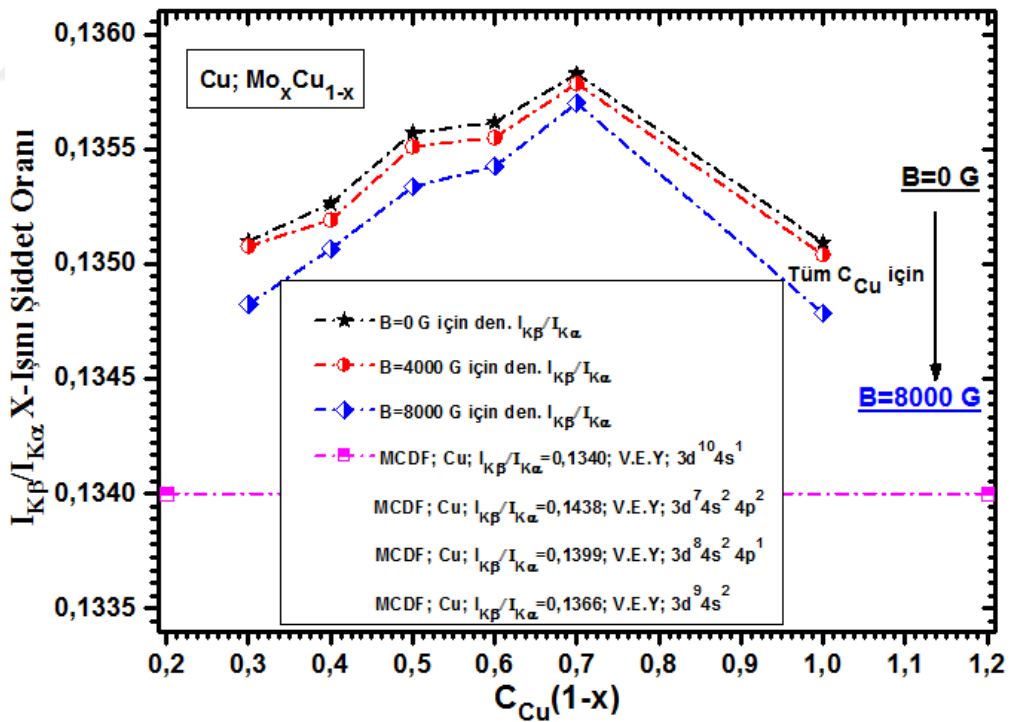
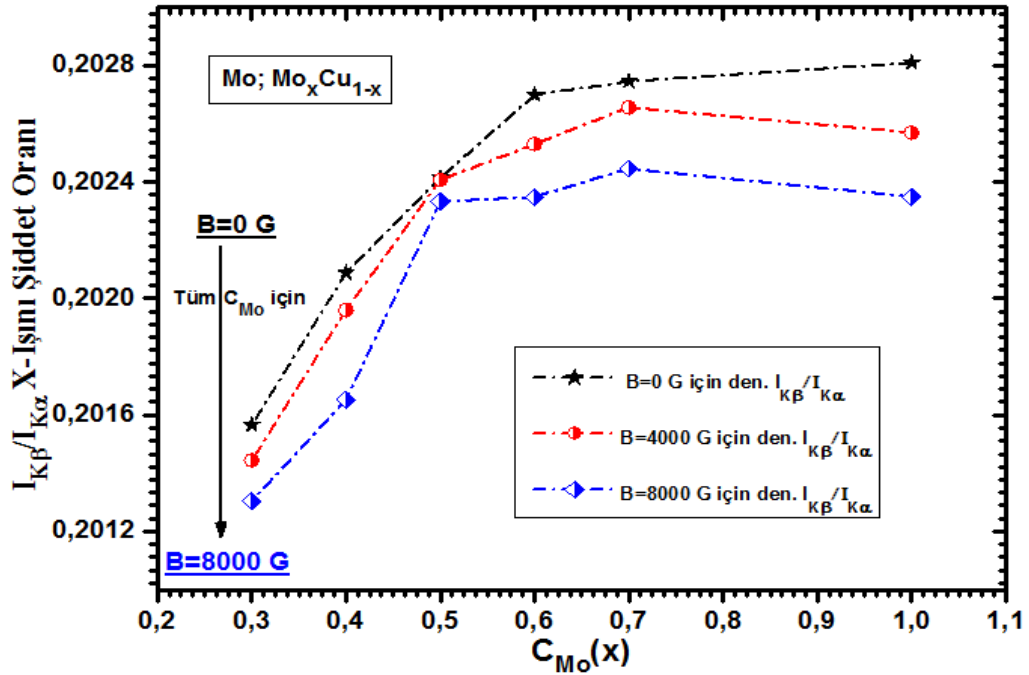
Tez çalışmasının bu kısmında Mo, Cu saf mikro metallerin ve $\text{Mo}_x\text{Cu}_{1-x}$ ($x=0,30; 0,40; 0,50; 0,60$ ve $0,70$) mikro alaşımları için, $B=0, 4000$ ve 8000 G değerlerindeki dış manyetik alanlar uygulanarak alınan ölçümlerden hesaplanan $I_{K\beta}/I_{K\alpha}$ X-ışını şiddet oranları ve normalize edilmiş $R(I_{K\beta}/I_{K\alpha})$ X-ışını şiddet oranları Çizelge 4.13 ve Çizelge 4.14'te verilmiştir. Bu çizelgelerde verilen sonuçlar hem alaşım elementlerinin konsantrasyonunun bir fonksiyonu olarak hem de uygulanan dış manyetik alanın bir fonksiyonu olarak çizilmiş ve grafikler sırasıyla Şekil 4.24 ve Şekil 4.25'te verilmiştir. Elde edilen sonuçlar hem alaşım konsantrasyonunun hem de uygulanan dış manyetik alanın değişimi açısından değerlendirilmiştir.

Çizelge 4.13. 10 µm partikül boyutuna sahip Mo ve Cu saf mikro metallerinin belirli konsantrasyonlardaki karışımları 937,467 MPa basınç değerinde preslenerek 1000°C sıcaklıkta sinterlenmesi ile elde edilen $\text{Mo}_x\text{Cu}_{1-x}$ alaşımlarındaki Mo ve Cu'nun ve saf Mo ve Cu mikro metallerinin ayrı ayrı 0 G (manyetik alan uygulanmadan), 4000 G ve 8000 G'lik dış manyetik alan altındaki ölçümlerden hesaplanan $I_{K\beta}/I_{K\alpha}$ X-ışını şiddet oranları ve saf metaller için elde edilen X-ışını şiddet oranlarına göre normalize edilmiş $R_{(I_{K\beta}/I_{K\alpha})}$ X-ışını şiddet oranı değerleri.

P=937,467 MPa ve T=1000°C						
$I_{K\beta}/I_{K\alpha}$						
Numune	B=0 G		B=4000 G		B=8000 G	
	Mo	Cu	Mo	Cu	Mo	Cu
Cu	-----	0,13509±0,00012	-----	0,13504±0,00014	-----	0,13479±0,00012
Mo _{0,30} Cu _{0,70}	0,20157±0,00016	0,13583±0,00010	0,20144±0,00013	0,13579±0,00014	0,20130±0,00013	0,13570±0,00010
Mo _{0,40} Cu _{0,60}	0,20209±0,00012	0,13562±0,00009	0,20196±0,00014	0,13555±0,00008	0,20165±0,00015	0,13543±0,00010
Mo _{0,50} Cu _{0,50}	0,20241±0,00015	0,13557±0,00010	0,20241±0,00015	0,13551±0,00007	0,20233±0,00008	0,13534±0,00012
Mo _{0,60} Cu _{0,40}	0,20270±0,00008	0,13526±0,00012	0,20253±0,00009	0,13519±0,00015	0,20235±0,00009	0,13506±0,00012
Mo _{0,70} Cu _{0,30}	0,20275±0,00009	0,13510±0,00010	0,20266±0,00012	0,13508±0,00010	0,20245±0,00012	0,13482±0,00013
Mo	0,20281±0,00012	-----	0,20257±0,00010	-----	0,20235±0,00007	-----
$R_{(I_{K\beta}/I_{K\alpha})}$						
Numune	B=0 G		B=4000 G		B=8000 G	
	Mo	Cu	Mo	Cu	Mo	Cu
Cu	-----	1,00000	-----	1,00000	-----	1,00000
Mo _{0,30} Cu _{0,70}	0,99387	1,00544	0,99444	1,00552	0,99483	1,00678
Mo _{0,40} Cu _{0,60}	0,99644	1,00388	0,99699	1,00378	0,99655	1,00475
Mo _{0,50} Cu _{0,50}	0,99805	1,00354	0,99920	1,00349	0,99992	1,00409
Mo _{0,60} Cu _{0,40}	0,99946	1,00126	0,99980	1,00112	1,00000	1,00207
Mo _{0,70} Cu _{0,30}	0,99968	1,00005	1,00043	1,00028	1,00048	1,00028
Mo	1,00000	-----	1,00000	-----	1,00000	-----

Çizelge 4.14. 10 µm partikül boyutuna sahip Mo ve Cu saf mikro metallerinin belirli konsantrasyonlardaki karışımları 937,467 MPa basınç değerinde preslenerek 1000°C tavlama sıcaklığında sinterlenmesi ile elde edilen $\text{Mo}_x\text{Cu}_{1-x}$ alaşımlarındaki Mo ve Cu'nun manyetik alan uygulanmadan elde edilen X-ışını şiddet oranlarına ($I_{K\beta}/I_{K\alpha}$) göre normalize edilmiş $R_{(I_{K\beta}/I_{K\alpha})}$ X-ışını şiddet oranı değerleri.

$P=937,467 \text{ MPa ve } T=1000^\circ\text{C}$												
$B \text{ (G)}$	$R_{(I_{K\beta}/I_{K\alpha})}$											
	Saf Cu	$\text{Mo}_{0,30}\text{Cu}_{0,70}$		$\text{Mo}_{0,40}\text{Cu}_{0,60}$		$\text{Mo}_{0,50}\text{Cu}_{0,50}$		$\text{Mo}_{0,60}\text{Cu}_{0,40}$		$\text{Mo}_{0,70}\text{Cu}_{0,30}$		Saf Mo
	Cu	Mo	Cu	Mo	Cu	Mo	Cu	Mo	Cu	Mo	Cu	Mo
0	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000
4000	0,9996	0,9994	0,9997	0,9994	0,9995	1,0000	0,9996	0,9992	0,9995	0,9996	0,9998	0,9988
8000	0,9977	0,9987	0,9991	0,9978	0,9986	0,9996	0,9983	0,9983	0,9985	0,9985	0,9980	0,9977

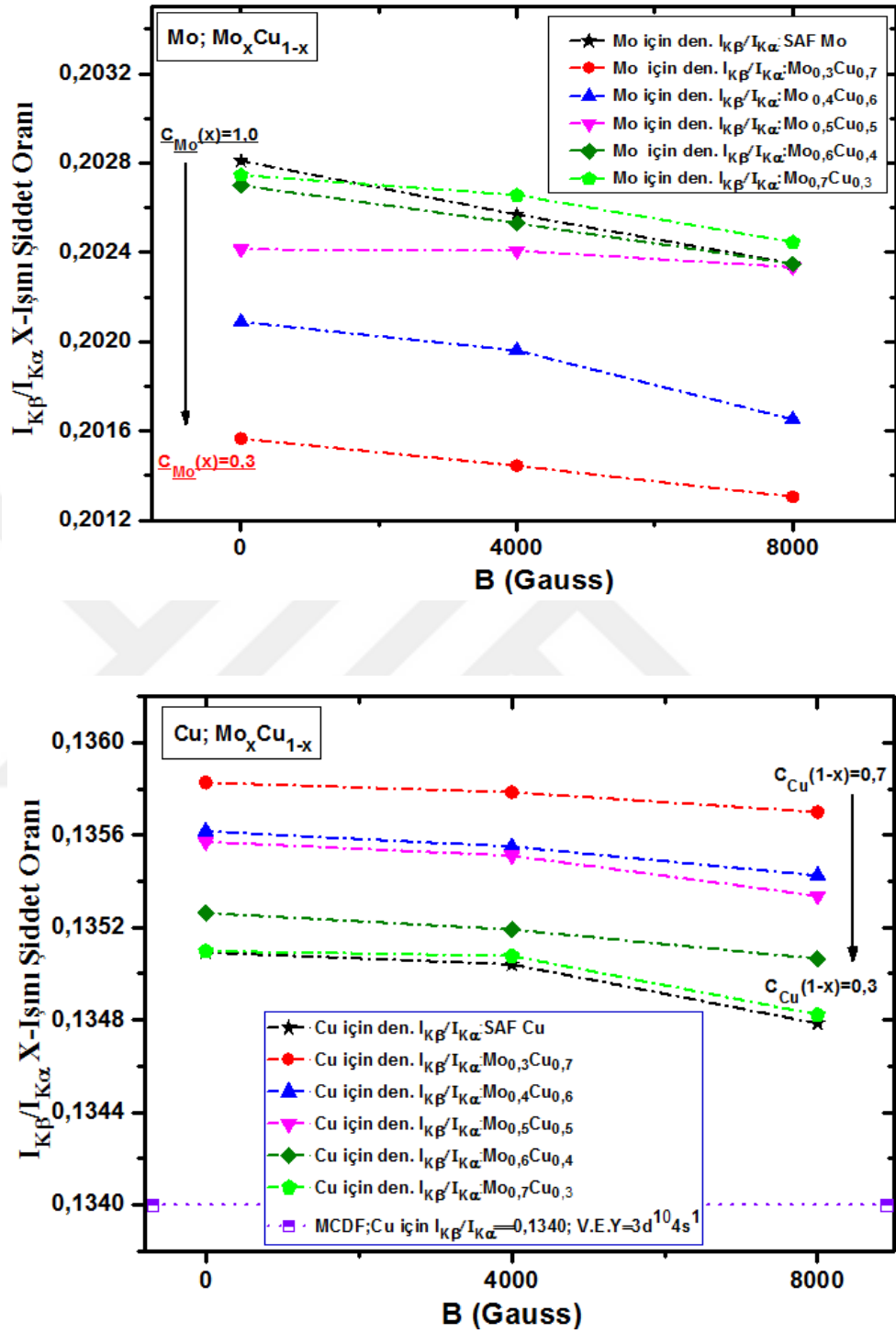


Şekil 4.24. $P=937,467$ MPa sıkıştırma basıncında ve $T=1000^\circ\text{C}$ tavlama sıcaklığında üretilen $\text{Mo}_x\text{Cu}_{1-x}$ alaşımlarında ki Mo ve Cu için $B=0, 4000, 8000$ G'lik dış manyetik alan altında deneysel olarak elde edilen $I_{K\beta}/I_{K\alpha}$ X-ışını şiddet oranlarının farklı elektron konfigürasyonu için elde edilmiş MCDF hesaplaması ile karşılaştırmalı olarak alaşımda ki Mo ve Cu element konsantrasyonunun ($C_{Mo}(x)$) ve ($C_{Cu}(1-x)$) bir fonksiyonu olarak verilen grafiği.

Şekil 4.24 incelendiğinde $\text{Mo}_x\text{Cu}_{1-x}$ ($x=0,30; 0,40; 0,50; 0,60$ ve $0,70$) alaşımlarında ki Mo element konsantrasyonu ($C_{\text{Mo}}(x)$) arttıkça K tabakası X-ışını şiddet oranının azalan eğimli pozitif yönde parabolik olarak arttığı görülmektedir. Cu'nun element konsantrasyonunun ($C_{\text{Cu}}(1-x)=0,70$) değerine kadar arttığı bu değerden sonra azaldığı görülmektedir. Belirlenen bu durumların her üç dış manyetik alan değeri içinde aynı olduğu her iki şekilde de görülmektedir.

Şekil 4.24, Şekil 4.25 ve Çizelge 4.13 ile Çizelge 4.14 birlikte incelendiğinde ve elde edilen sonuçlar birbirleriyle kıyaslamalı olarak değerlendirildiğinde, incelenen alaşımlarda ki Mo ve Cu'nun X-ışını şiddet oranlarının alaşım kompozisyonuna kuvvetli bir şekilde bağlı olduğunu, bu bağlılığın alaşım elementlerinin alaşımdaki konsantrasyonlarının bir fonksiyonu olarak her üç manyetik alan değerinde de benzer olduğunu, alaşımlarda ki Mo ve Cu için elde edilen sonuçların Mo ve Cu saf mikro metallere göre farklı olduğunu, element atomlarının hem kendi orbital enerji seviyeleri arasında hem de başka atomların orbital enerji seviyeleri ile aralarında meydana gelebilecek yük transferi ve delokalizasyon durumlarına bağlı olduğu sonucuna ulaşılmaktadır.

Yukarıda verilenlere ek olarak Şekil 4.24'den görüldüğü üzere, artan manyetik alan değeri için hem saf Mo ve Cu metal atomlarının hem de tüm alaşımlarda ki Mo ve Cu metal atomlarının X-ışını şiddet oranı değerlerinin azaldığı görülmektedir. Ancak bu azalışın yönelimi ve nasıl olduğunu belirlemek için elde edilen X-ışını şiddet oranları uygulanan dış manyetik alanın bir fonksiyonu olarak Mo ve Cu için sırasıyla Şekil 4.25'te ayrı ayrı çizilmiştir.



Şekil 4.25. $P=937,467$ MPa sıkıştırma basıncında ve $T=1000^{\circ}\text{C}$ tavlama sıcaklığında üretilen $\text{Mo}_x\text{Cu}_{1-x}$ alaşımlarında ki Mo ve Cu için $B=0, 4000, 8000$ G'lik dış manyetik alan altında deneysel olarak elde edilen $I_{K\beta}/I_{K\alpha}$ X-ışını şiddet oranlarının farklı elektron konfigürasyonu için elde edilmiş MCDF hesaplaması ile karşılaştırmalı olarak uygulanan dış manyetik alanın bir fonksiyonu olarak verilen grafiği.

Şekil 4.25 incelendiğinde hem saf Mo ve Cu mikro metalleri hem de bütün alaşımlarda ki Mo ve Cu için elde edilen X-ışını şiddet oranlarının uygulanan dış manyetik alanın bir fonksiyonu olarak artan manyetik alan ile hemen hemen sabit eğimli lineer bir azalış gösterdiği görülmektedir. Bu negatif eğimli lineer değişim durumlarının tüm incelenen alaşımlarda ki Mo için kendi aralarında ve Cu için kendi aralarında hemen hemen birbirine paralel olduğu, yani negatif eğimli lineer değişim gradientinin bütün alaşımlar için yaklaşık olarak birbirlerine eşit olduğu görülmektedir. Bu durum incelenen bütün MoCu alaşımlarda ki Mo ve Cu atomlarına alaşım konsantrasyonundan bağımsız olarak uygulanan dış manyetik alanın aynı şekilde etki ettiğinin göstergesidir. Bu sebeple üretilen alaşımların manyetik özelliklerinin birbirlerinden çok farklı olmadığını hatta birbirlerine benzer olduğunu (MoCu alaşımı manyetik olmayan malzemedir) (Li *et al.* 2013) söyleyebiliriz. Bütün 3d-4d alaşımları Fe, Co ve Ni'nin 4d veya 5d ile yaptıkları alaşımları (Fe₃Pd gibi) hariç manyetik değildir (Willenburger *et al.* 1992). Bunun için incelenen alaşım bileşimleri için Şekil 4.25 grafiklerinden görülen durumdan uygulanan dış manyetik alan ile bu manyetik alan tesirinde kalan alaşımlarda ki Mo ve Cu'nun K tabakası X-ışını şiddet oranı arasında daha önce verildiği gibi (Eşitlik 4.1'e bak) bir eşitlik yazılabilir.

Şekil 4.25 değerlendirildiğinde aynı alaşım bileşeni için artan manyetik alan ile alaşımdaki Mo'nun değişim gradientinin alaşımdaki Cu'nun değişim gradientinden farklı olduğu görülmektedir. Bu durumda uygulanan dış manyetik alanın incelenen MoCu alaşımındaki Mo ve Cu metallerinin X-ışını şiddet oranlarını farklı etkilediği sonucuna varılabilir. Bu farklı etkilendirme durumunun nedeni daha önce 4.1.1 kısmında belirtilmiştir.

Sonuç olarak, hem saf Mo ve Cu metallerinin hem de alaşımlarda ki Mo ve Cu'nun K tabakası X-ışını şiddet oranlarının bir dış manyetik alan altında azalması sebebiyle X-ışını şiddet oranlarının uygulanan dış manyetik alana kuvvetli bir şekilde bağlı olduğu, bu bağlılığın alaşımdaki Mo ve Cu için aynı yönde olduğu, uygulanan dış manyetik alanın değerine göre alaşımdaki Mo için elde edilen X-ışını şiddet oranlarının Cu metalinin X-ışını şiddet oranlarına göre farklı etkilendiği, artan manyetik alan değerinin

bir fonksiyonu olarak alaşımlarda ki her iki metal içinde X-ışını şiddet oranının lineer olarak değiştiği ve bundan dolayı üretilen alaşımların manyetik özelliklerinin birbirlerine benzer olabileceği belirlenmiştir.

Ayrıca, bütün grafikler incelendiğinde tüm uygulanan dış manyetik alan değerlerinde hem saf Cu metali hemde alaşımlarda ki Cu'nun elde edilen X-ışını şiddet oranlarının MCDF teorik hesaplama sonuçlarının değer aralığında (Cu: $3d^9 4s^2$ - 0.1366, $3d^{10} 4s^1$ - 0.1340) olduğu ve Mo için belirlenen şiddet oranları (0.20130-0.20281) literatürde ki (0.2048 (Padhi and Dhall 1995), 0.193 (McGuire 1970), 0.195 (Khan and Kerimi 1980), 0.2007 (Porikli 2009), 0.2016 (Ertugrul *et al.* 2000), 0.1981 (Scofield 1974b), 0.197 (Salem *et al.* 1974)) değerlerle uyumlu olduğu saptanmıştır. Bu durum deneysel olarak elde edilen X-ışını şiddet oranlarındaki hata payının çok küçük olduğunun göstergesidir. Elde edilen hata payları Çizelge 4.13'te her bir alaşım bileşimi için verilmiştir.

4.3.2. Mo_xCu_{1-x} valens elektron yapıları üzerine dış manyetik alan etkisi

Tez çalışmasının bu kısmında, saf mikro metallerin (Mo ve Cu) ve Mo_xCu_{1-x} ($x=0,30$; 0,40; 0,50; 0,60 ve 0,70) alaşımların valens elektron yapıları üzerine uygulanan dış manyetik alanın etkisini araştırmak için $P=937,467$ MPa sıkıştırma basınç değerinde ve $T=1000^\circ C$ tavlama sıcaklığında sinterlenerek üretilmiş numunelerin 4.3.1 alt başlığında verilen $I_{K\beta}/I_{K\alpha}$ X-ışını şiddet oranları kullanılarak MCDF hesaplamalarının sonuçları ile geliştirilen program ile hesaplanan valens elektron yapıları değerlendirilmiştir.

Numuneler için hesaplanan 3d ve (4s,4p) valens elektron popülasyonları (n_{3d} ve $n_{(4s,4p)}$; elektron/atom) ve saf metallere göre alaşımdaki elementlerin 3d valens elektron popülasyonlarındaki değişim değerleri (Δn_{3d} ; elektron/atom) Çizelge 4.15'te verilmiştir. Uygulanan dış manyetik alan etkisinin daha iyi anlaşılabilmesi için Mo_xCu_{1-x} alaşımlarda ki Mo ve Cu mikro metallerinin $B=0$ G için elde edilen ölçüm sonuçlarına göre hesaplanan 3d ve (4s,4p) valens elektron popülasyonlarına göre normalize edilmiş 3d ve (4s,4p) valens elektron popülasyon değerleri ($R(n_{3d})$ ve $R(n_{(4s,4p)})$; elektron/atom)

Çizelge 4.16’da verilmiştir. Ayrıca, konsantrasyon etkisinin daha iyi anlaşılabilmesi için saf mikro metaller için elde edilen değerlere göre normalize edilmiş 3d ve (4s,4p) valens elektron popülasyon değerleri ($R(n_{3d})$ ve $R(n_{(4s,4p)})$; elektron/atom) Çizelge 4.17’de verilmiştir.

Bu çizelgelerde verilen sonuçlar hem alaşım elementlerinin konsantrasyonunun bir fonksiyonu olarak hem de uygulanan dış manyetik alanın bir fonksiyonu olarak çizilmiş ve grafikler sırasıyla Şekil 4.26, Şekil 4.27 ve Şekil 4.28’de verilmiştir.

Herbir grafik için ortaya çıkan sonuçlar hem alaşım konsantrasyonunun hem de manyetik alan değişimi açısından kendi içlerinde ve birbirleriyle kıyaslamalı bir şekilde değerlendirilmiştir.

Çizelge 4.15. 10 µm partikül boyutuna sahip Mo ve Cu mikro metallerinin belirli konsantrasyonlardaki karışımları $P=937,467$ MPa basınç değerinde preslenerek 1000°C sıcaklıkta sinterlenmesi ile elde edilen $\text{Mo}_x\text{Cu}_{1-x}$ alaşımlarında ki Mo ve Cu mikro metalleri için X-ışını şiddet oranları kullanılarak ayrı ayrı $B=0$ G, $B=4000$ G ve $B=8000$ G manyetik alan altında elde edilen 3d valens elektron popülasyon değerleri (n_{3d} ; elektron/atom), 3d valens elektron popülasyon değerlerine göre elde edilen (4s,4p) valens elektronlarının toplam popülasyon değerleri ($n_{(4s,4p)}$; elektron/atom) ve saf metallere göre alaşımdaki elementlerin 3d valens elektron popülasyonlarındaki değişim değerleri (Δn_{3d} ; elektron/atom)

Numune Cu için	$B=0$ G ve $T=1000^{\circ}\text{C}$			$B=4000$ G ve $T=1000^{\circ}\text{C}$			$B=8000$ G ve $T=1000^{\circ}\text{C}$		
	n_{3d}	$n_{(4s,4p)}$	Δn_{3d}	n_{3d}	$n_{(4s,4p)}$	Δn_{3d}	n_{3d}	$n_{(4s,4p)}$	Δn_{3d}
Cu	9,5474	1,4526	-----	9,5670	1,4331	-----	9,6662	1,3338	-----
$\text{Mo}_{0,30}\text{Cu}_{0,70}$	9,2636	1,7364	-0,2838	9,2777	1,7223	-0,2892	9,3096	1,6904	-0,3566
$\text{Mo}_{0,40}\text{Cu}_{0,60}$	9,3381	1,6619	-0,2093	9,3632	1,6368	-0,2038	9,4065	1,5935	-0,2597
$\text{Mo}_{0,50}\text{Cu}_{0,50}$	9,3560	1,6440	-0,1914	9,3776	1,6224	-0,1894	9,4393	1,5607	-0,2269
$\text{Mo}_{0,60}\text{Cu}_{0,40}$	9,4686	1,5314	-0,0788	9,4945	1,5056	-0,0725	9,5428	1,4572	-0,1234
$\text{Mo}_{0,70}\text{Cu}_{0,30}$	9,5279	1,4721	-0,0196	9,5353	1,4647	-0,0316	9,6335	1,3665	-0,0328

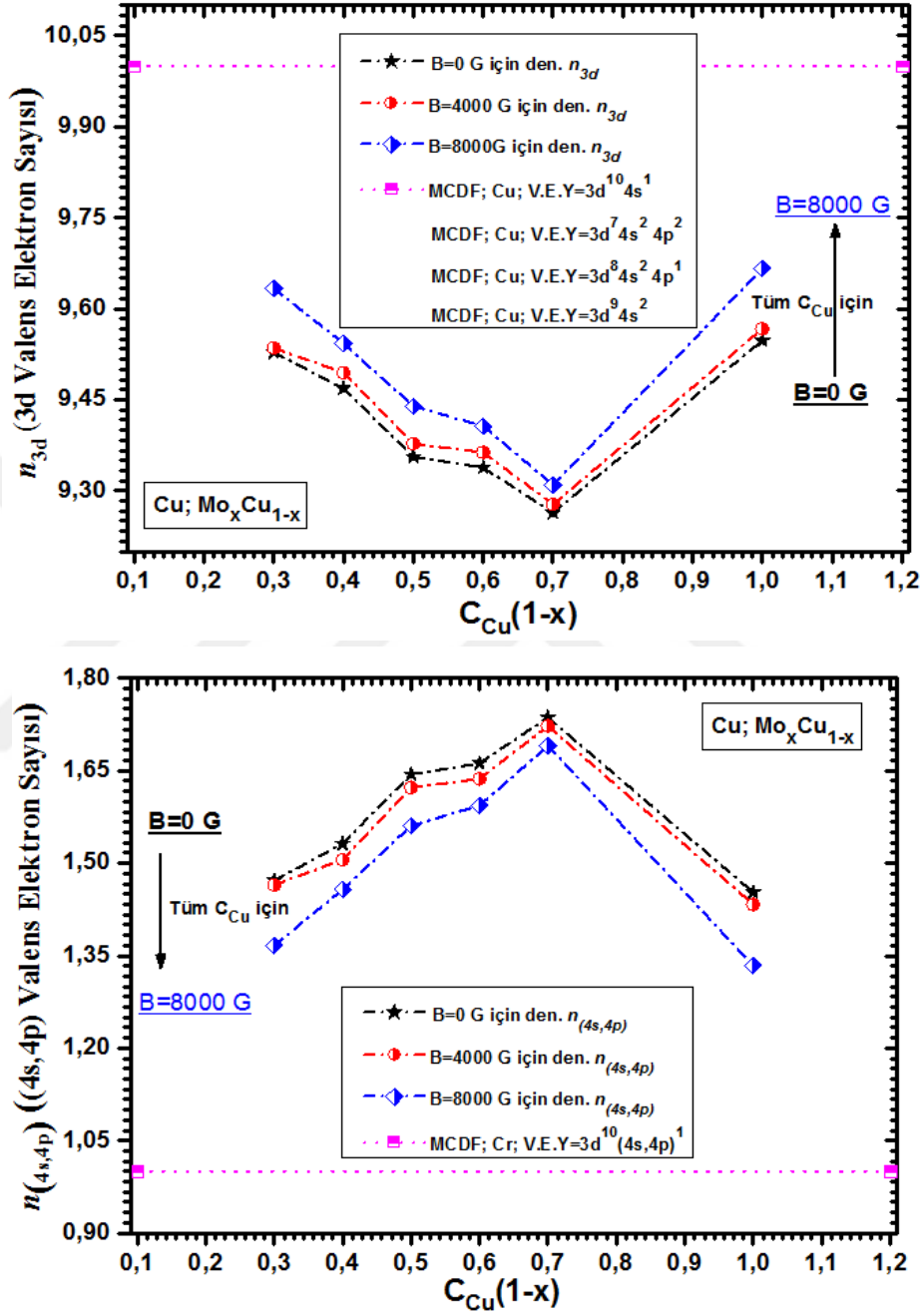
Çizelge 4.16. 10 µm partikül boyutuna sahip Mo ve Cu mikro metallerinin belirli konsantrasyonlardaki karışımları 937,467 MPa basınç değerinde preslenerek 1000°C sıcaklıkta sinterlenmesi ile elde edilen $\text{Mo}_x\text{Cu}_{1-x}$ alaşımlarında ki Mo ve Cu mikro metallerinin manyetik alan olmadan ($B=0$ G) elde edilen değerlere göre normalize edilmiş 3d ve (4s,4p) valens elektron popülasyon değerleri ($R(n_{3d})-R(n_{(4s,4p)})$; elektron/atom).

P=937,467 MPa ve T=1000°C												
Cu için $R(n_{3d})$												
Manyetik Alan	Saf Cu	Mo _{0,30} Cu _{0,70}		Mo _{0,40} Cu _{0,60}		Mo _{0,50} Cu _{0,50}		Mo _{0,60} Cu _{0,40}		Mo _{0,70} Cu _{0,30}		Saf Mo
	Cu	Mo	Cu	Mo	Cu	Mo	Cu	Mo	Cu	Mo	Cu	Mo
0	1,0000	-	1,0000	-	1,0000	-	1,0000	-	1,0000	-	1,0000	-
4000	1,0021	-	1,0015	-	1,0027	-	1,0023	-	1,0027	-	1,0008	-
8000	1,0124	-	1,0050	-	1,0073	-	1,0089	-	1,0078	-	1,0111	-

Cr için $R(n_{(4s,4p)})$												
Manyetik Alan	Saf Cu	Mo _{0,30} Cu _{0,70}		Mo _{0,40} Cu _{0,60}		Mo _{0,50} Cu _{0,50}		Mo _{0,60} Cu _{0,40}		Mo _{0,70} Cu _{0,30}		Saf Mo
	Cu	Mo	Cu	Mo	Cu	Mo	Cu	Mo	Cu	Mo	Cu	Mo
0	1,0000	-	1,0000	-	1,0000	-	1,0000	-	1,0000	-	1,0000	-
4000	0,9738	-	0,9950	-	0,9849	-	0,9868	-	0,9832	-	0,9950	-
8000	0,9182	-	0,9735	-	0,9588	-	0,9493	-	0,9515	-	0,9283	-

Çizelge 4.17. 10 µm partikül boyutuna sahip Mo ve Cu mikro metallerinin belirli konsantrasyonlardaki karışımları 937,467 MPa basınç değerinde preslenerek 1000°C sıcaklıkta sinterlenmesi ile elde edilen $\text{Mo}_x\text{Cu}_{1-x}$ alaşımlarında ki Mo ve Cu mikro metallerinin ayrı ayrı $B=0$ G, $B=4000$ G ve $B=8000$ G manyetik alan değerlerinde saf mikro metaller için elde edilen değerlere göre normalize edilmiş 3d ve (4s,4p) valens elektron popülasyon değerleri ($R(n_{3d})-R(n_{(4s,4p)})$); elektron/atom)

Numune	$B=0$ G - $T=1000^\circ\text{C}$ $P=937,467$		$B=4000$ G - $T=1000^\circ\text{C}$		$B=8000$ G - $T=1000^\circ\text{C}$	
	MPa		$P=937,467$ MPa		$P=937,467$ MPa	
	Cu		Cu		Cu	
	$R(n_{3d})$	$R(n_{(4s,4p)})$	$R(n_{3d})$	$R(n_{(4s,4p)})$	$R(n_{3d})$	$R(n_{(4s,4p)})$
Cu	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000
$\text{Mo}_{0,30}\text{Cu}_{0,70}$	0,9703	1,1954	0,9698	1,2018	0,9631	1,2674
$\text{Mo}_{0,40}\text{Cu}_{0,60}$	0,9781	1,1441	0,9787	1,1422	0,9731	1,1947
$\text{Mo}_{0,50}\text{Cu}_{0,50}$	0,9800	1,1318	0,9802	1,1321	0,9765	1,1701
$\text{Mo}_{0,60}\text{Cu}_{0,40}$	0,9917	1,0542	0,9924	1,0506	0,9872	1,0925
$\text{Mo}_{0,70}\text{Cu}_{0,30}$	0,9980	1,0135	0,9967	1,0221	0,9966	1,0246
Mo	-----	-----	-----	-----	-----	-----



Şekil 4.26. $P=937,467$ MPa sıkıştırma basıncında ve $T=1000^\circ\text{C}$ tavlama sıcaklığında üretilen $\text{Mo}_x\text{Cu}_{1-x}$ alaşımlarında ki Cu için $B=0, 4000, 8000$ G'lik dış manyetik alan altında deneysel olarak elde edilen 3d valens elektron sayılarının (n_{3d}) ve (4s,4p) valens elektron sayılarının ($n_{(4s,4p)}$) MCDF hesaplamalarının teorik sonuçları ile karşılaştırmalı olarak alaşımda ki Cu element konsantrasyonunun ($C_{Cu}(1-x)$) bir fonksiyonu olarak verilen grafiği.

Şekil 4.26 incelendiğinde $\text{Mo}_x\text{Cu}_{1-x}$ ($x=0,30; 0,40; 0,50; 0,60$ ve $0,70$) alaşımlarında Mo element konsantrasyonu ($C_{\text{Mo}}(x)$) azaldıkça veya Cu element konsantrasyonu ($C_{\text{Cu}}(1-x)$) arttıkça alaşımda ki Cu'nun 3d elektron popülasyonunun ($1-x=0,7$) değerine kadar azaldığı bu değerden sonra arttığı, ve (4s,4p) valens elektron sayıları ($n_{(4s,4p)}$) için ise tersi durumun olduğu görülmektedir. Bununla birlikte Şekil 4.24 incelendiğinde ise şiddet oranlarının 3d ve 4d elektron sayısı ile tersi bir ilişki içinde olduğu düşünüldüğünde Mo element konsantrasyonu ($C_{\text{Mo}}(x)$) artışıyla 5d elektron sayısının düşüş gösterdiği ve (5s,5p) valens elektron sayıları ($n_{(5s,5p)}$)'nin ise artış gösterdiği söylenebilir.

Ayrıca, saf Cu metali için elde edilen 3d elektron popülasyonları (n_{3d}) incelenen tüm MoCu alaşımlarındaki Cu için elde edilen değerlerden büyük iken, saf Mo metali için elde edilen 4d elektron popülasyonları (n_{4d}) tüm alaşım bileşimlerinde ki Mo için elde edilen değerlerden küçük olduğu söylenebilir. Belirlenen bu durumların her üç dış manyetik alan değeri içinde aynı olduğu her iki şekilde de görülmektedir.

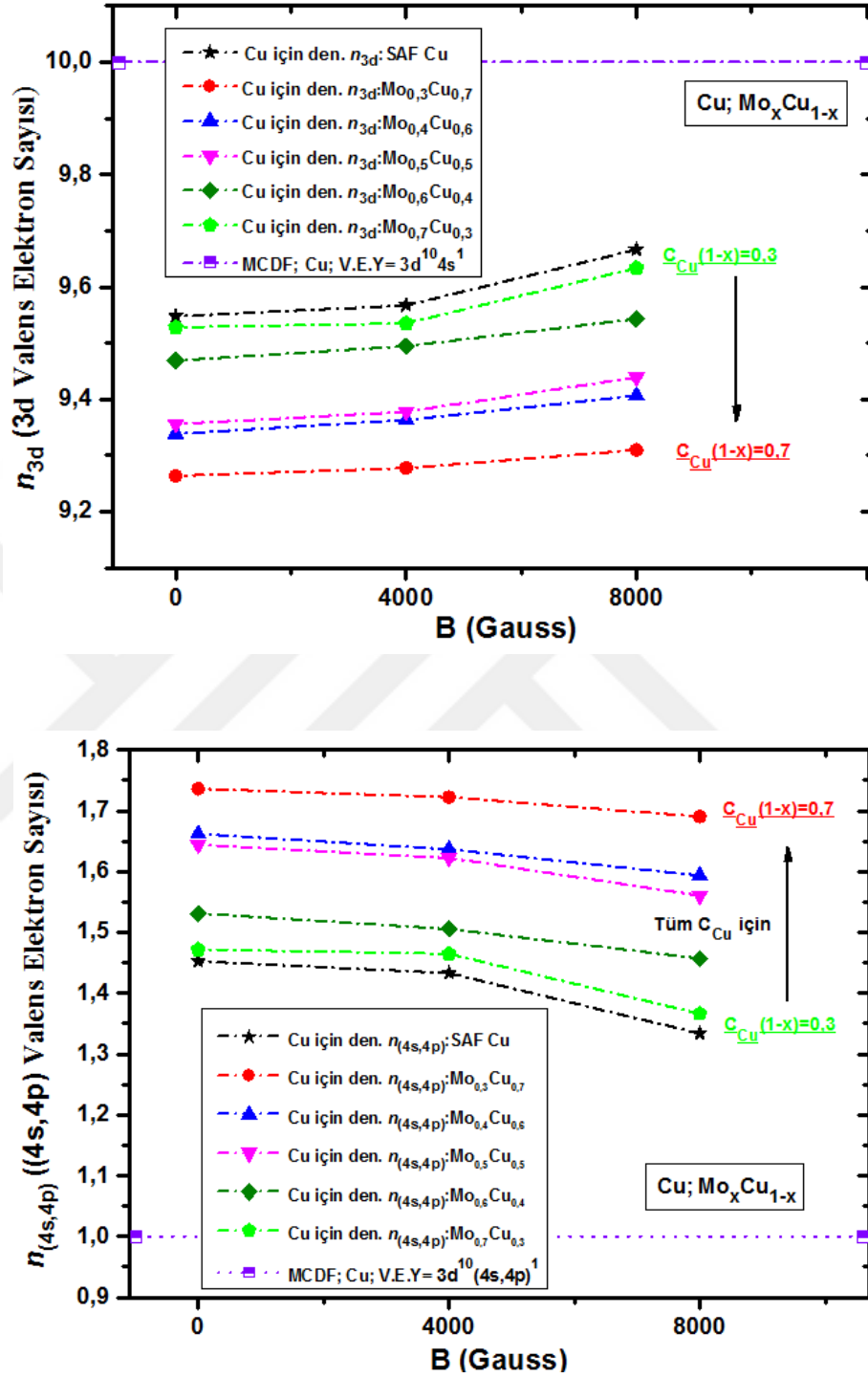
Yukarıda verilenlere ek olarak Şekil 4.26'dan görüldüğü üzere, artan manyetik alan değeri için hem saf Mo ve Cu metal atomları hem de tüm alaşımlarda ki Mo ve Cu metal atomları için 3d ve 4d elektron popülasyonlarının (n_{3d}) ve (n_{4d}) arttığı belirlenmiştir.

Yukarıdaki grafiklerde bütün manyetik alan değerleri için incelenen numunelerdeki Cu atomlarının 3d ve (4s,4p) valens elektron sayıları bütün uygulanan manyetik alan değerleri için alaşımda ki element konsantrasyonlarının bir fonksiyonu olarak incelenmiştir. İnceleme sonucunda her bir uygulanan dış manyetik alan tek başına düşünüldüğünde konsantrasyona bağlı değişimlerin sistematik olarak bütün manyetik alan değerleri için aynı olduğu görülmüştür. Bunun için bu değişimler incelenen MoCu alaşım serisinin bir karakteristiği olup bir dış parametre altında korunmaktadır.

Çizelge 4.13, 4.14, 4.15, 4.16 ve 4.17 ile Şekil 4.24, 4.25, 4.26, 4.27 ve 4.28 birlikte düşünüldüğünde Cu elementi 3d elektron sayısının ($C_{\text{Cu}}(1-x)$) konsantrasyonundaki

artışla ($1-x \cong 0,7$) değerine kadar kısmen düşüp bu değerden sonra artışa geçmesi kristal yapının elektronik konfigürasyondaki değişikliklere bağlı olduğu düşünüldüğünde $\text{Mo}_{0,3}\text{Cu}_{0,7}$ alaşımında özel bir durum olduğunu düşündürebilir. $\text{Mo}_{0,25}\text{Cu}_{0,75}$ alaşımında Cu tabanlı katı çözelti fazından amorf yapıya faz dönüşümü vardır veya terside mümkündür (Chen and Liu 1997). Aynı zamanda ($1-x=0,5$) değerine kadar 3d elektron sayısında bir düşüş sonra ($1-x \cong 0,5-0,6$) aralığında 3d elektron sayısında yaklaşık benzerlik ($1-x=0,6$) değerinden sonra tekrar bir düşüş gözükmeaktadır. Bunlar şu şekilde yorumlanabilir ($1-x=0,5$) e kadar düşüş Cu tabanlı bcc katı çözeltisi (Jörg *et al.* 2017), ($1-x \cong 0,5-0,6$) bu aralık bcc katı çözeltisinden fcc katı çözeltisine geçiş, ($1-x=0,6$) değerinden ($1-x=0,7$) değerine kadar Cu tabanlı fcc katı çözeltisi bu değerden sonra amorf yapı oluşumu şeklinde yorumlanabilir (Chen and Liu 1997).

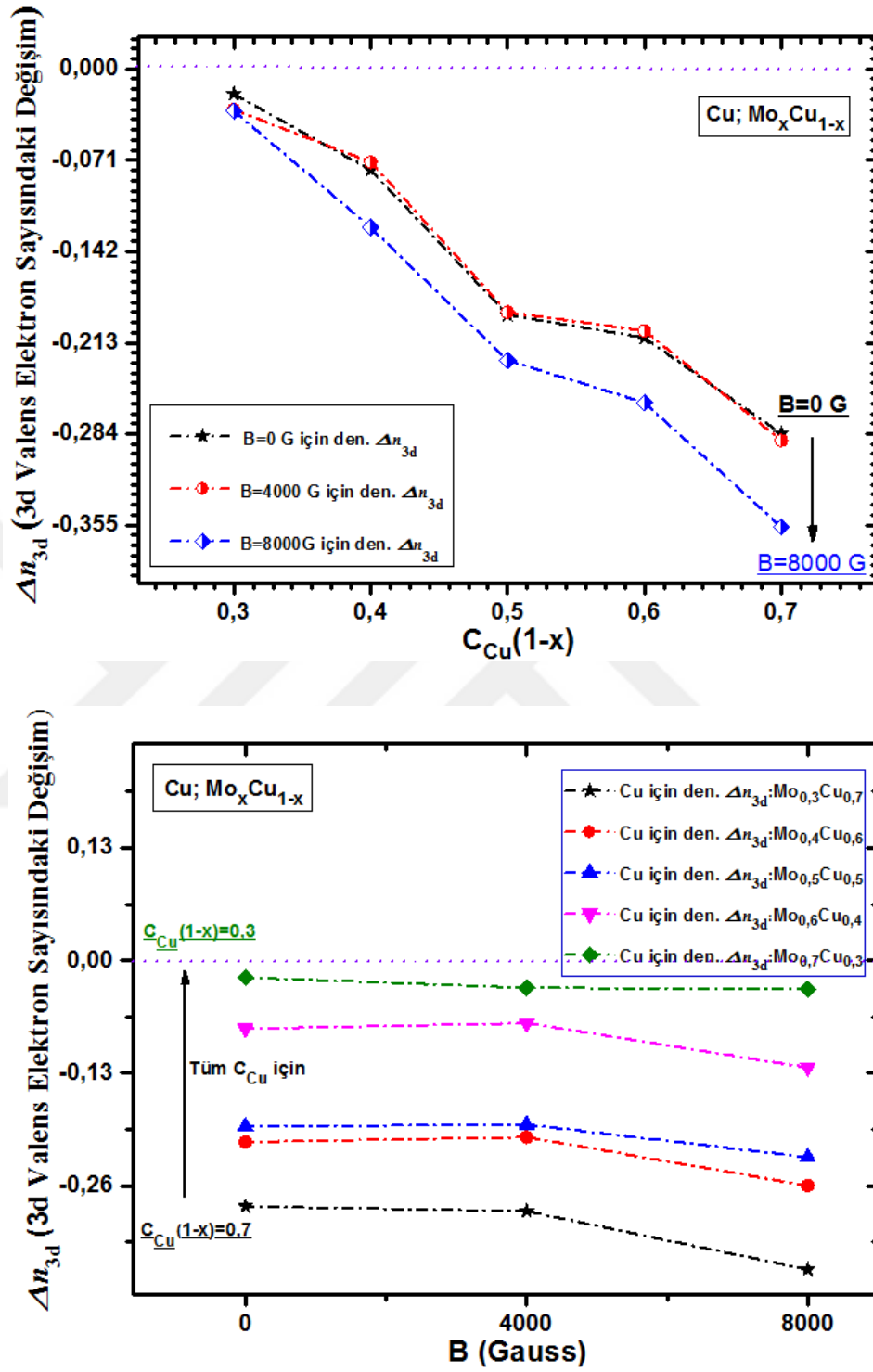
Ayrıca MoCu alaşımı 1000°C 'de tavlandığı için Cu'nun erime noktası düşük ve mobilitesi fazla olduğu için bu alaşımda Cu atomlarının Mo atomları etrafını kaplayarak Cu tabanlı bir yapı oluşturduğu (Zheng *et al.* 2004) ve bu oluşan değişikliklerin Cu s durumları ve Mo d durumlarının üst üste binmesiyle hem bireysel element atomları hem de diğer atomlar arasındaki delokalizasyonlardan kaynaklandığı düşünülebilir.



Şekil 4.27. $P=937,467$ MPa sıkıştırma basıncında ve $T=1000^\circ\text{C}$ tavlama sıcaklığında üretilen $\text{Mo}_x\text{Cu}_{1-x}$ alaşımlarında ki Cu için $B=0, 4000, 8000$ G'lik dış manyetik alan altında deneysel olarak elde edilen 3d valens elektron sayılarının (n_{3d}) MCDF hesaplamalarının teorik sonuçları ile karşılaştırmalı olarak uygulanan dış manyetik alanın bir fonksiyonu olarak verilen grafiği.

Şekil 4.27 incelendiğinde saf Cu metali hem de bütün alaşımlarda ki Cu metal atomları için elde edilen 3d valens elektron sayılarının (n_{3d}) dış manyetik alanın bir fonksiyonu olarak artan dış manyetik alan ile hemen hemen sabit eğimli lineer bir artış gösterdiği açıkça görülmektedir. Bu pozitif eğimli lineer değişim durumlarının tüm incelenen alaşımlar için hemen hemen birbirine paralel olduğu, yani pozitif eğimli lineer değişim gradientinin bütün alaşımlar için yaklaşık olarak birbirlerine eşit olduğu görülmektedir. Buna göre üretilen alaşımlar bir dış manyetik alan içerisine yerleştirildiğinde uygulanan dış manyetik alanın büyüklüğü ile üretilen alaşımlarda ki Cu'nun 3d valens elektron sayıları (n_{3d}) arasında daha önce bahsedildiği gibi bir matematiksel eşitliğin olduğunu öngörmekteyiz (Eşitlik 4.2'ye bak). Şekil 4.25 incelendiğinde şiddet oranları valens elektron sayısı arasındaki ters orantılı ilişkiden dolayı incelenen tüm alaşımlarda ki Mo için 4d valens elektron popülasyonlarının (n_{4d}) dış manyetik alana bağımlılığı Şekil 4.27'de Cu için görülen durumun benzeri olduğu düşünülebilir. Bütün bu olayların tersi durum artan manyetik alanla (4s,4p)- (5s,5p) valens elektron sayıları azalışı arasında da gözükmemektedir.

Sonuç olarak, bu grafikler Şekil 4.25 ve Şekil 4.27 birlikte düşünüldüğünde artan manyetik alanın hem saf Cu ve Mo metali için hem de alaşımlarda ki Cu ve Mo metali için interatomik ortamda oluşan bant yapısı içerisinde elektronların yeniden düzenlenerek seviyeler arasında elektron geçişleri ile delokalize olduğunu düşünebiliriz.



Şekil 4.28. $P=937,467$ MPa sıkıştırma basıncı ve $T=1000^{\circ}\text{C}$ tavlama sıcaklığında ayrı ayrı üretilen Mo_xCu_{1-x} alaşımlarında ki Cu için $B=0, 4000, 8000$ G'lik dış manyetik alan altında deneysel olarak elde edilen 3d valens elektron sayılarındaki değişimlerin (Δn_{3d}) alaşımda ki Cu element konsantrasyonunun ($C_{Cu}(1-x)$) bir fonksiyonu olarak verilen grafiği.

Şekil 4.28 birinci grafik incelendiğinde üretilen MoCu alaşımlarında ki Cu metalinin 3d valens elektron popülasyonlarındaki değişimleri (Δn_{3d}) Cu konsantrasyonu arttıkça azalan yöndedir. Alaşımda ki Cu'nun 3d seviyelerinin doluluk durumunun saf Cu metaline göre değişimi negatif yöndedir. Bu durum alaşım konsantrasyonuna bağlı bir durum olup dış manyetik alandan bağımsızdır. İkinci grafik incelendiğinde, artan manyetik alan ile (4000 G değerine kadar) saf metale göre alaşımlarda ki Cu metal atomlarının 3d popülasyonlarında oluşturduğu değişim eğrilerinin eğimleri neredeyse sıfır olarak görülmüştür. Ancak manyetik alanın bu değerinden sonra artan manyetik alanla Cu'nun Δn_{3d} değeri azalmıştır. Bu durum alaşım konsantrasyonuna bağlı olmadan uygulanan dış manyetik alan bütün alaşım bileşimlerinde ki Cu atomlarının 3d seviyelerini saf metal ile hemen hemen aynı seviyede etkilemesinden kaynaklanmaktadır.

4.4. Mo_xAg_{1-x} Alaşımları İçin Elde Edilen Bulgular ve Tartışma

4.4.1. Mo_xAg_{1-x} X-ışını şiddet oranları üzerine dış manyetik alan etkisi

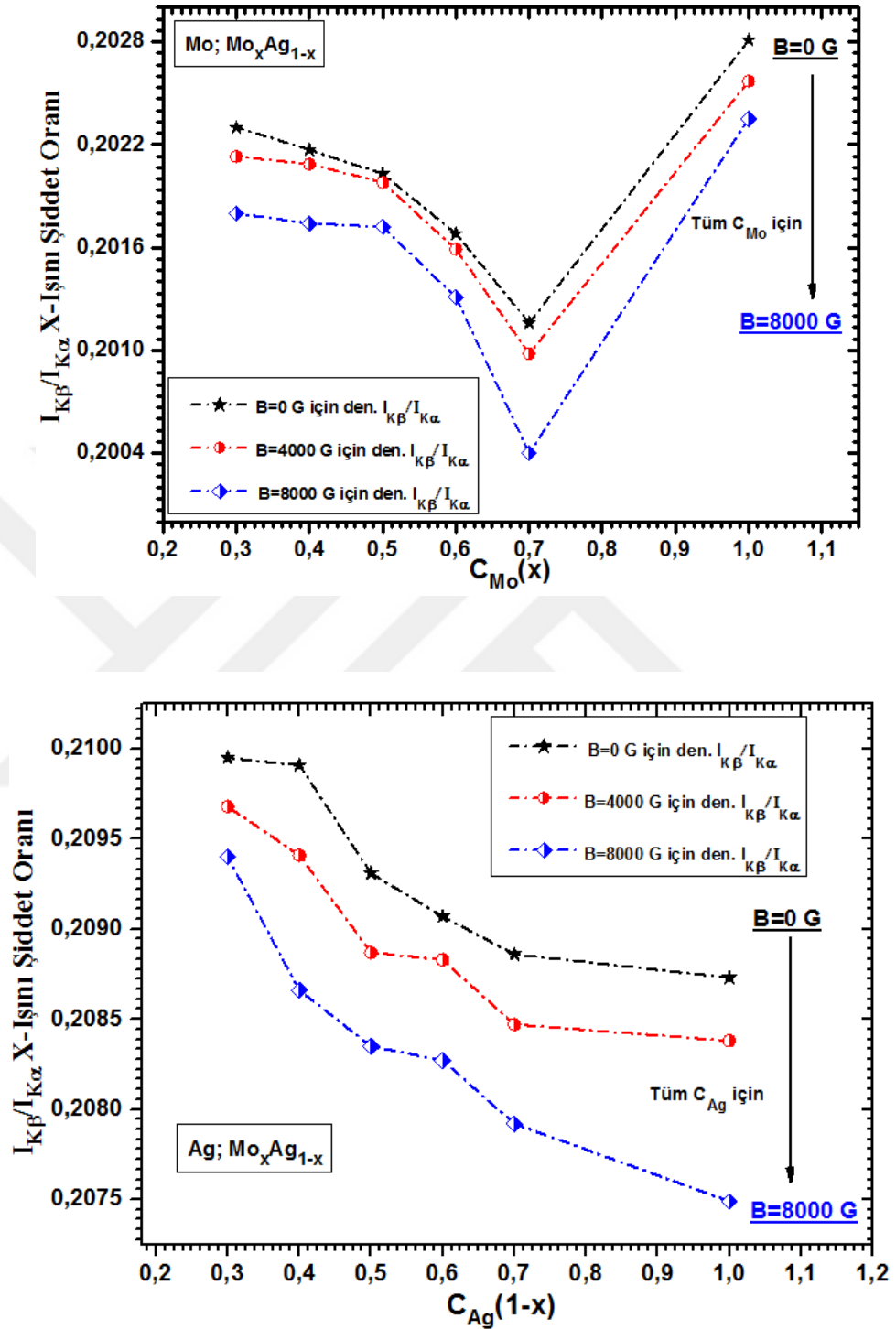
Tez çalışmasının bu kısmında Mo, Ag saf mikro metallerin ve Mo_xAg_{1-x} (x=0,30; 0,40; 0,50; 0,60 ve 0,70) mikro alaşımları için, B=0, 4000 ve 8000 G değerlerindeki dış manyetik alanlar uygulanarak alınan ölçümlerden hesaplanan $I_{K\beta}/I_{K\alpha}$ X-ışını şiddet oranları ve saf metaller için elde edilen $I_{K\beta}/I_{K\alpha}$ X-ışını şiddet oranlarına göre normalize edilmiş $R(I_{K\beta}/I_{K\alpha})$ X-ışını şiddet oranları Çizelge 4.18'de verilmiştir. Ayrıca uygulanan dış manyetik alanın etkisinin daha iyi anlaşılabilmesi için manyetik alan uygulanmadan (B=0 G) ölçülmüş numunelerden elde edilen $I_{K\beta}/I_{K\alpha}$ X-ışını şiddet oranlarına göre normalize edilmiş $R(I_{K\beta}/I_{K\alpha})$ X-ışını şiddet oranları Çizelge 4.19'da verilmiştir. Bu çizelgelerde verilen sonuçlar hem alaşım elementlerinin konsantrasyonunun bir fonksiyonu olarak hem de uygulanan dış manyetik alanın bir fonksiyonu olarak çizilmiş ve grafikler sırasıyla Şekil 4.29 ve Şekil 4.30'da verilmiştir. Bu çizelge ve grafikler hem kendi içlerinde hem de birbirleriyle kıyaslamalı bir şekilde incelenerek, elde edilen sonuçlar hem alaşım konsantrasyonunun hem de uygulanan dış manyetik alanın değişimi açısından değerlendirilmiştir.

Çizelge 4.18. 10 µm partikül boyutuna sahip Mo ve Ag saf mikro metallerinin belirli konsantrasyonlardaki karışımları 937,467 MPa basınç değerinde preslenerek 1000°C sıcaklıkta sinterlenmesi ile elde edilen $\text{Mo}_x\text{Ag}_{1-x}$ alaşımlarındaki Mo ve Ag'nin ve saf Mo ve Ag mikro metallerinin ayrı ayrı 0 G (manyetik alan uygulanmadan), 4000 G ve 8000 G'lik dış manyetik alan altındaki ölçümlerden hesaplanan $I_{K\beta}/I_{K\alpha}$ X-ışını şiddet oranları ve saf metaller için elde edilen X-ışını şiddet oranlarına göre normalize edilmiş $R_{(I_{K\beta}/I_{K\alpha})}$ X-ışını şiddet oranı değerleri.

P=937,467 MPa ve T=1000°C						
$I_{K\beta}/I_{K\alpha}$						
Numune	B=0 G		B=4000 G		B=8000 G	
	Mo	Ag	Mo	Ag	Mo	Ag
Ag	-----	0,20873±0,00010	-----	0,20838±0,00012	-----	0,20749±0,00010
Mo _{0,30} Ag _{0,70}	0,20230±0,00010	0,20886±0,00013	0,20213±0,00010	0,20847±0,00010	0,20180±0,00009	0,20792±0,00012
Mo _{0,40} Ag _{0,60}	0,20217±0,00010	0,20907±0,00012	0,20209±0,00010	0,20883±0,00008	0,20174±0,00008	0,20827±0,00016
Mo _{0,50} Ag _{0,50}	0,20203±0,00010	0,20931±0,00012	0,20198±0,00013	0,20887±0,00009	0,20172±0,00008	0,20835±0,00015
Mo _{0,60} Ag _{0,40}	0,20168±0,00012	0,20991±0,00009	0,20159±0,00011	0,20941±0,00010	0,20131±0,00012	0,20866±0,00007
Mo _{0,70} Ag _{0,30}	0,20116±0,00013	0,20995±0,00010	0,20098±0,00012	0,20968±0,00012	0,20040±0,00015	0,20940±0,00014
Mo	0,20281±0,00012	-----	0,20257±0,00010	-----	0,20235±0,00007	-----
$R_{(I_{K\beta}/I_{K\alpha})}$						
Numune	B=0 G		B=4000 G		B=8000 G	
	Mo	Ag	Mo	Ag	Mo	Ag
Ag	-----	1,00000	-----	1,00000	-----	1,00000
Mo _{0,30} Ag _{0,70}	0,99749	1,00062	0,99783	1,00043	0,99728	1,00207
Mo _{0,40} Ag _{0,60}	0,99684	1,00163	0,99761	1,00216	0,99699	1,00376
Mo _{0,50} Ag _{0,50}	0,99615	1,00278	0,99709	1,00235	0,99689	1,00414
Mo _{0,60} Ag _{0,40}	0,99443	1,00565	0,99516	1,00494	0,99486	1,00564
Mo _{0,70} Ag _{0,30}	0,99186	1,00584	0,99215	1,00624	0,99036	1,00921
Mo	1,00000	-----	1,00000	-----	1,00000	-----

Çizelge 4.19. 10 µm partikül boyutuna sahip Mo ve Ag saf mikro metallerinin belirli konsantrasyonlardaki karışımları 937,467 MPa basınç değerinde preslenerek 1000°C tavlama sıcaklığında sinterlenmesi ile elde edilen $\text{Mo}_x\text{Ag}_{1-x}$ alaşımlarındaki Mo ve Ag'nin manyetik alan uygulanmadan ($B=0$ G) elde edilen X-ışını şiddet oranlarına ($I_{K\beta}/I_{K\alpha}$) göre normalize edilmiş $R_{(I_{K\beta}/I_{K\alpha})}$ X-ışını şiddet oranı değerleri

$P=937,467$ MPa ve $T=1000^\circ\text{C}$												
B (G)	$R_{(I_{K\beta}/I_{K\alpha})}$											
	Saf Ag	$\text{Mo}_{0,30}\text{Ag}_{0,70}$		$\text{Mo}_{0,40}\text{Ag}_{0,60}$		$\text{Mo}_{0,50}\text{Ag}_{0,50}$		$\text{Mo}_{0,60}\text{Ag}_{0,40}$		$\text{Mo}_{0,70}\text{Ag}_{0,30}$		Saf Mo
	<u>Ag</u>	<u>Mo</u>	<u>Ag</u>	<u>Mo</u>	<u>Ag</u>	<u>Mo</u>	<u>Ag</u>	<u>Mo</u>	<u>Ag</u>	<u>Mo</u>	<u>Ag</u>	<u>Mo</u>
0	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000
4000	0,9983	0,9992	0,9981	0,9996	0,9989	0,9998	0,9979	0,9996	0,9976	0,9991	0,9987	0,9988
8000	0,9941	0,9975	0,9955	0,9979	0,9962	0,9985	0,9954	0,9982	0,9940	0,9962	0,9974	0,9977

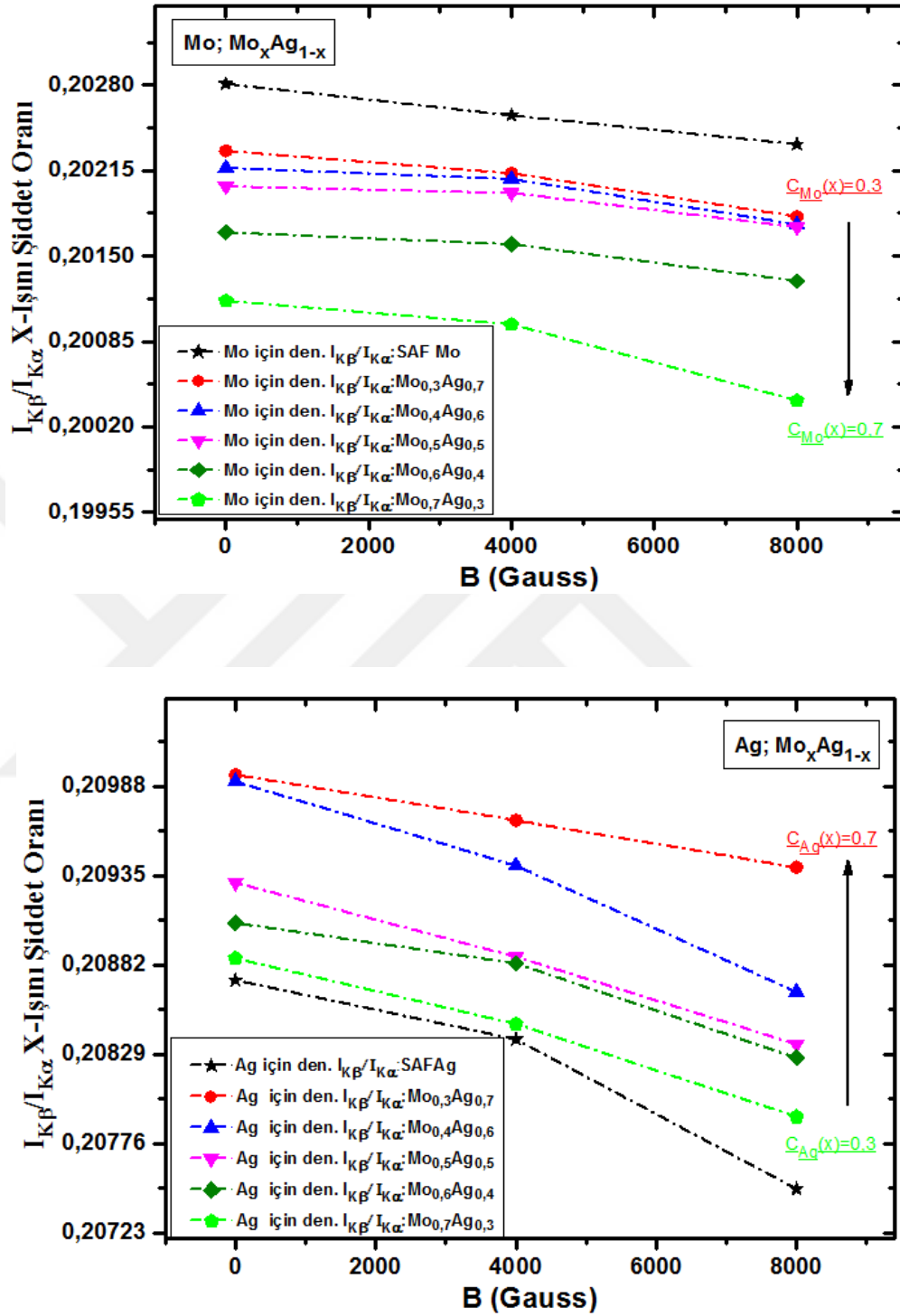


Şekil 4.29. $P=937,467$ MPa sıkıştırma basıncında ve $T=1000^\circ\text{C}$ tavlama sıcaklığında üretilen $\text{Mo}_x\text{Ag}_{1-x}$ alaşımlarında ki Mo ve Ag için $B=0, 4000, 8000$ G'lik dış manyetik alan altında deneysel olarak elde edilen $I_{K\beta}/I_{K\alpha}$ X-ışını şiddet oranlarının farklı elektron konfigürasyonu için elde edilmiş MCDF hesaplaması ile karşılaştırmalı olarak alaşımda ki Mo ve Ag element konsantrasyonunun ($C_{\text{Mo}}(x)$) ve ($C_{\text{Ag}}(1-x)$) bir fonksiyonu olarak verilen grafiği.

Şekil 4.29 incelendiğinde $\text{Mo}_x\text{Ag}_{1-x}$ ($x=0,30; 0,40; 0,50; 0,60$ ve $0,70$) alaşımlarında ki Mo element konsantrasyonu ($C_{\text{Mo}}(x)$) arttıkça X-ışını şiddet oranının ($x=0,50$) değerine kadar düştüğü bu değerden sonra ($x=0,70$) değerine kadar artan eğimli negatif yönde parabolik olarak azaldığı, bu değerden sonra ($x=0,70$) ise arttığı görülmektedir. $C_{\text{Ag}}(1-x)$ değeri arttıkça negatif yönde azalan eğimli parabolik bir azalış ile $I_{K\beta}/I_{K\alpha}$ değerinin $C_{\text{Ag}}(1-x)$ 'in bir fonksiyonu olarak değişmiştir. Belirlenen bu durumların her üç dış manyetik alan değeri içinde aynı olduğu her iki şekilde de görülmektedir.

Şekil 4.29, Şekil 4.30 ve Çizelge 4.18 ile Çizelge 4.19 birlikte incelenerek elde edilen sonuçlar birbirleriyle kıyaslamalı olarak değerlendirildiğinde, incelenen alaşımlarda ki Mo ve Ag'nin X-ışını şiddet oranlarının alaşım kompozisyonuna kuvvetli bir şekilde bağlı olduğunu, bu bağlılığın alaşım elementlerinin alaşımdaki konsantrasyonlarının bir fonksiyonu olarak her üç manyetik alan değerinde de benzer olduğunu, alaşımlarda ki Mo ve Ag için elde edilen sonuçların Mo ve Ag saf mikro metallere göre farklı olduğunu, bu farklılığın alaşımın saf metallerden farklı olarak çeşitli spesifik özelliklere sahip olmasına sebep olacağını ve bütün bunların alaşımlama sırasında interatomik ortamda atomlar arasındaki bağlanmanın çeşidine, kuvvetine, bağ uzunluğuna bağlı olarak alaşımın element atomlarının hem kendi orbital enerji seviyeleri arasında hem de başka atomların orbital enerji seviyeleri ile aralarında meydana gelebilecek yük transfer ve/veya delokalizasyon durumlarına bağlı olduğu sonucuna ulaşılmaktadır.

Yukarıda verilenlere ek olarak Şekil 4.29'dan görüldüğü üzere, artan manyetik alan değeri için hem saf Mo ve Ag metal atomlarının hem de tüm alaşımlarda ki Mo ve Ag metal atomlarının X-ışını şiddet oranı değerlerinin azaldığı görülmektedir. Ancak bu azalışın yönelimi ve nasıl olduğunu belirlemek için elde edilen X-ışını şiddet oranları uygulanan dış manyetik alanın bir fonksiyonu olarak Mo ve Ag için sırasıyla Şekil 4.30'da ayrı ayrı çizilmiştir.



Şekil 4.30. $P=937,467$ MPa sıkıştırma basıncında ve $T=1000^{\circ}\text{C}$ tavlama sıcaklığında üretilen $\text{Mo}_x\text{Ag}_{1-x}$ alaşımlarında ki Mo ve Ag için deneysel olarak elde edilen $I_{K\beta}/I_{K\alpha}$ X-ışını şiddet oranlarının farklı elektron konfigürasyonu için elde edilmiş MCDF hesaplaması ile karşılaştırmalı olarak uygulanan dış manyetik alanın bir fonksiyonu olarak verilen grafiği.

Şekil 4.30 incelendiğinde hem saf Mo ve Ag mikro metalleri hem de bütün alaşımlarda ki Mo ve Ag için elde edilen X-ışını şiddet oranlarının uygulanan dış manyetik alanın bir fonksiyonu olarak artan manyetik alan ile hemen hemen sabit eğimli lineer bir azalış gösterdiği açıkça görülmektedir. Bu negatif eğimli lineer değişim durumlarının bütün incelenen alaşımlarda ki Mo ve Ag mikro metalleri için alaşımın bileşim konsantrasyonuna bağlı olarak birbirlerinden farklı eğimlere sahip olduğu ve bu durumun ise her bir alaşım bileşeninin uygulanan dış manyetik alanla birbirlerine yakın ama farklı tepkiler gösterdiği görülmektedir. Ancak uygulanan manyetik alanın herbir alaşım bileşenine aynı yönde etki ettiğide aşıkardır. Yani bu durum incelenen bütün MoAg alaşımlarda ki Mo ve Ag atomlarına alaşım konsantrasyonundan bağımsız olarak uygulanan dış manyetik alanın aynı şekilde etki ettiğinin göstergesidir. Bu sebeple üretilen alaşımların manyetik özelliklerinin birbirlerinden çok farklı olmadığını hatta birbirlerine benzer olduğunu söyleyebiliriz. 4d element katkılı Ag alaşımları manyetik olmamasına rağmen; $1,55 \mu_B$ küçük lokal momentli MoAg alaşımı ve $1,41 \mu_B$ lokal momentli TcAg alaşımı manyetiktir. Bu durum zayıf 3d-3d hibritleşmesinin aksine güçlü 4d-4d hibritleşmesinden kaynaklanmaktadır (Willenburg *et al.* 1992).

Daha önce diğer alaşımlarda yazıldığı gibi (Eşitlik 4.1'e bak) X-ışını şiddet oranları ve uygulanan manyetik alan arasında bir ilişki bu alaşımlar içinde yazılabilir. Ayrıca Şekil 4.29 değerlendirildiğinde aynı alaşım bileşeni için artan manyetik alan ile alaşımdaki Mo'nun değişim gradientinin alaşımdaki Ag'nin değişim gradientinden farklı olduğu görülmektedir. Bu durumda uygulanan dış manyetik alanın incelenen MoAg alaşımındaki Mo ve Ag metallerinin X-ışını şiddet oranlarını farklı etkilediği sonucuna varılabilir. Bu durumun nedeninden daha önceki bölümlerde aynı başlık altında bahsedilmiştir.

Sonuç olarak, saf Mo ve Ag metallerinin hem de alaşımlarda ki Mo ve Ag'nin K tabakası X-ışını şiddet oranlarının bir dış manyetik alan altında azalması sebebiyle X-ışını şiddet oranlarının uygulanan dış manyetik alana bağlı olduğu, bu bağlılığın alaşımdaki Mo ve Ag için aynı yönde olduğu, uygulanan dış manyetik alanın değerine göre alaşımdaki Mo metali için elde edilen X-ışını şiddet oranlarının Ag metalinin X-ışını şiddet oranlarına

göre farklı etkilendiği, artan manyetik alan değerinin bir fonksiyonu olarak alaşımlarda ki her iki metal içinde X-ışını şiddet oranının lineer olarak değiştiği ve bundan dolayı üretilen alaşımların manyetik özelliklerinin birbirlerine benzer olabileceği belirlenmiştir.

Ayrıca, bütün grafikler ve çizelgeler incelendiğinde tüm uygulanan dış manyetik alan değerleri Mo için belirlenen şiddet oranlarının bu aralıkta (0.20240-0.20281) değiştiği ve bu aralığın literatürdeki değerlerle uyumlu olduğu belirlenmiştir (0.2048 (Padhi and Dhall 1995), 0.193 (McGuire 1970), 0,195 (Khan and Kerimi 1980), 0.2007 (Porikli 2009), 0.2016 (Ertuğrul *et al.* 2000), 0.1981 (Scofield 1974b) 0.197 (Salem *et al.* 1974)). Buna ek olarak Ag için elde edilen aralıkta ki (0,20749-0,20995) değerlerin de literatürle uyumlu olduğu (0.2110 (McGuire 1970; Salem *et al.* 1974), 0.212 -0.2096 (George *et al.* 2013), 0.214 (Turşucu *et al.* 2013), 0.2130 (Scofield 1974b)) görülmüştür. Bu durum deneysel olarak elde edilen X-ışını şiddet oranlarındaki hata payının çok küçük olduğunun göstergesidir. Elde edilen hata payları Çizelge 4.18’de her bir alaşım bileşimi için verilmiştir.

4.4.2. $\text{Mo}_x\text{Ag}_{1-x}$ valens elektron yapıları üzerine dış manyetik alan etkisi

Bu bölümde X-ışını şiddet oranları ve 3d-4d valens elektron yapısı arasında ki ters orantılı ilişki düşünülerek yorum yapılmıştır. Şekil 4.29 incelendiğinde $\text{Mo}_x\text{Ag}_{1-x}$ ($x=0,30$; 0,40; 0,50; 0,60 ve 0,70) alaşımlarında ki Mo element konsantrasyonu ($C_{\text{Mo}}(x)$) arttıkça X-ışını şiddet oranının ($x \approx 0,50$) değerine kadar düşmesi 4d elektron sayısının bu değere kadar artması bu değerden sonra ($x \approx 0,70$) değerine kadar X-ışını şiddet oranının daha hızlı bir şekilde azalması 4d elektron sayısının hızlı bir şekilde artması, bu değerden sonra ($x \approx 0,70$) X-ışını şiddet oranının artması 4d elektron sayısının azalması anlamına gelirken, $\text{Mo}_x\text{Ag}_{1-x}$ alaşımında ki Ag element konsantrasyonu ($C_{\text{Ag}}(1-x)$) incelendiğinde ise Ag’nin X-ışını şiddet oranının alaşımdaki Ag’nin konsantrasyonunun ($C_{\text{Ag}}(1-x)$) artışıyla ($x \approx 0,50$) değerine kadar düşmesi Ag 4d elektron sayısının artması, ($x \approx 0,50-0,6$) değerleri arasında X-ışını şiddet oranının düşüşün azalıp çok değişmemesi 4d elektron sayısının değişmemesi, ($x \approx 0,60$)

değerinden sonra tekrar X-ışını şiddet oranının düşmesi 4d elektron sayısının artması ve ($x \cong 0,70$) değerinden sonra X-ışını şiddet oranının tekrar sabitlenmeye çalışması 4d elektron sayısının sabit kalması şeklinde yorumlanabilir. Belirlenen bu durumların her üç dış manyetik alan değeri içinde aynı olduğu her iki şekilde de görülmektedir. Bunlar bizi şu sonuca ulaştırmaktadır. Şekil 4.29, Şekil 4.30 ve Çizelge 4.18 ile Çizelge 4.19 birlikte incelenerek elde edilen sonuçlar birbirleriyle kıyaslamalı olarak değerlendirildiğinde, incelenen alaşımlarda ki Mo ve Ag'nin 4d elektron sayılarının alaşım kompozisyonuna kuvvetli bir şekilde bağlı olduğunu, bu bağlılığın alaşım elementlerinin alaşımdaki konsantrasyonlarının bir fonksiyonu olarak her üç manyetik alan değerinde de benzer olduğunu, alaşımlarda ki Mo ve Ag için elde edilen sonuçların Mo ve Ag saf mikro metallere göre farklı olduğunu, bu farklılığın alaşımın saf metallerden farklı olarak çeşitli spesifik özelliklere sahip olmasına sebep olacağını düşünebiliriz. Katı çözeltilerde, ikincil elementle ev sahibi atomların yer değiştirmesi atomik boyutta ve ana örgüdeki yerdeğiştiren atomların konfigürasyonu ile birlikte elektronik konfigürasyonda bölgesel değişiklikleri tetiklemesi nanometre skalasında yük dağılımı ve elektronik durum yoğunluğunu etkiler (Sarakinis *et al.* 2016).

$\text{Mo}_x\text{Ag}_{1-x}$ ($x=0,30$; $0,40$; $0,50$; $0,60$ ve $0,70$) alaşımlarında ki Mo element konsantrasyonu ($C_{\text{Mo}}(x)$) arttıkça ($x \cong 0,50$) değerine kadar 4d elektron sayısının artması bu değere kadar fcc yarı kararlı $\text{Mo}_x\text{Ag}_{1-x}$ alaşımı varken, bu değerden sonra ($x \cong 0,70$) değerine 4d elektron sayısının hızlı bir şekilde artması yarı kararlı bcc $\text{Mo}_x\text{Ag}_{1-x}$ alaşımı oluşması bu değerden sonra ($x \cong 0,70$) 4d elektron sayısının azalması fcc ve bcc yarı kararlı $\text{Mo}_x\text{Ag}_{1-x}$ alaşımı oluşumu anlamına gelirken (Tai *et al.* 2006; Sarakinis *et al.* 2016), $\text{Mo}_x\text{Ag}_{1-x}$ alaşımında ki Ag element konsantrasyonu ($C_{\text{Ag}}(1-x)$) incelendiğinde ise Ag'nin X-ışını şiddet oranının alaşımdaki Ag'nin konsantrasyonunun ($C_{\text{Ag}}(1-x)$) artışıyla ($x \cong 0,50$) değerine kadar Ag 4d elektron sayısının artması, ($x \cong 0,50-0,6$) değerleri arasında 4d elektron sayısının değişmemesi, ($x \cong 0,60$) değerinden sonra 4d elektron sayısının artması ve ($x \cong 0,70$) değerinden sonra 4d elektron sayısının sabit kalması şeklinde yorumlanabilir.

Ayrıca Ag'nin erime noktası düşük, mobilitesi yüksek ve atomik yarıçapı küçük olduğundan $x \geq 0.45$ Mo'de (Mo konsantrasyonunun fazla olduğu alaşımda) çözülür. Yarıçapı küçük olmasından dolayı Mo örgüye girer. Bu bölgede Ag 4d elektron sayısında artış gözükmemektedir. Çözünme gerçekleşmiştir. $x \leq 0.5$ yani fcc Ag konsantrasyonunun fazla olduğu alaşımda yüksek erime noktalı ve mobilitesi düşük olan Mo çözünmemiştir. Bunu da bu aralıkta Mo elektron sayısının çok fazla değişmemesine bağlayabiliriz (Sarakinis *et al.* 2016).

Elektron sayısındaki değişiklikler sınırlı çözünürlüğe sahip MoAg alaşımı için Ag'nin Mo'da çözünmesi (Ag'nin kristal yapıya girmesi) ve kristal yapıdaki farklı atomların valens elektronlarının etkileşerek çeşitli hibritleşmeler (d-d, s-d gibi) sonucu delokalizasyondan kaynaklı değişmeler sonucunda oluşmaktadır. Bu değişimin küçük bir aralıkta olması çözünmenin sınırlı olmasından kaynaklanmaktadır. Mo metal atomları Ag metal atomları içerisinde çözünmesinde bu atomlar yapı içinde (Ag konsantrasyonunun fazla olduğu) azda olsa etkileşecek ve valens elektron sayılarında kısmi değişikliklere neden olacaktır. Bu değişikliklerin ne şekilde olduğu bilinirse yapı hakkında fikir sahibi olunabilir.

5. SONUÇ

X-ışını şiddet oranlarının belirlenmesi atomik iç tabaka iyonizasyon süreçlerinin anlaşılması için ve mevcut teorileri test etmek için önemlidir. K_{β}/K_{α} X-ışını şiddet oranı değerleri; atomik yapı, moleküler yapı, atomun çevresindeki atomlara hangi tür bağlarla bağlı olduğu, kristal yapının şekli, fiziksel ve kimyasal yapı gibi parametrelerle yakından ilişkilidir. Yani, K_{β}/K_{α} X-ışını şiddet oranları atomik yapıya kuvvetlice bağlı olup atomik modelin doğru bir biçimde oluşturulabilmesi için son derece önemlidir.

Valens elektron yoğunluğunda meydana gelen bir değişikliğe bağlı olarak K_{β}/K_{α} X-ışını şiddet oranları da değişir. Bundan dolayı metallerin ve alaşımların valens elektron yapılarını K_{β}/K_{α} X-ışını şiddet oranları ile belirlemek oldukça önemli bir metottur. Malzemelerin valens elektron yapılarının belirlenmesi onların tüm fiziksel ve kimyasal özelliklerinin anlaşılması ve dış etkenlerin bu yapıyı ve özelliklerini nasıl değiştirdiğinin belirlenmesini sağlamaktadır. Çünkü valens elektron yoğunluğunda ki değişiklik atomun çevresindeki atomlarla yaptığı bağın değişmesi, molekül yapının değişmesi, kristal yapının değişmesi, buna bağlı olarak maddelerin fiziksel ve kimyasal özelliklerinin değişmesi manasına gelmektedir veya tersi de doğrudur. Atom yer değiştirmeleri elektronik konfigürasyonu etkiler. Örneğin fcc örgüde Cr atomlarıyla Cu'nun yerdeğiştirmesi alaşımın etkin elektron konsantrasyonunu azaltır (Kudryavtsev *et al.* 2006).

Bu tez çalışmasında, formülizasyonlar geliştirilerek sinterleme tekniği ile CrCu, CrAg, MoCu ve MoAg alaşımları ilk defa üretilmiş, üretilen alaşımların valens elektron yapısı ve bu yapı üzerine bir dış manyetik alanın etkisinin incelendiği literatürde ilk olan bu tez çalışmasında malzemelerin deneysel X-ışını şiddet oranları vasıtasıyla valens elektron yapısını belirlemek için bir program geliştirilmiş ve alaşımların valens elektron yapısını hesaplamak için formülizasyonlar üretilmiştir. Üretilen alaşımların X-ışını şiddet oranları ve valens elektron yapıları üzerine dış manyetik alan parametrelerin etkisi için elde edilen sonuçlar aşağıdaki gibi özetlenmiştir.

Bu tez çalışmasının ilk aşamasında, manyetik alan olmaksızın ($B=0$ G) K_{β}/K_{α} X-ışını şiddet oranları deneysel olarak çalışılmıştır. Alaşımlarda 3d geçiş metalleri (saf ve alaşımlar da ki Cr, Cu) için ölçülen şiddet oranları kullanılarak bu metaller için valens elektron yapıları belirlenmiştir. Bunun için ölçülen şiddet oranları ilgili metallerin farklı elektron yerleşimleri için MCDF hesaplamaları sonucu elde edilmiş şiddet oranı değerleri ile kıyaslanmış ve üretilen alaşımlarda 3d geçiş metallerinin valens elektron yerleşimlerinin saf metallerden farklılıklar gösterdiği anlaşılmıştır.

Ayrıca geçiş metallerinin alaşım konsatrasyonlarının değişmesiyle, 3d elektron popülasyonunun değiştiği görülmüştür. Alaşımları oluşturan metallerin 3d elektron sayılarında meydana gelen değişimler kıyaslamalı olarak incelendiğinde bu değişimin iki sebepten kaynaklanabileceği görülmüştür. Bunlardan ilki elementin 3d ve 4s, 4p durumları arasında gerçekleşen elektron dağılımlarının yeniden düzenlenmesi (delokalizasyon) ve ikincisi alaşımı oluşturan metaller arasında gerçekleşen yük transferidir. Raj *et al.* (1999a)'e göre alaşımlarda 3d elektron popülasyonlarında meydana gelen değişimin asıl sebebi alaşımı oluşturan elementler arasında gerçekleşen 3d elektron transferidir. Ancak bu değişimin sebebi açıklanırken 3d ve 4s, 4p durumları arasında elektronların yeniden düzenlenmesi de çok az da olsa etkilidir. Powlowski *et al.* (2002)'e göre alaşımlarda metallerin valens elektron yapılarında gözlenen değişimi açıklamak için ilgili metallerin 3d ve 4s, 4p durumları arasında elektronların yeniden düzenlenmesini hesaba katmak gerekirken bir elementten diğerine elektron transferi ihmal edilebilir. Buradan da anlaşılabacağı üzere literatürdeki çalışmalarda; alaşımlarda 3d elektron popülasyonlarında gözlenen değişimin sebebiyle ilgili olarak net bir sonuca varılamamıştır (Han 2009).

Bu çalışmada kullanılan alaşımlarla ilgili literatür taraması sonucu elde edilen veriler şöyledir;

Immiscible (karışmaz) sistem, iki metal birbiri içinde çok yüksek sıcaklıklarda ($T \sim 1000^{\circ}\text{C}$) çözünmüyor veya sınırlı çözünüyorsa bu yapı oluşur. Oda sıcaklığında yarı karalı fazlarla dengede olmayan sistemdir. Çünkü difüzyon için termodinamik zorlayıcı

kuvvet pozitif karışım ısısı tarafından bastırılır. Böylece termo difüzyon atomik akış genellikle bir yönde ilerleyecek ve bu kimyasal parçalanmalara ve faz ayrışmalarına sebep olacaktır. Böyle bir sistem iki fazdan oluşur. Immiscible kompozitler: *CrCu* (Bello *et al.* 1998; Wei *et al.* 2011; Bizjak *et al.* 2013; Patra *et al.* 2014; Fang and Kang 2015; Sarakinos *et al.* 2016; Guo *et al.* 2017), *CrAg* (Liji *et al.* 1986; Lee 2000; Sarakinos *et al.* 2016), *MoCu* (Bello *et al.* 1998; Zheng *et al.* 2004; Li *et al.* 2013; Sarakinos *et al.* 2016), *MoAg* (Rauch *et al.* 2003; Sarakinos *et al.* 2016). Immiscible metallarla (Cr, Mo veya W), Cu kompozitleri Pseudo alaşım diye adlandırılır. Bunlar eşsiz mekanik, elektriksel ve termofiziksel özelliklere sahiptir (Shkodich *et al.* 2014; Rogachev *et al.* 2016).

Oluşum ısısı (ΔH_f), intermetalik kompozit ve metalik alaşımın stabilitesini tanımlayan önemli bir faktördür. Eğer ikili sistemde en az bir intermetalik alaşım veya düzenli alaşım varsa ΔH_f negatiftir. ΔH_f pozitif işaretli olmasının manası bu alaşım sistemi için faz diyagramı basit ötektiktir ve sınırlı katı çözünürlüğüne sahiptir ($< \%10$). İkili alaşım oluşumunda bu değerin negatif olması yük transferinden kaynaklanır ve terimin pozitif olması Wigner–Seitz hücresinin sınırında yoğunluk eşleşmemesi nedeniyledir (Lee *et al.* 2000). Bu alaşımlar pozitif oluşum entalpisine sahiptir. *CrCu*; $\Delta H_f = +19$ kJ/mol (Gong *et al.* 2003), *CrAg*; $\Delta H_f = +36$ kJ/mol (Lee *et al.* 2000), *MoCu*; $\Delta H_f = +28$ kJ/mol (Li *et al.* 2013), *MoAg*; $\Delta H_f = +56$ kJ/mol (Jin *et al.* 1995; Jin and Liu 1996; Tai *et al.* 2006). Yukarıdaki bilgiler ışığında üretilen alaşımlarda ki geçiş metalleri valens elektronu konfigürasyonlarının farklı olma nedenini, alaşım metalleri arasındaki yük transferinden ziyade delokalizasyon fenomeninden kaynaklandığını düşünebiliriz.

Malzemeye uygulanan dış etkenler (basınç, sıcaklık, manyetik alan vb.) malzemenin yapısını, valens elektron popülasyonunu ve dolayısıyla malzemenin K_β/K_α X-ışını şiddet oranlarını da değiştirir. Eğer bu dış etkenlerin malzemeyi nasıl etkidiği bilinirse ve bu işlem matematiksel olarak izah edilebilirse istenilen ihtiyaçlara uygun malzeme üretimi kolaylaşabilir.

Bu tez çalışmasının ikinci aşamasında, dış etkenlerden biri olan manyetik alanın malzemelerin K_{β}/K_{α} X-ışını şiddet oranları ve valens elektron yapılarını nasıl etkilediği araştırılmıştır. İncelenen alaşımlarda manyetik alanın artışının alaşım ve saf metallerdeki Cr, Cu, Mo ve Ag'nin K_{β}/K_{α} X-ışını şiddet oranlarını düşürdüğü (Çizelge 4.1, 4.8, 4.13, 4.18 ve Şekil 4.6-4.7, 4.19-4.20, 4.24-4.25, 4.29-4.30) ve valens elektron popülasyonunu artırdığı (Çizelge 4.3, 4.10, 4.15 ve Şekil 4.8-4.9, 4.21-4.22, 4.26-4.27) belirlenmiş ve bu artış-azalış ilişkisinin hemen hemen lineer bir ilişki olduğu belirlenmiştir.

Uygulanan dış manyetik alanla beraber üretilen saf metallerin ve alaşımlarda ki metallerin tüm şiddet oranı değerlerinde metal konsantrasyonundan bağımsız olarak sistematik bir azalış gözlenmiştir. Bu azalışın nedeni uygulanan dış alanla, elektronların manyetik momentlerinin etkileşerek yapıda yeni enerji düzeylerinin oluşması, önceden bir enerji seviyesi varken manyetik alanla birkaç alt enerji seviyelerinin oluşması, bu seviyelerin bireysel atomlarla ve çevredeki yabancı atomlarla etkileşmesi elektronların bu seviyeler arası geçişlerinin olması gösterilebilir. Bu olayın tersi durum ise üretilen saf metallerin ve alaşımdaki metallerin uygulanan dış manyetik alanla birlikte valens elektron popülasyonlarının metal konsantrasyonundan bağımsız olarak artmasıdır. Bu durum bize üretilen farklı konsantrasyondaki alaşımların manyetik özelliklerinin kendi içlerinde benzer olduğunu göstermektedir. Uygulanan manyetik alan incelenen alaşımlarda yük transfer olayından ziyade alaşımlardaki metallerin bant yapıların örtüşmesi nedeniyle delokalizasyon olayına sebep olmuştur.

Sonuç olarak sinterleme tekniği ile üretilen CrCu, CrAg, MoCu ve MoAg alaşımlarının ve saf Cr, Cu, Mo ve Ag mikro metallerinin X-ışını şiddet oranları ve valens elektron yapıları üzerinde dış manyetik alanın etkilerinin incelendiği bu tez çalışmasında alaşımların X-ışını şiddet oranları ve dolayısıyla valens elektron yapıları alaşım elementlerinin tipine, alaşım elementlerinin konsantrasyonuna, kristal yapılarına ve uygulanan dış manyetik alana ayrı ayrı kuvvetli bir şekilde bağlı olduğu belirlenmiştir. Bu çalışmanın bu yönüyle gelecekteki çalışmalara ışık tutması umut edilmektedir.

KAYNAKLAR

- Alım, B., 2012. Dış manyetik alanda geçiş metal alaşımlarının *K* tabakası X-ışını şiddet oranları ve valens elektron yapılarının belirlenmesi. (Yüksek Lisans Tezi), Fen Bilimleri Enstitüsü, Atatürk Üniversitesi, Erzurum.
- Alım, B., 2017. Tavlama sıcaklığı, basınç ve dış manyetik alanın şekil hafızalı nanoalaşımların X-ışını şiddet oranları ve valens elektron yapıları üzerine etkilerinin incelenmesi. (Doktora Tezi), Fen Bilimleri Enstitüsü, Atatürk Üniversitesi, Erzurum.
- Alım, B., Han, I., Demir, L., 2016. Effect of external magnetic field on valence-electron structures of Fe and Ni in Invar, Permalloy and the other *Fe–Ni* alloys by using *Kβ*-to-*Kα* X-ray intensity ratios. *Applied Radiation and Isotopes*, 112, 5-12.
- Allan, G., 1991. Electronic structure of an antiferromagnetic chromium layer adsorbed on the (001) silver surface. *Physical Review B* 44, 13641-13644.
- Aylıkçı, N.K., Tıraşoğlu, E., Karahan, İ.H., Aylıkçı, V., Eşkil, M., Cengiz, E., 2010a. Alloying effect on K X-ray intensity ratios, K X-ray production cross-sections and radiative Auger ratios in superalloys constitute from Al, Ni and Mo elements. *Chemical Physics*, 475, 135-140.
- Aylıkçı, N.K., Tıraşoğlu, E., Karahan, İ.H., Aylıkçı, V., Cengiz, E., Apaydin, G., 2010b. Alloying effect on K shell X-ray fluorescence parameters and radiative Auger ratios of Co and Zn in Zn_xCo_{1-x} alloys. *Chemical Physics Letters*, 484, 368-373.
- Baltaş, H., Ertugral, B., Kantar, C., Sasmaz, A., Yılmaz, E., Cevik, U., 2011. *Kβ/Kα* X-Ray Intensity Ratios for Co, Ni, Cu, and Zn in Phthalocyanines Complexes. *Acta Physica Polonica A*, 119, 6, 764-768.
- Basa, D.K., Raj, S., Padhi, H.C., Polasik, M., Pawlowski, F., 2002. Studies on the valence electronic structure of Fe and Ni in Fe_xNi_{1-x} alloys. *Pramana Journal of Physics*, 58, 783–786.
- Bello, A.F., Van B., T., Klepeis, J.E., Barbee, T.W., 1998. Electronic effects at interfaces in Cu (Cr, Mo, W, Ta, Re) multilayers. *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* Vol. 524, 279-284.
- Bhuinya, C.R., Padhi, H.C., 1993. Alloying effect on *Kβ*-to-*Kα* X-ray intensity ratios in Ti_xNi_{1-x} and Cr_xNi_{1-x} alloys studied X-ray fluorescence and fast proton ionization. *Physical Review A*, 47, 6, 4885-4890.
- Bizjak, M., Blaž, K., Gregor, J., Kovačica, J., 2013. Surface precipitation of chromium in rapidly solidified Cu–Cr alloys. *Applied surface science* 277, 83– 87.
- Chen, Y.G., Liu, B.X., 1997. Synthesize of metallic glasses in immiscible Mo-Cu system by ion mixing of multilayers. *Chin. Phys.Lett*, 14, 194-197.
- Çivi, C., Tahralı, N., Atik, E., 2013. Reliability of mechanical properties of induction sintered iron based powder metal parts. *Materials and Design*, 53, 383-397.
- Dagistanli, H., Kalayci, Y., Mutlu, R.H., 2010. Calculated valence electronic structure of 3d metals for use in the X-ray intensity ratio studies. *Elsevier Science Publishers*, 79, 938-940.
- Dagistanli, H., Mutlu, R.H., 2012. Effect of external pressure on the *Kβ/Kα* X-ray intensity ratios of 3d metals. *Radiation Physics and Chemistry*, 81, 240–241.
- Dehaghani, M.T., Ahmadian, M., 2015. Effect of sintering temperature and time on the

- mechanical properties of Co–Cr–Mo/58S bioglass porous nano-composite. *Bulletin of Materials Science*, 38, 1239-1246.
- Demir, D., Şahin, Y., 2007a. The effect of an external magnetic field on the L_3 subshell fluorescence yields and level widths for Gd, Dy, Hg and Pb at 59,54 keV. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, 254, 43–48.
- Demir, D., Şahin, Y., 2007b. The effect of an external magnetic field on the L_3 subshell fluorescence yields and level widths for Ta, W, Tl and U at 59,54 keV γ -rays. *The European Physical Journal D*, 44, 17-22.
- Demir, D., Şahin, Y., 2007c. The effect of an external magnetic field on the L subshell X-ray fluorescence cross sections and L subshell fluorescence yields in elements $73 \leq Z \leq 92$ by 59.54 keV photons. *Journal of electron spectroscopy*, 162, 8-12.
- Demir, D., Şahin, Y., 2007d. Measurement of L X-Ray Intensity Ratios for ^{92}U ve ^{90}Th Elements Using Photoionization in an External Magnetic Field. *Chin. Phys. Lett.*, 3, 668-671.
- Dhar, S.K., Gschneidner, K.A., 1988. Effect of magnetic field on the heat capacity of Ni_3Al alloys. *Physical Review B*, 39, 11, 7453-7460.
- Doğan, M., 2012. Zn ve Cr Elementlerinin Oluşturduğu Alaşımların X-Işını Floresans Parametreleri Üzerine Alaşım Etkisi. Yüksek Lisans Tezi, Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Trabzon.
- Donat, M., 2014. Demir-Kobalt-Krom Tozlarının Elektrik Akımsız Nikel Kaplanarak Kompozit Üretimi ve Mekaniksel Özelliklerinin İncelenmesi. Yüksek Lisans Tezi, Afyon Kocatepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Afyon.
- Durdağı, S., 2013, Effect of applied external magnetic field on the L X-ray emission line structures of the lanthanide elements. *Radiation Physics and Chemistry*, 92, 1-7.
- Ekici, R. M., 2010. Alaşım Elementleri ve Sinterleme Sıcaklıklarının TM ile Üretilen Çelik Malzemelerin Mikroyapı ve Mekanik Özelliklerine Etkisi. Yüksek Lisans Tezi, Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Sakarya.
- Ertuğrul, M., Söğüt, Ö., Şimşek, Ö., Büyükkasap, E., 2000. Measurement of $K\beta/K\alpha$ intensity ratios for elements in the range $22 \leq Z \leq 69$ at 59,54 keV. *J. Phys. B: At. Mol. Phys.*, 34, 909-914.
- Fang, Q., Kang, Z., 2015. An investigation on morphology and structure of Cu–Cr alloy powders. *Powder Technology*, 270, 104–111.
- George, L., Gudennavar, S.B., Joseph, D., Bubbly, S.G., 2013. K- Shell X-ray Intensity Ratios of Fe, Ag and Te following Electron Capture Decay employing 2π geometry. *Proceedings of the DAE Symp. on Nucl. Phys.*, 58, 480-481.
- Gerward, L., Guilbert, N., Bjorn J.K., Leving, H., 2001. X-ray absorption in matter, Reengineering XCOM. *Radiation Physics and Chemistry*, 60, 23–24.
- Gökçe, A., 2013. Toz Metalurjisi Yöntemiyle Üretilen Al-Cu Alaşımlarının Mekanik Özelliklerinin Geliştirilmesi. Doktora Tezi, Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Sakarya.
- Gong, H.R., Kong, L.T., Liu, B.X., 2003. Prediction of metastable phase formation in an immiscible Cu–Cr system from interatomic potential and ab initio calculation. *J. Mater. Res.*, 18, 2300-2303.
- Grant, I.P., McKenzie, B.J., Norrington, P.H., 1980. An atomic Multiconfigurational Dirac-Fock package. *Computer Physics Communications*, 21, 207-231.
- Grant, I.P., 1984. Relativistic atomic structure theory: Some recent work. *International*

- Journal of Quantum Chemistry, 25, 23-46.
- Gueddouh, A., Bentria, B., Lefkaier, I.K., 2016. First-principle investigations of structure, elastic and bond hardness of Fe_xB ($x=1,2,3$) under pressure. Journal of Magnetic Materials, 406, 192-199.
- Guo, J., Rosalie, J.M., Pippan, R., Zhang, Z., 2017. Revealing the Microstructural evolution in Cu-Cr nanocrystalline alloys during high pressure torsion. Materials Science & Engineering A, 695, 350–359.
- Gupta, M. K., Dhaliwal, A.S, Kahlon, K.S., 2014. Effect of external magnetic field on attenuation coefficient for magnetic substances. Applied Radiation and Isotops, 95, 188-192.
- Gürol, A., Karabulut, A., Ertuğrul, M., Budak, G., 2009. Measurements of K X-ray fluorescence cross sections of Fe, Co, and Ni in an external magnetic field. Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, 279, 171–178.
- Güven, Ş. Y., 2011. Toz Metalurjisi ve Metalik Köpükler. Sdu Journal of Technical Sciences, 1 (2), 22-28.
- Han, I., 2009. Geçiş metallerinin valens elektron yapılarının X-ışını şiddet oranları vasıtasıyla belirlenmesi, X-ışını şiddet oranlarının tavlama sıcaklığına bağlı davranışlarının incelenmesi, alaşımlar için etkin atom numaraları ve elektron yoğunluklarının tayini. (Doktora Tezi), Fen Bilimleri Enstitüsü, Atatürk Üniversitesi, Erzurum.
- Han, I., Demir, L., 2009. Valence-electron configuration of Fe, Cr, and Ni in binary and ternary alloys from $K\beta$ -to- $K\alpha$ X-ray intensity ratios. Phys. Rev. A, 80, 052503.
- Han, I., Demir, L., 2010a. Relative K X-ray intensity studies on valence-electron structure of Ti and Co in $\text{Ti}_x\text{Co}_{1-x}$ alloys. Physical Review A, 82, 042514.
- Han, I., Demir, L., 2010b. Effect of annealing treatment on $K\beta$ -to- $K\alpha$ X-ray intensity ratios of 3d transition-metal alloys. Physical Review A, 81, 062514.
- Han, I., Demir, L., 2010c. Alloying effect on K to L shell vacancy transfer probabilities in 3d transition metals. Elsevier science journal, 79, 1174-1119.
- Hanf, M.C, Krembel, C., Gewinner, G., 2002. Photoemission and LEED investigation of the initial growth of Cr on Ag(001). Surface Science, 519, 1-14.
- Hao, X.J., Ohtsuka, H., 2004. Effect of High Magnetic Field on Phase Transformation Temperature in Fe-C Alloys. Materials Transaction, 8, 2622-2625.
- Harzer, T.P., Djaziri, S., Raghavan, R., Dehm, G., 2015. Nanostructure and mechanical behavior of metastable Cu–Cr thin films grown by molecular beam epitaxy. Acta Mater., 83, 318–332.
- Hubbell, J.H., Trehan, P.N., Singh, N., Chand, B., Mehta, D., Garg, M.L., Garg, R.R., Singh, S., Puri, S., 1994. A review, bibliography and tabulation of K, L and higher atomic shell X-ray fluorescence yields. Journal of Physical Chemistry Reference Data, 23, 339-364.
- Inoue, S., Saito, J.I., Morinaga, M., Kano, S., 1994. Alloying effect on the electronic structures of Nb and Mo. Journal of Physics Condensed Matter, 6, 5081-5096.
- Jayanta, D., Asish, K.K., Krishnakuma, S.R.M., 2015. Growth of antiferromagnetically ordered Cr monolayer on Ag(100). Vacuum, 112, 5-11.
- Jerkins, R., Manne, R., Robin, R. ve Senemaud, C., 1991. Nomenclature, Symbols, Units and Their Usage in Spectrochemical Analysis, Nomenclature System for X-Ray Spectroscopy. X-Ray Spect., 20, 149.
- Jin, O., Zhang, Z.J., Liu, B.X., 1995. Role of interface in ion mixing induced

- amorphization in the Ag–Mo system with very positive heat of formation. *Appl. Phys. Lett.*, 67, 1524.
- Jin, O., Liu, B.X., 1996. Unusual alloying behavior observed in the immiscible Ag–Mo and Ag–Nb systems under ion irradiation. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, 114, 56-63.
- Jörg, T., Music, D., Cordill, M.J., Franz, R., Köstenbauer, H., Linke, C., Winkler, J., Schneider, J.M., Mitterer, C., 2017. A correlative experimental and ab initio approach to improve the fracture behavior of Mo thin films by alloying with Cu. *Applied Physics Letters*, 111, 134101 1-4.
- Khan, M.R., Karimi, M., 1980. $K\beta/K\alpha$ ratios in energy-dispersive X-ray emission analysis. *X-ray Spectrom.*, 9, 32-35.
- Kim, J., Yee, D.S., 1985. Structures of co-evaporated copper alloys. *Thin Solid Films*, 128, 67–78.
- Kim, K.R., Kim, H.S., Kwon, S.H., Hwang, D.Y., 2014. The effect of sintering pressure on the microstructure and properties of a nanocrystalline magnesium alloy in spark plasma sintering. *Journal of the Korean Physical Society*, 65, 1669-1674.
- Koziol, K., Polasik, M., Slabkowska, K., Starosta, J., 2009. Influence of changes in the valence electronic configurations on the structure of K X-ray spectra of 3d and 4d transition metals. *Journal of Physics: Conference Series*, 194, 022020.
- Kudryavtsev, Y. V., Uvarov, V.N., Oksenenko, V.A., Lee, Y.P., Kim, J.P., Gontarz, R., 2006. Peculiarities in the electronic band structures of Cr/Cu multilayered nanostructures and $\text{Cr}_{1-x}\text{Cu}_x$ metastable alloy films: Ab initio linearized-augmented plane-wave and experimental optical studies. *Journal of applied physics*, 100, 023517 1-8.
- Lee, Y.S., Lim, K.Y., Chung, Y.D., Whang, C.N., Jeon, Y., 2000. X-ray absorption spectroscopy of Ag–Cr and Pd–Cr alloys formed by ion-beam-mixing. *Applied Physics A Materials Science & Processing*, 70, 59-63.
- Lee, S.H., Ahn, B., 2015. Effect of compaction pressure and sintering temperature on the liquid phase sintering behavior of Al–Cu–Zn alloy. *Archives of Metallurgy and Materials*, 60, 1485-1489.
- Li, Y., Wang, D.Z., Sun, A.K., 2013. Preparation and characterization of MoCu nanocomposite powders by chemical liquid reduction process. *J. Cent. South Univ*, 20, 587-591.
- Liang, Y., Sutou, Y., Lee, C.C., Taya, M., Mori, T., 2003. Magnetic field-induced reversible actuation using ferromagnetic shape memory alloys. *Science Direct*, 48, 1415-1419.
- Liebscher, C.H., Freysoldt, C., Dennenwaldt, T., Harzer, T.P., Dehmla, G., 2016. Electronic structure of metastable bcc Cu–Cr alloy thin films: Comparison of electron energy-loss spectroscopy and first-principles calculations. *Ultramicroscopy*, 178, 96-104.
- Liji, H., En, M., Baixin, L., 1986. An explanation of the formation of metastable Ag–Cr alloy by ion mixing. *Chinese phys. Lett.*, 3, 197-200.
- McGuire, E. J., 1970. $K\beta/K\alpha$ X-ray intensity ratios for $17 < Z < 54$. *Physics Letters*, 33A, 288-289.
- McKenzie, B.J., Grant, I.P., Norrington P.H., 1980. A program to calculate transverse Breit and QED corrections to energy levels in a multiconfiguration Dirac-Fock environment. *Computer Physics Communications*, 21, 233-246.

- Mukoyama, T., Taniguchi, K., Adachi, H., 2000. Variation of $K\beta/K\alpha$ X-ray intensity ratios in 3d elements. *X-Ray Spectrometry*, 29, 426-429.
- Ni, Z., Zhao, H., Ye, F., 2015. Influence of sintering temperature on the mechanical properties and thermal expansion of SiCp/Al-30Si composites. *Vacuum*, 120, 101-106.
- Önengüt, G., 2008. Modern Fiziğin Kavramları. Akademi Yayıncılık, 551, Ankara.
- Özgün, Ö., 2007. Toz Metalurjisi ile Üretilen Alaşımlı Çeliklerin Mikro Yapı ve Mekanik Özellikleri. Yüksek Lisans Tezi, Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Sakarya.
- Öztürk, S., İcin, K., 2015. Karadeniz Teknik Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü Laboratuvar Föyü Toz Metalurjisi Deneyi. Trabzon, http://www.ktu.edu.tr/dosyalar/14_14_00_db383.pdf 30.05.2016.
- Padhi, H.C., Dhal, B.B., 1995. $K\beta/K\alpha$, X-ray intensity ratios of Fe, Co, Ni, Cu, Mo, Ru, Rh and Pd in equiatomic aluminides. *Solid State Communications*, 96, 171-173.
- Patra, S., G., Mondal, K., 2014. Densification behavior of mechanically milled Cu-8 at%Cr alloy and its mechanical and electrical properties. *Progress in Natural Science: Materials International*, 24, 608-622.
- Pawłowski, F., Polasik, M., Raj, S., Padhi, H.C., Basa, D.K., 2002. Valence electronic structure of Ti, Cr, Fe and Co in some alloys from $K\beta$ -to- $K\alpha$ X-ray intensity ratio studies. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B*, 195, 367-373.
- Payne, A.P., Clemens, B.M., 1992. Metastable copper-chromium alloy-films. *J.Mater. Res.*, 7, 1370-1376.
- Perişanoğlu, U., Demir, L., 2015. A study of K Shell X-ray intensity ratios of Ni_xCr_{1-x} alloys in external magnetic field and determination of effective atomic numbers of these alloys. *Radiation Physics and Chemistry*, 110, 119-125.
- Perişanoğlu, U., Alım, B., Ugurlu, M., Demir, L., 2016. Effect of external magnetic field on the $K\beta/K\alpha$ X-ray intensity ratios of Ti_xNi_{1-x} alloys excited by 59.54 and 22.69 keV photons. *Applied Radiation and Isotopes*, 115, 183-189.
- Polasik, M., 1998. Influence of changes in the valence electronic configuration on the $K\beta$ -to- $K\alpha$ X-ray intensity ratios of 3d transition metals. *Physical Review A*, 58 (3), 1840-1845.
- Polasik, M., Koziol, K., Slabkowska, K., Czarnota, M., Pajek, M., 2009a. Influence of changes in the valence electronic configuration on the structure of L X-ray spectra of molybdenum. *Journal of Physics: Conference Series*, 163, 012050.
- Polasik, M., Koziol, K., Matuszak, P., Slabkowska, K., Starosta, J., 2009b. Influence of changes in the valence electronic configuration on the structure of L X-ray lines of 4d transition metals. *Journal of Physics: Conference Series*, 194, 152014.
- Polasik, M., Pawłowski, F., 2002. Relative K X-ray intensity studies of the valence electronic structure of 3d transition metals. *Physical Review B*, 65, 193105.
- Porikli, S., Kurucu, Y., 2008. Effects of the external magnetic field and chemical combination on $K\beta/K\alpha$ X-ray intensity ratios of some nickel and cobalt compounds. *Appl. Radiat. Isot.*, 66, 1381-1386.
- Porikli, S., 2009. Dış manyetik alanda 3d ve 4d grubu geçiş elementlerinin K tabakası X-ışını şiddet oranı ve emisyon çizgileri üzerine kimyasal etkilerinin araştırılması. (Doktora Tezi), Atatürk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü,

Erzurum.

- Porikli, S., Kurucu, Y., 2011. Comparisons of an external magnetic field effect and chemical effect on X-ray $K\beta/K\alpha$ intensity ratio and line-shape of some Chromium compounds. *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, 289, 739-750.
- Porikli, S., Han, İ., Yalçın, P., Kurucu, Y., 2011. Determination of Chemical Effect on the $K\beta_1/K\alpha$, $K\beta_2/K\alpha$, $K\beta_2/K\beta_1$ and $K\beta/K\alpha$ X-Ray Intensity Ratios of 4d Transition Metals. *Spectroscopy Letters*, 44, 38-46.
- Puri, S., Chand, B., Mehta, D., Garg, M. L., Singh, N., 1995. *Atomic Data and Nuclear Data Tables*, 61, 289.
- Raj, S., Dhal, B. B., Padhi, H. C., Polasik, M., 1998a. Influence of solid-state effects on the $K\beta$ -to- $K\alpha$ X-ray intensity ratios of Ni and Cu in various silicide compounds. *Phys. Rev. B*, 58, 9025.
- Raj, S., Padhi, H.C., Polasik, M., 1998b. Influence of chemical effect on the $K\beta/K\alpha$ X-ray intensity ratios of Ti, V, Cr and Fe in TiC, VC, CrB, CrB₂ and FeB. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B*, 145, 485-491.
- Raj S., Padhi H.C., Basa D.K., Polasik M., Pawlowski F., 1999a. $K\beta$ -to- $K\alpha$ X-ray intensity ratio studies on the changes of valence electronic structures of Ti, V, Cr, and Co in their disilicide compounds. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B*, 152, 417-424.
- Raj, S., Padhi, H.C., Polasik, M., 1999b. Influence of alloying effect on $K\beta$ -to- $K\alpha$ X-ray intensity ratios of V and Ni in V_xNi_{1-x} alloys. *Nucl. Instrum. Methods B*, 155, 143.
- Raj, S., Padhi, H.C., Polasik, M., Pawlowski, F., Basa, D.K., 2000. Valence electronic structure of Fe and Ni in Fe_xNi_{1-x} alloys from relative K X-ray intensity studies. *Solid State Communications*, 116, 563-567.
- Raj, S., Padhi, H.C., Palit, P., Basa, D.K., Polasik, M., Pawlowski, F., 2002. Relative K X-ray intensity studies of the valence electronic structure of 3d transition metals. *Physical Review B*, 65, 193105 1-3.
- Rauch, N., Saiz, E., Tomsia, A.P., 2003. Spreading of liquid silver and silver-molybdenum alloys on molybdenum substrates. *Zeitschrift für Metallkunde*, 94, 1-23.
- Rogachev, A.S., Kuskov, K.V., Shkodich, N.F., Moskovskikh, D.O., Orlov, A.O., Usenko, A.A., Karpov, A.V., Kovalev, I.D., Mukasyan, A.S., 2016. Influence of high-energy ball milling on electrical resistance of Cu and Cu/Cr nanocomposite materials produced by Spark Plasma Sintering. *Journal of Alloys and Compounds*, 688, 468-474.
- Rumman, M.R., Xie, Z., Hongg, S.J., Ghomashchi, R., 2015. Effect of spark plasma sintering pressure on mechanical properties of WC-7.5 wt% Nano Co. *Materials and Design*, 68, 221-227.
- Salem, S.I., Panossian, S.L., Krause, R.A., 1974. Experimental K and L relative X-ray emission rates. *Atomic Data Nuclear Data Tables*, 14, 91-109.
- Sarakinos, K., Greczynski, G., Elofsson, V., Magnfalt, D., Högborg, H., Aling, B., 2016. Theoretical and experimental study of metastable solid solutions and phase stability within the immiscible Ag-Mo binary system. *Journal of Applied Physics* 119, 095303 1-8.
- Savaşkan, T., 2000. *Malzeme Bilgisi ve Muayenesi*. Eser Ofset Mat. Yay. San. Tic. Ltd. Şti, 284, Trabzon.

- Scofield, J.H., 1973. Theoretical photoionization cross-section from 1-1500 keV. Lawrence Livermore Laboratory Report No. UCRL-51326.
- Scofield, J.H., 1974a. Relativistic Hartree-Slater values for K and L X-ray emission rates. Lawrence Livermore Laboratory Report No. UCRL-94550 Atomic Data and Nuclear Data Tables, 14, 121–137.
- Scofield, J.H., 1974b. Exchange corrections of Ex-ray emission rates. Physical Review A, 9, 1041-1049.
- Shcherba, I.D., Nemoshkalenko, V.V., Antonov, V.M., Koterlyn, M.D., Dobrjans'ka L.O., Czycvhrij, S.I., Bilyk, D.V., 2003. Electron structure and valence state of CeM₂P₂ (M=Fe, Co, Ni) compouds. Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena, 131-132, 125-132.
- Sheykholeslami, M., Hojjat, Y., Ghodsi, M., Zeighami, M., Kakavand, K., 2016. Effect of magnetic field on mechanical properties in Permendur. Materials Science & Engineering A., 651, 598-603
- Shkodich , N.F., Rogachev, A.S., Vadchenko, S.G., Moskovskikh, D.O., Sachkova, N.V. Rouvimov, S., Mukasyan, A.S., 2014. Bulk Cu–Cr nanocomposites by high-energy ball milling and sparkplasma sintering. Journal of alloys and compounds, 617, 39–46.
- Shongwe, B., Diouf, S., Durowoju, M.O., Olubambi, P.A., 2015. Effect of sintering temperature on the microstructure and mechanical properties of Fe₃₀%Ni alloys produced by spark plasma sintering. Journal of Alloys and Compounds, 649, 824-832.
- Söğüt, Ö., Büyükkasap, E., Erdoğan, H., 2002. Chemical-effect variation of K β /K α X-ray intensity ratios in 3d elements. Radiation Physics and Chemistry, 64, 343-348.
- Soy, U., 2014. 1000 Soruda Malzeme Bilimi. Değişim Yayınları, Melisa Matbaası, 705, Sakarya.
- Şahin, Y., Kurucu, Y., 2005. Atom Fiziği, Pegem A Yayıncılık, Erzurum, 248.
- Tai, K.P., Dai, X.D., Liu, B.X., 2006. Spinodal decomposition induced in a highly immiscible Ag–Mo system by ion irradiation. Appl. Phys. Lett., 88, 184103 1-3.
- Tsutsui, T., 2012. Recent Technology of Powder Metallurgy and Applications. Hitachi Powdered Metals Co., Ltd. Tokyo, <http://www.hitachi-chem.co.jp/english/report/054/54.pdf> 30.05.2016.
- Turşucu, A., Önder, P., Demir, D., 2013. Measurement of K β /K α X-ray intensity ratios and K to L shell total vacancy transfer probabilities for elements in the range $40 \leq Z \leq 50$. International Journal of Physical Sciences, 8(3), 103-108.
- Tylecote, R. F., 1992. A History of Metallurgy. Antony Rowe Ltd, 205, U.K.
- Uğurlu, M., 2013. Bazı geçiş metal alaşımlarında farklı Co konsantrasyonuna göre valens elektron yoğunluğunun değişiminin araştırılması. (Yüksek Lisans Tezi), Fen Bilimleri Enstitüsü, Atatürk Üniversitesi, Erzurum.
- Uğurlu, M., Alım, B., Han, I., Demir, L., 2017. Delocalization and charge transfer studies of Permendur₄₉, KOVAR and Ti₅₀Co₅₀ alloys from relative K X-ray intensity ratios. Journal of Alloys and Compounds, 695, 2619-2627.
- Ulutaş, A., 2006. Değişik Oranlardaki Cu, FeCr ve FeMn Alaşımlarının Toz Metalurjisi Yöntemi ile Mekanik Özelliklerinin Araştırılması. Yüksek Lisana Tezi, Fırat Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Elazığ.
- Wang, X., Fank, Z.Z., Koopman, M., 2015. The relationship between the green density

- and as-sintered density of nano-tungsten compacts. *Int. Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, 53, 134-138.
- Wei, K.X., Wei, W., Wanga, F., Du, Q.B., Alexandrov, I.V., Jing, H., 2011. Microstructure, mechanical properties and electrical conductivity of industrial Cu–0.5% Cr alloy processed by severe plastic deformation. *Materials science and engineering A*, 528, 1478–1484.
- Willenburg, K., Zeller, R., Dederichs, P.H., 1992. Magnetic 4d impurities in Ag. *Europhys. Lett.*, 18, 263-267.
- Zheng, X., Hundley, M. F., Malinowski, A., Misra, A., Wang, H., Nastasi, M., 2004. Microstructure and electronic properties of Cu/Mo multilayers and three-dimensional arrays of nanocrystalline Cu precipitates embedded in a Mo matrix. *Journal of Applied Physics*, 95, 3644-3648.
- Zou, P., Xu, G., Wang, S., 2014. Enhanced thermoelectric performance in n-type Bi₂Te_{2.95}Se_{0.05} bulks fabricated by high pressure sintering technique. *Materials Research Bulletin*, 60, 808-813.
- Zou, P., Xu, G., Wang, S., 2015. Thermoelectric properties of nanocrystalline Bi₂(Te_{1-x}Se_x)₃ prepared by high-pressure sintering. *Journal of Electronic Materials*, 44, 1592-1598.
- Zshornack, G., 2006. *Handbook of X-ray Data*. Springer, ISBN 978-3-540-28618-9 Springer Berlin Heidelberg NewYork, 967.

ÖZGEÇMİŞ

İlköğrenimini Erzurum’da tamamladı. Orta öğrenimini Erzurum Nene Hatun Kız Lise’sinde tamamladı. Atatürk Üniversitesi Kazım Karabekir Eğitim Fakültesi Fizik Öğretmenliği bölümünden 2002 yılında mezun oldu. 2011 yılında Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü’nde Atom ve Molekül Fiziği Anabilim Dalı’nda Yüksek Lisans yapmaya başladı ve 2013 yılında mezun oldu. 2014 yılında Atatürk Üniversitesi İlahiyat Fakültesinden mezun oldu. Atatürk Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Elektrik–Elektronik Mühendisliği Bölümü’nde 2013 yılında başladığı eğitimini, 2016 yılında bitirdi. 2013 yılında Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü’nde Atom ve Molekül Fiziği Anabilim Dalı’nda Doktora eğitimine başladı. 2018 yılında Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü’nde Atom ve Molekül Fiziği Anabilim Dalı’nda Doktora eğitimini başarıyla tamamladı. Halen Milli Eğitim Bakanlığı’nda öğretmen olarak görev yapmaktadır.