TAVLAMA SICAKLIĞI, BASINÇ VE DIŞ MANYETİK ALANIN ŞEKİL HAFIZALI NANOALAŞIMLARIN *X*-IŞINI ŞİDDET ORANLARI VE VALENS ELEKTRON YAPILARI ÜZERİNE ETKİLERİNİN İNCELENMESİ

Bünyamin ALIM

Doktora Tezi
Fizik Anabilim Dalı
Atom ve Molekül Fiziği Bilim Dalı
Prof. Dr. Lütfü DEMİR
2017
Her Hakkı Saklıdır

ATATÜRK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

DOKTORA TEZİ

TAVLAMA SICAKLIĞI, BASINÇ VE DIŞ MANYETİK ALANIN ŞEKİL HAFIZALI NANOALAŞIMLARIN *X*-IŞINI ŞİDDET ORANLARI VE VALENS ELEKTRON YAPILARI ÜZERİNE ETKİLERİNİN İNCELENMESİ

Bünyamin ALIM

FİZİK ANABİLİM DALI
Atom ve Molekül Fiziği Bilim Dalı

ERZURUM
2017

Her hakkı saklıdır

T.C.
ATATÜRK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

TEZ ONAY FORMU

TAVLAMA SICAKLIĞI, BASINÇ VE DIŞ MANYETİK ALANIN ŞEKİL HAFIZALI NANOALAŞIMLARIN *X*-IŞINI ŞİDDET ORANLARI VE VALENS ELEKTRON YAPILARI ÜZERİNE ETKİLERİNİN İNCELENMESİ

Prof. Dr. Lütfü DEMİR danışmanlığında, Bünyamin ALIM tarafından hazırlanan bu çalışma, 29/12/2017 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Fizik Anabilim Dalı-Atom ve Molekül Fiziği Bilim Dalı'nda Doktora tezi olarak **oybirliği** / ~~**oy çokluğu**~~ (5/5) ile kabul edilmiştir.

Başkan: Prof. Dr. Lütfü DEMİR İmza :

Üye : Prof. Dr. Murat ÇELİK İmza :

Üye : Prof. Dr. Elif BOYDAŞ İmza :

Üye : Prof. Dr. Paşa YALÇIN İmza :

Üye : Doç. Dr. İbrahim HAN İmza :

Yukarıdaki sonuç;

Enstitü Yönetim Kurulu ..11.../01.../2018.. tarih ve ..2.../..38..... nolu kararı ile onaylanmıştır.

Prof. Dr. Cavit KAZAZ
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

TAVLAMA SICAKLIĞI, BASINÇ VE DIŞ MANYETİK ALANIN ŞEKİL HAFIZALI NANOALAŞIMLARIN *X*-IŞINI ŞİDDET ORANLARI VE VALENS ELEKTRON YAPILARI ÜZERİNE ETKİLERİNİN İNCELENMESİ

Bünyamin ALIM

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

Danışman: Prof. Dr. Lütfü DEMİR

Bu doktora tez çalışması dört aşamadan oluşmaktadır. Birinci aşamada, *TiNi* şekil hafızalı nanoalaşımların (*ŞHNA*) çeşitli kompozisyonları (Ti_xNi_{1-x}, x=0; 0,3; 0,4; 0,5; 0,6; 0,7; 1) farklı sıkıştırma basıncı (370 MPa, 740 MPa ve 1110 MPa) ve farklı tavlama sıcaklıkları (25; 125; 250; 375; 500; 625; 750; 875 ve 1000°C) kullanılarak sinterleme tekniği ile üretimi yapıldı. İkinci aşamada, Ti, Ni saf nano metallerin ve üretilen *TiNi ŞHNA*'ların, enerji ayırımlı *X*-ışını flüoresans (*EDXRF*) tekniği ile farklı iki deney geometrisinde (1. deney geometrisi: manyetik alanın olmadığı deney geometrisi, 2. deney geometrisi: manyetik alan sisteminin kurulduğu deney geometrisi) aynı deney koşullarında bir Si(Li) yarıiletken katı hal dedektörü kullanılarak *Kα* ve *Kβ* 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, multikonfigürasyon Dirac-Fock (*MCDF*) hesaplamaları ve sonuçları kullanılarak hesaplanan *X*-ışını şiddet oranları vasıtasıyla *ŞHNA*'ların valens elektron yapılarını belirlemek için bir program geliştirildi. Tüm durumlar için bu program kullanılarak Ti, Ni saf nano metallerin ve *ŞHNA*'ların valens elektron yapıları hesaplandı. Valens elektron yapısındaki değişimler delokalizasyon ve/veya yük transfer fenomenleri açısından değerlendirildi. Dördüncü aşamada, incelenen numunelerin *SEM* görüntüleri alınarak morfolojik değerlendirmeleri yapıldı.
*ŞHNA'*ların *X*-ışını şiddet oranları ve valens elektron yapıları üzerine tavlama sıcaklığı etkisi için; 1. deney geometrisinde ve 1110 MPa sıkıştırma basıncında incelenen tüm sıcaklıklar için elde edilen sonuçlar, basınç etkisi için; 1. deney geometrisinde 1000°C tavlama sıcaklığında incelenen tüm sıkıştırma basınçları için elde edilen sonuçlar ve dış manyetik alan etkisi için; 2. deney geometrisinde 1110 MPa sıkıştırma basıncı ve 1000°C tavlama sıcaklığında 0, 4000, 8000 Gauss değerinde dış manyetik alan altında elde edilen sonuçlar kullanılmış ve bu fiziksel parametrelerin ve alaşım konsantrasyonlarının ayrı ayrı önemli ölçüde etkilerinin olduğu saptanmıştır.

2017, 432 sayfa

Anahtar Kelimeler: Şekil hafızalı nanoalaşımlar, *X*-ışını şiddet oranları, Valens elektron yapısı, Tavlama sıcaklığı, Basınç, Dış manyetik alan.

ABSTRACT

PhD Thesis

INVESTIGATION of EFFECTS of ANNEALING TEMPERATURE, PRESSURE and EXTERNAL MAGNETIC FIELD on *X*-RAY INTENSITY RATIOS and VALENCE ELECTRON STRUCTURE of SHAPE MEMORY NANOALLOYS

Bünyamin ALIM

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

Supervisor: Prof. Dr. Lütfü DEMİR

This PhD thesis consist of four stages. In the first stage, the various compositions (Ti_xNi_{1-x}, x=0; 0,3; 0,4; 0,5; 0,6; 0,7; 1) of *TiNi* shape memory nanoalloys (*SMNAs*) has been produced by sintering technique at different compression pressures (370 MPa, 740 MPa and 1110 MPa) and different annealing temperatures (25; 125; 250; 375; 500; 625; 750; 875 and 1000°C). In the second stage, $K\alpha$ and $K\beta$ emission spectra of Ti, Ni pure nano metals and produced *TiNi SMNAs* were measured in two different experiment geometries (1st experiment geometry: the experiment geometry without magnetic field, 2nd experiment geometry: the experiment geometry in 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 *SMNAs* via *X*-ray intensity ratios by using multi-configuration Dirac-Fock (*MCDF*) calculations and results. For all states, valence electron structures of Ti, Ni pure nano metals and *SMNAs* were calculated by using this program. Changes in valence electron structures were evaluated in terms of delocalization and/or charge transfer phenomena. In the fourth stage, morphological evaluations were performed by taking *SEM* images for investigated samples.

For the annealing temperature effect on *X*-ray intensity ratios and valence electron structures of *SMNAs*; in the 1st experiment geometry, results obtained for all temperatures under compression pressure of 1110 MPa, for pressure effect; in the 1st experiment geometry, results obtained for all compression pressures at 1000°C annealing temperature, and for external magnetic field effect; in the 2nd experiment geometry, results obtained for external magnetic field of 0, 4000, 8000 Gauss under 1110 MPa compression pressure and at 1000°C annealing temperature were used and it was determined that these physical parameters and alloy concentrations have significant effect separately.

2017, 432 pages

Keywords: Shape memory nanoalloys, *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 Flüoresans (*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 2012/463, 2015/99 ve 2015/123 kodlu projelerde çalışmalarımı destekleyen Atatürk Üniversitesi BAP birimine ve proje yürütücüleri Sayın Prof. Dr. Yusuf ŞAHİN, Sayın Prof. Dr. Lütfü DEMİR ve Sayın Prof. Dr. Yakup KURUCU'ya teşekkürlerimi sunar ve en içten şükranlarımı arz ederim. Ayrıca, çalışmalarım sırasında yapmış olduğu katkılardan dolayı kıymetli hocam Sayın Doç. Dr. İbrahim HAN'a teşekkür eder ve en içten şükranlarımı arz ederim.

Tez çalışmalarım sırasında yapmış oldukları yardım ve desteklerinden dolayı kıymetli arkadaşlarım Sayın Doktora öğrencisi Mine UĞURLU, Sayın Yrd. Doç. Dr. Tuba AKKUŞ, Sayın Arş. Gör. Dr. Ali BALTAKESMEZ'e teşekkür ederim. Ayrıca Bayburt Üniversitesi Merkezi Araştırma Laboratuvarına ve *SEM* görüntülerini almama yardımcı olan öğretim elemanı Sayın Uzman Dr. Süleyman TEKMEN'e teşekkür ederim.

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

Doktora eğitimim süresince 2211-Yurt İçi Doktora Burs Programı kapsamında burs desteği sağlayan TÜBİTAK'a sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Bünyamin ALIM
Aralık, 2017

İÇİNDEKİLER

ÖZET i
ABSTRACT ii
TEŞEKKÜR iii
SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ vii
ŞEKİLLER DİZİNİ x
ÇİZELGELER DİZİNİ xxxv
1. GİRİŞ 1
2. KURAMSAL TEMELLER 43
2.1. Alaşım ve Alaşımlama 43
2.1.1. Alaşımların sınıflandırılması 43
2.1.1.a. Katı çözelti (Katı eriyikler) 45
2.1.1.b. Ara faz 46
2.1.2. Alaşımlandırma ve içyapı oluşumu 47
2.1.3. Alaşım üretimi 51
2.1.3.a. Sinterleme tekniği ile alaşım üretimi 52
2.1.4. Sinterleme esnasındaki yayınma (Difüzyon) 62
2.1.4.a. Yayınma mekanizmaları 64
2.1.4.b. Kararlı yayınma 66
2.1.4.c. Kararsız yayınma 68
2.1.4.d. Yayınmayı (Difüzyonu) etkileyen faktörler 69
2.1.5. Sinterleme tekniğinde tavlama yöntemleri ve tavlama etkisi 71
2.1.5.a. Toparlanma, yeniden kristalleşme ve tane büyümesi 73
2.1.6. Alaşım üretiminde sinterleme öncesi basınç etkisi 75
2.2. Malzemelerin Sınıflandırılması 80
2.2.1. Şekil hafızalı alaşımlar 81
2.2.2. Nanomalzemeler 89
2.2.2.a. Nanoalaşımlar 92
2.3. Katılarda Atomik Bağlanma 94
2.3.1. Bağ kuvvetleri ve bağ enerjileri 94

2.3.2. Bağ çeşitleri 99
2.3.2.a. Molekül içi bağlar (Kimyasal bağlar) 103
2.3.2.b. Moleküller arası bağlar (İkincil bağlar) 113
2.3.3. Bağ teorileri 116
2.3.3.a. Valens bağ teorisi 118
2.3.3.b. Melezleşme (Hibritleşme) 122
2.3.3.c. Moleküler orbital teorisi 125
2.3.3.d. Bant kuramı 131
2.3.3.e. Kristal alanı kuramı 135
2.4. Atomların Elektron Düzeni 137
2.4.1. Orbitallerin enerjileri ve elektronların orbitallere yerleşim kuralları 140
2.5. İstatistiksel Dağılımlar ve Fermi Enerjisi 145
2.6. Spektroskobik Geçişler 153
2.6.1. Seçim (Geçiş) kuralları 157
2.7. Madde İçinde Manyetizma 165
2.7.1. Maddelerin manyetik özellikleri 167
2.7.1.a. Diamanyetizma 169
2.7.1.b. Paramanyetizma 170
2.7.1.c. Ferromanyetizma 172
2.7.1.d. Antiferromanyetizma 174
2.7.1.e. Ferrimanyetizma 174
2.8. Dış Manyetik Alanda Atom 176
2.8.1. Normal Zeeman olayı 179
2.8.2. Anormal Zeeman olayı 182
3. MATERYAL ve YÖNTEM 187
3.1. *X*-Işını Flüoresans Tekniği (*XRF*) 187
3.2. Enerji Ayırımlı *X*-Işını Flüoresans Spektrometresi 191
3.2.1. Si(Li) dedektör 193
3.2.2. Sayma sistemi 196
3.2.2.a. Yüksek voltaj kaynağı (High voltage supplier) 196
3.2.2.b. Ön yükseltici (Preamplifier) 196
3.2.2.c. Yükseltici (Amplifier) 197

3.2.2.d. Analog sayısal dönüştürücü (*ADC*) 197
3.2.2.e. Çok kanallı analizör (*MCA*) 198
3.3. Si(Li) Dedektörün Kalibrasyonu 198
3.4. Deney Geometrisinin Kurulumu 200
3.5. *TiNi* Şekil Hafızalı Nanoalaşımların Üretimi 205
3.6. Taramalı Elektron Mikroskobu (*SEM*) ile Görüntüleme 216
3.7. Dedektör Verimi ve *X*-ışını Şiddet Oranlarının Hesabı 221
3.8. Multi-Configürasyon Dirac-Fock (*MCDF*) Hesaplamaları 225
3.9. Alaşımların Valens Elektron Yapılarının Belirlenmesi 230
3.10. Hata Hesabı 234
4. ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA 235
4.1. *X*-ışını Şiddet Oranları Üzerine Basınç Etkisi 242
4.2. *X*-ışını Şiddet Oranları Üzerine Tavlama Sıcaklığının Etkisi 252
4.3. *X*-ışını Şiddet Oranları Üzerine Dış Manyetik Alan Etkisi 264
4.4. Valens Elektron Yapıları Üzerine Basınç Etkisi 273
4.5. Valens Elektron Yapıları Üzerine Tavlama Sıcaklığının Etkisi 317
4.6. Valens Elektron Yapıları Üzerine Dış Manyetik Alan Etkisi 366
4.7. *SEM* Görüntüleri ve Morfolojik Değerlendirme 403
5. SONUÇ 416
KAYNAKLAR 424
ÖZGEÇMİŞ 433

SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

Simgeler

α	: İnce yapı sabiti
σ	: Tesir kesiti
$Å$	: Angström
A_{3d}	: Alaşımdaki ağırlıklı ortalama 3*d* valens elektron popülasyonu
B	: Dış manyetik alan
c	: Işık hızı
$C_{(A3d)}$	: Ağırlıklı ortalama 3*d* valens elektron konsantrasyonu
$C_{(S3d)}$	: Süperpozisyon 3*d* valens elektron konsantrasyonu
e	: Elektron yükü
E_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
$N_{(n3d)}$	: Normalize *3d* valens elektron popülasyonu
n_{3d}	: 3*d* valens elektron sayısı
$N_{K\beta}/N_{K\alpha}$	: Normalize *K X*-ışını şiddet oranı
nm	: Nanometre
P	: Basınç
S_{3d}	: Süperpozisyon *3d* valens elektron popülasyonu
Si(Li)	: Lityum sürüklenmiş yarıiletken dedektör
t	: Numunenin kütle kalınlığı (gr/cm^2)
T	: Tavlama sıcaklığı
Δn_{3d}	: 3*d* valens elektron sayısındaki değişim

λ	: Dalga boyu (m)
μ	: Dipol moment
ν	: Frekans
χ	: Manyetik duygunluk (süseptibilite)
Ψ	: Elektrona eşlik eden dalga fonksiyonu
Ω	: Ohm
$\hbar$	: 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	: Flüoresans verim
$A_{4s,4p}$	: Alaşımdaki ağırlıklı ortalama (4*s*,4*p*)valens elektron popülasyonu
$C_{(A4s,4p)}$	: Ağırlıklı ortalama (4*s*,4*p*) valens elektron konsantrasyonu
$C_{(S4s,4p)}$	: Süperpozisyon (4*s*,4*p*) valens elektron konsantrasyonu
$N_{(n4s,4p)}$	: Normalize *4s*,*4p* valens elektron popülasyonu
$n_{4s,4p}$	: (4*s*,4*p*) valens elektronlarının sayısı
$S_{4s,4p}$	: Süperpozisyon (*4s*,*4p*) valens elektron popülasyonu

Kısaltmalar

ADC	: Analog sayısal dönüştürücü
APW	: Augmented plane-wave band structure calculation
BCC	: Cisim merkezli kübik yapı
BO	: Bond order
DFT	: Density functional theory
DOS	: Densitiy of states
DV-Xα	: Discrete variational *Xα*
EDXRF	: Enerji ayırımlı *X*-ışını flüoresans
FCC	: Yüzey merkezli kübik yapı
FET	: Alan etkili transistör

FWHM : Yarı maksimumdaki tam genişlik

HS-HPT : High speed –High pressure twisted

HV : Yüksek voltaj kaynağı

LMTO : Linear muffin-tin orbital

MCA : Çok kanallı analizör

MCDF : Multi configuration Dirac-Fock

MD : d-orbital enerji seviyesi

MO : Moleküler orbital

MTS IIXP : Nano sertlik testi

OM : Optik mikroskobu

QDs : Quantum dots

SME : Shape memory effect

ŞHA : Şekil hafızalı alaşım

ŞHE : Şekil hafıza etkisi

ŞHNA : Şekil hafızalı nanoalaşım

TEM : Transmission electron microscobe

TM : Toz metalürjisi

TMA : Termo-mekanik analiz

VEC : Valens elektron konsantrasyonu

XRD : *X*-ışını kırınımı

XRF : *X*-ışını flüoresans

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1. Alaşımların yapılarına göre sınıflandırılması. 44
Şekil 2.2. Yeralan atomunun ve arayer atomunun metalik kafes sistemindeki gösterimi. 46
Şekil 2.3. Alaşımlarda "bileşenler-üretim-içyapı-sonuç" ilişkisi. 48
Şekil 2.4. Toz metalürijisinde (*TM*) tozların birbirlerine bağlanma durumlarındaki toz bileşenleri. 53
Şekil 2.5. Tek yönlü sağuk preslemenin şematik gösterimi. 56
Şekil 2.6. Sinterleme esnasındaki taneler arası boyun büyümesi ve muhtemel olayların şematik gösterimi. 59
Şekil 2.7. Sinterleme ile boyun oluşumunun **(a)** sinterlemede bir noktada kontakt ile başlayan partiküller arası bağ gelişiminde iki küreli sinterleme modeli ve **(b)** vakum altında 1030°C'de 30 dk sinterlenmiş Ni kürelerdeki boyun oluşumunun şematik gösterimi. 60
Şekil 2.8. Alaşım taneciklerinin sinterleme anında oluşturduğu dentrit yapı ve büyüme yönleri. 61
Şekil 2.9. Sinterleme tekniği ile toz taneciklerin dentrit yapılarının oluşumu, büyümesi ve tane sınırlarının oluşması ile alaşım yapının son mikroskobik görünüşü (**a)** sanal gösterim ve **b)** *SEM* ile mikroskobik gösterim). 62
Şekil 2.10. *A* ve *B* metal atom çiftlerinin sinterleme öncesi (sol) ve sinterleme anındaki (sağ) yayınma durumlarının şematik gösterimi. 63
Şekil 2.11. Yapı içerisindeki *A, B, C* ve *D* metal atomlarının kendinde yayınmasının şematik gösterimi. 64
Şekil 2.12. Boşluk yayınmasının sinterleme zamanının artmasına bağlı olarak şematik gösterimi. 65
Şekil 2.13. Arayer yayınmasının şematik gösterimi. 66
Şekil 2.14. Kararlı yayınma için metal atomlarının konsantrasyon-mesafe değişim grafiği. 67
Şekil 2.15. Kararsız yayınma için metal atomlarının konsantrasyon-mesafe değişim grafiği 69

Şekil 2.16. Bazı metaller için logaritmik yayınma katsayısının mutlak sıcaklığın çarpmaya göre tersi ile değişimi. 71
Şekil 2.17. Malzemelerin sınıflandırılmasını gösteren şematik tablo. 81
Şekil 2.18. *TiNi* şekil hafızalı alaşımların *B2* ve $B19^{l}$ faz yapılarının ve yapısal örgü parametrelerinin şematik gösterimi. 84
Şekil 2.19. *TiNi* şekil hafızalı alaşımların mekanik yükleme olmadan sıcaklığa bağlı faz geçişlerini gösteren şematik diagram 85
Şekil 2.20. *TiNi* şekil hafızalı alaşımların sıcaklık geçişleri ve histerizis eğrisi 86
Şekil 2.21. *TiNi* şekil hafızalı alaşımların mekanik yükleme olmadan sıcaklığa bağlı faz geçişlerini, faz yapılarını ve süper elastik durumun hangi aşamada oluştuğunu gösteren şematik diagram. 86
Şekil 2.22. *TiNi* şekil hafızalı alaşımların mekanik yükleme olmadan sıcaklığa bağlı faz geçişlerini, faz yapılarını ve süper elastik durumun hangi aşamada oluştuğunu gösteren şematik diagram. 88
Şekil 2.23. *TiNi* şekil hafızalı alaşımların teknolojik uygulama alanları. 89
Şekil 2.24. Materyallerin belirli bir uzunluk skalası aralığında şematik gösterimleri. ... 90
Şekil 2.25. $Ag_{29}Pd_{9}$ (sol) ve $Ag_{9}Pd_{29}$ (sağ) nanoalaşımlarının yapısı. 92
Şekil 2.26. Nanoalaşımların uygulama alanları ve bu alanlarla nanoalaşımın ilişkisini gösteren şematik diagram. 94
Şekil 2.27. İzole iki atomda atomlararası mesafenin **(a)** itme, çekme ve net kuvvetleri üzerine **(b)** itme, çekme ve net potansiyel enerjileri üzerine olan etkisini gösteren grafik. 96
Şekil 2.28. İzole iki atomda atomlararası mesafenin net potansiyel enerjileri üzerine olan etkisini **(a)** kimyasal bağ için **(b)** moleküller arası bağ için gösteren grafik. 98
Şekil 2.29. Bağlanma türlerinin şematik gösterimi. 103
Şekil 2.30. (a) *NaCl* tuzunda oluşan iyonik bağlanma, **(b)** Si atomları arasındaki kovalent bağlanma ve SiO_2 (silikan) tetrahedral yapısının kovalent bağlanmayla oluşumlarının şematik gösterimi 104
Şekil 2.31. Atomlar arası kurulacak iyonik bağ yüzdesinin elektronegatiflik farkının bir fonksiyonu olarak gösterimi. 106

Şekil 2.32. *NaCl* tuzu için atomlar arası mesafenin azalımına göre kovalent bağ karakterinin artışının şematik gösterimi. 107
Şekil 2.33. Metalik bağın şematik gösterimi. 112
Şekil 2.34. Moleküller arası bağın (İkincil bağın) şematik gösterimi..... 114
Şekil 2.35. Su (H_2O) molekülünde oluşan hidrojen bağının şematik gösterimi. 116
Şekil 2.36. Schrödringer dalga fonksiyonunun çözümünden bulunan hal fonksiyonunun ve bulut şeklinin şematik gösterimi..... 117
Şekil 2.37. *s, p* ve *d* orbitallerinin (yürüngemsilerinin) şekilsel gösterimi. 118
Şekil 2.38. σ (Sigma) ve π (pi) bağlarının orbital yönelimlerine göre şematik gösterimi. 121
Şekil 2.39. Molekülün kovalent bağlanması sırasında oluşan hem σ (Sigma) bağı hem de π (pi) bağı içeren yapıların şematik gösterimi..... 121
Şekil 2.40. Hibritleşme (melezleşme) durumları sebebiyle elektronların orbitallere yerleşimi. 124
Şekil 2.41. Hibrit orbitallerin elektron dağılım haritaları. 125
Şekil 2.42. (a) 1. periyot elementleri için (1*s* için) bağ ve antibağ moleküler orbitallerinin oluşumunun ve **(b)** Hidrojenin moleküler orbitallerini ve dalga fonksiyonu olasılıklarının şematik gösterimi. 127
Şekil 2.43. 1. periyot iki atomlu moleküllerde moleküler orbitallerin oluşumu, elektron yerleşimi ve kovalent bağ sayısının şematik gösterimi. 128
Şekil 2.44. 2. periyot elementlerinin ikinci enerji düzeyi atomik orbitallerin girişimi ile oluşan moleküler orbitallerin şematik gösterimi. 129
Şekil 2.45. *p* orbitallerinin girişimi ile oluşan moleküler orbital şekillerinin şematik olarak gösterimi. 129
Şekil 2.46. 2. periyot elementlerinin moleküler orbitalleri, bağ dereceleri, manyetik durumları ve elektronların moleküler orbitallere yerleşiminin şematik gösterimi. 130
Şekil 2.47. Katı malzemeler için atomlar arası mesafeye göre oluşan enerji bant yapısının şematik gösterimi..... 133
Şekil 2.48. Katılarda 0 K'de olası çeşitli elektron bant yapıları **(a)** Metallerde elektron bant yapıları, **(b)** Mg gibi elementlerin elektron bant yapıları,

(c) Yalıtkanların elektron bant yapıları, **(d)** Yarı iletkenlerde bulunan elektron bant yapıları. 135
Şekil 2.49. Serbest alanda bulunan bir metal katyonuna ligand yaklaşımı sırasında metal iyonunun *d* orbitallerinin yarılmalarının kristal alan teorisine göre şematik diyagramı. 137
Şekil 2.50. Nitrojen atomunun yapısının şematik gösterimi. 139
Şekil 2.51. Bir atomdaki katman (kabuk) ve altdüzeylerin (orbitallerin) bağıl enerji sıralaması 142
Şekil 2.52. Bir atoma simetrik yük dağılımı sağlayan çiftlenmemiş bir elektronlu bazı orbitallerin yük dağılım haritaları. 145
Şekil 2.53. Fermi-Dirac dağılım fonksiyonunun sıcaklıkla değişim eğrisi. 151
Şekil 2.54. (a) Ti ve Ni metallerinin 4*s* ve 3*d* elektron alt seviyeleri durum yoğunluğunun, **(b)** (4*s*,4*p*) alt enerji seviyesinden 3*d* alt enerji seviyesine delokalize olan elektronun ve durum yoğunluğunun, **(c)** Artan *d* elektron sayısına göre geçiş metallerinin bağ ve antibağ orbital enerji seviyelerinin durum yoğunluğunun şematik olarak gösterimi. 152
Şekil 2.55. Spektroskobik geçişler 153
Şekil 2.56. Hidrojen atomunda gözlenen bazı izinli geçişler. 160
Şekil 2.57. Bir yük halkasının salınan bir manyetik dipol oluşturmak üzere ekseni etrafında *q* yükünün harmonik olarak salınışı. 160
Şekil 2.58. Bir atomda ilgili elektron geçişleri sonucu yayımlanan karakteristik *K* tabakası *X*-ışınları. 164
Şekil 2.59. *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. 167
Şekil 2.60. Diamanyetik malzemenin dış manyetik alanda davranışı. 170
Şekil 2.61. Ferromanyetik bir maddenin mıknatıslanmasının mutlak sıcaklıkla değişimi. 171
Şekil 2.62. Paramanyetik malzemenin dış manyetik alanda davranışı. 171
Şekil 2.63. (a) Mıknatıslanmamış bir maddede atomik manyetik dipollerin rastgele yönelişleri **(b)** Bir B_0 dış alanı uygulandığı zaman, atomik

manyetik dipollerin alan yönünde yönelmeye çalışması ve alan yönüne yönelen bölgelerin büyüme göstermesi. 172
Şekil 2.64. (a) Demir kristalinde bileşke manyetik momentleri birbirine dik olan birçok bölge vardır. **(b)** Dış alan uygulanınca bölgeler daha yüksek enerjili olan ara halleri geçebilir ve dış alan yönüne yönelebilir. Dış alan kalkınca yine öylece kalırlar ve sürüp giden büyük bir bileşke manyetik momenti oluştururlar. 173
Şekil 2.65. Magnetik malzeme sınıflarının manyetik duygunluk ve şiddeti, atomlardaki magnetik düzen ve magnetik duygunluğun sıcaklıkla değişiminin şematik gösterimi. 175
Şekil 2.66. Bir dış manyetik alan yok iken hepsi eşit enerjili olan fakat herbiri farklı yönelmiş olan yörüngelerin, dış manyetik alan uygulanınca enerji bakımından farklı hale gelerek oluşan kararlı bölgelere doğru yönelimlerini gösteren şematik diagram. 178
Şekil 2.67. Normal Zeeman olayında l=2 seviyesinden l=1 seviyesine manyetik alanın varlığındaki geçişlerde seviyelerin yarılmasını gösteren şematik diagram. 181
Şekil 2.68. J toplam açısal momentumun elde edildiği vektör model diagramı. 184
Şekil 2.69. Sodyumun $2P_{1/2}$, $2P_{3/2}$ ve $2S_{1/2}$ ikili seviyelerindeki yarılmaları 185
Şekil 2.70. Anormal Zeeman etkisinden Pachen-Back etkisine geçişte seviyelerdeki yarılmalar. 186
Şekil 3.1. *X*-ışını emisyon spektroskopisi. 188
Şekil 3.2. *XRF* tekniği ve tipik *XRF* analiz düzeneği 189
Şekil 3.3. Enerji ayırımlı *X*-ışını spektrometresi. 192
Şekil 3.4. Sayma sistemi. 193
Şekil 3.5. Si(Li) katıhal yarıiletken dedektörünün şematik gösterimi ve çalışma prensibi. 194
Şekil 3.6. Kriyostat ve bölümleri. 195
Şekil 3.7. Si(Li) yarı iletken detektöre bağlı *FET* ve diğer elemanlar. 197
Şekil 3.8. Si(Li) dedektörün enerji kalibrasyon eğrisi. 200
Şekil 3.9. ^{241}Am radyoizotop kaynağın ışıma şeması. 202
Şekil 3.10. 1. deney geometrisinin **(a)** yandan ve **(b)** üstten çekilmiş resimleri. 203

Şekil 3.11. 1. deney geometrisinin *AutoCAD* programı ile çizilmiş detaylı görüntüsü. 203
Şekil 3.12. 2. deney geometrisinin **(a)** yandan ve **(b)** üstten çekilmiş resimleri..... 204
Şekil 3.13. 2. deney geometrisinin *AutoCAD* programı ile çizilmiş detaylı görüntüsü. 204
Şekil 3.14. Deney esnasında numunelerin kütlelerinin tartılması için kullanılan hassas terazinin resmi. 211
Şekil 3.15. Numuneleri soğuk presleme yapmak için kullanılan die set ve hidrolik presin resmi. 212
Şekil 3.16. Presleme sonrası elde edilen numunelerin sinterleme öncesi görüntüleri. . 212
Şekil 3.17. Soğuk şekillendirme adımlarının şematik gösterimi. 213
Şekil 3.18. Sinterlemede kullanılan Mikrotek marka MFX1010 model fırının resmi. . 214
Şekil 3.19. Elektronların madde ile etkileşmesi sırasında meydana gelebilecek olayların şematik gösterimi. 217
Şekil 3.20. Bir taramalı elektron mikroskobunun (*SEM*) yapısının şematik gösterimi. 219
Şekil 3.21. Görüntüleme alınan taramalı elektron mikroskobunun (*SEM*) resmi..... 220
Şekil 3.22. Alaşım elementlerinin 3*d* ve (4*s*,4*p*) valens elektron sayısını hesaplayan Visual Studio IDE (*Integrated Development Enviroment*)'sinde *C#* programlama dili ile yazılarak geliştirilen program. 232
Şekil 4.1. (a) *P*=370 MPa, *P*=740 MPa ve *P*=1110 MPa sıkıştırma basınçları için, *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 ve **(b)** *B*=0 Gauss, *B*=4000 Gauss ve *B*=8000 Gauss dış manyetik alan değerleri için, *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. 238
Şekil 4.2. *P*=370 MPa, *P*=740 MPa ve *P*=1110 MPa sıkıştırma basınçlarında ve *T*=1000°C tavlama sıcaklığında ayrı ayrı üretilen $Ti_{0,50}Ni_{0,50}$ *ŞHNA*'mı

için verilen ve Ti-$K\alpha$, Ti-$K\beta$, Ni- $K\alpha$ ve Ni-$K\beta$ piklerini gösteren tipik bir örnek *K X*-ışını spektrumları.....239

Şekil 4.3. *P*=1110 MPa sıkıştırma basıncında ve *T*=125°C, *T*=500°C ve *T*=1000°C tavlama sıcaklıklarında ayrı ayrı üretilen $Ti_{0,50}Ni_{0,50}$ *ŞHNA*'mı için verilen ve Ti-$K\alpha$, Ti-$K\beta$, Ni- $K\alpha$ ve Ni-$K\beta$ piklerini gösteren tipik bir örnek *K X*-ışını spektrumları. 240

Şekil 4.4. *P*=1110 MPa sıkıştırma basıncında ve *T*=1000°C tavlama sıcaklığında üretilen $Ti_{0,50}Ni_{0,50}$ *ŞHNA*'mının *B*=0 Gauss, *B*=4000 Gauss ve *B*=8000 Gauss'luk uygulanan dış manyetik alan altında elde edilen ve Ti-$K\alpha$, Ti-$K\beta$, Ni- $K\alpha$ ve Ni-$K\beta$ piklerini gösteren tipik bir örnek *K X*-ışını spektrumları. 241

Şekil 4.5. *P*=370 MPa, *P*=740 MPa ve *P*=1110 MPa sıkıştırma basınçları ve *T*=1000°C tavlama sıcaklığında ayrı ayrı üretilen Ti_xNi_{1-x} *ŞHNA*'larında ki Ti için deneysel olarak elde edilen $I_{K\beta}/I_{K\alpha}$ *X*-ışını şiddet oranlarının farklı elektron konfigürasyonları için elde edilmiş *MCDF* hesaplamaları ile karşılaştırmalı olarak alaşımda ki Ti element konsantrasyonunun ($C_{Ti}(x)$) bir fonksiyonu olarak verilen grafiği. 245

Şekil 4.6. *P*=370 MPa, *P*=740 MPa ve *P*=1110 MPa sıkıştırma basınçları ve *T*=1000°C tavlama sıcaklığında ayrı ayrı üretilen Ti_xNi_{1-x} *ŞHNA*'larında ki Ni için deneysel olarak elde edilen $I_{K\beta}/I_{K\alpha}$ *X*-ışını şiddet oranlarının farklı elektron konfigürasyonları için elde edilmiş *MCDF* hesaplamaları ile karşılaştırmalı olarak alaşımda ki Ni element konsantrasyonunun ($C_{Ni}(1-x)$) bir fonksiyonu olarak verilen grafiği. 246

Şekil 4.7. *P*=370 MPa, *P*=740 MPa ve *P*=1110 MPa sıkıştırma basınçları ve *T*=1000°C tavlama sıcaklığında ayrı ayrı üretilen Ti_xNi_{1-x} *ŞHNA*'larında ki Ti için deneysel olarak elde edilen $I_{K\beta}/I_{K\alpha}$ *X*-ışını şiddet oranlarının farklı elektron konfigürasyonları için elde edilmiş *MCDF* hesaplamaları ile karşılaştırmalı olarak alaşım üretimi sırasında uygulanan sıkıştırma basıncının (*P*(MPa)) bir fonksiyonu olarak verilen grafiği. 248

Şekil 4.8. *P*=370 MPa, *P*=740 MPa ve *P*=1110 MPa sıkıştırma basınçları ve *T*=1000°C tavlama sıcaklığında ayrı ayrı üretilen Ti_xNi_{1-x} *ŞHNA*'larında

ki Ni için deneysel olarak elde edilen $I_{K\beta}/I_{K\alpha}$ *X*-ışını şiddet oranlarının farklı elektron konfigürasyonları için elde edilmiş *MCDF* hesaplamaları ile karşılaştırmalı olarak alaşım üretimi sırasında uygulanan sıkıştırma basıncının (*P*(MPa)) bir fonksiyonu olarak verilen grafiği. 249

Şekil 4.9. *P*=1110 MPa sıkıştırma basıncında, *T*=25°C (sinterleme yapılmadan oda sıcaklığında) ve *T*=125, 250, 375, 500, 625, 750, 875 ve 1000°C tavlama sıcaklıklarında ayrı ayrı üretilen Ti_xNi_{1-x} *ŞHNA*'larında ki Ti için deneysel olarak elde edilen $I_{K\beta}/I_{K\alpha}$ *X*-ışını şiddet oranlarının farklı elektron konfigürasyonları için elde edilmiş *MCDF* hesaplamaları ile karşılaştırmalı olarak alaşımda ki Ti element konsantrasyonunun ($C_{Ti}(x)$) bir fonksiyonu olarak verilen grafiği. 257

Şekil 4.10. *P*=1110 MPa sıkıştırma basıncında, *T*=25°C (sinterleme yapılmadan oda sıcaklığında) ve *T*=125, 250, 375, 500, 625, 750, 875 ve 1000°C tavlama sıcaklıklarında ayrı ayrı üretilen Ti_xNi_{1-x} *ŞHNA*'larında ki Ni için deneysel olarak elde edilen $I_{K\beta}/I_{K\alpha}$ *X*-ışını şiddet oranlarının farklı elektron konfigürasyonları için elde edilmiş *MCDF* hesaplamaları ile karşılaştırmalı olarak alaşımda ki Ni element konsantrasyonunun ($C_{Ni}(1-x)$) bir fonksiyonu olarak verilen grafiği. 259

Şekil 4.11. *P*=1110 MPa sıkıştırma basıncında, *T*=25°C (sinterleme yapılmadan oda sıcaklığında) ve *T*=125, 250, 375, 500, 625, 750, 875 ve 1000°C tavlama sıcaklıklarında ayrı ayrı üretilen Ti_xNi_{1-x} *ŞHNA*'larında ki Ti için deneysel olarak elde edilen $I_{K\beta}/I_{K\alpha}$ *X*-ışını şiddet oranlarının farklı elektron konfigürasyonları için elde edilmiş *MCDF* hesaplamaları ile karşılaştırmalı olarak tavlama sıcaklığının ($T(°C)$) bir fonksiyonu olarak verilen grafiği. 260

Şekil 4.12. *P*=1110 MPa sıkıştırma basıncında, *T*=25°C (sinterleme yapılmadan oda sıcaklığında) ve *T*=125, 250, 375, 500, 625, 750, 875 ve 1000°C tavlama sıcaklıklarında ayrı ayrı üretilen Ti_xNi_{1-x} *ŞHNA*'larında ki Ni için deneysel olarak elde edilen $I_{K\beta}/I_{K\alpha}$ *X*-ışını şiddet oranlarının farklı elektron konfigürasyonları için elde edilmiş *MCDF* hesaplamaları ile

karşılaştırmalı olarak tavlama sıcaklığının (*T(°C)*) bir fonksiyonu olarak verilen grafiği. 261

Şekil 4.13. *P*=1110 MPa sıkıştırma basıncında ve *T*=1000°C tavlama sıcaklığında üretilen Ti_xNi_{1-x} *ŞHNA*'larında ki Ti için *B*=0, 4000, 8000 Gauss'luk dış manyetik alan altında deneysel olarak elde edilen $I_{K\beta}/I_{K\alpha}$ *X*-ışını şiddet oranlarının farklı elektron konfigürasyonları için elde edilmiş *MCDF* hesaplamaları ile karşılaştırmalı olarak alaşımda ki Ti element konsantrasyonunun ($C_{Ti}(x)$) bir fonksiyonu olarak verilen grafiği..... 267

Şekil 4.14. *P*=1110 MPa sıkıştırma basıncında ve *T*=1000°C tavlama sıcaklığında üretilen Ti_xNi_{1-x} *ŞHNA*'larında ki Ni için *B*=0, 4000, 8000 Gauss'luk dış manyetik alan altında deneysel olarak elde edilen $I_{K\beta}/I_{K\alpha}$ *X*-ışını şiddet oranlarının farklı elektron konfigürasyonları için elde edilmiş *MCDF* hesaplamaları ile karşılaştırmalı olarak alaşımda ki Ni element konsantrasyonunun ($C_{Ni}(1-x)$) bir fonksiyonu olarak verilen grafiği. 268

Şekil 4.15. *P*=1110 MPa sıkıştırma basıncında ve *T*=1000°C tavlama sıcaklığında üretilen Ti_xNi_{1-x} *ŞHNA*'larında ki Ti için deneysel olarak elde edilen $I_{K\beta}/I_{K\alpha}$ *X*-ışını şiddet oranlarının farklı elektron konfigürasyonları için elde edilmiş *MCDF* hesaplamaları ile karşılaştırmalı olarak uygulanan dış manyetik alanın (*B(Gauss)*) bir fonksiyonu olarak verilen grafiği. 270

Şekil 4.16. *P*=1110 MPa sıkıştırma basıncında ve *T*=1000°C tavlama sıcaklığında üretilen Ti_xNi_{1-x} *ŞHNA*'larında ki Ni için deneysel olarak elde edilen $I_{K\beta}/I_{K\alpha}$ *X*-ışını şiddet oranlarının farklı elektron konfigürasyonları için elde edilmiş *MCDF* hesaplamaları ile karşılaştırmalı olarak uygulanan dış manyetik alanın (*B(Gauss)*) bir fonksiyonu olarak verilen grafiği. 271

Şekil 4.17. *P*=370 MPa, *P*=740 MPa ve *P*=1110 MPa sıkıştırma basınçları ve *T*=1000°C tavlama sıcaklığında ayrı ayrı üretilen Ti_xNi_{1-x} *ŞHNA*'larında ki Ti için deneysel olarak elde edilen 3*d* valens elektron sayılarının (n_{3d}) *MCDF* hesaplamalarının teorik sonuçları ile karşılaştırmalı olarak alaşımda ki Ti element konsantrasyonunun ($C_{Ti}(x)$) bir fonksiyonu olarak verilen grafiği. 278

Şekil 4.18. *P*=370 MPa, *P*=740 MPa ve *P*=1110 MPa sıkıştırma basınçları ve *T*=1000°C tavlama sıcaklığında ayrı ayrı üretilen Ti_xNi_{1-x} *ŞHNA*'larında ki Ni için deneysel olarak elde edilen 3*d* valens elektron sayılarının (n_{3d}) *MCDF* hesaplamalarının teorik sonuçları ile karşılaştırmalı olarak alaşımda ki Ni element konsantrasyonunun ($C_{Ni}(1-x)$) bir fonksiyonu olarak verilen grafiği. 279

Şekil 4.19. *P*=370 MPa, *P*=740 MPa ve *P*=1110 MPa sıkıştırma basınçları ve *T*=1000°C tavlama sıcaklığında ayrı ayrı üretilen Ti_xNi_{1-x} *ŞHNA*'larında ki Ti için deneysel olarak elde edilen (4*s*,4*p*) valens elektron sayılarının ($n_{(4s,4p)}$) *MCDF* hesaplamalarının teorik sonuçları ile karşılaştırmalı olarak alaşımda ki Ti element konsantrasyonunun ($C_{Ti}(x)$) bir fonksiyonu olarak verilen grafiği. 280

Şekil 4.20. *P*=370 MPa, *P*=740 MPa ve *P*=1110 MPa sıkıştırma basınçları ve *T*=1000°C tavlama sıcaklığında ayrı ayrı üretilen Ti_xNi_{1-x} *ŞHNA*'larında ki Ni için deneysel olarak elde edilen (4*s*,4*p*) valens elektron sayılarının ($n_{(4s,4p)}$) *MCDF* hesaplamalarının teorik sonuçları ile karşılaştırmalı olarak alaşımda ki Ni element konsantrasyonunun ($C_{Ni}(1-x)$) bir fonksiyonu olarak verilen grafiği. 281

Şekil 4.21. *P*=370 MPa, *P*=740 MPa ve *P*=1110 MPa sıkıştırma basınçları ve *T*=1000°C tavlama sıcaklığında ayrı ayrı üretilen Ti_xNi_{1-x} *ŞHNA*'larında ki Ti için saf Ti metaline göre deneysel olarak elde edilen 3*d* valens elektron sayılarındaki değişimlerin (Δn_{3d}) alaşımda ki Ti element konsantrasyonunun ($C_{Ti}(x)$) bir fonksiyonu olarak verilen grafiği..... 283

Şekil 4.22. *P*=370 MPa, *P*=740 MPa ve *P*=1110 MPa sıkıştırma basınçları ve *T*=1000°C tavlama sıcaklığında ayrı ayrı üretilen Ti_xNi_{1-x} *ŞHNA*'larında ki Ni için saf Ni metaline göre deneysel olarak elde edilen 3*d* valens elektron sayılarındaki değişimlerin (Δn_{3d}) alaşımda ki Ni element konsantrasyonunun ($C_{Ni}(1-x)$) bir fonksiyonu olarak verilen grafiği. 284

Şekil 4.23. *P*=370 MPa, *P*=740 MPa ve *P*=1110 MPa sıkıştırma basınçları ve *T*=1000°C tavlama sıcaklığında ayrı ayrı üretilen Ti_xNi_{1-x} *ŞHNA*'larında ki Ti için deneysel olarak elde edilen 3*d* valens elektron sayılarının (n_{3d})

MCDF hesaplamalarının teorik sonuçları ile karşılaştırmalı olarak sıkıştırma basıncının (*P(MPa)*) bir fonksiyonu olarak verilen grafiği. 288

Şekil 4.24. *P*=370 MPa, *P*=740 MPa ve *P*=1110 MPa sıkıştırma basınçları ve *T*=1000°C tavlama sıcaklığında ayrı ayrı üretilen Ti_xNi_{1-x} *ŞHNA*'larında ki Ni için deneysel olarak elde edilen 3*d* valens elektron sayılarının (n_{3d}) *MCDF* hesaplamalarının teorik sonuçları ile karşılaştırmalı olarak sıkıştırma basıncının (*P(MPa)*) bir fonksiyonu olarak verilen grafiği. 290

Şekil 4.25. *P*=370 MPa, *P*=740 MPa ve *P*=1110 MPa sıkıştırma basınçları ve *T*=1000°C tavlama sıcaklığında ayrı ayrı üretilen Ti_xNi_{1-x} *ŞHNA*'larında ki Ti için deneysel olarak elde edilen (4*s*,4*p*) valens elektron sayılarının ($n_{(4s,4p)}$) *MCDF* hesaplamalarının teorik sonuçları ile karşılaştırmalı olarak sıkıştırma basıncının (*P(Pa)*) bir fonksiyonu olarak verilen grafiği. 291

Şekil 4.26. *P*=370 MPa, *P*=740 MPa ve *P*=1110 MPa sıkıştırma basınçları ve *T*=1000°C tavlama sıcaklığında ayrı ayrı üretilen Ti_xNi_{1-x} *ŞHNA*'larında ki Ni için deneysel olarak elde edilen (4*s*,4*p*) valens elektron sayılarının ($n_{(4s,4p)}$) *MCDF* hesaplamalarının teorik sonuçları ile karşılaştırmalı olarak sıkıştırma basıncının (*P(Pa)*) bir fonksiyonu olarak verilen grafiği. 292

Şekil 4.27. *P*=370 MPa, *P*=740 MPa ve *P*=1110 MPa sıkıştırma basınçları ve *T*=1000°C tavlama sıcaklığında ayrı ayrı üretilen Ti_xNi_{1-x} *ŞHNA*'larında ki Ti için saf Ti metal atomlarına göre deneysel olarak elde edilen 3*d* valens elektron sayılarındaki değişimlerin (Δn_{3d}) sıkıştırma basıncının (*P(Pa)*) bir fonksiyonu olarak verilen grafiği. 293

Şekil 4.28. *P*=370 MPa, *P*=740 MPa ve *P*=1110 MPa sıkıştırma basınçları ve *T*=1000°C tavlama sıcaklığında ayrı ayrı üretilen Ti_xNi_{1-x} *ŞHNA*'larında ki Ni için saf Ni nano metaline göre deneysel olarak elde edilen 3*d* valens elektron sayılarındaki değişimlerin (Δn_{3d}) sıkıştırma basıncının (*P(Pa)*) bir fonksiyonu olarak verilen grafiği. 294

Şekil 4.29. *P*=370 MPa, *P*=740 MPa ve *P*=1110 MPa sıkıştırma basınçları ve *T*=1000°C tavlama sıcaklığında ayrı ayrı üretilen Ti_xNi_{1-x} *ŞHNA*'larının ağırlıklı ortalama 3*d* valens elektron popülasyonlarının (A_{3d}) alaşımda ki

Ti element konsantrasyonunun ($C_{Ti}(x)$) ve Ni element konsantrasyonunun ($C_{Ni}(1-x)$) bir fonksiyonu olarak verilen grafiği. 297

Şekil 4.30. *P*=370 MPa, *P*=740 MPa ve *P*=1110 MPa sıkıştırma basınçları ve *T*=1000°C tavlama sıcaklığında ayrı ayrı üretilen Ti_xNi_{1-x} *ŞHNA*'larının süperpozisyon 3*d* valens elektron popülasyonlarının (S_{3d}) alaşımda ki Ti element konsantrasyonunun ($C_{Ti}(x)$) ve Ni element konsantrasyonunun ($C_{Ni}(1-x)$) bir fonksiyonu olarak verilen grafiği. 298

Şekil 4.31. *P*=370 MPa, *P*=740 MPa ve *P*=1110 MPa sıkıştırma basınçları ve *T*=1000°C tavlama sıcaklığında ayrı ayrı üretilen Ti_xNi_{1-x} *ŞHNA*'larının ağırlıklı ortalama (4*s*,4*p*) valens elektron popülasyonlarının ($A_{(4s,4p)}$) alaşımda ki Ti element konsantrasyonunun ($C_{Ti}(x)$) ve Ni element konsantrasyonunun ($C_{Ni}(1-x)$) bir fonksiyonu olarak verilen grafiği. 299

Şekil 4.32. *P*=370 MPa, *P*=740 MPa ve *P*=1110 MPa sıkıştırma basınçları ve *T*=1000°C tavlama sıcaklığında ayrı ayrı üretilen Ti_xNi_{1-x} *ŞHNA*'larının süperpozisyon (4*s*,4*p*) valens elektron popülasyonlarının ($S_{(4s,4p)}$) alaşımda ki Ti element konsantrasyonunun ($C_{Ti}(x)$) ve Ni element konsantrasyonunun ($C_{Ni}(1-x)$) bir fonksiyonu olarak verilen grafiği. 300

Şekil 4.33. *P*=370 MPa, *P*=740 MPa ve *P*=1110 MPa sıkıştırma basınçları ve *T*=1000°C tavlama sıcaklığında ayrı ayrı üretilen Ti_xNi_{1-x} *ŞHNA*'larının ağırlıklı ortalama 3*d* valens elektron popülasyonlarının (A_{3d}) sıkıştırma basıncının ($P(MPa)$) bir fonksiyonu olarak verilen grafiği. 302

Şekil 4.34. *P*=370 MPa, *P*=740 MPa ve *P*=1110 MPa sıkıştırma basınçları ve *T*=1000°C tavlama sıcaklığında ayrı ayrı üretilen Ti_xNi_{1-x} *ŞHNA*'larının süperpozisyon 3*d* valens elektron popülasyonlarının (S_{3d}) sıkıştırma basıncının ($P(MPa)$) bir fonksiyonu olarak verilen grafiği. 303

Şekil 4.35. *P*=370 MPa, *P*=740 MPa ve *P*=1110 MPa sıkıştırma basınçları ve *T*=1000°C tavlama sıcaklığında ayrı ayrı üretilen Ti_xNi_{1-x} *ŞHNA*'larının ağırlıklı ortalama (4*s*,4*p*) valens elektron popülasyonlarının ($A_{(4s,4p)}$) sıkıştırma basıncının ($P(MPa)$) bir fonksiyonu olarak verilen grafiği. 304

Şekil 4.36. *P*=370 MPa, *P*=740 MPa ve *P*=1110 MPa sıkıştırma basınçları ve *T*=1000°C tavlama sıcaklığında ayrı ayrı üretilen Ti_xNi_{1-x} *ŞHNA*'larının

süperpozisyon (4*s*,4*p*) valens elektron popülasyonlarının ($S_{(4s,4p)}$) sıkıştırma basıncının (*P(MPa)*) bir fonksiyonu olarak verilen grafiği. 305

Şekil 4.37. *P*=370 MPa, *P*=740 MPa ve *P*=1110 MPa sıkıştırma basınçları ve *T*=1000°C tavlama sıcaklığında ayrı ayrı üretilen Ti_xNi_{1-x} *ŞHNA*'larının ağırlıklı ortalama 3*d* valens elektron konsantrasyonlarının (C_{A3d}) alaşımda ki Ti element konsantrasyonunun ($C_{Ti}(x)$) ve Ni element konsantrasyonunun ($C_{Ni}(1-x)$) bir fonksiyonu olarak verilen grafiği. 308

Şekil 4.38. *P*=370 MPa, *P*=740 MPa ve *P*=1110 MPa sıkıştırma basınçları ve *T*=1000°C tavlama sıcaklığında ayrı ayrı üretilen Ti_xNi_{1-x} *ŞHNA*'larının süperpozisyon 3*d* valens elektron konsantrasyonlarının (C_{S3d}) alaşımda ki Ti element konsantrasyonunun ($C_{Ti}(x)$) ve Ni element konsantrasyonunun ($C_{Ni}(1-x)$) bir fonksiyonu olarak verilen grafiği. 309

Şekil 4.39. *P*=370 MPa, *P*=740 MPa ve *P*=1110 MPa sıkıştırma basınçları ve *T*=1000°C tavlama sıcaklığında ayrı ayrı üretilen Ti_xNi_{1-x} *ŞHNA*'larının ağırlıklı ortalama (4*s*,4*p*) valens elektron konsantrasyonlarının ($C_{A(4s,4p)}$) alaşımda ki Ti element konsantrasyonunun ($C_{Ti}(x)$) ve Ni element konsantrasyonunun ($C_{Ni}(1-x)$) bir fonksiyonu olarak verilen grafiği. 311

Şekil 4.40. *P*=370 MPa, *P*=740 MPa ve *P*=1110 MPa sıkıştırma basınçları ve *T*=1000°C tavlama sıcaklığında ayrı ayrı üretilen Ti_xNi_{1-x} *ŞHNA*'larının süperpozisyon (4*s*,4*p*) valens elektron konsantrasyonlarının ($C_{S(4s,4p)}$) alaşımda ki Ti element konsantrasyonunun ($C_{Ti}(x)$) ve Ni element konsantrasyonunun ($C_{Ni}(1-x)$) bir fonksiyonu olarak verilen grafiği. 312

Şekil 4.41. *P*=370 MPa, *P*=740 MPa ve *P*=1110 MPa sıkıştırma basınçları ve *T*=1000°C tavlama sıcaklığında ayrı ayrı üretilen Ti_xNi_{1-x} *ŞHNA*'larının ağırlıklı ortalama 3*d* valens elektron konsantrasyonlarının (C_{A3d}) sıkıştırma basıncının (*P(MPa)*) bir fonksiyonu olarak verilen grafiği. 313

Şekil 4.42. *P*=370 MPa, *P*=740 MPa ve *P*=1110 MPa sıkıştırma basınçları ve *T*=1000°C tavlama sıcaklığında ayrı ayrı üretilen Ti_xNi_{1-x} *ŞHNA*'larının süperpozisyon 3*d* valens elektron konsantrasyonlarının (C_{S3d}) sıkıştırma basıncının (*P(MPa)*) bir fonksiyonu olarak verilen grafiği. 314

Şekil 4.43. *P*=370 MPa, *P*=740 MPa ve *P*=1110 MPa sıkıştırma basınçları ve *T*=1000°C tavlama sıcaklığında ayrı ayrı üretilen Ti_xNi_{1-x} *ŞHNA*'larının

ağırlıklı ortalama (4*s*,4*p*) valens elektron konsantrasyonlarının ($C_{A(4s,4p)}$) sıkıştırma basıncının (*P(MPa)*) bir fonksiyonu olarak verilen grafiği.....315

Şekil 4.44. *P*=370 MPa, *P*=740 MPa ve *P*=1110 MPa sıkıştırma basınçları ve *T*=1000°C tavlama sıcaklığında ayrı ayrı üretilen Ti_xNi_{1-x} *ŞHNA*'larının süperpozisyon (4*s*,4*p*) valens elektron konsantrasyonlarının ($C_{S(4s,4p)}$) sıkıştırma basıncının (*P(MPa)*) bir fonksiyonu olarak verilen grafiği.....316

Şekil 4.45. *P*=1110 MPa sıkıştırma basıncı ve *T*=25, 125, 250, 375, 500, 625, 750, 875 ve 1000°C tavlama sıcaklıklarında ayrı ayrı üretilen Ti_xNi_{1-x} *ŞHNA*'larında ki Ti için deneysel olarak elde edilen 3*d* valens elektron sayılarının (n_{3d}) *MCDF* hesaplamalarının teorik sonuçları ile karşılaştırmalı olarak alaşımda ki Ti element konsantrasyonunun ($C_{Ti}(x)$) bir fonksiyonu olarak verilen grafiği.....327

Şekil 4.46. *P*=1110 MPa sıkıştırma basıncı ve *T*=25, 125, 250, 375, 500, 625, 750, 875 ve 1000°C tavlama sıcaklıklarında ayrı ayrı üretilen Ti_xNi_{1-x} *ŞHNA*'larında ki Ni için deneysel olarak elde edilen 3*d* valens elektron sayılarının (n_{3d}) *MCDF* hesaplamalarının teorik sonuçları ile karşılaştırmalı olarak alaşımda ki Ni element konsantrasyonunun ($C_{Ni}(1-x)$) bir fonksiyonu olarak verilen grafiği.....328

Şekil 4.47. *P*=1110 MPa sıkıştırma basıncı ve *T*=25, 125, 250, 375, 500, 625, 750, 875 ve 1000°C tavlama sıcaklıklarında ayrı ayrı üretilen Ti_xNi_{1-x} *ŞHNA*'larında ki Ti için deneysel olarak elde edilen (4*s*,4*p*) valens elektron sayılarının ($n_{(4s,4p)}$) *MCDF* hesaplamalarının teorik sonuçları ile karşılaştırmalı olarak alaşımda ki Ti element konsantrasyonunun ($C_{Ti}(x)$) bir fonksiyonu olarak verilen grafiği.....330

Şekil 4.48. *P*=1110 MPa sıkıştırma basıncı ve *T*=25, 125, 250, 375, 500, 625, 750, 875 ve 1000°C tavlama sıcaklıklarında ayrı ayrı üretilen Ti_xNi_{1-x} *ŞHNA*'larında ki Ni için deneysel olarak elde edilen (4*s*,4*p*) valens elektron sayılarının ($n_{(4s,4p)}$) *MCDF* hesaplamalarının teorik sonuçları ile karşılaştırmalı olarak alaşımda ki Ni element konsantrasyonunun ($C_{Ni}(1-x)$) bir fonksiyonu olarak verilen grafiği.....331

Şekil 4.49. *P*=1110 MPa sıkıştırma basıncı ve *T*=25, 125, 250, 375, 500, 625, 750, 875 ve 1000°C tavlama sıcaklıklarında ayrı ayrı üretilen Ti_xNi_{1-x}

ŞHNA'larında ki Ti için deneysel olarak elde edilen 3*d* valens elektron sayılarındaki değişimlerin (Δn_{3d}) alaşımda ki Ti element konsantrasyonunun ($C_{Ti}(x)$) bir fonksiyonu olarak verilen grafiği.....333

Şekil 4.50. *P*=1110 MPa sıkıştırma basıncı ve *T*=25, 125, 250, 375, 500, 625, 750, 875 ve 1000°C tavlama sıcaklıklarında ayrı ayrı üretilen Ti_xNi_{1-x} *ŞHNA*'larında ki Ni için deneysel olarak elde edilen 3*d* valens elektron sayılarındaki değişimlerin (Δn_{3d}) alaşımda ki Ni element konsantrasyonunun ($C_{Ni}(1-x)$) bir fonksiyonu olarak verilen grafiği.....334

Şekil 4.51. *P*=1110 MPa sıkıştırma basıncı ve *T*=25, 125, 250, 375, 500, 625, 750, 875 ve 1000°C tavlama sıcaklıklarında ayrı ayrı üretilen Ti_xNi_{1-x} *ŞHNA*'larında ki Ti için deneysel olarak elde edilen 3*d* valens elektron sayılarının (n_{3d}) *MCDF* hesaplamalarının teorik sonuçları ile karşılaştırmalı olarak tavlama sıcaklığının ($T(°C)$) bir fonksiyonu olarak verilen grafiği. 335

Şekil 4.52. *P*=1110 MPa sıkıştırma basıncı ve *T*=25, 125, 250, 375, 500, 625, 750, 875 ve 1000°C tavlama sıcaklıklarında ayrı ayrı üretilen Ti_xNi_{1-x} *ŞHNA*'larında ki Ni için deneysel olarak elde edilen 3*d* valens elektron sayılarının (n_{3d}) *MCDF* hesaplamalarının teorik sonuçları ile karşılaştırmalı olarak tavlama sıcaklığının (T$(°C)$) bir fonksiyonu olarak verilen grafiği. 337

Şekil 4.53. *P*=1110 MPa sıkıştırma basıncı ve *T*=25, 125, 250, 375, 500, 625, 750, 875 ve 1000°C tavlama sıcaklıklarında ayrı ayrı üretilen Ti_xNi_{1-x} *ŞHNA*'larında ki Ti için deneysel olarak elde edilen (4*s*,4*p*) valens elektron sayılarının ($n_{(4s,4p)}$) *MCDF* hesaplamalarının teorik sonuçları ile karşılaştırmalı olarak tavlama sıcaklığının (T$(°C)$) bir fonksiyonu olarak verilen grafiği. 338

Şekil 4.54. *P*=1110 MPa sıkıştırma basıncı ve *T*=25, 125, 250, 375, 500, 625, 750, 875 ve 1000°C tavlama sıcaklıklarında ayrı ayrı üretilen Ti_xNi_{1-x} *ŞHNA*'larında ki Ni için deneysel olarak elde edilen (4*s*,4*p*) valens elektron sayılarının ($n_{(4s,4p)}$) *MCDF* hesaplamalarının teorik sonuçları ile karşılaştırmalı olarak tavlama sıcaklığının (T$(°C)$) bir fonksiyonu olarak verilen grafiği. 339

Şekil 4.55. *P*=1110 MPa sıkıştırma basıncı ve T=25, 125, 250, 375, 500, 625, 750, 875 ve 1000°C tavlama sıcaklıklarında ayrı ayrı üretilen Ti_xNi_{1-x} *ŞHNA*'larında ki Ti için deneysel olarak elde edilen 3*d* valens elektron sayılarındaki değişimlerin (Δn_{3d}) tavlama sıcaklığının ($T(°C)$) bir fonksiyonu olarak verilen grafiği. 340

Şekil 4.56. *P*=1110 MPa sıkıştırma basıncı ve T=25, 125, 250, 375, 500, 625, 750, 875 ve 1000°C tavlama sıcaklıklarında ayrı ayrı üretilen Ti_xNi_{1-x} *ŞHNA*'larında ki Ni için deneysel olarak elde edilen 3*d* valens elektron sayılarındaki değişimlerin (Δn_{3d}) tavlama sıcaklığının ($T(°C)$) bir fonksiyonu olarak verilen grafiği. 341

Şekil 4.57. *P*=1110 MPa sıkıştırma basıncında ve *T*=25, 125, 250, 375, 500, 625, 750, 875 ve 1000°C tavlama sıcaklıklarında ayrı ayrı üretilen Ti_xNi_{1-x} *ŞHNA*'larının ağırlıklı ortalama 3*d* valens elektron popülasyonlarının (A_{3d}) alaşımda ki Ti element konsantrasyonunun ($C_{Ti}(x)$) ve Ni element konsantrasyonunun ($C_{Ni}(1-x)$) bir fonksiyonu olarak verilen grafiği. 347

Şekil 4.58. *P*=1110 MPa sıkıştırma basıncında ve *T*=25, 125, 250, 375, 500, 625, 750, 875 ve 1000°C tavlama sıcaklıklarında ayrı ayrı üretilen Ti_xNi_{1-x} *ŞHNA*'larının süperpozisyon 3*d* valens elektron popülasyonlarının (S_{3d}) alaşımda ki Ti element konsantrasyonunun ($C_{Ti}(x)$) ve Ni element konsantrasyonunun ($C_{Ni}(1-x)$) bir fonksiyonu olarak verilen grafiği. 348

Şekil 4.59. *P*=1110 MPa sıkıştırma basıncında ve *T*=25, 125, 250, 375, 500, 625, 750, 875 ve 1000°C tavlama sıcaklıklarında ayrı ayrı üretilen Ti_xNi_{1-x} *ŞHNA*'larının ağırlıklı ortalama (4s,4p) valens elektron popülasyonlarının ($A_{(4s,4p)}$) alaşımda ki Ti element konsantrasyonunun ($C_{Ti}(x)$) ve Ni element konsantrasyonunun ($C_{Ni}(1-x)$) bir fonksiyonu olarak verilen grafiği. 349

Şekil 4.60. *P*=1110 MPa sıkıştırma basıncında ve *T*=25, 125, 250, 375, 500, 625, 750, 875 ve 1000°C tavlama sıcaklıklarında ayrı ayrı üretilen Ti_xNi_{1-x} *ŞHNA*'larının süperpozisyon (4s,4p) valens elektron popülasyonlarının ($S_{(4s,4p)}$) alaşımda ki Ti element konsantrasyonunun ($C_{Ti}(x)$) ve Ni element konsantrasyonunun ($C_{Ni}(1-x)$) bir fonksiyonu olarak verilen grafiği. 350

Şekil 4.61. *P*=1110 MPa sıkıştırma basıncında ve *T*=25, 125, 250, 375, 500, 625, 750, 875 ve 1000°C tavlama sıcaklıklarında ayrı ayrı üretilen Ti_xNi_{1-x}

ŞHNA'larının ağırlıklı ortalama 3*d* valens elektron popülasyonlarının (A_{3d}) tavlama sıcaklığının ($T(°C)$) bir fonksiyonu olarak verilen grafiği...351

Şekil 4.62. *P*=1110 MPa sıkıştırma basıncında ve *T*=25, 125, 250, 375, 500, 625, 750, 875 ve 1000°C tavlama sıcaklıklarında ayrı ayrı üretilen Ti_xNi_{1-x} *ŞHNA*'larının süperpozisyon 3*d* valens elektron popülasyonlarının (S_{3d}) tavlama sıcaklığının ($T(°C)$) bir fonksiyonu olarak verilen grafiği.....352

Şekil 4.63. *P*=1110 MPa sıkıştırma basıncında ve *T*=25, 125, 250, 375, 500, 625, 750, 875 ve 1000°C tavlama sıcaklıklarında ayrı ayrı üretilen Ti_xNi_{1-x} *ŞHNA*'larının ağırlıklı ortalama (4*s*,4*p*) valens elektron popülasyonlarının ($A_{(4s,4p)}$) tavlama sıcaklığının ($T(°C)$) bir fonksiyonu olarak verilen grafiği. 353

Şekil 4.64. *P*=1110 MPa sıkıştırma basıncında ve *T*=25, 125, 250, 375, 500, 625, 750, 875 ve 1000°C tavlama sıcaklıklarında ayrı ayrı üretilen Ti_xNi_{1-x} *ŞHNA*'larının süperpozisyon (4*s*,4*p*) valens elektron popülasyonlarının ($S_{(4s,4p)}$) tavlama sıcaklığının ($T(°C)$) bir fonksiyonu olarak verilen grafiği. 354

Şekil 4.65. *P*=1110 MPa sıkıştırma basıncı ve *T*=25, 125, 250, 375, 500, 625, 750, 875 ve 1000°C tavlama sıcaklıklarında ayrı ayrı üretilen Ti_xNi_{1-x} *ŞHNA*'larının ağırlıklı ortalama 3*d* valens elektron konsantrasyonlarının (C_{A3d}) alaşımda ki Ti element konsantrasyonunun ($C_{Ti}(x)$) ve Ni element konsantrasyonunun ($C_{Ni}(1-x)$) bir fonksiyonu olarak verilen grafiği. 358

Şekil 4.66. *P*=1110 MPa sıkıştırma basıncı ve *T*=25, 125, 250, 375, 500, 625, 750, 875 ve 1000°C tavlama sıcaklıklarında ayrı ayrı üretilen Ti_xNi_{1-x} *ŞHNA*'larının süperpozisyon 3*d* valens elektron konsantrasyonlarının (C_{S3d}) alaşımda ki Ti element konsantrasyonunun ($C_{Ti}(x)$) ve Ni element konsantrasyonunun ($C_{Ni}(1-x)$) bir fonksiyonu olarak verilen grafiği. 359

Şekil 4.67. *P*=1110 MPa sıkıştırma basıncı ve *T*=25, 125, 250, 375, 500, 625, 750, 875 ve 1000°C tavlama sıcaklıklarında ayrı ayrı üretilen Ti_xNi_{1-x} *ŞHNA*'larının ağırlıklı ortalama (4*s*,4*p*) valens elektron konsantrasyonlarının ($C_{A(4s,4p)}$) alaşımda ki Ti element konsantrasyonunun ($C_{Ti}(x)$) ve Ni element konsantrasyonunun ($C_{Ni}(1-x)$) bir fonksiyonu olarak verilen grafiği 360

Şekil 4.68. *P*=1110 MPa sıkıştırma basıncı ve *T*=25, 125, 250, 375, 500, 625, 750, 875 ve 1000°C tavlama sıcaklıklarında ayrı ayrı üretilen Ti_xNi_{1-x} *ŞHNA*'larının süperpozisyon (4*s*,4*p*) valens elektron konsantrasyonlarının ($C_{S(4s,4p)}$) alaşımda ki Ti element konsantrasyonunun ($C_{Ti}(x)$) ve Ni element konsantrasyonunun ($C_{Ni}(1-x)$) bir fonksiyonu olarak verilen grafiği.....361

Şekil 4.69. *P*=1110 MPa sıkıştırma basıncı ve *T*=25, 125, 250, 375, 500, 625, 750, 875 ve 1000°C tavlama sıcaklıklarında ayrı ayrı üretilen Ti_xNi_{1-x} *ŞHNA*'larının ağırlıklı ortalama 3*d* valens elektron konsantrasyonlarının (C_{A3d}) tavlama sıcaklığının (T(°C)) bir fonksiyonu olarak verilen grafiği. 362

Şekil 4.70. *P*=1110 MPa sıkıştırma basıncı ve *T*=25, 125, 250, 375, 500, 625, 750, 875 ve 1000°C tavlama sıcaklıklarında ayrı ayrı üretilen Ti_xNi_{1-x} *ŞHNA*'larının süperpozisyon 3*d* valens elektron konsantrasyonlarının (C_{S3d}) tavlama sıcaklığının ($T(°C)$) bir fonksiyonu olarak verilen grafiği. 363

Şekil 4.71. *P*=1110 MPa sıkıştırma basıncı ve *T*=25, 125, 250, 375, 500, 625, 750, 875 ve 1000°C tavlama sıcaklıklarında ayrı ayrı üretilen Ti_xNi_{1-x} *ŞHNA*'larının ağırlıklı ortalama (4*s*,4*p*) valens elektron konsantrasyonlarının ($C_{A(4s,4p)}$) tavlama sıcaklığının ($T(°C)$) bir fonksiyonu olarak verilen grafiği. 364

Şekil 4.72. *P*=1110 MPa sıkıştırma basıncı ve *T*=25, 125, 250, 375, 500, 625, 750, 875 ve 1000°C tavlama sıcaklıklarında ayrı ayrı üretilen Ti_xNi_{1-x} *ŞHNA*'larının süperpozisyon (4*s*,4*p*) valens elektron konsantrasyonlarının ($C_{S(4s,4p)}$) tavlama sıcaklığının ($T(°C)$) bir fonksiyonu olarak verilen grafiği 365

Şekil 4.73. *P*=1110 MPa sıkıştırma basıncı ve *T*=1000°C tavlama sıcaklığında ayrı ayrı üretilen Ti_xNi_{1-x} *ŞHNA*'larında ki Ti için *B*=0, 4000, 8000 Gauss'luk dış manyetik alan altında deneysel olarak elde edilen 3*d* valens elektron sayılarının (n_{3d}) *MCDF* hesaplamalarının teorik sonuçları ile karşılaştırmalı olarak alaşımda ki Ti element konsantrasyonunun ($C_{Ti}(x)$) bir fonksiyonu olarak verilen grafiği. 371

Şekil 4.74. *P*=1110 MPa sıkıştırma basıncı ve *T*=1000°C tavlama sıcaklığında ayrı ayrı üretilen Ti_xNi_{1-x} *ŞHNA*'larında ki Ni için *B*=0, 4000, 8000 Gauss'luk dış manyetik alan altında deneysel olarak elde edilen 3*d* valens elektron

sayılarının (n_{3d}) *MCDF* hesaplamalarının teorik sonuçları ile karşılaştırmalı olarak alaşımda ki Ni element konsantrasyonunun ($C_{Ni}(1-x)$) bir fonksiyonu olarak verilen grafiği. 372

Şekil 4.75. *P*=1110 MPa sıkıştırma basıncı ve *T*=1000°C tavlama sıcaklığında ayrı ayrı üretilen Ti_xNi_{1-x} *ŞHNA*'larında ki Ti için *B*=0, 4000, 8000 Gauss'luk dış manyetik alan altında deneysel olarak elde edilen (4*s*,4*p*) valens elektron sayılarının ($n_{(4s,4p)}$) *MCDF* hesaplamalarının teorik sonuçları ile karşılaştırmalı olarak alaşımda ki Ti element konsantrasyonunun ($C_{Ti}(x)$) bir fonksiyonu olarak verilen grafiği. 373

Şekil 4.76. *P*=1110 MPa sıkıştırma basıncı ve *T*=1000°C tavlama sıcaklığında ayrı ayrı üretilen Ti_xNi_{1-x} *ŞHNA*'larında ki Ni için *B*=0, 4000, 8000 Gauss'luk dış manyetik alan altında deneysel olarak elde edilen (4*s*,4*p*) valens elektron sayılarının ($n_{(4s,4p)}$) *MCDF* hesaplamalarının teorik sonuçları ile karşılaştırmalı olarak alaşımda ki Ni element konsantrasyonunun ($C_{Ni}(1-x)$) bir fonksiyonu olarak verilen grafiği. 374

Şekil 4.77. *P*=1110 MPa sıkıştırma basıncı ve *T*=1000°C tavlama sıcaklığında ayrı ayrı üretilen Ti_xNi_{1-x} *ŞHNA*'larında ki Ti için *B*=0, 4000, 8000 Gauss'luk dış manyetik alan altında deneysel olarak elde edilen 3*d* valens elektron sayılarındaki değişimlerin (Δn_{3d}) alaşımda ki Ti element konsantrasyonunun ($C_{Ti}(x)$) bir fonksiyonu olarak verilen grafiği. 375

Şekil 4.78. *P*=1110 MPa sıkıştırma basıncı ve *T*=1000°C tavlama sıcaklığında ayrı ayrı üretilen Ti_xNi_{1-x} *ŞHNA*'larında ki Ni için *B*=0, 4000, 8000 Gauss'luk dış manyetik alan altında deneysel olarak elde edilen 3*d* valens elektron sayılarındaki değişimlerin (Δn_{3d}) alaşımda ki Ni element konsantrasyonunun ($C_{Ni}(1-x)$) bir fonksiyonu olarak verilen grafiği. 376

Şekil 4.79. *P*=1110 MPa sıkıştırma basıncı ve *T*=1000°C tavlama sıcaklığında ayrı ayrı üretilen Ti_xNi_{1-x} *ŞHNA*'larında ki Ti için *B*=0, 4000, 8000 Gauss'luk dış manyetik alan altında deneysel olarak elde edilen 3*d* valens elektron sayılarının (n_{3d}) *MCDF* hesaplamalarının teorik sonuçları ile karşılaştırmalı olarak uygulanan dış manyetik alanın (*B(Gauss)*) bir fonksiyonu olarak verilen grafiği. 378

Şekil 4.80. *P*=1110 MPa sıkıştırma basıncı ve *T*=1000°C tavlama sıcaklığında ayrı ayrı üretilen Ti_xNi_{1-x} *ŞHNA*'larında ki Ni için *B*=0, 4000, 8000 Gauss'luk dış manyetik alan altında deneysel olarak elde edilen 3*d* valens elektron sayılarının (n_{3d}) *MCDF* hesaplamalarının teorik sonuçları ile karşılaştırmalı olarak uygulanan dış manyetik alanın (*B(Gauss)*) bir fonksiyonu olarak verilen grafiği. 379

Şekil 4.81. *P*=1110 MPa sıkıştırma basıncı ve *T*=1000°C tavlama sıcaklığında ayrı ayrı üretilen Ti_xNi_{1-x} *ŞHNA*'larında ki Ti için *B*=0, 4000, 8000 Gauss'luk dış manyetik alan altında deneysel olarak elde edilen (4*s*,4*p*) valens elektron sayılarının ($n_{(4s,4p)}$) *MCDF* hesaplamalarının teorik sonuçları ile karşılaştırmalı olarak uygulanan dış manyetik alanın (*B(Gauss)*) bir fonksiyonu olarak verilen grafiği. 380

Şekil 4.82. *P*=1110 MPa sıkıştırma basıncı ve *T*=1000°C tavlama sıcaklığında ayrı ayrı üretilen Ti_xNi_{1-x} *ŞHNA*'larında ki Ni için *B*=0, 4000, 8000 Gauss'luk dış manyetik alan altında deneysel olarak elde edilen elde edilen (4*s*,4*p*) valens elektron sayılarının ($n_{(4s,4p)}$) *MCDF* hesaplamalarının teorik sonuçları ile karşılaştırmalı olarak uygulanan dış manyetik alanın (*B(Gauss)*) bir fonksiyonu olarak verilen grafiği 381

Şekil 4.83. *P*=1110 MPa sıkıştırma basıncı ve *T*=1000°C tavlama sıcaklığında ayrı ayrı üretilen Ti_xNi_{1-x} *ŞHNA*'larında ki Ti için *B*=0, 4000, 8000 Gauss'luk dış manyetik alan altında deneysel olarak elde edilen 3*d* valens elektron sayılarındaki değişimlerin (Δn_{3d}) uygulanan dış manyetik alanın (*B(Gauss)*) bir fonksiyonu olarak verilen grafiği. 382

Şekil 4.84. *P*=1110 MPa sıkıştırma basıncı ve *T*=1000°C tavlama sıcaklığında ayrı ayrı üretilen Ti_xNi_{1-x} *ŞHNA*'larında ki Ni için *B*=0, 4000, 8000 Gauss'luk dış manyetik alan altında deneysel olarak elde edilen 3*d* valens elektron sayılarındaki değişimlerin (Δn_{3d}) uygulanan dış manyetik alanın (*B(Gauss)*) bir fonksiyonu olarak verilen grafiği 383

Şekil 4.85. *P*=1110 MPa sıkıştırma basıncında ve *T*=1000°C tavlama sıcaklığında ayrı ayrı üretilen Ti_xNi_{1-x} *ŞHNA*'larının teorik ve *B*=0, 4000, 8000 Gauss'luk dış manyetik alan altında deneysel olarak elde edilen ağırlıklı ortalama 3*d* valens elektron popülasyonlarının (A_{3d}) alaşımda ki Ti element

konsantrasyonunun ($C_{Ti}(x)$) ve Ni element konsantrasyonunun ($C_{Ni}(1-x)$) bir fonksiyonu olarak verilen grafiği.....386
Şekil 4.86. P=1110 MPa sıkıştırma basıncında ve T=1000°C tavlama sıcaklığında ayrı ayrı üretilen Ti_xNi_{1-x} *ŞHNA*'larının B=0, 4000, 8000 Gauss'luk dış manyetik alan altında deneysel olarak elde edilen süperpozisyon 3*d* valens elektron popülasyonlarının (S_{3d}) alaşımda ki Ti element konsantrasyonunun ($C_{Ti}(x)$) ve Ni element konsantrasyonunun ($C_{Ni}(1-x)$) bir fonksiyonu olarak verilen grafiği.....387
Şekil 4.87. P=1110 MPa sıkıştırma basıncında ve T=1000°C tavlama sıcaklığında ayrı ayrı üretilen Ti_xNi_{1-x} *ŞHNA*'larının teorik ve B=0, 4000, 8000 Gauss'luk dış manyetik alan altında deneysel olarak elde edilen ağırlıklı ortalama (4*s*,4*p*) valens elektron popülasyonlarının ($A_{(4s,4p)}$) alaşımda ki Ti element konsantrasyonunun ($C_{Ti}(x)$) ve Ni element konsantrasyonunun ($C_{Ni}(1-x)$) bir fonksiyonu olarak verilen grafiği. 388
Şekil 4.88. P=1110 MPa sıkıştırma basıncında ve T=1000°C tavlama sıcaklığında ayrı ayrı üretilen Ti_xNi_{1-x} *ŞHNA*'larının B=0, 4000, 8000 Gauss'luk dış manyetik alan altında deneysel olarak elde edilen süperpozisyon (4*s*,4*p*) valens elektron popülasyonlarının ($S_{(4s,4p)}$) alaşımda ki Ti element konsantrasyonunun ($C_{Ti}(x)$) ve Ni element konsantrasyonunun ($C_{Ni}(1-x)$) bir fonksiyonu olarak verilen grafiği 389
Şekil 4.89. P=1110 MPa sıkıştırma basıncında ve T=1000°C tavlama sıcaklığında ayrı ayrı üretilen Ti_xNi_{1-x} *ŞHNA*'larının teorik ve B=0, 4000, 8000 Gauss'luk dış manyetik alan altında deneysel olarak elde edilen ağırlıklı ortalama 3*d* valens elektron popülasyonlarının (A_{3d}) uygulanan dış manyetik alanın ($B(Gauss)$) bir fonksiyonu olarak verilen grafiği 390
Şekil 4.90. P=1110 MPa sıkıştırma basıncında ve T=1000°C tavlama sıcaklığında ayrı ayrı üretilen Ti_xNi_{1-x} *ŞHNA*'larının B=0, 4000, 8000 Gauss'luk dış manyetik alan altında deneysel olarak elde edilen süperpozisyon 3*d* valens elektron popülasyonlarının (S_{3d}) uygulanan dış manyetik alanın ($B(Gauss)$) bir fonksiyonu olarak verilen grafiği.....391
Şekil 4.91. P=1110 MPa sıkıştırma basıncında ve T=1000°C tavlama sıcaklığında ayrı ayrı üretilen Ti_xNi_{1-x} *ŞHNA*'larının teorik ve B=0, 4000, 8000

Gauss'luk dış manyetik alan altında deneysel olarak elde edilen ağırlıklı ortalama (4*s*,4*p*) valens elektron popülasyonlarının ($A_{(4s,4p)}$) uygulanan dış manyetik alanın (*B(Gauss)*) bir fonksiyonu olarak verilen grafiği.....392

Şekil 4.92. *P*=1110 MPa sıkıştırma basıncında ve *T*=1000°C tavlama sıcaklığında ayrı ayrı üretilen Ti_xNi_{1-x} *ŞHNA*'larının *B*=0, 4000, 8000 Gauss'luk dış manyetik alan altında deneysel olarak elde edilen süperpozisyon (4*s*,4*p*) valens elektron popülasyonlarının ($S_{(4s,4p)}$) uygulanan dış manyetik alanın (*B(Gauss)*) bir fonksiyonu olarak verilen grafiği.....393

Şekil 4.93. *P*=1110 MPa sıkıştırma basıncı ve *T*=1000°C tavlama sıcaklığında ayrı ayrı üretilen Ti_xNi_{1-x} *ŞHNA*'larının teorik ve *B*=0, 4000, 8000 Gauss'luk dış manyetik alan altında deneysel olarak elde edilen ağırlıklı ortalama 3*d* valens elektron konsantrasyonlarının (C_{A3d}) alaşımda ki Ti element konsantrasyonunun ($C_{Ti}(x)$) ve Ni element konsantrasyonunun ($C_{Ni}(1-x)$) bir fonksiyonu olarak verilen grafiği.....395

Şekil 4.94. *P*=1110 MPa sıkıştırma basıncı ve *T*=1000°C tavlama sıcaklığında ayrı ayrı üretilen Ti_xNi_{1-x} *ŞHNA*'larının *B*=0, 4000, 8000 Gauss'luk dış manyetik alan altında deneysel olarak elde edilen süperpozisyon 3*d* valens elektron konsantrasyonlarının (C_{S3d}) alaşımda ki Ti element konsantrasyonunun ($C_{Ti}(x)$) ve Ni element konsantrasyonunun ($C_{Ni}(1-x)$) bir fonksiyonu olarak verilen grafiği. 396

Şekil 4.95. *P*=1110 MPa sıkıştırma basıncı ve *T*=1000°C tavlama sıcaklığında ayrı ayrı üretilen Ti_xNi_{1-x} *ŞHNA*'larının teorik ve *B*=0, 4000, 8000 Gauss'luk dış manyetik alan altında deneysel olarak elde edilen ağırlıklı ortalama (4*s*,4*p*) valens elektron konsantrasyonlarının ($C_{A(4s,4p)}$) alaşımda ki Ti element konsantrasyonunun ($C_{Ti}(x)$) ve Ni element konsantrasyonunun ($C_{Ni}(1-x)$) bir fonksiyonu olarak verilen grafiği. 397

Şekil 4.96. *P*=1110 MPa sıkıştırma basıncı ve *T*=1000°C tavlama sıcaklığında ayrı ayrı üretilen Ti_xNi_{1-x} *ŞHNA*'larının teorik ve *B*=0, 4000, 8000 Gauss'luk dış manyetik alan altında deneysel olarak elde edilen süperpozisyon (4*s*,4*p*) valens elektron konsantrasyonlarının ($C_{S(4s,4p)}$) alaşımda ki Ti element konsantrasyonunun ($C_{Ti}(x)$) ve Ni element konsantrasyonunun ($C_{Ni}(1-x)$) bir fonksiyonu olarak verilen grafiği.....398

Şekil 4.97. *P*=1110 MPa sıkıştırma basıncı ve *T*=1000°C tavlama sıcaklığında ayrı ayrı üretilen Ti_xNi_{1-x} *ŞHNA*'larının teorik ve *B*=0, 4000, 8000 Gauss'luk dış manyetik alan altında deneysel olarak elde edilen ağırlıklı ortalama 3*d* valens elektron konsantrasyonlarının (C_{A3d}) uygulanan dış manyetik alanın (*B(Gauss)*) bir fonksiyonu olarak verilen grafiği. 399

Şekil 4.98. *P*=1110 MPa sıkıştırma basıncı ve *T*=1000°C tavlama sıcaklığında ayrı ayrı üretilen Ti_xNi_{1-x} *ŞHNA*'larının *B*=0, 4000, 8000 Gauss'luk dış manyetik alan altında deneysel olarak elde edilen süperpozisyon 3*d* valens elektron konsantrasyonlarının (C_{S3d}) uygulanan dış manyetik alanın (*B(Gauss)*) bir fonksiyonu olarak verilen grafiği. 400

Şekil 4.99. *P*=1110 MPa sıkıştırma basıncı ve *T*=1000°C tavlama sıcaklığında ayrı ayrı üretilen Ti_xNi_{1-x} *ŞHNA*'larının teorik ve *B*=0, 4000, 8000 Gauss'luk dış manyetik alan altında deneysel olarak elde edilen ağırlıklı ortalama (4*s*,4*p*) valens elektron konsantrasyonlarının ($C_{A(4s,4p)}$) uygulanan dış manyetik alanın (*B(Gauss)*) bir fonksiyonu olarak verilen grafiği. 401

Şekil 4.100. *P*=1110 MPa sıkıştırma basıncı ve *T*=1000°C tavlama sıcaklığında ayrı ayrı üretilen Ti_xNi_{1-x} *ŞHNA*'larının teorik ve *B*=0, 4000, 8000 Gauss'luk dış manyetik alan altında deneysel olarak elde edilen süperpozisyon (4*s*,4*p*) valens elektron konsantrasyonlarının ($C_{S(4s,4p)}$) uygulanan dış manyetik alanın (*B(Gauss)*) bir fonksiyonu olarak verilen grafiği 402

Şekil 4.101. Ege Nanotek Kimya Sanayi Limited Şirketinden temin edilen %99,99 saflıkta olan 10 nm patikül boyutuna sahip **(a)** Ti nano metal tozu ve **(b)** Ni nano metal tozunun *SEM* görüntüleri. 403

Şekil 4.102. 10 nm partikül boyutuna sahip Ti nano metallerinin **(a)** *P*=370 MPa basınç değerinde sıkıştırılması ve *T*=1000°C'de tavlanması sonucu, **(b)** *P*=740 MPa basınç değerinde sıkıştırılması ve *T*=1000°C'de tavlanması sonucu, **(c)** *P*=1110 MPa basınç değerinde sıkıştırılması ve *T*=1000°C'de tavlanması sonucu oluşturulan 13 mm çapındaki katı bulk haldeki Ti nano yapılarının *SEM* görüntüleri..... 405

Şekil 4.103. 10 nm partikül boyutuna sahip Ni nano metallerinin **(a)** *P*=370 MPa basınç değerinde sıkıştırılması ve *T*=1000°C'de tavlanması sonucu, **(b)** *P*=740 MPa basınç değerinde sıkıştırılması ve *T*=1000°C'de tavlanması

sonucu, **(c)** *P*=1110 MPa basınç değerinde sıkıştırılması ve *T*=1000°C'de tavlanması sonucu oluşturulan 13 mm çapındaki katı bulk haldeki Ni nano yapılarının *SEM* görüntüleri. 407

Şekil 4.104. 10 nm partikül boyutuna sahip Ti ve Ni nano metalleri kullanılarak sinterleme tekniği ile **(a)** *P*=370 MPa basınç değerinde sıkıştırılması ve *T*=1000°C'de tavlanması sonucu, **(b)** *P*=740 MPa basınç değerinde sıkıştırılması ve *T*=1000°C'de tavlanması sonucu, **(c)** *P*=1110 MPa basınç değerinde sıkıştırılması ve *T*=1000°C'de tavlanması sonucu üretilen $Ti_{0,30}Ni_{0,70}$ *ŞHNA*'nın 13 mm çapındaki katı bulk hallerinin *SEM* görüntüleri. 409

Şekil 4.105. 10 nm partikül boyutuna sahip Ti ve Ni nano metalleri kullanılarak sinterleme tekniği ile **(a)** *P*=370 MPa basınç değerinde sıkıştırılması ve *T*=1000°C'de tavlanması sonucu, **(b)** *P*=740 MPa basınç değerinde sıkıştırılması ve *T*=1000°C'de tavlanması sonucu, **(c)** *P*=1110 MPa basınç değerinde sıkıştırılması ve *T*=1000°C'de tavlanması sonucu üretilen $Ti_{0,40}Ni_{0,60}$ *ŞHNA*'nın 13 mm çapındaki katı bulk hallerinin *SEM* görüntüleri. 410

Şekil 4.106. 10 nm partikül boyutuna sahip Ti ve Ni nano metalleri kullanılarak sinterleme tekniği ile **(a)** *P*=370 MPa basınç değerinde sıkıştırılması ve *T*=1000°C'de tavlanması sonucu, **(b)** *P*=740 MPa basınç değerinde sıkıştırılması ve *T*=1000°C'de tavlanması sonucu, **(c)** *P*=1110 MPa basınç değerinde sıkıştırılması ve *T*=1000°C'de tavlanması sonucu üretilen $Ti_{0,50}Ni_{0,50}$ *ŞHNA*'nın 13 mm çapındaki katı bulk hallerinin *SEM* görüntüleri. 412

Şekil 4.107. 10 nm partikül boyutuna sahip Ti ve Ni nano metalleri kullanılarak sinterleme tekniği ile **(a)** *P*=370 MPa basınç değerinde sıkıştırılması ve *T*=1000°C'de tavlanması sonucu, **(b)** *P*=740 MPa basınç değerinde sıkıştırılması ve *T*=1000°C'de tavlanması sonucu, **(c)** *P*=1110 MPa basınç değerinde sıkıştırılması ve *T*=1000°C'de tavlanması sonucu üretilen $Ti_{0,60}Ni_{0,40}$ *ŞHNA*'nın 13 mm çapındaki katı bulk hallerinin *SEM* görüntüleri. 413

Şekil 4.108. 10 nm partikül boyutuna sahip Ti ve Ni nano metalleri kullanılarak sinterleme tekniği ile **(a)** *P*=370 MPa basınç değerinde sıkıştırılması ve *T*=1000°C'de tavlanması sonucu, **(b)** *P*=740 MPa basınç değerinde sıkıştırılması ve *T*=1000°C'de tavlanması sonucu, **(c)** *P*=1110 MPa basınç değerinde sıkıştırılması ve *T*=1000°C'de tavlanması sonucu üretilen $Ti_{0,70}Ni_{0,30}$ *ŞHNA*'nın 13 mm çapındaki katı bulk hallerinin *SEM* görüntüleri. 414

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 2.1. Tozların önemli özellikleri ve etki ettiği bazı faktörler. 56
Çizelge 2.2. Teknolojide kullanılan şekil hafızalı alaşımlar, bu alaşımların elemental kompozisyonları, dönüşüm sıcaklık aralığı ve dönüşüm histerizis sıcaklığı. 82
Çizelge 2.3. *TiNi* şekil hafızalı alaşımların bazı karakteristik fiziksel ve kimyasal özellikleri 87
Çizelge 2.4. Nano ölçekte başlıca olaylar ve uygulamaları 91
Çizelge 2.5. Hibrit orbitallerin özellikleri 124
Çizelge 2.6. Hibrit orbitallerin karakter yüzdeleri. 124
Çizelge 2.7. Kuantum sayıları ve özellikleri 140
Çizelge 2.8. Üç istatiksel dağılım fonksiyonu ve özellikleri. 148
Çizelge 2.9. *X*-ışını diyagram çizgilerinin Siegbahn ve *IUPAC* gösterimleri 163
Çizelge 3.1. Ti_xNi_{1-x} şekil hafızalı nanoalaşımların temel yapısında etkili olan Ti ve Ni 3*d* geçiş nano metallerinin bazı önemli temel karakteristik özellikleri ve teknik özellikleri. 206
Çizelge 3.2. Tavlama sıcaklığının etkisini belirlemek için kullanılan Ti ve Ni saf nano metalleri ile *TiNi ŞHNA*'ların dokuz farklı sıcaklık değeri için kütle ve çapları. 214
Çizelge 3.3. Basınç etkisini belirlemek için kullanılan Ti ve Ni saf nano metalleri ile *TiNi ŞHNA*'ların üç farklı basınç değeri için kütle ve çapları. 216
Çizelge 3.4. Dış manyetik alanın etkisini belirlemek için kullanılan Ti ve Ni saf nano metalleri ile *TiNi ŞHNA*'ların üç farklı manyetik alan değeri için kütle ve çapları. 216
Çizelge 4.1. 10 nm partikül boyutuna sahip Ti ve Ni saf nano metallerinin belirli konsantrasyonlardaki karışımları ayrı ayrı 370 MPa, 740 MPa ve 1110 MPa basınç değerlerinde preslenerek 1000°C tavlama sıcaklığında sinterlenmesi ile elde edilen Ti_xNi_{1-x} *ŞHNA*'larda ki Ti ve Ni'nin ve pür Ti ve Ni nano metallerinin $I_{K\beta}/I_{K\alpha}$ *X*-ışını şiddet oranları ve pür metaller

için elde edilen *X*-ışını şiddet oranlarına göre ($I_{K\beta}/I_{K\alpha}$) normalize edilmiş $N_{(IK\beta/IK\alpha)}$ *X*-ışını şiddet oranı değerleri.....243

Çizelge 4.2. 10 nm partikül boyutuna sahip Ti ve Ni nano metallerinin belirli konsantrasyonlardaki karışımları ayrı ayrı 370 MPa, 740 MPa ve 1110 MPa basınç değerlerinde preslenerek 1000°C tavlama sıcaklığında sinterlenmesi ile elde edilen Ti_xNi_{1-x} *ŞHNA*'larda ki Ti ve Ni'nin ve pür Ti ve Ni nano metallerinin 370 MPa basınç değeri için elde edilen *X*-ışını şiddet oranlarına ($I_{K\beta}/I_{K\alpha}$) göre normalize edilmiş $N_{(IK\beta/IK\alpha)}$ *X*-ışını şiddet oranı değerleri. 244

Çizelge 4.3. 10 nm partikül boyutuna sahip Ti ve Ni nano metallerinin belirli konsantrasyonlardaki karışımları 1110 MPa basınç değerinde preslenerek sinterleme yapılmadan oda sıcaklığında (25°C) ve sırasıyla 125°C, 250°C, 375°C, 500°C, 625°C, 875°C, 1000°C tavlama sıcaklıklarında sinterlenmesi ile elde edilen Ti_xNi_{1-x} *ŞHNA*'larda ki Ti ve Ni'nin ve pür Ti ve Ni nano metallerinin $I_{K\beta}/I_{K\alpha}$ *X*-ışını şiddet oranları ve pür metaller için elde edilen *X*-ışını şiddet oranlarına göre ($I_{K\beta}/I_{K\alpha}$) normalize edilmiş $N_{(IK\beta/IK\alpha)}$ *X*-ışını şiddet oranı değerleri.....253

Çizelge 4.4. 10 nm partikül boyutuna sahip Ti ve Ni nano metallerinin belirli konsantrasyonlardaki karışımları 1110 MPa basınç değerinde preslenerek sinterleme yapılmadan oda sıcaklığında (25°C) ve sırasıyla 125°C, 250°C, 375°C, 500°C, 625°C, 875°C, 1000°C tavlama sıcaklıklarında sinterlenmesi ile elde edilen Ti_xNi_{1-x} *ŞHNA*'larda ki Ti ve Ni'nin oda sıcaklığında (25°C) sinterleme yapılmadan elde edilen *X*-ışını şiddet oranlarına ($I_{K\beta}/I_{K\alpha}$) göre normalize edilmiş $N_{(IK\beta/IK\alpha)}$ *X*-ışını şiddet oranı değerleri. 256

Çizelge 4.5. 10 nm partikül boyutuna sahip Ti ve Ni saf nano metallerinin belirli konsantrasyonlardaki karışımları 1110 MPa basınç değerinde preslenerek 1000°C sıcaklıkta sinterlenmesi ile elde edilen Ti_xNi_{1-x} *ŞHNA*'larda ki Ti ve Ni'nin ve pür Ti ve Ni nano metallerinin ayrı ayrı 0 *G* (manyetik alan uygulanmadan), 4000 *G* ve 8000 *G*'luk dış manyetik alan altındaki ölçümlerden hesaplanan $I_{K\beta}/I_{K\alpha}$ *X*-ışını şiddet oranları ve pür metaller için

elde edilen *X*-ışını şiddet oranlarına göre normalize edilmiş $N_{(IK\beta/IK\alpha)}$ *X*-ışını şiddet oranı değerleri.....265

Çizelge 4.6. 10 nm partikül boyutuna sahip Ti ve Ni saf nano metallerinin belirli konsantrasyonlardaki karışımları 1110 MPa basınç değerinde preslenerek 1000°C tavlama sıcaklığında sinterlenmesi ile elde edilen Ti_xNi_{1-x} *ŞHNA*'larında ki Ti ve Ni'nin ve pür Ti ve Ni nanometallerinin manyetik alan uygulanmadan (*B*=0 G) elde edilen *X*-ışını şiddet oranlarına ($I_{K\beta}/I_{K\alpha}$) göre normalize edilmiş $N_{(IK\beta/IK\alpha)}$ *X*-ışını şiddet oranı değerleri..266

Çizelge 4.7. 10 nm partikül boyutuna sahip Ti ve Ni nano metallerinin belirli konsantrasyonlardaki karışımları ayrı ayrı 370 MPa, 740 MPa ve 1110 MPa basınç değerlerinde preslenerek 1000°C sıcaklıkta sinterlenmesi ile elde edilen Ti_xNi_{1-x} *ŞHNA*'larda ki Ti ve Ni nano metalleri için *X*-ışını şiddet oranları kullanılarak elde edilen 3*d* valens elektron popülasyon değerleri (n_{3d} ; elektron/atom), 3*d* valens elektron popülasyon değerlerine göre elde edilen (4*s*, 4*p*) valens elektronlarının toplam popülasyon değerleri ($n_{(4s,4p)}$; elektron/atom) ve saf metallere göre alaşımdaki elementlerin 3*d* valens elektron popülasyonlarındaki değişim değerleri (Δn_{3d}; elektron/atom). 275

Çizelge 4.8. 10 nm partikül boyutuna sahip Ti ve Ni nano metallerinin belirli konsantrasyonlardaki karışımları ayrı ayrı 370 MPa, 740 MPa ve 1110 MPa basınç değerlerinde preslenerek 1000°C sıcaklıkta sinterlenmesi ile elde edilen Ti_xNi_{1-x} *ŞHNA*'larda ki Ti ve Ni'nin ve pür Ti ve Ni nano metallerinin 370 MPa basınç değeri için elde edilen değerlere göre normalize edilmiş 3*d* ve (4*s*,4*p*) valens elektron popülasyon değerleri ($N(n_{3d})$ ve $N(n_{(4s,4p)})$; elektron/atom).....276

Çizelge 4.9. 10 nm partikül boyutuna sahip Ti ve Ni nano metallerinin belirli konsantrasyonlardaki karışımları ayrı ayrı 370 MPa, 740 MPa ve 1110 MPa basınç değerlerinde preslenerek 1000°C sıcaklıkta sinterlenmesi ile elde edilen Ti_xNi_{1-x} *ŞHNA*'larda ki Ti ve Ni nano metallerinin pür nano metaller için elde edilen değerlere göre normalize edilmiş 3*d* ve (4*s*,4*p*) valens elektron popülasyon değerleri ($N(n_{3d})$ ve $N(n_{(4s,4p)})$; elektron/atom).....277

Çizelge 4.10. 10 nm partikül boyutuna sahip Ti ve Ni nano metallerinin belirli konsantrasyonlardaki karışımları ayrı ayrı 370 MPa, 740 MPa ve 1110 MPa basınç değerlerinde preslenerek 1000°C sıcaklıkta sinterlenmesi ile elde edilen Ti_xNi_{1-x} *ŞHNA*'larının teorik ve deneysel olarak hesaplanan ağırlıklı ortalama valens elektron popülasyon değerleri (A_{3d} ve $A_{(4s,4p)}$; elektron/atom) ve alaşımdaki elementlerin süperpozisyonundan elde edilen deneysel süperpozisyon valens elektron popülasyon değerleri (S_{3d} ve $S_{(4s,4p)}$; elektron/atom). 296

Çizelge 4.11. 10 nm partikül boyutuna sahip Ti ve Ni nano metallerinin belirli konsantrasyonlardaki karışımları ayrı ayrı 370 MPa, 740 MPa ve 1110 MPa basınç değerlerinde preslenerek 1000°C sıcaklıkta sinterlenmesi ile elde edilen Ti_xNi_{1-x} *ŞHNA*'larının 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 $C_{S(4s,4p)}$). 307

Çizelge 4.12. 10 nm partikül boyutuna sahip Ti ve Ni nano metallerinin belirli konsantrasyonlardaki karışımları 1110 MPa basınç değerinde preslenerek sinterleme yapılmadan oda sıcaklığında (25°C) ve sırasıyla 125°C, 250°C, 375°C, 500°C, 625°C, 875°C, 1000°C tavlama sıcaklıklarında sinterlenmesi ile elde edilen Ti_xNi_{1-x} *ŞHNA*'larda ki Ti ve Ni nano metalleri için *X*-ışını şiddet oranları kullanılarak elde edilen 3*d* valens elektron popülasyon değerleri (n_{3d} ;elektron/atom), 3*d* valens elektron popülasyon değerlerine göre elde edilen (4*s*, 4*p*) valens elektronlarının toplam popülasyon değerleri ($n_{(4s,4p)}$; elektron/atom) ve saf metallere göre alaşımdaki elementlerin 3*d* valens elektron popülasyonlarındaki değişim değerleri (Δn_{3d}; elektron/atom)..... 319

Çizelge 4.13. 10 nm partikül boyutuna sahip Ti ve Ni nano metallerinin belirli konsantrasyonlardaki karışımları 1110 MPa basınç değerinde preslenerek sinterleme yapılmadan oda sıcaklığında (25°C) ve sırasıyla 125°C, 250°C, 375°C, 500°C, 625°C, 875°C, 1000°C tavlama sıcaklıklarında sinterlenmesi ile elde edilen Ti_xNi_{1-x} *ŞHNA*'larda ki Ti ve

Ni nano metallerinin saf nano metaller için elde edilen değerlere göre normalize edilmiş 3*d* ve (4*s*,4*p*) valens elektron popülasyon değerleri ($N(n_{3d})$ ve $N(n_{(4s,4p)})$; elektron/atom).....322

Çizelge 4.14. 10 nm partikül boyutuna sahip Ti ve Ni nano metallerinin belirli konsantrasyonlardaki karışımları 1110 MPa basınç değerinde preslenerek sinterleme yapılmadan oda sıcaklığında (25°C) ve sırasıyla 125°C, 250°C, 375°C, 500°C, 625°C, 875°C, 1000°C tavlama sıcaklıklarında sinterlenmesi ile elde edilen Ti_xNi_{1-x} *ŞHNA*'larda ki Ti ve Ni nano metallerinin 25°C sıcaklık (sinterleme yapılmamış) değeri için elde edilen değerlere göre normalize edilmiş 3*d* ve (4*s*,4*p*) valens elektron popülasyon değerleri ($N(n_{3d})$ ve $N(n_{(4s,4p)})$; elektron/atom).....325

Çizelge 4.15. 10 nm partikül boyutuna sahip Ti ve Ni nano metallerinin belirli konsantrasyonlardaki karışımları 1110 MPa basınç değerinde preslenerek sinterleme yapılmadan oda sıcaklığında (25°C) ve sırasıyla 125°C, 250°C, 375°C, 500°C, 625°C, 875°C, 1000°C tavlama sıcaklıklarında sinterlenmesi ile elde edilen Ti_xNi_{1-x} *ŞHNA*'larının teorik ve deneysel olarak hesaplanan ağırlıklı ortalama valens elektron popülasyon değerleri (A_{3d} ve $A_{(4s,4p)}$; elektron/atom) ve alaşımdaki elementlerin süperpozisyonundan elde edilen deneysel süperpozisyon valens elektron popülasyon değerleri (S_{3d} ve $S_{(4s,4p)}$; elektron/atom). ...344

Çizelge 4.16. 10 nm partikül boyutuna sahip Ti ve Ni nano metallerinin belirli konsantrasyonlardaki karışımları 1110 MPa basınç değerinde preslenerek sinterleme yapılmadan oda sıcaklığında (25°C) ve sırasıyla 125°C, 250°C, 375°C, 500°C, 625°C, 875°C, 1000°C tavlama sıcaklıklarında sinterlenmesi ile elde edilen Ti_xNi_{1-x} *ŞHNA*'larının 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 $C_{S(4s,4p)}$). 355

Çizelge 4.17. 10 nm partikül boyutuna sahip Ti ve Ni nano metallerinin belirli konsantrasyonlardaki karışımları 1110 MPa basınç değerinde preslenerek

1000°C sıcaklıkta sinterlenmesi ile elde edilen Ti_xNi_{1-x} *ŞHNA*'larda ki Ti ve Ni nano metalleri için *X*-ışını şiddet oranları kullanılarak ayrı ayrı *B*=0 G, *B*=4000 G ve *B*=8000 G manyetik alan altında elde edilen 3*d* valens elektron popülasyon değerleri (n_{3d} ; elektron/atom), 3*d* valens elektron popülasyon değerlerine göre elde edilen (4*s*, 4*p*) valens elektronlarının toplam popülasyon değerleri ($n_{(4s,4p)}$; elektron/atom) ve saf metallere göre alaşımdaki elementlerin 3*d* valens elektron popülasyonlarındaki değişim değerleri (Δn_{3d}; elektron/atom). 368

Çizelge 4.18. 10 nm partikül boyutuna sahip Ti ve Ni nano metallerinin belirli konsantrasyonlardaki karışımları 1110 MPa basınç değerinde preslenerek 1000°C sıcaklıkta sinterlenmesi ile elde edilen Ti_xNi_{1-x} *ŞHNA*'larda ki Ti ve Ni nano metallerinin manyetik alan olmadan (*B*=0 G) elde edilen değerlere göre normalize edilmiş 3*d* ve (4*s*,4*p*) valens elektron popülasyon değerleri ($N(n_{3d})$ ve $N(n_{(4s,4p)})$; elektron/atom). 369

Çizelge 4.19. 10 nm partikül boyutuna sahip Ti ve Ni nano metallerinin belirli konsantrasyonlardaki karışımları 1110 MPa basınç değerinde preslenerek 1000°C sıcaklıkta sinterlenmesi ile elde edilen Ti_xNi_{1-x} *ŞHNA*'larda ki Ti ve Ni nano metallerinin ayrı ayrı *B*=0 G, *B*=4000 G ve *B*=8000 G manyetik alan değerlerinde saf nano metaller için elde edilen değerlere göre normalize edilmiş 3*d* ve (4*s*,4*p*) valens elektron popülasyon değerleri ($N(n_{3d})$ ve $N(n_{(4s,4p)})$; elektron/atom). 370

Çizelge 4.20. 10 nm partikül boyutuna sahip Ti ve Ni nano metallerinin belirli konsantrasyonlardaki karışımları 1110 MPa basınç değerlerinde preslenerek 1000°C sıcaklıkta sinterlenmesi ile elde edilen Ti_xNi_{1-x} *ŞHNA*'larının 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 süperpozisyonundan elde edilen deneysel süperpozisyon valens elektron popülasyon değerleri (S_{3d} ve $S_{(4s,4p)}$; elektron/atom) 385

Çizelge 4.21. 10 nm partikül boyutuna sahip Ti ve Ni nano metallerinin belirli konsantrasyonlardaki karışımları 1110 MPa basınç değerinde preslenerek

1000°C sıcaklıkta sinterlenmesi ile elde edilen Ti_xNi_{1-x} *ŞHNA*'larının 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 $C_{S(4s,4p)}$). 394

1. GİRİŞ

Bronz çağından beri (4000 yıl önce), insanlar, yaygın bir şekilde söylenen "Birlikten kuvvet doğar" özlü sözüne dayanarak malzeme biliminde büyüleyici fiziksel özelliklerinden dolayı metalik alaşımları kullanmışlardır. Endüstriyel devrimden beri metalürjinin gelişmesiyle, teknolojinin gereksinimlerine cevap vermek için metallerin birçok kombinasyonlarından (alaşımlardan) yararlanılmıştır. Bu alana yönelim, metal alaşımlarının çeşitli fiziksel özelliklere sahip olmasından kaynaklanmaktadır. Örneğin; metal alaşımları elektronik devrelerde ısı kontrolünde, manyetik kayıt ve hafıza cihazlarında, sensörlerde, dayanıklılık ve korozyona karşı yüksek mukavemetten dolayı yapı sanayide, düşük direnç ve yüksek geçirgenlik gibi özelliklerinden dolayı elektronik sanayide vb. birçok uygulama alanlarında kullanılmaktadırlar. Bu nedenle alaşımların modern teknolojinin gelişmesindeki önemi gün geçtikçe artmaktadır.

Son yıllarda teknolojik ihtiyaçlara cevap verebilmek için ileri teknoloji malzemeleri adı altında farklı metallerin farklı konsantrasyonlarda bir araya getirilmesi ile yeni ürünler geliştirilmeye başlanmıştır. Bu ürünlerin en başında 3*d* geçiş metalleri sınıfında olan Ni esaslı metalik alaşımlar gelmektedir. Bu alaşımların en önemlileri arasında ise Ni ve Ti elementlerinin farklı kompozisyonlarda bir araya getirilmesi ile oluşturulan şekil hafızalı alaşımlar (*ŞHA*) gelmektedir. Şekil hafızalı alaşımlar, bir dış enerji (ısıl işlem, kuvvet etkisi ile mekanik deformasyon gibi) etkisi ile şeklinde ve boyutunda herhangi bir değişim meydana geldikten sonra bu dış enerji alaşım üzerinden kaldırıldığında alaşımın önceki şekil veya boyutuna tekrar geri dönebilme özelliği gösterdiği mekanik malzemelerdir. Bu alaşımlar, şekil hafıza özellikleri sebebiyle fiziksel ve mekanik özelliklerinin iyileştirilmesi ile robot ve hareketlendirici teknolojisi, uzay araçları, sönümleme elemanları, elektriksel uygulamalar, ince film aygıtlar, mikro-elektronik mekanik sistemler ve biyomedikal tıbbi uygulamalar (ortodontik diş telleri, endodontik uygulamalarda kullanılan aletler, anjio denilen ameliyatsız damar tıkanıklığı tedavisinde kullanılan stentler, ortopedik uygulama elemanları) gibi birçok endüstriyel alanda kullanılabilir hale gelmiştir.

Metalik alaşımların oluşturulmasında alaşımı oluşturan elementlerin kimyasal kompozisyonu, cinsi ve miktarının yanı sıra boyut etkisi de dikkate alındığında bu özellikler metalik kümeleşme ile oluşan alaşımı yeni bir çalışma alanına taşımaktadır. Malzemelerin özelliklerinin boyuta bağımlılığı son 30 yıldır nanoskala sistemlerinde muazzam ilgiye sebep olmuştur. Nano partiküllerin 1857'de Faraday tarafından keşif edilmiş olmasına rağmen, metalik nanopartiküller hala yoğun araştırmaların merkezindedir. Nanoskala araştırma tekniklerinin gelişmesi, elektronik, optik, manyetizma, kataliz, tıp vb. alanlarda yararlanılan metalik nano parçacıkların sıra dışı özelliklerinin araştırılmasına imkân sağlamaktadır.

Bu günlerde, malzeme bilimindeki son teknolojik ilerlemeler üretilen malzemelerin daha eşsiz özelliklere sahip olması için malzemeyi oluşturan partiküllerin boyutunu küçültmeye doğru gitmektedir. Genel bir yaklaşımla, bir malzemeyi oluşturan partiküllerin boyutları sistemin karakteristik uzunluğu olan bir değere (elektronların ortalama serbest yolu, faz geçişlerinde korelasyon uzunluğu, bohr yarıçapı vb.) getirildiğinde bu malzemenin özellikleri yapı ve boyut etkisinden dolayı değişebilmektedir (Alloyeau *et al.* 2012). Malzemeler nanometre boyutunda üretildiğinde, malzeme özelliklerinin önemli ölçüde değiştiği bilinen bir gerçektir. Nanopartiküller, molekül ve bulk katıhal formu arasında bir boyuta sahip olduklarından aynı malzemenin mikro veya milimetre boyutlarıyla kıyaslandığında eşsiz elektrik, optik, mekanik ve manyetik özellikler sergilerler. Bu özelliklerden bazıları; düşük erime noktası, yüksek katı-katı faz geçiş basıncı, düşük efektif Debye sıcaklığı, yüksek difüzyon katsayısı ve değişik termofiziksel özelliklerdir (Kim 2006). Örneğin altın yığın formunda sarı görünmesine rağmen nano boyutta rengi kırmızıdır. Bu optik özelliklerin partikül boyutuna bağlı olduğunu gösteren basit bir örnektir.

Nano-skaladaki metal alaşımları, boyuta bağlı olarak arzu edilen çeşitli bağıl kompozisyonlarda üretilmiş nanoalaşımların ilk örneğidir. Ancak, nanoalaşımların sadece bir karışım olmadığını açıkça belirtmek gerekir. Genel bir tanım yapmak gerekirse, nanoalaşımlar, alaşımı oluşturan elementlerin kimyasal yapısından yola çıkarak varsayım yapılmadan çok metalli nanopartiküllerin çeşitli bağlarla bir araya

gelmesi ile yeni fiziksel ve kimyasal özellik gösteren malzemelerdir. Bunun için nanoalaşımların, iyi kontrollü sentez metotlarını ve teknoloji ile ilgili özelliklerini anlamak ve teknolojinin ihtiyaç duyduğu yeni alaşımları üretmek için nanoalaşımların atomik ve elektronik yapılarının hem deneysel hem de teorik çalışmalarının yapılması gerektiğinden dolayı nanoalaşımların kompleksliği multidisipliner bir yaklaşım gerektirir (Alloyeau *et al.* 2012).

Yukarıda bahsettiğimiz sebeplerden dolayı 3*d* geçiş nano metallerinin oluşturduğu geçiş metal nanoalaşımlarının en önemlileri arasında olan ve nano boyuttaki saf Ti ve Ni metallerinden çok değişik özellikler gösteren Ni esaslı Ti_xNi_{1-x} formdaki şekil hafızalı nanoalaşımlar, potansiyel olarak kazançlı teknolojik uygulamalar ve etkileyici temel problemlerle yakından ilgilidir. Bu yüzden teknolojik ve endüstriyel uygulamalarda popülaritesi giderek artan Ni esaslı Ti_xNi_{1-x} şekil hafızalı nanoalaşımların üretimi ve çeşitli özelliklerinin incelenmesi son derece önemlidir. Ayrıca, teknolojinin amaçlarına hizmet etmek için nanoalaşımların elektronik, atomik ve geometrik yapıları ve bu yapılar üzerine çeşitli fiziksel ve kimyasal parametrelerin (ısıl işlem, basınç, dış manyetik ve elektrik alan, metal konsantrasyonu vb.) etkisinin araştırılması da önemli ve gereklidir.

Önceki paragraflarda verilen bilgiler ışığında, malzemelerin teknolojide iyileştirilmesi ve kullanılması açısından özelliklerinin bilinmesi son derece önemlidir. Bunun için, istenilen uygulamalarda spesifik ihtiyaçlara cevap verecek şekilde tasarlanmış ve benzersiz özelliklere sahip yeni malzemeler üretme olasılığı da teknolojik açıdan büyük bir önem arz etmektedir. Malzemelerin tüm spesifik fiziksel ve kimyasal özellikleri o malzemenin atomik yapısıyla (kafes yapısı, kafes parametreleri, atomların yarıçapı, bağ yapıları, bağ kuvvetleri ve elektron ilgisi gibi) doğrudan ilişkili olduğundan dolayı teknolojik amaca uygun yeni malzeme üretimi ancak malzemelerin atomik yapılarının çeşitli şekillerde araştırılması ile sağlanabilir. Belirtilen atomik yapı parametreleri malzemeyi doğrudan oluşturan atomların valens elektron yapısına (*VEY*) bağlıdır. Özellikle kompozit malzemeler ve alaşımlar için, valens elektron yapısı, ayrı atomlar arasındaki delokalizasyon ve/veya yük transfer fenomenleriyle doğrudan ilişkilidir. Bu

fenomenler, alaşımların özelliklerinin neden birbirinden farklı olduğu sorusuna cevap vermek, üretilmiş bir malzemenin sahip olduğu özellikleri belirlemek, aynı elemental bileşimden yapılmış farklı metalik konsantrasyona sahip alaşım serisi içerisinden istenilen özelliğe en yakın alaşımı tespit etmek ve farklı alaşım grupları içerisinden elektronik geçişlere bağlı olarak amaca uygun en iyi alaşımı seçmek için hassas bir araçtır.

Malzemelerin valens elektron yapısını ve malzeme içindeki atomlar arasındaki delokalizasyon ve/veya yük transfer fenomenlerini belirlemek için *MCDF* hesaplamaları (*Multi-Configurations Dirac-Fock*), Compton profil analizleri, *DV-Xα* (*Discrete Variational Xα*), *LMTO* (*Linear muffin-tin orbital*) metotları gibi deneysel ve teorik yöntemler mevcuttur. Ancak, bu yöntemler oldukça zor ve zahmetli olduğundan dolayı alaşımın valens elektron yapısı *X*-ışını şiddet oranları ($I_{K\beta}/I_{K\alpha}$) vasıtasıyla belirlenebilir. Yani *X*-ışını şiddet oranları geçiş metallerinin ve bunların alaşımlarının valens elektron yapılarını araştırmak için fiziksel bir parametre olarak kullanılabilir. Kompleks malzemelerde (bileşikler veya alaşımlar), bileşik veya alaşımı oluşturan metaller için belirlenecek *X*-ışını şiddet oranları ilgilenilen sistemlerde geçiş metallerinin ve alaşımlarının valens elektron popülasyon değişimleri hakkında nicel bilgi sağlayabilir. Çünkü kompleks malzemelerde valens elektron yapısında meydana gelen bir değişikliğe bağlı olarak *X*-ışını şiddet oranı da değişecektir. *X*-ışını şiddet oranlarının 3*d* metallerinin valens elektron yapılarına kuvvetlice bağlı olduğu rapor edilmiştir (Polasik 1998). Sonuç olarak, malzemeyi oluşturan atomlar arasındaki bağ çeşidine bağlı olarak kompleks malzemenin atomlarının elektron popülasyonlarının artma veya azalmasına, kimyasal bağın değişimi ile molekül yapının özel karakteristikleri, komplekslik, kristallik, dış manyetik ve elektrik alan, basınç, ısıl işlem gibi fiziksel ve kimyasal etkiler sebep olacağından malzemenin toplam valens elektron yoğunluğu (*DOS*) değişecektir. Böylece tüm bu etkenler *K X*-ışını flüoresans şiddet oranını etkileyecektir. Dolayısıyla kompleks malzemeler *XRF* (*X-Ray Fluorescence*) spektrometreleri ile incelendiğinde metallerin valens elektron yapılarında meydana gelen bir değişimin *X*-ışını spektrumları üzerinde değişikliğe neden olacağı açıktır. Buna göre *XRF* tekniği kullanılarak kolay bir şekilde hesaplanabilen *X*-ışını şiddet oranları kullanılarak valens

elektron yapılarının belirlenebileceği birçok araştırmacı tarafından test edilerek rapor edilmiştir (Polasik 1998; Raj *et al.* 1998, 1999a, 1999b, 2000, 2001a, 2001b, 2002; Han and Demir 2009, 2010a, 2010b, 2010c, Alım 2012; Uğurlu 2013, Alım *et al.* 2016; Uğurlu *et al.* 2017).

Verilen bilgiler ışığında geçiş metalleri ve alaşımları için *X*-ışını şiddet oranlarına bağlı bir metot geliştirildiği ve bu metot nanoalaşımlara uygulandığı takdirde her uygulama alanının amacına uygun yeni nanoalaşımlar üretmek ve nanoalaşımları kullanım amaçlarına göre verimli bir şekilde sınıflandırmak çok daha kolay olacaktır. Bütün bunlar göz önüne alındığında nanoalaşımların valens elektron yapılarının belirlenmesi ve bu valens elektron yapısına çeşitli fiziksel ve kimyasal parametrelerin etkisini inceleyecek *X*-ışını flüoresans şiddet oranı tekniğine dayalı basit ama kullanışlı bir metodun geliştirilmesi büyük önem arz etmektedir.

Malzemenin yapısını ve spesifik özelliklerini değiştirecek fiziksel parametrelerden birisi basınçtır. Birim alan başına uygulanan kuvvet olarak tanımlanan basınç, bir madde üzerine uygulandığında maddeyi oluşturan atomlar arasındaki boşluğu uygulanan kuvvetin şiddetine göre değiştirebilir ve bu durum atomlar arasında kurulan bağları etkileyebilir. Madde atomları arasındaki bağ ve bağ uzunluğunun değişmesi molekül veya kristalde bulunan komşu atomlardaki elektron yoğunluğunun artması veya azalmasına sebep olabilir. Bunun yanı sıra madde üzerine uygulanan basınç, atomların kristal içerisindeki dizilimlerinin değişimine de sebep olabilir. Bundan dolayı basınç, maddenin özel karakteristiklerinin, kompleksliğinin, fiziksel ve kimyasal özelliklerinin değişmesine sebep olacağı için maddenin (bileşik, alaşım vb.) valens elektron yapısının uygulanan basıncın şiddetine göre değişeceği açıktır. Böylece tüm bu etkenler *K X*-ışını flüoresans şiddet oranını etkileyecektir. Ayrıca, geçiş metalleri ve alaşımlarının manyetik özelliklerinin anlaşılması manyetizma teorisinin baş hedeflerinden biridir. Ferromanyetik sistemlerde Curie sıcaklığı arasında basınca bağlılık önemli bilgiler sağlar. Bu bilgilere ulaşmak deneysel ve teorik çalışmaların amacı haline gelmiştir. Burada kilit soru, malzemeyi oluşturan atomlar arasındaki mesafeyi azaltmanın o malzemenin manyetik özelliklerinin karakteristiğini nasıl değiştirdiğidir. Bu sebeple

alaşımlar üzerine basınç etkisini araştırmak önemli ve gereklidir. Bu yüzden, alaşım üretimi sırasında sinterleme öncesi alaşımlamanın presleme prosesi farklı basınçlar altında yapıldığında üretilen alaşım aynı element tipleri ve aynı elemental konsantrasyonlarda (örneğin, P_1 basıncı altında oluşturulan $A_{0,30}B_{0,70}$ alaşım formu ile P_2 basıncı altında oluşturulan $A_{0,30}B_{0,70}$ alaşım formu) üretilse dahi bu alaşımların valens elektron yapılarında oluşacak farklılıklar sebebiyle farklı spesifik özellik gösterebileceği düşünülebilir. Özellikle nano boyuttaki partiküller kullanılarak üretilen nanoalaşımların birim hacimdeki atom sayısı mikro boyuta nazaran uygulanan sıkıştırma basıncı ile daha fazla artacağından atomlar arasındaki bağ yapıları ve bağ uzunlukları daha fazla değişiklik gösterecektir. Bu durum nanoalaşımların valens elektron yapısına bağlı olarak spesifik özelliklerinin üretim aşamasında uygulanan sıkıştırma basıncı ile güçlü bir şekilde etkileneceğinin açık bir göstergesidir.

Malzemenin yapısını ve spesifik özelliklerini değiştirecek fiziksel parametrelerden birisi de ısıl işlem uygulamasıdır. Isıl işlem, bir malzemenin özelliklerini ve/veya içyapısını değiştirmek amacıyla, o malzemeye belli bir sıcaklık-zaman programı dahilinde uygulanan bir ısıtma ve soğutma işlemleri sırasıdır. Isıl işlemler, mikro-grafik bileşenleri değişikliğe uğratarak (izafi oranlar, kimyasal bileşik, dağılım, yapı şekli-morfolojisi) metal ve alaşımlarının mekanik nitelikleriyle bazı fiziksel ve kimyasal niteliklerini ve şebeke kusurlarının yoğunluk ve dağılımını etkilerler (şebeke kusurları, plastik şekil değiştirmeler ve yoğrulma gibi nedenlere bağlı kristal şebekesi ölçeğinde atomların periyodik tertibindeki düzensizliklerdir). Tavlama, maddelerin erime sıcaklığının altındaki belirli sıcaklıklara kadar malzemenin ısıtılarak çeşitli şekillerde soğumaya bırakıldığı bir ısıl işlemdir. Bu yüzden, tavlamanın malzemeler üzerinde önemli etkisi olduğu anlaşılmakta olup metal ve metal alaşımlarının atomik, elektronik ve geometrik yapısı için sinterleme esnasındaki tavlama sıcaklığı çok önemlidir. Bir maddenin sıcaklığını artırmakla o maddenin sahip olduğu taneciklerin ortalama kinetik enerjisi ve titreşim genliği artacağından dolayı bu etki maddenin atomları arasındaki bağ kurma durumunun değişmesine sebep olacaktır. Bu durum metal alaşımlarının ve nanoalaşımların *X*-ışını şiddet oranları ve dolayısıyla valens elektron yapılarının değişmesine sebep olacaktır. Yani, aynı formda oluşturulan alaşım bileşimlerinin farklı

tavlama sıcaklıklarında sinterlenmesi sonrasında spesifik özelliklerinin değişkenlik göstereceği açık bir şekilde söylenebilir.

Yukarıdaki paragraflarda bahsedilen durumlardan dolayı malzeme üretimi sırasında uygulanan basıncın ve sinterleme esnasındaki tavlama sıcaklığının malzemenin (özellikle nanoalaşımların) valens elektron yapısını nasıl değiştirdiği ve buna bağlı olarak teknolojik ihtiyaçlara göre üretilen alaşımların ihtiyacı hangi ölçüde karşıladığı açık bir problem olduğundan ve literatürde bu yönde yok denecek kadar az çalışma bulunduğundan bu konuya ışık tutulması açık bir ihtiyaçtır.

Malzemenin yapısını ve spesifik özelliklerini etkileyen diğer bir fiziksel parametre de malzeme üzerine uygulanan dış manyetik alandır. Maddelerin gösterdiği manyetik özellikler tamamen maddeyi oluşturan atomların elektron düzenlerine bağlıdır. Bu nedenle farklı maddelerin manyetik özellikleri de farklı olduğundan dolayı değişik elementlerin ve bu elementlerin farklı konsantrasyonlarda bir araya gelmesiyle oluşan alaşımların manyetik özellikleri de farklı olacaktır. Ancak bunların her birinin davranışı tamamen karakteristik de (kendine özgü) değildir. Bunun için maddeler manyetik özelliklerine göre diamanyetik, paramanyetik, ferromanyetik vb. gibi sınıflandırılırlar. Farklı manyetik sınıflara ait farklı malzemeler bir manyetik alan içine konulduğunda manyetik momentlerinden dolayı manyetik alanla farklı etkileşimde bulunacaktır ve bu farklı etkileşim bazı atomik parametrelerin değişmesine sebep olacaktır. Şahin ve Kurucu (2005), 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 parametrelerde değişikliklerin mümkün olabileceğini söylemişlerdir. Bu ise özellikle yörünge şekli sabit olmayan manyetik alt seviyelere geçişlerde yayımlanan karakteristik tepelerin şiddetlerinin dış alanda değişmesi anlamına gelir. Bundan dolayı atomun manyetik alan içerisinde yaptığı karakteristik *X*-ışını flüoresans şiddet oranı değişebilir. Bu şiddet oranının değişmesi alaşımın valens elektron yoğunluğunun değişmesi anlamına gelmektedir (Alım 2012). Bu sebeplerden dolayı kompleks malzemelerin (özellikle

alaşım ve nanoalaşımların) dış manyetik alan altında davranışlarının incelenmesi son derece önemlidir.

Bu tez kapsamında literatür taraması yapılırken yukarıdaki paragraflarda belirtilen bütün durumları bir arada inceleyen herhangi bir çalışmaya rastlanmamıştır. Bu yüzden tez konumuzla alakalı çalışmalarımıza yön vermemize ışık tutan araştırma makalelerini açık ve anlaşılır olması açısından kendi içlerinde gruplandırarak aşağıdaki gibi özetleyebiliriz.

1. *X*-ışını şiddet oranları ve alaşımların valens elektron yapılarını araştırma konusu edinen çalışmalar: Geçiş metalleri, bileşikleri ve alaşımları için *X*-ışını şiddet oranları, farklı metotlar kullanılarak belirlenmiş valens elektron yapıları, delokalizasyon ve/veya yük transfer çalışmaları ve bunları etkileyen parametreleri araştırma konusunda literatürde birçok çalışma mevcut olup bunlardan bazıları aşağıdaki gibi özetlenmiştir.

Papaconstantopoulos (1986), "Handbook of band structure of elemental solids" adlı kitabında *APW* bant yapı hesaplaması (*Augmented Plane-Wave Band Structure Calculation*) adlı yöntemle geçiş metalleri için valens elektron yapılarını teorik olarak belirlemiştir.

Pal and Padhi (1992, 1993) Ti_xNi_{1-x} ve Cr_xNi_{1-x} alaşımlarının manyetizasyon ve Compton profil analizlerini yapmışlar ve bu çalışmalar ışığında Ti ile Cr metalleri Ni ile alaşım yapıldığında bu metaller arasında elektron transferi ya da özgün atomların kendi enerji seviyelerindeki elektronların yeniden düzenlenmelerinin (delokalizasyon) meydana geldiğini belirtmişlerdir.

Bhuinya and Padhi (1992, 1993), Ti, Cr ve Ni'nin *X*-ışını şiddet oranlarını ($I_{K\beta}/I_{K\alpha}$) 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 *X*-ışını şiddet oranında saf halindeki değerine kıyasla yaklaşık %18 oranında bir artış bulmuşlardır. Benzer durum Ti_xNi_{1-x} alaşımında da

görülmüştür. $Ti_{0,35}Ni_{0,65}$ alaşımında Ti'nin *X*-ışını şiddet oranı saf halindeki değerinden daha büyük olarak elde edilmiştir. Diğer tüm konsantrasyonlarda her iki alaşımda da Ti ve Cr için *X*-ışını şiddet oranlarının saf hallerindeki değerler ile uyumlu olduğunu bulmuşlardır. İlgili alaşımlarda Cr ve Ti'nin *X*-ışını şiddet oranlarında görülen artışın sırası ile Cr'den Ni'ye ve Ti'den Ni'ye 3*d* elektronlarının transferi dolayısıyla olduğunu belirtmişlerdir. Bhuniya ve Padhi yaptıkları bu çalışmalardan hareketle *X*-ışını şiddet oranlarının alaşımlarda elektron transferi veya delokalizasyon gibi fenomenleri çalışmak için duyarlı bir araç olarak kullanılabileceğini göstermişlerdir.

Pearson *et al.* (1993), 3*d* ve 4*d* geçiş metallerinin çoğu için L_2 ve L_3 soğurma kıyılarında çizgi şiddetlerini bularak elektron-enerji kayıplarından *d* durumlarının doluluk oranlarını hesaplamışlardır. Alaşımlama sebebiyle *d* durumlarının doluluk oranlarının değiştiğini Hartree-Slater hesaplamaları ile belirlemişlerdir.

Inoue *et al.* (1994), alaşım düzeninin anlaşılması için yararlı bir bilgi elde etmek amacıyla Nb ve Mo temelli alaşımların elektronik yapıları üzerine alaşım etkisini araştırmışlardır. *DV-*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*) değerini kullanarak elektronik yapıyı hesaplamışlar ve ölçüm değerlerine ait *BO-MD* haritalarını oluşturarak haritalardaki yerleşimlere göre faz diyagramı sınıflandırmalarını yapmışlardır. Nb ve Mo metallerinin diyagramlarını Ti, V, Cr, Fe ve Zr gibi diğer *BCC* (Cisim merkezli kübik yapı) yapılarla karşılaştırmışlar ve yeni alaşım parametreleri *BO* ve *MD*'nin Nb ve Mo'nun alaşım davranışını tanımlamada faydalı olduğunu söylemişlerdir. Sonuç olarak atomik difüzyon için aktivasyon enerjisi, füzyon ısısı ve erime sıcaklığı bağ düzeni ile ilişkilendirilmiş, yüksek sıcaklık uygulamaları için erimez metal tabanlı alaşımların dizayn edilebileceğini belirtmişlerdir.

Polasik (1998), 3*d* geçiş metallerinde *X*-ışını şiddet oranlarının ($I_{K\beta}/I_{K\alpha}$) valens elektron konfigürasyonuna bağımlılığını güvenilir olarak açıklamak için geçiş etkileşmelerini ve kuantum elektrodinamik düzeltmelerini içeren çok geniş *MCDF* hesaplamaları yapmıştır. Bu çalışmada Polasik, incelediği tüm atomlarda $3d^{m-2}4s^2$ konfigürasyon

tipi için *X*-ışını şiddet oranlarını; $3d^{m-1}4s^1$ için olan orandan daha büyük, $3d^m$ tipi için ise daha da küçük olarak elde etmiştir. Her bir elektron konfigürasyon tipi için *X*-ışını şiddet oranlarının atom numarası ile açıkça arttığı ve *X*-ışını şiddet oranlarının valens elektron konfigürasyonundaki değişime çok duyarlı olduğunu belirtmiştir.

Raj *et al.* (1998), çeşitli Si bileşiklerinde (*Ni_2Si*, *NiSi*, *Ni_2Si_3*, *$NiSi_2$*, *Cu_2Si*, *CuSi* ve *$CuSi_2$*) Ni ve Cu'nun *X*-ışını şiddet oranlarını ($I_{K\beta}/I_{K\alpha}$) ölçmüşler ve Ni için şiddet oranlarının *MCDF* hesaplamalarıyla kıyaslanmasından hareketle Si konsantrasyonunun artışıyla 3*d* elektron popülasyonunun azaldığını belirtmişlerdir. Raj ve arkadaşları bu çalışmada; Ti, V, Cr ve Fe'nin *X*-ışını şiddet oranlarını saf metallerde, *TiC*, *VC*, *CrB*, *CrB_2* ve *FeB* bileşiklerinde 200 mCi ^{241}Am nokta kaynaktan yayımlanan 59,54 keV γ-ışınlarını uyarıcı olarak kullanarak ölçmüşlerdir. Bu çalışmada elde edilen *X*-ışını şiddet oranlarının *MCDF* hesaplamaları ile kıyaslaması ile *TiC*'deki Ti ve *CrB* ile *CrB_2*'deki Cr'nin 3*d* elektron popülasyonunun saf metallerdeki değerlerinden önemli miktarda farklı olduğunu göstermişlerdir. *VC*'deki V ve *FeB*'deki Fe'nin 3*d* elektron konfigürasyonunda ise herhangi bir değişim olmadığını gözlemlemişlerdir.

Raj *et al.* (1999a), 200 mCi ^{241}Am nokta kaynaktan yayımlanan 59,54 keV'lik γ-ışınları ile numunelerini uyararak saf metallerde ki ve onların disilisid bileşiklerinde ki Ti, V, Cr ve Co'nun $I_{K\beta}/I_{K\alpha}$ şiddet oranlarını hesaplamışlar ve disilisid bileşiklerinde ki bu metallerin tamamının $I_{K\beta}/I_{K\alpha}$ şiddet oranlarının saf metaller için elde edilen $I_{K\beta}/I_{K\alpha}$ şiddet oranları değerlerinden daha az olduğunu bulmuşlardır. Saf metaller ve disilisidler için ölçülen $I_{K\beta}/I_{K\alpha}$ şiddet oranları *MCDF* hesaplamalarıyla karşılaştırıldığında saf metal değerlerine göre disilisidlerde ki Ti, V, Cr ve Co'nun 3*d*-elektron popülasyonlarının arttığını ve bu artışın özgün metal atomlarının 3*d* ve 4*s* durumları arasında elektronların yeniden düzenlenmesi ile olduğunu önermişler ve bu yeniden düzenlenmelerin *$NiSi_2$* ve *$CuSi_2$* üzerinde önceden yaptıkları çalışmada gözlemlediklerinin tam zıttı olduğunu belirtmişlerdir.

Mukoyama *et al.* (2000), *X*-ışını şiddet oranlarını ($I_{K\beta}/I_{K\alpha}$) 3*d* element bileşikleri için moleküler orbital (*DV-Xα*) metot ile hesaplamışlar ve hesaplanan sonuçların V ve Cr

bileşikleri için 3*d* etkin elektron sayısı ile güçlü bir şekilde ilişkili olduğunu bulmuşlardır. Ayrıca, *X*-ışını şiddet oranlarını 3*d* elektron sayısının lineer bir fonksiyonu olarak ifade etmişlerdir.

Raj *et al.* (2000), Fe_xNi_{1-x} (x = 0,20; 0,50; 0,58) alaşımlarının farklı bileşimlerinde ve saf metallerde Fe ve Ni'nin *X*-ışını şiddet oranlarını ($I_{K\beta}/I_{K\alpha}$) ^{241}Am nokta kaynaktan yayımlanan 59,54 keV'lik γ-ışınları uyarımı ile ölçmüşler ve belirli alaşım bileşikleri için Fe ve Ni'nin *X*-ışını şiddet oranlarının saf metallere göre oldukça farklı olduğunu gözlemlemişlerdir. Fe ve Ni'nin 3*d* elektron konfigürasyonunu *MCDF* hesaplamalarının sonuçlarıyla ölçülen *X*-ışını şiddet oranlarını karşılaştırarak tahmin etmişlerdir. Katı Fe ve Ni'nin 3*d* elektron popülasyonları için elde ettikleri sonuçların daha önceki bant yapı hesaplamalarının sonuçlarıyla çok uygun olduğunu belirtmişlerdir. Fe ve Ni'nin 3*d* elektron popülasyonunda alaşımlarda önemli ölçüde değişiklik gösterdiğini belirli alaşımlar için gözlemlemişler ve bu değişimleri özgün metal atomlarının 3*d* ve (4*s*, 4*p*) valens bant yapıları arasında elektronların yeniden düzenlenmesinin olduğunu varsayarak açıklayabilmişlerdir. Ni'nin 3*d* elektron popülasyonundaki değişimin $Fe_{0,20}Ni_{0,80}$ alaşımında çok fazla olduğunu ve diğer iki alaşımdan farklı özellikler gösterdiğini saptamışlar ve $Fe_{0,20}Ni_{0,80}$ alaşımının valens elektron yapısındaki bu farklılığın alaşımın özel manyetik özelliklerinden kaynaklandığını belirtmişlerdir.

Raj *et al.* (2001a), ^{241}Am radyoizotop nokta kaynaktan yayımlanan 59,54 keV'lik γ-ışınları ile numunelerini uyararak Mn, MnO_2, $LaMnO_3$ ve $La_{0,7}B_{0,3}MnO_3$ (*B*= Ca, Sr ve Ce) sistemlerinde Mn'nin *K X*-ışını şiddet oranlarını hesaplayarak bileşiklerde elde edilen sonuçların saf Mn'nin sonuçlarından önemli ölçüde saptığını belirtmişlerdir. MnO_2 ve $LaMnO_3$'ün sonuçlarının iyonik modelin tahminlerinden oldukça saptığını vurgulamışlar ve $La_{0,7}Ca_{0,3}MnO_3$'deki Mn'nin *X*-ışını şiddet oranının lineer bir süperpozisyon olarak açıklanamayacağını belirtmişlerdir.

Liu *et al.* (2001) $LiM_xMn_{2-x}O_4$ (*M*= Ti, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu ve Zn) yapısının elektronik yapısı üzerine alaşım etkisini *DV*-X_α moleküler orbital metodunu kullanarak *M* alaşım elementlerinin eklenmesiyle oluşan yeni *M*-3*d* bant yapısını saf $LiMn_2O_4$'ün

bant yapısı ile karşılaştırmışlardır. Sonuç olarak eklenen element tipine göre *M*-3*d* bant yapısının değiştiğini vurgulamışlardır.

Pawlowski *et al.* (2002), $Cr_{0,26}Fe_{0,74}$, $Cr_{0,80}Co_{0,20}$, $Ti_{0,80}Cr_{0,20}$ alaşımlarında ki ve saf metallerde ki Co, Fe, Cr ve Ti'nin *X*-ışını şiddet oranlarını ($I_{K\beta}/I_{K\alpha}$), numunelerini ^{241}Am radyoizotop nokta kaynaktan yayımlanan 59,54 keV'lik γ-ışınları ile uyararak hesaplamışlardır. Numunelerdeki Ti, Cr, Fe ve Co'nun valens elektron yapısını, bu metallerin çeşitli elektronik yapıları için belirlenmiş *MCDF* hesaplarının sonuçları ile belirlenen $I_{K\beta}/I_{K\alpha}$ şiddet oranlarını karşılaştırarak değerlendirmişlerdir ve Ti, Cr, Fe ve Co saf metalleri için elde edilen 3*d*-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 3*d*-elektron popülasyonunun önemli ölçüde arttığını ve $Cr_{0,26}Fe_{0,74}$ alaşımında Cr'nin 3*d*-elektron popülasyonunun saf Cr'ye göre bir miktar düşük olduğunu bulmuşlardır. Alaşımlarda Ti, Cr, Fe ve Co'nun valens elektron yapılarındaki gözlemlenen değişikleri uygun bir şekilde açıklayabilmek için özgün metal atomlarının 3*d* ve (4*s*, 4*p*) durumları arasında elektronların yeniden düzenlenmesini hesaba katmak gerektiğini ve bir elementten diğer elemente 3*d* elektronlarının geçişinin göz ardı edilebileceğini belirtmişlerdir.

Basa *et al.* (2002), Fe_xNi_{1-x} alaşımlarında Fe ve Ni elementlerinin valens elektron yapısı üzerine yaptıkları çalışmada ^{241}Am radyoizotop nokta kaynaktan yayımlanan 59,54 keV'lik γ-ışınlarını uyarmada kullanarak benzer kristal yapılardaki Fe_xNi_{1-x} (x=0,20; 0,50 ve 0,58) alaşımlarında ve saf metallerdeki Fe ve Ni'nin *X*-ışını şiddet oranlarını ($I_{K\beta}/I_{K\alpha}$) hesaplamışlar ve bu hesaplama sonuçlarını $Fe_{0,20}Ni_{0,80}$ alaşımının özelliğinin diğer alaşım bileşiklerinden niçin farklı olduğunu belirlemek için kullanmışlardır. Ölçüm sonuçlarında; $Fe_{0,20}Ni_{0,80}$ alaşımının valens elektron yapısının diğer alaşımlardan farklı olduğunu ve onun manyetik özelliklerinin bu farklılıktan dolayı olabileceğini vurgulamışlardır.

Raj *et al.* (2002), Ti den Cu'ya kadar tüm 3*d* geçiş metalleri için *X*-ışını şiddet oranlarını

($I_{K\beta}/I_{K\alpha}$) hesaplamışlar ve bu metallerin valens elektron yapılarını hesaplanan *X*-ışını şiddet oranlarını *MCDF* hesaplamalarının sonuçlarıyla karşılaştırarak belirlemişlerdir. V, Cr ve Mn hariç tüm metaller için deneysel olarak belirlenen valens elektron yapılarının *APW* bant yapı hesaplarının sonuçları ile iyi bir uyum içerisinde olduğunu belirtmişlerdir. V ve Mn'nin valens elektron yapıları için elde edilen sonuçların serbest atom değerlerine daha yakın olduğu bulunmuş oysaki Cr'nin valens elektron yapısının, 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 3*d* ve (4*s*, 4*p*) elektron yapıları serbest atom elektron yapıları ile aynı olduğunu saptamışlar ve diğer metaller için metalin 3*d* ve (4*s*, 4*p*) yapıları arasında elektronların yeniden düzenlenmeleri Cr için 3*d* den (4*s*, 4*p*) yapısına elektron geçişi ile ve Ti, Fe, Co ve Ni için (4*s*, 4*p*) den 3*d* durumuna elektron geçişi ile olduğunu belirtmişlerdir.

Shcherba *et al.* (2003), CeM_2P_2 (*M*=Fe, Co, Ni) bileşiklerinin valens durumunu ve elektron yapılarını belirlemek amacıyla *X*-ışını fotoelektron, emisyon ve absorbsiyon spektrometrelerini kullanarak $CeGa_2Al_2$ yapısındaki kristalize bileşiklerin valens durumunu ve elektron yapısını çalışmışlardır. CeM_2P_2 (*M*=Fe, Co, Ni) bileşiklerindeki *P* ve *M* elementlerinin kısmi ve toplam elektron durum yoğunluğunu *X*-ışını emisyon spektrumlarını ve yarı-kararlı *LMTO* metodunu kullanarak belirlemişler ve CeM_2P_2 bileşiklerinde bileşenlerin farklı bantlarındaki elektronların etkin doluluk sayılarını hesaplamışlardır.

Çevik *et al.* (2005), N_2H_2 tipinin bazı Mn, Ni ve Cu kompleksleri için *X*-ışını şiddet oranları ($I_{K\beta}/I_{K\alpha}$) üzerine kimyasal etkileri araştırmışlardır. Numuneleri ^{241}Am halka kaynaktan yayımlanan 59.543 keV'lik γ-ışınlarıyla uyarmışlar ve numunelerden gelen karakteristik *X*-ışınlarını Si(Li) dedektör vasıtasıyla saymışlardır. Sonuç olarak, kompleksli bileşikler için *X*-ışını şiddet oranlarını genellikle elementlerin saf halde ölçülen oranlarından daha büyük olarak saptamışlar ve deneysel değerlerin saf elementler için hesaplanan teorik değerlerle uyum içinde olduğunu belirtmişlerdir.

Kalayci *et al.* (2007), *EDXRF* tekniğini kullanarak Ni_3Si, Ni_2Si ve *NiSi* bileşiklerindeki

Ni'nin *X*-ışını şiddet oranını ($I_{K\beta}/I_{K\alpha}$) belirlemişlerdir. Ni elementinin şiddet oranlarının saf Ni'den Ni_2Si'e doğru azaldığını ve Ni_2Si'den *NiSi*'e doğru arttığını gözlemlemişler ve bu sonuçların literatürdeki elektron yapı hesaplamaları ile iyi uyum içerisinde olduğunu belirtmişlerdir. Bunun yanında Lineer Muffin-Tin Orbital (*LMTO*) metodu vasıtasıyla çeşitli atomik konfigürasyonlarda saf Ni'nin bant yapı hesaplarını yapmışlar ve *Ni*-*Si* alaşımlarında Ni'nin 3*d*-işlem sayılarını tahmin etmek için literatürde var olan normalize edilmiş teorik şiddet etkileri ile datalarını karşılaştırmışlardır. Geçiş metal alaşımlarında teorik ve deneysellik arasında nicel ve güvenilir bir karşılaştırma yapmak için *X*-ışını şiddet oranına alaşım etkisinin araştırılmasını stoichiometric (eşit elemental konsantrasyonlu) alaşımlar için başarılabildiğini bulmuşlardır.

Apaydın *et al.* (2008), Co, Ni, Cu ve Zn bileşikleri için *X*-ışını şiddet oranları ($I_{K\beta}/I_{K\alpha}$) ve ΔE enerji farklılıklarındaki kimyasal etkileri araştırmışlardır. *X*-ışını şiddet oranları ve ΔE enerji farklılıklarında, farklı ligand etkilerini gözlemlemişler ve bu bileşiklerde farklı ligand davranışlarını kullanarak merkez atomda kimyasal etkileri araştırmaya çalışmışlardır. Ligand-merkezi atom etkileşiminin dış kabuk elektronlarını etkilediğini ve bu etkileşimin ligand ve merkezi atom arasında yük transferini değiştirdiğini, aynı ligand çeşidinin merkez atomda aynı etkiyi oluşturduğunu vurgulamışlardır.

Han and Demir (2009), Fe, Cr ve Ni'nin *X*-ışını şiddet oranlarını ($I_{K\beta}/I_{K\alpha}$) saf metallerde ve Fe_xNi_{1-x} (x=0,8; 0,7; 0,6; 0,5; 0,4; 0,3; ve 0,2), Ni_xCr_{1-x} (x=0,8; 0,6; 0,5; 0,4; ve 0,2) Fe_xCr_{1-x} (x=0,9; 0,7 ve 0,5) ve $FexCr_yNi_{1-(x+y)}$ (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. *X*-ışını şiddet oranlarını *MCDF* hesaplama sonuçlarıyla karşılaştırarak değerlendirmişler ve valens elektron konfigürasyonlarının saf metallere göre önemli ölçüde değişiklik gösterdiğini belirtmişlerdir. Bu değişikliklerin metal atomlarının bir elementten diğerine 3*d* elektronlarının transferi ve/veya 3*d* ve (4*s*, 4*p*) durumları arasında elektronların yeniden düzenlenmesi ile olduğunu açıklamışlardır.

Aylıkci *et al.* (2010a), Zn_xCo_{1-x} alaşımlarında Zn ve Co'nun *K* tabakası *X*-ışını

flüoresans parametreleri üzerine alaşımın etkisini farklı alaşım bileşiklerinde Co ve Zn'nin $\sigma_{K\alpha,\beta}$ tesir kesitlerini, ω_K değerini, *Kβ/Kα* şiddet oranını, *KLM/Kα* şiddet oranını, *KMM/Kβ* şiddet oranını hesaplamışlardır. Ölçülen bu parametrelerdeki değişimin alaşımı oluşturan 3*d* geçiş elementleri arasındaki yük transfer işlemi ve valens elektronlarının yeniden düzenlenmesinin bir sonucu olarak yorumlamışlardır.

Aylıkci *et al.* (2010b), örnek süper alaşımlar ve saf metaller içerisinde Mo'nun $\sigma_{K\alpha}$, $\sigma_{K\beta1,2}$ tesir kesitlerini $K\beta_{1,3}/K\alpha$, $K\beta_{2,4}/K\alpha$, $K\beta_{2,4}/K\beta_{1,3}$, *KLM/Kα* ve *KMM/Kβ RAE* (*Radiative Auger Effects*) şiddet oranlarını ve Ni'nin $\sigma_{K\alpha,\beta}$ tesir kesitini, *Kβ/Kα*, *KLM/Kα*, *KMM/Kβ RAE* şiddet oranlarını kullanarak belirlemişlerdir. Elde edilen sonuçlardan Ni ve Mo'nun flüoresans parametreleri üzerine alaşımın etkisini, alaşımların korozyon davranışlarını ve faz yapılarını araştırmışlardır. Sonuçta süper alaşımlardaki Ni ve Mo'nun *X*-ışını flüoresans parametrelerinin saf metallere göre kayda değer ölçüde farklılıklar gösterdiğini ve bu farklılıkların süper alaşımlarda yük transfer olayına ve valens elektronlarının yeniden düzenlenmesine yol açacağını belirtmişlerdir.

Han and Demir (2010b), Ti_xCo_{1-x} (x=0,7; 0,6; 0,5; 0,4 ve 0,3) alaşımlarında ve saf metallerde Ti ve Co'nun *Kβ/Kα X*-ışını şiddet oranlarını *EDXRF* tekniğini kullanarak Ti_xCo_{1-x} alaşımlarında elektronların yeniden düzenlenme ve yük transfer fenomenlerini belirlemek için yaptıkları çalışmada numunelerdeki Ti ve Co'nun valens elektron yapısını hesapladıkları *X*-ışını şiddet oranlarını ($I_{K\beta}/I_{K\alpha}$) *MCDF* hesaplama sonuçlarıyla karşılaştırarak değerlendirmişlerdir. Farklı alaşım bileşimlerinde Ti ve Co'nun 3*d* elektron popülasyonunun saf metallere göre önemli ölçüde değişiklik gösterdiğini gözlemlemişlerdir. Bu değişikliklerin özgün metal atomlarının 3*d* ve (4*s*, 4*p*) durumları arasında elektronların yeniden düzenlenmesi ve/veya bir elementten diğerine 3*d* elektronlarının transferi ile olabileceğini açıklamışlardır.

Han and Demir (2010c), Co_xCu_{1-x} (x = 0,8; 0,7; 0,6; 0,5; 0,4; 0,3 ve 0,2) alaşımlarında ve saf metallerde Cu ve Co'nun *X*-ışını şiddet oranlarını ($I_{K\beta}/I_{K\alpha}$), ^{109}Cd radyoaktif nokta kaynaktan yayımlanan 22,69 keV'lik *X*-ışınları ile numunelerini uyayarak belirlemişlerdir. Bu metallerin valens elektron konfigürasyonunu belirlenen *X*-ışını

şiddet oranlarını *MCDF* hesaplama sonuçlarıyla karşılaştırarak değerlendirmişler ve alaşımlardaki Cu ve Co'nun valens elektron konfigürasyonunun saf metallere göre önemli ölçüde değişiklik gösterdiğini belirtmişlerdir. Bu değişikliklerin özgün metal atomlarının 3*d* ve (4*s*, 4*p*) durumları arasında elektronların yeniden düzenlenmesi ve/veya bir elementten diğerine 3*d* elektronlarının transferi ile olduğunu açıklamışlardır.

Dagistanli *et al.* (2010), Linear Muffin-Tin Orbital (*LMTO*) metodu aracılığı ile atomik konfigürasyonun çeşitli tiplerine karşılık gelen geçiş elementlerinin 3*d* elektron sayılarını hesaplamışlardır. Bu veriyi alaşımlarda 3*d* elektron yoğunluğunu tahmin etmek için Multi-konfigürasyon Dirack-Fock (*MCDF*) hesaplamalarının sonuçları ile *X*-ışını şiddet oranları arasında kıyaslama yapmak için kullanmışlardır. Sonuç olarak 3*d* metali elektron yapısının sadece alaşımlama ile değil aynı zamanda dış basınçla da değiştiğini vurgulamışlardır.

Guo *et al.* (2011), yüksek entropili alaşımlarda *fcc* (yüzey merkezli kübik yapı) veya *bcc* (cisim merkezli kübik yapı) fazlarının stabilitesi üzerine valens elektron konsantrasyonunun etkisini araştırmışlardır. *fcc* ve *bcc* katı çözeltilerin kararlılığının valens elektron konsantrasyonu (*VEK*) ile doğrudan ilişkili olduğunu saptamışlar ve *VEK*'in faz stabilitesi üzerindeki etkisinin ortaya çıkarılmasının, alaşım tasarımı ve yüksek entropili alaşımların mekanik davranışının kontrol edilmesi için çok büyük bir önem taşımakta olduğunu belirtmişlerdir.

Baltaş *et al.* (2011), metaloftalosiyonin komplekslerde Co, Ni, Cu ve Zn'nin *X*-ışını şiddet oranlarını ($I_{K\beta}/I_{K\alpha}$), ^{241}Am radyoaktif kaynağın 59,54 keV γ-ışınlarıyla numunelerin uyarılması ile bir Si(Li) katıhal dedektörü ile sayılan spektralardan hesaplamışlardır. Co, Ni, Zn ve Cu metali içeren komplekslerin *X*-ışını şiddet oranlarının Co, Ni, Zn ve Cu'nun kimyasal yapılarına bağlı olarak değiştiğini saptamışlardır.

Dagistanli and Mutlu (2012b), farklı kristal yapılarda 3*d* metallerinin *d* elektron yoğunluğunu hesaplamak için Linear Muffin-Tin-Orbital metodunu kullanmışlardır.

Kristal yapı ile 3*d* metalinin *X*-ışını şiddet oranının ($I_{K\beta}/I_{K\alpha}$) ve dolayısıyla elektronik yapısının değiştiğini bulmuşlar ve 3*d* metalinin *X*-ışını şiddet oranının kimyasal çevreden çok enerji bant yapısına bağlı olduğunu vurgulamışlardır.

Uğurlu *et al.* (2017), rölatif *K* tabakası *X*-ışını şiddet oranları vasıtasıyla saf Fe, Ni, Co, Ti, V 3*d* geçiş metallerinin ve PERMENDUR49 ($Fe_{49}Co_{49}V_2$), KOVAR ($Fe_{54}Ni_{29}Co_{17}$) ve $Ti_{50}Co_{50}$ alaşımlarının valens elektron yapısını *EDXRF* (Enerji Ayırımlı *X*-ışını Flüoresans-Energy Dispersive *X*-ray Fluorescence) tekniğini kullanarak 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 delokalizasyon ve yük transfer fenomenleri ile açıklamışlardır. Sonuç olarak KOVAR alaşımının sahip olduğu spesifik özelliklerin alaşım yapısındaki Co'nun valens elektron yapısının diğer alaşımlara ve saf metallere göre aşırı şekilde farklı olmasından kaynaklandığını ileri sürmüşlerdir. 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.

2. Teknolojik öneme sahip geçiş metallerinden yapılan nanoalaşımların üretimi, yapısal özellikleri ve bazı önemli karakteristikleri üzerine yapılmış çalışmalar: Teknolojinin ilerlemesi ile malzemeler birçok teknolojik ihtiyacı karşılayamaz hale geldiğinden araştırmacılar bu teknolojik açığı malzemeyi oluşturan partikül boyutunu küçültmeye doğru giderek yeni nano ürünler üretmeye, istenilen özelliğe göre nanoalaşım üretme yöntemlerini geliştirmeye ve üretilen nanoalaşımların karakteristik özelliklerini belirlemeye yönelik birçok araştırma yapmışlardır. Yapılan bu araştırmalar arasından geçiş metalleri kullanılarak yapılan nanoalaşımlar ile ilgili bazı önemli çalışmalar aşağıdaki gibi özetlenmiştir. Ancak yapılan bu çalışmalar arasında nanoalaşımların *X*-ışını şiddet oranları ve valens elektron yapıları üzerine literatürde hiçbir çalışmaya rastlanmamıştır.

Jellinek (2008), metal ve metal alaşımlarının kısa geçmişinden faydalanarak nanoalaşımlar alanının bugün ki durumunu metal alaşımlarının önceki durumuna benzeterek açıklamasını yapmış ve *Ni-Al* bimetalik kümeleşmelerin yapısal ve dinamik (termal) karakterizasyonu üzerine elde edilen benzerlik oranlarını uygulayarak nanoalaşım uygulamalarını genişletmeye çalışmıştır.

Robinson *et al.* (2009), bimetalik karbonil kümelerden elde edilen manyetik nanoalaşımların sentezlenmesi ve karakterizasyonu üzerine $FeCo_3$, $FeNi_4$, *FePt* ve Fe_4Pt alaşım manyetik partiküllerini üreterek çalışmışlardır. Üretilen alaşımların ortalama çapları $FeCo_3$ için 7.0 nm, $FeNi_4$ için 4.4 nm, *FePt* için 2.6 nm ve Fe_4Pt için ise 3.2 nm olarak belirlenmiş ve bu sentezlenen nanopartiküllerin kimyasal ve fiziksel özellikleri, elemental analizleri *TEM, XRD* ve *SQUID* magnetometri teknikleri ile değerlendirilmiştir. Sonuç olarak, ligand konsantrasyonu, ligand tipi ve reaksiyon sıcaklığı gibi farklı reaksiyon durumlarının sentezlenen nanopartiküllerin kimyasal ve fiziksel özellikleri üzerine çok az etki ettiğini saptamışlar ve bu yapılan araştırmanın farklı elementleri farklı kompozisyonlarda bir araya getirerek nanopartikül manyetik alaşımlarının sentezlenmesi için çok yönlü bir metot olduğunu belirtmişlerdir.

Diaz *et al.* (2009), *Pt-Pd* ve *Pt-Ni* nanoalaşımlarının yapısal ve elektronik özelliklerini çeşitli ikili alaşım formlarında genetik-simbiyotik algoritmalarını kullanarak elde etmişlerdir. *Pt-Ni* alaşımları içerisinde Pt'nin konsantrasyonunun artması ile hidrojen varlığında *CO* (karbon monoksit)'nun seçilen oksidasyonları için alaşımın en yüksek katalitik aktiviteye doğru gittiğini saptamışlardır.

Taner *et al.* (2011), *Ag-Cu* nanoalaşımlarının sentezi, karakterizasyonu ve antibakteriyal uygulamaları için yaptıkları bu çalışmada *XPS* tekniğini kullanarak alaşımların karakterizasyonunu belirlemişlerdir. Karakterizasyonu belirlenen alaşımların antibakteriyal davranışlarının saf Ag nanopartiküllerine göre daha iyi özellikte olduğunu belirlemişlerdir.

Fadaie *et al.* (2014), $Fe_{80}B_{20}$ nanoalaşımlarını kristal ve amorf yapıdaki toz nano

kompozitleri kullanarak üretme, sentezleme ve karakterizasyonu üzerine çalışma yaparak sentezleme öncesi tozların öğütme zamanı arttıkça amorf tozların oluşum ihtimaliyetlerinin arttığını ve *α-Fe* nanopartiküllerinin yapı içerisinde stabilleştiğini saptamışlardır.

Emam *et al.* (2017), katalitik indirgeme uygulamaları için selülozik katı üretimi kullanılarak *AgNPs*, *AuNPs* ve *AgAu* nanoalaşımlarının fabrikasyonu ve bazı karakteristik özellikleri üzerine araştırma yapmışlardır. Bimetalik nano yapıların boyutundaki kontrol işlemi nano metallerin kütle oranları, konsantrasyonları ve alaşıma katılma durumları dikkate alınarak sağlanmıştır. Sonuç olarak, bimetalik nano yapıların katıldığı p-nitro-anilin reaksiyonlarının hızının yavaşladığını ancak katalitik reaktivitelerin çok daha iyi olduğunu saptamışlardır.

3. Metalürjide ileri teknolojik malzemeler sınıfına giren şekil hafızalı alaşımlar (*ŞHA*) ile ilgili yapılmış çalışmalar: Literatürde teknolojik ilerlemeler ile gelişen malzeme üretiminde ileri teknolojik malzemeler sınıfında olan şekil hafızalı alaşımlar ve bu alaşımların yapı ve karakteristik özelliklerini belirlemeye, bu alaşımların teknolojik uygulama alanlarını genişletmeye ve yeni eşsiz özellikler gösteren şekil hafızalı alaşım yapmaya yönelik birçok araştırma yapılmıştır. Yapılan bu araştırmalar arasından geçiş metalleri kullanılarak yapılan nanoalaşımlar ile ilgili bazı önemli çalışmalar aşağıdaki gibi özetlenmiştir. Ancak yapılan bu çalışmalar arasında Ti-Ni şekil hafızalı nanoalaşımların (*ŞHNA*) üretimi, yapısal özellikleri, *X*-ışını şiddet oranları ve valens elektron yapıları üzerine hiçbir çalışmaya rastlanmamıştır.

Sadrnezhaad *et al.* (1997), stoichimetrik tek faz ve stoichimetrik olmayan çift faz yapılı *Ni-Ti* alaşımlarını saf Ti ve Ni elementlerini sentezleyip eriterek üretmişlerdir. Üretilen alaşımlar 1273 K sıcaklıkta 2 saat bırakılarak homojenleştirilmiş ve alaşımların faz geçiş sıcaklıkları östenitik/martensitik özellikleri üzerine yaşlandırma (aging) etkisini araştırmışlardır. Sonuç olarak, geçiş sıcaklıklarının ve şekil hafıza etkisinin bio-mühendislik uygulamaları için etkili olduğunu belirlemişlerdir. Kimyasal kompozisyonun ve ısıl işlemin kontrollü uygulanmasının çok önemli olduğunu

vurgulamışlardır.

Petrini and Migliavacca (2011), *Ni-Ti* alaşımlarının diş hekimliği, ortopedi, vasküler, nörolojik ve cerrahi alanlarda kullanılabildiğini özellikle bu alandaki cihazlar için şekil hafızalı alaşım kullanmanın avantajlarını incelemişlerdir. Materyalin ve uygulamanın karmaşıklığını doğru bir şekilde tanımlamak için klinisyenler, mühendisler, fizikçiler ve kimyagerler arasında sıkı bir iş birliği yapılması gerektiğini, cihaz tasarımı açısından en iyi çözümün *Ni-Ti* alaşım özelliklerini optimize etmekle sağlanabileceğini belirtmişlerdir.

Quan and Hai (2015), şekil hafızalı alaşımların temel karakteristiklerini anlatarak şekil hafızalı alaşımlarının uçak hidrolik sistemlerinde kullanma biçimini ve deforme edilebilir kanatların kendi kendine adapte olma konseptini gerçekleştirmenin fizibilitesini tasvir etmişler ve şekil hafızalı alaşımların çeşitli uçak alanlarındaki parlak geleceği üzerine dikkat çekmişlerdir.

Aydoğmuş and Bor (2011), %21-26 aralığında gözeneklilikleri olan gözenekli *TiNi* alaşımlarını (*Ti-50.6% Ni*), geleneksel toz metalürjisi üretim yöntemini östenitik fazda üretmişlerdir. Konvansiyonel sinterlemeyle üretilen gözenekli *TiNi* alaşımlarının, küçük gözenek boyutlarından (ortalama sıkıştırma basıncına bağlı olarak 4-65 μm) ve düşük gözenekliliğinden dolayı kemik büyümesini içeren kemik replasmanı uygulamaları için uygun bulunmadığı halde, bunların filtreleme için uygun olduğunu saptamışlardır. Düşük Young modülleri, yüksek mukavemet ve süneklik gibi bir implant malzemesinden beklenen ana mekanik gereksinimleri karşılamaları nedeniyle, degrade gözenekli metalik köpüklerin işlenmesinde de kullanılabileceğini saptamışlardır.

Gurau *et al.* (2014), küresel simetriye sahip *Fe-Mn-Si-Cr* şekil hafızalı alaşımın aktif elemanlarını elde etmek için eksensel yer değiştirme/kuvvet geliştirebilen, şiddetli plastik deformasyona uyarlanmış yüksek hızda yüksek basınçlı burulma (*HS-HPT*) yöntemini anlatarak bu yöntemin neden olduğu yapısal değişiklikleri şekil hafızalı alaşımlarda belirlemişlerdir. Şekil hafızalı alaşımların kristal taneleri ile birlikte ortaya

çıkan yapısal değişikliklere *HS-HPT* yönteminin sebep olduğunu belirlemişler ve bu durumu *X*-ışını kırınımı deneyleri ile doğrulamışlardır.

Dughaish (2014), nitinolü enerjik fotonlarla ışınlayarak, proton ışınlanması anında amorf yapı oluştuğunu, proton ışınlanmasından sonra östenit dönüşüm sıcaklığının yükseldiğini, histerezis kümeleşme boşluklarının boyutu ve miktarının arttığını gözlemlemiştir. *NiTi* şekil hafızalı alaşımında proton ışınlamasının dönüşüm sıcaklığında kayda değer bir etkiye sahip olduğunu, proton ışınının enerjisi arttığında *NiTi* alaşımının martensitik dönüşüm sıcaklığının düştüğünü ve proton ışınlaması ile oluşan kusurların geçici olduğunu saptamışlardır. Alaşıma oda sıcaklığında 76 gün yaşlandırma (*aging*) işlemi uygulandıktan sonra 520 K'de 30 dakika tavlamış ve nano kristal materyallerin artırılmış ışınlama direnci gösterdiğini saptamıştır.

Suresh *et al.* (2015), *NiTi* şekil hafızalı alaşım modül çeşitliliğini, nanodinamik mekanik analiz ile mikro yapısal seviyeyi araştırmışlar ve katı deneysel ölçümlerle karşılaştırmışlardır. Makro ve mikro seviyedeki modül değerleri arasındaki farkın kristal yapı yönelmesine ve yönelmemesine dayandığını saptamışlardır. Deneysel sonuçların teorik tahminlerle uyum içinde olduğunu ve martensit fazın daha yüksek modül değerine sahip olduğunu doğrulamışlardır.

Volkov *et al.* (2017), kendiliğinden yayılmış yüksek sıcaklık sentezi ile imal edilen gözenekli *Ti-Ni* şekil hafızalı alaşım numunelerinin fonksiyonel-mekanik özelliklerinin simülasyonu için bir model önermişlerdir. Şekil hafızalı materyalin deformasyon faz hesabı için bir mikroyapısal model kullanarak farklı sıcaklıklarda gerilme-gerinim eğrilerinin simülasyonu ve gözenekli bir *Ti-Ni* örneğinin sabit bir gerilme altında soğutma ve ısıtma üzerine faz deformasyonunun deneysel verilerle iyi bir uyum içinde olduğunu belirlemişlerdir.

Xue *et al.* (2017), martensitik dönüşümün şekil hafızalı alaşımların (*ŞHA*) uygulamaları için temel oluşturması sebebiyle *ŞHA*'ların dönüşüm sıcaklığının hızlı ve doğru tahminlerini yapmada pratik önem taşıdığını belirtmişlerdir. Ayrıca, araştırmacılar

alaşımlarda elementlerin atomik yarıçapı ve kimyasal bağlanmaları ile ilgili malzeme tanımlayıcı özelliklerini kullanarak istatistiksel öğrenme yaklaşımını geliştirmişlerdir. Bu yaklaşımın da dönüşüm sıcaklıkları için ortalama bir tahmin sağladığını belirtmişlerdir.

Carmine *et al.* (2017), nanoendentasyon ile *NiTi* şekil bellekli alaşımlardaki yorulma hasarının analizini araştırmışlardır. Bu analiz için doğrudan nüfuz etme derinlik eğrisi ve yükleme boşaltma girinti döngüsü parametrelerini tanımlamışlardır. Bu parametreleri, köpek-kemik numunelerinde meydana gelen düşük yorgunluğa uğramış mikroyapısal hasar mekanizmalarında ve çatlak yayılımı sırasında tek kenarlı çatlak numunelerde analiz için kullanmışlardır.

Wang *et al.* (2017), *Ni-Ti* şekil hafızalı alaşımların element dağılımını ve yüzey mikroyapısını 3 MeV enerjili protonlara maruz bırakarak incelemişlerdir. *Ni-Ti* şekil hafızalı alaşımların yüzeylerinin üç tabakadan oluştuğunu, en dışta tetragonal bir TiH_2 faz yapısı ve iç tabakanın esas olarak *bcc* östenit fazından oluştuğunu ve buna ek olarak, en dış ve iç kat arasında Ti_2Ni fazı, bir *fcc* yapısı geçiş katmanı olarak işlev gördüğünü gözlemlemişlerdir.

Niccoli *et al.* (2017), şekil hafızalı alaşım halkalarını hızlandırıcılarda kiriş–boru bağlayıcıları gibi olası uygulamalar için kullanmışlar ve özellikle *NiTiNb* halkalarının sıkıştırma performansı, temas basıncı ve sıkıştırma/açma mekanizmaları açısından halka ve vakum tüpü arasındaki başlangıç boşluğunun farklı değerleri için çalışmışlardır. Bu halkaların iki yönlü şekil hafıza özellikleri sayesinde yüksek enerjili parçacık hızlandırıcılarında, özellikle radyoaktif alanlarda termik olarak indüklenen montaj ve sökme işlemlerinde uzaktan etkinleştirilebileceğini göstermişlerdir.

Oliveira *et al.* (2017), oda sıcaklığında süper elastik olan *NiTi* ve *CuAlMn* şekil bellekli alaşımlarının benzer olmayan lazer kaynağı üzerinde yapılan çalışmalarını incelemişlerdir. Ayrıntılı mikro yapısal karakterizasyonu uygulayarak süper elastikiyet ve yüksek termal ve elektrik iletkenliğini birleştirerek bu benzersiz kombinasyonlara

dayalı yeni uygulamalar olabileceğini göstermişlerdir.

Shariat *et al.* (2017), işlevsel dereceli kademeli hafıza alaşımlarının tasarım, imalat ve deneysel değerlendirmesi üzerine yaptıkları çalışmada, işlevsel dereceli kademeli hafıza alaşımlarının genişlemiş dönüşüm basıncı ve uygulamalarda sıcaklık pencereleri sağladığını bildirmişler ve şekil hafızalı alaşımların imalatı için farklı teknikler önermişlerdir.

Yazdandoost and Mirzaeifar (2017), moleküler dinamik (*MD*) simülasyon uygulamaları ile *NiTi* östenitteki dislokasyonların yapısını ve enerjisini araştırmışlardır. Elde edilen sonuçlarla *NiTi* şekil hafızalı alaşımların ilişkili kusurlarının özelliklerini belirlemişlerdir. Elde ettikleri sonuçların, östenit *NiTi* şekil hafızalı alaşımlardaki kusurların belirli bir yönüyle ilgili herhangi bir problemi incelemek için uygun potansiyel seçmek için bir araç olduğunu göstermişlerdir.

Chen and Andrawes (2017), *NiTiNb* şekil bellekli alaşım spiraller kullanan yeni bir düzenleme tekniği önermişler ve *NiTiNb* şekil hafızalı alaşımın betonun monoton ve siklik yük altında üç boyutlu gerilme mukavemet davranışını tahmin ve simule edebilen, esneklik temelli bir *NiTiNb* şekil hafızalı alaşım olarak yapılandırılmış beton kurucu modeli önermişlerdir. Deney sonuçlarına dayanarak yeni sertleştirme/yumuşatma fonksiyonu, genleşme oranı fonksiyonu ve hasar parametresi türetilmiş ve doğrulanmıştır. Önerilen modelin, deney sonuçlarıyla karşılaştırıldığında *NiTiNb* şekil hafızalı alaşımın oluşturduğu betonun eksenel ve yanal gerilme-deformasyon davranışlarını çok benzer olarak karşılayacağını kanıtlamışlardır.

Zhang *et al.* (2017), şekil hafızalı alaşımların geliştirilmesinin her zaman fonksiyonel Ti alaşımlarının en önemli yönlerinden birisi olduğunu belirterek çeşitli Mo içerikleri olan *Ti-Zr-Mo* serisi alaşımlar hazırlamışlardır. Mo'nin martensitik geçiş ve şekil bellek özelliklerine *Ti-Zr* alaşımı üzerindeki etkilerini araştırmışlardır. *XRD* ve *TEM* sonuçları ile incelenen alaşımların faz yapısının Mo içeriğine büyük ölçüde bağlı olduğunu göstermişlerdir. Ağırlıkça %2 Mo ile *Ti-Zr-Mo* alaşımı, çoğunlukla α-martensitten ve

birkaç β fazından oluştuğunu saptamış ve Mo içeriği ağırlıkça %4'e yükseldikçe, *Ti-50Zr-4Mo* alaşımı α-martensit ve β fazından oluştuğunu saptamışlardır. Mo içeriği ağırlıkça %8'e kadar yükseldiğinde, alaşım çoğunlukla β fazı ve az miktarda α-martensit fazını içerdiğini belirtmişlerdir. Termal analizlerin, incelenen alaşımların ters martenzitik geçiş sıcaklığının, Mo artışı ile azaldığını gösterdiğini saptamışlardır. Ayrıca, incelenen alaşımların şekil bellek kurtarma oranı (η) üzerindeki Mo içeriğinin etkisini de araştırmışlar ve elde edilen sonuçlara göre η'nın artmasının Mo'nun ağırlıkça yüzde içeriğiyle ters orantılı olduğunu belirlemişlerdir.

4. *Ti-Ni* şekil hafızalı alaşımlar ile ilgili yapılmış çalışmalar: İleri teknolojik malzemeler sınıfındaki şekil hafızalı alaşımların (*ŞHA*) en önemlileri arasında olan ve eşsiz özellikleri ile birçok uygulama alanında kullanılan *Ti-Ni* şekil hafızalı alaşımların valens elektron popülasyonları ve bu popülasyonlara etki eden faktörler hakkında literatürde sınırlı sayıda çalışma mevcut olup bu çalışmalar aşağıdaki gibi özetlenmiştir.

Bhatt and Chaudhari (2005), valens bant fotoemisyon tekniği ve çekirdek seviye tekniğini kullanarak 400 dereceye kadar *TiNi* multi tabakalarını tavlamışlar ve (Ti (50 Å) /Ni (50 Å)) x10 tane multi tabakalı örnekleri ultra yüksek vakum koşulları altında elektron demeti buharlaşma tekniğini kullanarak hazırlamışlardır. Derinlik profili çekirdek seviye fotoemisyon araştırması yaparak, tavlanmış örneklerde sıcaklık değişimi ile ara yüzde elektronik bağlanmanın doğasında dereceli değişim gösterdiğini belirtmişlerdir. Valens bant spektrumunun *TiNi* alaşımının oluşumu için güçlü kanıt sağladığını saptamışlardır. Ayrıca alaşım oluşumunu doğrulamak için örneklerin *XRD* ölçümlerini almışlar ve bu ölçümlerle *TiNi* alaşımlarının 300°C'de tavlanmasının amorf yapıya yol açtığını, 400°C'de tavlandığında da *TiNi* alaşımının yeniden kristalleştiğini ve *TiNi* alaşımı oluşumu esnasında ara yüzde Ni den Ti ye doğru yük transferi olduğunu Ti ve Ni her ikisi için fermi seviyesinin düştüğünü ve bunların teorik hesaplarla uyum içinde olduğunu saptamışlardır.

Senkovskiy and Uzdin (2013), fotoelektron spektroskopisi yardımı ile *Ti-Ni* alaşımlarında Ni *d* durumlarının elektronik yoğunluk değişimini araştırmışlardır.

İncelenen alaşımlarda Nikelin atomik konsantrasyonunun düşüşü ile *d* enerji seviyelerinin daha yüksek enerjilere kaydığını ve daha dar Ni-*d* bantlarının oluştuğunu saptamışlardır.

Senkovskiy *et al.* (2012), *X*-ışını fotoelektron ve *X*-ışını absorbsiyon spektrometrelerini kullanarak $Ti_{55}Ni_{45}$, $Ti_{50}Ni_{50}$, $Ti_{45}Ni_{55}$ ikili homojen alaşımlarının yapılarını araştırmışlardır. İncelenen *TiNi* alaşımlarının oluşumları üzerine işgal edilen ve edilmeyen *d* durum yoğunluklarının yeniden dağılımını türetmek için deneysel veriler elde etmişler ve bu verilere göre alaşımdaki nikelin *d* bantlarının işgalinin alaşım elementlerinin birleşim oranına bağlı olmadığını ve Ti'nin *d* kabuk işgalinin ise alaşım elementlerinin bileşimine güçlü bir şekilde bağlı olduğunu saptamışlardır. Ayrıca alaşımlama sırasındaki *d* durumlarının değişiminin yük transferinden bağımsız olduğunu ve *Ni-Ti d* kabuğu işgalinin ise *d* ve *sp* durumları arasındaki yeniden iç atomik düzenlenmeden kaynaklandığını belirlemişlerdir. İncelenen alaşımlar içerisinde $Ti_{50}Ni_{50}$ alaşımının eşsiz olduğunu söyleyerek en düşük *d* kabuğu doluluk oranına ve en yüksek *sp* elektron sayısına sahip olduğunu belirlemişlerdir. Sonuç olarak, incelenen alaşımların Ni konsatrasyonu arttıkça *TiNi* alaşımının kayda değer Ti *d* elektronu kazanacağını ve bu durumun Ni ce zengin *TiNi* alaşımlarında dönüşüm sıcaklığını düşürerek elastik modülü artıracağını saptamışlardır.

5. Çeşitli formlardaki bileşik ve alaşımların bazı önemli özellikleri üzerine basınç etkisini araştırma konusu edinen çalışmalar: Geçiş metalleri, bileşikleri ve alaşımları için bu yapıların bazı önemli karakteristik özellikleri üzerine basınç etkisi ile ilgili literatürde birçok çalışma mevcut olup bazıları aşağıdaki gibi özetlenmiştir. Ancak *X*-ışını şiddet oranları, farklı metotlar kullanılarak belirlenmiş valens elektron yapıları, delokalizasyon ve/veya yük transfer çalışmaları ve bunları etkileyen parametreler üzerine basınç etkisi ile ilgili literatürde çok az sayıda çalışma mevcut olup bu çalışmalar da aşağıdaki gibi özetlenmiştir. Ayrıca şekil hafızalı nanoalaşımların özellikleri üzerine alaşım üretimi sırasında uygulanan basınç hakkında literatürde herhangi bir çalışmaya rastlanmamıştır.

İçelli and Erzeneoğlu (2002), Zn 3*d* geçiş metalinin $I_{K\beta}/I_{K\alpha}$ *X*-ışını şiddet oranı üzerine basınç etkisini 59,5 keV uyarıcı foton enerjisinde yüksek resolüsyonlu Si(Li) dedektörü kullanarak araştırmışlardır. Belli bir basınç değerine (200 Pa) kadar Zn için elde edilen $I_{K\beta}/I_{K\alpha}$ *X*-ışını şiddet oranının azaldığını ve daha sonra tekrar arttığını gözlemlemişlerdir.

Mushnikov *et al.* (2004), $YbInCu_4$ bileşiğinde Yb'nin valens durumları üzerine alaşımlama ve basınç etkisini araştırmışlar ve yüksek basıncın (20 GPa) bileşikteki 4*f* valens bandında elektron hibridizasyonuna güçlü bir şekilde sebep olduğunu ve bileşiğin fiziksel özelliklerinin modifikasyonundan değerlik geçişlerinin etkili bir şekilde sorumlu olduğunu saptamışlardır.

Zhao *et al.* (2007), 5,5 nm boyutundaki *CdZnSe* alaşım kuantum dotlarının (*QDs*) fotolüminesanslarının basınca bağımlılığını araştırmışlar ve 3,5 nm boyutundaki *CdSe* alaşım kuantum dotlarının değerleri ile karşılaştırmışlardır. Uygulanan basınç ile birlikte kuantum dotlarının enerji boşluklarının arttığı ve basınç katsayılarının *CdZnSe* için 35.4 meV/GPa ve *CdSe* için 28.4 meV/GPa olduğunu belirlemişlerdir. Araştırmacılar, *CdZnSe* alaşımı kuantum dotları için basınç katsayı değerinin *s*-orbitallerinin bağlanma enerjilerini artırdığını ve *p-d* orbitallerinin bağlanma enerjilerini azalttığını saptayarak basınçla alaşım etkisi arasındaki ilişkiyi belirtmişlerdir. Sonuç olarak, yüksek basınç altında alaşımlama işleminin elektronik durum ve yapı geçişinde egemen bir role sahip olduğunu göstermişlerdir.

Iota *et al.* (2007), 3*d* geçiş metallerinde (Fe, Co, Ni) manyetizma ve elektronik yapı üzerine yüksek basınç etkisini araştırmışlardır. Elde edilen sonuçlara göre Fe'in net manyetik momentinin 18 GPa basınç üzerinde Fe'nin *hcp* faz geçişi sebebiyle azaldığını ancak Co ve Ni'nin 100 GPa basınç üzerinde dahi manyetik momentlerinin olduğu gibi kalarak ferromanyetik özelliklerini koruduklarını açıklamışlardır. Sonuç olarak Fe, Co ve Ni'nin 3*d* valens bantlarının basınç ile genişlemesi sebebiyle ferromanyetik özelliklerin basınçla değişebildiğini belirlemişlerdir.

Jafari *et al.* (2011), Titanyum (Ti)'un sıkı paketlenmiş hexagonal yapısı (*hcp*) üzerine

basıncın etkisini araştırmışlar ve Epitaxial Bain Path metodunu kullanarak Gibbs serbest enerjisi açısından elektronik yapı değişimini incelemişlerdir. Sonuç olarak, bu işlemi birkaç basınç için tekrarladıklarında, kafes parametreleri üzerine basıncın etkisini ortaya çıkarmışlardır. Yoğunluk fonksiyonel teorisini (*DFT*) kullanarak 30 GPa basınç değerine kadar basıncın, iletkenlik ve özdirenç gibi elektronik yapıya bağlı parametrelere etkilerini araştırmışlar ve basıncın bu parametreleri güçlü bir şekilde değiştirdiği sonucuna varmışlardır.

Dagistanli and Mutlu (2012a), 3*d* geçiş metallerinin *X*-ışını şiddet oranları ($I_{K\beta}/I_{K\alpha}$) üzerine dış basınç etkisini araştırarak *LMTO* metodu vasıtasıyla basıncın bir fonksiyonu olarak valens elektron doluluk oranlarını belirlemişlerdir. Ayrıca elde ettikleri dataları *MCDF* sonuçlarıyla kıyaslayarak 3*d* orbitali yarıdan daha az dolu olan elementler için basınç artışıyla *X*-ışını şiddet oranlarının azaldığını ve *s* orbital durumlarından *d* orbital durumlarına elektronun geçerek delokalize olduğunu ve 3*d* orbitali yarıdan daha fazla dolu olan elementler için basınç artışıyla *X*-ışını şiddet oranlarının arttığını ve *d* orbital durumlarından *p* orbital durumlarına elektronun geçerek delokalize olduğunu saptamışlardır.

Kim *et al.* (2014), spark plazma sinterleme tekniği kullanılarak nanokristal Mg alaşımlarının mikroyapısı ve özellikleri üzerine sinterleme basıncının etkisini araştırmışlardır. *Mg-6%Al* alaşımlarının sinterleme basıncı ve sıcaklığı arttıkça nanokristal partiküller arasında daha güçlü bağlanma olduğunu saptayarak ara yüzeylerde metal-metal bağlanma yüzdelerinin arttığını belirtmişlerdir.

Rumman *et al.* (2015), *WC-7,5wt%Nano Co* tozlarının karışımından katı karbürler üretmişler ve üretilmiş yapıların mekanik özellikleri üzerine spark plasma sinterleme basıncının etkisini araştırmışlardır. Sinterleme boyunca 30-80 MPa arasında farklı basınç değerleri uygulanarak ölçümler almışlar ve numunelerde en yüksek sertliğin 80 MPa basınç değerinde oluştuğunu saptamışlardır.

Lee and Ahn (2015), *Al-Cu-Zn* alaşımının sıvı faz sinterleme özelliklerini çeşitli toz

metalürjisi işleme koşullarına göre incelemişlerdir. Her bir alaşım elementlerinin tozlarını, *Al-6Cu-5Zn* alaşımını oluşturmak üzere harmanlayarak sırasıyla 200, 400 ve 600 MPa basınç değerlerinde sıkıştırmışlardır. Sinterleme işlemini N_2 gaz atmosferinde 410, 560 ve 615°C sıcaklıklarda gerçekleştirmişlerdir. Yoğunluk ve mikro sertlik ölçümleri farklı işlem safhaları için gerçekleştirilmiş ve sırasıyla her koşul için sinterlenmiş malzemelerin enine kopma mukavemetini incelemişlerdir. Mikroyapıyı optik mikroskobunu (*OM*) ve taramalı elektron mikroskobunu (*SEM*) kullanarak karakterize etmişler ve *Al-Cu-Zn* alaşımının basınç ve sinterleme sıcaklığı etkisini Zn katkısına göre araştırmış ve rapor etmişlerdir.

Da Costa *et al.* (2015), *Nb-20%Cu* kompozit tozların bazı özellikleri üzerine sıkıştırma basıncının etkisini araştırmışlardır. Toz numuneleri 200, 300, 400 ve 500 MPa basınç değerlerinde presleyerek 1100°C sıcaklıkta 60 dakika sinterlemişlerdir. Sinterleme sonrasında, numunelerin yoğunluğunu, yapıların tesir kesitlerini ve elektriksel iletkenliklerini belirlemişlerdir. Yoğunluk ve elektriksel iletkenliğin basınç değerlerine göre değişmediğini ancak presleme basıncı arttıkça sinterleme esnasında numunelerde çatlaklar oluştuğunu saptamışlardır.

Zhang *et al.* (2016), *Al-10Si-yCu-xMn-zFe* kalıp-döküm Al alaşımlarında gerilme davranışları, deformasyon davranışları ve kırılma mekanizmaları üzerine yüksek basıncın ve kimyasal kompozisyonun etkisini araştırmışlardır. Mn, Cu ve Fe gibi elementlerin kimyasal kompozisyonlarının alaşımların sertleşmesini önemli ölçüde etkilemediğini saptamışlar ve en yüksek gerilme özelliklerini oda sıcaklığında 190 MPa ve 308 MPa basınç değerlerinde bulmuşlardır.

Mazzer *et al.* (2016), *Cu-11.4Al-3.2Ni-3Mn-0.5Nb (wt%)* yüksek sıcaklıkta tavlanmış şekil hafızalı alaşımların mikroyapı, faz geçişleri ve şekil hafıza etkisini ilk kez araştırmışlardır. Elde edilen alaşımın şekil değişiminin geriye dönme oranının 690 MPa basınçta preslenen alaşım için %73 oranına ulaştığını ve alaşımın yapısının en iyi olduğu basınç değerinin ise 1560 MPa olduğunu saptamışlardır.

Maurya *et al.* (2016), spark plazma sinterleme tekniği ile $Al_{86}Ni_8Y_6$ mekanik amorf alaşım tozlarının sinterleme esnasında faz değişimleri üzerine sağlamlaştırma basıncının etkisini araştırmışlardır. Deney işlemlerini 100-400 MPa aralığında basınç değerlerinde gerçekleştirmişler ve elde edilen sonuçlara bu basınç değerlerinin etkisini araştırmışlardır. Sonuç olarak en yüksek basınç değerinde (400 MPa) sinterleme esnasında iç partikül bağlanmalarının daha iyi olması sebebiyle en iyi yoğunlaştırmanın olduğunu ve amorf fazların en yüksek hacim fonksiyonuna sahip olduğunu saptamışlardır.

Ye *et al.* (2016), *Ti-48Al* yapılarının genleşme davranışları üzerine sıkıştırma basıncının etkisini araştırmışlardır. Elemental toz numuneleri farklı basınçlar altında soğuk presleme yaparak silindirik yeşil numuneler hazırlamışlardır. Elde edilen ölçüm sonuçlarına göre farklı basınçlar ile üretilen numunelerin sinterleme esnasında farklı kimyasal reaksiyonlar geçirdiğini ve difüzyon durumlarının farklı olduğunu saptayarak yüksek basınçlarda üretilen numunelerin düşük basınçlarda üretilen numunelere göre daha büyük genleşme davranışı gösterdiğini saptamışlardır.

Yu *et al.* (2016), $Al_{0.1}CoCrFeNi$ yüksek entropili alaşımın mikroyapı ve özellikleri üzerine yüksek burulma basıncının etkisini araştırmışlardır. Numuneyi 6 GPa sıcak her yönlü basınç değeri altında oda sıcaklığında hazırlayıp ölçümlerini almışlardır. Sonuç olarak, oda sıcaklığında yüksek burulma basıncı ile tek fazlı üretilen yüksek entropili alaşımın plastik deformasyon mekanizmalarının ve mekanik özelliklerinin değiştiğini saptamışlardır.

Gueddouh *et al.* (2016), yoğunluk fonksiyonel teorisini (*DFT*) kullanarak Fe_xB (x=1, 2, 3) bileşiklerinin yapı, manyetik ve mekanik özellikleri üzerine basıncın etkisini araştırmışlardır. Hazırlanan numunelerde, manyetik durumlardan manyetik olmayan durumlara ve bu durumlarda süper iletkenlik ihtimaliyetinin bağlanma durumlarına göre kritik geçiş basıncını belirlemek amacıyla 0-90 GPa basınç aralığında numunelerin yapı, manyetik ve mekanik özelliklerini araştırmışlardır. Elde edilen sonuçlara göre, Fe_xB ferromanyetik bileşiklerinin orbital durum yoğunluklarının (*DOS-density of state)* artan

basınçla önemli ölçüde değişime uğradığını saptamışlar ve 50-90 GPa basınç aralığında numunelerin ferromanyetik durumdan manyetik olmayan duruma geçiş yaptıklarını belirlemişlerdir.

Haitao *et al.* (2016), *Mg-Zn-Y* (*Mg-6Zn-1Y* ve *Mg-6Zn-3Y*) alaşımlarının mikroyapı ve mekanik özellikleri üzerine katılaşma sırasındaki yüksek basıncın etkisini optik mikroskobu, taramalı elektron mikroskobu, *X*-ışını kırınımı ve Vickers sertlik testi cihazlarını kullanarak araştırmışlardır. Elde edilen sonuçlara göre, atmosferik basınçta katılaşma esnasında *Mg-6Zn-1Y* alaşımının *α-Mg*, Mg_7Zn_3 ve Mg_3YZn_6'dan ve *Mg-6Zn-3Y* alaşımının ise *α-Mg*, $Mg_3Y_2Zn_3$ ve Mg_3YZn_6'dan oluştuğunu gözlemlemişlerdir. 6 GPa yüksek basınç altında katılaşma esnasında ise her iki alaşımda *α-Mg*, *MgZn* ve $Mg_{12}YZn$'den oluştuğunu saptamışlardır. Alaşımlardaki ana ikinci fazın şeklinin ise atmosferik basınçta katılaştırma için oluşturulan bir tabakalı yapıdan 6 GPa basınçta katılaşma için oluşturulan küçük parçacıklara dönüştüğünü gözlemlemişlerdir. Ayrıca katılaşma esnasındaki basıncın dentrit mikroyapılarına önemli ölçüde etki ettiğini belirtmişlerdir.

Wu *et al.* (2016), ultra-yüksek basınç uygulanan $La_{0,70}Mg_{0,30}Ni_{3,30}$ hidrojen depolayan alaşımın mikroyapı ve elektrokimyasal özellikleri üzerine ultra-yüksek basıncın etkisini araştırmışlardır. Farklı fazlarda hazırlanan numunelere 1-5 GPa basınç aralığında presleme basıncı uygulamış ve basınç 3 GPa ve 5 GPa yapıldığında atomik difüzyon için peritektik reaksiyonların tamamlanmadığını saptamışlardır. Yapılan elektrokimyasal ölçümler, 1 GPa basınç değerinde alaşım elektrotunun çevrimsel kararlılığının arttığını ancak basınç 3 GPa ve 5 GPa yapıldığında bu kararlılığın azaldığını saptamışlardır. Ayrıca basınç artışı ile alaşım yapıya hidrojen difüzyon katsayısının azaldığını belirlemişlerdir.

6. Çeşitli formlardaki bileşik ve alaşımların bazı önemli özellikleri üzerine tavlama sıcaklığının etkisini araştırma konusu edinen çalışmalar: Geçiş metalleri, bileşikleri ve alaşımları için bu yapıların bazı önemli karakteristik özellikleri üzerine sıcaklığın etkisi ile ilgili literatürde birçok çalışma mevcut olup bazıları aşağıdaki gibi özetlenmiştir.

Ancak *X*-ışını şiddet oranları, farklı metotlar kullanılarak belirlenmiş valens elektron yapıları, delokalizasyon ve/veya yük transfer çalışmaları ve bunları etkileyen parametreler üzerine sıcaklık etkisi ile ilgili literatürde çok az sayıda çalışma mevcut olup bu çalışmalar da aşağıdaki gibi özetlenmiştir. Ayrıca şekil hafızalı nanoalaşımların karakteristikleri üzerine tavlama sıcaklığının etkisi hakkında herhangi bir çalışmaya rastlanmamıştır.

Han and Demir (2010d), 3*d* geçiş metallerinin *X*-ışını şiddet oranları ($I_{K\beta}/I_{K\alpha}$) üzerine tavlama sıcaklığının etkisini çeşitli alaşım bileşikleri için *X*-ışını flüoresans çalışmaları ile belirlemişlerdir. Farklı sıcaklıklarda tavlanmış ve tavlanmamış Fe_xNi_{1-x}, Ti_xNi_{1-x} ve Co_xCu_{1-x} alaşımlarında ki Fe, Ni, Ti, Co ve Cu'nun *X*-ışını şiddet oranlarını 10 mCi ^{109}Cd radyoaktif nokta kaynaktan yayımlanan 22,69 keV'lik *X*-ışınlarının uyarımı ile belirlemişlerdir. Tavlanmış ve tavlanmamış numuneler için belirlenen farklı alaşımlardaki 3*d* geçiş metallerinin *X*-ışını şiddet oranlarında tavlamadan sonra sapmalar gözlemlemişlerdir. Tavlama işleminin 3*d* geçiş metal alaşımlarındaki *X*-ışını şiddet oranlarını önemli ölçüde değiştirdiğini belirtmişlerdir. Tavlama olayı tarafından meydana gelen bu değişikliklerin alaşımın fiziksel özelliğini güçlü bir şekilde etkilediğini ve 3*d* geçiş metal alaşımlarının elektrik, manyetik ve diğer özelliklerinin ısıl işlem uygulaması ile kontrol edilebileceğini belirtmişlerdir.

Tong *et al.* (2010), magnetron sputtering yöntemini kullanarak cam malzeme üzerine *TiNi* ince filmleri kaplamışlar ve film kompozisyonu enerji ayırımlı *X*-ışını spektroskopisi ile *Ti-51,06 ağ. %Ni* tanımlayarak farklı şartlar altında filmleri tavlamışlardır. Tavlanmış filmlerde Ti_3Ni_3 çökeltilerinin olduğunu, tavlama sıcaklığı arttıkça alaşımların martensit dönüşüm sıcaklığının arttığını saptamışlardır. *MTS IIXP* nano sertlik testi ile alaşımların mekanik özelliklerini araştırmışlar ve nano sertlik ve elastik modül tavlama şartlarının birbirleriyle ilgili olduğunu bulmuşlardır. 525°C den 600°C'ye kadar tavlama adımlarında Ti_3Ni_4 fazının ortaya çıktığını ve bozulduğunu ve devam eden sıcaklıklarda nano sertlik azalmasıyla elastik modülün düzenli şekilde arttığını, çökelmenin ince filmlerin mekanik özelliklerinden etkilendiğini saptamışlardır.

Dehaghani and Ahmedian (2015), *Co-Cr-Mo/58S* bio-cam gözenekli nano-kompozitlerin mekanik özellikleri üzerine sinterleme sıcaklığı ve sinterleme zamanının etkisini araştırmışlardır. Numuneler soğuk presleme tekniği ile şekillendirilerek 1100, 1150, 1200 ve 1250°C'de 3, 6, 9, 12 saat sürelerle sinterlenerek hazırlanmış ve *XRD* (*X-ray Diffraction*/*X*-ışını kırınımı), *SEM* (*Scanning Electron Microscopy*/Taramalı elektron mikroskobu), basınç testi teknikleri ile kristal yapıları ve görüntüleri elde edilmiştir. Elde edilen sonuçlara göre, sinterleme sıcaklığı ve zamanının bu yapılar üzerinde belirli değişiklikler meydana getirdiğini saptamışlardır. 1250°C'de 3 saat sinterlenen numunelerin difüzyon hızının maksimum baskın değerine ulaştığını saptamışlar ve bu numunenin *SEM* görüntülerinden en iyi bağlanma durumunun ortaya çıktığını ve en iyi gözenek boyutunun oluştuğunu gözlemlemişlerdir.

Vojtech *et al.* (2014), Nanokristal nitinolü (50,9 at % Ni) %40 soğuk deformasyonla hazırlayarak 300-550°C'de 15 dakika sinterlemişler ve sinterlenen numunenin yapı değişimini ve mekanik özelliklerini *TEM*, mikro *XRD*, farklı tarama kalorimetresi, Vicker sertlik ölçümleri, gerilim ve esneme-tip dayanıklık testi ile incelemişlerdir. Sonuçta soğuk işlenmiş materyalin, yüksek konsantrasyonda örgü kusuru içerdiği ve 50 nm kalınlığında *B2* tanelere sahip nanokristal olduğunu saptamışlardır. Isısal uygulamadaki sıcaklık artışı ile *B2* den $B19^{I}$'a dönüşüm basınç değerinin düştüğünü fakat 300-450°C sıcaklık uygulamalarından sonra gerilime dayanım düşüşünün yavaş olduğunu ve mekanik özelliklerin değişiminin yapısal değişikliklerle ilgili olduğunu saptamışlardır.

Karaman (2014) tez çalışmasında, *316 LVM* paslanmaz çelikten üretilmiş stent malzemesine farklı tavlama rejimleri uygulamış ve farklı tavlama rejimlerinin malzemenin mikroyapısına ve son mekanik özellikleri üzerine etkisini incelemiştir. Mevcut tavlama rejimi ile üretilmiş numunelerden daha ince taneli mikroyapıya ve son mekanik özelliklere sahip numuneler elde etmiştir. Balcı (2015) tez çalışmasında, farklı toz üretim metotlarının ve sinterleme tekniklerinin malzemelerin mikroyapı ve mekanik özellikleri üzerindeki katkısını göz önüne alarak incelemiştir. Spark plazma sinterleme tekniği ile elde edilen yığın yapıdaki niyobyum borürler, vanadyum borürler ve Co

aktive edilmiş basınçsız sinterleme yoluyla elde edilen niyobyum borürlerin, yüksek yoğunluk, yüksek sertlik, yüksek aşınma direnci ve yüksek sürtünme katsayı değerlerini gösterdiğini saptamıştır.

Badarulzaman *et al.* (2015), *Al-20-vol%Sn* metal matris kompozit alaşımını katıhal direk dönüşüm metodunu (geri dönüşüm *Al 6061* alaşımı için) kullanarak 10 Ton'luk soğuk presleme uygulayarak hazırlamışlar ve 200, 250, 300, 350°C sinterleme sıcaklıklarında sırasıyla 1, 2, 3, 4, 5 saat tavlayarak alaşımın optimum sertlik, dayanım ve yüzey bütünlüğünü elde etmek için araştırma yapmışlardır. Elde edilen sonuçlara göre, sinterleme zamanı ve sıcaklığı arttıkça *Al-20-vol%Sn* alaşımının sertlik ve dayanımının azaldığını belirlemişlerdir. Ayrıca, 350°C sinterleme sıcaklığında *Al-Sn* kompozit alaşımının daha iyi morfolojik yapıya sahip olduğunu gözlemlemişlerdir.

Zou *et al.* (2015), yüksek basınç sinterleme tekniği ile hazırlanan $Bi_2(Te_{1-x}Se_x)_3$ nanokristal alaşımlarının termo-elektriksel özelliklerini araştırmışlardır. Toz yapıdaki $Bi_2(Te_{1-x}Se_x)_3$ (x=0; 0,03; 0,05; 0,07; 0;10) malzemeleri 6 GPa yüksek basınçta presleyerek 673 K sıcaklıkta vakum altında 36 saat sinterleyerek bulk malzeme formları oluşturmuşlardır. Hazırlanan numunelerin faz kompozisyonlarını, morfolojilerini ve termo-elektriksel özelliklerini karakterize etmişlerdir. Alaşımların tavlama öncesi ve sonrasında nanopartiküllerden oluştuğunu belirtmişler ve alaşımların tavlama ile termo-elektriksel özelliklerinin geliştiğini saptamışlardır.

Ni *et al.* (2015), *SiCp/Al-30Si* alaşım matrisini, sinterleme sıcaklığı 560-590°C aralığında olan farklı sıcaklıklarda vakumlu sıcak presleme tekniği ile üretmiş ve bu malzemelerin mikroyapıları, fazları ve termal genişleme özelliklerini *XRD* (*X*-ışını kırınımı), *TEM* (Geçirmeli elektron mikroskobu), *OM* (Optik mikroskobu), *SEM* (Taramalı elektron mikroskobu) ve *TMA* (Termo-Mekanik Analiz) donanımlarını kullanarak araştırmışlardır. Elde edilen sonuçlara göre, sinterleme sıcaklığının artışı ile Si faz boyutu ve göreceli yoğunluğunun arttığını, gerinim dayanımının önce artıp sonra azaldığını belirlemişlerdir. Ancak artan sinterleme sıcaklığının alaşımın termal genleşme katsayısını azaltamadığını saptamışlar ve sinterleme sıcaklığının

kompozitlerin gerinim dayanımı ve termal genişlemesi üzerinde belirli bir etkiye sahip olduğunu belirtmişlerdir.

Shongwe *et al.* (2015), spark plazma sinterleme tekniğini kullanarak üretilen *Fe-30%Ni* alaşımlarının mikroyapı ve mekanik özellikleri üzerine sinterleme sıcaklığının etkisini araştırmışlardır. Göreceli yoğunluk, mikro-sertlik ve yüzey kusurlarının mikroyapıyı etkileyen sinterleme sıcaklığına bağlı olduğunu belirtmişlerdir. Sinterleme sıcaklığının artmasıyla alaşımın tane boyutlarının ve yoğunluğunun arttığını gözlemlemişlerdir.

Mudinepalli *et al.* (2015), $Ba_{0.9}Sr_{0.1}TiO_3$ (*BST*) nanokristal seramiklerinin yapısal, dielektrik ve ferroelektrik özellikleri üzerine spark plasma sinterleme sıcaklığının etkisini araştırmışlardır. Elde edilen sonuçlara göre, 300-400°C sıcaklıklardan daha az sıcaklıklarda nanokristal seramikler için daha homojen mikroyapı ve daha yüksek yoğunluk gösteren yapılar olduğunu saptamışlardır. 800-1000°C sinterleme sıcaklık aralığında çok kısa sürede nanokristal $Ba_{0.9}Sr_{0.1}TiO_3$ seramik yapıların yoğunlaşarak oluştuğunu *XRD* (*X*-ışını kırınımı), *TEM* (Geçirmeli elektron mikroskobu), *SEM* (Taramalı elektron mikroskobu), Elektriksel, Ferroelektriksel ve Piezzoelektriksel ölçüm cihazları ile belirlemişlerdir. Sinterleme sıcaklığının artışı ile hem oda sıcaklığında hem de Curie sıcaklığında seramiğin dielektrik sabitinin arttığını belirlemişlerdir. Ayrıca, sinterleme sıcaklığının artışı ile zorlayıcı alanın devamlı arttığını fakat yapıda oluşan kendiliğinden polarizasyonun 900°C'ye kadar derece derece arttığını daha sonra hızlı bir şekilde düştüğünü saptamışlardır. Sonuç olarak, üretilen nanoseramiklerin çok iyi piezzoelektrik özellik gösterdiğini belirtmişlerdir.

Al-Aqeeli *et al.* (2015), *WC-Co-VC/*Cr_3C_2 nanokompozitlerin mekanik özellikleri üzerine sinterleme sıcaklığının ve farklı yapıların eklenmesinin etkilerini araştırmışlardır. İlk önce, mikroboyutta *WC* (Tungsten karbid) tozları ortalama kristal boyutu 10 nm olacak şekilde hazırlamışlar ve nano-kompozit *WC-9Co* ve *WC-12Co*'ya *VC* ve Cr_3C_2 tane büyüme inhibitörlerini ağırlıkça %6 olacak şekilde ekleyerek öğütmüşlerdir. Elde edilen yapıyı yüksek vakum ve 50 MPa basınç altında 10 dk sürede 1200°C ve 1300°C sıcaklıklarda sinterleyerek katı hale getirmişlerdir. Daha sonra

kompozitin mikroyapı ve mekanik özellikleri üzerine *WC* kristal boyut etkisini, Co içeriğinin etkisini ve sinterleme sıcaklığı etkisini araştırmışlardır. Elde edilen sonuçlara göre, *VC* ve Cr_3C_2 eklenmesinin sentezlenmiş kompozitin yoğunluğunu düşürdüğünü ve tane büyüklüğü inhibitörlerinin nanokompozitin tane büyüklüğünü 131 nm'de sınırladığını saptamışlardır.

Özdemir *et al.* (2016), Mo, Nb, Zr ve Y 4*d* geçiş metallerinin *X*-ışını şiddet oranları ($I_{K\beta}/I_{K\alpha}$) üzerine ölçüm anındaki ortam sıcaklığının etkisini 40-400°C sıcaklık aralığında araştırmışlardır. Elementlerin $\sigma_{K\alpha}$ ve $\sigma_{K\beta}$ tesir kesitlerini, *X*-ışını şiddet oranlarını, asimetri faktörünü, enerji kaymalarını ve yarı maksimumdaki tam genişliklerini (*FWHM*) hesaplamışlardır. Elde edilen sonuçlara göre, *X*-ışını şiddet oranlarının sıcaklığa bağlı olduğunu ve artan ortam sıcaklığı ile artma yöneliminde olduğunu saptamışlardır. Ayrıca, Mo, Nb ve Zr elementleri için artan sıcaklıkla $\sigma_{K\alpha}$ ve $\sigma_{K\beta}$ tesir kesitlerinin arttığını ancak $\sigma_{K\beta}$'da ki artış oranının $\sigma_{K\alpha}$'ya göre daha fazla olduğunu belirtmişlerdir. Y elementi için ise $\sigma_{K\alpha}$ ve $\sigma_{K\beta}$ tesir kesitlerinin artan sıcaklıkla önce azalıp sonra arttığını belirtmişlerdir. Son olarak, Mo ve Y'nin $K\alpha$ ve $K\beta$ emisyon çizgilerinde bazı önemli kaymalar olduğunu saptamışlardır.

Javanbakht *et al.* (2016), medikal sınıflandırılmış nano yapıdaki paslanmaz çeliklerin yapı ve mekanik özellikleri üzerine sinterleme sıcaklığının etkisini *XRD* (*X*-ışını kırınımı), *TEM* (Geçirmeli elektron mikroskobu), *OM* (Optik mikroskobu), *SEM* (Taramalı elektron mikroskobu) teknikleri ile araştırmışlardır. İlk önce *ASTM F2581* kodlu paslanmaz çelik tozlara *6wt%Mn-Si* eklenerek 1000-1300°C aralığında farklı sıcaklıklarda sıvı faz sinterlemesi ile nano yapıdaki paslanmaz çelikleri üretmişlerdir. Elde edilen paslanmaz çeliğin gözenekli yapısı, östenitik kristal yapısı, tane boyutu ve ferrit duvarı gibi karakteristiklerini araştırmışlardır. Ayrıca, sinterleme sıcaklığı arttıkça paslanmaz çelikte kalıntı gözenekliğinin azaldığını ve tane boyutunun büyüdüğünü saptamışlar ve yapının sertlik, sıkıştırılabilirlik ve aşındırma davranışı gibi mekanik özelliklerinin optimum değerlerinin 1150°C sinterleme sıcaklığında oluştuğunu belirlemişlerdir.

Zhao *et al.* (2016), Fe-*10Mn-10Al-0,7C* düşük yoğunluklu çelik alaşımının mikroyapı ve gerilme özellikleri üzerine tavlama sıcaklığının etkisini 700°C den 1200°C ye kadar sıcaklık aralığında araştırmışlardır. 900°C'nin üzerinde tavlama sıcaklığının artmasıyla tane büyüklüklerinin hızlı bir şekilde artması sebebiyle en yüksek gerilim direnci ve en yüksek uzanım değerlerinin düştüğünü gözlemlemişlerdir.

Yang *et al.* (2016), *C/C-Cu* (Karbon/Karbon-Bakır) kompozitlerinin mikroyapı ve termal iletkenlikleri üzerine sıcaklık etkisini araştırmışlardır. Sıcaklığın artması ile bu kompozitlerdeki yönelimli kristal yapıda karbon kristalinin yeniden düzenlenmesinin yanı sıra bakır alaşımının iletkenliğinin ve spesifik özelliklerinin artmasına sebep olduğunu ve bundan dolayı incelenen kompozit malzemenin termal iletkenliğinin arttığını saptamışlardır. Sonuç olarak sıcaklığın kompozit malzemelerin yapı ve özellikleri üzerine önemli rol oynadığını belirtmişlerdir. Feng *et al.* (2016), Zr alaşımının mekanik özellikleri üzerine tavlama sıcaklığının değişiminin etkisini incelemişlerdir. *Zr0,5Be* alaşımında gerilme mukavemeti ve mikro sertliğin tavlama sıcaklığındaki artış ile kademeli olarak azaldığını belirlemişlerdir.

Letue *et al.* (2017), transparan yitriyum oksit (Y_2O_3) seramiklerini herhangi bir katkılama türü uygulamadan birkaç yoğunlaştırma aşamasında incelemişlerdir. Yeşil fazları, vakum altında yüksek sıcaklıkta ve daha sonra yüksek basınç altında sinterleyerek sulu bir yolla elde etmişler, yoğunluk ve tanecik büyümesi üzerine farklı basamaklardaki süreçlerde hava tavlamasını ve farklı sinterleme aşamalarının etkilerini çalışmışlardır. Numunelerin transparanlığını artırmak için düşük ısıtma hızı ve iki tavlama adımının gerekli olduğunu bulmuşlardır. Henry *et al.* (2017), $Ag_2ZnSnSe_4$ (*AZTSe*) ince filmleri termal buharlaşma metoduyla ve 300°C'de farklı tavlama sürelerinde (2, 4, 6 saat) tavlayarak hazırlamışlar ve tavlanmış filmlerin yapısını tetragonal *AZTSe* olarak belirleyerek tavlama sıcaklığındaki artış ile yapının kristal boyutunda azalma olduğunu saptamışlardır. Ayrıca, atomik kuvvet mikroskobu (*AFM*) görüntülerinde 6 saat tavlanmış filmlerde boşluklar ve tavlama süresiyle partikül boyutunda artışlar gözlemlemişlerdir.

Sun *et al.* (2017), *Ti-16 ağ.%Nb* alaşımının şekil hafıza etkisi (*ŞHE*) üzerine tavlama sıcaklığının etkisini yüksek sıcaklıklı uygulamalar için araştırmışlardır. 650, 700 ve 750°C'de 10 dakika süreyle sinterlenerek yapılan alaşımların şekil hafıza etkilerinin artan tavlama sıcaklığı ile azaldığını ve artan tavlama sıcaklığı ile tavlanan alaşımlarda faz geçişleri ve dislokasyon kaymaları arasında ki farkların önemli ölçüde artarak en büyük olduğunu saptamışlardır. Chabri *et al.* (2017), izotermal tavlama ve mekanik alaşımlama yolu ile sentezlenen *50Cu-40Co-10Si (%)* nanokristal alaşımının mikroyapı ve mekanik davranışları üzerine izotermal tavlama sıcaklığının etkisini araştırmışlardır. 450-650°C sıcaklık aralığında tavlanan alaşımların mikroyapısını ve mekanik davranışlarını birçok analiz tekniği ile belirlemişler ve sonuç olarak incelenen alaşımın 1 saat 550°C sıcaklıkta tavlandıktan sonra manyetik özellikler yönünden en iyi yapıya ulaştığını saptamışlardır.

7. Çeşitli formlardaki bileşik ve alaşımların bazı önemli özellikleri üzerine manyetik alan etkisini araştırma konusu edinen çalışmalar: Geçiş metalleri, bileşikleri ve alaşımları için bu yapıların bazı önemli karakteristik özellikleri üzerine manyetik alan etkisi ile ilgili literatürde birçok çalışma mevcut olup bazıları aşağıdaki gibi özetlenmiştir. Ancak *X*-ışını şiddet oranları, farklı metotlar kullanılarak belirlenmiş 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 aşağıdaki gibi özetlenmiştir. Ayrıca şekil hafızalı nanoalaşımlar üzerine dış manyetik alan etkisi hakkında literatürde herhangi bir çalışmaya rastlanmamıştır.

Demir (2005) tez çalışmasında ve Demir and Şahin (2007) araştırma makalesinde, bir dış manyetik alanın *X*-ışınlarının açısal dağılımına etkisini belirlemek için 110^0 ve 125^0 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 uyararak *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 değişmeleri ve kaymaları incelemişlerdir.

Porikli and Kurucu (2008a), Diamanyetik (Cu ve Zn), paramanyetik (V ve Mn), ferromanyetik (Fe, Co ve Ni) ve antiferromanyetik (Cr) elementleri için *K* tabaka enerji kayması, *FWHM*, asimetri indeksi ve $K\beta/K\alpha$ şiddet oranları üzerine dış manyetik alan etkisini, dış manyetik alanın *B*=0.6 T ve *B*=1.2 T değerlerinde ^{109}Cd nokta kaynak kullanarak araştırmışlardır. Yüksek rezolüsyonlu Si(Li) yarı iletken dedektör kullanarak farklı hedeflerden gelen *K X*-ışınlarını saymışlardır. Sonuç olarak, manyetik alandaki ışıma ile atomik parametrelerin değişebileceğini belirtmişlerdir.

Porikli and Kurucu (2008b), *EDXRF* analiziyle kimyasal durum ve *B*= 0.6 T, *B*=1.2 T etkisini incelemek için Ni ve Co'nun bileşiklerinde *K X*-ışını şiddet oranını çalışmışlardır. Numuneleri, ^{109}Cd radyoizotop kaynaktan yayımlanan 22.69 keV'lik *X*-ışınları ile uyarmışlar ve numunelerden yayımlanan karakteristik *X*-ışınlarını Si(Li) dedektör ile saymışlardır. Sonuçları literatürdeki deneysel ve teorik değerlerle kıyaslamışlar ve $K\beta/K\alpha$ şiddet oranlarının, elementin kimyasal durumu ve dış manyetik alanın değerine bağlı olduğunu belirtmişlerdir. Bazı Nikel (Ni) ve Kobalt (Co) bileşiklerinde manyetik alanın artan değerleri ile birlikte enerji değerlerinde kaymalar ve çizgi şekillerindeki değişimlerin yanı sıra şiddet oranı değerlerinde de sistematik azalmalar gözlemlemişlerdir. Ayrıca, koordinasyon ve oksidasyon sayısı, *3d*'deki elektron sayısı, tetrahedral, oktahedral gibi kimyasal yapısı, bağ uzunluğu ve bağ çeşidi gibi parametrelerdeki değişimle *K X*-ışını geçişlerinde değişimlere rastlandığını belirtmişlerdir.

Gürol *et al.* (2009), *EDXRF* tekniği ile saf Fe, Co, Ni ve onların bileşiklerinin bazılarının *K XRF* tesir kesitlerine dış manyetik alanın etkisini araştırmışlardır. ^{241}Am kaynak kullanılarak numuneleri uyarmış ve dış manyetik alanı (*B*= 0.400 T ve *B*=-0.400 T) iki farklı yönde uygulamışlardır. Sonuçları teorik değerlerle karşılaştırarak *K XRF* tesir kesitlerinin dış manyetik alan tarafından etkilendiğini belirtmişlerdir.

Porikli and Kurucu (2011), bazı Cr bileşiklerinin çizgi şekilleri ve $K\beta/K\alpha$ *X*-ışını şiddet oranları üzerine bir dış manyetik alanın etkisini ve kimyasal yapı etkilerini belirlemek üzere numunelerini manyetik alanın B=0 T, B=0,6 T ve B=1,2 T olduğu şiddetlerde ^{109}Cd noktasal kaynaktan yayımlanan 22,69 keV'lik *X*-ışınları ile uyararak ölçümlerini enerji ayırımlı Si(Li) yarıiletken dedektör kullanarak almışlardır B=0,6 T ve B=1,2 T şiddetlerindeki manyetik alanda alınan ölçümleri B=0 T için alınan deneysel değerler ve teorik değerler ile karşılaştırmışlar ve manyetik alanın artan değerleri ile birlikte $K\beta/K\alpha$ *X*-ışını şiddet oranı değerlerinde sistematik azalmalar olduğunu ve çizgi şekillerinde de değişimler olduğunu gözlemlemişlerdir.

Volkov ve Povzner (2012), Lantan manganitler temelli manyetik yarı iletkenlerde devasa manyetorezistans etkiyi *p-d* hibritleşmesi ve elektron-elektron Coulomb etkileşmesi modelleri açısından araştırmışlardır. Spin dalgalanmalarında dış manyetik alanın etkisinin hibritleşme boşluğunda oluşan dar ağır fermiyon banttaki kimyasal potansiyel oluştuğu koşullar altında olduğunu düşünmüşler ve Curie sıcaklığında (T_C) güçlü spin uyumsuzluğunun manyetik alan tarafından spin dalgalanmalarının baskın etkisinin aykırılıklara yol açtığını belirtmişlerdir. Bu fenomenin devasa negatif manyetorezistansa yol açtığını söylemişlerdir.

Durdağı (2013), La, Ce, Pr, Nd, Sm, Gd, Tb, Dy, Ho ve Er element grubunun $L\alpha$, $L\beta$, $L\gamma$ ve Ll *X*-ışını emisyon çizgilerine 0,6 T ve 1,2 T dış manyetik alanın etkisini incelemiştir. Uygulanan dış manyetik alan Sm elementi için L *X*-ışını emisyon çizgilerinde anlamlı bir etki gösterirken, Pr elementinin $L\alpha/L\gamma$ şiddet oranlarında ise fark edilebilir bir değişim göstermediğini belirtmiştir. Ayrıca bağıl şiddetlerin dış manyetik alana enerji dönüşümlerinden daha çok duyarlı olduğunu da rapor etmiştir.

Jia *et al.* (2015), $Fe_{71}(Nb_{0,8}Zr_{0,2})_6B_{23}$ bulk metalik cam üzerine yüksek manyetik alan (12 T'ya kadar) ve sıcak tavlama uygulayarak elde edilen sonuçları manyetik alan olmaksızın yapılan tavlama ile karşılaştırmışlardır. Yapının süper soğutulmuş sıvı bölgesinde tavlama esnasında amorf yapının termal stabilitesinin gelişme etkisi gösterdiğini saptamışlardır.

Perişanoğlu and Demir (2015), Ni_xCr_{1-x} geçiş metallerinin çeşitli alaşım kompozisyonlarının $K\beta/K\alpha$ şiddet oranları üzerine dış manyetik alanın (B= 0T, 0.5T ve 1T) etkisini ^{241}Am kaynak ve Si(Li) katıhal dedektörü kullanarak araştırmışlardır. Manyetik alan yokken elde edilen sonuçları manyetik alan varken elde edilen sonuçlarla kıyaslamışlar ve şiddet oranlarının dış manyetik alanın değerine ve alaşım kompozisyonuna bağlı olduğunu belirtmişlerdir.

Lu *et al.* (2015), katılaştırılmış *Pb-25 ağ.%Bi* peritektik alaşımında temel dentrit morfolojisinde yüksek manyetik alan etkisini deneysel olarak araştırmışlardır. Yüksek manyetik alanın temel dentritlerde düzensizliğe ve kırılmalara neden olduğunu belirleyerek uygulanan dış manyetik alanın artmasıyla temel dentrit boşluklarının arttığını saptamışlardır.

Fan *et al.* (2015), *Fe-Fe_{50} (ağ. %Si)* difüzyon çiftlerinde mikro yapı ve iç difüzyon davranışında statik manyetik alan ilişkisini incelemişlerdir. *Fe_2Si* ve *Fe_3Si* tabakalarını manyetik alan olmaksızın 1050-1150°C tavlama sıcaklığında 3 saatten fazla sinterledikten sonra gözlemlemişler ve daha sonra *Fe_2Si* tabakalarını uzun sinterleme zamanından (6 saat) sonra 0,8 T manyetik alanda aynı durumu incelemişlerdir. Arayüzde yüksek Si içeriğinin düşük Si içeriğine doğru hızlı hareket ettiğini belirlemişlerdir. Bu durumun *Fe_2Si* ve *Fe_3Si* tabakalarının kalınlığını azalttığını gözlemlemişlerdir. Son olarak farklı şekillerde üretilen yapılarının her ikisininde sabit *FeSi* fazına dönüştüğünü, *FeSi*'nin azalan kalınlığı ve katı sıvı tabakaları nedeniyle *Fe/Fe-Si* alaşımının iç interdifüzyon davranışında olduğunu, bu alaşıma manyetik alanın baskın etki gösterdiğini saptamışlardır. Paralel ve dikey difüzyon arasında manyetik alan yöneliminde belirli bir farklılık olduğunu gözlemleyerek manyetik alan altında *FeSi* tane büyümesi ve katı sıvı tabakaların parabolik yasaya uymasının, aktivasyon enerjisi nedeniyle değil D_0 frekans faktörünün azalması nedeniyle olduğunu saptamışlardır.

Wang *et al.* (2016), elektrokimyasal ve *SEM* gözlemleri ile saf magnezyumun korozyon duyarlılığına manyetik alan etkisini araştırmışlardır. Elde edilen sonuçlara göre

manyetik alanın varlığında manyetik alanın, magnezyumun korozyon duyarlılığında ters rol oynadığını, yani manyetik alan arttıkça korozyon duyarlılığının belirli artış göstermesine oksijen difüzyon hızının artmasının sebep olduğunu saptamışlardır.

Alım *et al.* (2016), *XRF* tekniğini kullanarak *K* tabakası *X*-ışını şiddet oranları vasıtasıyla INVAR ($Fe_{0.64}Ni_{0.36}$), PERMALLOY ($Fe_{0.20}Ni_{0.80}$) ve diğer *Fe-Ni* alaşımlarının valens elektron yapıları üzerine dış manyetik alan etkisini manyetik alanın 0, 0.5, 1 T değerlerinde araştırmışlardır. Manyetik alandan elde ettikleri spektrumlardan *X*-ışını şiddet oranlarını hesaplayarak *MCDF* tekniğinin sonuçları ile kıyaslamalı olarak alaşımların valens elektron yapılarını belirlemişlerdir. Elde edilen sonuçlara göre, uygulanan manyetik alanın alaşımların *X*-ışını şiddet oranları ve valens elektron yapıları üzerine önemli ölçüde etki ettiğini yük transfer ve delokalizasyon fenomenlerini kullanarak saptamışlardır.

Perişanoğlu *et al.* (2016), *Ti-Ni* geçiş metal alaşımlarının değişik alaşım formlarının *K* tabakası *X*-ışını şiddet oranları üzerine uyarıcı foton enerjisinin ve dış manyetik alanın etkisini araştırmışlardır. Numuneleri aynı deney geometrisinde 0, 0.5, 1 T dış manyetik alan altında ^{109}Cd ve ^{241}Am radyoaktif kaynakların 22.69 keV *X*-ışınları ve 59,54 keV gama ışınları ile uyararak spektrumları elde etmişler ve *X*-ışını şiddet oranlarını her bir durum için ayrı ayrı hesaplamışlardır. Elde edilen sonuçlara göre, *K* tabakası *X*-ışını şiddet oranlarının alaşım kompozisyonuna, alaşım elementlerinin tipine, uyarıcı foton enerjisinin şiddetine ve dış manyetik alanın şiddetine kuvvetli bir şekilde bağlı olduğunu belirtmişlerdir.

Zhang *et al.* (2017), nano gözenekli manyetik materyal oluşumunun farklı alaşımlama adımlarına dış manyetik alanın etkisini araştırmışlardır. Yüksek manyetik akı yoğunluğunda eğilimin ters olması ve Ni'nin yeniden düzenlenmesi işleminin kısa sürmesinin aksine düşük manyetik akı yoğunluğunda Ni'nin yeniden düzenleme işlemini manyetik alanın uzattığını belirtmişlerdir. Nano gözenekli Ni'nin daha iyi morfolojik yapıya dış manyetik alanın akı yoğunluğunun ayarlanarak ulaştırılabileceğini belirtmişlerdir.

Bu tez çalışmasında, ilk olarak değişik elemental konsantrasyona sahip *Ti-Ni* şekil hafızalı nanoalaşımları (*ŞHNA*) toz metalürjisi (*TM*) farklı sıkıştırma basınçları ve farklı tavlama sıcaklıkları kullanarak ilk kez sinterleme tekniği ile üretmek, ikinci olarak üretilen *ŞHNA*'ların *EDXRF* tekniği ile *K* tabakası *X*-ışını flüoresans şiddet oranlarını manyetik alan olmadan ve manyetik alanın olduğu durumda alınan ölçümlerden hesaplamak, üçüncü olarak incelenen *ŞHNA*'ların deneysel *X*-ışını şiddet oranları ile teorik *MCDF* hesaplamaları sonuçları ve formülizasyonları arasındaki ilişkiden valens elektron yapılarını hesaplayacağımız bir metot ve program geliştirmek, dördüncü olarak geliştirilen program vasıtasıyla *ŞHNA*'ların valens elektron yapılarını belirlemek ve son olarak incelenen *ŞHNA*'ların belirlenen bu yapıları üzerine tavlama sıcaklığı, basınç ve dış manyetik alanın etkisinin olup olmadığına, eğer tavlama sıcaklığı, basınç ve dış manyetik alan *ŞHNA*'ların valens elektron yapısını etkiliyorsa bu etkinin fiziksel parametrenin bir fonksiyonu olarak nasıl olduğunu belirlemek amacıyla; üretilen *Ti-Ni ŞHNA*'ları ve saf Ti ve Ni nano metalleri farklı iki deney geometrisinde (aynı deney koşullarında) ^{241}Am radyoizotop kaynaktan yayımlanan 59,54 keV'lik γ-ışınları ile uyarılarak *EDXRF* sisteminde Si(Li) yarıiletken dedektör vasıtasıyla elde edilen veriler hesaplanmış ve bütün valens yapıları belirlenmiş ve yapıdaki değişimler delokalizasyon ve yük transfer fenomenleri ile açıklanmıştır. Ayrıca, sonuçlar birbirleri ile kıyaslamalı olarak tartışılmış ve üretilen *ŞHNA*'ların sahip oldukları ilginç özellikleri için alaşım elementlerinin en iyi konsantrasyon bileşenini, sıkıştırma basıncının en etkin değerini, tavlama sıcaklığının en etkin değerini ve valens elektron yapılarını en çok etkileyen manyetik alan değerini belirlemek amaçlanmış ve bu sınır değerler saptanmıştır. Bununla birlikte, sonuçların daha iyi yorumlanabilmesi ve üretilen *ŞHNA*'ların morfolojik özelliklerinin karşılaştırılabilmesi için *SEM* görüntüleme tekniği ile alaşımların yüzey morfolojileri belirlenmiş ve alaşım karakteristiğinin etkisi ile ilişkilendirilerek açıklanmıştır.

2. KURAMSAL TEMELLER

2.1. Alaşım ve Alaşımlama

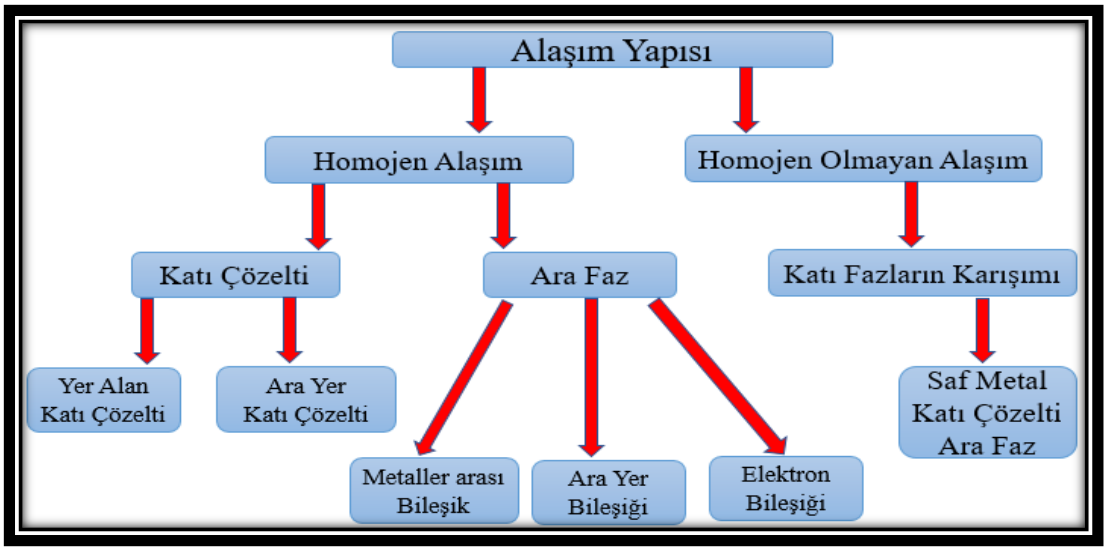
İki veya daha fazla maddenin muhtelif oranlarda belirli yollarla bir araya getirilmesi sonucu oluşan ve metal özelliği gösteren madde alaşım olarak adlandırılır. Yani alaşım, bir metale bir ya da birçok element (metal ya da ametal) katılarak elde edilen veya daha fazla sayıdaki elementin bir arada eritilmesi ile farklı özellikler ve üstün mekanik değerler taşıyan metalürji ürünüdür. Alaşım oluşturma işlemi, metalin bazı özelliklerini değiştirmeyi, hatta ona yeni özellikler kazandırmayı amaçlar. Çünkü saf metaller sadece belirli özelliklere sahiptir ve bu nedenle ancak sınırlı kullanım alanları mevcuttur. İşte alaşımlama işlemi ile saf metallerin özelliklerini (fiziksel özellikleri, kimyasal özellikleri, mekanik özellikleri, ısıl işlem özellikleri, malzeme maliyeti vb.) belirli hallerde değiştirmek mümkündür. Soğuk biçimlendirme ve ısıl işlemlerle sağlanan özellik değişimi, endüstrinin gerektirdiği sayısız özellikler (mukavemet, uzama, şekil alma, yüzey parlaklığı, elektrik, ısı iletkenliği ve görünüm) kazandırmak için ve değerli metallerin renklerini değiştirmek ve endüstriyel amaçları karşılamak için alaşıma ihtiyaç duyulur. Bunun yanı sıra alaşımların en büyük yararı, alaşım oluşturulurken asıl metale (ana metale) ilave edilen metal veya ametallerin ana metal özelliklerine nasıl tesir ettiğinin bilinmesi ile üstün özelliklere sahip yeni ürünlerin elde edilmesine yardım etmesi ve elde edilen bu yeni ürünlerin kullanma yerine göre en uygun seçim imkanı vermesidir. Alaşımların bu özelliklerinden dolayı bilim, sanayi ve teknolojinin gelişmesiyle önemi daha da artmaktadır. Örneğin; Prinz 1998'de Science dergisindeki makalesinde magnetoelektroniğin hızlı ilerlemesi nedeniyle, Fe_xNi_{1-x} alaşımlarının teknolojik açıdan çok önemli materyaller olarak ortaya çıktığını vurgulamıştır.

2.1.1. Alaşımların sınıflandırılması

Alaşımlar homojen (üniform) ve homojen olmayan (faz karışımı) alaşımlar olmak üzere ikiye ayrılırlar. Tek bir fazdan oluşan alaşımlara homojen alaşımlar denir. Homojen

olmayan alaşımlar ise birden fazla faz içerirler. Faz, fiziksel olarak belirgin bir görünüme sahip homojen madde şeklinde tanımlanabilir ve üniform fiziksel ve kimyasal özellikler gösteren bir sistemin homojen bir parçasıdır denilebilir. Aynı ortamda değişik fazlar bulunabilir. Her faz mikroskop altında belirgin ve kendine özgü bir görünüm sergiler. Saf metallerdeki faz deyimi metalin durumu ile eş anlamlıdır. Bu nedenle saf metaller için katı, sıvı ve gaz fazları söz konusudur. Alotropik olan bazı metaller katı durumda farklı fazlara sahip olabilirler. Bir metalin kristal yapısı değişime uğrarsa, o metalde faz dönüşümü meydana gelir. Çünkü her bir kristal yapı, farklı fiziksel özelliklere sahiptir. Katı durumdaki metalik malzemelerde saf metal, ara faz veya bileşik ve katı çözelti olmak üzere üç değişik faz bulunabilir. Alaşımın içyapı fazlarının çeşit ve yapısının oluşmasını alaşım elementlerinin; kimyasal yapılarını oluşturan özellikleri (valens elektron popülasyonları, elektronegatiflik vb.), atom çapları arasındaki oranı ve alaşımı oluşturan elementlerin kafes yapıları gibi durumlar belirler.

Katı durumda homojen olan bir alaşım ya bir katı çözeltiden ya da bir bileşikten (ara faz) oluşur. Homojen olmayan 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 (Savaşkan 2004). Alaşımların yapılarına göre sınıflandırılması Şekil 2.1'de verilmiştir.



Şekil 2.1. Alaşımların yapılarına göre sınıflandırılması.

2.1.1.a. Katı çözelti (Katı eriyikler)

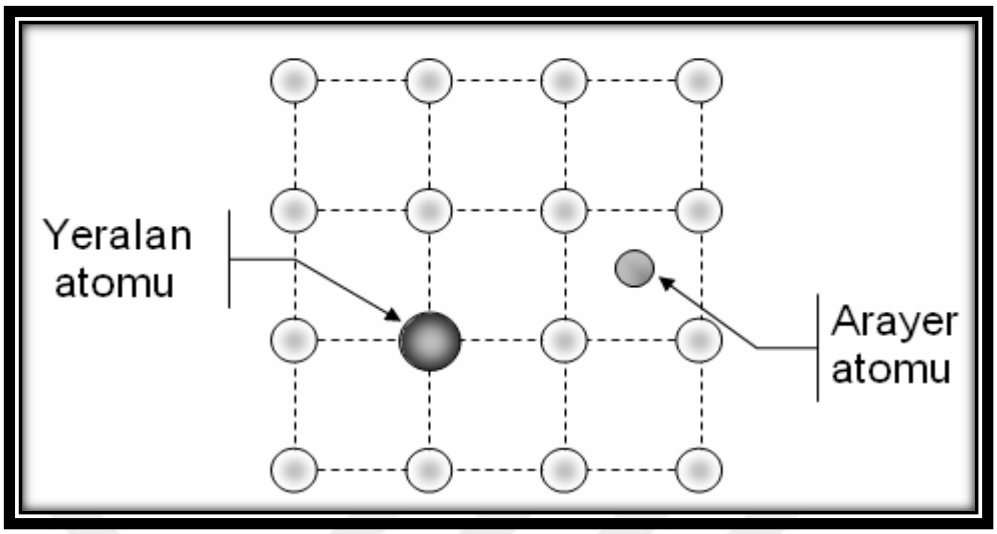
Uygun sıcaklıklarda, gaz ve sıvı çözeltilerde olduğu gibi katı cisimler de homojen bir eriyik olan çözelti haline dönüşebilirler ve bu yüzden katı çözeltiler bazen katı eriyikler olarak da adlandırılırlar. Bir çözelti, çözen ve çözünen olmak üzere iki bileşenden oluşur. Çözeltinin yüzde oranı yüksek 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 ancak katı eriyikler sıcaklık ve içeriklerine göre değişik fazlarda bulunabilirler. Ana metale ilave edilen element, kristal içinde ya katı çözelti veya ara bileşikler halinde bulunur.

Katı çözelti oluşurken ana element (çözücü) ancak sınırlı sayıda çözünen elementi çözebilir. Bu yüzden metal alaşımlarında çözünürlük sınırı vardır. Bu sınır ancak dış fiziksel parametrelerle değiştirilebilir. Örneğin sıcaklık arttıkça bu sınır artar.

Çözünürlük sınırından dolayı alaşım oluşumunda çözücü ana metal kafes yapısı içerisinde ancak belirli sayıda çözünen element barındırabilir. Bu sebeple çözünen metal atomlarının ana çözücü metalin kafes sistemindeki yerleşimlerine göre metalik katı eriyiklerin iki türü vardır. Bunlar,

- Arayer Katı Eriyiği
- Yeralan Katı Eriyiği (Asal Yer Katı Eriyiği) dir.

Çözünen yabancı metal atomları, çözen ana metal atomlarının yerini alıyor ise yeralan katı çözeltisi oluşur. Eğer çözünen metal atomlarının yarıçapı çözücü ana metal atomlarının yarıçapından çok küçükse arayer katı çözeltisi meydana gelir. Bu durumu özetleyen gösterim Şekil 2.2’de verilmiştir.



Şekil 2.2. Yeralan atomunun ve arayer atomunun metalik kafes sistemindeki gösterimi.

2.1.1.b. Ara faz

Bir ya da birkaç element en az biri metal olmak şartıyla bir araya gelerek kendisine has özellikleri olan yeni bir yapı oluştururlar. Atomların elektrokimyasal davranışı ile ilgili olarak metalik bağ yanında kovalent ve iyonik atom bağı türleri vardır. Bu nedenle ara bileşiklerde bağ biçimi genellikle saf metalik bağ ile kimyasal bağ arasında değişmektedir. Ara bileşiklerin kafesleri süper kafes, belli bir kritik sıcaklığın altında, eriyen atomlar tüm birim kafeslerde aynı pozisyonlara yerleşerek düzenli katı eriyik oluşturması şeklindedir. Ancak düzenli katı eriyikler, sert ve kırılgan bir yapıya sahip olduklarından dolayı mühendislik malzemesi olarak uygun olmayan özelliklere sahiptirler. Bir birim hücre yüzlerce atom içerebilmekte ve bunun sonucunda da sertlik ve gevreklik oldukça artmaktadır. Ara faz yapısı metaller arası bileşik (valens bileşikleri) arayer bileşikleri ve elektron bileşikleri olmak üzere üç gruba ayrılırlar.

Metaller arası bileşikler, genelde kimyasal bakımdan birbirine benzemeyen, yani farklı metallerin kimyasal valens kanunlarına göre birleşmeleri sonucunda oluşurlar. Bu bileşikler farklı elektronegatifliğe sahip elementler arasında gerçekleşir. Valens bileşikleri iyonik ve kovalent gibi kuvvetli bağlarla bağlandıklarından, metal olmayan malzemelere has özelliklere sahiptirler. Sünekliği ve elektrik iletkenliği düşük olan bu

bileşiklerin kafes yapıları oldukça karmaşıktır. Bu bileşikler kolay kolay şekil değiştiremezler ve kırılgandırlar. Örnek olarak; *CaSe*, Mg_2Pb, Mg_2Sn ve Cu_2Se verilebilir.

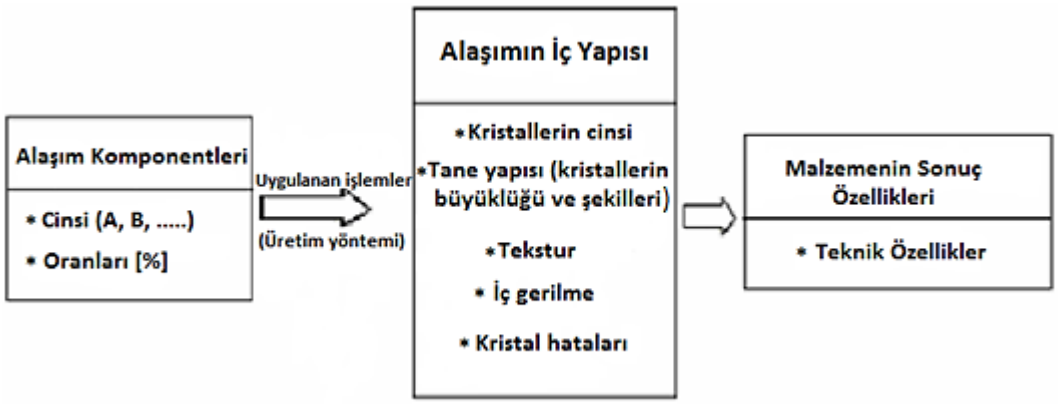
Arayer bileşikleri, Sc, Ti, Ta, V, W ve Fe gibi geçiş metalleri ile H, O, C, B ve N elementleri tarafından oluşturulurlar. H, O, C, B ve N elementlerinin atomları küçük olduklarından, belirtilen geçiş metallerinin kafes yapısında bulunan atomlar arasındaki boşluklara yerleşebilirler. Bu bileşikler metal karakterlidir. Erime noktası yüksek olan bu bileşikler çok serttirler. Bu bileşiklere örnek olarak; *TiC*, *TaC*, *TiH*, *CrN*, Fe_4N ve W_2C bileşikleri verilebilir.

Elektron bileşikleri, Hume-Rothery kurallarına göre bir sistemdeki elektron bileşikleri belirli valens elektronu/atom sayısı oranlarına karşılık gelen bileşimlerde oluşurlar. Yüksek erime noktasına sahip metaller (Fe, Ni, Cu vb.) ile düşük erime noktasına sahip metaller (Al, Mg, Zn vb.) bir araya geldikleri zaman meydana gelen bileşiğin toplam atom sayısı ile bileşiği meydana getiren atomların değerlik elektron sayısı arasında sabit bir oran vardır. Örneğin *AgZn* bileşiğinde gümüş atomunun bir, çinko atomunun ise iki tane valens elektronu vardır. Böylece bu bileşiğin farklı iki atomu ve 3 valens elektronu vardır. Buna göre *AgZn* bileşiğinin elektron/atom sayısı oranı 3/2 dir.

2.1.2. Alaşımlandırma ve içyapı oluşumu

Herhangi bir alaşımı oluşturacak *A* ve *B* elementlerinin cinslerine bağlı olarak, oluşturabilecekleri içyapıyı belirlemek ve anlamak için alaşım elementlerinin bazı karakteristik özelliklerini bilmek gerekir. Çünkü alaşımın içyapısının hangi fazlardan meydana geleceği alaşım elementlerinin kimyasal özelliklerine (elektron konfigürasyonu, elektronegatiflik, elektropozitiflik vb.), atom çaplarının büyüklüğüne (atom çapı oranlarına) ve her bir metalin kendi kafes yapısına büyük ölçüde bağlı olarak ortaya çıkar. Aynı zamanda iç yapıyı, alaşım elementlerinin yüzde oranları (asıl metal ve alaşım elemanlarının miktarları) da etkilemektedir (Şekil 2.3). (Alaşımda fazla miktarda olan metale asıl metal ve alaşımı elde etmek için bu metale karıştırılanlara da

alaşım elemanları veya empürite elemanları denir).



Şekil 2.3. Alaşımlarda "bileşenler-üretim-içyapı-sonuç" ilişkisi.

Alaşımlar yapı bakımından (içyapı oluşumu bakımından) üç şekilde meydana gelirler;

- Katı eriyikler şeklinde,
- Ayrı ayrı kristaller şeklinde,
- Katılaşma olayı ile meydana gelirler.

Katı eriyikler, alaşımdaki elementlerden birinin kafes sistemindeki bazı atomların yerini diğer alaşım elementinin atomlarının yer almasıyla veya atomlar arasındaki boşluğa bir arayer atomu gelmesiyle meydana gelen alaşım şeklidir. Bu şekildeki kristallere **karışık kristal** denir. Bunlardan meydana gelen alaşımlara da **katı eriyik** denir. Şekil 2.2'de görüldüğü üzere yabancı atom esas (asıl) metalin atomu yerine yerleşiyor ise yeralan katı çözeltisi, kafes aralarındaki boşluklara yerleşiyor ise arayer katı çözeltisi meydana gelir. Atomik yarıçapı 10^{-8} cm'den küçük olan H, C, B ve N gibi metallerin atomları büyük çoğunlukla arayer katı çözeltisini oluştururken daha büyük atomik yarıçapa sahip metal atomları ise yeralan katı çözeltisini oluştururlar.

Eriyen elementin (çözünen yabancı elementin) atomlarının kafesteki dağılımı düzenli ya da düzensiz olabilir. Belli bir kritik sıcaklığın altında, eriyen atomlar tüm birim kafeslerde aynı pozisyonlara yerleşerek düzenli katı eriyik oluştururlar. Bu tür kafeslere

"**süper kafes**" adı verilir. Ancak düzenli katı eriyikler, sert ve kırılgan bir yapıya sahip olduklarından dolayı mühendislik malzemesi olarak uygun olmayan özelliklere sahiptirler. Düzensiz katı eriyikler ise tok ve düktil olduklarından dolayı uygulamada daha çok tercih edilirler**.**

Ayrı ayrı kristaller şeklindeki alaşım, alaşımın iç yapısı oluşurken iki metalin kristalleri ayrı ayrı oluşur. Bu oluşan kristaller birbirleriyle düzenli bir diziliş meydana getirerek oluşan alaşım şeklidir.

Katılaşma olayı ile alaşım, bu olayla alaşım meydana geliminde ise, iki metal katılaşırken yeni bir kristal meydana getirirler. Bu oluşan yeni kristal alaşımı meydana getiren metallerin kristallerinden tamamen farklıdır. Bu oluşan alaşım kristalleri kendini oluşturan metallere göre daha sert ve gevrektir. Ayrıca döküme elverişsizdir. Bu alaşımlandırma işlemi, yani bir metale istenen element veya elementlerin eklenmesi sıvı halde yapılır. Daha sonra alaşım soğumaya bırakılarak katılaşma işlemi oluşur.

Bir kristalin başka bir kristali hangi orana kadar çözebileceğine (eritme yeteneği) veya sonuçta hangi cins bir karışım olacağına ilişkin bazı tayin edici etkenler mevcuttur. Bu etkenleri izah eden kurallara **Hume-Rothery** kuralları denir. Bu kuralları aşağıdaki gibi sıralayabiliriz:

- Kafes yapısı faktörü (kafes yapısı benzerliği)
- Atom boyut faktörü (atom yarıçap yakınlığı)
- Kimyasal faktör (kimyasal ilgi)
- Rölatif valens faktörü (valens elektron sayısı) dür.

Metallerin birbirlerini her oranda eritebilen katı eriyik oluşturabilmeleri için, bu metallere ait kristallerin aynı kafes yapılarına sahip olmaları ve kafes parametrelerinin (atom çaplarının) yakın olması gerekir; bu yakınlık derecesi çözebilme mertebesini (eritme sınırını) belirleyecek en önemli etkendir. Çünkü atomlar arasındaki çap farkının artması ile katı eriyik alanı daralır ve çözme yeteneği azalır. Bu yüzden iyon

yarıçaplarının birbirine çok yakın olması bu iki metalin iyi bir alaşım oluşturabileceklerinin bir kanıtıdır denilebilir.

$$\left(\frac{R_1 - R_2}{R_1}\right) x100 = \%14 - 15 \tag{2.1}$$

Eşitlik 2.1'de verilen ilişkiye göre katı eriyiklerde atomların çapları arasındaki fark %14-15'den fazla ise iki elementin birbiri içinde çözülmesi çok sınırlı kalır. Örneğin kurşun ve alüminyum arasındaki bağıl fark %16 olduğundan, eritilmiş bu iki metal karıştırılıp soğumaya terk edilince, sonunda birbirleriyle birleşmemiş ve karışmamış kurşun ve alüminyum metalleri elde edilir. Buna karşın atom çapları arasındaki fark %7'yi geçmiyor ise bunların her oranda birbiri içinde çözünmesi olanaklıdır. Örneğin; Ni metalinin atomik çapı 1,49 Å, iyon çapı 1,35 Å, kovalent çapı 1,21 Å, kristal çapı 0,70 Å ve Ti metalinin metalinin atomik çapı 1,76 Å, iyon çapı 1,40 Å, kovalent çapı 1,36 Å, kristal çapı 0,75 Å olduğundan bu iki metal her oranda birleşip farklı karakterde alaşımlar oluşturabilirler. Alaşım oluşmasında diğer önemli parametre ise metallerin kristal yapılarıdır. Kristal yapıları birbirinden tamamen farklı olan iki element alaşım yapamaz denilebilir.

Yukarıda bahsedilen iki önemli husustan başka gerekli olan diğer faktörler ise, kimyasal faktör ve rölatif valens faktörüdür. Alaşımı oluşturacak metallerin (çözen ve çözünen metallerin) birbirlerine olan kimyasal ilgileri (kimyasal faktör) ne kadar az ise katı eriyik oluşturma eğilimleri o kadar fazladır, aksi takdirde kimyasal bileşik oluştururlar. İyi bir katı eriyik (alaşım) oluşturmada etkili olan önemli faktörlerden olan rölatif valens faktörü de atomların valens elektron yoğunluğu ve elektronegatiflik gibi özelliklerini ihtiva eder. Çünkü atomların valens elektron sayılarının artması katı eriyik bölgesinin genişlemesine yol açar. Yani düşük valensli bir metal, içerisindeki yüksek valensli metalleri daha fazla eritir. Böylece daha iyi bir katı eriyik elde edilebilir.

Yukarıda Hume-Rothery kuralları adı altında saydığımız şartları sağlayan iki ya da daha fazla metal her bileşim oranında katı eriyik oluştururlar. Bu kurallara göre bakır grubu

gerek atom boyut faktörü gerekse kimyasal bakımdan metallerin ortasında yer aldığından en iyi çözücü olarak bilinir. Örneğin; bakır birçok metali (Al, Au, Cd, Mg, Pt, Sn, Zn vb.) en az %5 oranında çözerek katı eriyik oluşturur. Gümüş de aynı özelliklere sahiptir. Geçiş elementlerinden olan demir (Fe) de birçok metali (Al, Co, Cr, Cu, Mn, Mo, Ni, Pt, Sn, V, W vb.) geniş oranda çözebilir. Periyodik tablonun aynı sırasında bulunan ve atom çapları birbirine çok yakın olan geçiş elementleri birbirini geniş oranda çözebilirler. Çok değerlikli geçiş metalleri grubundan olmayan metallerin (Mg, Al ve Sn metalleri gibi metaller) ise gerek atom boyutlarının ve gerekse kimyasal duyarlılıklarının artması dolayısıyla çözücülük sınırları daralır.

2.1.3. Alaşım üretimi

Alaşım üretiminde çeşitli yöntemler kullanılır. Bunlardan en önemli üç tanesi şunlardır:

- **Eritme metodu ile alaşım üretimi**, bu üretimde iki ya da daha fazla metal belirli oranlarda bir araya getirilerek eritilir. Metallerin oksitlenmelerine engel olmak için kömür tozu ile örtülür ve toprak bir pota içerisinde eritilir. Eğer metallerden biri uçucu ise (erime noktası diğerlerine göre düşük ise) erime noktası yüksek metal erimekte iken düşük erime sıcaklığına sahip metal karışıma eklenir. Buharlaşmadan dolayı meydana gelecek eksikliği tamamlamak için erime noktası düşük olan metalden biraz daha fazla miktarda konulur. Çok miktarda alaşım elde etmek için reverber fırınlarında eritme yapılır.

- **Toz karıştırma metodu ile alaşım üretimi**, mikroskobik veya nano boyutlardaki metal tozlarının karıştırılarak yüksek basınç altında preslenmesiyle yapılır.

- **Sinterleme metodu ile alaşım üretimi**, önceden hazırlanmış metal veya alaşım tozları belirli oranlarda karıştırılır. Tozlar istenen geometriye sahip kalıplarda sıkıştırılarak şekillendirilir. Şekillendirilen tozlar sinterlenir. Yani; yüksek sıcaklıklarda kontrollü atmosferde uzun süre ısıtılarak difüzyon yoluyla birbirine geçerek çözünen metallerden oluşan yeterli dayanıma sahip katı bir yapı oluşturulur. Bu tez kapsamında

Ti-Ni ŞHNA'ların üretimi sinterleme tekniği ile ilk kez yapılmıştır.

2.1.3.a. Sinterleme tekniği ile alaşım üretimi

Alaşım üretiminde sinterleme işlemi uygulanmadan önce alaşım bileşenlerini oluşturan metal tozların özelliklerinin belirlenmesi, karakterizasyonunun yapılması ve belirli bir şekle sahip olması için sıkıştırma işleminin uygun bir basınç altında presleme ile yapılması gerekmektedir. Bu durumları maddeler halinde inceleyelim.

1. Toz özelliklerinin belirlenmesi

Toz metalürjisi (*TM*) ile imal edilen parçaların özelliklerini, büyük oranda bu parçaların imalinde kullanılan tozların sahip olduğu özellikler belirlemektedir. Bu nedenle tozların özelliklerinin önemi ve aldıkları rolün iyi anlaşılması ve bazı uygun niceleyici (kantitatif) karakterizasyon metotlarının uygulanması önemlidir. Toz özellikleri iki ana bölümde ele alınabilir. Bunlar;

a. Teknolojik özellikler:

- Toz akıcılığı
- Görünür ve vurgu yoğunluk
- Sıkıştırılabilirlik

b. Fiziksel özellikler:

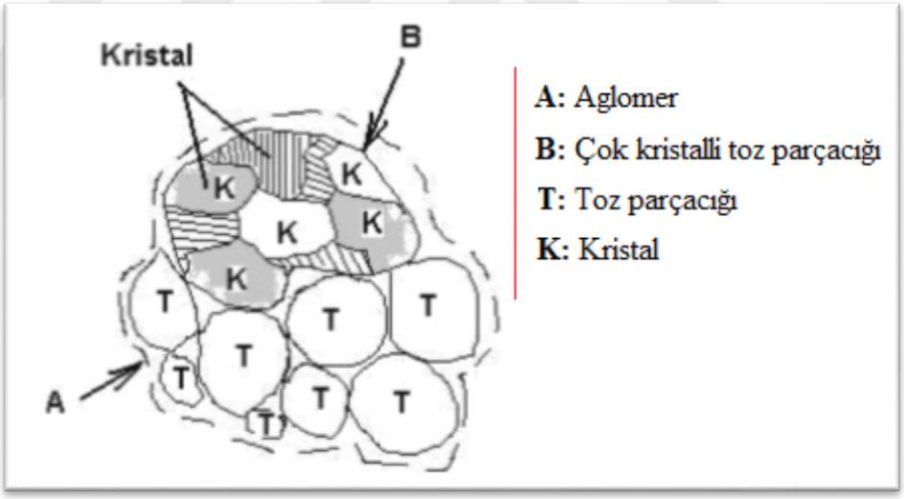
- Toz şekli
- Toz boyutu dağılımı
- Spesifik yüzey alanı
- Safsızlık

Tozların fiziksel özelliklerinden olan toz şekli, toz boyutu dağılımı ve spesifik yüzey alanı tozların, görünür yoğunluğuna, sıkıştırılma işlemi sırasında kalıba akış davranışlarına, sıkıştırılabilirliliğine ve sinterleme sonrası davranışlarına, örneğin

dayanımlarına (*green strength*) doğrudan etki etmektedir.

2. Tozların karakterizasyonu

Toz parçacıkları tek bir taneden oluşur. Taneler düzenli kristal yapıda olabilecekleri gibi amorf yapıda da olabilirler. Taneler tek kristalli tek bir tane yapısında olabileceği gibi çok kristalli (polikristal) tane yapısına da sahip olabilirler. Toz taneleri bazen ikincil taneler oluşturabilirler (Şekil 2.4). Bu ikincil tane oluşumuna aglomerasyon denir ve daha çok kontrol edilemeyen toz üretim süreçlerinde istem dışı oluşur. Aglomerasyon, birden çok parçacığın katı halde tek yapıda bir arada bulunmasıdır. Parçacıklar birbirlerine zayıf bağlanmış ise bu duruma aglomere, güçlü bir şekilde bağlanmışlarsa bu duruma sert-aglomere yani agreget denir.



Şekil 2.4. Toz metalürjisinde (*TM*) tozların birbirlerine bağlanma durumlarındaki toz bileşenleri.

Tozların karakterizasyonunda önemli bir özellikte toz boyutudur. Toz boyutu daima uzunluk birimi olarak belirtilir. Birçok metal ve seramik tozları bir mikrondan birkaç yüz mikrona kadar değişen ebatlarda bulunur. Kırk mikron altı (<40 μm) tozlar elek altı tozlar olarak nitelendirilir ve tozların kuru olarak elenebilen minimum boyutudur. Tozun boyutla ilgili özellikleri iki faktör ile belirlenir: Birincisi geometrik olarak şekli

ve ikincisi ise bu faktörün statiksel dağılımı yani toz boyutu dağılımıdır. Şayet boyutla bağlantılı fiziksel bir tanımlama yapılacaksa toz şekli tanımlanabilir.

Tozları oluşturan parçacıkların şekli önemli bir özellik olup uluslararası standartlarda basit niceleyici karakterizasyonla dentritik, çubuksu, yassı-tabakamsı, lifsi, küresel, açılı, düzensiz şekilli ve granül olarak nitelendirilmiştir. Toz parçacıklarının şekli tozların akış davranışları ile görünür ve basma yoğunlukları ile paketlenebilirliliklerini etkiler.

3. Tozların preslenmesi

Toz metalürjisi (*TM*) imalat sürecinde, parça imal süresi ve hızı önemli bir faktördür. Bu nedenle tek eksenli kalıpta basma (sıkıştırma) önemli bir şekil verme işlemidir. Tozların sıkıştırılmasındaki ana amaç görünür yoğunluk ve dayanımın elde edilmesidir. Sıkıştırma bir yük altında serbest yapıdaki toz parçacıklarının istenilen şekle ve forma dönüştürülmesi için yoğunluk kazandırma işlemi olarak tanımlanabilir. Değişik sıkıştırma teknikleri olmakla beraber en yaygın kullanılanı, tek eksenli bir kalıp ile basma işlemidir. Tek eksenli kalıp ile sıkıştırma tekniği kesintisiz üretim, otomasyon sistemleri, yüksek miktarlarda metal ve seramik parçalar ile ilaç ve patlayıcı endüstrisinde yaygın kullanım alanına sahiptir. Bu nedenlerden dolayı endüstriyel uygulamalardaki çoğu *TM* parçaları bu teknik kullanılarak üretilirler. *TM* üretim yöntemi ile elde edilen malzemenin dayanımı, basma ve sinterleme sonrası yoğunluğu ile doğrudan ilgilidir. Sinterleme de esas olan istenilen yoğunluğun (çoğu zaman tam yoğunluk) ve dolayısıyla fiziksel dayanımın elde edilmesidir. İdeal yoğunluk %100 teorik yoğunluğa erişmektir.

Sıkıştırma üç aşamada ele alınabilir:

- **1.aşama:** Sıkıştırma basıncının ilk uygulanmasına müteakip parçacıkların yer değiştirmesi ve yeniden pozisyon belirlemesi gerçekleşir. Plastik şekil değiştirme yoktur. Kısmi olarak bazı parçacıklarda mekaniksel kırılmalar olabilir. Bu aşamada

parçacık boyutu, toz boyut dağılımı, parçacık şekli ve yüzey özellikleri ile parçacıklar arası sürtünme önemli rol oynar.

- **2.aşama:** Toz sıkıştırmanın ikinci aşamasında elastik ve plastik deformasyon faktörleri baskındır. Bu aşamada parçacıklar arası soğuk şekillendirmeye bağlı metaller arası bağlar oluşabilir. Ayrıca parçacıkların mekaniksel kilitlenmeleri ile parçacık–parçacık etkileşimleri bu aşamada önem kazanan durumlardır.
- **3.aşama:** Presleme basıncının arttığı sıkıştırmanın son aşamasında toz parçacıklarının kırılması ve plastik deformasyon ile boşlukların doldurulması sağlanmış olur. Bu aşamada toz parçacıkları arasında soğuk kaynak olabilir.

Kalıp içerisindeki tozun başlangıç yüksekliği (ki bu tozun şekli ve tane boyutu dağılımı ile ilgilidir) sıkıştırılabilirliliğinde belirleyici rol oynar. Tozun kalıp içerisine sorunsuz ve hızlı akması da önemlidir. Toz boyutu ve şekli tozun kalıba akış hızına da önemli derecede etki eder. Örneğin toz tanelerinin çok ince oluşu toz akış hızının ve basma yoğunluğun düşük olmasına neden olur. Toz dağılımı ise kalıpta basılan tozun yoğunluk dağılımının homojen olup olmamasına etki eder. Bununla birlikte ortalama tane boyutu küçük olan toz malzemelerin sıkıştırılabilirliliği yüksek olmaktadır.

Presleme öncesi kalıba serbest düşen tozların yoğunluğu (yığma yoğunluğu) kalıbın titreştirilmesiyle büyük oranda arttırılmış olur. Titreşimle kazanılan yoğunluk artışı tozun şekli ve toz dağılımı ile ilişkilidir. Örneğin düzensiz şekilli tozlarda küresel ve düzgün yüzeyli tozlara göre bu artış çok daha fazladır. Bunun nedeni; küresel şekilli tozların bağıl yoğunluklarının yüksek, düzensiz şekilli ve dar toz boyut dağılımına sahip tozların ise bağıl yoğunluklarının düşük olmasından kaynaklanmaktadır. Bağıl yoğunluk, görünür yoğunluk değerinin teorik yoğunluk değerine oranı olarak tanımlanabilir.

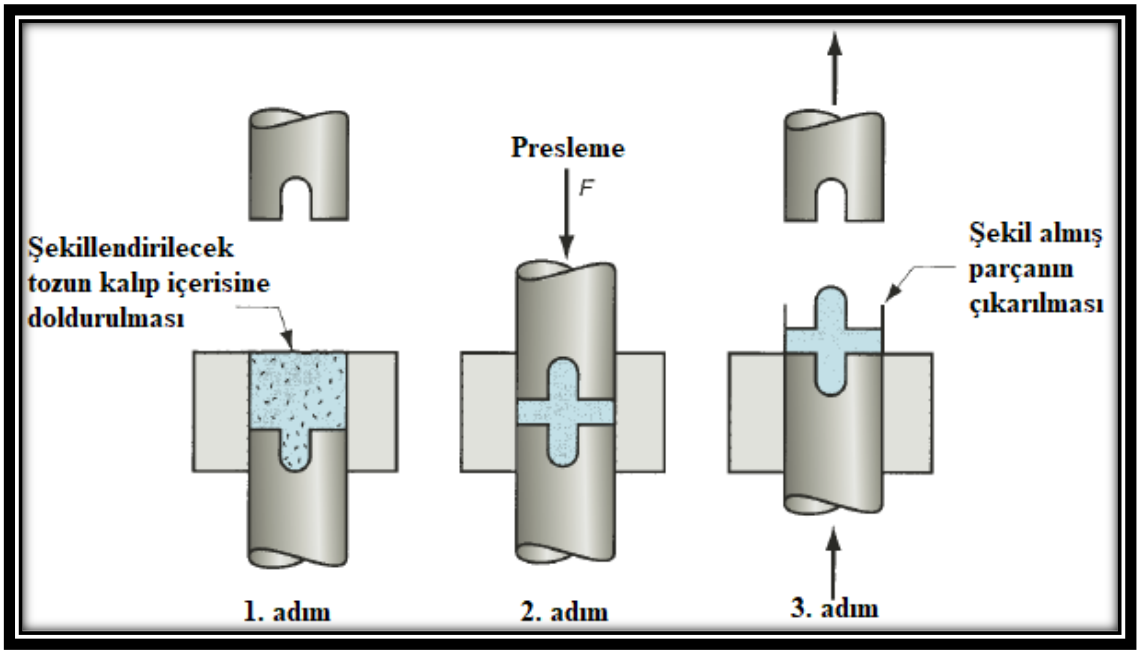
Tozların yüzey şekli akıcılık davranışlarını etkilemektedir. Genel olarak tozların yüzey şekli düzensizdir. Ayrıca küresel veya küresele yakın yüzey yapısındaki toz malzemelerin kalıp içerisine akış davranışları ile kalıp içerisinde paketlenme özellikleri daha iyi olmaktadır. Ayrıca aynı malzeme türü için küresel şekilli tozlar yaprak levha

şekli tozlara oranla basma gerilmesini daha etkili ilettikleri söylenebilir. Burada belirtilenlerin dışında tozların fiziksel ve mekaniksel özelliklerinin de basma yolu ile sıkıştırılabilirliliğine (yoğunlaştırılması) etkileri vardır. Çizelge 2.1'de tozların önemli özellikleri ve bunların etki ettiği faktörler özetlenmiştir.

Çizelge 2.1. Tozların önemli özellikleri ve etki ettiği bazı faktörler.

Önemli Özellikler	**Etki Ettiği Faktörler**
Tozun boyutu (parçacık boyutu)	Görünür yoğunluk
Boyut dağılımı	Akış davranışı
Toz şekli (Parçacık şekli)	Görünür yoğunluk ve görünür dayanım
Kimyasal kompozisyon	Sinterleme sonrası malzeme mukavemetine ve sıkıştırılabilirlik
Yüzey özellikleri	Sinterleme
Mikro yapı	Şekillendirilebilirlik ve tokluk

Tozları tek yönlü soğuk preslemenin şematik gösterimi Şekil 2.5'de verilmiştir.



Şekil 2.5. Tek yönlü sağuk preslemenin şematik gösterimi.

4. Sinterlemenin tanımı ve genel prensipleri

Tüm toz metal ve seramik parçalar mukavemet kazandırmak amacıyla yüksek sıcaklıklarda sinterlemeye tabi tutulurlar. Sıkıştırılmış toz parçalar arasındaki bağlantı; yapışma, mekanik kilitleme ve benzeri türden zayıf bağlar olup kristal kafes içerisindeki bağ dayanımına kıyasla çok zayıf kalmaktadır. Sıkıştırılmış toz yapılar içerindeki parçacıklar birbiri ile temas ediyor olsa da her bir parçacık diğerinden bağımsızdır. Sinterleme ile parçacık temas noktaları artmakta ve atomlar ve iyonlar arasında bir bağ oluşmaktadır. Bu türden bağ oluşumu kristal kafes sistemi içerisindeki yüksek dayanımlı atomsal bağlanma ile benzerdir. Tek fazlı sistemlerde (saf toz kullanımında) sinterleme tamamen katı fazda gerçekleşir. Çok fazlı sistemlerde (birden fazla türde toz bir arada kullanılması durumunda veya toz içerisinde bulunan safsızlıklar) sinterleme işlemi sıkıştırılmış parçanın katı formunu (iskeletini) koruyacak şekilde sıvı fazda gerçekleşebilir. Sinterleme ile basılmış toz parçalarda yoğunluk artışına neden olan boyutsal (veya hacimsel) küçülme meydana gelir. Bu durum özellikle çok ince taneli tozlarda daha fazla görülmektedir.

Sinterleme, gözenekli yapıda bir form/şekil kazandırılmış tozların spesifik yüzey alanının küçülmesi, parçacık temas noktalarının büyümesi ve buna bağlı olarak gözenek şeklinin değişmesine ve gözenek hacminin küçülmesine neden olan ısıl olarak aktive edilmiş malzeme taşınımı olayı olarak tanımlanabilir. Diğer bir ifade ile sinterleme toz kütlesinin veya gözenekli yapıda sıkıştırılmış toz parçalarının özelliklerinin gözeneksiz yapıya sahip malzeme özelliklerini değiştirmek için yapılan bir ısıl işlem uygulamasıdır. Bu işlem de gaz–katı etkileşimi ve kimyasal reaksiyonlar vardır. Ayrıca süreç birçok malzeme taşınım olayını içeren karmaşık bir mekanizmaya sahiptir. Sinterlemenin başlaması yapışık (ya da sadece birbirine dokunan) bağlantıların katı–hal bağına dönüşümü ile olur. Burada bir parçacığa ait yüzey atomu en az iki parçacık tarafından paylaşılır duruma geçer.

Herhangi bir katı hal sinterleme olayında sinterleme mekanizmalarının oluşmasına neden olan itici güç, sistemin serbest enerjisinin azalmasıdır. Bu durum;

- Parçacık temas noktalarının büyümesi sonucu spesifik yüzey alanının küçülmesine,
- Gözenek (porosite) hacminin azalması ve/veya gözeneklerin küreselleşmesine,
- Toz parçacıklar bünyesinde üretim süreçlerinde oluşabilecek olan atom boşlukları ve dislokasyon gibi kristal yapı hatalarının yok (elimine) edilmesine neden olur.

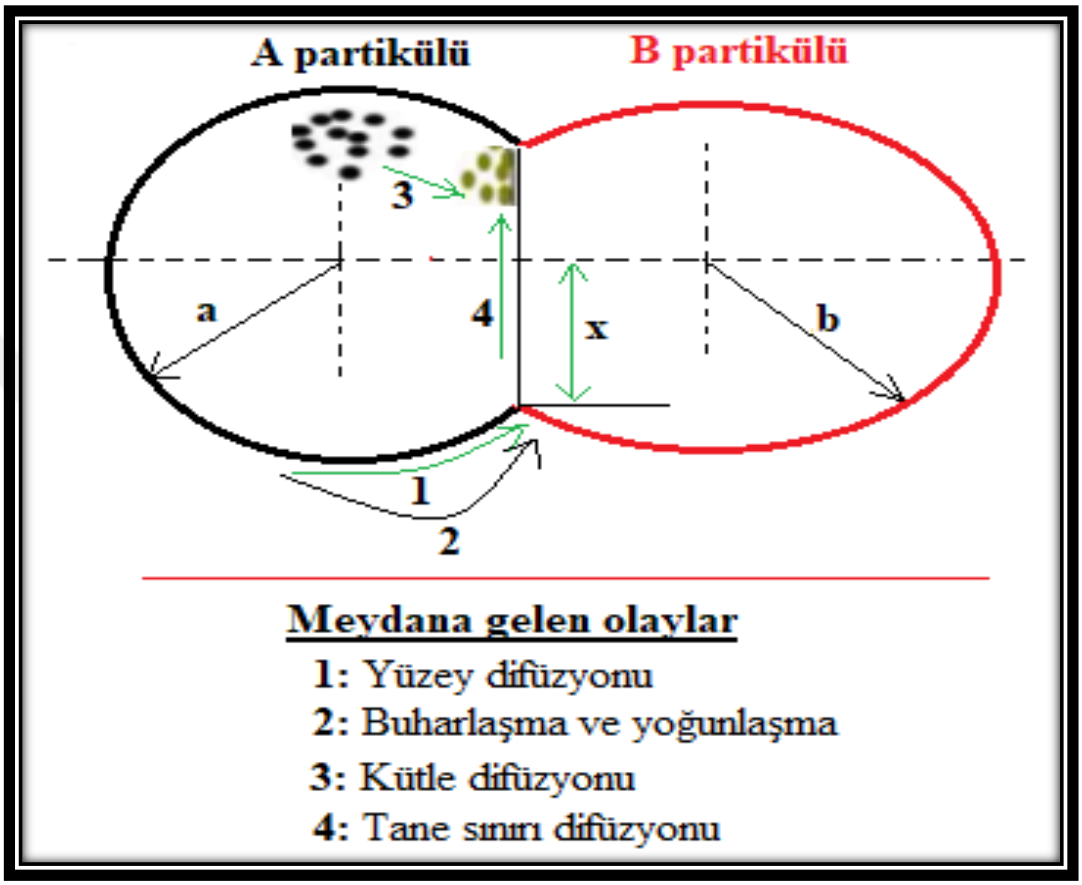
5. Sinterleme mekanizmaları

Genellikle katı hal sinterleme süreci için kabul gören sinterleme mekanizmaları üç ana aşamada ele alınabilir.

- **1. Aşama:** Parçacıklar arası temas "boyun" olarak adlandırılan sinter köprülerine dönüşür. Bu aşamada toz parçacıkları birbirinden bağımsız ve müstakildirler. İki parçacık arasındaki temas düzlemlerinde tane sınırı oluşumu başlar. Parçacıkların merkezleri çok küçük bir miktar birbirlerine yaklaşır (Hacimsel daralma sınırlıdır.).
- **2. Aşama:** Güçlü boyun oluşumuna müteakip bu ara aşamada şayet x/a veya x/b (Şekil 2.6) oranı belli bir değerin üzerine çıkacak olur ise müstakil tane şekli tanınabilirliliğini kaybeder. Düzenli bir boşluk ağı oluşumu gözlenir ve yeni mikro yapı oluşumuna izin veren tane büyümesi başlar. Gözenekler parça yüzeyine kadar birbiri ile bağlantılıdır. Boyutsal küçülmenin en fazla görüldüğü aşama bu ara aşamadır.
- **3. Aşama:** Kapalı gözenek miktarı hızla azalır. Birbirinden izole edilen gözenekler küresel şekil kazanmaya başlar. Şayet gözenekler içerisinde hapsolmuş ve dışarıya çıkması (difüze olması) mümkün olmayan gaz varsa ve gözenekteki gazın basıncı ile yüzey geriniminden doğan basınç denge halini aldığında sinterlenmiş yapıda teorik yoğunluğa çıkmak mümkün olamaz. Şayet vakumla sinterleme yönteminde olduğu üzere gözeneklerde gaz yok ise veya gözenekteki gaz ana yapıdan kolayca difüze olup sistemden uzaklaşabiliyorsa yoğunluk artışı devam eder ve %100 teorik yoğunluğa ulaşılabilir.

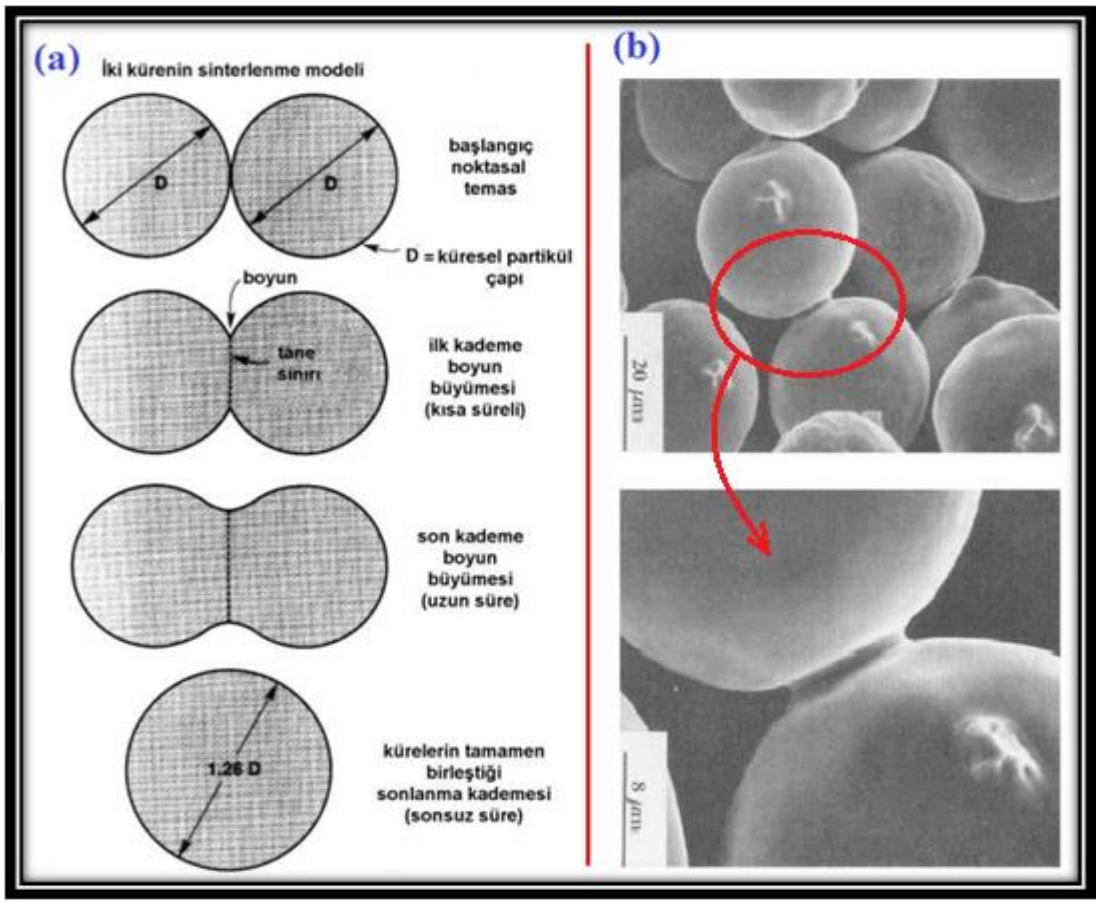
Çok ince toz boyuttaki tozlarla yapılan sinterleme işleminde sinterleme süreçlerini (özellikle 1. aşamayı) tanımlamak oldukça zordur. Boyutsal küçülme ve tane büyümesi düşük sıcaklıklarda başlar ve sinterleme sıcaklık artışı ile birlikte gerçekleşir.

Sinterleme basamaklarını ve her bir basamakta meydana gelen olayları veren şematik gösterim Şekil 2.6'da verilmiştir.



Şekil 2.6. Sinterleme esnasındaki taneler arası boyun büyümesi ve muhtemel olayların şematik gösterimi.

Daha anlaşılır olması açısından Şekil 2.7(a)'da sinterlemede bir noktada kontakt ile başlayan partiküller arası bağ gelişiminde iki küreli sinterleme modeli ve Şekil 2.7(b)'de vakum altında 1030°C'de sinterlenmiş 30 dk sinterlenmiş Ni kürelerdeki boyun oluşumu gösterilmiştir.



Şekil 2.7. Sinterleme ile boyun oluşumunun **(a)** sinterlemede bir noktada kontakt ile başlayan partiküller arası bağ gelişiminde iki küreli sinterleme modeli ve **(b)** vakum altında 1030°C'de 30 dk sinterlenmiş Ni kürelerdeki boyun oluşumunun şematik gösterimi.

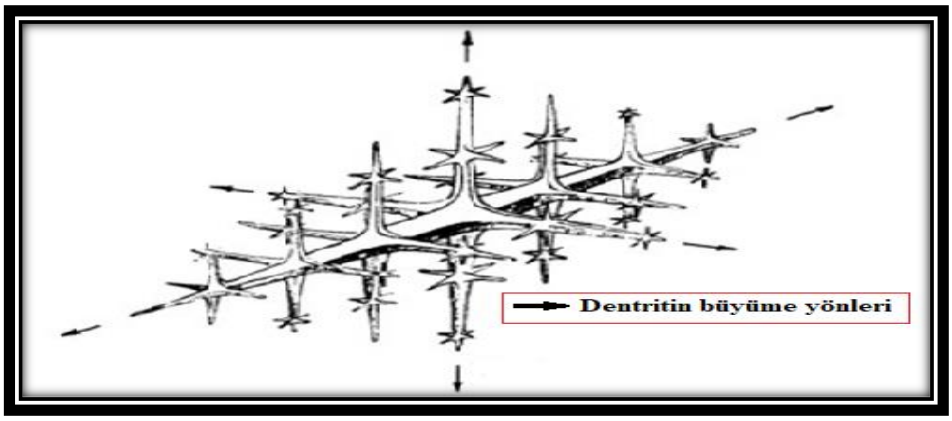
Sonuç olarak özetlemek gerekirse sinterleme tekniği ile alaşım üretimi aşağıdaki sıra ile yapılır:

- Alaşım elementleri, alaşım elementlerinin fiziksel ve kimyasal özellikleri, karakterizasyonu Hume-Rothery kuralları çerçevesinde belirlenir.
- Bütün özellikleri ve karakterizasyonu belirlenen element tozlarının karışıma girecek kütleleri üretimi yapılacak alaşımın elemental konsantrasyonuna uygun olacak şekilde karışım kuralı ile hesaplanarak belirlenen süre içerisinde karışım sağlanıp homojen bir toz karışımı (homojen karışmış alaşım tozu) elde edilir. (Not: Karışımın süresinin uzun tutulması homojenliği maksimum düzeye çıkarır.)
- Karışımı homojen olarak sağlanmış alaşım tozu Şekil 2.5'de gösterildiği gibi

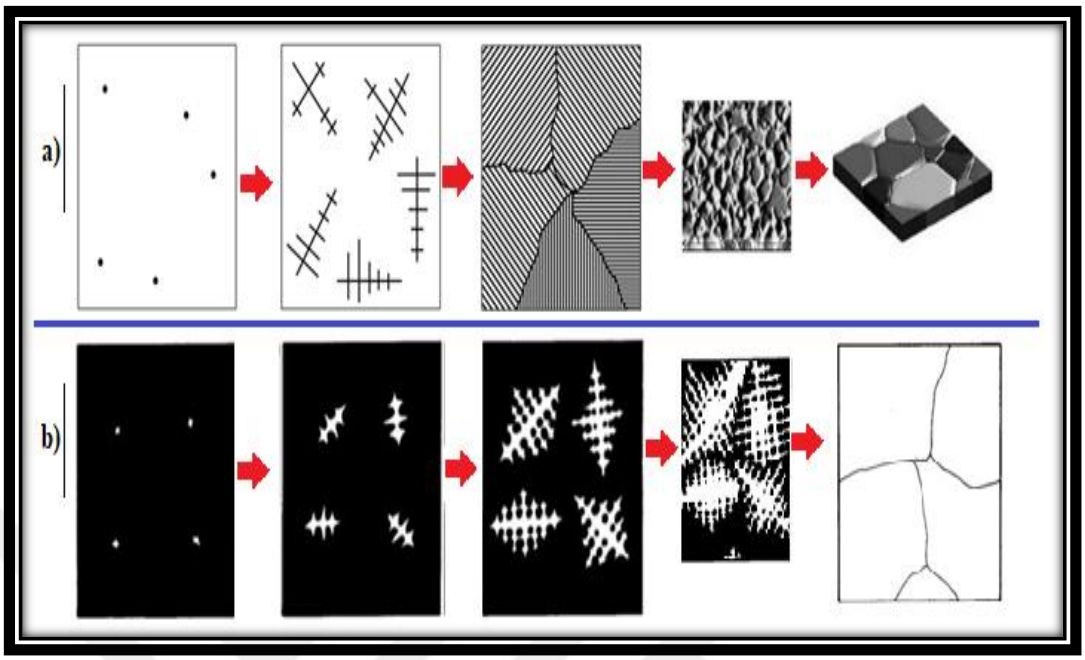
istenilen kalıpta belirli değerdeki basınç altında preslenerek katı hale getirilir.

- Katı hale getirilen yapının alaşım oluşumunu sağlamak için, en iyi difüzyon durumunun oluşması ve bağlanmaların en iyi derecede olması için alaşım elementlerinin erime sıcaklığı en düşük olanın erime noktasının en az %70'ine kadar bir sıcaklıkta kontrollü atmosferde sinterlenir (Daha düşük sıcaklıklarda da sinterleme gerçekleştirilebilir ancak alaşım yapı oluşmasına rağmen istenilen fazlar ve dentrit bölgeleri tam olarak oluşmayabilir.).
- Sinterlenen alaşım soğutularak istenilen yapı üretilmiş olur. Eğer soğutma işlemi hızlı bir şekilde yapılırsa alaşım yapısı daha amorf hale gelirken, soğutma işlemi kontrollü ve kademeli olarak yapılırsa yapı daha kristal bir hal alır.

Sinterleme tekniği ile alaşım üretimi sırasında sinterleme sıcaklığının artışı ile tanecikler yapının soğuk bölgelerine doğru çam dalına benzeyen katı iğnecikler şeklinde büyüyerek hareket ederler. Bu oluşan yapılara dentrit adı verilir. Sinterleme zamanının ilerlemesi ile bu dentrit yapılar büyür ve birbirleri ile temas haline gelir. Her bir dentrit farklı yönlerde büyüdüğünden temas yerlerinde katılaşma tamamlandığında tane sınırları oluşur. İrileşmiş dentritlerin temas sınırları arasındaki boşluklar zamanla doldurularak alaşım yapı tamamen oluşmuş olur. Bir dentritin yapısı, dentritin sıcaklık artışı ve sinterleme zamanının artışı ile büyüme yönleri Şekil 2.8'de ve sinterleme tekniği ile toz taneciklerin dentrit yapılarının oluşumu, büyümesi ve tane sınırlarının oluşması ile alaşım yapının son mikroskobik görünüşü Şekil 2.9'da verilmiştir.



Şekil 2.8. Alaşım taneciklerinin sinterleme anında oluşturduğu dentrit yapı ve büyüme yönleri.



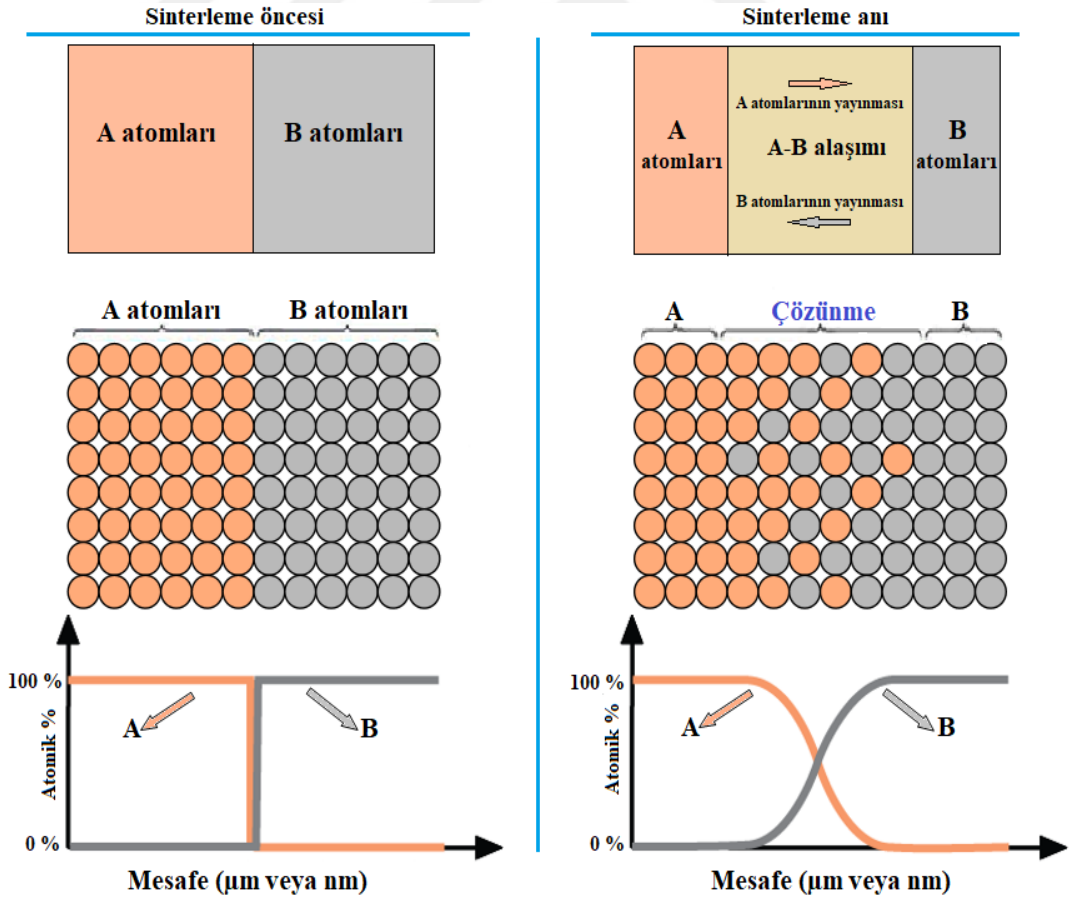
Şekil 2.9. Sinterleme tekniği ile toz taneciklerin dentrit yapılarının oluşumu, büyümesi ve tane sınırlarının oluşması ile alaşım yapının son mikroskobik görünüşü (**a)** sanal gösterim ve **b)** *SEM* ile mikroskobik gösterim).

2.1.4. Sinterleme esnasındaki yayınma (Difüzyon)

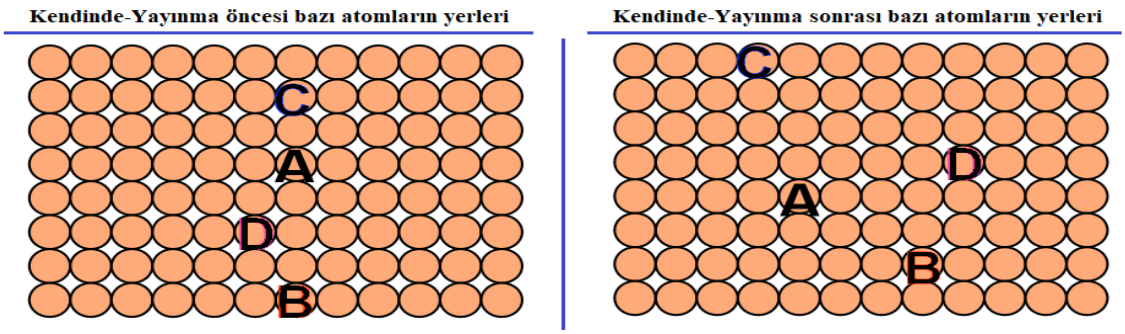
Malzemelere ait işlemlerde önemli olan reaksiyon ve süreçlerin çoğu, belirli bir katı içerisinde (genellikle mikroskobik düzeyde) veya bir sıvı/gazdan ya da bir başka katı fazdan malzeme içine doğru gerçekleşen kütle transferine dayanır. Bu olaylar tamamen atomsal hareketlerle, malzemenin bir yerden başka yere taşınması olan yayınma ile gerçekleşir.

Yayınma olayı, bir yüzeylerinden birbirine sıkı bir şekilde temas ettirilmiş iki farklı metal yapıdan (*A* ve *B*) oluşan bir yayınma çifti yardımıyla açıklanabilir. Bu durum *A* ve *B* çifti için arayüzey boyunca atomların konum ve konsantrasyonlarını içeren Şekil 2.10'da (sol taraf) şematik olarak gösterilmiştir. Söz konusu *A* ve *B* yayınma çifti, her iki metalin erime sıcaklığının altındaki bir sıcaklıkta, uzunca bir süre ısıtılmasından ve arkasından oda sıcaklığına soğutulmasından sonra yapılacak bir kimyasal analiz (sinterleme olayı) Şekil 2.10'dakine (sağ taraf) benzer, yani arayüzden uzak bölgelerde

saf *A* ve *B* metali bulunduğu ve bu bölgelerin arasında *A* ve *B* atomlarının bir arada bulunduğu bir alaşım bölgesinin varlığını ortaya çıkarır. Her iki metalin konsantrasyonları Şekil 2.10'da (sağ taraf) görüleceği gibi mesafeyle değiştiği ve buradan, *A* atomlarının *B* atomları içerisine, *B* atomlarının da *A* atomları içerisine doğru yayındığı anlaşılır. Bir metale ait atomların diğerinin içerisine yayınmasıyla gerçekleşen bu olaya **birbirinde yayınma** veya **empürite yayınması** denir. Makro ölçekte, birbirinde yayınma, *A-B* yayınma çifti örneğinde olduğu gibi, uzun bir süre sonra konsantrasyonda oluşan değişimle fark edilebilir. Burada yüksek konsantrasyonlu bölgeden düşük konsantrasyonlu bölgeye atomların sürüklenmesi veya taşınması söz konusudur. Saf metallerde de yayınma gerçekleşir ancak konumlarını değiştiren atomların hepsi aynı tür atom olduklarından **kendinde-yayınma** olarak adlandırılmıştır (Şekil 2.11) (Genel 2014).



Şekil 2.10. *A* ve *B* metal atom çiftlerinin sinterleme öncesi (sol) ve sinterleme anındaki (sağ) yayınma durumlarının şematik gösterimi.



Şekil 2.11. Yapı içerisindeki *A*, *B*, *C* ve *D* metal atomlarının kendinde yayınmasının şematik gösterimi.

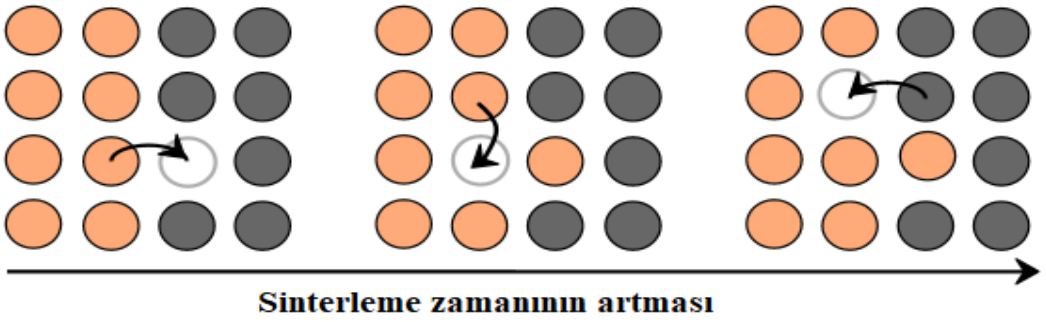
2.1.4.a. Yayınma mekanizmaları

Atomik açıdan, yayınma tam olarak, atomların bir kafes boşluğundan diğerine adım adım yaptıkları yer değiştirmedir. Aslında, katı malzemelerdeki atomlar sürekli hareket halindedir ve hızlı bir şekilde konumlarını değiştirirler. Bir atomun böyle bir hareketi yapabilmesi için iki şartın sağlanması gereklidir: Birincisi, bitişiğinde boş bir yer olmalı ve ikincisi ise komşu atomlarla arasındaki bağı koparacak ve sonrasında, yer değiştirme sırasında oluşacak kafes çarpılmalarını karşılayacak kadar enerjiye sahip olmalıdır. Bu enerji atomların titreşim hareketleri yapmasını sağlayan enerjidir. Belirli bir sıcaklıkta, atomların küçük bir kısmı sahip oldukları titreşim enerjilerinden dolayı yayınma hareketi yapabilirken sıcaklığın yükselmesiyle bu atomların sayısı da artar.

Yayınma sırasında gerçekleşen atom hareketleri için birkaç farklı model önerilmiş olup metal malzemelerdeki yayınma hareketi için bunlardan iki tanesi kabul görmüştür. Bunlar boşluk yayınması ve arayer yayınmasıdır.

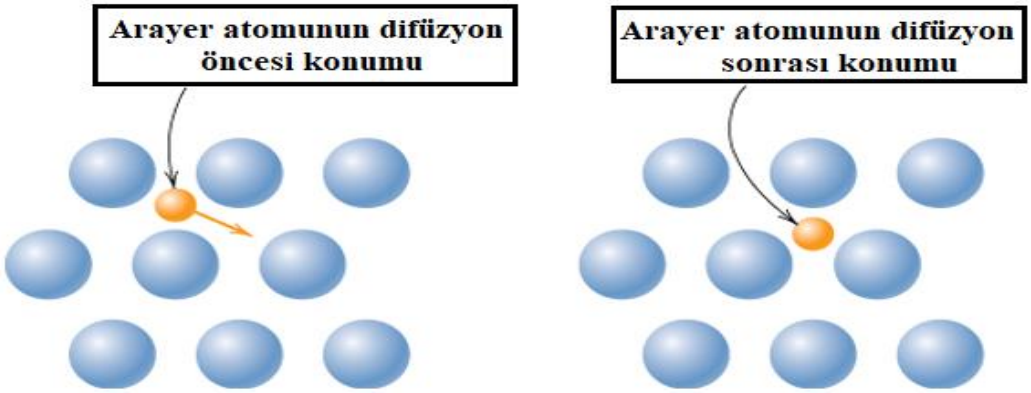
Boşluk yayınması; Şekil 2.12'de şematik olarak gösterildiği gibi bu mekanizmada, normal kafes noktasındaki bir atom ile komşu kafes boşluğunun yer değiştirmesi söz konusudur. Dolayısıyla da bu mekanizmaya boşluk yayınması adı verilmiştir. Doğal olarak bu mekanizma için boş yerlerin bulunması gerekir ve yayınmanın etkinliği var olan bu kusurların (boşlukların) sayısına bağlı olarak değişir. Yüksek sıcaklıklarda,

metaller önemli oranda boşluk konsantrasyonuna sahiptir. Atomlar ve boşluklar yayınma sırasında konumlarını değiştirmesi nedeniyle, atomların bir yönde, yayınmasına karşılık olarak, boşluklar aksi yönde hareket eder. Kendinde yayınma ve birbirinde yayınma bu mekanizmayla gerçekleşir. Birbirinde yayınmada ise empürite (yabancı element) atomları, matris atomlarının yerini alır.



Şekil 2.12. Boşluk yayınmasının sinterleme zamanının artmasına bağlı olarak şematik gösterimi.

Arayer yayınması; Şekil 2.13'de şematik olarak gösterildiği gibi bu mekanizmada, arayer konumunda bulunan bir atom, komşu bir diğer arayer boşluğuna yayınır. Hidrojen, karbon, azot ve oksijen gibi arayer boşluğuna yerleşebilecek kadar küçük empürite atomlarının yayınması bu mekanizmayla gerçekleşir. Matris veya yeralan empürite atomları nadiren arayer konumunda bulunurlar ve bu atomlar normalde bu mekanizmayla (arayer yayınmasıyla) yer değiştirmez. Küçük çaplı empürite atomlarının yaptıkları bu yayınma türüne, doğal olarak arayer yayınması adı verilmiştir. Arayer atomlarının daha küçük ve bu nedenle hareket etme yeteneklerinin daha yüksek olmasından dolayı, çoğu metal alaşımlarında, arayer yayınması, boşluk yayınmasından çok daha hızlıdır. Ayrıca arayer boşluklarının sayısı, atomsal boşluklara göre daha fazladır, bu nedenle arayer atom hareketinin gerçekleşme olasılığı, boşluk yayınmasından daha büyüktür (Genel 2014).



Şekil 2.13. Arayer yayınmasının şematik gösterimi.

2.1.4.b. Kararlı yayınma

Yayınma, zamana bağlı olarak gerçekleşen bir olay olduğu için, makro ölçekte taşınan elementin miktarı zamanın bir fonksiyonu olarak değişir. Çoğu zaman yayınma veya kütle transfer hızının bilinmesi gereklidir. Yayınma akısı (J) olarak ifade edilen hız, katı içerisinde birim kesit alanına dik olarak, birim zamanda yayınan kütle, M olarak (veya eşdeğer atom sayısı) tanımlanır. Matematiksel olarak;

$$J = \frac{M}{At} \tag{2.2}$$

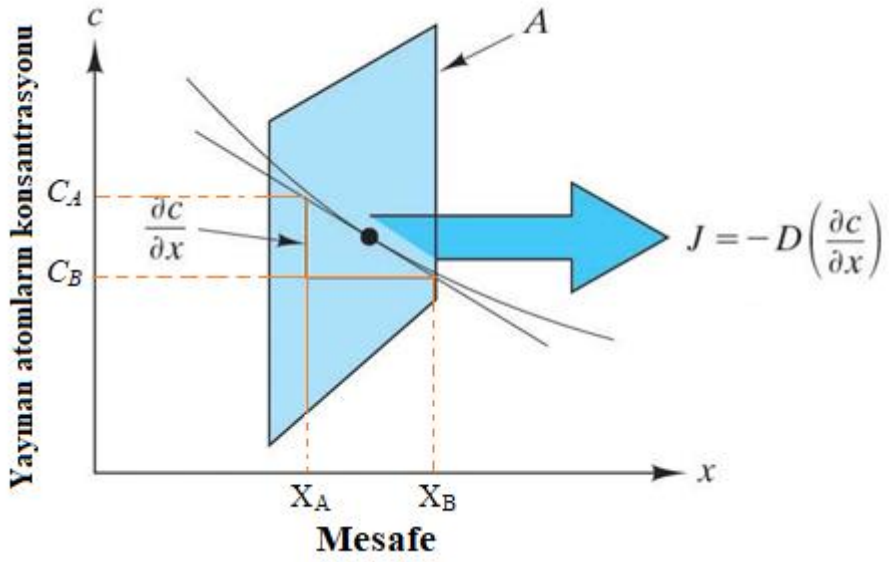
şeklinde ifade edilir. Burada A yayınmanın gerçekleştiği kesit alanını, t ise yayınma süresini göstermektedir. Bu denklem diferansiyel olarak yazılırsa,

$$J = \frac{1}{A}\frac{dM}{dt} \tag{2.3}$$

elde edilir. J'nin birimi, bir metre kareden bir saniyede yayınan atomun ağırlıkça ya da sayıca miktarıdır (kg/m^{2}s veya atom/m^{2}s veya mol/cm^{2}s).

Yayınma akısı zamanla değişmiyorsa, kararlı yayınma hali söz konusudur. Kararlı

yayınma için metal atomlarının konsantrasyonunun mesafeye göre değişim hızını gösteren grafik Şekil 2.14'de gösterilmiştir.



Şekil 2.14. Kararlı yayınma için metal atomlarının konsantrasyon-mesafe değişim grafiği.

Şekil 2.14'deki konsantrasyon eğri profiline göre, konsantrasyon gradyenti aşağıdaki eşitlik ile verilir;

$$Konsantrasyon\ gradyenti = \frac{dC}{dx} = \frac{\Delta C}{\Delta x} = \frac{C_A - C_B}{X_A - X_B} \tag{2.4}$$

Yayınma akısının, konsantrasyon gradyentiyle orantılı olması nedeniyle tek bir (x) doğrultudaki kararlı yayınma matematiksel olarak nispeten basit bir şekilde ifade edilir.

$$J = -D\frac{dC}{dx} \tag{2.5}$$

Buradaki D orantı sabiti yayınma katsayısı olarak adlandırılır ve m^2/s şeklinde ifade edilir. Bu denklemdeki eksi işareti, yayınma yönündeki konsantrasyonun azaldığını

işaret eder. Bu (2.5) eşitliği **birinci Fick kanunu** olarak adlandırılır.

Genelde ‘‘itici güç’’ terimiyle bir reaksiyonun gerçekleşmesini sağlayan etkenler kastedilir. Yayınma reaksiyonlarında böyle birkaç tane etken söz konsudur; ancak yayınmanın denklem (2.5)’e göre gerçekleşmesi durumunda itici güç konsantrasyon gradyentidir (Genel 2014).

2.1.4.c. Kararsız yayınma

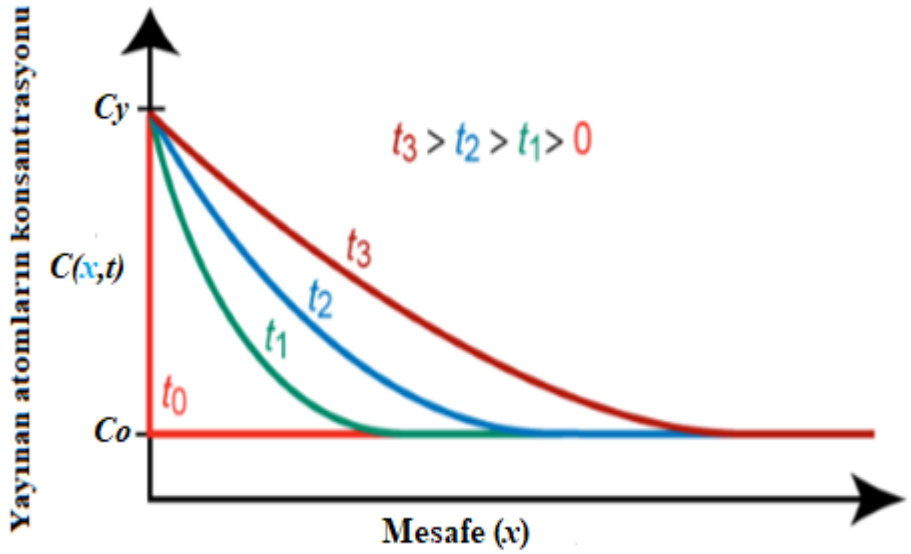
Pratikte gerçekleşen yayınmaların çoğu kararlı değildir. Kararsız yayınma sırasında, bir katı içerisinde yayınan atomların birikmesi veya eksilmesi sonucunda, belirli bir noktadaki yayınma akısı ve konsantrasyon gradyenti zamanla değişir. Bu durum, üç farklı yayınma süresi için konsantrasyon grafiğinin şematik olarak çizildiği Şekil 2.15’de gösterilmiştir. Kararsız yayınma şartlarında, denklem (2.5)’in kullanılması uygun değildir. Bu nedenle **Fick’in ikinci kanunu** olarak bilinen aşağıdaki kısmi diferansiyel denklem kullanılır.

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{\partial}{x}\left(D\frac{\partial C}{\partial x} \right) \tag{2.6}$$

Yayınma katsayısı bileşime bağımlı değilse (her yayınma durumu için kontrol edilmelidir) yukarıdaki denklem aşağıdaki gibi sadeleşir.

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D\frac{\partial^2 y}{\partial x^2} \tag{2.7}$$

Fiziksel olarak anlamlı sınır şartlarının tanımlanması durumunda, bu denklemin birden fazla çözümü (konsantrasyonun süreye ve mesafeye göre değişimi) söz konusudur. Bu çözümler kapsamlı olarak Crank ile Carslaw-Jaeger tarafından sunulmuştur (Genel 2014).



Şekil 2.15. Kararsız yayınma için metal atomlarının konsantrasyon-mesafe değişim grafiği. (C_y: Yüzey konsantrasyonu ve C_0: Hacim konsantrasyonu)

2.1.4.d. Yayınmayı (Difüzyonu) etkileyen faktörler

Alaşım yapı içerisinde yayınmayı sinterleme esnasında etkileyen faktörler aşağıdaki gibi sıralanabilir;

- Sıcaklık ve difüzyon katsayısı (D)
- Difüzyon tipi; hacim, tane sınırları, yüzey difüzyonu
- Süre
- Atomlar arası bağın türü ve kafes yapısı
- Alaşım elementlerinin konsantrasyonu

Yayınma katsayısının (D) büyüklüğü, yayınan atomların hızının bir göstergesidir. Bu katsayı sabit olmayıp gerek yayınan (çözücü metal) gerekse matris (çözünen metal) atomlarına göre değişmektedir. Örneğin, 500°C'de demirin kendinde yayınması ile karbonun demir içinde yayınması arasında büyük bir fark vardır ($3{,}0\text{x}10^{-21}$ m^2/s karşın $2{,}4\text{x}10^{-12}$ m^2/s), karbonun yayınmasında D'nin değeri daha yüksektir. Bu karşılaştırma, boşluk yayınması ve arayer yayınma hızları arasındaki farkı da ortaya koymaktadır.

Kendinde yayınma bir boşluk mekanizması ile meydana gelirken karbon demir içinde arayer yayınması yapar.

Yayınma katsayısı ve hızı üzerinde en büyük etki sıcaklığa aittir. Örneğin, α-Fe'de Fe'nin yayınmasında (kendinde yayınma), sıcaklığın 500°C'den 900°C'ye yükselmesiyle yayınma katsayısının değeri yaklaşık 10^6 oranında (3,0 x10^{-21}'den 1,8x10^{-15} m^2/s'ye çıkar) artar. Yayınma katsayısının sıcaklıkla olan ilişkisi;

$$D = D_0 \exp\left(-\frac{Q_y}{RT}\right) \tag{2.8}$$

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 6,82x10^{-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.

Denklem (2.8)'in doğal logaritması alındığında,

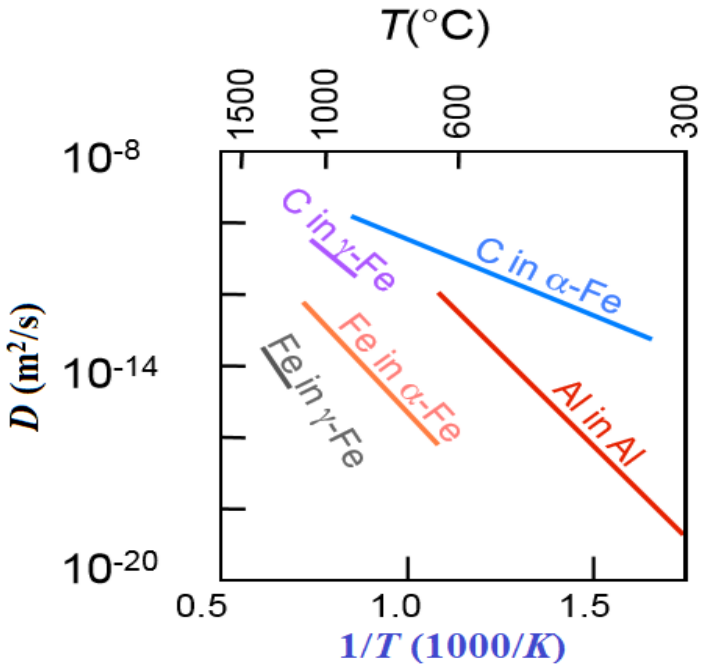
$$\ln D = \ln D_0 - \frac{Q_y}{R}\left(\frac{1}{T}\right) \tag{2.9}$$

$$\log D = \log D_0 - \frac{Q_y}{2,3R}\left(\frac{1}{T}\right) \tag{2.10}$$

denklemleri elde edilir. D_0, Q_y ve R büyüklükleri sabit olduğundan, bu denklem aşağıdaki gibi verilen bir doğru denklemi formunu alacaktır.

$$y = b + mx \tag{2.11}$$

burada y ve x, sırasıyla log$D$ ve 1/T değişkenine benzemektedir. Dolayısıyla, mutlak sıcaklığın çarpmaya göre tersine bağlı olarak log$D$'nin değişimi çizilirse, eğimi ve kesişim noktası sırasıyla $-Q_y/2{,}3R$ ve logD_0 olan bir doğruyu vermelidir. Bu, aslında Q_y ve D_0 büyüklüklerinin deneysel olarak belirlenmesinde izlenen yoldur. Bazı metal alaşım sistemleri için çizilen bu tür eğrilerden, Şekil 2.16'de görüldüğü gibi, her bir yayınlama çifti için doğrusal bir ilişkinin varlığı dikkat çekmektedir (Genel 2014).



Şekil 2.16. Bazı metaller için logaritmik yayınma katsayısının mutlak sıcaklığın çarpmaya göre tersi ile değişimi (Brandes and Brook, 1992).

2.1.5. Sinterleme tekniğinde tavlama yöntemleri ve tavlama etkisi

Tavlama terimi metallere uygulanan bir tür ısıl işlemi ifade eder; metal veya alaşımın yüksek sıcaklıklarda uzun süreyle tutulması, daha sonra da oda sıcaklığına yavaş soğutulması işlemlerini kapsar. Tavlama işleminden; artık gerilmelerin giderilmesinde, sünekliği ve tokluğu artırıp dayanımı düşürmede ve özel iç yapı oluşturulmasında yararlanılır. Mikroyapı değişimini ve dolayısıyla farklı mekanik özelliklerin elde edilmesini sağlayan değişik tavlama ısıl işlemleri uygulanmaktadır.

Herhangi bir tavlama işlemi, malzemeyi istenilen sıcaklığa ısıtma, bu sıcaklıkta tutma ve oda sıcaklığına soğutma olmak üzere üç aşamayı içerir. Bu uygulamalarda zaman çok büyük bir öneme sahiptir. Isıtma ve soğutma sırasında parçanın içi ve dış yüzeyi arasında sıcaklık farkı oluşur ve bu fark, parçanın şekil ve boyutuna bağlı olarak değişir. Sıcaklıktaki değişim hızı çok yüksek ise sıcaklık farkı ısıl kaynaklı yüksek iç gerilmelerin oluşmasına yol açar ve bu durum parçanın çarpılması hatta çatlamasına bile neden olabilir. Ayrıca tavlama sırasında bekleme süresinin, dönüşüm reaksiyonlarının tamamlanmasına izin verecek kadar uzun tutulması gerekir. Tavlama sıcaklığının seviyesi de diğer bir önemli faktör olup yüksek tavlama sıcaklıklarında yayınmanın etkinliği arttığından, tavlama olayı da hızlanır. Tavlama işlemi, yeniden kristalleşme tavı ve gerilme giderme tavı olmak üzere iki grupta incelenebilir.

Yeniden kristalleşme tavı, metal veya alaşımın daha önce gördüğü soğuk şekil değişiminin olumsuz etkilerini gidermeye yönelik ısıl bir işlemdir. Bu işlem sayesinde pekleşmiş durumdaki malzeme yumuşatılıp sünekliği artırılır. İmalat aşamasında sıklıkla başvurulan bu işlem sayesinde, çatlatmadan veya aşırı enerji kullanımına gerek duymadan, malzeme büyük plastik şekil değişimine uğratılabilir. Tavlama sıcaklığına bağlı olarak toparlanma ve yeniden kristalleşme olayları gerçekleşir. Çoğunlukla malzemelerde ince taneli bir yapı arzu edildiğinden, yeniden kristalleşme tavının tane irileşmesine neden olmadan tamamlanması, yani işlemin çok yüksek sıcaklıklarda ve/veya çok uzun süreyle uygulanmaması gerekir.

Gerilme giderme tavı, metal ve alaşımlarda artık iç gerilmeler; talaşlı imalat veya taşlama gibi işlemlerin sonrasında, parçaya homojen olarak uygulanmayan soğuk plastik şekil değişimi sonrasında, kaynak döküm gibi üniform olmayan soğumaların gerçekleştiği yöntemlerin sonrasında, soğuma neticesinde oluşan dönüşümlerde önceki fazın farklı yoğunluklarda dönüşmüş faz ile birlikte bulunduğu durumlarda meydana gelir. Artık iç gerilmelerin giderilmemesi durumunda, parçalarda zamanla deformasyon ve çarpılmalar meydana gelir. Ayrıca artık iç gerilmeler, parçaların çalışmaları sırasındaki performanslarına olumsuz yönde etki yapabilir bu tavdan parçalardaki artık iç gerilmelerin giderilmesinde yararlanılır. İşlem sırasında parçalar belirlenen sıcaklığa

kadar ısıtılıp bu sıcaklıkta yeteri kadar tutulduktan sonra havada oda sıcaklığına soğutulur. Bu işlem sırasında kullanılan tav sıcaklıklarının, gerek soğuk şekil değişimi sonrasında elde edilen özelliklerinin değişmemesi, gerekse başka faz dönüşümleriyle elde edilen iç yapıların buna bağlı mekanik özelliklerinin değişmemesini sağlamak için yeterince düşük seçilmesine dikkat edilir (Genel 2014).

2.1.5.a. Toparlanma, yeniden kristalleşme ve tane büyümesi

Daha önce belirtildiği gibi çok kristalli bir metal numune mutlak erime sıcaklığına göre nispeten düşük bir sıcaklıkta plastik olarak deforme edilmesi durumunda, mikroyapısı ve buna bağlı olarak özellikleri değişir. Bunlar; tane şeklinin değişmesi, pekleşme, dislokasyon yoğunluğundaki artıştır. Deformasyon sırasında harcanan enerjinin bir kısmı yeni oluşan dislokasyonların çevresindeki çekme, basma ve kayma bölgelerinde şekil değişimi enerjisi olarak depolanır. Ayrıca elektrik iletkenliği ve korozyon direnci gibi diğer bazı özellikler de plastik deformasyon sonucu değişikliğe uğrar.

Metale uygulanacak uygun bir ısıl işlemle (tavlama işlemi), soğuk şekil değişimi öncesi özellikleri ve yapısı geri kazandırılabilir. Bu tür bir yapısal değişiklik, yüksek sıcaklıkta yapılan ve sonrasında tane büyümesinin söz konusu olabileceği, toparlanma ve yeniden kristalleştirme olarak adlandırılan iki farklı işlem ile sağlanabilir.

Toparlanma sırasında, yüksek sıcaklıktaki artan atomsal yayınma sonucu (gerilme uygulanmaksızın) oluşan dislokasyon hareketi sayesinde depolanan şekil değişimi enerjisi bir miktar azalır. Dislokasyonların sayısında bir miktar azalma meydana gelir ve mevcut dislokasyonlar, çevrelerindeki şekil değişimi enerjilerini düşürmek üzere düşük enerjili bir düzene girer. Toparlanma neticesinde, metalin elektrik ve ısıl iletkenliği gibi fiziksel özellikleri, soğuk şekil değişimi öncesindeki durumlarına geri döner.

Toparlanma işleminden sonra taneler hala yüksek şekil değişim enerjisine sahiptir. **Yeniden kristalleşme** sırasında, dislokasyon yoğunluğu düşük ve eş eksenli (bütün doğrultularda yaklaşık olarak aynı boyutlara sahip olan) yeni taneler oluşur. Yani

malzeme soğuk şekillendirme öncesindeki özelliklerini geri kazanır. Yeni tanelerin oluşmasındaki itici güç, malzemenin şekil değiştirmiş ve değiştirmemiş durumlarının iç enerjileri arasındaki farktır. Kısa mesafeli yayınma sonucu yeni taneler çekirdeklenir ve çekirdeklenen bu yeni taneler deformasyona uğramış yeni malzeme kalmayıncaya dek büyür. Ayrıca yeniden kristalleşme sırasında, soğuk şekil verme sonucunda değişmiş olan mekanik özellikler, şekil değiştirme öncesi değerlerine yeniden kavuşur, yani metalin dayanımı düşerken, daha yumuşak ve daha sünek hale gelir.

Yeniden kristalleşme sıcaklığı, yeniden kristalleşmenin bir saatte tamamlandığı sıcaklık olarak belirtilir. Bu sıcaklık alaşımın saflığına ve görmüş olduğu soğuk deformasyon miktarı da dahil olmak üzere çeşitli değişkenlere bağlı olup, genellikle malzemenin mutlak erime sıcaklığının üçte biri ile yarısı arasında değişir. Artan soğuk şekillendirme miktarı, yeniden kristalleşme hızını artırır. Bunun sonucu olarak, artan deformasyon miktarı ile (yeniden kristalleşmenin 1 saatte tamamlandığı) yeniden kristalleşme sıcaklığı, belirli sabit bir sınır değere kadar sürekli olarak düşer.

Yeniden kristalleşme, saf metallerde, alaşımlara nazaran daha hızlı gerçekleşir. Yeniden kristalleşme sürecinde, yeni tanelerin çekirdeklenmesi ve büyümesi sırasında tane sınırı hareketi meydana gelir (Şekil 2.6 ve Şekil 2.7). Tane büyüdükçe tane sınırlarıda genişleyerek radyal yönde ilerler. Empürite atomların yeniden kristalleşme sırasında oluşan tane sınırlarına yerleşmeleri ve onlarla etkileşmeleri sonucu, tane sınırı ilerlemesini yavaşlattıkları düşünülmektedir. Bunun sonucunda, bazen çok ciddi miktarda olmak üzere, yeniden kristalleşme hızının yavaşlamasına ve yeniden kristalleşme sıcaklığının yükselmesine neden olurlar. Saf metallerde, T_e mutlak erime sıcaklığı olmak üzere, yeniden kristalleşme sıcaklığı çoğunlukla $0{,}4T_e$ iken bazı ticari alaşımlar için $0{,}7T_e$ kadar yüksek olabilir.

Tane büyümesi, metal bir numunede, yeniden kristalleşme tamamlandıktan, yani deformasyon etkileri giderildikten sonra yüksek sıcaklıktaki tavlama işlemine devam edilirse, tanelerin büyüme eğilimini sürdürdüğü olaydır. Bu olay metallerde olduğu gibi bütün çok kristalli malzemelerde gerçekleşebilir ve bunun için malzemenin daha önce

toparlanma ve yeniden kristalleşme safhalarından geçmesine gerek yoktur. Tane sınırlarının enerjileri daha yüksektir. Tane boyutu arttıkça, toplam tane sınırı alanı azalır ve bu sayede malzemenin toplam enerjisinde bir azalma meydana gelir (Genel 2014).

Yukarıda verilen bilgiler ışığında, bu tez kapsamında amaçlarımızdan birisi *TiNi ŞHNA*'ların sinterleme esnasında meydana gelen durumlar neticesinde valens elektron yoğunluğunda meydana gelebilecek bir değişimi tavlama sıcaklığının bir fonksiyonu olarak belirlemektir.

2.1.6. Alaşım üretiminde sinterleme öncesi basınç etkisi

Geçiş metallerinin elektronik yapılarının spesifik hacimleri üzerindeki bağımlılığını tanımlamak için *d* ve *s* bantlarının göreli seviyelerinin muhtemel varyasyonlarının yanı sıra bant genişliklerinin benzerlik kalıntılarının sağlanması koşuluyla bir model kabul edilmelidir. Yalnızca deneysel olarak gözlemlenebilen Δ_V (valens elektron seviyelerindeki değişim) ve I_0 (spektrum şiddeti) spektrum model parametrelerinin ve bu spektrum parametreleri arasında bir ilişki tanımlanmalıdır.

Bunun için izole bir atomu ele alalım, *E*; *s* bandının dip enerjisi, $\mathcal{E}$; *d* bandının merkezi ve ξ ise fermi seviyesini ifade etsin. Buna göre aşağıdaki ifadeler hibritleşmesi olmamış *s* ve *d* bantlarının keyfi durumlarını ifade eder.

$$\frac{d\ln E_s}{d\ln V}=\frac{d\ln \Delta_s}{d\ln V} \qquad \text{ve} \qquad \frac{d\ln \varepsilon_d}{d\ln V}=\frac{d\ln \Delta_d}{d\ln V} \tag{2.12}$$

$$E_d = d_0 + \varepsilon_d \tag{2.13}$$

Eşitlik (2.12) ve eşitlik (2.13) denklemleri birlikte değerlendirildiğinde hacim değişimi sebebiyle farklı bantlardaki seviyelerin kayması muhtemeldir. Buna göre bu seviye kayması hacim değişimine bağlı olarak aşağıdaki ifade ile verilir.

$$\frac{d}{d\ln V}\left(E_s - E_d\right) = E_s \frac{d\ln\Delta_s}{d\ln V} - \left(E_d - d_0\right)\frac{d\ln\Delta_d}{d\ln V} - \frac{dd_0}{d\ln V} \tag{2.14}$$

(2.14) eşitliği ile verilen denkleme göre *d* bantlarının içerisine lokalize olmuş Fermi seviyesindeki durumların kayması aşağıdaki gibi ifade edilebilir.

$$\begin{aligned}\frac{dE_{(s-d)F}}{d\ln V} &\cong \frac{d}{d\ln V}\left(E_{sF} - E_{dF}\right)\\ &= E_F\left(\frac{d\ln\Delta_s}{d\ln V} - \frac{d\ln\Delta_d}{d\ln V}\right) + d_0\frac{d\ln\Delta_d}{d\ln V} - \frac{dd_0}{d\ln V}\\ &= E_F - \frac{5}{3}d_0 - \frac{dd_0}{d\ln V}\end{aligned} \tag{2.15}$$

Fermi seviyesindeki bu kayma, bir bütün olarak hem bantlardaki kaymalar hem de (2.12) denklemi ile verilen deformabiliteler ile ilişkilidir. Yukarıda verilen (2.15) eşitliğindeki işaretlere bağlı olarak değerlendirme yapılırsa, basıncın hacimde meydana getirdiği değişimle elektronların *d* bandından *s* bandına geçişine ve bunun tersine (*s* bandından *d* bandına geçişine) yol açtığı ve bu nedenle aşağıdaki denklemlerde ikinci terimlerle tanımlanan Fermi seviyesinin ek bir kaymasına sebep olduğu belirlenir.

$$\frac{dE_F}{d\ln V} = \frac{\partial E_{sF}}{\partial\ln V} + \frac{\partial E_{sF}}{\partial q_s}\frac{dq_s}{d\ln V} = \frac{\partial E_{dF}}{d\ln V} + \frac{\partial E_{dF}}{\partial q_d}\frac{dq_d}{d\ln V} \tag{2.16}$$

(2.16) denklemi, her bir banttaki elektron yoğunluk değişimlerinin eşitliğinden (bir banttaki elektron yoğunluğundaki artışın diğer banttaki elektron yoğunluğundaki azalışa eşit olması gerektiğinden) bir banttaki atom başına elektron konsantrasyonlarının eşitliğini sağlar. Buna göre aşağıdaki eşitlik yazılabilir.

$$\frac{dq_d}{d\ln V} = -\frac{dq_s}{d\ln V} = \frac{N_d}{N}\beta \tag{2.17}$$

Bu eşitlikte β bir katsayı olup elektron yoğunluk durumları (*DOS: density of state*) eğrisi üzerindeki hacim etkilerinin konsantrasyon eşdeğeridir. Yani eğrinin gradyentidir.

Deneysel datalar sonucunda *d* geçiş metallerinin *s* bantları ve *d* bantları için hacimdeki değişime bağlı olarak elektron değişim durumları, bant lokalizasyonundan bağımsız olarak bant genişliklerinin davranışının daha az önemli olduğunu ele alıp ihmaller yapılarak elde edilmiştir. Elde edilen bu eşitlikler aşağıdaki gibi verilmiştir.

$$s \text{ bantları için; } \frac{d\ln\Delta_s}{d\ln V} = -\frac{2}{3} \quad \text{ve} \quad d \text{ bantları için; } \frac{d\ln\Delta_d}{d\ln V} = -\frac{5}{3} \tag{2.18}$$

s bandındaki Fermi seviyesinde elektron durumlarının yoğunluğu (*DOS*) N_s, *d* bandındaki elektron durumlarının yoğunluğu N_d ve elektronların toplam durum yoğunluğu *N* olmak üzere bu yoğunluklar aşağıdaki gibi ifade edilir.

$$\frac{\partial q_s}{\partial E_{sF}} = N_s; \frac{\partial q_d}{\partial E_{dF}} = N_d; N = N_s + N_d \tag{2.19}$$

Bu açıklamalar neticesinde (2.12), (2.18) ve (2.16) eşitlikleri birlikte ele alındığında aşağıdaki eşitlikler türetilir.

$$\frac{dE_{(s-d)F}}{d\ln V} = \frac{\beta}{N_s} \tag{2.20}$$

$$\frac{dE_F}{d\ln V} = -\frac{2}{3}E_F - \frac{N_d}{N_s}\frac{\beta}{N} \tag{2.21}$$

Eşitlik (2.20) ve eşitlik (2.21) denklemlerini eşitlik (2.12) ve eşitlik (2.16) arasındaki tüm denklem ve durumlarla birleştirdiğimizde aşağıdaki denklemler elde edilir.

$$\frac{d\xi_s}{d\ln V} = -\frac{2}{3}\xi_s + \frac{N_d}{N_s}\frac{\beta}{N} \tag{2.22}$$

$$\frac{d\xi_d}{d\ln V} = -\frac{5}{3}\xi_d - \frac{\beta}{N} \tag{2.23}$$

Her bandın durum yoğunluğunun davranışı eşitlik (2.16) denklemine benzer şekilde tanımlanabilir ve daha sonra koşulun;

$$\frac{\partial N_s}{\partial \ln V} \approx 0 \tag{2.24}$$

eşitlik (2.24)'deki gibi olması şartı ile toplam elektron durum yoğunluğu (*DOS*) aşağıdaki gibi yazılır.

$$\frac{dN}{d\ln V} = \frac{\partial N}{\partial \ln V} + \frac{\partial N}{\partial q_d}\frac{dq_d}{d\ln V} \tag{2.25}$$

(2.25) denkleminin bilinmeyenlerini bulmak için, *d* bant elektronlarının konsantrasyonlarındaki değişimler ile *s* ve *d* seviyelerindeki toplam elektron değişimleri (d_q) arasındaki eşitliği kullanarak aşağıdaki denklem bulunur.

$$dq_d = \frac{N}{N_d} dq_d \tag{2.26}$$

(2.17) eşitliğinde (2.25) ve (2.26) denklemleri yerine yazılırsa aşağıdaki denklem elde edilir.

$$\frac{d\ln N}{d\ln V} = \gamma + \beta\frac{\partial \ln N}{\partial q} \tag{2.27}$$

(2.27) eşitliğindeki türev *DOS* eğrisine çizilen teğetten elde edilir. Ayrıca, (2.27) eşitliğindeki γ terimi, bant genişlikleri sebebiyle *DOS* eğrisinin bozunmasını (deformasyonunu) tanımlar ve aşağıdaki gibi verilir.

$$\gamma = \frac{\partial \ln N}{\partial \ln V} \tag{2.28}$$

γ teriminin değişim sınırları eşitlik (2.12)'e göre *s* ve *d* seviyelerinin yoğunluğu ile ve eşitlik (2.18)'e göre belirlenir. Bu değişim sınırı aşağıdaki gibi verilir.

$$\frac{2}{3} \leq \gamma \leq \frac{5}{3} \tag{2.29}$$

Eşitlik (2.27)'deki ikinci terim Fermi seviyesinde veya başka bir değişle elektronların *s* seviyelerinden *d* seviyelerine veya *d* seviyelerinden *s* seviyelerine geçişindeki durumların göreli kaymasının bir sonucudur. Yani β katsayısının süreçteki yoğunluk durum eğrisi (*DOS* eğrisi) üzerindeki hacim etkilerinin (dolayısıyla basınç etkilerinin) konsantrasyon eşdeğeri olduğu açıktır.

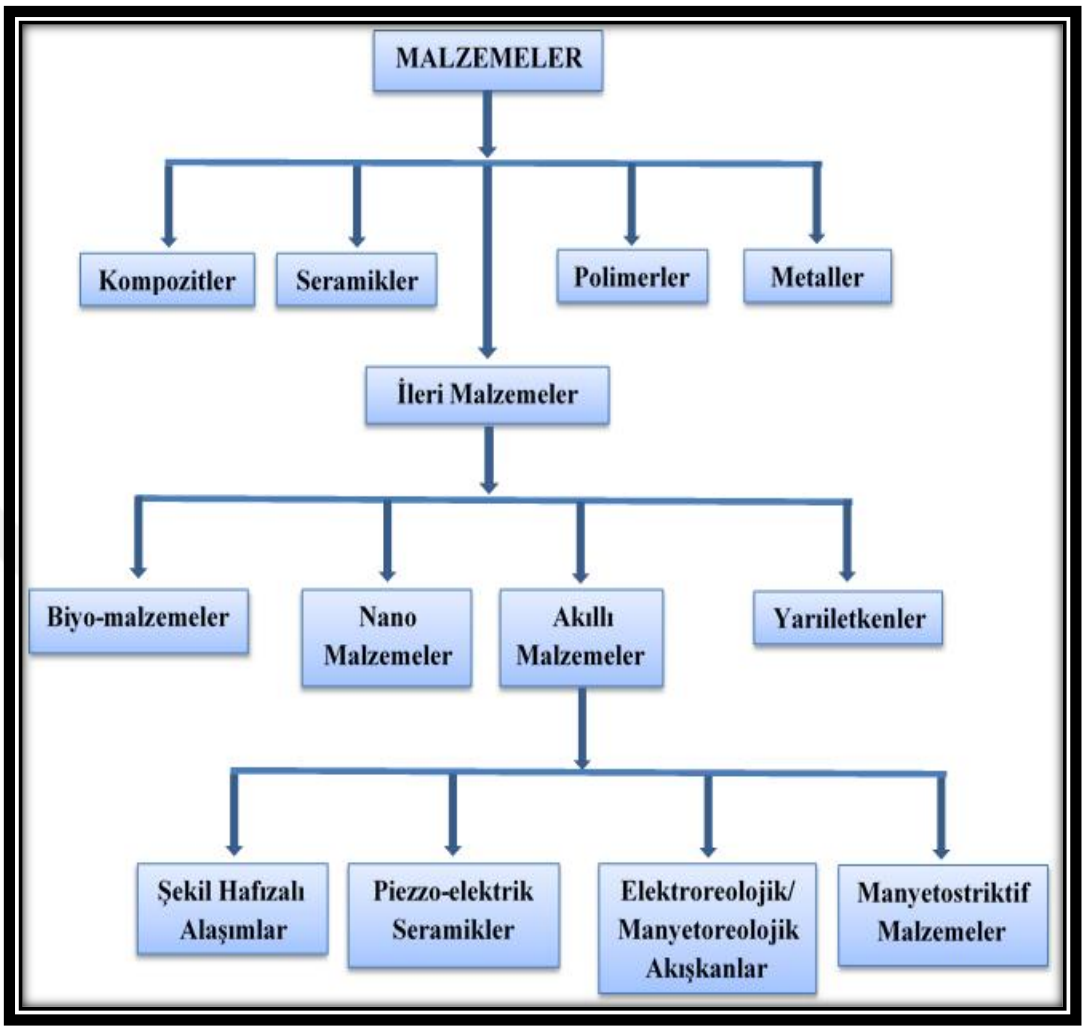
Basınç; $-d_q = -\beta d\ln V$ büyüklüğü ile *DOS* eğrisindeki kayma eğilimindedir ve bu kayma *DOS* eğrisinin uç noktalarının yakınında gözlemlenebilir. Tercih edilen ve sınırlı bir q aralığında ($N_d \gg N_s$) γ ve β sabit kabul edilebilir. Bu durumda, γ katsayısı, *d* bantlarının yerel deformasyonunu tanımlar. Bunun için bant üzerindeki elektronların başka bir banda geçişi söz konusu olmayabilir. Bundan dolayı βile birlikte yeni bir serbest parametrenin seçilmesi gerekir. İzole edilmiş seviyeler için bu durumun (basınç etkisi ile hacim değişimi durumu) *sp-d* hibritleşmesine sebep olduğu düşünülebilir. Bu olay *s* bandındaki potansiyel değişikliklerden belirgin bir şekilde etkilenmiyorsa enerji seviyelerindeki ayrılmalara uygulanabilir (Svechkarev and Panfilov 1974).

Yukarıda anlatılan bilgiler ve denklemler ışığında alaşımların üretimi sırasında sinterleme öncesi sıkıştırma basıncının, alaşımı oluşturan atomlarının enerji seviyeleri

arası elektron geçişlerine ve aynı bant içerisinde yeniden düzenlenmesine etki edip etmediğini ve eğer bir etkisi mevcut ise bu etkinin nasıl olduğunu belirlemek büyük bir öneme sahiptir. Çünkü, alaşım üretiminden önce toz presleme aşamasında sıkıştırma basıncının elektron geçişlerinden dolayı malzemenin karakteristiğine etki edeceği düşünülebilir. Bu nedenle bu tez kapsamında *TiNi ŞHNA*'ların valens elektron yapısı üzerine sıkıştırma basıncının etkisinin nasıl olduğunu anlamak ve uygulanan sıkıştırma basıncının bir fonksiyonu olarak orbital enerji seviyeleri arasındaki yük transfer ve delokalizasyon durumlarını belirlemek amaçlarımızdan birisidir.

2.2. Malzemelerin Sınıflandırılması

Katı malzemeler; geleneksel olarak metaller, seramikler, kompozitler ve polimerler olarak dört ana kategoriye ayrılır. Bu sınıflandırma esas olarak kimyasal bileşime ve atom yapısına göre yapılır ve malzemelerin çoğu, bu dört farklı gruptan birine dahildir. Bunun yanında, ileri teknoloji uygulamalarında kullanılan ileri malzemeler de vardır. İleri malzemeler tipik olarak özellikleri iyileştirilmiş geleneksel malzemeler veya yeni geliştirilmiş yüksek performanslı malzemeler olabilir. Metal, seramik, plastik gibi bütün malzeme türlerinden olabilen bu malzemelerin genellikle maliyetleri yüksektir. İleri malzemeler, yarı iletken malzemeleri, biyo-malzemeleri ve "geleceğin malzemeleri'' olarak adlandırabileceğimiz akıllı malzemeleri ve nanomühendislik malzemelerini kapsamaktadır. Bu sınıflandırmalar Şekil 2.17'de şematik olarak verilmiştir.



Şekil 2.17. Malzemelerin sınıflandırılmasını gösteren şematik tablo.

2.2.1. Şekil hafızalı alaşımlar

Şekil hafızalı alaşımlar (*ŞHA*), hem ısıl hem de mekanik olarak şekil hafıza etkisine sahip olması sebebiyle üzerine uygulanan çeşitli fiziksel etkiler neticesinde deformasyona uğradıktan sonra belirli bir sıcaklık değerinde belli bir süre tutulup tekrar eski şekline dönebilen ileri teknolojik malzemelerdir. Şekil hafıza etkisi ilk defa 1932 yılında İsveçli Fizikçi Arne Olander tarafından *AuCd* alaşımında gözlemlenmiştir. Bu keşiften sonra, şekil hafızalı alaşımlar 1960 ve 1970'lerde Ni ve Cu esaslı şekil hafızalı alaşımların keşfine kadar fazla uygulama alanı bulamamıştır. Üretim tekniklerinin gelişmesi ile şekil hafızalı alaşımlar, özellikle son 10 yıl içerisinde ileri teknolojik

malzemeler sınıfına dahil olmuştur. Bu sınıf içerisinde, *CuZn, CuZnAl, CuZnGa, CuZnSn, FePt* ve *NiTi* gibi birçok alaşım grubu yer almaktadır. Son yıllarda teknolojide kullanılan *ŞHA*'ların elemental kompozisyonları, dönüşüm sıcaklıkları ve dönüşüm histerizis sıcaklıkları Çizelge 2.2'de verilmiştir. *NiTi* alaşımlar, şekil hafızalı alaşımlar içinde ortak özellikler açısından oldukça üstün kapasitelere sahip olup günümüzde en yoğun ilgiyi çekmektedir.

NiTi şekil hafızalı alaşımlar, belirli bir sıcaklığın üstüne ısıtıldığında iyileşebilen kalıcı dış yapılarıyla eşsiz metal alaşımları sınıfında olup sıcaklığa bağlı olan iki farklı kristalografik yapıdaki faza sahiptir. Bu fazlar, düşük sıcaklık fazı olan martensit (*M*: monoklinik kristal yapı) ve yüksek sıcaklık fazı veya ana faz olarak ta isimlendirilen östenittir (*A*: kübik kristal yapı). Her iki fazda alaşımın özellikleri birbirinden oldukça farklıdır. Martensitik yapıdaki alaşım ısıtılırsa yapı belirli bir sıcaklık değerinde östenite dönüşmeye başlamaktadır. Östenitik yapıdaki alaşım ise soğutulduğunda martensitik (ileri dönüşüm) dönüşüm gerçekleşerek, yapı yeniden östenitten martensite dönüşmektedir. Şekil hafıza etkisinin temelinde söz konusu olan bu termoelastik iç dönüşümlerin olduğu düşünülmektedir.

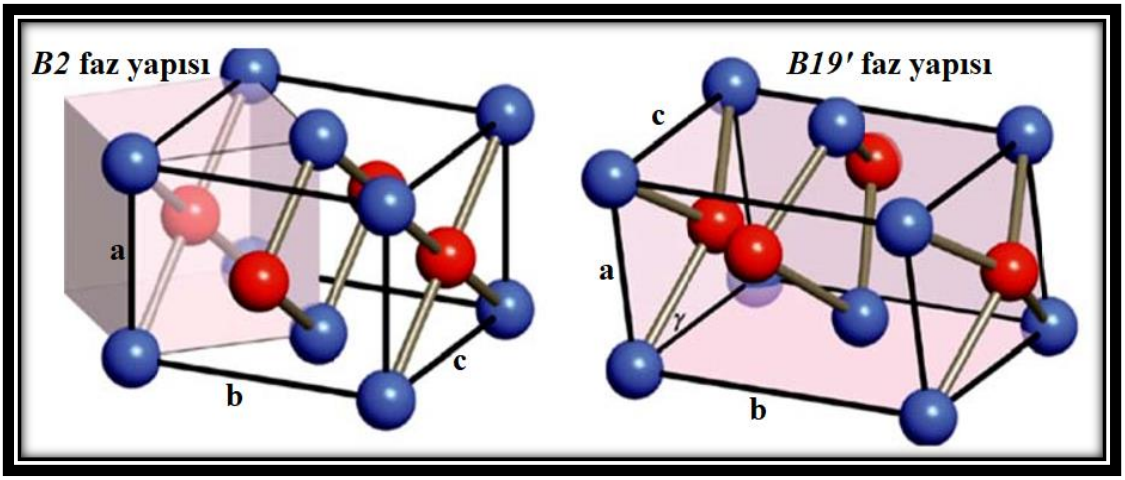
Çizelge 2.2. Teknolojide kullanılan şekil hafızalı alaşımlar, bu alaşımların elemental kompozisyonları, dönüşüm sıcaklık aralığı ve dönüşüm histerizis sıcaklığı.

Alaşım	**Elementel kompozisyon**	**Dönüşüm sıcaklık aralığı; (A_s) °C**	**Dönüşüm histerizisi; °C**
AgCd	44~49 ağ. %Cd	-190~50	~15
AuCd	46,5~50 ağ. %Cd	30~100	~15
CuAlNi	14~14,5 ağ. %Al 3~4,5 ağ. %Ni	-140~100	~35
CuSn	~ 15 ağ. % X	-120~30	…..
CuZn	38,5~41,5 ağ. %Zn	-180~-10	~10
***CuZn X* (*X=Si, Sn, Al*)**	Küçük ağ. % X	-180~200	~10
InTl	18~23 ağ. %Tl	60~100	~4
NiAl	36~38 ağ. %Al	-180~100	~10
TiNi	46,2~51 ağ. % Ti	-50~110	~30
***TiNiX* (*X=Pd, Pt*)**	50 ağ. % Ni+X 5~50 ağ. % X	-200~700	~100

Çizelge 2.2. (devam)

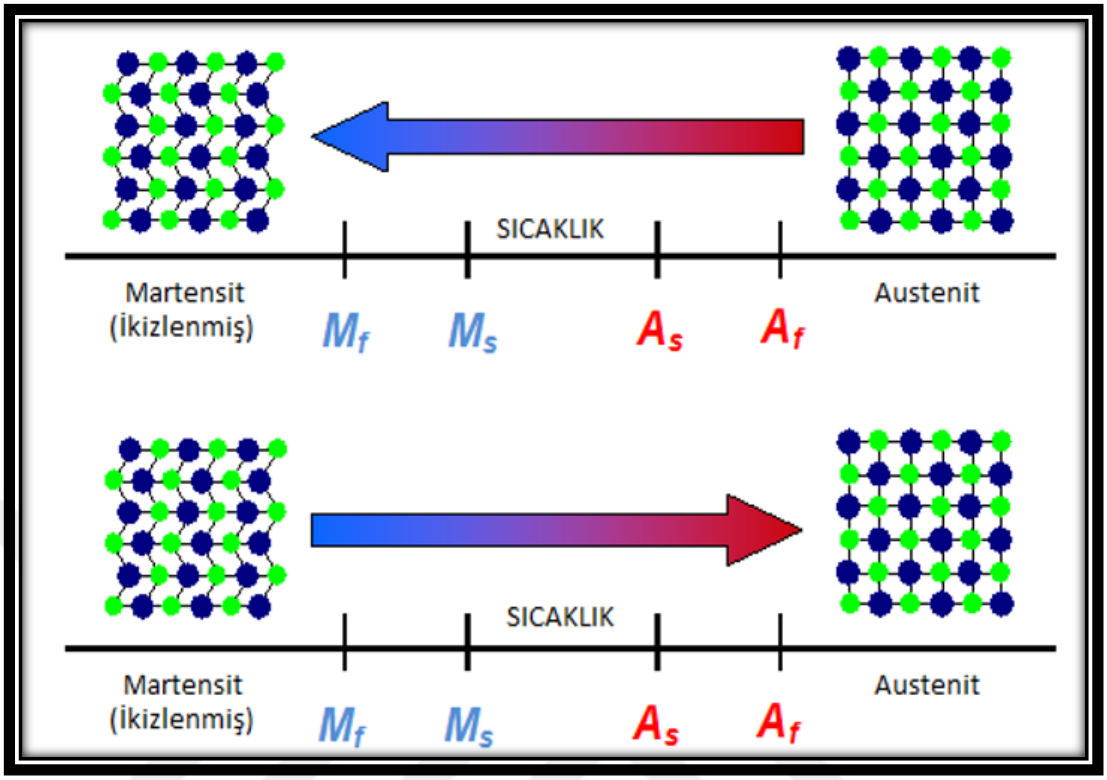
Alaşım	Elementel kompozisyon	Dönüşüm sıcaklık aralığı; (A_s) °C	Dönüşüm histerizisi; °C
TiNiCu	~15 ağ. % Cu	-150~100	~50
TiNiNb	~15 ağ.% Nb	-200~50	~125
TiNiAu	50 ağ. % Ni+Au	20~610	…..
TiPdX (***X=Cr, Fe***)	50 ağ. %Pd+X ~ 15 ağ. % X	0~600	~50
MnCu	5~35 ağ. % Cu	-250~180	~25
FeMnSi	32 ağ. % Mn, 6 ağ. % Si	-200~150	~100
FePt	~ 25 ağ. % Pt	~-130	~4
FePd	~ 30 ağ. % Pd	~50	…..
FeNiX (***X=C, Co, Cr***)	Küçük ağ. % X	…..	…..

Bütün *ŞHA*'ların ana özelliği iki katı faz arasında bir faz değişimi ve kristal örgüdeki atomların yeniden düzenlenmesini içeren martensit faz dönüşümünün meydana gelmesidir. Martensit dönüşüm difüzyon prosesi içermeyen kristal örgünün elastik olmayan deformasyonu ile ilişkilendirilir. Faz dönüşümü örgü parametrelerinden daha küçük mesafelerde atomların birlikte ve toplu hareketinden kaynaklanır. Martensit dönüşüm atomik hareketliliğin çok düşük olabildiği düşük sıcaklıklarda olabilir buda dönüşümün zaman skalasında martensit dönüşümde difüzyonun yokluğu ile sonuçlanır. Difüzyon yokluğu martensit dönüşümü hemen gerçekleştirir. *ŞHA* martensit faz dönüşümü gerçekleştirdiğinde o yüksek simetrili (genellikle kübik) östenit fazdan, düşük simetrili martensit faza (yüksek ikiz kristalli monoklinik yapı) dönüşür. *NiTiNOL* ($Ti_{50}Ni_{50}$)'un yüksek sıcaklık faz yapısı *B2* (kübik-östenitik faz-hcp) kristal yapıya sahiptir ve düşük sıcaklıklarda faz $B19^I$ (monoklinik-martensitik faz-bcc) kristal yapıya sahiptir. Şekil 2.18'de *TiNi ŞHA*'ların *B2* ve $B19^I$ faz yapılarının ve yapısal örgü parametrelerini gösteren şema verilmiştir. Sıcaklık arttıkça *TiNi* alaşımları *hcp-bcc* (*B2-*$B19^I$ veya *α-β*) faz dönüşümünü yapar ve bu faz dönüşümü ile şekil hafıza etkisi başlar ve bu etkinin daha iyi olması için *hcp* (*w*) fazın oluşma yüzdesinin azaltılması gereklidir (Şekil 2.19 ve Şekil 2.21).



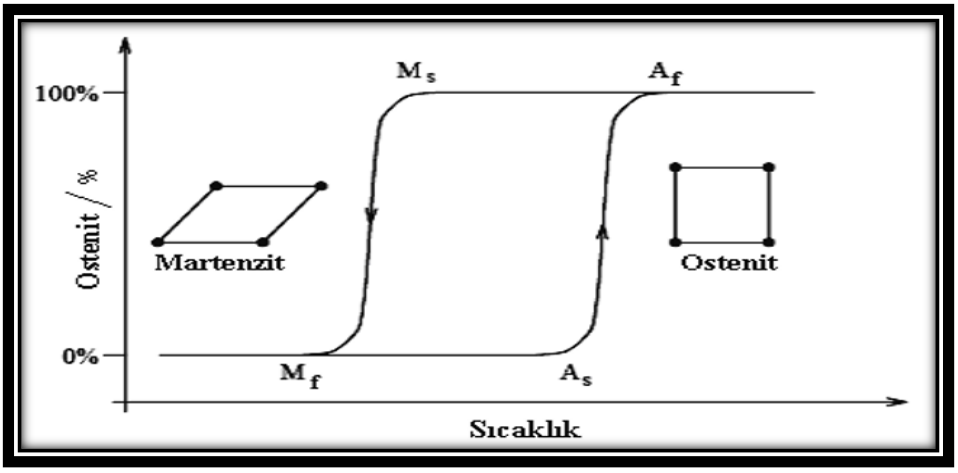
Şekil 2.18. *TiNi* şekil hafızalı alaşımların *B2* ve $B19^I$ faz yapılarının ve yapısal örgü parametrelerinin şematik gösterimi (*B2* faz yapısı için: a= 2,949 Å, b=4,171 Å, c= 4,171 Å ve $B19^I$ faz yapısı için: a= 2,861 Å, b=4,600 Å, c= 3,970 Å).

Şekil hafıza etkisi (*ŞHE*), ısıtılarak deforme olan numunenin, orijinal şekline geri gelişinin etkisi olarak tanımlanır. Bu fenomen termoelastik martensitik dönüşüm olarak bilinen kristal faz dönüşümü ile sonuçlanır. Dönüşüm sıcaklığının altındaki sıcaklıklarda hafıza biçimli alaşımlar martensitiktir. Bu şartlarda onların mikro yapıları kendi uyumlu ikiz olarak karakterize edilir. Martensite yumuşaktır ve dekristalize olarak kolayca deforme olabilir. Dönüşüm sıcaklığı üzerinde ısıtma orijinal biçimini iyileştirir ve materyali daha yüksek dayanım ve östenitik duruma dönüştürür. Bu durum şematik olarak Şekil 2.21'de gösterilmiştir.

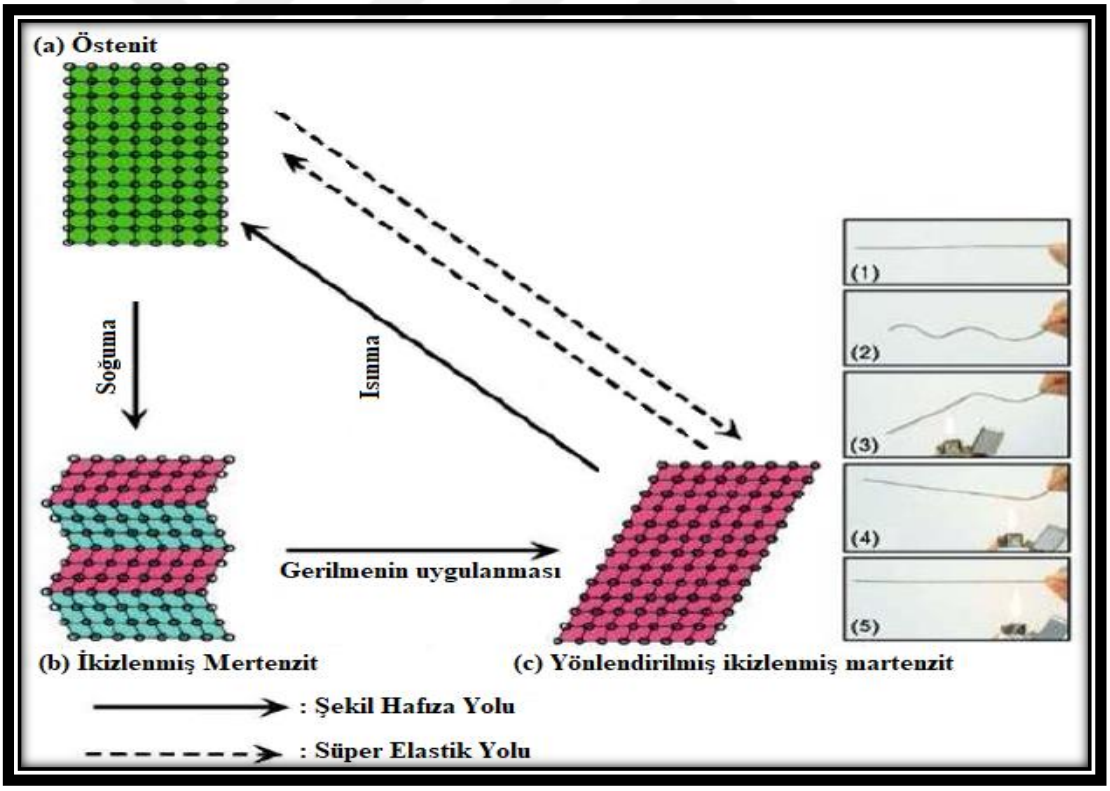


Şekil 2.19. *TiNi* şekil hafızalı alaşımların mekanik yükleme olmadan sıcaklığa bağlı faz geçişlerini gösteren şematik diagram (Toptaş ve Akkuş, 2007).

Her *ŞHA*'nın dönüşüm sıcaklığı farklı olduğundan martensitik dönüşüm kesin bir sıcaklık değerinden ziyade belirli bir sıcaklık aralığında meydana gelir ve tamamlanır (Şekil 2.20). Dönüşümüm başlangıç ve bitişi gerçekte geniş bir sıcaklık aralığı kapsamasına rağmen çoğu zaman dar bir sıcaklık aralığında meydana gelir (Toptaş ve Akkuş, 2007).



Şekil 2.20. *TiNi* şekil hafızalı alaşımların sıcaklık geçişleri ve histerizis eğrisi (Toptaş ve Akkuş, 2007).



Şekil 2.21. *TiNi* şekil hafızalı alaşımların mekanik yükleme olmadan sıcaklığa bağlı faz geçişlerini, faz yapılarını ve süper elastik durumun hangi aşamada oluştuğunu gösteren şematik diagram (Toptaş ve Akkuş, 2007).

ŞHA'lara basınç uygulandığında *Af* ve *Md* (maksimum sıcaklık) arasındaki sıcaklıkta martensit basınç kaynaklı olabilir. Geleneksel mekanizmalarla, basınç kaynaklı olması ve östenit deformasyondan ziyade martensit deformasyon olması için daha az enerji gereklidir. %10 üzerinde bu işlem tarafından basınç sağlanabilir. Basınçsız şartlar altında, bu sıcaklıkta östenit termodinamik olarak durgun faz olduğu için, basınç artık uygulanmadığında materyal orijinal biçimine geri esner. Bu olağan dışı esneklik sahte esneklik veya dönüşümsel süperesneklik olarak adlandırılır. *Af* üzerinde artan sıcaklıklarda stres kaynaklı martensit artan zorlukla oluşur. Sonuç olarak, dış kaynaklı ve martensit deformasyonundan ziyade geleneksel mekanizmalarla deformasyon daha kolaydır. *Md* martensit'in basınç kaynaklı olmadığı sıcaklıktır. Alaşımlar sıradan materyaller gibi deforme olur. Bu yüzden, süperelastiklik, sadece dar sıcaklık aralığında gözlenir.

Östenitten martensite dönüşüm ve ters dönüşüm aynı sıcaklıklarda olmaz. Dönüşümün tamamı *As* östenit faz başlangıcı, *Af* östenit faz bitişi, *Ms* martensit faz başlangıcı ve *Mf* martensit faz bitişi olarak karakterize edilir (Şekil 2.22).

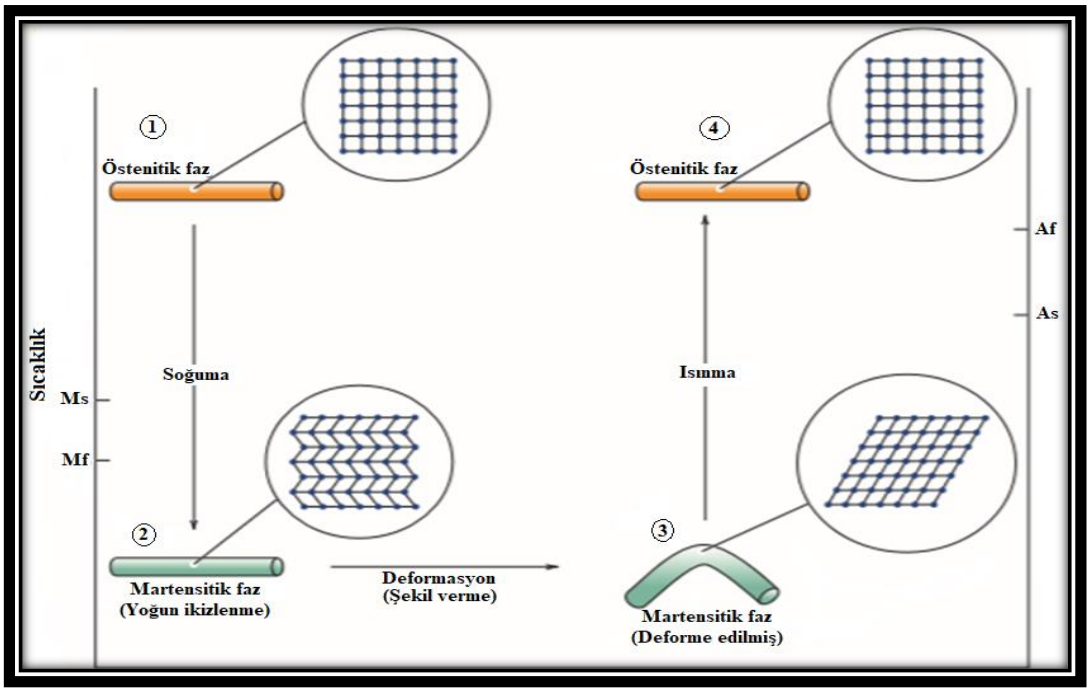
TiNi şekil hafızalı alaşımların karakteristik kimyasal ve fiziksel özellikleri ve bu özelliklerin değerleri Çizelge 2.3'de verilmiştir.

Çizelge 2.3. *TiNi* şekil hafızalı alaşımların bazı karakteristik fiziksel ve kimyasal özellikleri.

Özellik	**Değer**
Erime noktası	1310°C
Yoğunluk	6450 kg/m^3
Isıl iletkenlik, östenit (martensit)	18 (8.6) W/m°C
Isıl histerezis	15-30°C
Özısı	470-720 J/kg°C

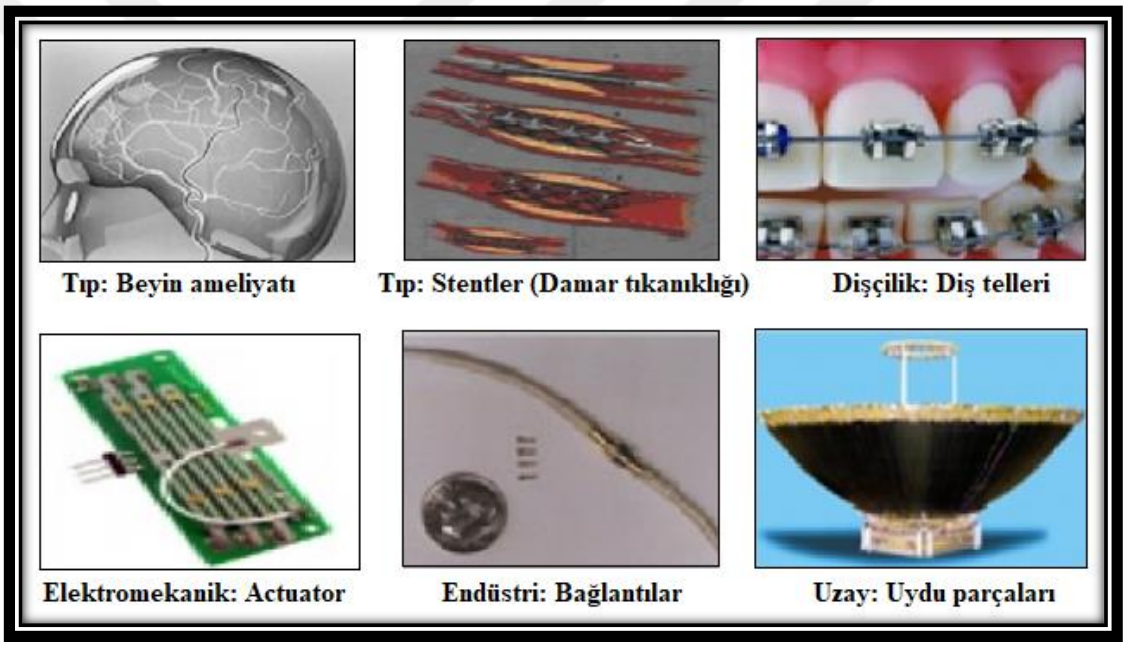
Çizelge 2.3. (devam)

Özellik	Değer
Dönüşüm entalpisi	3,2-12 kJ/kg
Dönüşüm sıcaklıkları (basınç yok iken); *As* *Af* *Ms* *Mf*	75°C 88°C 68°C 60°C
Basınç gradyenti	0.12°C/MPa
Elektriksel direnç, östenit (martensit)	100 (80) μΩcm
Manyetik geçirgenlik	1,002
Maksimum deformasyon	2-8%
Young modülü, östenit (martensit)	83 (28-41) GPa
Deformasyon basınç verimi (östenit martensit)	200-800 (150-300) MPa
Kırılma yükü (soğuk işlenmiş)	1500 MPa
Yorulma limiti (10^6 devir)	350 MPa
Korozyon direnci	Mükemmel



Şekil 2.22. *TiNi* şekil hafızalı alaşımların mekanik yükleme olmadan sıcaklığa bağlı faz geçişlerini, faz yapılarını ve süper elastik durumun hangi aşamada oluştuğunu gösteren şematik diagram (Genel 2014).

TiNi şekil hafızalı alaşımları eşsiz özellikleri sebebiyle F-14 jet uçaklarında hidrolik boru bağlama bileziği, ortam sıcaklığına göre otomatik açılıp kapanan sera pencereleri ve fan kapakları, uzay anten sistemleri, robotik uygulamalar, savunma teknolojisi, akışkan sıvı valfleri, elektro-mekanik düzenekler, frekans algılayıcılar gibi birçok endüstriyel alanda ve ortodontik diş telleri, ortopedik implantlar, damar tıkanıklığında kullanılan stentler gibi birçok tıp uygulama alanında kullanılmaktadır. *TiNi* şekil hafızalı alaşımların kullanım alanlarından birkaçı resim halinde Şekil 2.23'de verilmiştir.

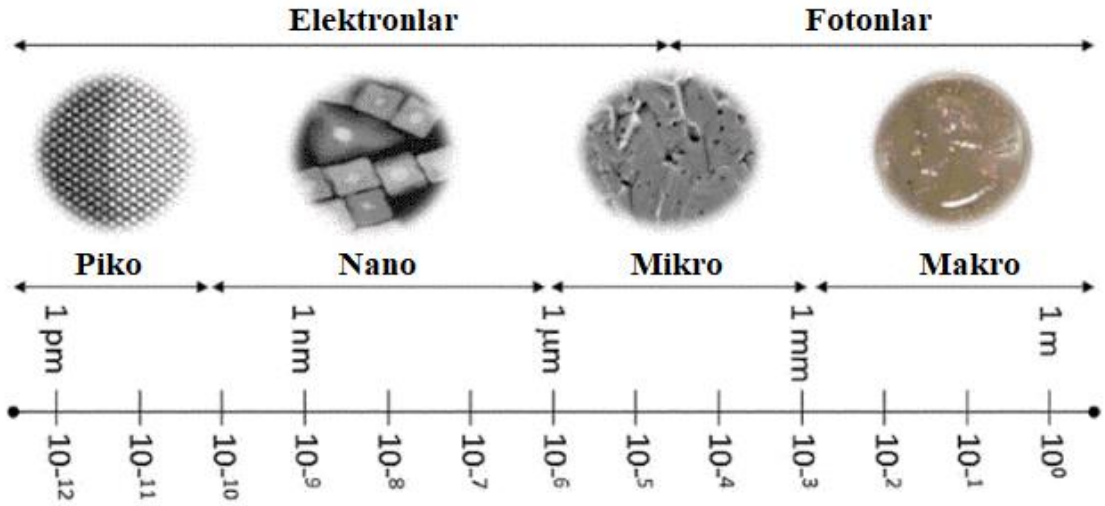


Şekil 2.23. *TiNi* şekil hafızalı alaşımların teknolojik uygulama alanları.

2.2.2. Nanomalzemeler

Dört temel malzeme türünün (metal ve metal alaşımları, seramikler, polimerler ve kompozitler) herhangi birine ait olabilir. Diğer malzemelerden, kimyasal yapılarına göre değil, boyut açısından ayrılırlar. Nano ön eki, bu yapısal malzemelerin boyutlarının nanometre (10^{-9} m) ölçeğinde ve kural olarak 100 nm'nin (yaklaşık olarak 500 atom çapına denk) altında olduğunu belirtir.

Nanokristalli malzemeler tane sınırlarında çok fazla atom içerdiklerinden, bulunan yüksek sayıdaki ara yüzeyler, yüksek yoğunlukta kısa-devre yayınım yolları sağlamaktadır. Bu nedenle, aynı kimyasal kompozisyona sahip konvansiyonel iri taneli polikristalli malzemelerle ve tek kristallerle karşılaştırıldığında çok daha artmış yayınım özelliği göstermesi beklenmektedir. Bu artan yayınım özelliği, mekanik özelliklerde (sürtünme ve süper plastiklik), göreceli olarak daha düşük sıcaklıklarda nanokristalli malzemelerin safsızlıklarla daha etkin katkılama kabiliyetinde, karıştırılamaz metallerden çok daha düşük sıcaklıklarda alaşım fazları sentezlemede önemli işleve sahiptir. Bu sebeple teknoloji malzeme boyutunu küçültmeye doğru gitmektedir. Ayrıca, mikroboyutta istenilen özellikleri karşılamayan alaşımlar son yıllarda üretim teknikleri geliştirilerek nano boyutta üretilmeye başlanmıştır. Nano ölçekteki toz metalujisi ile üretilen ve tanecik boyutu 100 nm'in altında olan alaşımlar nanoalaşımlar olarak isimlendirilir. Boyut farkını ve tane küçüklüğünün etkisini az da olsa anlamak için bazı malzemelerin ölçekleme skalalarına göre görüntüleri Şekil 2.24'de verilmiştir. Ayrıca, nano ölçekte meydana gelen başlıca olayların teknolojideki karşılıkları Çizelge 2.4'de özet halinde verilmiştir.



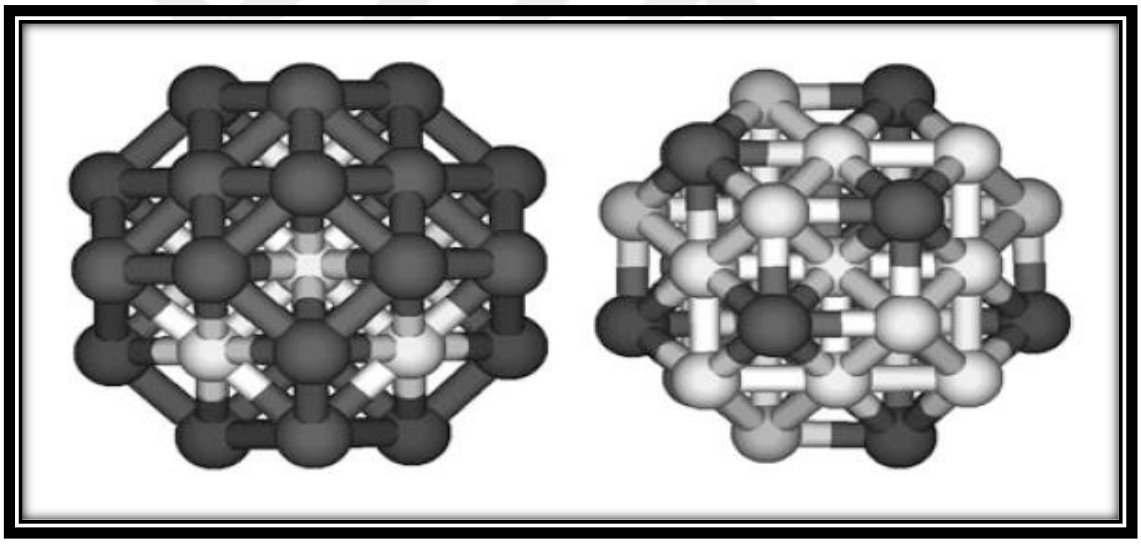
Şekil 2.24. Materyallerin belirli bir uzunluk skalası aralığında şematik gösterimleri (Piko skalada: *Pt-Pd* alaşım arayüzeylerinde atomik görüntü, Nano skalada: *Au-Pd* alaşım nano parçacıklarının iç tabakaları, Mikro skalada: ZrB_2 taneleri ve Makro skalada: bir *Cu-Ni* çeyrek dolarlık madeni para görüntüsü verilmiştir.) (Calvo, 2013).

Çizelge 2.4. Nano ölçekte başlıca olaylar ve uygulamaları (Köksal ve Köseoğlu 2014)

Olay	Örnekler-(Teknoloji)
Belli uzunluktaki davranışlar kuantum mekaniği ile açıklanmalıdır.	• Atomik bağ düzeyinde kimyasal denge Schrödringer denklemi ile tanımlanır. • Kuantum noktaları büyüklük kuantumlanmasına sahip yarı iletken parçacıklardır ve bant aralıkları artmıştır. • Kolaylaştırıcılar (katalizörler) yeni elektronik özelliklere sahiptir.
Çevresiyle kuvvetli biçimde etkileşen malzemeler (düşük sıcaklıklarda) eğer yeterince küçükseler cüsseli malzeme kuantum olayları gösterebilir.	• İnce teller ve ince filmler elektronları Ohm yasasına uymayan biçimde transfer ederler. Bu 100-1000 nm arası olan mezoskopik fizik örneğidir. • İnce tabakalarda tuzaklanan elektronlar manyetik alanlarda cüsseli kuantum benzeri davranış gösterir.
Birçok süreç, birim enerji başına düşen mevcut enerji düzeylerinin sayısına bağlıdır. Bu nicelik sistemin boyutlarıyla değişir.	• Bir (teller), iki (kuantum kuyusu), sıfır (kuantum noktaları) gibi çok küçük boyutlar, durumların yoğunluğunun değişikliği nedeniyle yeni özellikler sergiler.
Küçük sistemlerde dalgalanmalar büyüktür. Örneğin bir ideal gazın yoğunluğu küçük bir hacimde dalgalanmaların sayısı $\frac{\Delta N^2}{(N^2)} = \frac{1}{(N)}$ kareler ortalaması ile verilir.	• Dalgalanmalar, elektron transferi tepkimelerini sürer ve hareketlerini kontrol eder. • Dalgalanmalar, enzimlerde ve biyolojik motorlarda çalışma için kullanılır. • Dalgalanmalar hücrelerde önemlidir, buralarda gen ifadesinde içerilen küçük sayıda moleküller büyük rastgele değişikliklere neden olabilir. • Dalgalanmalar biyolojinin her düzeyinde çalışır Moleküler düzeyde rastgele gen tamiri anti cisimleri ve protein değişimlerini oluşturur. Nüfuslanmalarda örneklerin gelişimine götürürler.
Küçük sistemlerde dalgalanmalar, kuantum aynı yerli ve aynı zamanlılığını (korelasyon) bozar. Nanosistemler kuantum-klasik dönüşümü sınırında olur.	• Çok güç olan ilgi çekici problem, bir sistemin ne kadar kuantum mekaniksel (selülozda kimyasal bağlar odunu yapar) ve ne ölçüde klasik olduğudur. Burada Schrödringer'in kedisi çelişkinin cevabı yatar.
Tepkimeye giren nanoyapılara sıkıştırılan etkin molarlığın çok yüksek olabilir.	• Cüsseli cisimde nadiren oluşan kimyasal reaksiyonlar, nanoyapıda sıkıştırmadan dolayı artan konsantrasyonuyla sürebilir. • Enzimler konsantre olabilir ve elektron transfer tepkimelerini süren dalgalanmaları oluşturur.

2.2.2.a. Nanoalaşımlar

Nanoskalada ki metal alaşımları boyuta bağlı olarak arzu edilen çeşitli bağıl kompozisyonlarda üretilmiş nanoalaşımların ilk örneğidir. Ancak, nanoalaşımların sadece bir karışım olmadığını açıkça belirtmek gerekir. Genel bir tanım yapmak gerekirse, nanoalaşımlar, alaşımı oluşturan elementlerin kimyasal yapısından yola çıkarak varsayım yapılmadan çok metalli nanopartiküllerin çeşitli bağlarla bir araya gelerek yeni fiziksel ve kimyasal özellik gösteren malzemelerdir. Örnek olması açısından, mikroyapıdaki bağlanmadan farklı bağlanmalar yaparak oluşan nanoalaşımlardan *Ag-Pd* nanoalaşımın Ag ve Pd atomları arasındaki bağı gösteren yapı Şekil 2.25'de verilmiştir.



Şekil 2.25. $Ag_{29}Pd_9$ (sol) ve Ag_9Pd_{29} (sağ) nanoalaşımlarının yapısı. Pd atomları beyaz, Ag atomları gri olanlardır (Alloyeau *et al.* 2012).

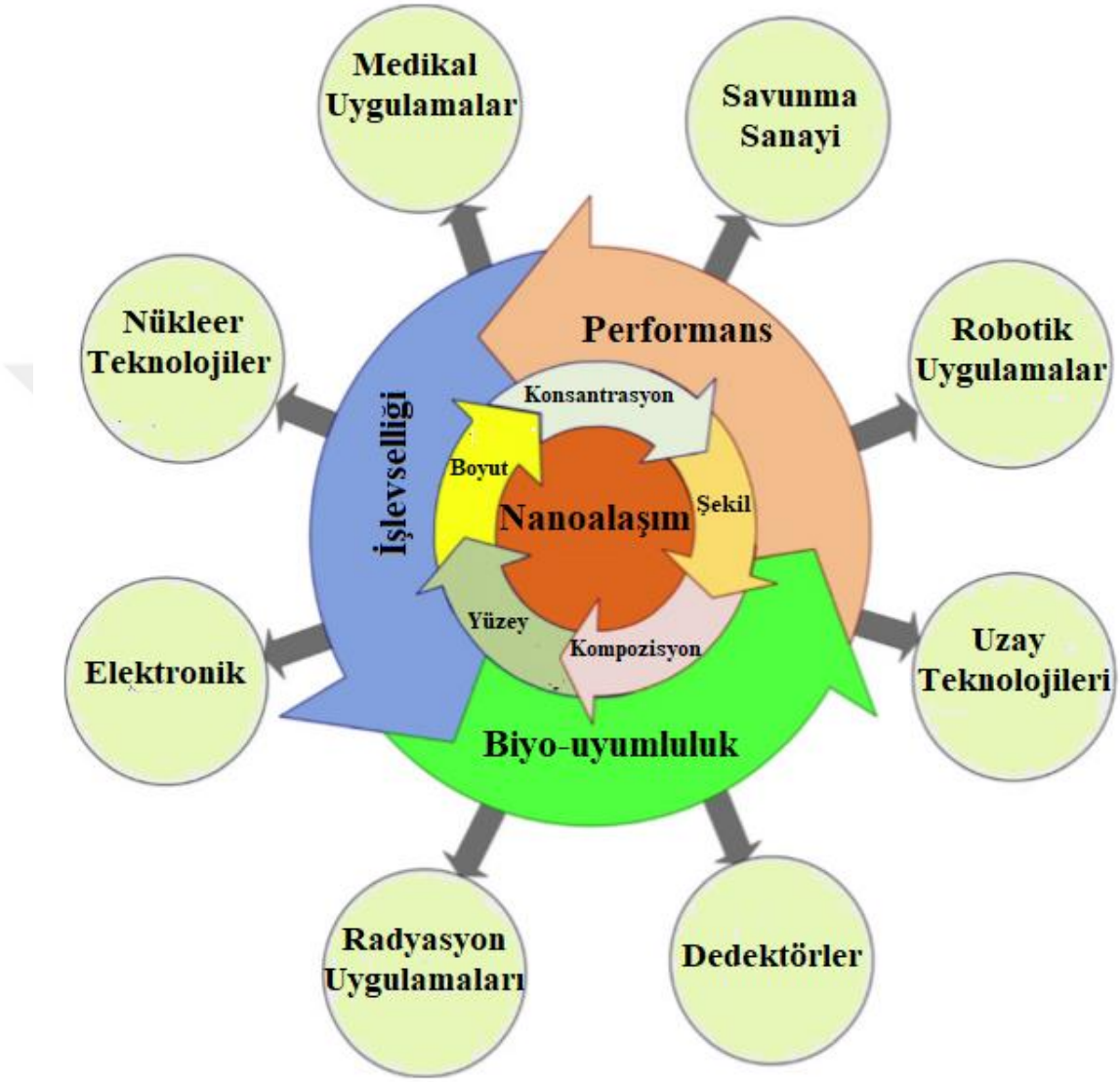
Nano boyuttaki iki ya da daha fazla metalik alaşım kümelerinin (nanoalaşımların) özelliklerinin değişkenliğini anlamak hem fizik hem de kimya bilimini etkileyen nano bilimde çok heyecan verici bir konunun ortaya çıkmasını sağlamaktadır. Nanoalaşımların bu eşsiz potansiyeli, onların boyut ve morfolojisinin yanı sıra atomik düzen şekilleri (ayrılma (segregasyon), katı çözelti, sıralama) ve alaşım kompozisyonunun çeşitliliğinin ayarlanabilmesi ile değişen fiziksel ve kimyasal

özelliklerinden kaynaklanmaktadır. Ancak, nanoalaşımların iyi kontrollü sentez metotlarını ve teknoloji ile ilgili özelliklerini anlamak ve teknolojinin ihtiyaç duyduğu yeni alaşımları üretmek için nanoalaşımların atomik ve elektronik yapılarının hem deneysel hem de teorik çalışmaları yapılması gerektiğinden dolayı nanoalaşımların kompleksliği multidisipliner bir yaklaşım gerektirir (Alloyeau *et al.* 2012).

Metalik nanoalaşımlar, spesifik kimyasal ve fiziksel özelliklerinden dolayı (kataliz, manyetizma, optik vb.) nanoteknolojide önemli gelişmelere yol açacaktır. Bu özelliklerin ağırlıklı olarak büyüklük, bimetal bileşim ve segregasyon işlemleri gibi yapısal parametrelerin fiilen ayarlanmasıyla kontrol edildiği iyi bilinmektedir. Ancak, iyi kontrol edilen bimetalik nanoparçacıkların gerçekleştirilmesi, monometalik nanoparçacıklar için geliştirilen teknik bilgiye her zaman açık değildir. Alaşım üretiminde alaşımın büyüme parametrelerinin, boyutları, şekilleri, yoğunluğu ve bileşimi üzerindeki etkisi unutulmamalıdır. Nanoalaşım imalatı ile ilgili olarak, fiziksel veya kimyasal olarak çok az sayıda teknik geliştirilmiştir. Bu sebeple, çok yönlülüğü, kolaylığı ve düşük maliyeti olan yeni bir metot geliştirmek nanoalaşım sınıfını tasarlamak için gereklidir.

Yukarıda bahsettiğimiz özelliklerin yanı sıra 3*d* geçiş metallerinin oluşturduğu geçiş metal nanoalaşımları, potansiyel olarak kazançlı teknolojik uygulamalar ve etkileyici temel problemlerle yakından ilgilidir. Bimetalik nanoalaşımlar, katalizdeki performanslarının alaşımı oluşturan saf metale göre daha üstün olması nedeni ile artan bir popülerlik kazanmıştır. *Au-Pt* nanoalaşımlarının oksidasyon reaksiyonlarının çeşitliliğinde ve elektrokataliz de yüksek ölçüde güçlü bir katalizör olarak kullanılması bunun için iyi bir örnek teşkil eder (Abhandlung, 2013). *Au-Pt* nanoalaşımlarının yanı sıra *Au-Pd, Ni-Pd, Au-Cu, Pt-Co, Fe-Co, Fe-Rh, Pt-Ni, Ir-Pt, Ag-Pd, Ag-Au* geçiş metal nanoalaşımları da teknolojide büyük önem taşımaktadır. Nanoalaşımlar çok geniş uygulama alanına sahip olup, bu uygulama alanlarından en önemlileri ve nanoalaşımla ilişkileri özet ve anlaşılır olması açısından şematik olarak Şekil 2.26'de verilmiştir. Literarürde *TiNi* nanoalaşımların üretimi ve yapısı hakkında bir çalışmaya rastlanmamıştır. Bu nedenle, bu tez kapsamında sinterleme tekniği ile ilk kez *TiNi*

ŞHNA'ların üretimi ve valens elektron yapılarını belirlemek amaçlarımız arasındadır.



Şekil 2.26. Nanoalaşımların uygulama alanları ve bu alanlarla nanoalaşımın ilişkisini gösteren şematik diagram.

2.3. Katılarda Atomik Bağlanma

2.3.1. Bağ kuvvetleri ve bağ enerjileri

Atomlar birbirine yaklaştıkça birbirleri üzerine kuvvet uygularlar. Bu kuvvetler çekme

($F_ç$) ve itme (F_i) olmak üzere iki türdür. Her birinin büyüklüğü atomlar arasındaki mesafenin (R) bir fonksiyonudur. Şekil 2.27(a)'da $F_ç$ ve F_i'nin R'ye göre değişim eğrisi şematik olarak verilmiştir. $F_ç$, iki atom arasındaki mevcut bağ tipiyle ilişkilidir. İki atom arasındaki itme kuvvetleri, negatif yüklü elektron bulutları arasındaki etkileşimden kaynaklanır. İki atom arasındaki net kuvvet (F_n);

$$\vec{F}_n = \vec{F}_ç + \vec{F}_i \tag{2.30}$$

$F_ç$ ve F_i'nin dengede olduğu durumda yani eşit olduklarında, net kuvvet 0 (sıfır) olacaktır.

$$\vec{F}_n = \vec{F}_ç + \vec{F}_i = 0 \tag{2.31}$$

Bu durumda iki atomun merkezi arasındaki mesafe R_0 değerini alır. Birçok atom için R_0 mesafesi yaklaşık olarak 0,3 nm dir. Atomlar bu konuma geldiklerinde, birbirlerinden uzaklaşma durumu için çekme, yaklaşma durumunda ise itme kuvveti uygularlar. Bazı durumlarda atomlar arasındaki kuvvet yerine potansiyel enerji dikkate alınır. Matematiksel olarak, enerji (E) ve kuvvet (F) birbirleriyle aşağıdaki gibi ilişkilidir.

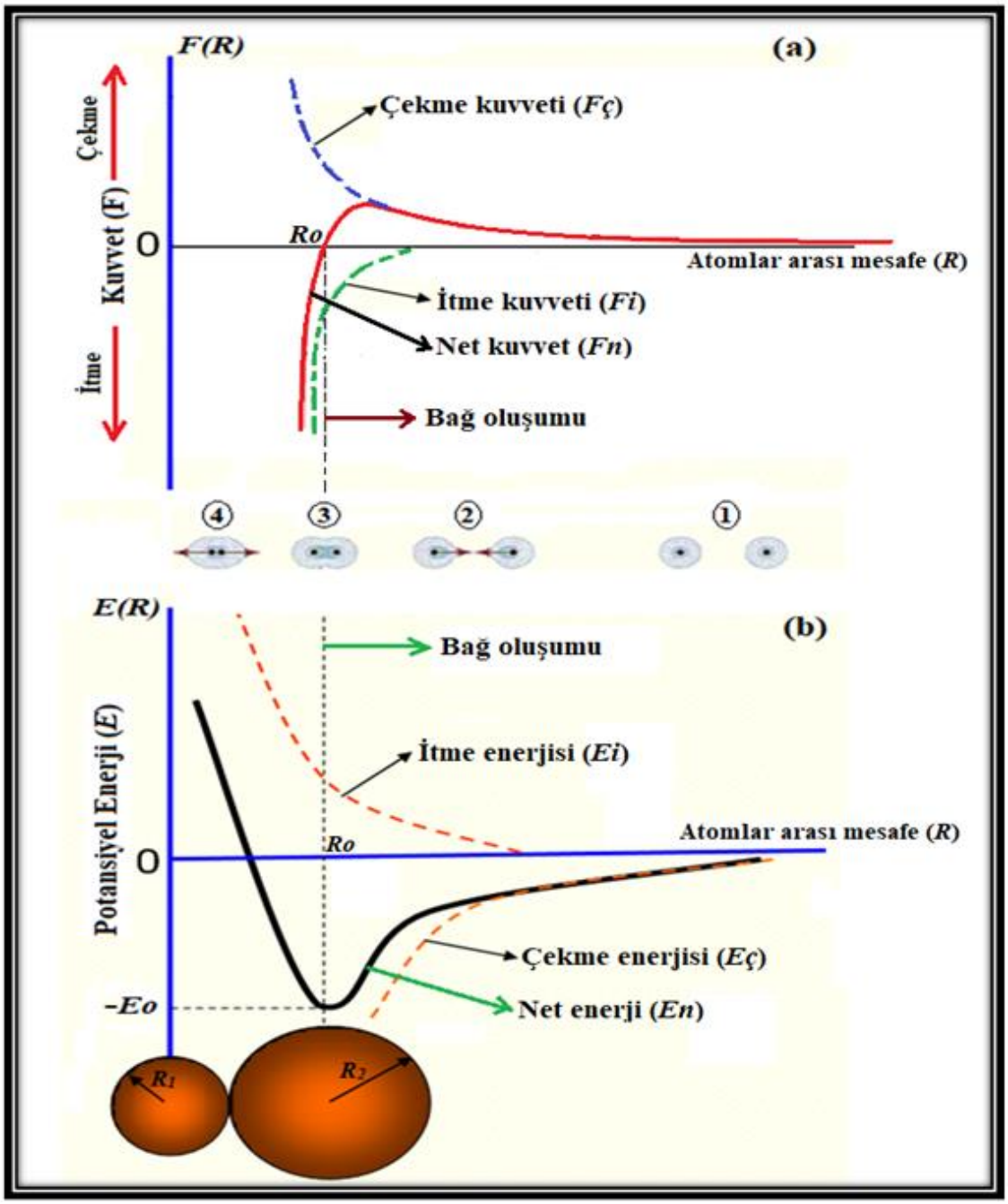
$$E = \int \vec{F}.d\vec{R} \tag{2.32}$$

Atomik sistemler için;

$$\int_{\infty}^{R} \vec{F}_n.d\vec{R} = \int_{\infty}^{R} \vec{F}_ç.d\vec{R} + \int_{\infty}^{R} \vec{F}_i.d\vec{R} = E_ç + E_i = E_n \tag{2.33}$$

Burada E_n, $E_ç$ ve E_i iki yalıtılmış ve komşu atom için sırasıyla net, çekme ve itme enerjileridir. Şekil 2.27(b)'de çekme, itme ve net potansiyel enerji eğrilerinin iki atom arasındaki mesafenin bir fonksiyonu olarak değişimi gösterilmiştir. Denklemden

görüldüğü gibi net eğri, çekme ve itme eğrilerinin toplamıdır. Net enerji eğrisindeki minimum nokta, eğride R_0 mesafesine karşılık gelir. Ayrıca bu iki atom için bağ enerjisi E_0, atomları birbirinden sonsuz mesafeye uzaklaştırmak için gerekli enerji olup Şekil 2.27(b)'de minimum noktadaki enerjiye karşılık gelir.



Şekil 2.27. İzole iki atomda atomlararası mesafenin **(a)** itme, çekme ve net kuvvetleri üzerine **(b)** itme, çekme ve net potansiyel enerjileri üzerine olan etkisini gösteren grafik.

Şekil 2.27'de görüldüğü üzere atomlar arasındaki kuvvet eğrisi, potansiyel enerji eğrisinin negatifine eşittir. Bu durum atomlar arasındaki net kuvvetin ($F_n(R)$), potansiyel enerji eğrisinin türevinin negatifine eşit olduğunun göstergesidir. Ayrıca, atomlar arası mesafe denge mesafesinden büyük iken ($R>R_0$); net kuvvet (F_n) çekici etki gösterir, R arttıkça potansiyel enerji artar ve R sonsuza (∞) yaklaştığında potansiyel enerji ($E(R)$) sıfıra (0) yaklaşır, atomlar arası mesafe denge mesafesinden küçük iken ($R<R_0$); net kuvvet (F_n) itici etki gösterir, R azaldıkça potansiyel enerji artar ve R sıfıra (0) yaklaştığında potansiyel enerji ($E(R)$) sonsuza (∞) yaklaşır ve atomlar arası mesafe denge mesafesine eşit iken ($R=R_0$); net kuvvet (F_n) sıfır olur, itici ve çekici etki birbirini yok ettiğinden denge kurulur, enerjinin minimumluğu prensibinden sistem minimum potansiyel enerjiye sahip olur (E_0). Bu durum, matematiksel olarak aşağıdaki gibi ifade edilebilir.

$$\begin{cases} \overrightarrow{F_n}(R) = -\vec{\nabla}E(R) \; ve \; \overrightarrow{F_n}(R_0) = -\vec{\nabla}E(R_0) = 0 \\ R > R_0 \; için \; F_n(R) > 0; çekici \; etki \; var; R \to \infty \; iken \; E(R) \uparrow ve \; E(R) \to 0 \\ R = R_0 \; için \; F_n(R) = 0; denge \; var; E(R) = E_0 = minimum \\ R < R_0 \; için \; F_n(R) < 0; itici \; etki \; var; R \to 0 \; iken \; E(R) \uparrow ve \; E(R) \to \infty \end{cases} \quad (2.34)$$

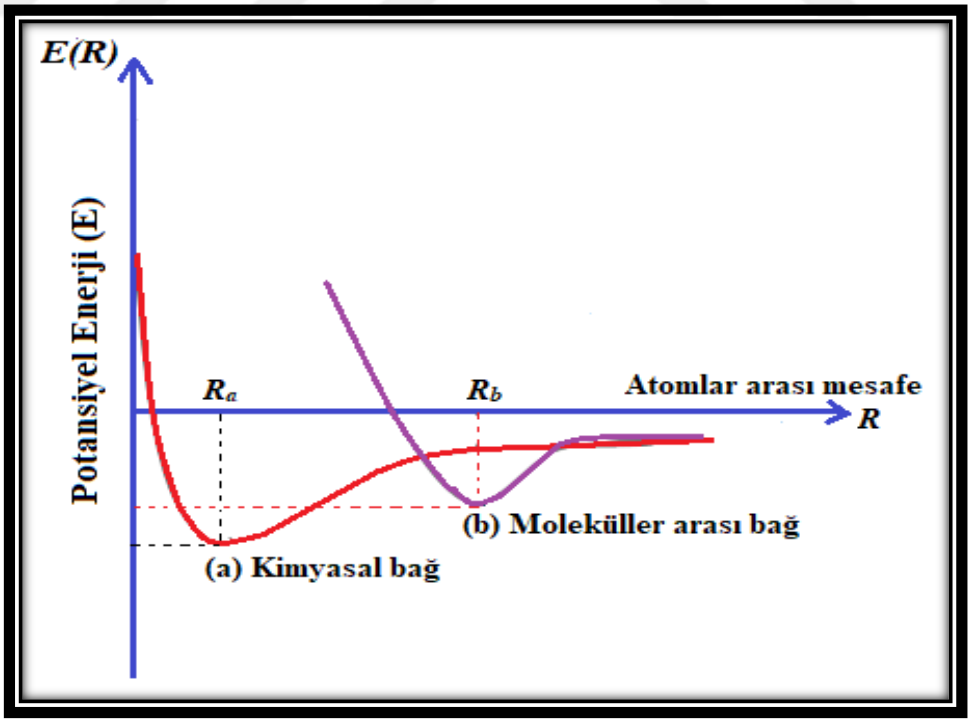
Bağ enerjisinin büyüklüğü ve enerjinin atomlar arası mesafeyle değişimi, atomlar arası bağ tipine bağlı olarak malzemeden malzemeye değişir. Birçok malzemenin özellikleri, E_0 bağ enerjisi grafiğindeki eğrinin şekline ve bağın tipine bağlıdır. Örneğin yüksek bağ enerjisine sahip metaller, aynı zamanda yüksek erime sıcaklığına sahiptir. Oda sıcaklığında katı maddeler yüksek, gazlar düşük, sıvılar ise orta büyüklükte bağ enerjilerine sahiptirler.

İster molekül içi bağlar (kimyasal bağ) ister moleküller arası bağlar (Hidrojen ve Van der Waals bağları), yani iki atom veya iki molekül arasındaki karşılıklı etkileşmenin potansiyel enerji eğrisi nitelikçe aynıdır. Fakat kimyasal bağa (Şekil 2.28(a)) ve Van der Waals (Şekil 2.28(b)) bağına karşılık gelen eğriler potansiyel çukurunun derinliği ile çukur dibinin (minimumunun) koordinat başlangıcından uzaklıkları farklıdır. Kimyasal bağlarda potansiyel enerji moleküller arası bağlardakine nazaran küçüktür. O halde molekül içi bağlar (kimyasal bağlar) moleküller arası bağlardan daha kuvvetlidir. Bu

nedenle kimyasal bağları koparmak için büyük enerjiye ihtiyaç vardır. (Bu söylediklerimiz küçük moleküller için geçerlidir). Makro moleküller için Van der Waals bağı, kimyasal bağdan çok daha kuvvetlidir.

Moleküller arası bağlardan olan hidrojen bağları çok büyük makro moleküllerde molekül içi bağda yapabilir, yani kimyasal bağ gibi düşünülebilir. Fakat bağ enerjisi kimyasal bağ enerjisinden zayıftır. Az bir enerji bu bağı koparmaya yeter.

Bir bileşikte atomlar birbirlerine en fazla denge konumuna (enerjinin en küçük olduğu durumu) kadar yaklaşabilirler. Denge konumundan fazla yaklaştırılan atomlarda, atomlardaki mevcut elektron ve çekirdekler birbirlerini itmeye başlar. Bu durumda enerjinin itme terimi etkili olur ve enerji büyür. Molekül sistemleri atomlardan daha büyük olduklarından birbirlerine daha az yakınlaşacaklar ve itme terimi daha çabuk etkili olacaktır.



Şekil 2.28. İzole iki atomda atomlararası mesafenin net potansiyel enerjileri üzerine olan etkisini **(a)** kimyasal bağ için **(b)** moleküller arası bağ için gösteren grafik.

2.3.2. Bağ çeşitleri

Soy gazlar dışında atomlar, yeryüzünde ve atmosferde atom halinde ender bulunurlar. Diğer atomlar molekül adı verilen gruplar halinde bulunurlar. Bu gruplar aynı elementin atomlarından meydana geldiği gibi, farklı elementlerin atonlarından da meydana gelirler. Bu gruplar 2, 3, 4, … N (çok) atomlu olabilirler. Atomların türü, sayısı ve düzenlenme şekli, bu atomları içinde barındıran maddenin özelliğini belirler. Atom veya moleküllerin elektron dağılımları bağlanma türünü belirleyen en önemli etkendir.

Atomlar bir araya gelerek molekülleri veya kimyasal bileşikleri oluştururken her bir atomun elektron düzeninde bazı değişikler olur ve daha düşük enerjili yeni bir elektron düzeni ortaya çıkar. Bu yeni düzen atomların bir arada durmasını sağlar. İşte atomların bir arada durmasını sağlayan bu oluşuma **kimyasal bağ** adı verilir. Eğer atomların tek tek dururken sahip oldukları toplam enerji bir küme oluşturdukları haldeki toplam enerjiden en az 40 kJ kadar fazla ise bir kimyasal bağın oluştuğu söylenebilir. Bir elektron düzeninin başka bir elektron düzeni haline dönüşmesi (yani kimyasal bağların oluşması) olayı ise "**kimyasal tepkime**" olarak adlandırılır.

Kimyasal bağ teorisi, teorik kimyanın ana meselesidir. Molekülün içerdiği atomlar arasındaki karşılıklı etkileşmenin niteliği bilinmeden kimyasal bileşiklerin özellikleri, bunların oluşma sebepleri ve reaksiyon yetenekleri incelenemez.

Moleküllerin kararlı bir sistem olarak mevcut olması içerdiği yapıların belirli bir kuvvetle bağlandığına işaret eder. Gerçektende molekülü bozmak, onu oluşturan atomları ayırmak için belli miktarda enerji harcanmaktadır. 1800'lü yıllarda Berselius, molekülü oluşturan zıt yüklü elemanter tanecikler arasında oluşan elektriksel kuvvetin çekim kuvveti olduğunu belirtmektedir. Fakat bu kural ortaya çıkan çok sayıda soruya cevap verememektir. Valensliğin sahip olduğu iki karakteristik özelliği, doyma ve tamsayı özellikleri elektriksel çekim kuvveti ile izah olunamaz. Çünkü elektriksel çekim kuvveti doyma özelliğine sahip değildir. Herhangi bir q yükü kendisini çevreleyen rasgele sayıda elektrik yüküyle etkileşmektedir.

Lewis, kimyasal olaylarda atomların çekirdeğe yakın elektronlarının etkilenmediğini düşünerek moleküller için bir yapı şekli önermiştir. Bu "**Lewis Nokta Yapısı**" ile isimlendirilmiştir. Lewis yapısına göre her bir bağ iki elektronun karşılıklı etkileşmesi sonucu oluşur ve bu elektronlar molekülü oluşturan atomlara aittir. Cossell, Lewis'in bileşik tanımına zıt olan bir postülat ileri sürmüştür. Cossell'e göre atomlar bileşik oluştururken kendisine komşu olan asal gazın elektron katmanına benzer katman oluşturmaya çalışırlar. Burada iyon kavramı karşımıza çıkar. Bu kimyasal bağ iyon teorisinin temelini oluşturur. Buna "**Okted Kuralı**" da denir (He'a benzeme isteğine de son yörüngesini 2 elektrona tamamlama isteğinden "**Dublet Kuralı**" olarak isimlendirilir).

Modern düşünceye göre kimyasal bağ, atomların en son tabakasında yer alan elektronların (valens elektronları) çekirdekler arası bölgedeki hareketi sonucu oluşmaktadır. Kimyasal bağ oluşurken ayrı atomlara ait bazı elektronlar her iki atom tarafından ortaklaşa kullanılırlar. Molekül içi etkileyici kuvvet elektrikseldir, fakat mikro tanecikler dalga özelliklerine sahip olduğundan bunların karşılıklı etkileşmesi noktasal yükler vasıtasıyla değil, belirli bir bulut şeklinde dağılmış yükler vasıtasıyla meydana gelmiştir.

Kimyasal bağın karakteri, karşılıklı etkileşerek molekül yapacak olan atomlardan hangisinin elektron kapma ve kaybetme özelliklerinin hangi oranda olması ile ilgilidir. Bu özellikler atomun elektron ilgisi ve iyonlaşma enerjisi denilen büyüklükleri ile karakterize olur.

Atomun enerji alarak kendi elektronlarını kaybetmesine atomun iyonlaşması denir. Nötr bir atomdan bir elektron koparmak için gerekli olan enerjiye iyonlaşma enerjisi denir. Birinci mertebeden iyonlaşma enerjisi, ikinci mertebeden iyonlaşma enerjisinden daha küçüktür. Baş kuantum sayısı aynı olan seviyelerde yer alan elektronlar için birinci iyonlaşma enerjisi ikinci iyonlaşma enerjisinden hemen hemen iki kez üçüncüden ise dört kez küçüktür. Düşük baş kuantum sayılı tabakadaki elektron için iyonlaşma enerjisi çok daha büyük olmaktadır. İyonlaşma enerjisi, elektronun çekirdekle arasında oluşmuş

bağın kuvvetini karakterize eder. Atomun iyonlaşması Eşitlik (2.36)'da ki gibi ifade edilir.

$$A + I \rightarrow A^{+} + e^{-} \tag{2.35}$$

Burada A herhangi bir nötr atomu, I ise atomun iyonlaşma enerjisini gösterir. Nötr bir atom dışarıdan bir elektron aldığında, atomdan ayrılan E enerji miktarı "**elektron ilgisi**" ya da "**afinitisi**" olarak tanımlanır ve Eşitlik (2.37)'de ki gibi matematiksel olarak ifade edilir.

$$A + e^{-} \rightarrow A^{-} + E \tag{2.36}$$

Elektron ilgisi en büyük olan atomlar halojenler ve elektron ilgisi en küçük olan atomlar ise alkali atomlardır. Molekülün polarlık derecesini belirtmek için elektron ilgisi yerine, birleşen atomların birbirine karşı elektron çekme yeteneklerini anlatan bağıl elektronegatiflik kavramıda çok kullanılmaktadır. Elektron ilgisi yalnızca atomun türü ile ilgili mutlak bir özelliktir. Elektronegatiflik ise başka bir atomla karşılaştırma temeline dayanan bağıl bir özelliktir.

Elektronegatiflik Lewis Pauling tarafından bir atomun ortak olduğu kimyasal bağda elektron çekme gücünün bir ölçüsü olarak tanımlanmıştır. Daha sonraları Amerikalı spektroskopist R.S. Mulliken elektronegatiflik için farklı bir tanım yapmıştır. Ona göre iyonlaşma enerjisi ve elektron ilgisi yüksek olan, dolayısıyla elektron vermesi zor ve enerji bakımından avantajlı olan bir elementin elektronegatifliğinin yüksek olması daha olasıdır. Mulliken'in elektronegatiflik ölçeği ise Eşitlik (2.37)'de ki ifadeye dayanır.

$$N = \frac{1}{2}(I + E) \tag{2.37}$$

Bu ifadeden elektronegatifliğin belirli bir fiziksel büyüklük olduğu görülmektedir.

Elektronegatiflik için verilen ifadeyi inceleyerek elektronegatifliği küçük olan atomda elektron kaybının daha kolay ve bunun tersine büyük olan atomda elektron kaybının daha zor olduğunu görüyoruz. Demek ki, birinci atomda elektron kaybı daha kolay ikincide ise daha zordur. Gerçekten, $N_1<N_2$ olduğunu gözönüne alalım. Bu durumda eşitlik (2.38)'i yazabiliriz.

$$\begin{cases} I_1 + E_1 < I_2 + E_2 \\ I_1 - E_1 < I_2 - E_2 \end{cases} \tag{2.38}$$

Demekki, 1. atomdan elektronun kaybı kolay, 2. atomdan elektronun kaybı zordur. Yani karşılıklı etkileşme durumunda, elektronun 1. atomdan 2. atoma doğru kayması olayı beklenmektedir. Bu işlemi nitelik olarak eşitlik (2.39)'daki gibi tasvir edebiliriz:

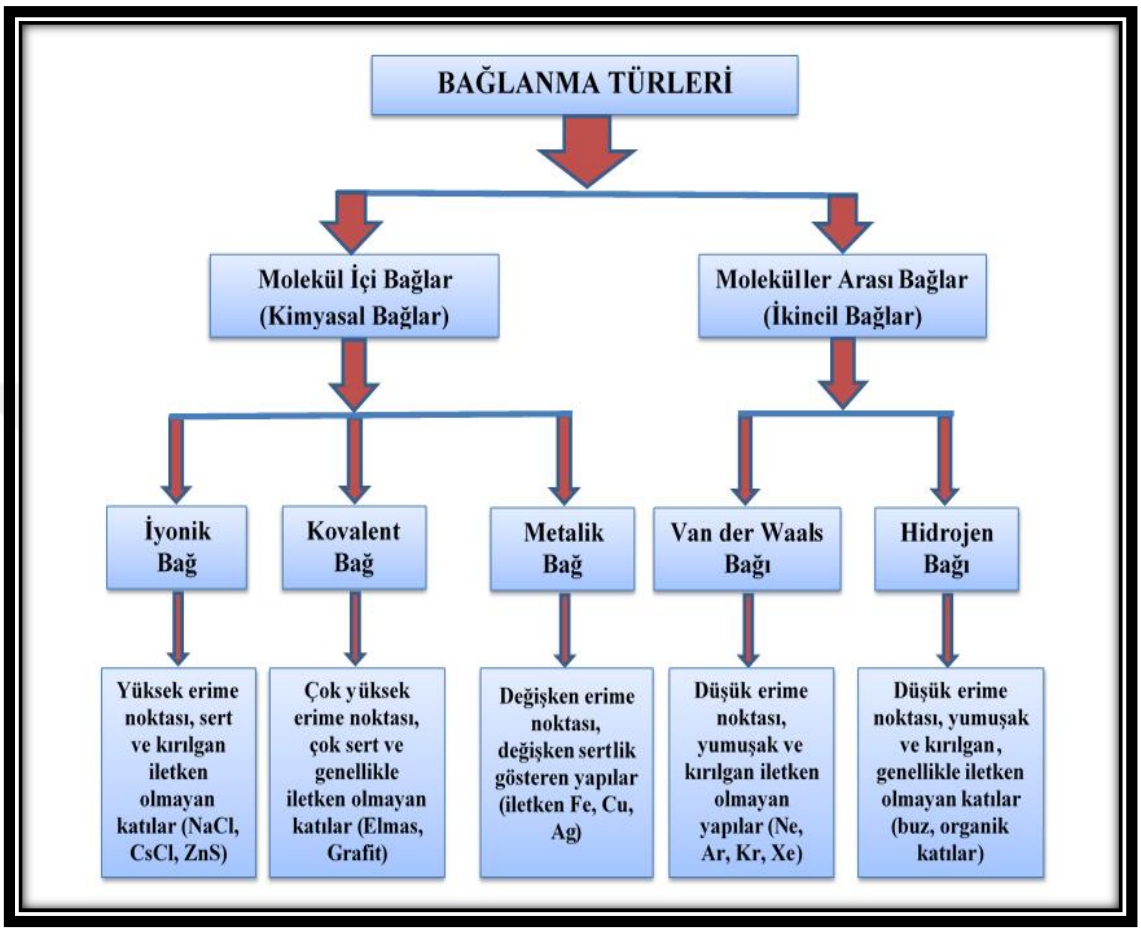
$$A_1 + A_2 \rightarrow A_1^+ - A_2^- \tag{2.39}$$

Periyodik tabloda soldan sağa doğru ve aşağıdan yukarıya doğru elementlerin elektronegatiflikleri artmaktadır. Doğada elektronegatifliği en yüksek olan element ise F (flor) elementidir.

Bileşikleri oluşturan atomları bir arada tutan kimyasal bağlar özelliklerine göre çeşitli sınıflara ayrılabilir. *NaCl, CaF* gibi genellikle tuz olarak adlandırılan iyonlu bileşiklerdeki atomları bir arada tutan etken "**iyonik bağ**" denilen kimyasal bağ çeşididir. O, H, N, C gibi atomları bir arada tutan etkende "**kovalent bağ**" dır. Cu, Pb, Sn, Zn gibi metallerde de atomları bir arada tutan etkenlere de "**metalik bağ**" denir. Bunlardan başka molekülleri bir arada tutan bağlarda vardır. Bunlar "**hidrojen bağı**" ve "**Van der Waals**" bağıdır. Atomlar arasında oluşacak bağ türleri sınıflandırma açısından Şekil 2.29'da verilmiştir.

Şekil 2.29'da görüldüğü gibi bağlanma türleri genel olarak molekül içi bağlar (kimyasal bağlar) ve moleküller arası bağlar (ikincil bağlar) olmak üzere iki sınıfa ayrılır (Not: Özel durumlarda söz konusudur, örneğin; hidrojen bağları çok büyük makro

moleküllerde molekül içi bağda yapabilir, yani kimyasal bağ gibi düşünülebilir.).

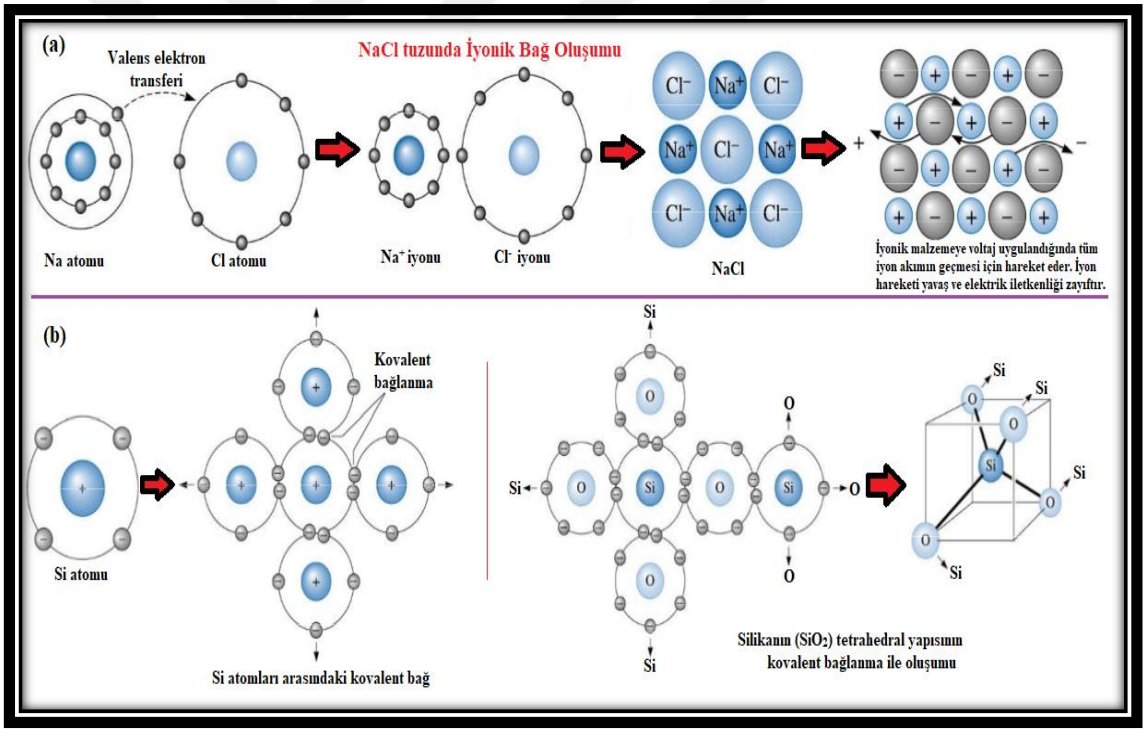


Şekil 2.29. Bağlanma türlerinin şematik gösterimi.

2.3.2.a. Molekül içi bağlar (Kimyasal bağlar)

Kimyasal bağlar, Şekil 2.29'da verildiği gibi iyonik, kovalent ve metalik bağ olmak üzere 3'e ayrılırlar. Bunların içinde, birbirlerinden temelde farklı olanlar iyonik bağ ile kovalent bağdır. Bu sınıflandırma idealleştirilmiş bir sınıflamadır. İyonik bağ, periyodik tabloda metalik ve metalik olmayan elementlerin oluşturduğu bileşiklerde bulunur. Metalik element atomları, valens elektronlarını matalik olmayan elementlerin atomlarına kolayca verirler. Bu sayede tüm atomlar kararlı veya soygaz yapısına ulaşır ve elektriksel yüke sahip olmaları nedeniyle iyon durumuna geçerler. İyonik bağ yapısına sahip malzemeler karakteristik olarak sert ve gevrektirler, ayrıca elektrik ve ısı

açısından yalıtkan özelliğe sahiptirler. Bu özellikler doğrudan elektron dizilişlerinin ve/veya iyonik bağ yapısının bir sonucudur. Kovalent bağda, komşu iki atomun elektronlarını ortaklaşa kullanmak suretiyle kararlı elektron yapılarını oluşturdukları varsayılmaktadır. Kovalent bağ yapısını oluşturan iki atom, bağ oluşumuna en az bir elektron kadar katkıda bulunmakta ve paylaşılan elektronların her iki atoma ait olduğu düşünülmektedir. Birçok metalik olmayan (H_2, Cl_2, F_2 gibi) temel moleküllerin yanısıra CH_4, H_2O, HNO_3 ve HF gibi farklı atomlardan oluşan moleküller de kovalent bağ yapısındadır. Şekil 2.30(a)'da $NaCl$ tuzunda oluşan iyonik bağlanma, Şekil 2.30(b)'de Si atomları arasındaki kovalent bağlanma ve SiO_2 (silikan) tetrahedral yapısının kovalent bağlanmayla oluşumu şematik olarak gösterilmiştir.



Şekil 2.30. (a) $NaCl$ tuzunda oluşan iyonik bağlanma, **(b)** Si atomları arasındaki kovalent bağlanma ve SiO_2 (silikan) tetrahedral yapısının kovalent bağlanmayla oluşumlarının şematik gösterimi.

Bu iki bağ çeşidinden herhangi birine bütünüyle uyabilen maddelerin sayısı çok azdır. Maddelerin büyük çoğunluğu ikisi arası özelliklere sahiptir. Kimileri iyonik kimileri kovalent bağ yapısında olabilir. Ancak hangisine yakın olursa olsun diğerinin

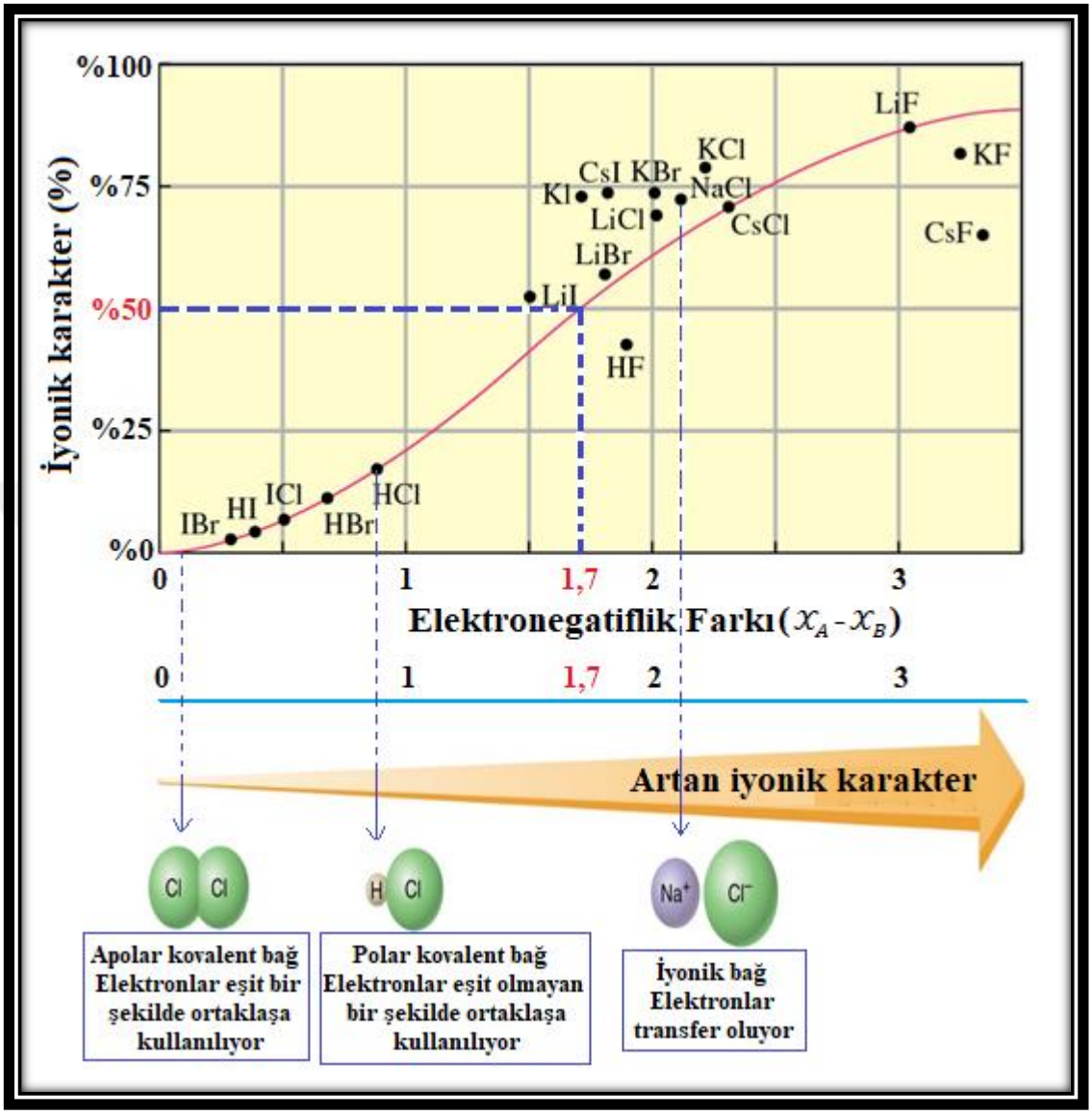
özelliklerine de bir dereceye kadar sahiptir.

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. Periyodik çizelgede sol alttan sağ üst köşeye doğru artan elektronegativite değeriyle, dolayısıyla farkıyla, iyonik bağ özelliği de artar. Bunun aksine, periyodik tabloda elementler ne kadar birbirine yakınsalar (elektronegativite farkı küçük), kovalentlik derecesi de o kadar yüksektir. Örneğin Na elektronegatifliği ile, F elektronegatifliği arasındaki fark 1,7'den büyüktür ve *NaF* molekülündeki bağ kuvvetli iyonik özelliğe sahiptir.

Elektronegatiflik değerleri sırasıyla $\mathcal{X}_A$ ve $\mathcal{X}_B$ olan A ve B elementleri arasında kurulacak bir bağın iyoniklik yüzdesi aşağıdaki ifade ile verilir.

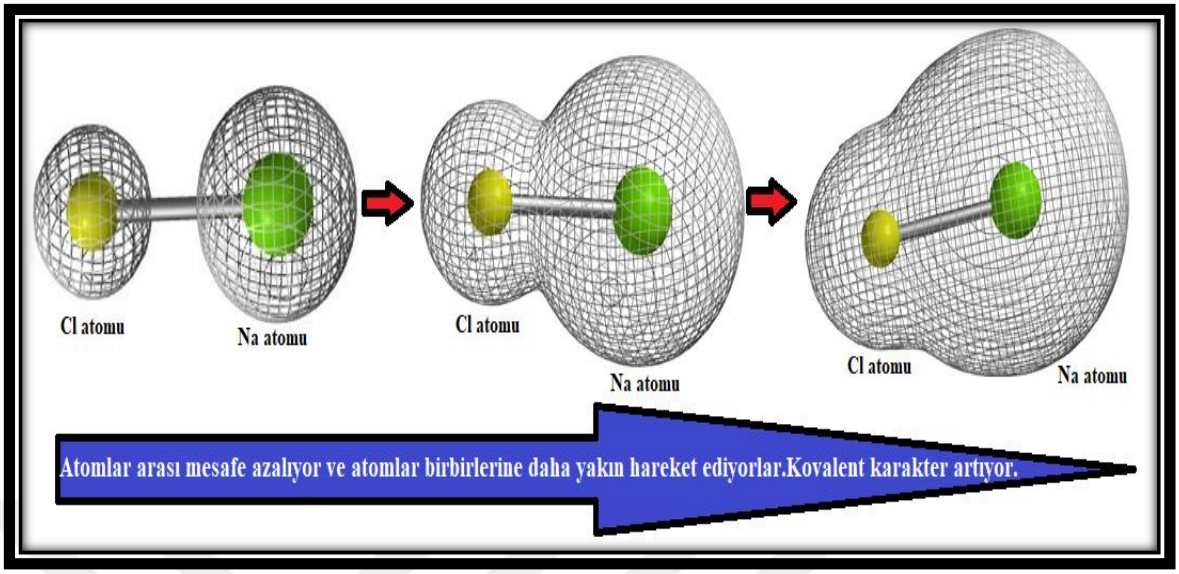
$$\%\ iyonik\ özellik = \left[1 - \exp(-(0,25)(\chi_A - \chi_B)^2\right] x100 \qquad (2.40)$$

Yukarıdaki paragrafta belirtilen atomların 1,7'lik elektronegatiflik farkı bu denklem ile elde edilmiştir. Eşitlik (2.40)'a göre $\mathcal{X}_A - \mathcal{X}_B \geq 1{,}7$ olduğunda bağın iyoniklik yüzdesi, $\%\ iyonik\ bağ \geq \%50$ ile ifade edilebilir. 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. Matematiksel olarak, Eşitlik (2.40)'a göre de bu durumun olmayacağı açıktır. Yani iyonik özelliği %100 yapacak şekilde (2.40) eşitliğini sağlayacak bir elektronegatiflik fark ($\mathcal{X}_A - \mathcal{X}_B$) değeri mevcut değildir. Bu durum daha iyi anlaşılması bakımından Şekil 2.31'de şematik olarak verilmiştir.



Şekil 2.31. Atomlar arası kurulacak iyonik bağ yüzdesinin elektronegatiflik farkının bir fonksiyonu olarak gösterimi.

Bir bağın iyonik karakterde olmasını atomların elektronegatiflik farklarının yanısıra 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. Bu durum *NaCl* tuzu için Şekil 2.32'de ki gibi şematik olarak gösterilmiştir. Ayrıca, bir atomun etrafındaki çevre ona bağlı olan atomların bağ özelliklerini de etkileyebilir.



Şekil 2.32. *NaCl* tuzu için atomlar arası mesafenin azalımına göre kovalent bağ karakterinin artışının şematik gösterimi.

Şekil 2.32'deki durum göz önüne alınarak *NaCl* molekülünün iyonik bağ yapma durumunu irdelersek;

$$Na_{(k)} + \frac{1}{2} Cl_{2(g)} \rightarrow NaCl_{(k)}; E = -584 \frac{kJ}{mol} = -139,5 \frac{kcal}{mol} \qquad (2.41)$$

Eşitlik (2.41)'de verilen reaksiyonunun meydana gelmesi için dışarıdan verilen enerji sistemden alınan enerjiden daha fazladır. Bu sebeple molekülün iyonik bağ yapmasının nedeni elektron alışverişi değil karşılıklı etkileşmedir.

İyonik bağ matematiksel bakımdan en basit bağ çeşididir. Aralarında kesin olarak iyonik bağ bulunan birimler pozitif ve negatif yük taşıyan birer küre gibi düşünülebilir. İyonik bağı bu iki yük arasında mevcut olan elektrostatik kuvvet oluşturmaktadır. Elektrik yükünün kürenin merkezinde toplandığı farz edilerek hesaplama en basite indirgenir. Bu işlemler özellikle alkali ve halojenlerde çok başarılı olmaktadır. Çünkü bu işlemi oluşturan iyonlar, elektronegatifliği çok düşük ve çok yüksek iki atomdan oluşmuş birer ayrık nokta yükü olarak düşünülmeye uygun birimlerdir.

Atomlararası bağ çekim kuvvetleri Coulomb türü kuvvetlerdir; yani pozitif ve negatif iyonlar, net elektrik yükü ile orantılı olarak birbirlerini çeker. İzole edilmiş kristal iki iyonda, $E_ç$ çekim enerjisi atomlararası mesafenin (R) bir fonksiyonu olarak eşitlik (2.42)'deki gibi, E_i itme enerjisi de Born tarafından eşitlik (2.43)'de ki gibi verilmiştir.

$$E_ç = -\frac{A}{R} = -k\frac{Z_1 Z_2 e^2}{R} \tag{2.42}$$

$$E_i = \frac{B}{R^n} \tag{2.43}$$

Bu ifadelerde A, B ve n değerleri belirli iyonik sistemlere bağlı sabitlerdir. n sabiti yaklaşık 9'a eşittir. Buna göre kristaldeki toplam net potansiyel enerjisi eşitlik (2.44)'de ki gibi verilir.

$$E_n = E_ç + E_i = -\frac{A}{R} + \frac{B}{R^n} = -k\frac{Z_1 Z_2 e^2}{R} + \frac{B}{R^n} \tag{2.44}$$

Bağ enerjisi için sistemin toplam karşılıklı etkileşme enerjisinin bu ifadesi çekme ve itme olarak iki terimden meydana gelir. Enerjinin itme terimi atomlar arasındaki bağı bozmaya çalışır. Potansiyel enerji eğrisinin derinliği bağın kuvvetini gösterir. Denge halinde yani iyonlar arasındaki uzaklığın R_0 olduğu durumda $E_n(R)$ toplam net potansiyel enerji en küçük değerine sahiptir. Dolayısıyla sistemin en kararlı hali bu hale karşılık gelir ve bu yüzden eşitlik (2.34)'de verildiği gibi R_0 noktasında eğim sıfırdır. Bunun için $R=R_0$ için E_n ifadesinin R'ye göre türevi alınırsa B parametresi eşitlik (2.45)'deki gibi elde edilir.

$$\left(\frac{dE_n}{dR}\right)_{R=R_0} = 0 \Rightarrow B = \frac{kZ_1 Z_2 e^2 (R_0)^{n-1}}{n} \tag{2.45}$$

B parametresinin değeri eşitlik (2.44)'de yerine konulursa denge halindeki toplam net

potansiyel enerji eşitlik (2.46)'da ki gibi bulunur.

$$\left(E_n\right)_{R=R_0} = -k\frac{Z_1 Z_2 e^2}{R_0}\left(1-\frac{1}{n}\right) \tag{2.46}$$

Burada iki iyon arasındaki etkileşme dikkate alınmıştır ve eşitlik (2.46)'da ki ifade iki iyon arasındaki etkileşim potansiyel enerjisini verir. Daha uzak komşu iyonlardan gelen itme ve çekme potansiyel enerji terimlerini de hesaba katmak gerekir. Kristaldeki iyon sayısı, iki çeşit iyondan da Avagadro sayısı (N_A) kadar bulunduğu düşünülerek hesaba katılır. Komşu iyonların etkisi ise kristalin örgü biçimine bağlı olarak değişir. Merkez iyondan derece derece daha uzakta bulunan iyonların toplam potansiyel enerji üzerindeki etkisi, genel olarak Mke^2/R_0 terimiyle ifade edilmektedir. Buradaki *M,* Madelung sabiti denilen ve incelenen kristalin geometrik yapısına bağlı olan bir sabittir. Bu iki etki de eşitlik (2.46) ifadesine katılırsa, kristallerin örgü enerjisini veren bir bağıntı eşitlik (2.47)'de ki gibi elde edilir.

$$\left(E_n\right) = -\frac{kMN_A Z_1 Z_2 e^2}{R_0}\left(1-\frac{1}{n}\right) \tag{2.47}$$

Bütün parametreleri dikkate alabilmek ve daha incelikli değeri bulmak için kristalin sıkıştırılabilirliğini ifade edebilmek için *k* parametresini *n* parametresine bağlayan eşitlik (2.48)'de verilen bağıntıdan yararlanılır.

$$k = \frac{18(R_0)^4}{Me^2(n-1)} \tag{2.48}$$

Daha iyi sonuçlar elde etmek için, elektron-elektron etkileşmelerinden doğan itme potansiyel enerjisini ve sıfır noktası enerjisini hesaba katarak eşitlik (2.47)'de verilen denklem adım adım geliştirilmiştir. Mayer, Born ve Helmholtz tarafından geliştirilen denklem eşitlik (2.49)'da verilmiştir.

$$E_n = -\frac{kMN_A Z_1 Z_2 e^2}{R} + N_A B e^{-fn} - \frac{N_A C}{R^6} + N_A E_0 \qquad (2.49)$$

Bu bağıntıda *f* ve *C* yeni parametrelerdir ve E_0 ise sıfır nokta enerjisini göstermektedir (Zeren 2008).

İyonik bağ yapısı yönsüzdür (çok yönlüdür), yani bir iyonun çevresindeki bütün yönlerdeki bağ büyüklüğü birbirine eşittir. Buradan, üç boyutlu uzayda, bütün pozitif yüklü iyonların en yakınında negatif yüklü iyonların (veya tersi) bulunması nedeni ile iyonik malzemelerin kararlı olduğu sonucu çıkarılabilir. Bu sebeple elektron yoğunluğu olası iyonik bağları belirlemenin yaygın bir yoludur.

Kovalent bağ matematiksel olarak çok karmaşık şekilde izah edilebilen bir bağ çeşididir. Bu bağ çeşidinin üç önemli karakteristiği vardır. Bunlar; polarlık (kutupluluk), oluşum entalpisi ve bağ uzunluğudur. Polarlık, bağlanmaya katılan elektronların iki atom arasındaki dağılımıyla ilgilidir. Oluşum entalpisi, bağ oluşumu sırasında yayılan enerjidir ve bağın kararlılığını belirler. Bağ uzunluğu da bağın sağlamlılığını belirten bir karakteristiktir.

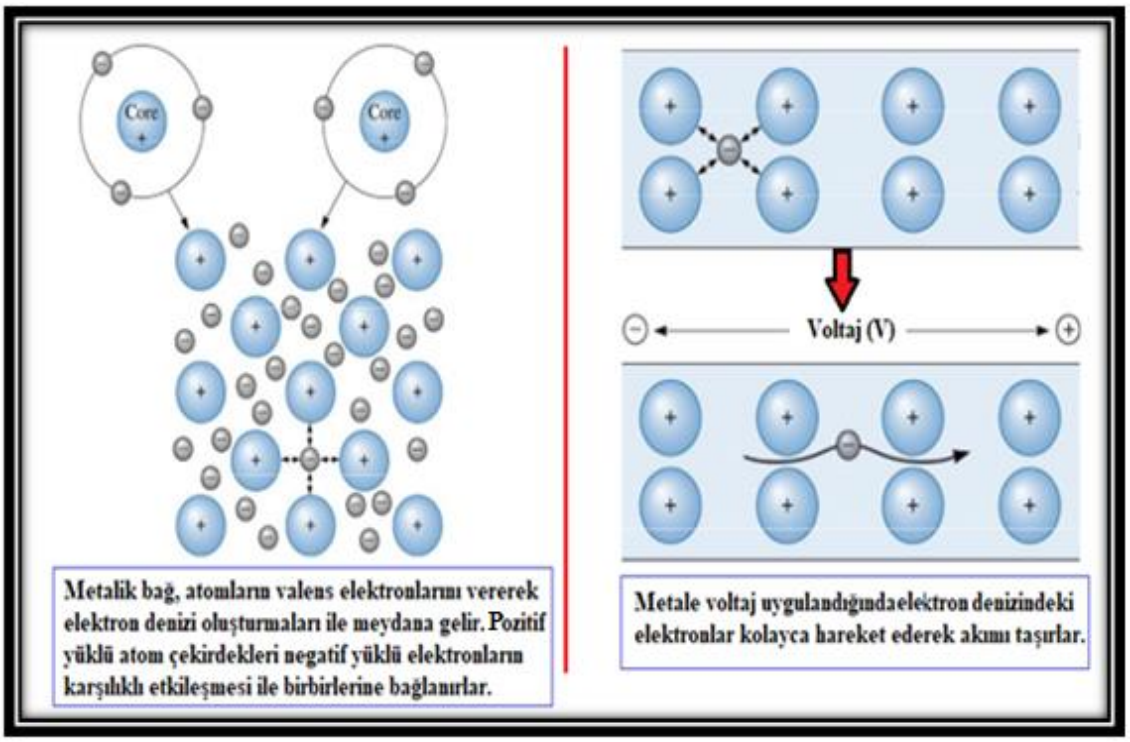
Kovalent (homonükleer) bağ yalnız spini çiftlenmemiş elektronlar tarafından oluşturulur. Bu sebeple, atomun valensliği spinleri çiftlenmemiş elektronların sayısına eşittir. Dolayısıyla valenslik tam sayılarla ifade olunur. Valenslik doyma özelliğine sahiptir (iyonik bağ doyma özelliğine sahip değildir, istediği kadar yükle etkileşebilir). Ayrıca, atomda yer alan spinleri çiftlenmemiş elektronların sayısı her zaman sınırlı ve küçük miktarda olduğundan valenslik sayısı da sayılıdır ve küçük rakamla belirtilir.

Metalik bağ, birincil atom bağlarının sonuncusu olan bu bağ, metal ve alaşımlarında bulunan bir bağ türüdür. Katıdaki valens elektronları herhangi bir atoma bağlı olmayıp tüm metal içerisinde belirli oranda hareket etme yeteneğine sahiptir. Bu serbest valens elektronlarının metal küre içerisinde bir "elektron denizi" veya "elektron bulutu" oluşturduğu düşünülmektedir. Valens elektronları dışındaki diğer elektronlar ile atomun

çekirdeği, iyon çekirdeğini oluşturur. Negatif yüklü serbest elektronlar, pozitif yüklü iyon çekirdeklerini elektrostatik itme kuvvetlerinden korurlar ve bunun sonucunda metalik bağ yönsüz (çok yönlü) olma özelliği kazanır. Ayrıca bu serbest elektronlar iyon çekirdeklerini bir arada tutmak için adeta bir anlamda yapıştırıcı görevi görür.

Acaba birden çok metal atomu bir araya gelip etkileşirse enerji durumu nasıl olur? Bir atomun değerlik elektronları birkaç çekirdeğin etkisinde bulunuyorsa, iki atomun birleşmesi halinden çok daha kararlı durumlar ortaya çıkabilmektedir. Metal atomlarında boş değerlik yörüngemsilerinin çok olması bu çeşit etkileşmelerin olabilmesine olanak sağlar. Metal kristallerinde atomların koordinasyon sayıları yüksektir. Örneğin, iç merkezli kübik örgüde her merkez atomu sekiz diğer atomla ilişkidedir. Hekzagonal örgüde veya yüzey merkezli kübik örgüde ise koordinasyon sayısı oniki (12) olur. Bir atom krsital içinde bu kadar çok atomla yakın ilişkide bulunabiliyorsa ve bütün atomlarda çok sayıda boş değerlik (valens) yörüngemsisi varsa, değerlik elektronlarının bütün bu yörüngemsilerden yararlanacağı ve böylece çok sayıda çekirdeğin etki alanı içinde bulunacağı açıktır. Yani elektron yükleri bir veya iki çekirdeğin çevresinde değil, kristaldeki bütün çekirdeklerin çevresinde hemen hemen homojen bir şekilde dağılmış olur. Bu yaygın eksi yük metalik bağ denilen bu bağ ile çekirdekleri birarada tutar. Metalik bağ, Şekil 2.33’de örnek olması açısından şematik olarak gösterilmiştir.

Çoğu metal ve alaşımları oda sıcaklığında sünek türde hasara uğrar, diğer bir ifadeyle, malzeme önemli derecede kalıcı deformasyon gösterdikten sonra kırılır. Bu davranış dolaylı olarak metalik bağın özelliği ile ilişkili olan deformasyon mekanizmasıyla açıklanabilir. Ancak iyonik bağa sahip malzemeler elektrik yüklü iyon yapısının bir sonucu olarak oda sıcaklığında gevrek özellik gösterir.



Şekil 2.33. Metalik bağın şematik gösterimi.

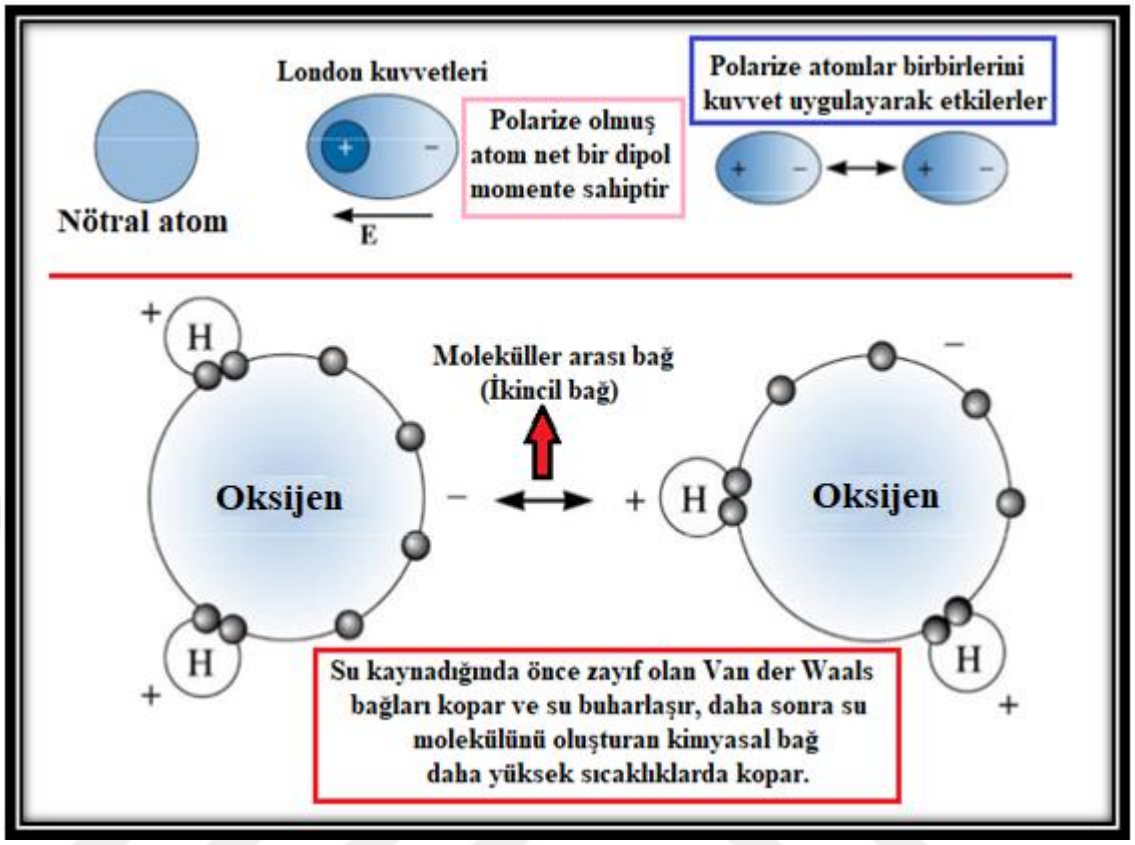
Metalik bağlanma, malzemeye metalik özellikler denilen şu özellikleri kazandırır:

- Yüksek yoğunluğa sahiptirler.
- Çoğunlukla serttirler, dövülebilir, tel ve levha haline getirilebilirler.
- Yüksek erime ve kaynama noktasına sahiptirler.
- Işığı yansıtan parlak bir yüzeye sahiptirler.
- Serbest elektronlar iyonlardan daha fazla hareketli olduklarından elektriği ve ısıyı iyi iletirler.
- Metal atomları metalik bağ yaparak yığılmalar sonucu bir metal parçası meydana getirir. Bunun levha ve tel haline getirilmesi için dövülmesi esnasında meydana gelen şekil değişikliğinde sade elektron denizinde yüzen metal katyonları yer değiştirir. Bu yer değiştirme herhangi bir kırılmaya sebep olmaksızın istenen şeklin verilebilmesini mümkün kılar. En iyi metalik bağ özelliği gösteren metaller: Altın (Au), Gümüş (Ag), Bakır (Cu), Platin (Pt), Palladyum (Pd)'dur.

2.3.2.b. Moleküller arası bağlar (İkincil bağlar)

Moleküller arası bağlar kimyasal bağlara nispeten çok zayıf olmalarından dolayı ikincil bağlar olarak da adlandırılırlar. Bu bağlar, Şekil 2.29'da verildiği gibi Van der Waals bağları ve hidrojen bağları olmak üzere ikiye ayrılır.

Van der Waals veya fiziksel bağlar, birincil veya kimyasal bağlara nispeten daha zayıftırlar ve bunların bağ enerjileri 0,1 eV/atom dur. İkincil bağlar neredeyse bütün atom ve moleküllerde bulunur. İkincil bağlar kararlı elektron yapısına sahip soygazlarda ve ayrıca kovalent bağlı molekül yapısındaki moleküller arasında yer alır. İkincil bağ kuvvetleri atomsal veya moleküle ait dipollerden kaynaklanır. Esas itibarıyla, bir atomun veya molekülün pozitif ve negatif kutbu arasındaki mesafeden dolayı her zaman bir elektriksel dipol oluşumu söz konusudur. İkincil bağ dipolün pozitif ve negatif kutbu arasındaki Coulomb çekim kuvveti sonucu oluşur. Dipol etkileşmeleri; uyarılmış dipoller, uyarılmış dipoller ile polar moleküller ve ayrıca polar molekülün kendi arasında meydana gelir. Şekil 2.34'de moleküller arası bağların (ikincil bağların) oluşumuna örnek olması açısından şematik gösterim verilmiştir.



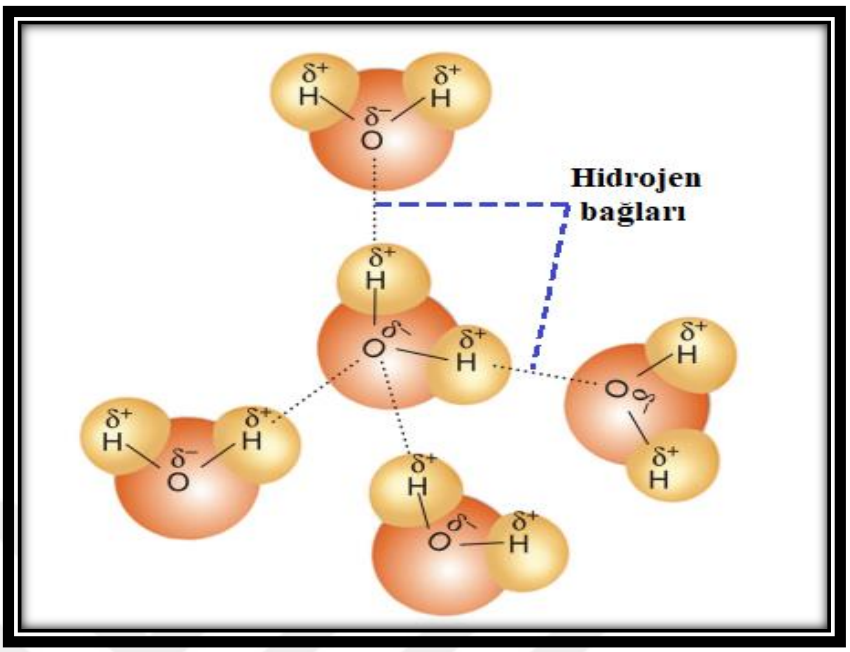
Şekil 2.34. Moleküller arası bağın (İkincil bağın) şematik gösterimi.

Bazı moleküllerin pozitif ve negatif yüklü bölgelerinin simetrik olmayan dağılımından dolayı, kalıcı dipol momentleri mevcuttur. Bu şekildeki moleküllere polar molekül adı verilir. *HCl* molekülünün sırasıyla H ve Cl uçlarının pozitif ve negatif yüklerinden kaynaklanan bir kalıcı dipol momenti mevcuttur. Polar moleküller aynı zamanda komşu polar olmayan moleküllerinide dipol oluşumuna teşvik etmektedir. Böylece, iki molekül arasındaki çekim kuvvetinin etkisiyle aralarında bağ oluşur ve bu bağa Van der Waals bağının bir türü olan polar molekül kaynaklı dipol bağları denir. Bu bağın enerjisi değişim kaynaklı dipol bağındakinden büyüktür.

Bütün atomların sabit titreşim hareketi göstermesi, bazı atom veya moleküllerde elektriksel simetrinin ani ve kısa süreli bozulmasına neden olur. Küçük elektrik dipolleri oluşur. Bu oluşan küçük elektrik dipolleri, komşu atomun veya molekülün elektron dağılımında bir ötelenmeye yol açarak birbirine zayıf olarak bağlanmış olan bir bağ

oluşturur ve dipol olma potansiyeline sahip olanlar da bu hareketten etkilenir. Burada sözü edilen zayıf bağ Van der Waals bağının bir türü olan değişim kaynaklı dipol bağlarıdır. Çok sayıda atom veya moleküller arasında kısa süreli (geçici) ve zamanla değişen bu tip çekim kuvvetleri oluşabilmektedir. Bazı durumlarda soy gazların, H_2 ve Cl_2 gibi elektrik olarak nötr ve simetrik moleküllerin sıvılaşması ve katılaşması bu tip bağların varlığının bir sonucudur. Dipol bağlarının daha fazla olduğu malzemelerde erime ve kaynama sıcaklıkları aşırı derecede düşüktür.

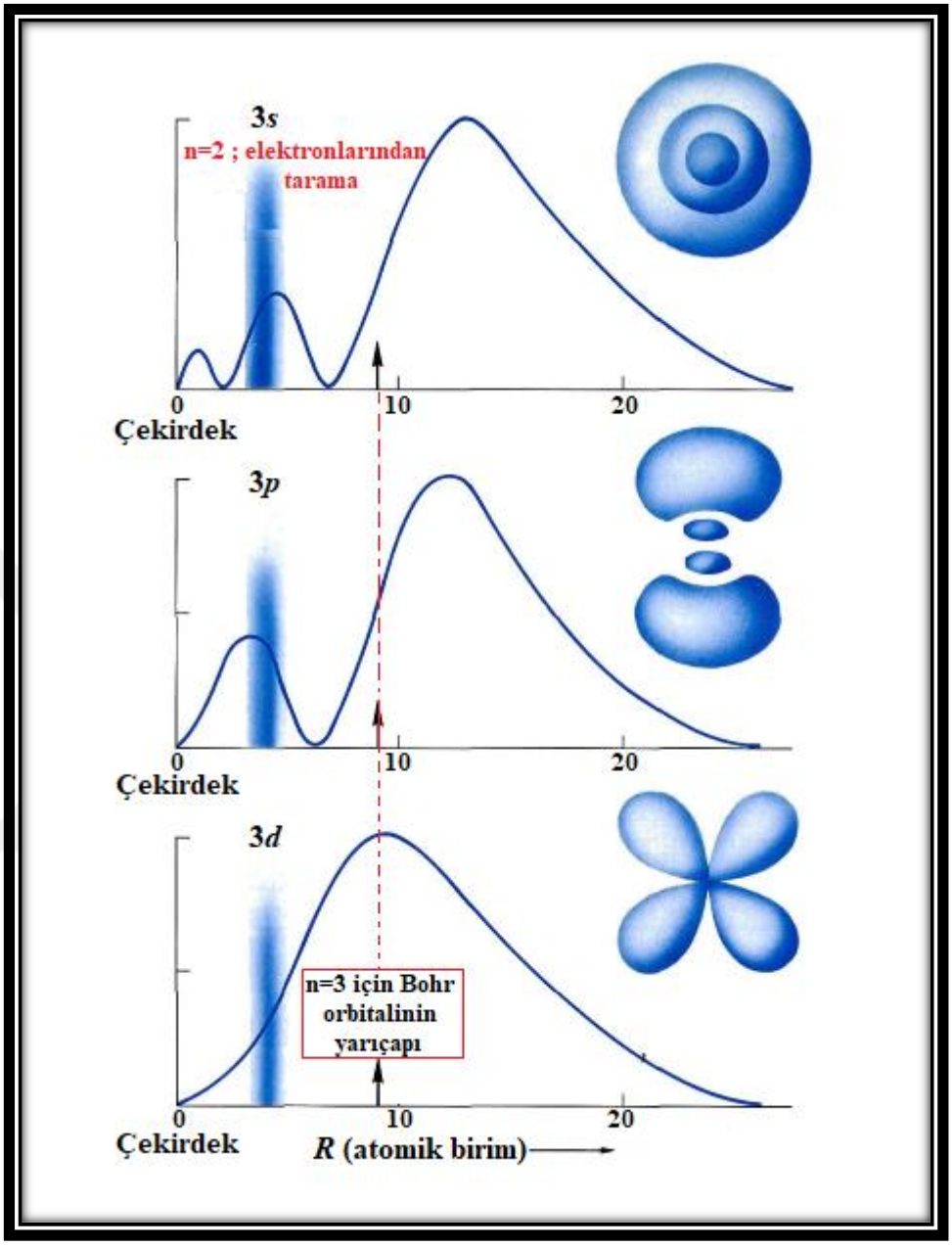
Hidrojen bağı, ikincil bağların özel bir tipi olup, bağın bileşenlerinden birisi Hidrojen molekülü ise bu tür bağ oluşur. Polar molekül bağın özel bir durumudur. Bu bağ *HF*, H_2O, NH_3 hidrojenin kovalent bağlandığı moleküller arasında olur. Her bir *H-F*, *H-O*, *H-N* bağındaki tek hidrojen elektronunu diğer atom ile paylaşır. Böylece bağın *H* ucu, proton tarafından pozitif yükün etkisi altında kalmaktadır. Pozitif yüklü bu uç, komşu molekülün negatif ucu ile kuvvetli çekim kuvveti oluşturma eğilimindedir. Bu tek proton negatif yüklü iki atom arasında bir köprü oluşturabilir. Hidrojenin bağ enerjisi büyüklüğü 0,52 eV/molekül mertebesinde olup genellikle diğer ikincil bağların enerjilerinden daha yüksektir. Ayrıca, moleküller arası bağlardan olan hidrojen bağları çok büyük makro moleküllerde molekül içi bağda yapabilir, yani kimyasal bağ gibi düşünülebilir. Fakat bağ enerjisi kimyasal bağ enerjisinden zayıftır. Az bir enerji bu bağı koparmaya yeter. Şekil 2.35'de su (H_2O) molekülünde hidrojen bağlarının şematik gösterimi verilmiştir.



Şekil 2.35. Su (H_2O) molekülünde oluşan hidrojen bağının şematik gösterimi.

2.3.3. Bağ teorileri

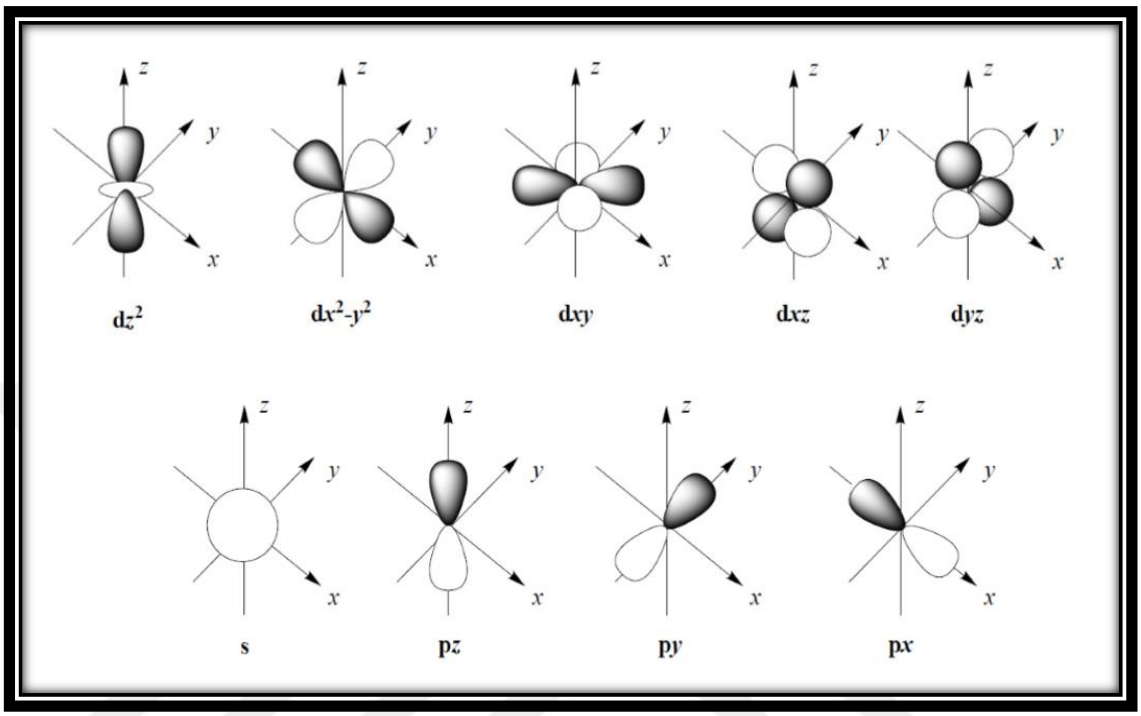
Kimyasal bağın oluşmasına katılan her bir elektron atom orbitali denilen çeşitli hallerde yer alır. Elektron bulutunun belirlediği uzay parçasına "**orbital**" denir. Her atom orbitali açısal momentum kuantum sayısının belli bir değeri ve buna karşılık gelen dalga fonksiyonu ile karakterize olunur. Hal fonksiyonunun karesi elektron bulutu dağılımının yoğunluğunu ifade ettiğinden, atom orbitali denildiğinde belli bir şekilde dağılıma sahip elektron bulutu anlaşılır. Mesela *s* orbitali denildiğinde çekirdek etrafında küresel simetrik elektron bulutu, *p* orbitali denildiğinde dönen sekiz şekline sahip elektron bulutu anlaşılmaktadır. Bulutun şekli Schrödringer denkleminin çözümünden bulunan hal fonksiyonu ile belirlenir (Şekil 2.36). Şekil 2.37'de *s*, *p* ve *d* orbitallerinin (yürüngemsilerinin) şekilleri verilmiştir.



Şekil 2.36. Schrödringer dalga fonksiyonunun çözümünden bulunan hal fonksiyonunun ve bulut şeklinin şematik gösterimi.

İki atom arasında bir kovalent bağ oluşmasına yol açan etkileşmede rol alan elektronların olasılık yoğunluğu dağılımında, uzayda tek başına olan atomlar için verilenlerden farklı olabilmektedir. İki atom bir arada iken orbitalleri üst üste gelir (üst üste gelme ne kadar fazla ise kimyasal bağ o kadar kuvvetli olur). Bunun sonucu aralarında artan bir olasılık yoğunluğu dağılımı var ise üst üste gelen yörüngeler bir

bağlayıcı molekül orbitali oluşturur.



Şekil 2.37. *s, p* ve *d* orbitallerinin (yürüngemsilerinin) şekilsel gösterimi.

Moleküllerin oluşum şeklini, bağ yapılarını ve elektron düzenlerini ifade eden valens bağ teorisi ve moleküler orbital teorisi olmak üzere iki ayrı teori mevcuttur.

2.3.3.a. Valens bağ teorisi

Bu teoriye göre moleküllerin oluşumunda çekirdek etrafında atomik orbitallerdeki elektronların ortaklaşa kullanılması ile atomik orbitallerin birbirine girişim yapması ile oluşan bağ açıklanır.

Valens bağ teorisi molekül şekillerini atomik orbitallerin çakışması ile açıklarken atomik orbitallerde bulunan elektronlar nokta ile gösterilir. Bugün kullandığımız bu teoriye göre birkaç tür kovalent bağ mevcuttur. Bunlar; σ (Sigma) ve π (pi) bağlarıdır. Buna göre;

➢ ***σ* (Sigma) bağı:** Atomik orbitallerinin başbaşa (yatay eksende) girişimi ile oluşur. Bu bağda yük yoğunluğu çekirdekler arasındaki eksene göre simetriktir. Yani orbital eksenleri çakışıktır. Bu bağlar π bağlarına göre kuvvetlidir. 3'e ayrılır. Bunlar;

❋ ***σ_s* bağı:** *s* atomik orbitallerinin girişimi (*s*-*s*) ile oluşur. Girişim olduktan sonra atomlardan birini sabit tutup diğerinin merkez ekseni etrafında çevrilmesiyle üst üste binen kısmın hacminin değişmeden kaldığı görülebilir. Üst üste binen kısımların hacimleri eşit olduğundan tüm durumlar enerji açısından eş değerdir. Bu nedenle bu bağ etrafında dönme ilave enerji gerektirmez, dolayısıyla bu tür dönme serbest olur. Bu sebeple σ_s bağı, dönme simetrisine sahip ve valensliğin yöne bağlı olmadığı bir bağdır.

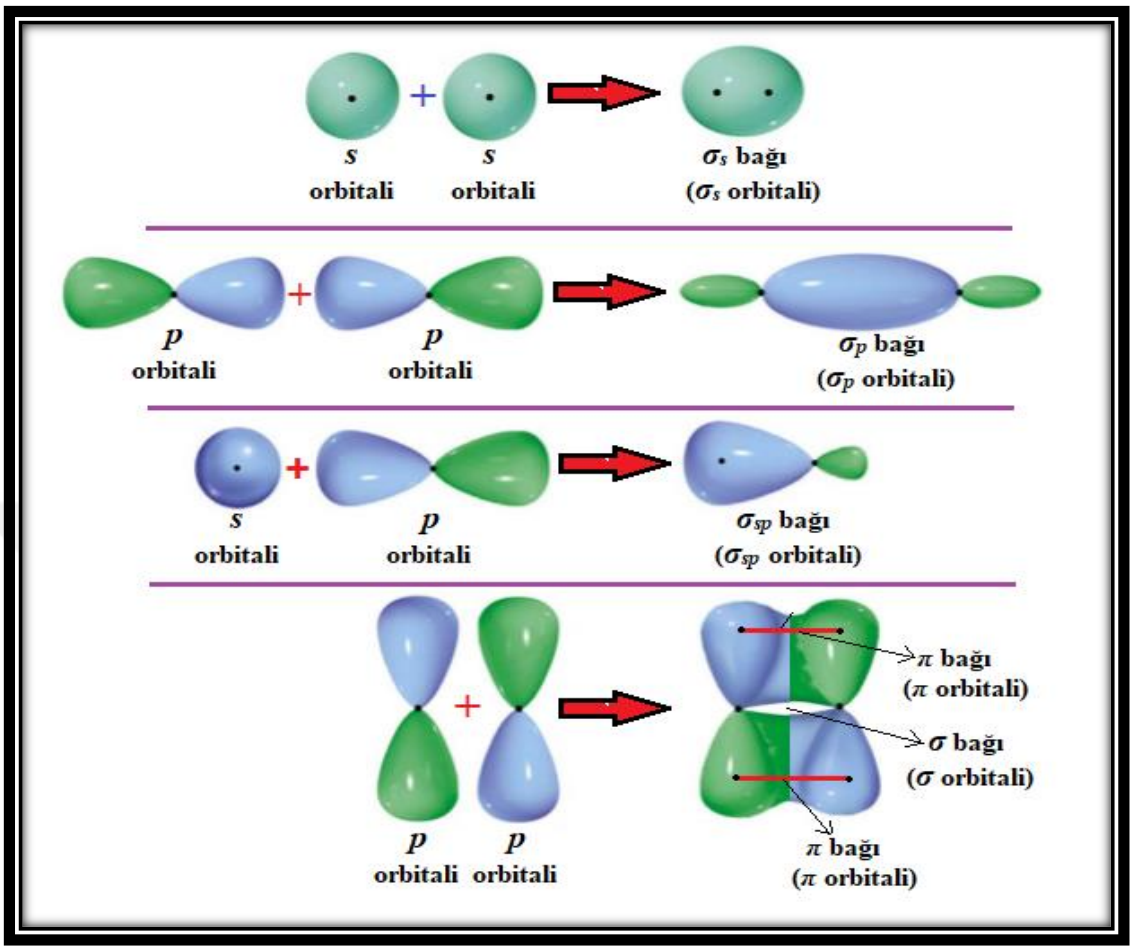
❋ ***σ_p* bağı:** İki ayrı *p* atomik orbitalin girişimi ile oluşur. *p*-*p* bağlarında (σ_p bağında**)** elektron bulutlarının girişiminde, elektron bulutlarının daha fazla üst üste geldiği, orbitallerin merkezinden geçen eksen doğrultusunda olan yaklaştırma kabul edilir. Dolayısıyla *p* orbitalindeki elektronun valensi sekizin tepe noktalarından geçen doğrultu boyunca yönelir. Orbitallerden biri sabit tutularak diğeri merkez eksen etrafında döndürülürse üst üste gelen kısımların hacmi değişmez. Bu sebeple, σ_p bağı eksensel simetriye sahiptir ve valensliği yöne bağlıdır.

❋ ***σ_{sp}* bağı:** Bir *s* ve bir *p* atomik orbitallerinin girişimi ile oluşur. Ancak bu durumda orbitallerin birbirine yaklaşma doğrultuları söz konusudur. *s* orbitalinin *p* orbitaline dikey eksende (çekirdekler arası eksen dik olacak şekilde veya çakışık olmayacak şekilde) yaklaştırılması halinde elektron bulutlarının üst üste binme durumu, *s* orbitalinin *p* orbitaline yatay eksende (çekirdekler arası eksenler çakışık olacak şekilde, yani başbaşa yaklaştırma) yaklaştırılması halinde elektron bulutlarının üst üste binme durumundan daha az olacaktır. Ancak elektron bulutları ne kadar fazla üst üste binerse oluşan bağ o kadar kararlı, açığa çıkan enerji de o denli fazla olacağından, *s*-*p* bağında (σ_{sp} bağı) *s* orbitalinin *p* orbitaline başbaşa yaklaştırıldığı bir durum tercih edilecektir. Kimyasal bağın oluşma doğrultusu atomların merkezleri arasındaki belirli uzaklıkta elektron bulutlarının daha fazla üst üste gelmesini temin eden doğrultudur. O halde valenslik yönelime sahiptir ve *p* orbitalinin tepe noktalarından geçen doğrultu valens yönüdür. Orbitallerden biri sabit tutulur ve diğeri merkez eksen çevresinde döndürülürse elektron bulutlarının örtüşen kısımlarının hacmi değişmez. Bu sebeple, σ_{sp} bağı yöne bağlıdır ve eksensel simetriye sahiptir.

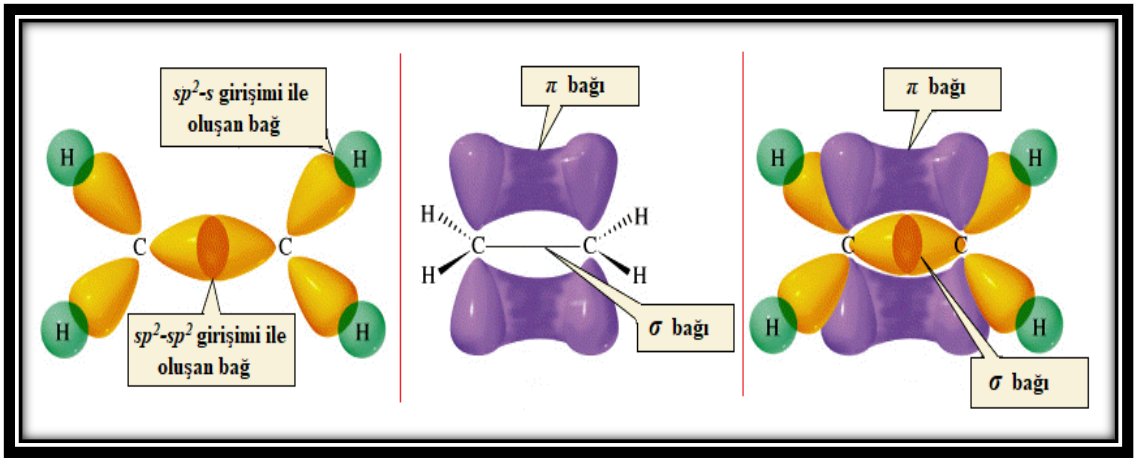
➢ ***π* (pi) bağı:** İkili ve üçlü bağ içeren moleküllerin (C_2H_4 - etilen gibi) oluşması

sırasında σ (Sigma) bağlarının kurulumu anında çiftlenmemiş p elektronları kalır. Yani bu p orbitallerinin (sekize benzer elektron bulutuna sahip) eksenleri σ bağa dik yöneldiğinden bunlara karşılık gelen sekizlerin yanları üst üste gelerek ikinci bir kimyasal bağ oluştururlar. Hibritleşmeye katılmayan ve şeklini bozmayan bu orbitallerin üst üste gelerek oluşturdukları bu bağa π bağı denir. Bu bağın kendisine has bir özelliği vardır. π bağı etrafında atomlardan biri sabit iken diğeri döndürüldüğünde p orbitallerinin üst üste binme bölgesi küçülerek sıfıra eşit olur. Demek ki, p orbitallere karşılık gelen sekizlerin yanlarının üst üste binmesi ile oluşan kimyasal bağ etrafında serbest dönme olmamaktadır. *p-p, p-d* ve *d-d* orbitalleri ile oluşan ikinci ve üçüncü kimyasal bağlar her zaman π bağlarıdır. Bu bağda yük yoğunluğu çekirdekler arasındaki eksene göre simetrik değildir. Yani orbital eksenleri paraleldir. Bu bağlar σ bağlarına göre zayıftır. Ayrıca, p_y ve p_z atomik orbitallerinin yanyana (dikey eksende) girişimi ile meydana gelen bağlara π_y (iki ayrı p_y orbitalinin yanyana girişimi ile oluşur) ve π_z (iki ayrı p_z orbitalinin yanyana girişimi ile oluşurlar) bağları denir. Ancak p_x atomik orbitalleri yanyana girişim yapmayıp, sadece başbaşa girişim yaptıkları için π_x bağı oluşmaz bunun için bu bağ bir σ bağıdır.

Bir p_y orbitali çekirdeğin altında ve üstünde iki lobut şeklinde yanyana girişim yapar. Altta ve üstte ayrı ayrı yanyana girişmesi şeklinde iki tane ayrı bağ oluşturuyormuş izlenimi veriyorsa da aslında bir tek bağ olarak gözlenir. İki atom arasında bir tek σ (Sigma) bağı olurken π (pi) bağlarının sayısı bir veya iki tane olabilir. Çift bağda bir σ (Sigma) bağı, bir π (pi) bağı, üçlü bağda ise bir σ (Sigma) bağı, iki π (pi) bağı vardır. Kısacası molekül oluşumunda ilk oluşan bağ σ (Sigma) bağı olup daha kuvvetlidir ve daha sonra zayıf olan π (pi) bağı oluşur. σ (Sigma) ve π (pi) bağlarının orbital yönelimlerine göre tek tek şematik gösterimi Şekil 2.38'de verilmiştir. Ayrıca, molekülün kovalent bağlanması sırasında oluşan hem σ (Sigma) bağı hemde π (pi) bağı içeren yapıların şematik gösterimi Şekil 2.39'da verilmiştir.



Şekil 2.38. σ (Sigma) ve π (pi) bağlarının orbital yönelimlerine göre şematik gösterimi.



Şekil 2.39. Molekülün kovalent bağlanması sırasında oluşan hem σ (Sigma) bağı hem de π (pi) bağı içeren yapıların şematik gösterimi.

2.3.3.b. Melezleşme (Hibritleşme)

Hal fonksiyonunun karesi elektron bulutunun dağılım yoğunluğunu belirtir. Dağılım yoğunluğunun en büyük değerine karşılık gelen yön valens yönüdür. Demek ki atoma noktasal ya da küresel olarak değil, karışık uzay yapılı üç boyutlu bir cisim olarak bakılmalıdır. Bu yapı komşu valens doğrultuları arasındaki açılarla (valens açıları) belirtilir. Herhangi bir atomun molekül oluşturma işlemi incelenirken, atomun valens elektronlarının hal fonksiyonları dikkate alınmalıdır.

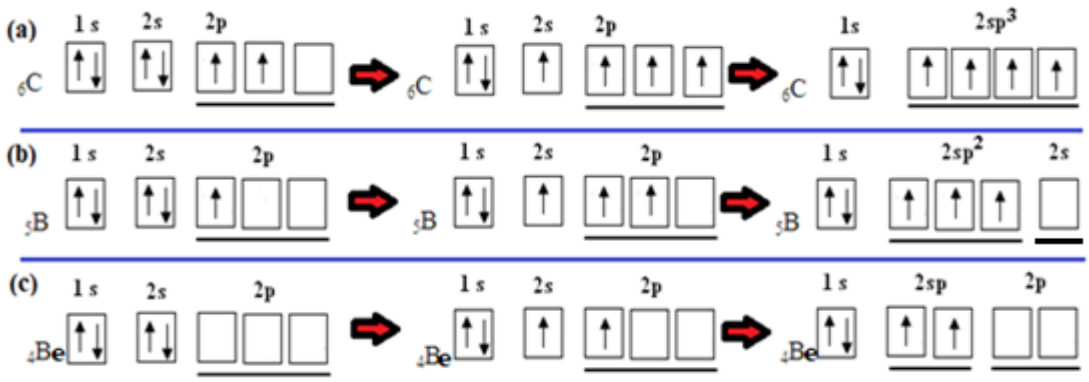
Teorik fizikte sonuç bulmada genellikle iki yol takip edilir. Sonuç doğrudan doğruya teorik olarak bulunur ya da teorik ve deneysel sonuçlar arasındaki uyumsuzluğu gidermek amacıyla bazı düzenlemeler yapılarak bulunur. Melezleşme denilen olay bu iki yolun sonucu olarak belirtilmektedir. Daha öncede belirtildiği gibi valens bağ teorisine göre kovalent bağın oluşumu atomlardaki çiftlenmemiş elektronların ortaklaşa kullanılmasıyla açıklanmaktadır. Bu teoriye göre belli bir atom tarafından oluşturulabilecek bağ sayısı atomun çiftlenmemiş değerlik elektronlarının sayısı kadar olmalıdır. Fakat bu öngörüye uymayan bazı gerçekler vardır. Örneğin karbon atomunun elektron düzenine göre karbonun bileşiklerde ancak iki tane kovalent bağ oluşturması beklenirken, gerçekte karbon atomu dört bağ oluşturmaktadır. Valens bağ teorisine uymayan durumları açıklayabilmek için atomdaki alt düzeylerin tam dolu veya yarım dolu olmasının elektron düzenine özel bir kararlılık kazandırdığı hipotezi (küresel simetri) ileri sürülmüştür. Karbon atomunda bu özel kararlılığa erişebilmek için 2*s* alt düzeyindeki elektronlardan birisi 2*p* alt düzeyine geçer (elektron ilerlemesi yapar). Böylece karbon atomunun çiftlenmemiş elektron sayısı dörde çıkar (Şekil 2.40(a)). Metan molekülü böylece oluşur. Karbonun neden dört bağ oluşturduğu böylece açıklanmış oluyor. Fakat, bu varsayıma göre oluşacak *C-H* bağlarının iki çeşit olacağı açıkça görülüyor. Dört bağdan birisi C atomunun *s* elektronuyla, diğer üçü ise *p* elektronlarıyla oluşmuştur. Bu elektronların arasında az da olsa bir enerji farkı vardır. Dolayısıyla *s* bağının *p* bağlarından biraz daha kuvvetli olması beklenir. Oysa deneyler metandaki dört bağın birbirinden farklı olmadıklarını, her bakımdan özdeş olduklarını gösteriyor. Bu durum ancak sp^3 melez yörüngemsileri ile açıklanabilir.

***sp*^{3} melez yörüngemsileri** oluşumunda, atomdaki üç tane *p* yörüngemsisi bir tane *s* yörüngemsisinin birbiriyle iyice kaynaştıktan sonra, hepsi özdeş olan dört tane melez yörüngemsiye bölünür (Şekil 2.40(a)). Bu melez yörüngemsileri, üç tane *p* ile bir tane *s*'nin karışımı olduklarını belirtebilmek için, sp^3, melezleri olarak adlandırılır. Bu sp^3 yörüngemsilerin enerji düzeyi 2*s*'den biraz yüksek fakar 2*p*'den biraz düşüktür. Ama tam ikisi arasında değildir; *p*'ye daha yakındır (çünkü melezleşmeye katılan *p* yörüngemsileri üç tanedir). Melez yörüngemsiler kendilerini oluşturan arı yörüngemsilerden bütünüyle farklı özelliklere sahiptirler. Melez yörüngemsilere yerleşen elektron çiftleri de birbirinden olabildiğince uzakta olmayı tercih ederler.

***sp*^{2} ve *sp* melez yörüngemsileri**, BF_3 ve BeF_2 gibi moleküllerin bağ özelliklerini açıklayabilmek için varsayılan yörüngemsilerdir. Bunların bazılarında (koordinasyon bileşiklerinde) *d* yörüngemsileri de işe karışır. Burada yalnızca sp^2 ve *sp* melezlerinden söz edeceğiz.

Bor atomunun sahip olduğu elektron düzenine göre tek bir bağ yapabilmesi beklenir, oysa üç özdeş bağ yapmaktadır. Bunu açıklamak için, 2*s*'den bir elektronun 3*p*'ye ilerlediğini ve sonra iki tane 2*p* yörüngemsisi ile 2*s* yörüngemsisinin melezleşerek üç tane sp^2 melezi oluşturduğu varsayılır (Şekil 2.40(b)). Bu yörüngemsiler bir eşkenar üçgenin köşelerine doğru yönelirler. BF_3 molekülünde gözlenen bağ açılarının 120° olması varsayımın doğruluğunu ispatlar.

BeF_2 molekülünde de melezleşme vardır. Eğer elektron ilerlemesi olmasaydı, çiftleşmemiş elektronu bulunmayan Be atomunun bağ yapmaması gerekirdi. Önce, 2*s* yörüngemsisindeki elektronlardan biri 2*p*'ye ilerler, (Bunun için gereken enerji oluşan bağlardan açığa çıkan enerjiyle fazlasıyla karşılanır.) sonra 2*s* yörüngemsisi ile bir 2*p* yörüngemsisi melezleşir ve iki tane 2*sp* melezi meydana gelir (Şekil 2.40(c)). Bu iki melez yörüngemsi 180°'lik bir açı yaparak yönelirler. Dolayısıyla BeF_2 ve benzeri moleküller doğrusal yapıdadır.



Şekil 2.40. Hibritleşme (melezleşme) durumları sebebiyle elektronların orbitallere yerleşimi.

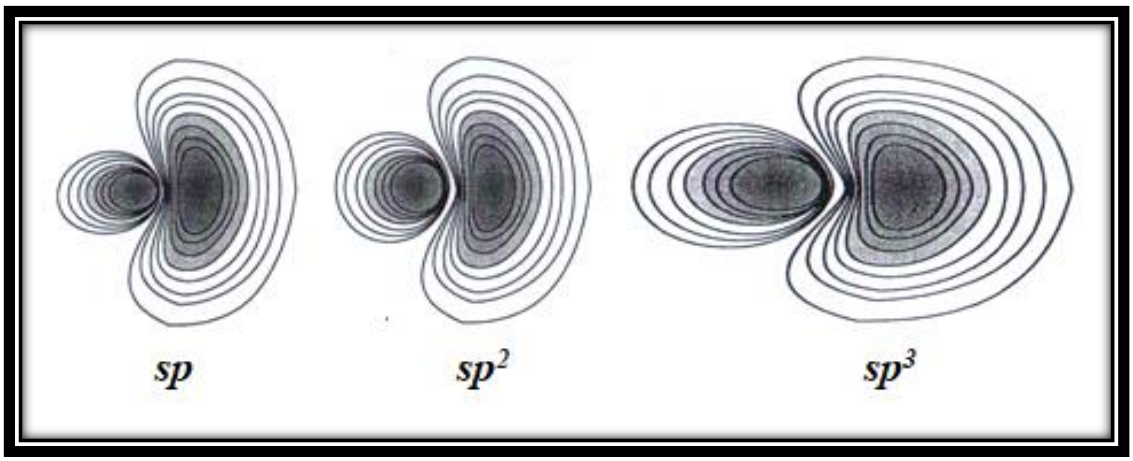
sp^3, sp^2, sp hibrid orbitallerinin tümü bağ yaptıkları zaman hepsi de tek cins bir σ_{sp} bağı yaparlar. Bu orbitallerin özellikleri Çizelge 2.5'de ve karakter yüzdeleri Çizelge 2.6'da verilmiştir. Ayrıca, hibrit orbitallerin elektron dağılım haritaları Şekil 2.41'de verilmiştir.

Çizelge 2.5. Hibrit orbitallerin özellikleri.

Hibrit orbitalleri	Orbital sayısı	Yönelme
sp	2	Çizgi
***sp*^{2}**	3	Üçgen düzlemi
***sp*^{3}**	4	Düzgün dört yüzlü
sp*^{2}*d	4	Kare düzlem
sp*^{3}*d	5	Üçgen piramit
***sp*^{3}*d*^{2}**	6	Düzgün sekiz yüzlü

Çizelge 2.6. Hibrit orbitallerin karakter yüzdeleri.

Hibrit orbitalleri	*s* orbital karakteri (%)	*p* orbital karakteri (%)	*d* orbital karakteri (%)
sp	50	50	-----
***sp*^{2}**	~33	~66	-----
***sp*^{3}**	25	75	-----
sp*^{2}*d	25	50	25
sp*^{3}*d	20	60	20
***sp*^{3}*d*^{2}**	17	51	~32



Şekil 2.41. Hibrit orbitallerin elektron dağılım haritaları.

2.3.3.c. Moleküler orbital teorisi

Valens bağ teorisi ile moleküllerin ve çok atomlu iyonların yapısal özellikleri oldukça başarılı bir şekilde açıklanmıştır. Ayrıca valens bağ teorisi melezleşme varsayımını kullanarak moleküllerin geometrik yapısını da çok iyi açıklamaktadır. Valens bağ teorisi bundan başka rezonans varsayımıyla da (tek bir Lewis yapısıyla açıklanamayan bazı maddelerin özelliklerini açıklamak için kullanılan ve yapıların iki uçlu halini gösteren varsayımdır) Lewis yapısıyla açıklanamayan molekül özellikleri (örneğin SO_2 molekülünün yapısı) mantıklı bir şekilde açıklanabilmektedir.

Valens bağ teorisinin en zayıf yanı, birçok basit molekülün manyetik özelliklerini doğru olarak kestirememesidir. Örneğin O_2 molekülü valens bağ teorisine göre paramanyetik olmamalıdır; oysa paramanyetik özellik gösterir. Valens bağ teorisindeki bu eksiklikler daha başlangıçta yapılan aşırı basitleştirmelerden kaynaklanmaktadır. Örneğin tek başına duran atomlardaki elektronlar hangi orbitallerde bulunuyorlarsa, oluşan molekül içindeki elektronların da o orbitallerde bulunduğu varsayılmaktadır. Metandaki *C-H* bağını oluşturan elektronlardan birisinin hidrojen atomunun 1*s* orbitalinde, öbürünün ise karbon atomunun dört melez sp^3 orbitalinden birinde olduğu varsayılmaktadır.

Yukarıdaki paragrafta belirtilen eksikliklerden dolayı moleküler orbital teorisi

geliştirilmiştir. Moleküler orbital teorisi molekül içindeki elektron düzenini atom orbitallerine dayandırarak değil, molekül orbitallerine dayandırarak açıklar. Molekül elektronik bir birim olarak kabul edilir. Çünkü, molekül içindeki her elektron artık molekülün elektronik yapısının bir elemanıdır ve bu molekülün bütünlüğü içinde düşünülmelidir.

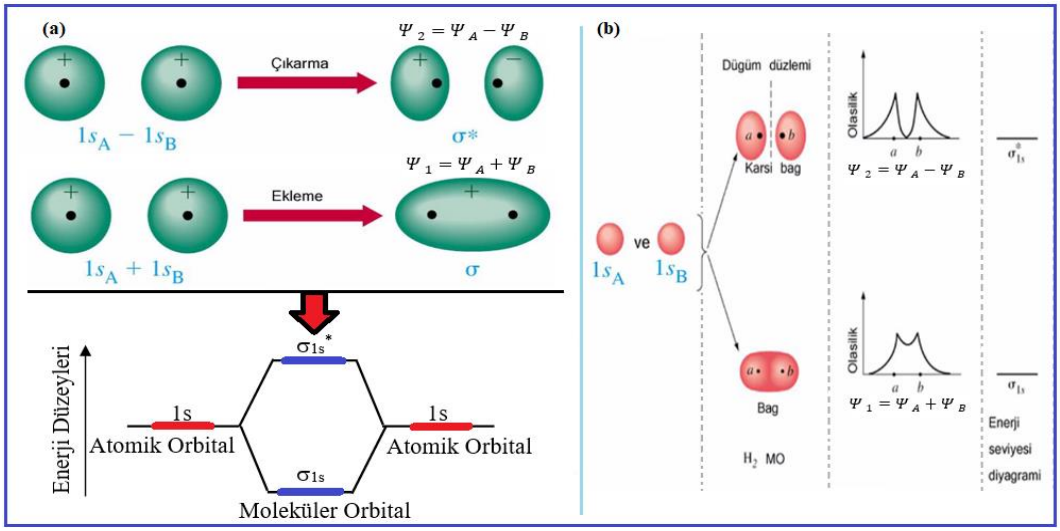
Moleküler orbital teorisi aşağıda verilen ilkelere dayanır;

- Birleşen atomlardaki atom yörümgesileri, molekülün bütünlüğü içinde, yeni bir sıra molekül yörüngemsisi oluşturmak üzere kaynaşırlar. Oluşan molekül yörüngemsilerinin sayısı daima kaynaşan atom yörümgesilerinin sayısına eşittir. Yani atom orbitallerinin lineer kombinasyonları-moleküler orbitali (*AOLK – MO* veya *AYDB – MY*) oluşturur (Şekil 2.42(a)). Örneğin, iki atomlu bir molekül oluşurken, kaynaşan iki tane *s* yörüngemsisinden iki tane molekül yörüngemsisi oluşur. Bunun gibi kaynaşan *p* yörüngemsilerinden (üçerden altı tane) altı tane molekül yörüngemsisi oluşur.
- Ortaya çıkan molekül yörüngemsileri, tıpkı atom yörüngemsileri gibi artan enerji düzeyine göre sıralanır. Bu sıralamayı yapabilmek için gereken enerji değerleri, ilke olarak Schrödringer'in dalga denklemi çözümünden türetilebilir. Ancak uygulamada en basit moleküllerin hesapları yapılabilmektedir. Dolayısıyla, molekül yörüngemsilerinin bağıl enerjileri hakkındaki bilgiler, genellikle o yörüngemsileri içeren moleküllerin veya iyonların yapılan spektroskopik veya manyetik gözlemlerinden elde edilmiştir. Saptanan yörüngemsi sırasıyla açıklanamayan yeni bir gözlem yapılırsa, sırada gereken değişiklik yapılır ve böylece adım adım daha iyi bir sıralamaya gidilir.
- Atomlardaki elektronlar enerji sırasına göre atom yörüngemsilerine nasıl yerleşmişlerse, moleküllerdeki değerlik elektronları da molekül yörüngemsilerine enerji sırasına göre yerleşirler.
- Elektronlar boş molekül yörüngemsilerine girerken önce en düşük enerjili olanına yerleşirler. Bu yerleşme esnasında her molekül yörüngemsisine ancak iki elektron girebilir. Daha yüksek enerjili yörüngemsiler, ancak alttaki yörüngemsi iki elektron aldıktan sonra dolmaya başlayabilir.
- Hund kuralı molekül yörüngemsileri için de geçerlidir. Eşit enerjili iki tane boş

molekül yörüngemsisi varsa, herbirine bir elektron yerleşir. Böylece iki tane yarı dolmuş yörüngemsi ortaya çıkar (Zeren 2008).

Molekül orbital metodu, atom orbitallerinin lineer birleşiminden oluştuğu için Lineer birleşim çizgisel metodu ile oluşacak iki moleküler orbitale karşılık gelen dalga fonksiyonu eşitlik (2.50)'de ki gibi yazılır. Bu eşitlik iki atomik orbitallerin girişimi ile enerjileri birbirlerinden farklı iki moleküler orbitalin ortaya çıkacağını ifade eder. Bunlardan birinin enerjisi atomik orbital enerjilerinden daha düşük, diğerinin ki ise daha yüksektir. Enerjisi düşük olan moleküler orbitale bağ orbitali (σ ve/veya π bağı) ve enerjisi yüksek olan moleküler orbitale antibağ (karşıt bağ) orbitali (σ^* ve/veya π^* bağı) denir. Bu durum 1. periyot elementleri için (1*s* için) şekilsel olarak Şekil 2.42(a)'da verilmiştir. Ayrıca, Hidrojenin molekül orbitalleri ve dalga fonsiyon olasılıkları Şekil 2.42(b) de gösterilmiştir.

$$\Psi_1 = \Psi_A + \Psi_B \qquad \text{ve} \qquad \Psi_2 = \Psi_A - \Psi_B \tag{2.50}$$

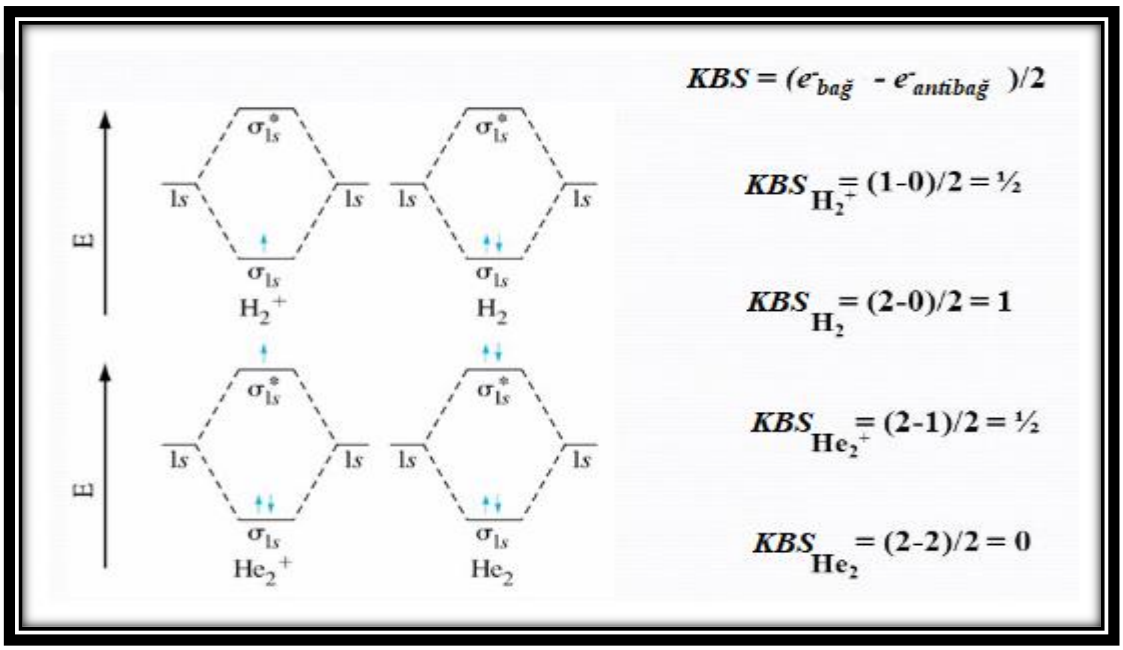


Şekil 2.42. (a) 1. periyot elementleri için (1*s* için) bağ ve antibağ moleküler orbitallerinin oluşumunun ve **(b)** Hidrojenin moleküler orbitallerini ve dalga fonksiyonu olasılıklarının şematik gösterimi.

Bir moleküldeki kovalent bağ sayısı eşitlik (2.51)'de ki gibi verilir.

$$KBS = \frac{BOES - ABOES}{2} \tag{2.51}$$

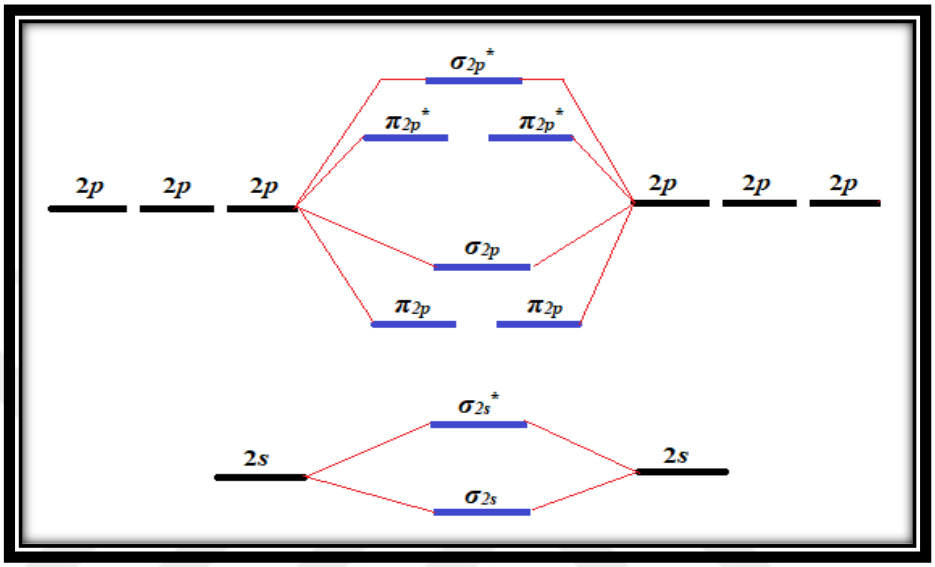
Bu denklemde verilen *KBS*; kovalent bağ sayısını, *BOES*; bağ orbitalindeki elektron sayısını ve *ABOES*; antibağ orbitalindeki elektron sayısını ifade eder. 1. periyot iki atomlu moleküllerde moleküler orbitallerin oluşumu, elektron yerleşimi ve kovalent bağ sayısı Şekil 2.43'de verilmiştir.



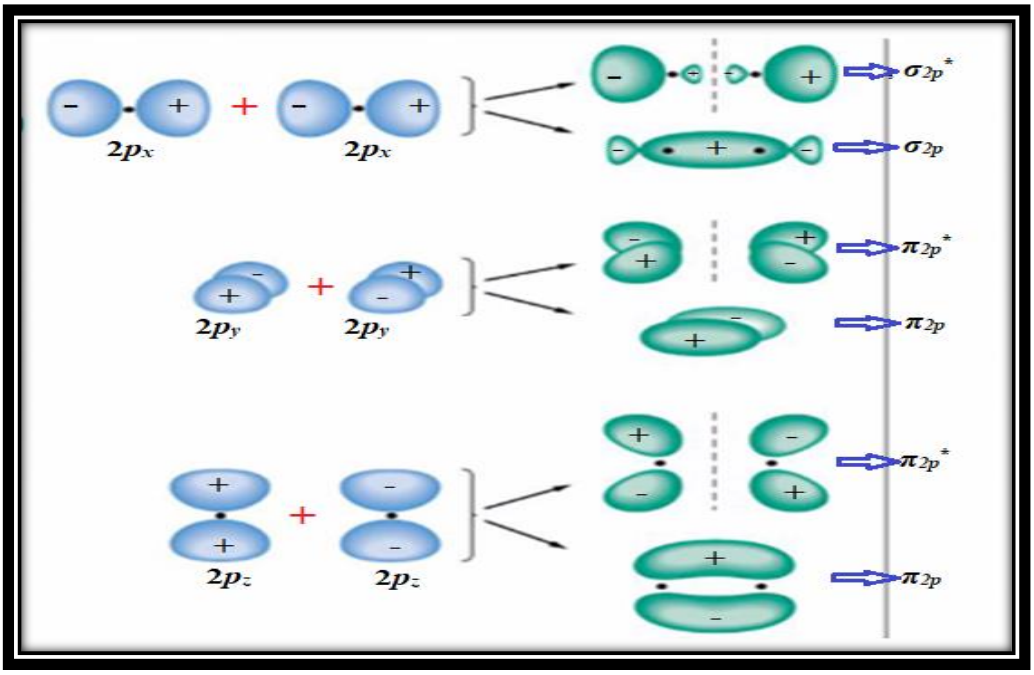
Şekil 2.43. 1. periyot iki atomlu moleküllerde moleküler orbitallerin oluşumu, elektron yerleşimi ve kovalent bağ sayısının şematik gösterimi.

İkinci periyot elementlerinde, 1. enerji düzeyindeki (n=1) *s* atomik orbitallerinin girişimi ile oluşacak moleküler orbitaller yukarıda anlatıldığı gibidir. 2. enerji düzeyindeki (n=2) *s* atomik orbitallerinin girişimi de yukarıda anlatıldığı gibi olup bunun yanısıra her atomda 3'er tane olmak üzere 6 tane de *p* orbitali vardır. Bu *p* orbitallerinin girişimi ile de 6 tane moleküler orbital (*MO*) oluşur. Bu *MO*'den üçünün enerjisi atomik *p* orbitallerinin enerjilerinden düşük (bağ orbitalleri; σ_{2p}, π_{2p}) ve diğer üçünün ise yüksektir (antibağ orbitalleri; σ_{2p}^{*}, π_{2p}^{*}). Bu durum şematik olarak Şekil 2.44'de gösterilmiştir. Ayrıca, *p* orbitallerinin girişimi ile oluşan moleküler orbitallerin

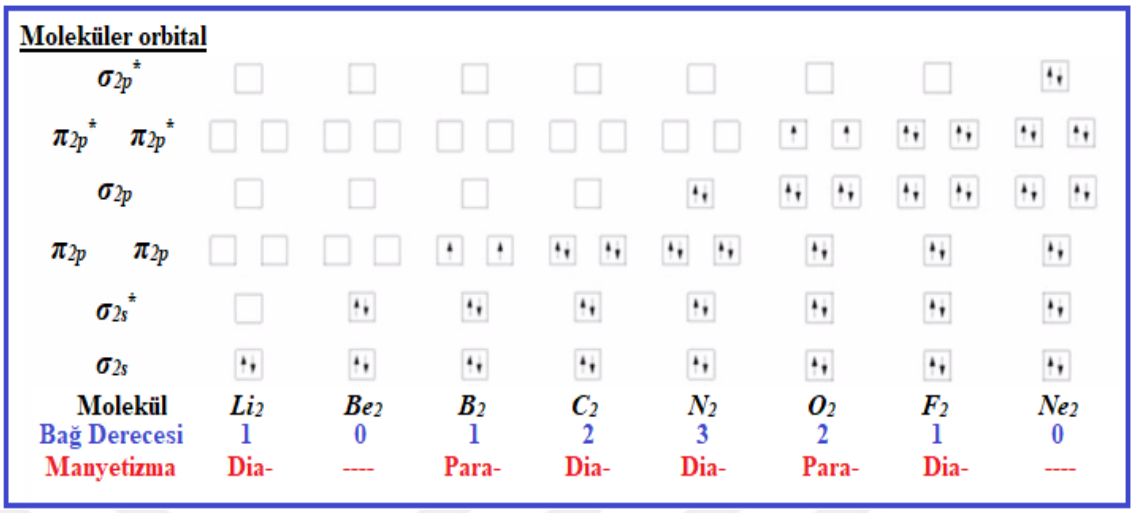
şekli şematik olarak Şekil 2.45'de ve ikinci periyot elementlerinin moleküler orbitalleri, bağ dereceleri, manyetik durumları ve elektronların moleküler orbitallere yerleşimini gösteren şema Şekil 2.46'da verilmiştir.



Şekil 2.44. 2. periyot elementlerinin ikinci enerji düzeyi atomik orbitallerin girişimi ile oluşan moleküler orbitallerin şematik gösterimi.



Şekil 2.45. *p* orbitallerinin girişimi ile oluşan moleküler orbital şekillerinin şematik olarak gösterimi.



Şekil 2.46. 2. periyot elementlerinin moleküler orbitalleri, bağ dereceleri, manyetik durumları ve elektronların moleküler orbitallere yerleşiminin şematik gösterimi.

Sonuç olarak, valens bağ teorisi ile moleküler orbital teorisi arasındaki benzerlik ve farkları sıralayacak olursak;

- Her iki teoride yükün çekirdekler arasına kaymasının önemini vurgular. Her iki durumda da en düşük enerjiye karşılık gelen dalga fonksiyonu bağ bölgesinde yapıcı girişim veren fonksiyonlardır.
- Her iki teoride de en düşük enerji her iki elektronun uzaysal simetrik fonksiyon üzerinde bulunmasına karşılık gelir. Buna göre spin fonksiyonları her iki durumda da anti simetriktir, yani bağ yapıcı elektronların spini zıt yönlüdür.
- Valens bağ teorisinde elektronları ortaklaşa kullanma yani kovalentlik fazla hesaba katılır. Şöyle ki, bu teoride H_2 molekülü ayrıştığı zaman iki nötr Hidrojen atomu oluşur. Nötr bir atomun yük kazanmasına "yük ilgisi" veya "elektron ilgisi" denir. Bu nedenle Valens bağ teorisinin yük ilgisini fazla hesaba kattığı ifade edilir. Moleküler orbital teorisinde ise H_2 molekülü ayrıştığı zaman H^-H^+ veya H^+H^- yapılarını eşit aralıkta içerir. Buna göre moleküler orbital teorisi yük ilgisini hesaba katmaz. Valens bağ teorisi iyonik terimlerin eklenmesiyle, moleküler orbital teorisi ise yerleşim etkileşmesi terimlerinin eklenmesiyle geliştirilir ve deneysel sonuçları daha iyi açıklayacak hale getirilir.
- Valens bağ teorisi, molekülde bağı atom–atom arasında farklı bir nicelik olarak ele

alır ve başlangıçtan itibaren elektron çiftleriyle ilgilenir. Moleküler orbital teorisi ise molekülü sürekli bir elektron dağılımı olarak görür ve belirli bağlar topluluğuna daha az değer verir.

- Moleküler orbital teorisi karmaşık moleküllere daha kolay uygulandığından daha çok dikkat çekmekte ve kullanılmaktadır.

2.3.3.d. Bant kuramı

Çok hareketli elektronlara dayanan elektron denizi modeli metal özelliklerinin birçoğunu nitel olarak açıklamaya çok uygun basit bir modeldir. Ama bazı durumlarda yetersiz kaldığı da açıktır (örneğin, metallerin ısı sığalarının ametallerinkinden niçin çok fazla büyük olduğu durumunu bu modelle açıklamak zordur). Bu yetersizlikleri ortadan kaldırmak için bant kuramı denilen daha karmaşık bir metalik bağ modeli geliştirilmiştir. Moleküler orbital kuramına dayanan bu yaklaşımda, değerlik (valens) elektronlarının atom veya atom grupları arasında değilde metalin tümüne ait olan birbirine çok yakın enerjili pek çok sayıda (10^{23} kadar) enerji düzeyi (molekül orbitalleri) arasında dağıldığı düşünülür. Bu kadar çok enerji düzeyi belli bir enerji bölgesi (420 kJ/mol kadar) içine sıkışınca adeta kesiksiz bir enerji bandı meydana gelir. Değerlik (valens) elektronları bu bant içerisinde bir düzeyden öbürüne çok kolay geçebilir ve serbestçe dolaşabilir (delokalizasyon ve/veya yük transfer olayı).

Her bir atom için, elektronların yer aldığı belirli enerji seviyeleri bulunur ve bunlar yörünge ve alt yörüngeler şeklinde düzenlenmiştir. Yörüngeler tam sayılarla (1, 2, 3,., *n*), alt yörüngeler (atomik orbitaller) ise harfler ile (*s, p, d, f, g*) gösterilir. Her bir *s, p, d* ve *f* alt yörüngeleri için sırasıyla 1, 3, 5 ve 7 enerji seviyesi bulunur. Çoğu atomda, elektronlar en düşük enerji seviyesine sahip konumlarda yer alır. Pauli dışarlama prensibine göre, aynı enerji seviyesinde bulunan iki elektron zıt yönde döner. İzole bir atomdaki elektronların düzeni, enerji seviyelerine göre elektronların dizilişini gösterir.

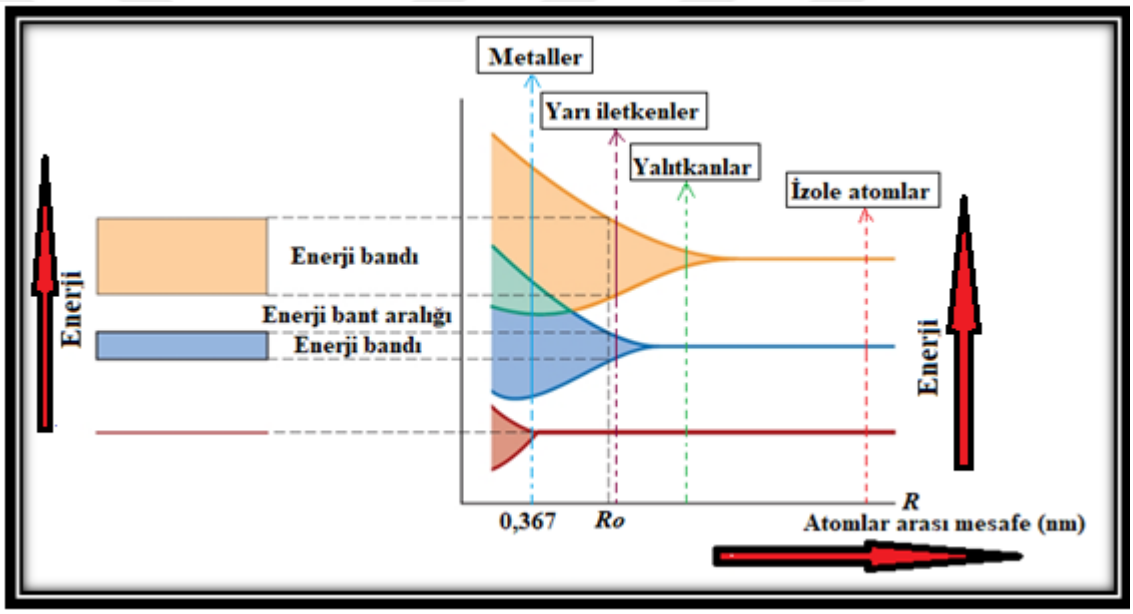
Bir katının *N* sayıda atomdan meydana geldiği düşünülebilir ve başlangıçta birbirinden ayrı olan bu atomlar kristal malzemedeki düzenli atomsal yapıyı oluşturmak için bir

araya gelerek birbirlerine bağlanır. Atomlararası mesafenin nispeten büyük olduğu durumlarda, her bir atom diğerlerinden bağımsızdır ve izole bir atomda olduğu gibi, atomik enerji seviyeleri ve dizilişine sahiptir. Ancak atomların bir başka atoma çok yaklaşması durumunda, komşu atomun elektronları ve çekirdeği tarafından etkilenir. Bu etki sonucunda atomlar arasında moleküller içi bağlar veya moleküller arası bağların oluşacağını, bu bağlar oluşurken atomik orbitallerin girişmesiyle moleküler orbitallerin yani bağ ve anti bağ orbitallerinin oluşacağını bir önceki bölümde belirtmiştik. Bunun yanısıra, eğer katı iki ya da daha fazla atom çeşidinden oluşan bir bileşik, alaşım veya daha kompleks bir malzeme ise bu katı içerisindeki bir atom çevresindeki diğer farklı atomlarla da etkileşerek onlarla da moleküler orbitaller oluşturabilir. Bu oluşan moleküler orbitallerin sayısı birleşen atomların uzaklığına bağlıdır. Uzaklıklar çok veya az farklı olduğu için, enerjileri birbirlerinden çok az farklı birçok moleküler orbital meydana gelir. Katı içerisindeki atom sayısı arttıkça daha fazla moleküler orbital oluşacak ve bu durum moleküler orbital enerji seviyelerinin arasındaki farkın gittikçe küçülerek birbirlerine yaklaşmasına sebep olacaktır. Bu durum devam ettikçe, sonunda moleküler orbital enerji seviyeleri birbirine girer ve kesiksiz (sürekli) bir bant ortaya çıkar. Bu banda **elektron enerji bandı** denir (Şekil 2.47). Burada ayrılan enerji seviyelerinin genişliği, atomlararası mesafeye bağlıdır ve böyle bir bant enerji bakımından süreklilik göstereceği için, herhangi bir atomdaki herhangi bir valens (değerlik) elektronunun, çok düşük sıcaklıklarda bile, bir enerji seviyesinden diğerine kolayca geçebileceğini ve bandın içinde her yerde rahatça dolaşabileceğini söyleyebiliriz.

Metallerdeki valens (değerlik) elektronları, iletkenlik bandının (yani elektronların serbestçe dolaşabileceği boş moleküler orbital bandının) boş bölgelerinde rahatça dolaşabildikleri için elektrik iletkenliğini sağlayabilmektedirler. Eğer $2s$ ve $2p$ bandı çakışmasaydı bazı metallerin elektriği iletmesi mümkün olmazdı. Örneğin, Be atomunun $2s$ orbitalini tamamen doldurmuş olan valens elektronları burada serbestçe hareket edemeyecekleri gibi, aradaki enerji uçurumu nedeniyle $2p$ bandına da geçemeyecekler ve dolayısıyla Be elektriği iletemeyecekti. Oysa iki bant birleştiği ve $8N$ tane elektron alabilen birleşik bantta sadece $2N$ tane elektron bulunduğu için Be da

elektriği iletebilmektedir.

Bant kuramıyla, metallerin elektron denizi modeli ile açıklanabilen karakteristik özellikler açıklanabildiği gibi, elektron denizi modeliyle açıklanamayan özellikleri (örneğin ısı sığalarının yüksekliği) de açıklanabilmektedir. Bant kuramında, iletkenlik ve ısı sığası gibi fiziksel özellikleri elektron denizindeki bütün elektronlar değil, yalnızca bandın üst sınırına yakın elektronların etkilediği varsayılır. Isı sığalarının niçin değerlik elektronlarının toplam sayısından beklendiği kadar artmadığı böylece açıklanır.



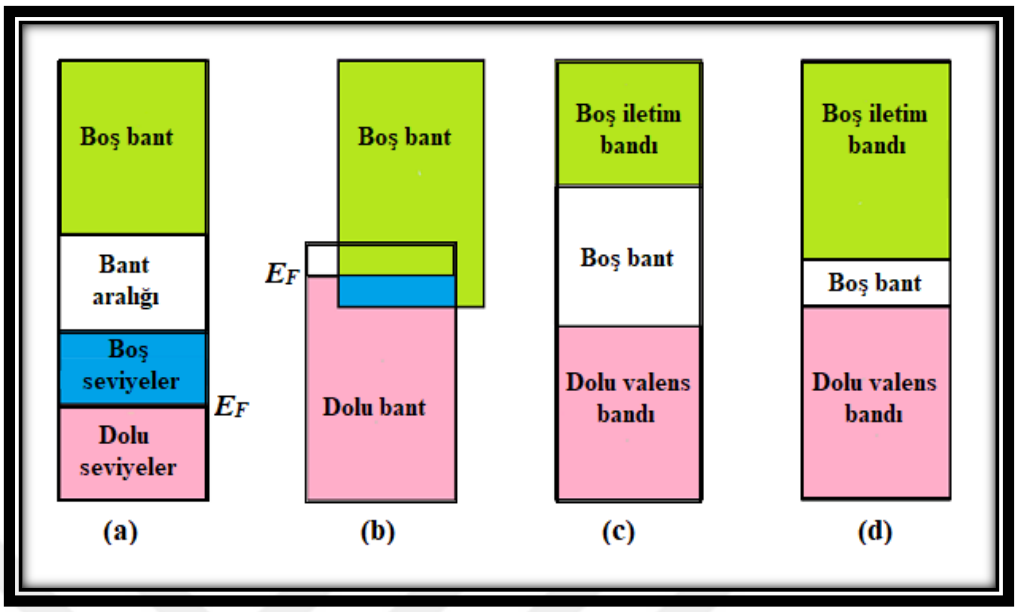
Şekil 2.47. Katı malzemeler için atomlar arası mesafeye göre oluşan enerji bant yapısının şematik gösterimi.

Her bir banttaki enerji seviyeleri, N sayıdaki atomlar tarafından katkıda bulunan tüm enerji seviyelerinin toplamına eşittir. Örneğin, bir s bandı N enerji seviyesinden oluşurken, p bandı $3N$ enerji seviyesinden oluşur. Enerji seviyelerinde elektronların bulunmasına göre, her bir enerji seviyesinde zıt dönme hareketine sahip iki elektron bulunur. Ayrıca bantlar izole atomlardaki enerji seviyelerine karşılık gelen elektronlar içerir, örneğin katıdaki bir 4s enerji bandı, bu izole atomun 4s elektronlarını bulundurur. Doğal olarak, boş bantlar söz konusu olabilir ve muhtemelen bu bantlar sonra kısmen doldurulacaktır.

Bir katı malzemenin elektriksel özellikleri elektron bant yapısının, yani en dış elektron bant düzeni (valens elektron yapısı) ve buradaki elektronların bulunma şekline bağlıdır.

Sıcaklığın 0 K olduğu durumda, dört farklı bant yapısının oluşması mümkündür. İlk olarak, elektronlar en dıştaki bantta kısmen yer alır. Şekil 2.48(a)'da Fermi enerjisi 0 K'de dolu olan mevcut elektron enerji seviyelerinin en yüksek konumuna karşılık gelir ve E_F ile gösterilir. Bu enerji bant yapısı, özellikle bir tek s valens elektronun sahip olan bazı metallerde belirgindir (Cu gibi). Her bir bakır atomu bir 4s elektronuna sahiptir, ancak N atomdan oluşan bir katı için, bu 4s bandı 2N elektronu bulundurabilir. Böylece 4s valens bandında mevcut elektron konumlarının sadece yarısında elektronlar bulunur. Ayrıca, metallerde bulunan ikinci bant yapısı için (Şekil 2.48(b)), dolu bant ile boş bant üst üste çakışmıştır. Mg bu bant yapısına sahiptir. Her bir izole Mg atomunun 3s enerji seviyesinde, iki 3s valens elektronu mevcuttur. Ancak bir katı oluştuğunda, 3s ve 3p bantları üst üste gelir. Bu örnekte, 0 K sıcaklık için N sayıdaki atomun her bir enerji seviyesinde iki elektron olmak üzere N enerji seviyesi dolmuştur. Fermi enerjisi, bu enerji seviyesinin altındaki enerji olarak alınır.

Son iki bant yapısı birbirine benzerdir (Şekil 2.48(c) ve (Şekil 2.48(d)). Burada boş bir iletim bandı ile elektronlar tarafından tamamen dolu olan bir valens bandı, enerji bant aralığı ile ayrılmıştır. Çok saf malzemelerde, bu enerji aralığında elektronlar bulunmaz. İki bant yapısı arasında bu fark enerji bant aralığının büyüklüğünden kaynaklanır ve yalıtkan olan çoğu malzemeler için bu enerji aralığı nispeten daha geniştir ve yarı iletkenlerde ise daha dardır. Bu iki bant yapıları için Fermi enerjisi (E_F) bu bandın merkezine yakın düşmektedir.



Şekil 2.48. Katılarda 0 *K*'de olası çeşitli elektron bant yapıları **(a)** Metallerde elektron bant yapıları, **(b)** Mg gibi elementlerin elektron bant yapıları, **(c)** Yalıtkanların elektron bant yapıları, **(d)** Yarı iletkenlerde bulunan elektron bant yapıları.

2.3.3.e. Kristal alanı kuramı

Valens bağ kuramı ile kompleklerin geometrileri, elektronik yapıları ve birçok özellikleri başarıyla açıklanabilmektedir. Ama bu kuramın yetersiz kaldığı noktaların olduğunu söylemiştik ve bunlardan bazılarının moleküler orbital kuramı ile açıklandığını önceki bölümlerde anlatmıştık. Bu yetersizliklerden bazıları da birçok koordinasyon bileşiğinde görülen parlak renklerin nedeni ve aynı bir merkez iyonuyla kompleks oluşturan farklı ligandların meydana getirdiği kompleklerin niçin birbirlerinden farklı manyetik özelliklere sahip olması durumudur. Bu durumlar valens bağ kuramı ile açıklanamamaktadır.

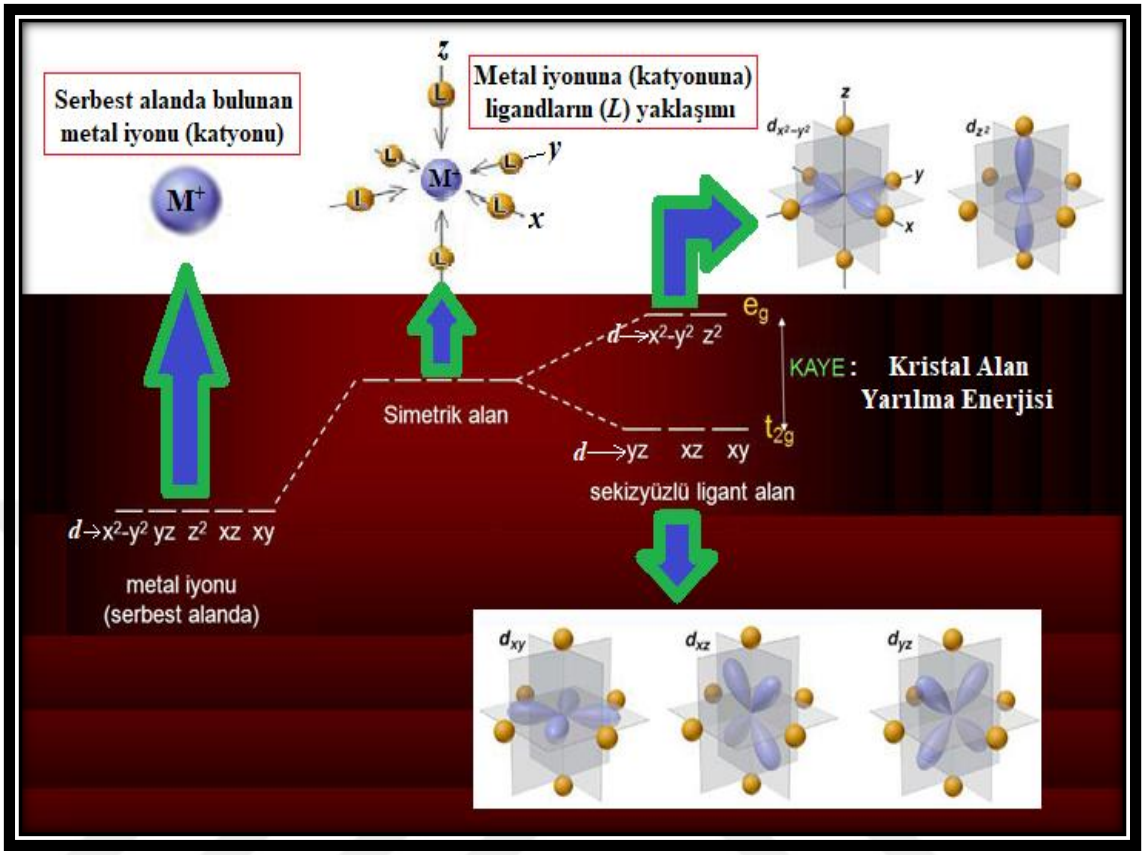
Valens bağ kuramında yapıldığı gibi merkez iyonuyla ligandlar arasında kovalent bağlar oluştuğunu düşünmek yerine, merkez iyonuyla ligandlar arasındaki elektrostatik etkileşmeleri göz önüne almanın kompleklerin özelliklerini açıklamakta daha verimli olduğu düşüncesi bu kuramda savunulmaktadır. Bir metal iyonunun kompleks oluşturma yeteneği iyonun yük yoğunluğu ile doğrudan ilişkilidir. Metal-ligand bağlarının kuvveti, çoğunlukla yük yoğunluğunun büyüklüğü ile orantılıdır. Bu durum,

elektrostatik etkileşmelerin daha önemle göz önünde tutulmasını gerektiren bir ipucudur.

Kristal alanı kuramı, komplekteki birimleri birarada tutan şeyin kovalent bağlardan ziyade elektrostatik etkileşmeler olduğu varsayımına dayanır. Bu varsayıma ek olarak, ligandlarla metalin *d* elektronları arasındaki elektrostatik etkileşmelerin merkez iyonunun elektronik yapısında değişikliklere neden olduğu düşünülür (Zeren 2008).

Kristal alan kuramında, metal iyonunun 5 farklı *d* orbitali etkileşme olmadan hepsi aynı enerjiye sahip iken, liganlarla merkez iyonu etkileşimi sırasında bu *d* orbitallerinin bazıları farklı etkileşmeler yaparak diğerlerinden değişik bir durum kazanır. Bu durum bu orbitallerin bazılarının enerjilerinin diğerlerinden daha yüksek olmasının sonucunu doğurur.

Şekil 2.37'de 3*d* orbitallerinin olasılık bulutlarının şekli verilmişti. Bu şekilden açıkça görüldüğü $d_{x^2-y^2}$ ve d_{z^2} orbitallerinin elektron dağılımı bulutları bir oktahedralin köşelerine doğru yönelmiştir. Altı tane ligand bir merkez iyonunun köşelerine yerleşmek üzere merkez iyonuna iyice yaklaşınca bu orbitallerdeki elektronlar tarafından kuvvetle itilirler. Diğer üç *d* orbitalinin (d_{xy}, d_{yz} ve d_{xz}) liganda uyguladığı itme daha zayıftır. Çünkü onlar eksenler boyunca oktohedralin köşelerine doğru değil, eksenler arasına doğru yönelmişlerdir. Böylece yaklaşan ligandların biçimlendirmeye başladığı oktahedral alanın merkezinde bulunan metal iyonunun (geçiş metali katyonunun) *d* orbitalleri enerji bakımından iki ayrı kümeye ayrılmış olur (*d* orbital yarılması). d_{xy}, d_{yz} ve d_{xz} orbitalleri birinci kümeyi oluşturur, simetrik alana göre kararlı eksenler arasında bulunur ve bunların enerjisi daha düşüktür. Diğer iki orbital ise ($d_{x^2-y^2}$ ve d_{z^2}) daha yüksek enerjiyi temsil eden ikinci kümeyi oluşturur ve simetrik alana göre kararsız eksenler üzerinde bulunur. Anlatılan bu durum Şekil 2.49'da şematik olarak izah edilmiştir.



Şekil 2.49. Serbest alanda bulunan bir metal katyonuna ligand yaklaşımı sırasında metal iyonunun *d* orbitallerinin yarılmalarının kristal alan teorisine göre şematik diyagramı.

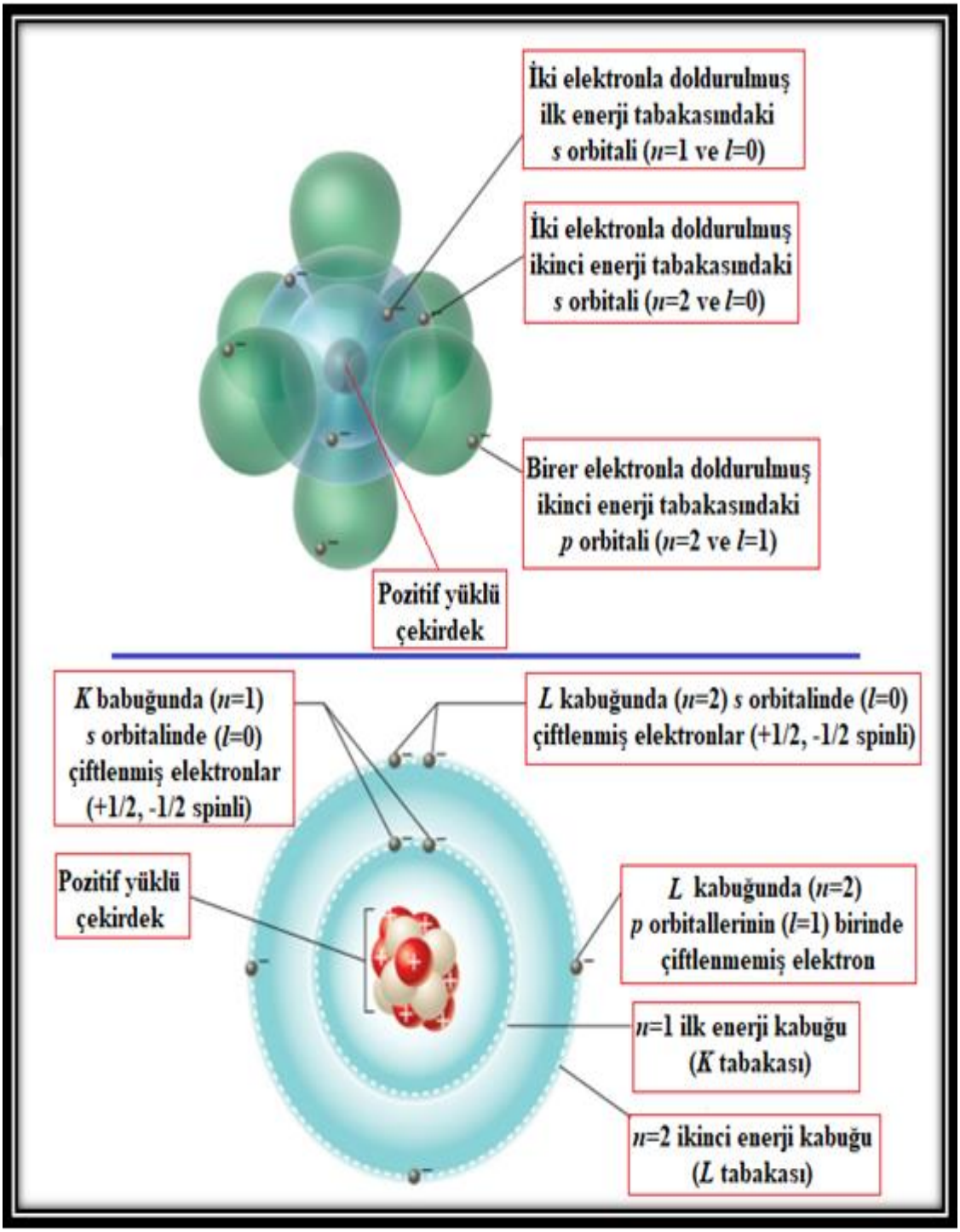
Kristal alan kuramı valens bağ teorisinin eksikliklerini coulomb etkileşmesinden yola çıkarak gidermiş ve kristallerin renkleri, manyetik özellikleri, yükseltgenme sayıları, örgü enerjileri, hidrasyon entalpileri ve iyon yarıçapları gibi birçok özelliği rahatlıkla açıklayabilmiştir.

2.4. Atomların Elektron Düzeni

Periyodik sistemde, elementlerin atom numaralarına göre, benzer özellikteki elementler düşey sütunlar oluşturacak şekilde, yatay satırlara yerleştirilmesiyle oluşturulmuştur. Bu yerleştirmede atom numarasının yanı sıra elementlerin sahip oldukları valens elektron popülasyonlarıda önemli yer almaktadır.

Elementlerin dolayısıyla atomların fiziksel ve kimyasal özellikleri onların elektron konfigürasyonları ile ilgilidir. Atomdaki bir elektronun hali dört kuantum sayısı ile (n, l, m_l, m_s) karakterize olunur. n baş kuantum sayısı olarak isimlendirilir. Hidrojene ve hidrojene benzer atomlar için Schrödringer denkleminden elde edilen sonuçlara göre n'nin belli değerleri ile karakterize olan hallere "**kabuk**" denir ve her kabuktaki maksimum elektron sayısı $2n^2$ ile belirlenir. Baş kuantum sayısı (n) elektronun enerjisini belirleyen başlıca ve en önemli etkendir. Küçük atom numaralı atomlarda enerji n ile belirlenir. Yörünge açısal kuantum sayısının (l) her değerine karşılık gelen değere ise "**alt kabuk**" adı verilir. Her bir alt kabukta (orbital veya yörüngemsi) ise $2(2l+1)$ tane elektron yer alabilir. Yörünge açısal kuantum sayısı yörüngenin şeklini belirler. Çok elektronlu atomlarda enerji n ile birlikte l'ye de bağlıdır. Manyetik kuantum sayısı (m_l) enerji düzeyinin dış manyetik alan içindeki yönelim biçimiyle ilgili kuantum sayısıdır. Enerji m_l'ye çok bağlı değildir. Dalga mekaniği formüllerinden çıkarılan dördüncü kuantum sayısı m_s spin kuantum sayısıdır. Spin kuantum sayısının diğer kuantum sayılarına katılışı atomların teorik özelliklerini deney sonuçlarına uydurabilmek içindir. Spin kuantum sayısı diğer kuantum sayılarına bağlı değildir. Elektronun dönüş yönüne bağlı olarak ya +1/2 ya da -1/2 değerini alır. Çok elektronlu atomlar için Schrödringer denklemi çözümlenemediğinden böyle bir sistem istatistikî fonksiyonlarla (Maxwell-Boltzman, Fermi–Dirac ve Bose–Einstein gibi) temsil edilir.

Yukarıda verilen bilgiler ışığında basitçe bir atom, elektronlarla kuşatılmış bir çekirdekten ve elektronlardan meydana geldiğinden atom içerisindeki elektronların hangi enerji seviyesinin hangi alt kabuğunda olduğunu tanımlayan sayılara kuantum sayıları denir. Örnek olması açısından Nitrojen (N) atomunun gösterimi Şekil 2.50'de verilmiştir. Ayrıca, kuantum sayıları ve özellikleri Çizelge 2.7'de sunulmuştur.



Şekil 2.50. Nitrojen atomunun yapısının şematik gösterimi.

Çizelge 2.7. Kuantum sayıları ve özellikleri.

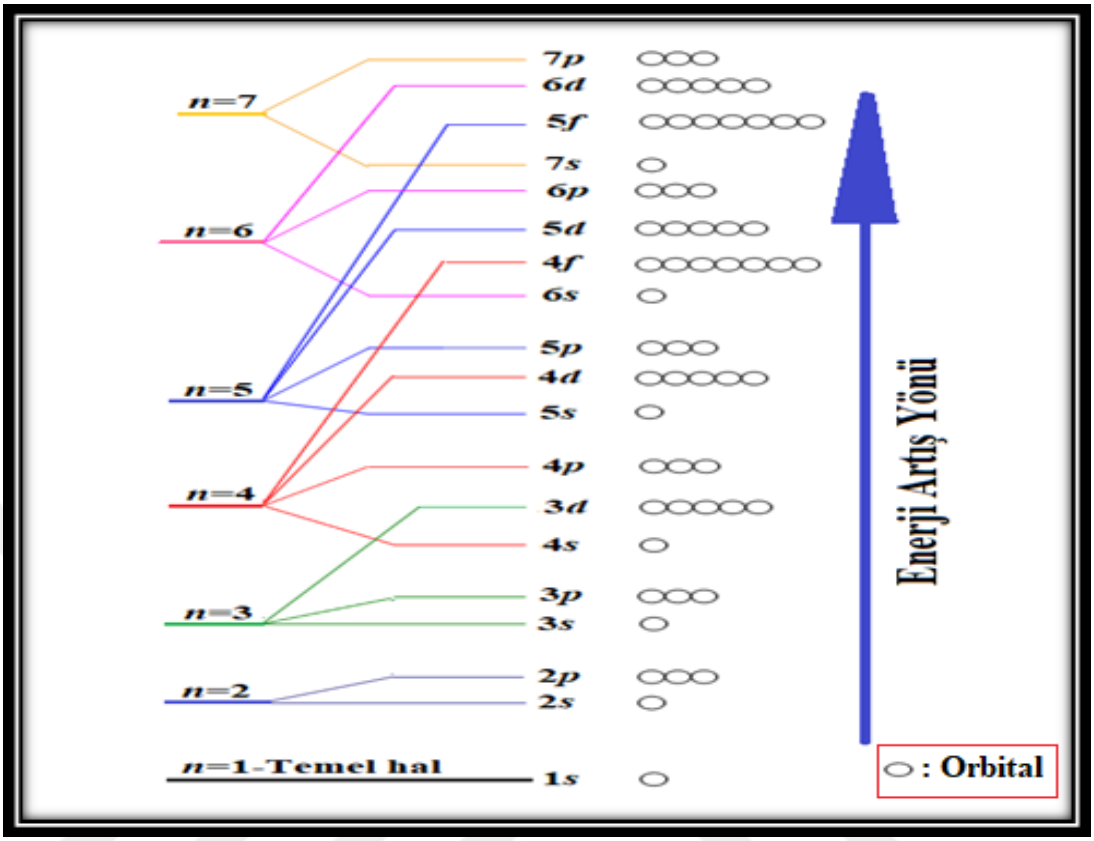
Sembol	İsim	Önemi	Müsaadeli Değerler
n	Baş kuantum sayısı	Esas itibariyle bağlanma enerjisini ve tabakaları gösterir.	1, 2, 3, …, ∞
l	Yörünge açısal momentum kuantum sayısı	Yörünge açısal momentumunun ve yörüngelerin büyüklüğünü belirler (uzay kuantumlanmasını verir).	0, 1, 2, …, *n*-1
m_l	Yörünge manyetik kuantum sayısı	L açısal momentumunun manyetik alan üzerindeki izdüşümünü belirler. Bir manyetik alanda yörüngelerin yerleşimini (pozisyonunu) gösterir.	-*l*, …, 0 ,.. +*l*
s	Spin kuantum sayısı	Spin açısal momentumun varlığını gösterir.	1/2
m_s	Spin manyetik kuantum sayısı	Spin yönünün saat yönünde veya saatin tersi yönünde olduğunu gösterir.	+1/2 , -1/2
j	Dahili prosesyon veya toplam açısal momentum kuantum sayısı	*l* ve *s*'nin mümkün kombinezonlarından ibarettir. Spin ve yörünge açısal momentumlarının toplamının büyüklüğünü belirler.	$l \pm 1/2$ (*j*=0 ve -1/2 hariç)

2.4.1. Orbitallerin enerjileri ve elektronların orbitallere yerleşim kuralları

Elektronların çekirdeğe en yakın konumda olduğu ve çekirdek tarafından çok güçlü bir şekilde tutulduğu hâle "**temel hâl**" denir. Bu hal baş kuantum sayısının bir olduğu (*n*=1) durumdur ve *K* tabakası olarak isimlendirilir. Elektron, enerji alarak daha yüksek enerjili orbitallerde bulunursa bu bulunduğu katmanlarada o elektron için "**uyarılmış hâl**" denir. Yani baş kuantum sayısının 2 olduğu (*n*=2) *L* tabakası 1. uyarılmış hâl veya 1. uyarılmış enerji seviyesi olarak isimlendirilebilir. Uyarılmış hâlden temel hâle geçen elektronlar enerjilerini ışıma olarak verir.

Katmanların enerjileri, baş kuantum sayısı *n*'nin artmasıyla doğru orantılıdır. Baş kuantum sayısı (*n*) arttıkça katmanlar arasındaki enerji farkı azalmaktadır. Alt katmanların Şekil 2.51'de gösterilen enerji düzeyleri, atomlardaki elektron dizilişinin açıklanmasında önem taşımaktadır. Elektron, alt katmanlara bu enerji düzeylerine göre yerleştirilerek elektron dizilişi yazılır. Bu yüzden çok elektronlu atomlardaki elektronların enerjileri, baş kuantum sayısının yanı sıra diğer kuantum sayılarına da bağlıdır.

Çok elektronlu atomların temel hâllerinin elektron dizilişleri deneysel olarak spektroskopi ile belirlenir. 1928 yıllarında Paul Adrien Maurice Dirac elektronların çekirdek çevresindeki dönme hareketi dışında kendi eksenleri etrafında da döndüklerini varsaymıştır. Elektron, yüklü parçacık olduğuna göre dönmeden dolayı açısal momentuma, dolayısıyla manyetik momente sahiptir. Önceki bölümde elektronun spin denilen bu dönmesi m_S kuantum sayısı ile tanımlandığını belirtmiştik. Elektronun saat yönü ve tersi yönde olmak üzere iki olası dönmesi bulunmaktadır. Bu durum, iki okla; "↑" (spin yukarı, m_S = +1/2) ve "↓" (spin aşağı, m_S =-1/2) ile gösterilir. Bir elektron iki spin değerinden birini alabilir. Bu yüzden bir orbitalde spinleri farklı en çok iki elektron bulunabilir.



Şekil 2.51. Bir atomdaki katman (kabuk) ve altdüzeylerin (orbitallerin) bağıl enerji sıralaması (Çizim ölçekli olmayıp sadece enerji sıralamasını göstermektedir).

Şekil 2.51'de ki sıralamayı belirleyen bazı kurallar mevcuttur. Yani, elektronlar kabuk ve altkabuklara yerleşirken ele alınması gereken kurallar mevcuttur. Bu kurallar aşağıdaki gibi özetlenebilir:

Bunlardan ilki **Pauli dışarlama ilkesi**dir. Bu ilkeye göre çok elektronlu atomların elektron dağılımlarını belirtmek için Wolfgang Pauli'nin adıyla anılan Pauli İlkesi kullanılır. 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.

İkincisi **Aufbau prensibi**dir. Bu prensibe göre, elektronlar kararlı olmak için minimum enerji seviyesine yerleşmek isterler. Yani, atomların temel hâldeki elektron dizilişleri yazılırken en düşük enerjili orbitalden başlayarak elektronlar orbitallere yerleştirilir. Enerjisi düşük orbitaller dolduktan sonra sırasıyla enerjisi yüksek olan orbitaller dolar.

Üçüncüsü **Madelung prensibi**dir. 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 bağımlıdır. Zaman zaman bu prensip Pauli prensibinin sağlanması için ihlal edilebilir. Bu prensibe göre elektronların bulunduğu orbital enerjileri eşitlik 2.52'de ki gibi orantılı bir şekilde verilir.

$$E_{orbital} : -\frac{1}{(n+l)^2} \tag{2.52}$$

Bu prensibe göre iki kural düşünülür,

- Orbitallerin enerjileri (n+l) değerinin artmasıyla yükselir. Bu durum eşitlik (2.52) 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.

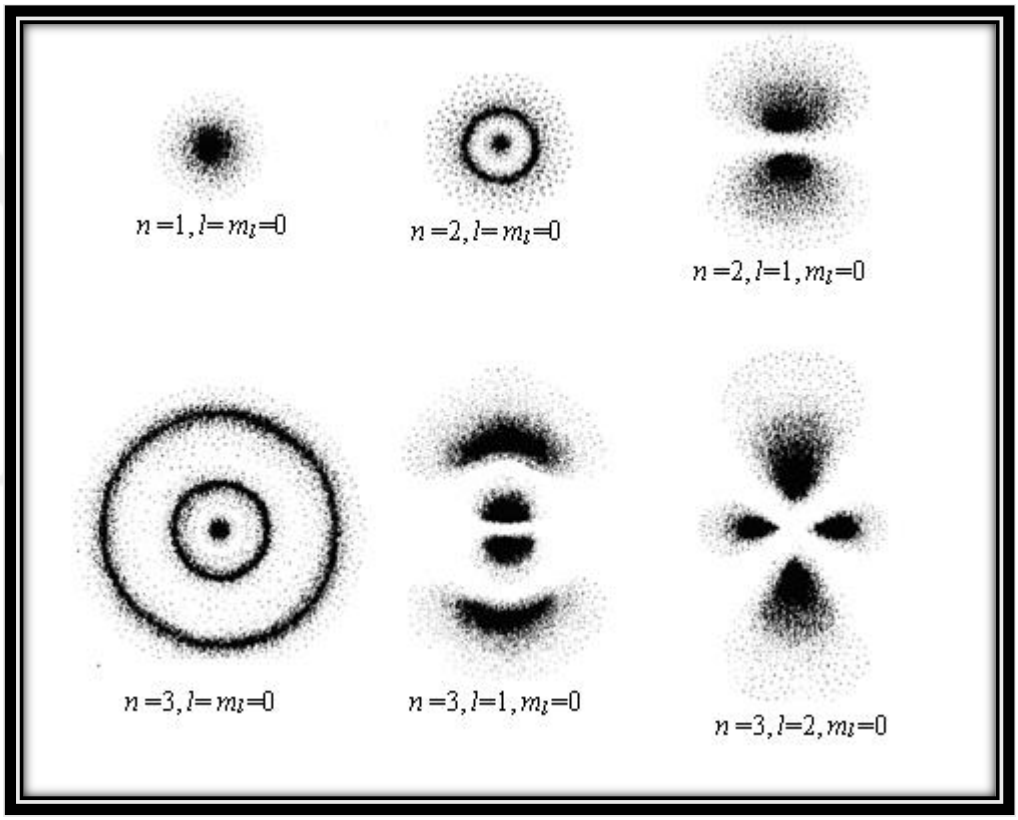
Dördüncüsü **Hund kuralı**dır. Bu kurala göre, alt kabuktaki elektronların spinleri maksimum olacak şekilde yerleşmelidirler. Bu kural bir atomda enerji seviyelerinin l, s ve j kuantum sayılarına bağlı olarak nasıl değiştiğini spektroskopik bir bakışla açıklar. Şimdi Pauli ilkesiyle birlikte düşünülerek uygulanan bu kuralları görelim.

Hund Kuralı aşağıdaki gibi maddeler halinde ifade edilebilir.

- Terimler spin kuantum sayısı *s*'nin değerleri maksimum olacak şekilde sıralanır. *s*'i büyük olan terim daha kararlıdır. Kararlılık *s* ile aynı yönde değişir. Buna göre, taban enerji seviyesinin çok katlılığı yani $2s+1$ değeri, en büyüktür (bunun anlamı $s = \sum_i s_i$ ile belirlenecektir).
- Verilen bir *s* değeri için, çeşitli l'değerleri söz konusu olduğunda l si en büyük olan seviye en kararlı haldir (bunun anlamı spektral terimin sembolü $l = \sum_i (m_l)_i$ ile belirlenecektir).
- Verilen bir *s* ve l çifti için, elektron alt kabuğu yarıdan az dolu ise, *j*'si en küçük olan seviye en kararlı olup, yarı ve yarıdan fazla dolu ise *j*'si en büyük olan hal en kararlıdır.
- Dolmamış kabuk sayısı birden fazla ise yarı dolu kabuklar birlikte değerlendirilmelidir.
- Hund kurallarındaki $\sum_i s_i$ ve $\sum_i (m_l)_i$ toplamları, kuantum sayısı toplamıdır.

Bu kurallar neticesinde elektronlar orbitalleri doldururken bazı istisnai durumlar ortaya çıkar. Örneğin $_{24}$Cr $3d$ geçiş metali $[Ar]4s^1 3d^5$ 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 bir tane olmak şartı ile 5 tane çiftlenmemiş elektron bulunmaktadır. İşte bu duruma atom küresel simetrik davranış göstermiştir denir. 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. Eğer atomun değerlik orbitalleri yarı dolu ise yarı küresel simetri ve tam dolu ise tam küresel simetri denir. 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. Orbitallerinde çiftlenmemiş bir elektron bulundurup ve küresel simetrik özellik ile atoma simetrik yük dağılımı sağlayan bazı orbital yük yoğunluk haritaları Şekil 2.52'de verilmiştir.



Şekil 2.52. Bir atoma simetrik yük dağılımı sağlayan çiftlenmemiş bir elektronlu bazı orbitallerin yük dağılım haritaları.

2.5. İstatistiksel Dağılımlar ve Fermi Enerjisi

İstatistik mekanik, bir E toplam enerji miktarının T mutlak sıcaklığında ısıl dengede bulunan bir parçacık sisteminin N elemanına dağılmasının değişik yolları arasında olasılığı en yüksek olanı belirler. Böylece kaç parçacığın $\mathcal{E}_1$, kaç parçacığın $\mathcal{E}_2$ enerjisine vb. sahip olacağını saptayabiliriz.

Parçacıkların, ancak birbirleriyle ve içinde bulundukları kabın duvarlarıyla ısıl dengeyi sağlamaya yetecek kadar etkileştiklerini; fakat hareketlerinin birbiriyle pek bağlantılı olmadığını kabul edelim. Belli bir $\mathcal{E}$ enerjisine birden fazla parçacık durumu karşılık gelebilir. Parçacıklar Pauli dışarlama ilkesine uymuyorlarsa, belli bir durumda birden fazla parçacık bulunabilir.

İstatistik mekaniğin bir temel önermesi; parçacıkların, belirli bir enerji dağılımını vermek üzere, mevcut durumlara değişik yerleşme biçimlerinin W sayısı ne kadar büyükse, bu dağılımın olasılığı o kadar büyüktür. Belli bir enerjiye sahip her durumun işgal edilme olasılığının eşit olduğu kabul edilir (Schrödringer denkleminde olduğu gibi). Bu yolla varılan sonuçların deneyle uyuşmasıdır.

İstatistik mekaniğin programı, incelenen parçacık türü için W'yu veren bir genel bağıntı bulmakla başlar. Sistemin ısıl dengede bulunmasına karşılık gelen, en yüksek olasılıklı dağılım, sistemin, sabit bir E toplam enerjisine sahip, sabit bir N sayısında parçacıktan oluşması (parçacıklar foton veya bunun akustik eşdeğeri olan fonon değilse) koşulu altında, W'nun maksimum değerine sahip olduğu dağılımdır. Her tür için bulunan sonuç, $\mathcal{E}$ enerjisine sahip $n(\mathcal{E})$ sayısını veren $\mathcal{E}$ enerjili parçacıkların sayısı eşitlik 2.53 ile verilir.

$$n(\mathcal{E}) = g(\mathcal{E})\, f(\mathcal{E}) \tag{2.53}$$

Burada; $g(\mathcal{E})$=$\mathcal{E}$ enerjili durumların sayısı=$\mathcal{E}$ enerjisine karşılık gelen istatistiksel ağırlık, $f(\mathcal{E})$=dağılım fonksiyonu=$\mathcal{E}$ enerjili her durumdaki parçacıkların ortalama sayısı=$\mathcal{E}$ enerjili her durumun işgal olasılığıdır.

Yalınık değil de sürekli olan bir enerji dağılımı için; $g(\mathcal{E})$, enerjileri $\mathcal{E}$ ile $\mathcal{E}+d\mathcal{E}$ arasında bulunan durumların sayısını veren $g(\mathcal{E})d\mathcal{E}$ ile değiştirilir. Bunun için üç değişik türde parçacık sistemi incelenir. Bunlar;

1. Aralarındaki uzaklıklar, birbirinden ayırt edilmeleri için yeterli olan özdeş

parçacıklar, örneğin bir gazın molekülleri. Kuantum alanında, böyle parçacıkların dalga fonksiyonları yoksanabilecek mertebede örtüşürler. Bu tür parçacıklar için Maxwell-Boltzman dağılım fonksiyonu geçerlidir.

2. Dalga fonksiyonları örtüştüğü için birbirinden ayırt edilemeyen 0 veya tamsayı spinli özdeş parçacıklar (bozon adı verilen parçacıklar) dışarlama ilkesine uymadığından Bose-Einstein dağılım fonksiyonu geçerlidir. Fotonlar bu kategoriden olup bir karacisim ışıma tayfını açıklamak için Bose-Einstein istatistiğini kullanırız.

3. Yine birbirinden ayırt edilemeyen spinleri buçuklu (1/2, 3/2, 5/2, …) olan özdeş parçacıklar. Fermiyon adı verilen bu tür parçacıklar dışarlama ilkesine uyduklarından onlar için Fermi-Dirac dağılım fonksiyonu geçerlidir. Elektronlar bu kategoriden olup bir metalin elektrik akımını iletebilmesinden sorumlu olan serbest elektronların davranışlarını açıklamak için Fermi-Dirac istatistiği kullanılır.

Bu üç dağılım fonksiyonunun özellikleri Çizelge 2.8'de özetlenmiştir. Bu tez çalışmasında valens elektron popülasyonları ve alaşımlarda delokalizasyon ve/veya yük transfer fenomenleri belirleneceği için, bir fermiyon olan elektronun dolduracağı seviyelerin dağılımının Fermi-Dirac dağılım fonksiyonuyla izah edileceği açıktır. Bunun için bu dağılım fonksiyonlarından Fermi-Dirac dağılım fonksiyonunu inceleyelim.

Çizelge 2.8. Üç istatiksel dağılım fonksiyonu ve özellikleri (Önengüt 2008).

	Maxwell-Boltzman	**Bose-Einstein**	**Fermi-Dirac**
Uygulandıkları sistemler	Özdeş, ayırdedilebilen parçacıklar	Özdeş, dışarlama ilkesine uymayan, ayıredilemeyen parçacıklar	Özdeş, dışarlama ilkesine uyan, ayırt edilemeyen parçacıklar
Parçacık sınıfı	Klasik	Bozonlar	Fermiyonlar
Parçacıkların özellikleri	Herhangi bir spin, parçacıklar dalga fonksiyonları örtüşmeyecek kadar birbirine uzak	Spin 0,1,2…, dalga fonksiyonları parçacık etiketlerinin değiş-tokuşuna göre simetrik	Spin 1/2, 3/2, 5/2, …, dalga fonksiyonları parçacık etiketlerinin değiş-tokuşuna göre antisimetrik
Örnekler	Gaz molekülleri	Bir kovuktaki fotonlar, bir katıdaki fononlar, düşük sıcaklıktaki helyum	Bir metaldeki serbest elektronlar; atomları çökmüş (beyaz cüce) bir yıldızdaki elektronlar
Dağılım fonksiyonu (T sıcaklığında $\mathcal{E}$ enerjili her durumdaki parçacık sayısı)	$f_{MB}(\varepsilon) = Ae^{-e/kT}$	$f_{BE}(\varepsilon) = \frac{1}{e^{a}e^{e/kT} - 1}$	$f_{FD}(\varepsilon) = \frac{1}{e^{(\varepsilon-\varepsilon_F)/kT} + 1}$
Dağılımın özellikleri	Durum başına düşen parçacık sayısı sınırsız	Durum başına düşen parçacık sayısı sınırsız; düşük enerjilerde durum başına f_{MB}'den daha fazla parçacık düşer; yüksek enerjilerde f_{MB}'ye yaklaşır.	Durum başına hiçbir zaman 1'den fazla parçacık düşmez; düşük enerjilerde durum başına f_{MB}'den daha az parçacık düşer, yüksek enerjilerde f_{MB}'ye yaklaşır.

Fermiyon adı verilen spinleri buçuklu olan (1/2, 3/2, 5/2, ...) parçacıklar Pauli dışarlama

ilkesine uyarlar. Bu sebeple fermiyon sisteminin dalga fonksiyonu; herhangi bir çift parçacık aralarında yer değiştirdiğinde işaret değişir. Bu tür bir dalga fonksiyonu antisimetrik olarak adlandırılır. Sistemin belirli bir kuantum durumunda sadece bir tek fermiyon bulunabilir. Şimdi bütün bunların, $\mathcal{E}$ enerjili bir durumun $f(\mathcal{E})$ işgal edilme olasılığında yapacağı değişiklere bakalım.

Birisi *A*, diğeri *B* durumlarında olan 1 ve 2 parçacıklarından oluşan bir sistem düşünelim. Parçacıklar ayırtedilebiliyorsa, durumların işgali için aşağıdaki dalga fonksiyonlarıyla betimlenen iki durum vardır (Eşitlik 2.54).

$$\begin{cases}\Psi_1 = \Psi_A(1)\Psi_B(2) \\ \Psi_2 = \Psi_A(2)\Psi_B(1)\end{cases} \tag{2.54}$$

Parçacıklar ayırtedilebilir fermiyon olduğundan ve toplam dalga fonksiyonunun her iki durumun eşit olasılıklarda olduğunu yansıtacak biçimde eşitlik 2.55'de ki gibi betimlenir.

$$\Psi_F = \frac{1}{\sqrt{2}}\left[\Psi_A(1)\Psi_B(2) - \Psi_A(2)\Psi_B(1)\right] \tag{2.55}$$

Bu ifade de $1/\sqrt{2}$ çarpanları, dalga fonksiyonlarının normlanması için gereklidir.

Şimdi, iki parçacığın aynı durumda, örneğin *A*'da bulunmaları olasılığının her iki durum içinde ayırtedilebilen parçacıklar için Ψ_1 ve Ψ_2'nin her ikisi de aşağıdaki şekli alır (Eşitlik 2.56).

$$\Psi_M = \Psi_A(1)\Psi_A(2) \tag{2.56}$$

Olasılık yoğunluğu ise eşitlik 2.57'de ki gibi hesaplanır.

$$\Psi_M^* \Psi_M = \Psi_A^*(1)\Psi_A^*(2)\Psi_A(1)\Psi_A(2) \tag{2.57}$$

Bu ifadeye göre fermiyonlar için dalga fonksiyonu eşitlik 2.58'de ki şekli alır.

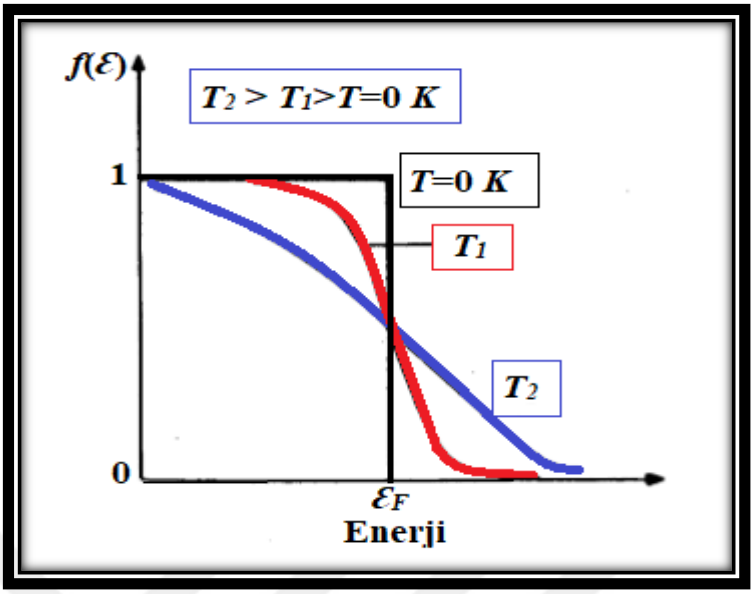
$$\Psi_F = \frac{1}{\sqrt{2}}\left[\Psi_A(1)\Psi_A(2) - \Psi_A(2)\Psi_A(1)\right] = 0 \tag{2.58}$$

Yani, iki parçacık için aynı durumda bulunmak mümkün değildir; bu Pauli dışarlama ilkesinin bir sonucudur. Buna göre bir fermiyon sisteminde, bir parçacığın belli bir kuantum durumunda bulunması diğer parçacıkların aynı durumda bulunmasını engeller. Buna göre bir fermiyon olasılığını belirten Fermi-Dirac dağılım fonksiyonu eşitlik 2.59'da ki gibi verilir.

$$f_{FD}(\varepsilon) = \frac{1}{e^{(\varepsilon-\varepsilon_F)/kT}+1} \tag{2.59}$$

Bu eşitlikteki $\mathcal{E}_F$ 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 (2.59)'da ki ifadeye göre 0 *K*'de metallerde $\mathcal{E}_F$'nin altındaki enerji düzeylerinin doluluk yüzdesi 1, üstündekilerin ise sıfırdır. Yani, $\mathcal{E}_F$'nin üstündeki enerji düzeyleri tamamen boştur. Ancak, metalin sıcaklığı artırıldığında $f_{FD}(\mathcal{E})$ dağılım fonksiyonunun değeri azalır ve $\mathcal{E}_F$'nin altındaki enerji düzeylerinde bulunan elektronlar daha yüksek enerji durumlarına gidebilirler. Bu durumda $\mathcal{E}_F$ doluluk şansı %50 olan bir enerji düzeyini temsil eder (Önengüt 2008).

Buna göre fermi enerjisinin $T_2 > T_1 > T = 0$ *K* şartı için doluluk oranının azalacağı aşikardır (Şekil 2.53). Bu durum sıcaklık arttıkça fermiyonların enerji kazanarak fermi enerji düzeyi üzerindeki enerji bantlarına doğru hareket ettiğinin göstergesidir.



Şekil 2.53. Fermi-Dirac dağılım fonksiyonunun sıcaklıkla değişim eğrisi.

Metallerde V hacminde bulunan elektronların durumlarının sayısı (*DOS=density of state*) eşitlik (2.60)'da ki gibi verilir.

$$g(\varepsilon)d\varepsilon = \frac{8\sqrt{2}\pi V m^{3/2}}{h^3}\sqrt{\varepsilon}d\varepsilon \tag{2.60}$$

Buna göre bir metalin fermi enerjisi aşağıdaki gibi çıkarılabilir;

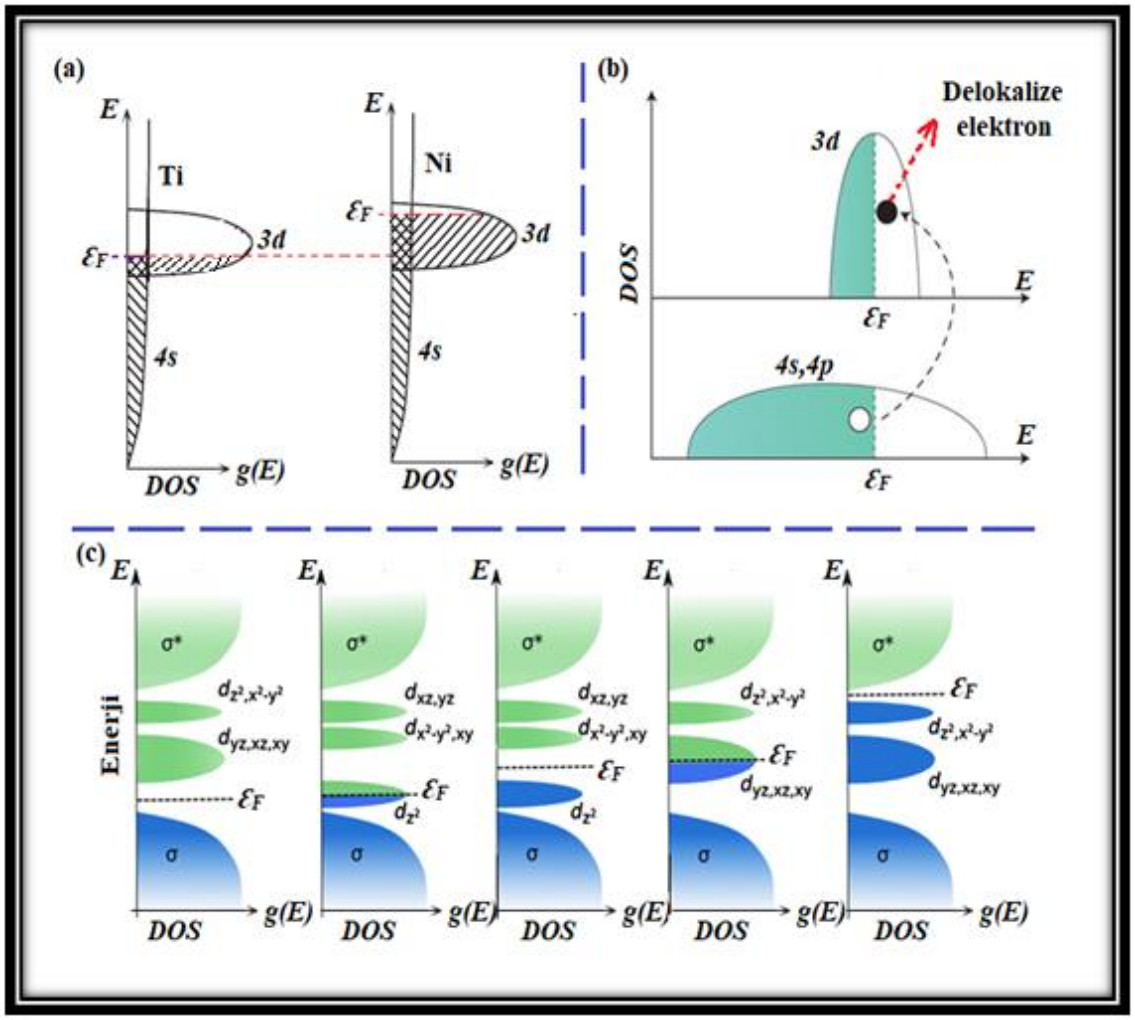
$$N = \int_0^{\varepsilon_F} g(\varepsilon)d\varepsilon = \frac{8\sqrt{2}\pi V m^{3/2}}{h^3}\int_0^{\varepsilon_F}\sqrt{\varepsilon}d\varepsilon \tag{2.61}$$

$$N = \frac{16\sqrt{2}\pi V m^{3/2}}{3h^3}\varepsilon_F^{3/2} \tag{2.62}$$

$$\varepsilon_F = \frac{h^2}{2m}\left(\frac{3N}{8\pi V}\right)^{2/3} \tag{2.63}$$

$\mathcal{E}_F$ enerjisi yukarıdaki gibi türetilerek eşitlik (2.63)'de ki gibi verilir. Bu eşitlikte *m*; elektronun kütlesi=9,11x10^{-31} kg, *h*; Planck sabiti=6,63x10^{-34} J.s; *N/V* ise valens elektronlarının (serbest elektronların) birim hacimdeki popülasyonudur (*DOS*).

(2.63) eşitliğine göre bu tez çalışmasında kullanılan Ti ve Ni metallerinin fermi enerji seviyeleri hesaplanmış ve Ti için 5,422 eV, Ni için 7,416 eV bulunmuştur.



Şekil 2.54. (a) Ti ve Ni metallerinin 4*s* ve 3*d* elektron alt seviyeleri durum yoğunluğunun, **(b)** (4*s*,4*p*) alt enerji seviyesinden 3*d* alt enerji seviyesine delokalize olan elektronun ve durum yoğunluğunun, **(c)** Artan *d* elektron sayısına göre geçiş metallerinin bağ ve antibağ orbital enerji seviyelerinin durum yoğunluğunun şematik olarak gösterimi.

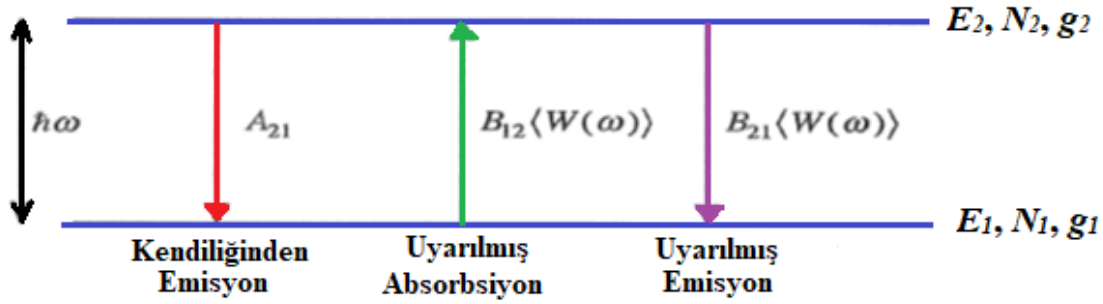
Şekil 2.54(a)'da Ti ve Ni metallerinin 3*d* ve 4*s* alt enerji seviyelerinin durum yoğunluğu ve fermi enerjileri, Şekil 2.54(b)'de (4*s*,4*p*) alt enerji seviyesinden 3*d* alt enerji seviyesine delokalize olan elektronu ve durum yoğunluğunun enerjiye karşı grafiği, Şekil 2.54(c)'de ise geçiş metallerinin bağ ve anti bağ orbital enerji seviyelerinin durum yoğunluğu ve fermi enerji seviyeleri artan *d* elektron sayısına göre şematik olarak gösterilmiştir.

2.6. Spektroskobik Geçişler

Einstein, elektronik haller arasındaki geçişleri tanımlamada kullanılan üç özellik ifade etmiştir. Bu üç geçiş spektroskopik geçiş olarak adlandırılır. Bunlar,

- Uyarılmış absorbsiyon (*Stimulated absorption*)
- Uyarılmış emisyon (*Stimulated emission*)
- Kendiliğinden emisyon (*Spontaneous emission*) dur.

Bu belirtilen üç durum Şekil 2.55'de ki gibi şematize edilmiştir.



Şekil 2.55. Spektroskobik geçişler.

Uyarılmış absorbsiyon, elektronik geçiş frekansına sahip bir elektromanyetik alan tarafından teşvik edilen düşük enerjili elektronik halden yüksek enerjili bir elektronik hale geçiştir. Elektromanyetik alan ne kadar şiddetli ise uyarılma transfer sayısı da o

kadar büyük olacaktır. Bu nedenle numune tarafından daha kuvvetli bir absorbsiyon gerçekleşecektir. Einstein, birim zamanda daha düşük enerjili halden daha yüksek enerjili hale geçiş hızı için,

$$W=B\rho(v) \tag{2.64}$$

ifadesini önermiştir. Burada B sabiti, Einstein uyarılmış absorpsiyon katsayısıdır. $\rho(v)$, v frekansındaki ışıma yoğunluğudur.

Einstein, numune üzerine gelen ışının, aynı zamanda yüksek enerjili moleküllerin daha düşük enerji düzeylerine transfer olmasını da uyarabilir demiştir. Bu transferde numunenin dışarıya v frekansında bir ışın yayacağını da belirtmiştir. Bu olayı uyarılmış emisyon olayı olarak adlandırmış ve uyarılmış emisyon hızını da aşağıdaki gibi tanımlamıştır.

$$W'=B'\rho(v) \tag{2.65}$$

Burada B', Einstein uyarılmış emisyon katsayısıdır. Bu olayın gerçekleşmesinin temel esası, sadece aynı frekansa sahip ışınların, uyarılmış bir molekülü daha düşük enerjili hale geçmesini tetikleyebileceği ifade edilmektedir.

Einstein, uyarılmış bir molekülün daha düşük enerjili bir hale transfer olurken, emisyon yapması için bir uyarmanın şart olmadığını, uyarılmış elektronik halin gelen ışının şiddetinden tamamen bağımsız olarak belli bir hızda istemli, kendiliğinden emisyon yapabileceğini de belirledi. Bu nedenle yüksek enerjili elektronik halden düşük enerjili bir elektronik hale olan geçişin toplam hızı,

$$W'=A+B'\rho(v) \tag{2.66}$$

ile ifade edilir. Burada A sabiti istemli emisyon katsayısıdır. Toplam emisyon hızı ise,

$$W'=N'(A+B'\rho(\nu)) \tag{2.67}$$

denklemi ile belirlenir. Burada N', yüksek enerjili halin popülasyonudur. Termal denge durumunda, emisyon ve absorbsiyon hızları birbirine eşittir. Öyleyse;

$$NB\rho(\nu)=N'(A+B'\rho(\nu)) \tag{2.68}$$

bağıntısı yazılır. Boltzman dağılım kanununa göre,

$$\frac{N'}{N}=e^{-h\nu/kT} \qquad \text{ve} \qquad h\nu=E'-E \tag{2.69}$$

ifadeleri dikkate alınarak termal denge durumundaki bağıntı düzenlenirse,

$$\rho(\nu)=\frac{N'A}{NB-N'B'}=\frac{A/B}{\frac{N}{N'}-\frac{B'}{B}}=\frac{A/B}{e^{h\nu/kT}-\frac{B'}{B}} \tag{2.70}$$

ifadesi elde edilir. Kararlı durumda, soğurma ve yayınlama hızları birbirine eşit olduğundan ($B'=B$) ışıma yoğunluğu,

$$\rho(\nu)=\frac{A}{B}\frac{1}{e^{h\nu/kT}-1} \tag{2.71}$$

şeklinde yazılabilir. Planck'ın ışıma kanununa göre ışıma yoğunluğu,

$$\rho(\nu)=\frac{8\pi h\nu^3}{c^3}\frac{1}{e^{h\nu/kT}-1} \tag{2.72}$$

olduğundan, her iki bağıntı eşitlendiğinde;

$$A = \left(\frac{8\pi h\nu^3}{c^3} \right) B \tag{2.73}$$

ifadesi bulunur. Bu eşitliğe göre, frekans arttıkça istemli emisyonun artması önemli bir sonuçtur. Bu durum Laser'lerin çalışma prensiplerinde önem arz etmektedir. Uyarılmış emisyon ve absorbsiyon katsayılarının birbirine eşit olması, iki elektronik hal eşit popülasyonlara sahip olduğunda uyarılmış emisyon hızının uyarılmış absorpsiyon hızına eşit olacağını ifade eder ki bu durumda net bir absorbsiyon yoktur.

Düşük frekans değerlerinde (yani düşük enerjili durumlarda), örneğin rotasyonel ve titreşimsel gibi geçişler söz konusu olduğunda, istemli emisyon kesinlikle söz konusu olamaz. Ancak bu geçişlerin şiddetleri uyarılmış emisyon ve uyarılmış absorpsiyon katsayıları bakımından tartışılabilir. Genellikle soğurma (absorpsiyon) çizgi şiddeti, düşük durumdaki nüfusla orantılıdır. Buna ilaveten, bir numune ışınlandığı zaman hem indüklenmiş hem de kendiliğinden yayınlama meydana gelecektir. Baş başa giden bu olaylar soğurma çizgileri şiddetini azaltacaktır. Bununla beraber, sadece indüklenmiş yayınlama gelen ışınımla ilgili olduğundan sadece bu, radyasyon alanıyla aynı yönlü olacaktır ve net absorbsiyon hızı (net soğurma şiddeti),

$$W_{net} = NB\rho(\nu) - N'B'\rho(\nu) = (N - N')B\rho(\nu) \tag{2.74}$$

ile verilecektir. Görüldüğü gibi $\rho(\nu)$'nun sabit tutulması durumunda bu absorbsiyon hızı, iki halin popülasyonları farkı arasındaki değerle doğru orantılıdır. Boltzman dağılım kanununa göre popülasyon farkı,

$$N - N' = N\left(1 - \frac{N'}{N}\right) = N(1 - e^{-h\nu/kT}) \tag{2.75}$$

şeklinde tanımlanacağından, net absorbsiyon şiddeti,

$$W_{net} = NB\rho(\nu)\left[1-e^{-h\nu/kT}\right] \tag{2.76}$$

ifadesi ile verilir. Bu ifadeden anlaşılacağı üzere net absorbsiyon şiddeti; yüksek ve düşük enerjili hallerin popülasyon farkıyla olduğu kadar, düşük enerjili halin popülasyonuyla da doğru orantılıdır.

2.6.1. Seçim (Geçiş) kuralları

Atomdan bir elektron koparılması ile meydana gelen boşluk elektronlar tarafından rastgele doldurulamaz. Çünkü Pauli prensibine göre atomda iki elektron özdeş kuantum sayıları takımına sahip olamaz. Bundan dolayı bu geçişler belli kurallara göre olmaktadır. Bu kurallara seçim kuralları adı verilir. Yani bir geçişin yasaklı mı yoksa müsaadeli mi olduğu bu seçim kuralları ile ifade edilir. Bu kurallar moleküler spektrumlarda da geçerlidir ve bu kurallar geçişin tipine bağlıdır. Seçim kurallarına uyan geçişlere "normal" veya "müsaadeli (izinli)" geçişler ve böylece oluşan çizgilere "diyagram" çizgileri denilmektedir. Seçim (veya geçiş) kurallarına uymayan geçişlere "anormal" veya "yasak" geçişler ve böylece oluşan çizgilerede "nondiyagram" çizgiler denilmektedir. Yasak geçişler hiç geçiş olmayacağı anlamına gelmez. Ancak bunlar, izinli geçişlere kıyasla ihmal edilebilecek ve hatta birçok spektrometrik çalışmada ölçülemeyecek kadar azdırlar.

Seçim kurallarının temelindeki klasik fikir şudur, molekülün veya atomun elektromanyetik alan ile etkileşebilmesi ve ν frekanslı bir foton absorblayabilmesi veya yayabilmesi için, o frekansta salınım yapan en azından geçici bir dipole sahip olması gerekir. Bu geçici dipol, kuantum mekaniğinde $|i>$ ve $|f>$ halleri arasındaki transfer olayı geçiş dipol momenti (μ_{fi}) cinsinden ifade edilir. Bu da,

$$\mu_{fi} = \langle f|\mu|i\rangle = \int \psi_f^* \mu \psi_i d\tau \tag{2.77}$$

ifadesi ile verilir. Burada μ geçiş dipol moment operatörüdür. Geçiş dipolünün

büyüklüğü bir geçişe eşlik eden yeniden yük dağılımının ölçüsü olarak anlaşılmalıdır. Örneğin bu geçiş eğer bir kutuplaşma oluyorsa veya dipolar ise aktif olarak gözlenir yoksa gözlenmez (örneğin fotonların absorbsiyonu veya yayılması (emisyonu) gibi). Bu durumu bir atom için temsili olarak değerlendirelim. Bu atomun $1s$ elektronu $2s$ orbitaline geçerken küresel bir yük göçü vardır. Bu yük göçü sırasında dipol moment değişmez. Bu nedenle bu yük göçü dipol yasaklıdır. Ancak bunun tersine bir $1s$ elektronu $2p$ orbitaline geçerken, yük göçüyle ilgili bir dipol oluşur. Bu geçiş mümkündür. Bir başka deyişle bir dipolar oluşum söz konusudur.

Uyarılmış absorbsiyon (ve emisyon) katsayısı ve bu nedenle geçişin şiddeti, geçiş dipol momentinin karesi ile orantılıdır. Ayrıntılı bir kuantum mekaniksel analiz aşağıdaki bağıntıyı verir;

$$B = \frac{\left|\mu_{fi}\right|^2}{6\varepsilon_0 \mathrm{h}^2} \tag{2.78}$$

Bu ifadeden anlaşılacağı üzere sadece geçiş dipol momentinin sıfır olmadığı durumda geçişin spektruma katkısı olacaktır. Seçim kurallarını belirlemek için $\mu_{fi} \neq 0$ şartını kurmamız gerekir. Yani, $\mu_{fi} \neq 0$ ise etkileşme gerçekleşir ve geçiş müsaadeli olur. Fakat eğer $\mu_{fi} = 0$ ise etkileşme ihtimali düşer ve geçiş yasaklı olur. Buna göre bu olayı özetlersek; herhangi bir geçişte birim zamanda ışınan foton sayısı r olmak üzere,

$$r = C\omega_r^3 \tag{2.79}$$

şeklinde yazılır ve C sabiti ψ_i ve ψ_f ilk ve son durumlarına bağlı olur. Bu formüldeki ω_r^3 çarpanı, diğer tüm değişkenler aynı olduğunda, daha büyük enerji farkı olan geçişlerin daha çabuk olacağını gösterir. Buna göre, ışınan ardışık iki foton arasındaki τ zaman aralığı bunun tersi olur.

$$\tau = 1/r \tag{2.80}$$

Bu r ve τ büyüklükleri kuantum mekaniğindeki olasılık yorumu ile düşünülmelidir. Tek başına bir atom τ zaman aralıklarıyla peşpeşe foton ışıyamaz; ilk foton ışındığında atomun uyarılmış durumu değişir. r hızı, saniyede ışınan foton sayısı değil, saniyede bir foton ışıma olasılığı olarak görülmelidir. Buna bağlı olarak, $\tau=1/r$ ardışık iki foton arasında zaman aralığı değil, ψ_i durumunun oluştuktan sonra ψ_f durumuna bir geçiş yapması arasında geçen ortalama zaman demektir. Bu nedenle, τ büyüklüğünde ψ_i uyarılmış durumunun ortalama ömrü adı verilir. Aynı uyarılmış durumda N sayıda atom varsa ve her birinin geçiş olasılık hızı r ise, toplam hızı şöyle olur:

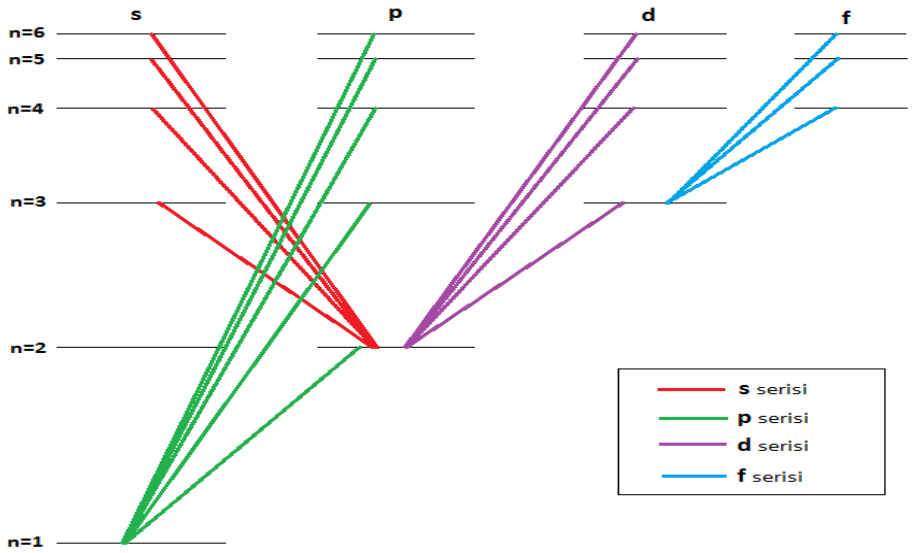
$$R=Nr=N/\tau \tag{2.81}$$

İşte r hızının büyük olduğu geçişlere izinli geçişler adı verilir. Birim zamanda çıkan foton sayısı büyük olduğundan bu geçişlerin gözlenmesi kolaydır. r hızının küçük olduğu geçişlere yasak geçişler denir. Bunlar tümüyle yasak değildir, ancak o kadar az foton yayınlanır ki gözlenmesi zordur. İlk yapılan spektrometrelerde bunlar gözlenemediği için bu ad verilmiştir. Şekil 2.56'da hidrojen atomunun enerji düzeyleri n ve l kuantum sayılarına göre sıralanmışlardır. Aynı şekil üzerinde deneysel olarak gözlenen geçişlerde gösterilmiştir. Bu geçişlerin mutlaka l sayısının 1 artarak veya azalarak olduğu anlaşılır:

$$\Delta l=\pm 1 \text{ (izinli geçişler)} \tag{2.82}$$

Burada Δl ilk ve son durumların l değerleri arasındaki farktır. Bu bağıntı izinli geçişleri veren geçiş kurallarına bir örnek olur. Olabilecek tüm geçişler arasında sadece bu kurala uyan geçişler izinlidir. Örneğin, bir s durumundan diğer bir s durumuna geçiş yasaktır. Benzer şekilde, *p-p, s-d, d-s,....*, gibi geçişlerde yasaktır. Şekil 2.56'ya tekrar bakarsak, uyarılmış 2s durumundan aşağı doğru bir geçiş olmadığını görürüz; çünkü 2s durumundan daha düşük enerjili ve l=1 olan durum yoktur. Buna göre 2s durumunun

kararlı olduğu sanılabilir. Fakat, diğer bazı etkiler aracılığıyla (örneğin, diğer atomlarla çarpışmalar) 2*s* durumundan aşağı geçiş olabilir. Fakat, bu tür dolaylı geçişler çok yavaş olduğundan 2*s* durumunun ömrü oldukça uzundur. Bu tür uzun ömürlü uyarılmış durumlara yarı kararlı (*metastable state*) durum denir. Bu tür durumlar laserlerin temelini oluşturur.

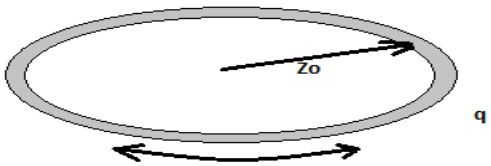


Şekil 2.56. Hidrojen atomunda gözlenen bazı izinli geçişler.

Işımada sıkça kullanılan manyetik dipol moment (Şekil 2.57);

$$D_M = \frac{akımxalan}{c} = \frac{q}{c}\frac{\nu}{2\pi z_0}\pi z_0^2 = \frac{q\nu z_0}{2c} \tag{2.83}$$

ile verilebilir. Burada ν dolanma hızının maksimum değeridir.



Şekil 2.57. Bir yük halkasının salınan bir manyetik dipol oluşturmak üzere ekseni etrafında q yükünün harmonik olarak salınışı.

Lineer olarak salınan nokta yükün elektrik dipol momenti ise,

$$D_E = qz_0 \tag{2.84}$$

olup, son iki bağıntıdan;

$$\frac{D_M}{D_E} \approx \frac{\nu}{2c} \tag{2.85}$$

yazılabilir. Bu değer küçük olup, ışıma şiddeti ν^2/c^2 ile orantılı olacağından manyetik ışıma şiddeti elektrik ışıma şiddetine kıyasla çok daha küçük olur. Mesela hidrojen için bu oran 10^{-4} mertebesindedir. Bazen elektrik dipol ışıma olmayabilir, fakat, manyetik dipol ışıma olabilir; bu durumda ışıma işlemi düşük şiddetten dolayı yasaklanmış olarak nitelendirilir.

Seçim kurallarına pariteyi de ilave etmek gerekir. Parite dalga fonksiyonunun orijine göre simetri özelliğini belirler ve spin gibi atom ve molekülü tanımlayan bir özelliktir. ψ(x,y,z) dalga fonksiyonu,

ψ(x,y,z) = ψ(-x,-y,-z) şartını sağlaması halinde çift pariteli

ψ(x,y,z) = -ψ(-x,-y,-z) şartını sağlaması halinde tek pariteli

olarak tarif edilir. Elektrik dipol geçişler için $\boldsymbol{\pi_{(E,L)}=(-1)^l}$ ve manyetik dipol geçişler için $\boldsymbol{\pi_{(M,L)}=(-1)^{l+1}}$ kuralı uygulanır.

Şimdi, geçişler için seçim kurallarını inceleyelim:

- **Elektrik dipol seçim kuralları (E1);** a) $\Delta n \geq 1$, b) $\Delta l = \pm 1$, c) $\Delta j = 0$ veya ± 1 ve d) Parite değişir.

- **Elektrik kuadropol seçim kuralları (E2);** a) $\Delta n \neq 0$, b) $\Delta l=0$ veya ± 2 , c) $\Delta j=0$, ± 1veya ± 2 ve d) Parite değişmez.
- **Manyetik dipol seçim kuralları (M1);** a) $\Delta n \neq 0$, b) $\Delta l=0$, c) $\Delta j=0$ veya ± 1 ve d) Parite değişmez.

Düşük şiddette de olsa $\Delta n=0$ şartında olan geçişler de mevcuttur (Işımalı ve ışımasız Coster-Kroning geçişleri).

Bir atomda elektronlar atomun merkezinde bulunan çekirdek etrafında yörünge olarak adlandırılan enerji katmanlarında dolanırlar. Her bir elektronun hızından kaynaklanan bir kinetik enerjisi ve çekirdekten uzaklığına bağlı olarak da sahip olduğu bir potansiyel enerjisi vardır. Bu nedenle enerji düzeylerinde hareket eden elektronların kinetik ve potansiyel enerjilerinin toplamına eşit olan bir enerjileri vardır. Elektronların sahip oldukları enerji iç tabakalardan dış tabakalara doğru gidildikçe artar. Bu sayede çekirdek çevresindeki elektronlar yüksek hızlarla dönmelerine rağmen konumlarını muhafaza ederler. Bu elektronların uzaysal konumları herhangi bir enerji etkisi ile bozulursa; iç tabakalara veya dış tabakalara doğru elektron geçişleri olur. Atomun herhangi bir iç tabakasından sökülen elektronun yerinde kalan boşluk, üst tabakadaki elektronlar tarafından belli geçiş kurallarına ve enerjinin minimumluğu prensibine uygun olarak doldurulur. Böyle bir doldurma sırasında enerji farkı bir *X*-ışını fotonu olarak yayımlanır. Bu foton yayımlandığı malzemeye has özellikler taşıdığı için o elementin karakteristik *X*-ışını diye adlandırılır (Han, 2009).

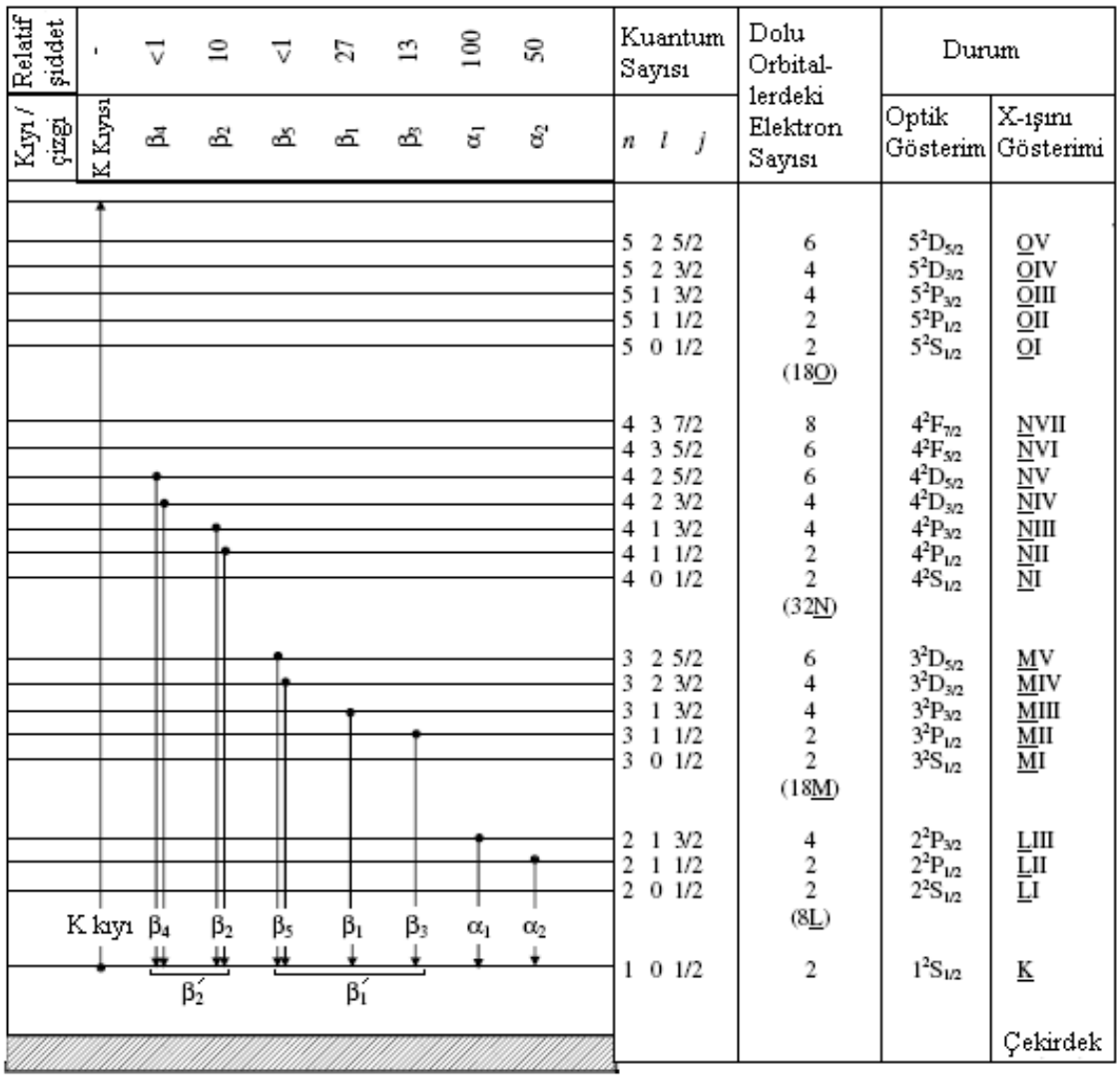
Atomlar, elektron yörüngeleri arasındaki enerji farkına eşit enerjiyi soğurarak veya yayımlayarak kuantum mekaniği ile açıklanabilen izinli yörüngeler arasında geçişler yapabilirler. Atomun enerji soğurarak üst seviyelere çıkması uyarma (excitation), uyarılmış elektronun enerji yayımlayarak temel hale geçmesi ise uyarılmışlıktan kurtulma (de-excitation) olarak adlandırılır. Uyarılmışlıktan kurtulma tek bir basamakta olabileceği gibi birkaç basamakta da olabilir ve her bir geçişte seviyeler arası enerji farkına eşit değerde enerji taşıyan bir foton (karakteristik *X*-ışını) yayımlanır. Bunlar spektrumda karakteristik çizgiler denilen $K\alpha$, $K\beta$, $L\ell$, $L\alpha$, $L\beta$, $L\eta$, $L\gamma$, $M\alpha$, $M\beta$, ...

çizgilerini oluştururlar. Herhangi bir tabaka veya alt tabakadaki bir boşluk üst tabakalardan bir elektron ile doldurulduğu zaman yayımlanan *X*-ışınlarının Siegbahn ve *IUPAC* gösterimleri Çizelge 2.9'da verilmiştir.

Çizelge 2.9. *X*-ışını diyagram çizgilerinin Siegbahn ve *IUPAC* gösterimleri.

Siegbahn	*IUPAC*	Siegbahn	*IUPAC*	Siegbahn	*IUPAC*	Siegbahn	*IUPAC*
$K\alpha_1$	$K\text{-}L_3$	$L\alpha_1$	$L_3\text{-}M_5$	$L\gamma_1$	$L_2\text{-}N_4$	$M\alpha_1$	$M_5\text{-}N_7$
$K\alpha_2$	$K\text{-}L_2$	$L\alpha_2$	$L_3\text{-}M_4$	$L\gamma_2$	$L_1\text{-}N_2$	$M\alpha_2$	$M_5\text{-}N_6$
$K\beta_1$	$K\text{-}M_3$	$L\beta_1$	$L_2\text{-}M_4$	$L\gamma_3$	$L_1\text{-}N_3$	$M\beta$	$M_4\text{-}N_6$
$K\beta_{2'}$	$K\text{-}N_3$	$L\beta_2$	$L_3\text{-}N_5$	$L\gamma_4$	$L_1\text{-}O_3$	$M\gamma$	$M_3\text{-}N_5$
$K\beta_{2''}$	$K\text{-}N_2$	$L\beta_3$	$L_1\text{-}M_3$	$L\gamma_{4'}$	$L_1\text{-}O_2$	$M\xi_1$	$M_5\text{-}N_3$
$K\beta_3$	$K\text{-}M_2$	$L\beta_4$	$L_1\text{-}M_2$	$L\gamma_5$	$L_2\text{-}N_1$	$M\xi_2$	$M_4\text{-}N_2$
$K\beta_{4'}$	$K\text{-}N_5$	$L\beta_5$	$L_3\text{-}O_{4,5}$	$L\gamma_6$	$L_2\text{-}O_4$		
$K\beta_{4''}$	$K\text{-}N_4$	$L\beta_6$	$L_3\text{-}N_1$	$L\gamma_8$	$L_2\text{-}O_1$		
$K\beta_{5'}$	$K\text{-}M_5$	$L\beta_7$	$L_3\text{-}O_1$	$L\gamma_{8'}$	$L_2\text{-}N_6$		
$K\beta_{5''}$	$K\text{-}M_4$	$L\beta_9$	$L_1\text{-}M_5$	$L\eta$	$L_2\text{-}M_1$		
		$L\beta_{10}$	$L_1\text{-}M_4$	$L\lambda$	$L_3\text{-}M_1$		
		$L\beta_{15}$	$L_3\text{-}N_4$				
		$L\beta_{17}$	$L_2\text{-}M_3$				

Bir atomun *K* kabuğunda meydana getirilen elektron boşluğu şayet *L* kabuğunda bulunan bir elektron tarafından doldurulacak olursa, böyle bir elektron geçişi sonucunda yayımlanan fotonun frekansı, karakteristik spektrumunun *Kα* çizgisine karşılık gelir. *K* kabuğundaki boşluk *M* kabuğundaki bir elektron tarafından doldurulursa *Kβ* çizgisine karşılık gelen fotonlar yayımlanır. Şayet hedef metali üzerine çarpan elektronların enerjileri *K* kabuğundan elektron sökecek kadar büyük değilse, *L*, *M*, *N*, … kabuklarından birinden bir elektron sökülebilir ve bu kez *K* kabuğuna benzer olarak *L* kabuğunda meydana gelen boşluğun *M*, *N*, ... kabuklarındaki elektronlarla doldurulması esnasında *Ll*, *Lα*, *Lβ*, …, *M* kabuğu için *Mα*, *Mβ*, *Mγ*, … ve N kabuğu için *Nα*, *Nβ*, … çizgileri kısaca *L*, *M* ve *N* serileri ortaya çıkmış olur (Han, 2009). İlgili elektron geçişleri sonucunda *K* tabakasından yayımlanan karakteristik *X*-ışınları Şekil 2.58'de gösterilmiştir.



Şekil 2.58. Bir atomda ilgili elektron geçişleri sonucu yayımlanan karakteristik *K* tabakası *X*-ışınları.

İç tabakalarından birinde bir elektron boşluğu meydana getirilmiş bir atomda bir dış tabaka elektronunun iç tabakadaki bu boşluğa düşmesi sırasında yayımlanan foton atomu terk etmeden bir diğer dış tabaka elektronu tarafından soğurulabilir ve fotonu soğuran bu elektron atomdan dışarı atılabilir. Böylece uyarılan atomun fazla enerjisi bir *X*-ışını yayımlanmaksızın bir elektron yayımlanması ile serbest bırakılabilir (Dolayısıyla bu olay bir bakıma bir iç fotoelektrik olayı gibi düşünülebilir). Bu sürece Auger olayı ve atomdan dışarı atılan elektrona da Auger elektronu denir. Auger elektronlarının enerjisi de tıpkı karakteristik *X*-ışınları gibi yayımlayıcı elementin karakteristikleridirler. Auger

olayı elektronları daha zayıf bağlı ve karakteristik fotonların daha kolay soğurulabildiği küçük atom numaralı elementlerde daha yaygındır ve aynı sebepten dolayı bu olay *L* serisi için *K* serisinden daha baskındır.

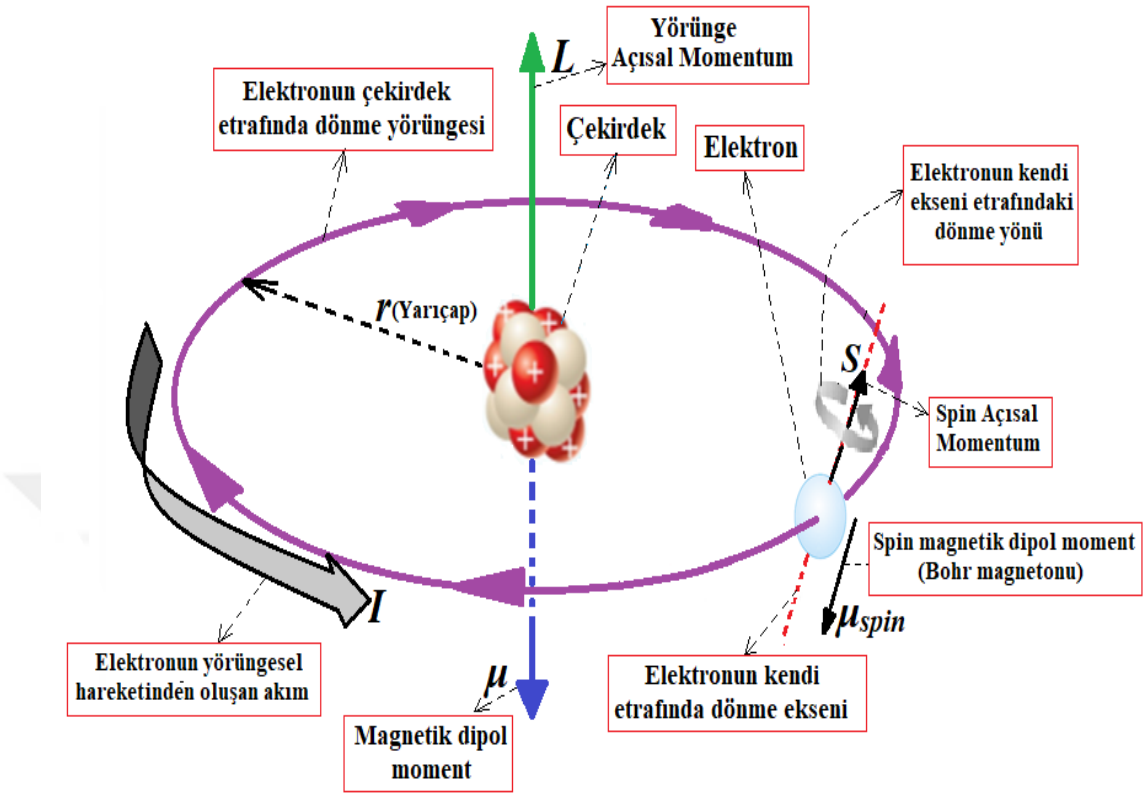
Aynı tabaka içerisinde elektronlar bir alt tabakadan bir diğerine *X*-ışını yayımlamaksızın geçebilirler. Bu geçişlere Coster-Kroning geçişler adı verilir. *K* tabakasının alt tabakası bulunmadığından bu tabakada Coster-Kroning geçişleri oluşmaz.

2.7. Madde İçinde Manyetizma

Bir tel sargıdaki akımın oluşturduğu manyetik alan, bazı maddelerin kuvvetli manyetik özellikler göstermelerinin nedeni konusunda ipucu vermektedir. Genelde, herhangi bir akım ilmeği, bir manyetik alana ve buna karşılık gelen bir manyetik momente sahiptir. Buna atomun bazı modellerinde betimlenen atomik düzeydeki akım-ilmekleri de dahildir. Bu noktadan hareketle, atomik teoriye göre, madde içinde oluşan bu manyetik dipol momentlerin iki sebebi vardır. İlk sebep, atom çekirdeği etrafındaki yörüngelerde elektronların hareketidir (yörüngesel hareket). Elektronların bu hareketi yörünge açısal momentum (L) ve yörünge manyetik dipol momentin (μ) oluşmasına sebep olur. Elektronun bu manyetik dipol momenti, onun yörünge açısal momentumu ile orantılıdır. Ancak, elektronun negatif yüklü olmasından dolayı L ve μ vektörleri zıt yönlüdür (Şekil 2.59). Çok elektronlu atomlarda, bir elektronun oluşturduğu yörünge manyetik dipol moment, bu elektronla zıt yönde dönen başka bir elektronun oluşturduğu yörünge manyetik dipol momenti ile yok edilir. Yani bu iki elektronun bileşke yörünge manyetik dipol momentleri sıfır olur. Bu yüzden, çoğu materyal için elektronların yörüngesel hareketlerinden kaynaklı manyetik etki ya sıfırdır ya da çok küçüktür. İkinci sebep, proton, nötron ve diğer parçacıklar gibi elektronların da kendi eksenleri etrafında dönmeleri yani spin hareketidir. Elektronların bu spin hareketi, spin açısal momentumunun ve bohr magnetonu (μ_B) olarak isimlendirilen spin manyetik dipol momentin (μ_{spin}) oluşmasına sebep olur (Şekil 2.59). Bohr magnetonunun matematiksel ifadesi eşitlik 2.86'de verilmiştir. Çok elektronlu atomlarda, şayet atom çift sayılı elektron kümesinden oluşuyor ve bütün orbitaller iki elektron barındırıyor ise Pauli

dışarlama ilkesine göre aynı orbital enerji düzeyinde bulunan elektronların (çiftlenmiş elektronlar) spin manyetik kuantum sayıları (m_s) birbirlerinden farklı olacağından, yani biri +1/2 (saat yönünde dönen elektron için) ise diğeri -1/2 (saat yönünün tersi yönünde dönen elektron için) olacağından bu iki elektronun oluşturduğu spin manyetik dipol momentleri birbirlerini sönümlerler. Ancak, eğer atom, tek sayıda elektron kümesinden oluşuyor ise en az bir tane çiftlenmemiş elektrona sahip olmak zorundadır. Böylece bu atomlar net spin manyetik dipol momente sahip olacaktır. Atomların sahip olduğu toplam manyetik dipol moment, yörünge ve spin manyetik dipol momentlerinin vektörel toplamıdır. Ancak, şu durum da göz ardı edilmiş değildir. Bir atomun sahip olduğu elektronların yanısıra, atom çekirdeğinde bulunan proton ve nötronların da kendi eksenleri etrafında dönme durumları da vardır. Proton ve nötronun kütlesi elektronun kütlesinden çok çok büyük olduğundan (yaklaşık 1836 kat) dolayı proton ve nötronun spin hareketlerinden dolayı oluşturdukları manyetik momentler elektronları spin manyetik dipol momentleri yanında ihmal edilecek kadar çok küçük kalacaktır (yaklaşık 10^3 kat daha küçüktür). Bu sebeple, maddelerin manyetik özelliklerinin kaynağının büyük çoğunluğunun çiftlenmemiş elektronların spin hareketinden kaynaklandığı söylenebilir. Buna atomun bazı modellerinde betimlenen atomik düzeydeki akım-ilmekleri de dahildir. Bu nedenle, mıknatıslanmış bir maddedeki manyetik momentlerin, bu atomik düzeydeki akım ilmeklerinden kaynaklandığı söylenebilir. Genel olarak düşünüldüğünde ise, maddenin tüm manyetik özelliklerinin ve manyetik alan altındaki davranışlarının uygulanan manyetik alanın büyüklüğüne göre elektronların harekentinde meydana gelen değişikliklerden kaynaklandığı söylenebilir (Alım *et al.* 2016).

$$\mu_{spin} = \mu_B = \frac{e\mathrm{h}}{2m_e} = 9,27x10^{-24}\, J/T \tag{2.86}$$



Şekil 2.59. *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.

2.7.1. Maddelerin manyetik özellikleri

Maddelerin manyetik özellikleri maddenin sahip olduğu atomlarının elektron dizilimlerine ve düzenlerine bağlıdır. Bu yüzden faklı maddelerin manyetik özellikleri de farklıdır. Ancak, her bir maddenin manyetik davranışı tamamen karekteristik (kendine özgü) de değildir. Çünkü bir maddenin manyetik durumu, mıknatıslanma vektörü (M) denen bir nicelikle betimlenir ve bu vektörün büyüklüğü, maddenin birim hacminin net manyetik momentine eşittir ve bu büyüklüğün değeri ile ilişkili olarak maddeler manyetik sınıflara ayrılır. Bunun için maddeler manyetik özelliklerine göre diamanyetik, paramanyetik, ferromanyetik, ferrimanyetik, antiferromanyetik vb. sınıflara ayrılırlar. Bu sınıflamada en önemli olan ilk üçüdür. Paramanyetik ve ferromanyetik maddeler, sürekli (daimî) manyetik dipol momente sahip atomlardan

oluşur. Diamanyetik maddeler ise sürekli manyetik momente sahip olmayan atomlardan oluşur.

Paramanyetik ve diamanyetik maddelerin mıknatıslanma vektörü *M*, manyetik alan şiddeti *H* ile orantılıdır. Yani bir dış manyetik alan içerisine yerleştirilen bu maddeler için,

$$\vec{M} = \chi\vec{H} \tag{2.87}$$

yazılabilir. Burada χ manyetik duygunluk (süseptibilite) denen boyutsuz (birimsiz) bir çarpandır. Şayet madde paramanyetik ise, χ pozitif olup bu durumda *M, H* ile aynı yönlüdür. Madde diamanyetik ise, χ negatif olup *M, H*'ye ters yöndedir. Bu lineer bağımlılığın ferromanyetik maddeler için geçerli olmadığına dikkat etmek son derece önemlidir. Buna göre,

$$\vec{B} = \mu_0(\vec{H} + \vec{M}) = \mu_0(\vec{H} + \chi\vec{H}) = \mu_0(1 + \chi)\vec{H} \tag{2.88}$$

ya da

$$\vec{B} = \mu_m\vec{H} \tag{2.89}$$

elde edilir. Buradaki μ_m sabitine maddenin manyetik geçirgenliği denir ve duygunluğa,

$$\mu_m = \mu_0(1 + \chi) \tag{2.90}$$

bağıntısı ile bağlıdır. Maddeler, μ_m ve μ_0'nın (serbest uzayın manyetik geçirgenliği) büyüklüğüne bağlı olarak aşağıdaki gibi sınıflandırılabilir:

Paramanyetik	$\mu_m > \mu_0$
Diamanyetik	$\mu_m < \mu_0$

Paramanyetik ve diamanyetik 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). Eşitlik 2.90, *B* ile *H* arasında basit bir bağıntı oluşturuyorsa da, ferromanyetik maddelere uygulanmaya çalışıldığında dikkatlice yorumlanmalıdır. Yukarıda da belirtildiği gibi, ferromanyetik maddelerde *M*, *H*'nin lineer bir fonksiyonu değildir. Böyle olmasının nedeni, μ_m'nin değerinin yalnız ferromanyetik maddenin bir karakteristiği olmakla kalmayıp aynı zamanda önceki durumuna ve önceki durumundan şimdiki durumuna gelinceye kadar geçirdiği işlemlere de bağlı olmasıdır (Serway, 2002, 2011).

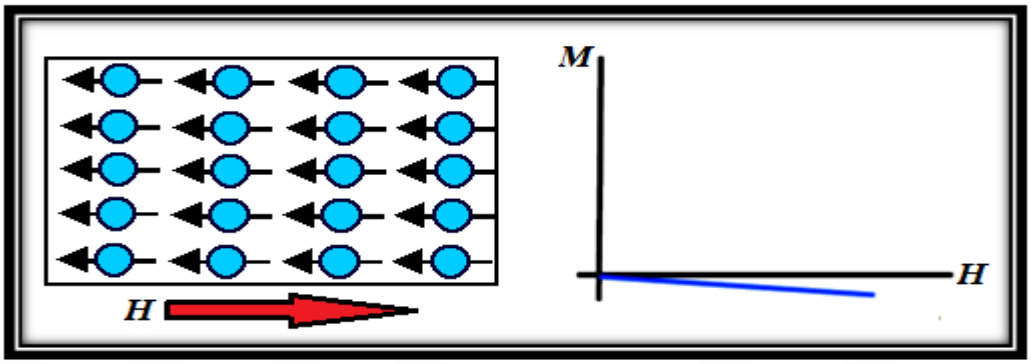
Maddelerin manyetik özellikleri hakkında genel bilgi edindikten sonra şimdi bu manyetik sınıfları inceleyelim.

2.7.1.a. Diamanyetizma

Şiddetli bir manyetik alan içine konulan bir madde, dış manyetik alanın yönü ne olursa olsun, alan şiddetinin daha zayıf olduğu tarafa doğru kaçma eğilimi gösteriyorsa böyle maddelere diamanyetik madde ve bu olaya da diamanyetizma denir. Diamanyetik bir maddeye bir dış manyetik alan uygulandığında, bu alana zıt yönde zayıf bir manyetik moment oluşur. Bu diamanyetik maddelerin bir mıknatıs tarafından zayıfça itilmesine sebep olur (Şekil 2.60). Her çeşit maddede diamanyetizma olmakla birlikte etkileri paramanyetizma ya da ferromanyetizma'ya göre daha zayıftır ve ancak diğer etkiler olmadığı zaman gözlenebilirler.

Çekirdeğinin etrafında zıt yönlerde fakat aynı süratle dolanan iki elektronlu klasik atom modelini düşünerek diamanyetizmayı bir ölçüde anlayabiliriz. Elektronlar, pozitif yüklü çekirdeğin oluşturduğu çekici elektrostatik kuvvet nedeniyle çembersel yörüngelerde dolanırlar. İki elektronun manyetik momentleri eşit büyüklükte fakat zıt yönde olduğundan dolayı birbilerini yok ederler ve atomun manyetik momenti sıfır olur. Bir dış manyetik alan uygulandığı zaman elektronlar $q(\vartheta \mathrm{x} B)$ ile verilen ek bir kuvvet

hissederler. Bu ek kuvvet nedeniyle elektronların gördüğü merkezcil kuvvetler artık eşit değildir. Manyetik momenti alana antiparalel olan elektronun yörüngesel sürati artarken, paralel olan elektronun sürati azalır. Sonuçta, elektronların manyetik momentleri birbirlerini yok edemezler ve madde uygulanan alana zıt yönde net bir manyetik moment edinir. Diamanyetik maddelere örnek olarak; anorganik bileşiklerin çoğu, hemen hemen bütün organik bileşikler ve periyodik çizelgenin sağında yer alan elementlerin çoğu ve hatta çok düşük sıcaklıklarda süperiletken özellik gösteren maddeler diamanyetiktir.



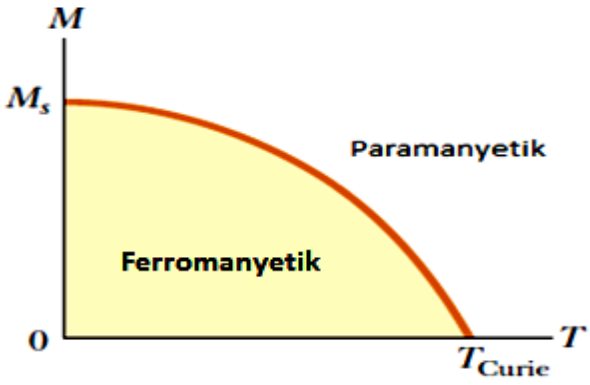
Şekil 2.60. Diamanyetik malzemenin dış manyetik alanda davranışı (Perişanoğlu, 2014).

2.7.1.b. Paramanyetizma

Maddelerde paramanyetizma büyük bir ölçüde, elektronların kendi ekseni etrafında dönmesinden (Şekil 2.59) kaynaklanan bir manyetik momentle ifade edilir. Bu manyetik momentlerin büyüklükleri sabittir ve değişmez. Bunun için uygulanan bir dış alan bu manyetik momentlerin büyüklüğünü değiştiremez ancak istenmeyen yöne yönelmiş spin momentlerini dış alan yönünde döndürmeye çalışır veya minimum enerjili hale gelecek şekilde düzenlemeye çalışır. Ancak bu düzenleme süreci, momentleri rastgele yönlere yöneltmeye çalışan ısısal hareketin etkileri ile yarışmak zorundadır. Bu sebepten dolayı spin manyetik momentlerinin yönelimi tam düzenli olamaz. Bu düzensizliği azaltmak için manyetik alan artırılmalı ve sıcaklık düşürülmelidir. Çok yüksek alanlarda ve çok düşük sıcaklıklarda, mıknatıslanma maksimum veya doyum değerine yaklaşır. Bu

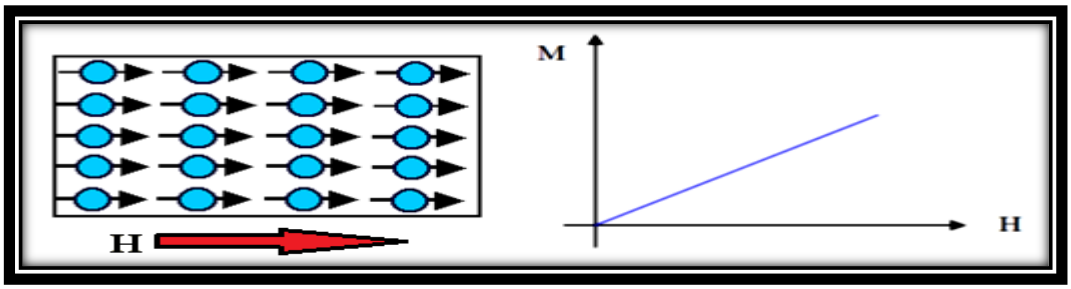
durumda, tüm manyetik dipol momentler uygulanan alan yönünde dizilmiş demektir.

Ferromanyetik bir madde, sıcaklığı Curie sıcaklığı denen bir kritik sıcaklığa ulaştığı ya da geçtiği zaman kalıcı mıknatıslanmasını kaybeder ve paramanyetik duruma geçer (Şekil 2.61). Curie sıcaklığının altında manyetik momentler paralel olarak dizildikleri için madde ferromanyetiktir. Curie sıcaklığının üstünde, ısısal enerji, momentlerin gelişigüzel yönelmelerine neden olacak kadar yüksektir; bu yüzden madde paramanyetik olur.



Şekil 2.61. Ferromanyetik bir maddenin mıknatıslanmasının mutlak sıcaklıkla değişimi.

Fe, Ni ve Co geçiş elementlerinin Curie sıcaklıkları sırasıyla 1043 *K*, 1394 *K*, 631 *K* dir. Paramanyetik maddelere örnek olarak; hemen hemen bütün metaller, oksijen ve kimi metal tuzları verilebilir. Paramanyetik malzemenin dış manyetik alandaki davranışı şematik olarak Şekil 2.62'de verilmiştir.

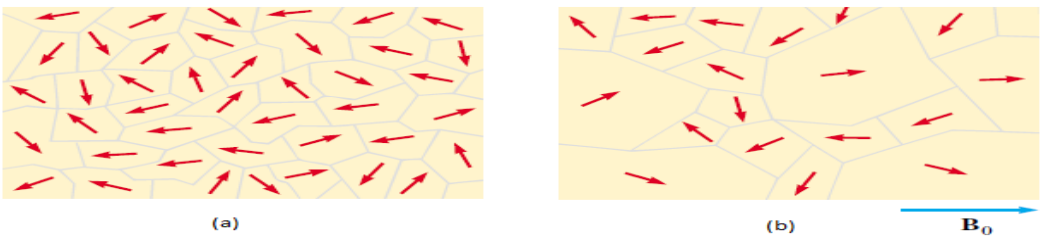


Şekil 2.62. Paramanyetik malzemenin dış manyetik alanda davranışı (Perişanoğlu, 2014).

2.7.1.c. Ferromanyetizma

Ferromanyetizma, paramanyetizmanın özel bir davranış şeklidir. Atomları sürekli manyetik momente sahip olan az sayıda kristal yapılı madde, ferromanyetizma denen kuvvetli manyetik olaylar gösterirler. Ferromanyetik maddelerin bazı örnekleri demir, nikel, kobalt, godolinyum ve disporsiyum dur. Bu tür maddeler, zayıf bir dış manyetik alan içinde bile birbirlerine paralel olarak yönelmeye çalışan atomik manyetik dipol momentler içerirler. Momentler bir kere paralel hale geldikten sonra, dış alan ortamdan kaldırılsa bile madde mıknatıslanmış olarak kalır. Bu sürekli yönelim, komşu olan manyetik momentler arasındaki kuvvetli bir etkileşimden kaynaklanır.

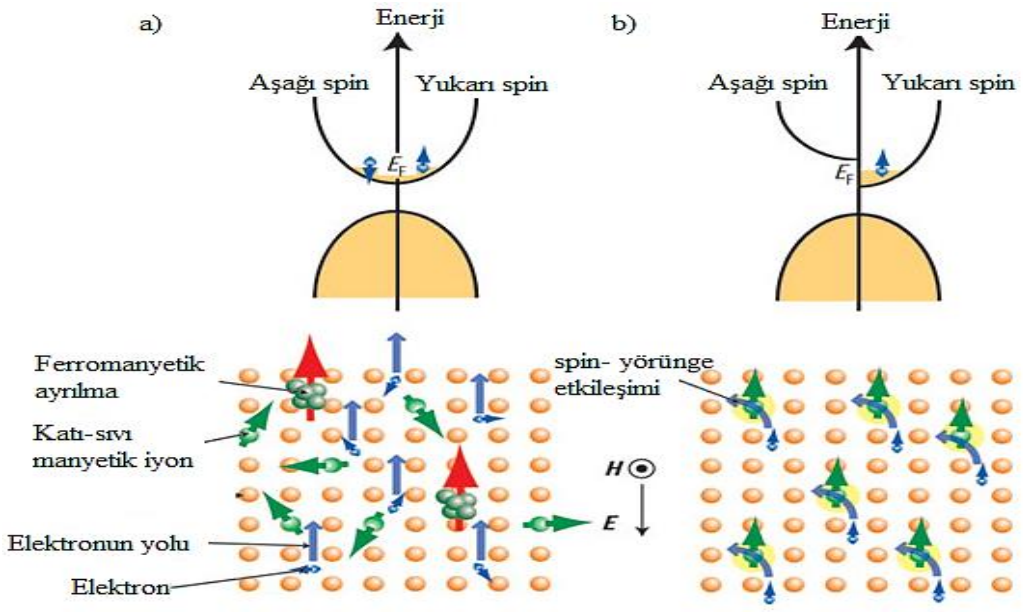
Tüm ferromanyetik maddeler "domain" denen mikroskobik bölgelerden oluşurlar. Herhangi bir bölgedeki momentlerin hepsi aynı yönde yönelmişlerdir. Farklı yönelimlere sahip olan bölgelerin arasındaki sınırlara bölge duvarları denir. Mıknatıslanmamış bir numunede, Şekil 2.63 (a)'da gösterildiği gibi bölgeler, net manyetik moment sıfır olacak biçimde rastgele yönelirler. Numune bir dış manyetik alan içine konulduğunda bölgeler hafifçe dönerek alan yönünde yönelmeye çalışırlar. Bu yönelme olayı, mıknatıslanmış bir numune ortaya çıkarır. Dış alanı uygulayınca başlangıçta dış alan yönünde yönelmiş durumda olan bölgeleri diğer yönlere yönelmiş olanların aleyhine büyüme gösterir (Şekil 2.63 (b)). Dış alan ortadan kaldırıldığı zaman, numune kaldırılan alanın yönünde net bir mıknatıslanmayı koruyabilir. Normal sıcaklıklarda, ısısal uyarımlar manyetik momentlerin bu yönelimlerini bozacak kadar etkili değildir.



Şekil 2.63. (a) Mıknatıslanmamış bir maddede atomik manyetik dipollerin rastgele yönelişleri **(b)** Bir B_0 dış alanı uygulandığı zaman, atomik manyetik dipollerin alan yönünde yönelmeye çalışması ve alan yönüne yönelen bölgelerin büyüme göstermesi.

Ferromanyetik maddelere etkiyen kuvvetler uygulanan dış alan şiddetiyle orantılı iken diamanyetik ve paramanyetik maddelere etkiyen kuvvetler dış alan şiddetinin karesiyle orantılıdır. Aynı zamanda ferromanyetik maddeleri diğerlerinden ayıran bir diğer fark, bir dış alan olmasa da ferromanyetik maddeler sürekli bir manyetik alan kaynağı olabilirler; yani bir bileşke manyetik moment oluşturabilirler. Bu manyetik moment ters bir dış alan içinde bile, ondan bağımsız olarak yönünü ve büyüklüğünü koruyabilir. Bunun sebebi, ferromanyetik maddelerde dolu olmayan *d*-bantlarının spinleri Cruie sıcaklığının altında kendiliğinden birbirlerine paralel dizilirler. Yani spinler bir dış manyetik alan olmaksızın küçük domainler içinde dizilirler ve domainlerin her biri doyuma ulaşmak için mıknatıslanırlar.

Ferromanyetik madde atomlarının bir bölgedeki spin manyetik momenti ile başka bir eksen doğrultusuna yönelmiş diğer bölgenin bileşke spin manyetik momenti arasında bir dik açı vardır. Kristal içinde böylece, birbirine dik açı oluşturarak eklenen manyetik momentler, kapalı moment halkaları oluşturur (Şekil 2.64(a) ve 2.64(b)).



Şekil 2.64. (a) Demir kristalinde bileşke manyetik momentleri birbirine dik olan birçok bölge vardır. **(b)** Dış alan uygulanınca bölgeler daha yüksek enerjili olan ara halleri geçebilir ve dış alan yönüne yönelebilir. Dış alan kalkınca yine öylece kalırlar ve sürüp giden büyük bir bileşke manyetik momenti oluştururlar (Perişanoğlu, 2014).

Ferromanyetik maddelerin mıknatılanması zor'a da bağlıdır. Ferromanyetik maddelerin üzerlerine uygulanan basınca bağlı olarak mıknatıslanmasına piezzomanyetizma denir. Örnek olarak bir basınç kuvveti nikel için mıknatıslanmayı artırırken, bir gerilme kuvveti M'yi dolayısıyla da μ'yü azaltır. Bu etki belirli Fe-Ni alaşımlarındaki (Permalloy: mıknatıslanma oranı yüksek demir-nikel alaşımı) duruma tamamen terstir. Çünkü bu alaşımda gerilme kuvveti M'yi ya da μ'yü artırır. Polikristal demirde durum daha karmaşıktır. Düşük alanlarda Demir Permalloy gibi davranırken, yüksek alanlarda Nikel'e benzer davranış sergiler. Piezzomanyetizmanın tersine ise, belirli ferromanyetik malzemelerde oluşan elastik şekil veya boyut değiştirme olayı olarak tanımlanan manyetostriksiyon denir.

2.7.1.d. Antiferromanyetizma

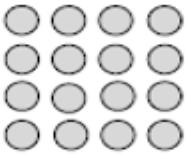
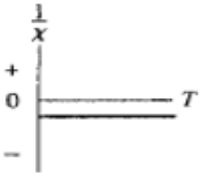
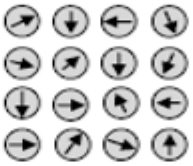
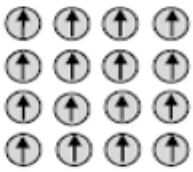
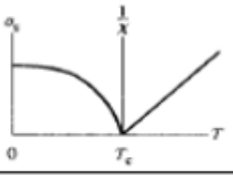
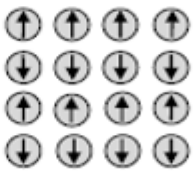
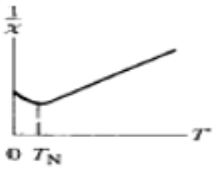
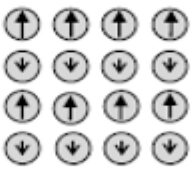
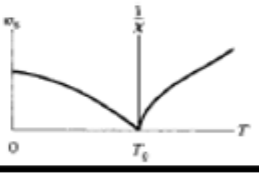
Antiferromanyetik maddeler, ferromanyetik maddelere özellikleri bakımından çok benzemelerine rağmen komşu atomlar arasındaki karşılıklı değişim etkileri atomik manyetik momentlerin anti-paralel dizilmelerine neden olur. Bununla birlikte manyetik alan kalkınca, antiferromanyetik maddeler paramanyetik maddeler gibi davranış sergilerler. Antiferromanyetik maddeler, Néel sıcaklığı olarak bilinen geçiş sıcaklığı değerlerinde ferromanyetik maddeler gibi paramanyetik özellik gösterirler. Periyodik çizelgede oda sıcaklığında antiferromanyetik özellik gösteren tek element kromdur.

2.7.1.e. Ferrimanyetizma

Ferrimanyetik maddeler, ferromanyetik maddeler gibi manyetik alana girdiklerinde genelde daha az satürasyon (doyum) mıknatıslanmasına sahip olsa da davranışları çoğunlukla benzerdir. Ferromanyetik maddelerde atomların paralel sıralanmış manyetik momentleri varken, ferrimanyetik maddelerde karşılıklı değişim etkilerinin sonucunda kristalin bazı bölgelerinde atomların paralel sıralanmış manyetik momentleri gözlenirken, bazı bölgelerinde de atomların anti-paralel sıralanmış manyetik momentleri gözlenir. Örneğin; Baryum ferrite ($BaO.6Fe_2O_3$) birim hücresinde 64 iyon vardır ve bunlardan baryum ve oksijen iyonları manyetik momente sahip değildir. Ancak

uygulanan alana parelel net bir mıknatıslanma vermek için, 16 Fe^{+3} iyonunun paralel sıralanmış manyetik momenti varken, 8 Fe^{+3} iyonunun ise anti-paralel sıralanmış manyetik momenti vardır. Saf elementlere nazaran daha karmaşık kristal yapıya sahip bileşiklerde sadece ferrimanyetizma gözlenir.

Yukarıda sınıfladığımız malzemelerin manyetik duygunluğunun büyüklüğünü (χ), atomlardaki manyetik düzen ve manyetik duygunluğun sıcaklıkla değişimi şematik olarak Şekil 2.65'de verilmiştir.

Magnetik özellik	Magnetik duyguluk ve şiddeti	Madde atomlarındaki magnetik düzen	Magnetik duygunluğun sıcaklıkla değişimi
Diamagnetik	Küçük ve negatif Şiddeti: 10^{-6} ile 10^{-5} mertebesinde		
Paramagnetik	Küçük ve pozitif Şiddeti: 10^{-5} ile 10^{-3} mertebesinde		
Ferromagnetik	Büyük ve pozitif Şiddeti: uygulanan alana bağlı		
Antiferromagnetik	Küçük ve pozitif Şiddeti: 10^{-5} ile 10^{-3} mertebesinde		
Ferrimagnetik	Büyük ve pozitif Şiddeti: uygulanan alana bağlı		

Şekil 2.65. Magnetik malzeme sınıflarının manyetik duygunluk ve şiddeti, atomlardaki magnetik düzen ve magnetik duygunluğun sıcaklıkla değişiminin şematik gösterimi.

2.8. Dış Manyetik Alanda Atom

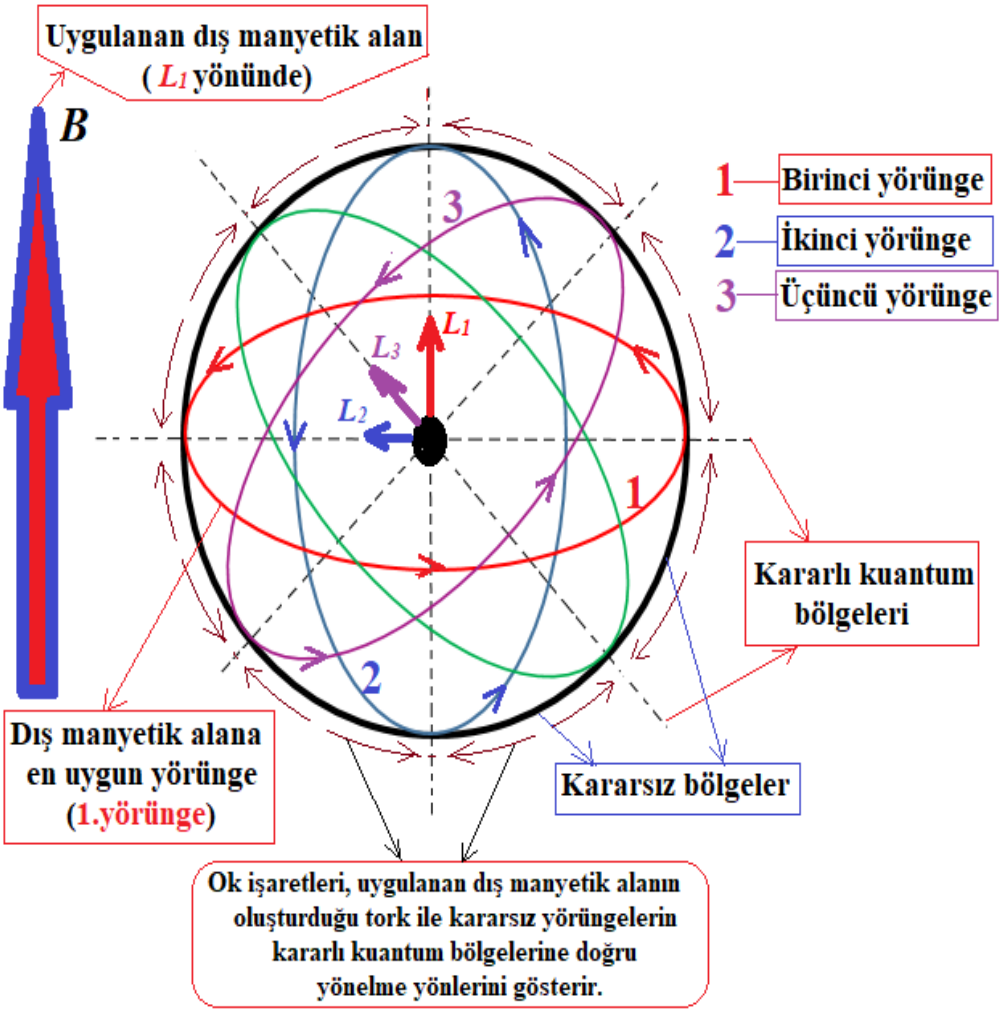
Madde atomlarının sahip olduğu manyetik dipol momentleri sebebiyle, bir dış manyetik alan içerisine konulan bu maddenin manyetik özellikleri üzerine dış manyetik alan önemli ölçüde etki edeceği açıktır. Bu durumun sebebi bir önceki bölümlerde izah edilmiştir. Kuantum mekaniğine göre, bir dış manyetik alan içerisine bir atom yerleştirildiğinde bu dış manyetik alan büyüklüğünün şiddetine göre atomun manyetik dipol momenti üzerinde bir tork oluşturur. Eşitlik 2.91'de matematiksel olarak verilen bu tork manyetik dipol momenti uygulanan manyetik alan ile aynı yönde olmaya zorlar. Bu durumun sebebi şu şekilde izah edilebilir: 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 (dış manyetik alan altında yörünge yarılması-Zeeman olayı). Demekki ortada bir yozlaşma (olması gerekenin olmadığı durum-dejenerasyon) durumu vardır. Dışarıdan uygulanan manyetik alan bu dejenerasyonu ortadan kaldırmakta ve 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.

$$\tau = \mu B sin\theta \tag{2.91}$$

Başlangıçta rastgele yönelmiş olan yörüngelere sahip madde atomlarına bir dış manyetik alan uygulanınca bu yörüngelerin enerji durumlarının farklılaşması şu şekilde meydana gelir: Atomun dış manyetik alan ile aynı yönde bir manyetik momentuma sahip yörüngeleri enerji bakımından en uygun hale gelir. Dış manyetik alanla zıt bir manyetik momentuma sahip olan yörüngeler ise enerji bakımından en istenmeyen durumdadır. Diğer herhangi bir yönde manyetik momentuma sahip olan yörüngelerin enerji durumu ise bu iki sınır halin arasındadır. Dış manyetik alan yokluğunda eşit enerji düzeyine sahip bu yörüngeler, şimdi enerji bakımından farklı bir hale gelmişlerdir.

Dolayısıyla herbirindeki elektronların geçişi aynı çizgiyi vermeyecektir.

Eğer enerji atomun içinde kuantumlu olmasaydı ve her yörünge alan içindeki konumunu muhafaza etseydi, normal spektrumdaki her bir çizginin alan içinde birbirine yakın sonsuz sayıda çizgiye yarılması gerekirdi. Oysa, çizgiler ancak sınırlı ve az sayıda çizgiye yarılıyor. Demek ki, her yöne doğru yönelmiş pek çok sayıdaki yörünge alan içinde kendilerini ayarlayarak belli enerji düzeylerinde toplanmışlardır. Çünkü, yörüngelerin alan içindeki yöneliş biçiminin neden olduğu enerji farklılığı da kuantumludur. Bu nedenle, her yörünge kendisine en yakın kuantum bölgesine varıncaya kadar döner ve böylece her biri farklı bir şekilde yönelmiş çok sayıdaki yörünge birkaç kuantum bölgesine toplanmış olur. Bu bölgelerin dışında kalan bir yörünge artık bulunmaz. Yörüngenin enerji düzeyi ne kadar yüksek ise kararlı kuantum bölgelerinin sayısı da o kadar çok olur. Bu sonuç aynı zamanda manyetik kuantum sayısının ortaya çıkma sebebidir. Şekil 2.66'da bu durum şematik olarak izah edilmeye çalışılmıştır.



Şekil 2.66. Bir dış manyetik alan yok iken hepsi eşit enerjili olan fakat herbiri farklı yönelmiş olan yörüngelerin, dış manyetik alan uygulanınca enerji bakımından farklı hale gelerek oluşan kararlı bölgelere doğru yönelimlerini gösteren şematik diagram.

Yukarıdaki paragraflarda bahsedilen spektral çizgilerindeki bu yarılmalar Faraday tarafından incelenmiş, Lorentz tarafından klasik teori ile izah edilmeye çalışılmış ve Zeeman tarafından da ilk olarak gözlemlenmiştir. Kuantum mekaniğinde spektral çizgilerin frekans ve enerjilerindeki kayma, geçişlerin neden olduğu enerji seviyelerinin biri veya tümündeki kayma anlamına gelir. Tekli (singlet) seviyeler arasındaki geçişler sonucunda spektral çizgilerde gözlemlenen etki Zeeman etkisi olup, ilk ya da son seviyenin veya her ikisinin toplam spini sıfır olmadığında ise Anormal Zeeman etkisi gözlemlenir. İki etki arasında önemli bir fark olmadığından genelde birbirinden ayırt

edilmezler. Ancak, Anormal Zeeman olayı dış manyetik alanın zayıf olduğu durumlarda gözlemlenir.

2.8.1. Normal Zeeman olayı

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,

$$\Delta E = -\vec{\mu}_l.\vec{B}_0 = -\mu B\cos\theta = -\mu_z B_0 \tag{2.92}$$

ifadesiyle verilen ek bir enerjiye sahip olur. Bu ifadede dış manyetik alan *z* doğrultusunda etki etmektedir. Buna göre, uzay kuantumlanması sebebiyle, μ_z eşitlik 2.93'de ki gibi yazılır.

$$\mu_z = -m_l \mu_{spin} = -m_l \mu_B = -m_l \frac{e\mathrm{h}}{2m_e} \tag{2.93}$$

Eşitlik 2.93'deki ifade eşitlik 2.92'de yerine yazılırsa;

$$\Delta E = m_l \left(\frac{e\mathrm{h}}{2m_e} \right) B = m_l \mu_B B \tag{2.94}$$

ifadesi elde edilir.

Demek ki bir manyetik alanda, belirli bir atomun enerjisi, *n*'ye ek olarak m_l'nin değerlerine de bağlıdır. Toplam 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 $\Delta m_l = 0, \mp 1$ ile kısıtlanmış olduğundan, l'leri farklı olan iki durum arasındaki geçişten doğan tayf çizgisinin sadece üç bileşene yarılmasını bekleriz. Normal Zeeman olayı v_0 frekanslı bir tayf çizgisinin enejileri ve frekansları;

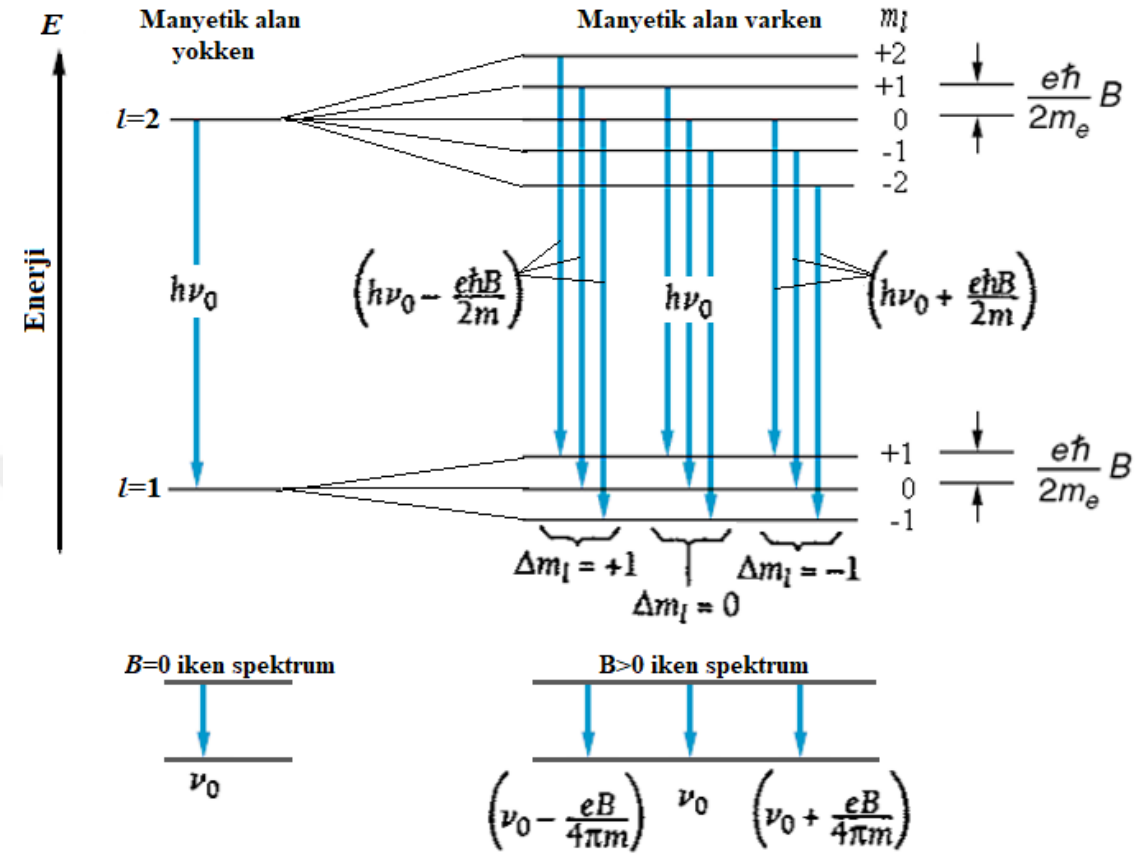
$$E_1 = E_0 - \frac{e\mathrm{h}}{2m_e} B \qquad \text{ve} \qquad \nu_1 = \nu_0 - \mu_B \frac{B}{h} = \nu_0 - \frac{eB}{4\pi m_e} \tag{2.95}$$

$$E_2 = E_0 \qquad \text{ve} \qquad \nu_2 = \nu_0 \tag{2.96}$$

$$E_1 = E_0 + \frac{e\mathrm{h}}{2m_e} B \qquad \text{ve} \qquad \nu_3 = \nu_0 + \mu_B \frac{B}{h} = \nu_0 + \frac{eB}{4\pi m_e} \tag{2.97}$$

ifadeleriyle verilir. Bu durum şematik olarak Şekil 2.67'de l=2 seviyesinden l=1 enerji seviyesine geçişler için gösterilmiştir.

Bu olay ilk defa 1896'da Hollandalı fizikçi Peter Zeeman tarafından gözlemlendiği için Zeeman olayı olarak adlandırılır. Zeeman olayı uzay kuantumlanmasının parlak bir örneğidir.



Şekil 2.67. Normal Zeeman olayında l=2 seviyesinden l=1 seviyesine manyetik alanın varlığındaki geçişlerde seviyelerin yarılmasını gösteren şematik diagram.

Zeeman olayı spin-yörünge kublajının anlaşılmasının yolunu açmıştır. Tayf çizgilerinin ince yapı olarak bilinen ikiye yarılması, atomdaki elektronların spin ve yörünge açısal momentumlarının arasındaki, spin yörünge bağlaşması olarak anılan bir manyetik etkileşmeden kaynaklanır.

Spin yörünge bağlaşması, basit bir klasik model çerçevesinde anlaşılabilir. Bir çekirdek etrafında dolanan bir elektron, kendi referans sisteminde çekirdek onun etrafında dolandığından, kendisini bir manyetik alan içerisinde bulur. Bu manyetik alan, elektronun kendi spin manyetik momenti üzerine etki ederek bir çeşit iç Zeeman olayı oluşturur.

S spin vektörünün yönelimine bağlı olarak, bir atom elektronunun enerjisi, spin yörünge bağlaşması olmadığındaki enerjisinden $\mu_B B$ kadar daha fazla veya daha az olacaktır. Sonuç her kuantum durumunun (yörünge açısal momentumun bulunmadığı *s* durumları dışında) iki alt duruma yarılmasıdır. Gözlenen ince yapı yarılması ile uyum içinde olan tek değer *s*=1/2'dir. Spinin yokluğundaki tek durumlar aslında ikiz durumlar olduğundan ***S*** spin vektörünün mümkün 2*s*+1 yönelim sayısı 2 olmalıdır. 2*s*+1=2'den *s*=1/2 bulunur.

2.8.2. Anormal Zeeman olayı

Anormal Zeeman olayında, spin ve yörünge manyetizmasının *s* veya *l* (veya ***S*** veya ***L***)'den sadece birisi ile ifade edilemeyip her ikisi birden kullanıldığında açıklanabilen durumdur. Önceden de belirttiğimiz gibi Anormal Zeeman olayı, ilk veya son seviyenin ya da her iki durumunda spini sıfırdan farklı olduğu durumlarda meydana gelir. Spin ve yörünge manyetizmasının nispi katkıları farklı olduğundan farklı *g* faktörlerine sahiptirler. *g* faktörleri *J* toplam açısal momentumuyla belirlenir (Eşitlik 2.99) ve bu sebeple g_j faktörleri olarak adlandırılırlar. Böylece taban ve uyarılmış hallerin terimlerindeki yarılma normal Zeeman etkisinden farklıdır.

$$\vec{J} = \vec{L} + \vec{S} \tag{2.98}$$

LS çiftleniminde elektronun toplam dipol momenti,

$$\vec{\mu}_J = \vec{\mu}_l + \vec{\mu}_s \tag{2.99}$$

ile verilir. Bu moment bir dış alan $\boldsymbol{B_0}$ ile etkileştiğinde enerji yarılmaları,

$$\Delta E_J = -\vec{\mu}_J . \vec{B}_0 \tag{2.100}$$

ile belirlenir. Eşitlik (2.99)'da verilen ifade (2.100) eşitliğinde yerine konulup manyetik alanla etkileşmeler gözönüne alınarak,

$$\Delta E_J = \frac{\mu_B B_0}{h}(g_l L_Z + g_s S_Z) \tag{2.101}$$

enerji değişim ifadesi elde edilir. Bu da vektör modeli (Şekil 2.68) hesaplamaları ile aşağıdaki (2.102) eşitliği kullanılarak,

$$L_z = \frac{J^2 + L^2 - S^2}{2J^2} J_z \qquad \text{ve} \qquad S_z = \frac{J^2 + S^2 - L^2}{2J^2} J_z \tag{2.102}$$

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

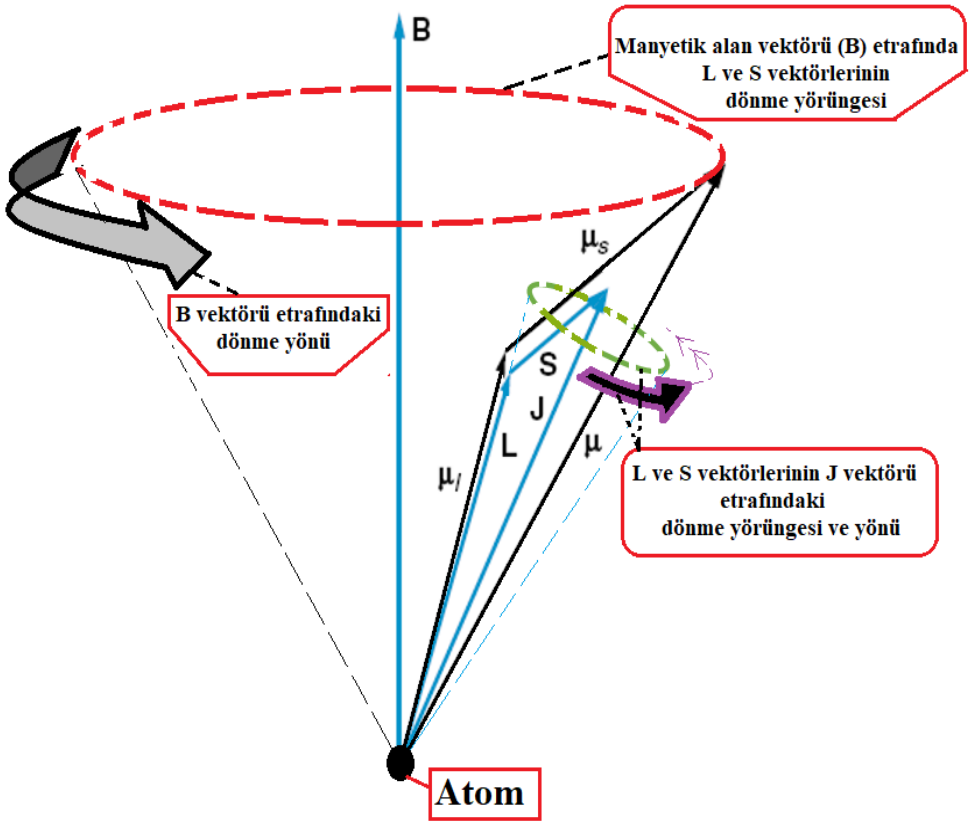
$$\Delta E_J = g_J \mu_B m_J B_0 \tag{2.103}$$

şeklinde ifade edilir. Burada g_J, Landé g faktörü olarak adlandırılır ve (2.104) eşitliğindeki gibi ifade edilir.

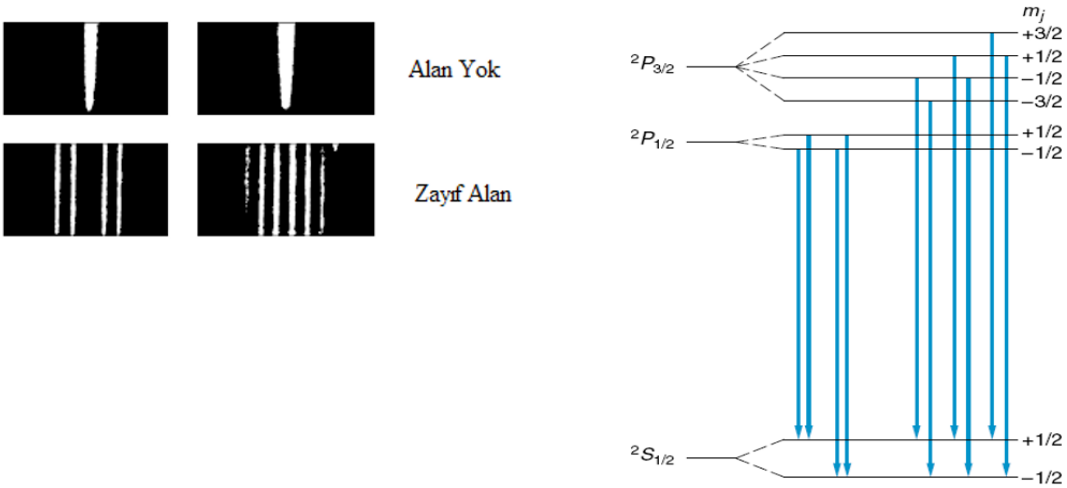
$$g_J = g_l \frac{J(J+1) + l(l+1) - s(s+1)}{2J(J+1)} + g_s \frac{J(J+1) + s(s+1) - l(l+1)}{2J(J+1)} \tag{2.104}$$

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 yarılmalar 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 2.69 sodyumun $2P_{1/2}$, $2P_{3/2}$ ve $2S_{1/2}$ ikili seviyelerindeki yarılmalarını göstermektedir.



Şekil 2.68. *J* toplam açısal momentumun elde edildiği vektör model diagramı.

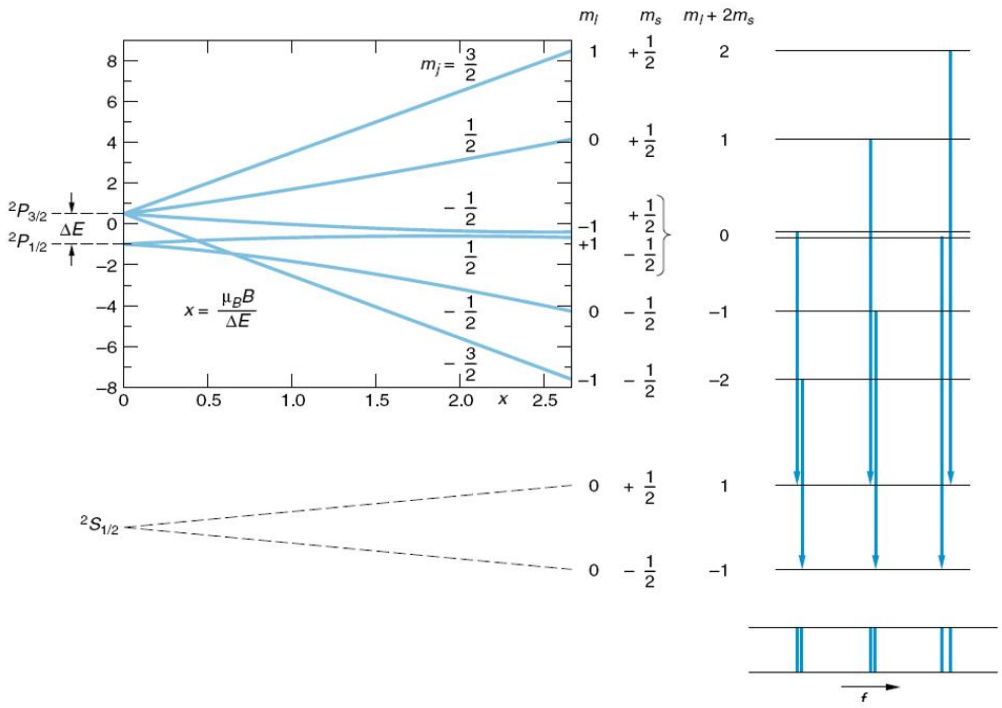


Şekil 2.69. Sodyumun $2P_{1/2}$, $2P_{3/2}$ ve $2S_{1/2}$ ikili seviyelerindeki yarılmaları (Porikli, 2009).

$2P_{1/2}\rightarrow 2S_{1/2}$ geçişi için $\Delta m_j=\pm 1$ veya 0 seçim kuralının getirdiği değerler neticesinde dört çizgi ve $2P_{3/2}\rightarrow 2S_{1/2}$ geçişinde de altı çizgi verir. Bu çizgilerin enerjileri (2.103) ve (2.104) denklemlerinden $e\hbar B/2m_e$ olarak bulabiliriz. 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,

$$\Delta E = (m_l + 2m_s)\left(\frac{e\mathrm{h}B_0}{2m_e}\right) = (m_l + 2m_s)\mu_B B_0 \qquad (2.105)$$

denkleminden bulabiliriz. Yarılma normal Zeeman etkisi ile benzerdir. F. Pachen ve E. Back'in keşfinden sonra, büyük manyetik alan değerlerinde bu türden bir davranış Pachen-Back etkisi olarak adlandırıldı. Şekil 2.70, B'nin büyüklüğünün artmasıyla Anormal Zeeman etkisinden Pachen-Back etkisine geçişteki seviye yarılmalarını ve geçişleri göstermektedir (Porikli, 2009).



Şekil 2.70. Anormal Zeeman etkisinden Pachen-Back etkisine geçişte seviyelerdeki yarılmalar (Porikli, 2009).

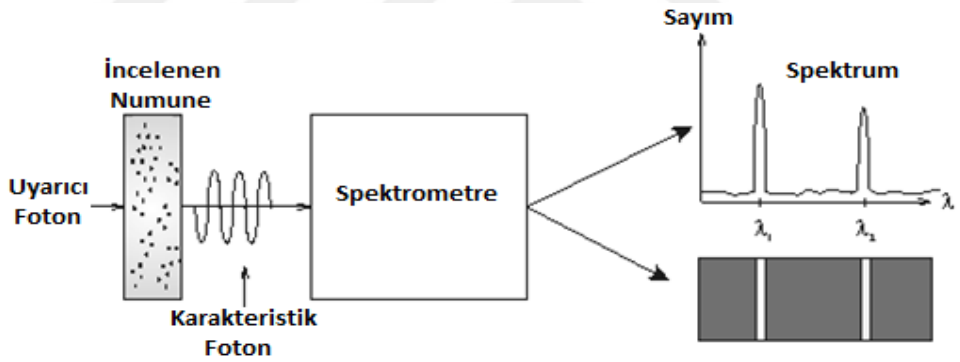
3. MATERYAL ve YÖNTEM

3.1. *X*-Işını Flüoresans Tekniği (*XRF*)

17. yüzyılda Newton'nun güneş ışığının değişik renkteki bileşenlerden oluştuğunu ve bunların bir araya gelmesi ile tekrar beyaz ışığın oluştuğunu göstermesinden sonra, bilim insanları, maddeler tarafından yayımlanan sürekli ya da çizgi spektrumları şeklinde olan emisyon spektrumlarının özelliklerini araştırmaya başladılar. Bir maddenin emisyon spektrumu, maddenin bir örneğinin ısı veya başka bir şekildeki enerji (elektromanyetik radyasyon, yüksek voltajda elektrik boşalımı vb.) ile etkileşmesinden sonra gözlenebilir. Her elementin emisyon spektrumu farklıdır. Atomik spektrumlardaki karakteristik çizgiler, aynı insanların tanınmasında parmak izlerinin kullanımı gibi, bilinmeyen atomların kimyasal analizi için kullanılabilir. Eğer bilinmeyen bir maddenin emisyon spektrumundaki çizgiler bilinen bir maddeninkilerle tam bir uyum sağlıyorsa, o maddenin belirlenmesi için yeterlidir. Emisyon spektrometreleri ile atomların her çeşit emisyonunu tanımlamak mümkündür, bunlar temel olarak; elektronlar, *X*-ışınları ve ışık fotonlarıdır. Nitel (Kalitatif) ve nicel (Kantitatif) numune analizleri için kullanılan metotlardan bazıları; atomik yayımlama spektrometresi, atomik soğurma spektrometresi, optik emisyon spektrometresi, *X*-ışını Flüoresans, *X*-ışını veya γ-ışını geçiş teknikleri ve kütle spektrometresidir. Bu spektrometrelerle elde edilen spektrumun farklı bölgelerinde yapılan spektroskopik çalışmalar bize atom veya molekülün farklı özellikleri hakkında bilgi verirler. Örneğin; morötesi bölgesi, moleküler bağ yapıları ve şekilleri, görünür bölge; elektronik geçişler ve maddelerin elektronik yapılarının durumu, kızıl ötesi ve uzak kızıl ötesi (Far – IR) bölgeleri ise moleküler bağların titreşim durumları ve moleküllerin dönme enerjileri hakkında bilgi verirler. Bu tür bilgilerin değerlendirilmesiyle incelenen örnek hakkında ayrıntılı bilgi edinilebilir. Bu metotlar arasından, *X*-ışını flüoresans spektrometresi üzerinde duracağız.

Günümüzde *XRF* tekniği ile ilgili uygulamalar için pek çok spektrometre geliştirilmiştir.

X-ışını spektrometrelerinin temel fonksiyonu karakteristik çizgi şiddetlerini ölçmek ve numuneden gelen çok enerjili şuayı ayırmaktır. *X*-ışını flüoresans yöntemlerinde, bir *X*-ışını tüpünde numuneyi hedef alana yerleştirerek *X*-ışınları yayımlama (emisyon) spektrumunu elde etmek uygun gibi görünmekle birlikte, bunun birçok materyale uygulanmasındaki zorluklar nedeniyle çok başvurulan bir yöntem değildir. Bunun yerine, numunenin ışınlanması daha yaygın olarak *X*-ışınları tüpünden yayımlanan *X*-ışınları veya radyoaktif kaynaklardan sağlanan *X*-ışını ya da γ-ışını demetiyle yapılır. Bu durumda birincil *X*-ışınları numunedeki elementler tarafından soğurulurlar ve kendi karakteristik *X*-ışını flüoresansını yayarlar. Bu işlem *X*-ışını flüoresans veya yayım yöntemi olarak adlandırılır (Şekil 3.1). *X*-ışını flüoresansı, atom numarası oksijenden büyük olan elementlerin kalite analizinde en çok kullanılan analitik yöntemlerden biridir.

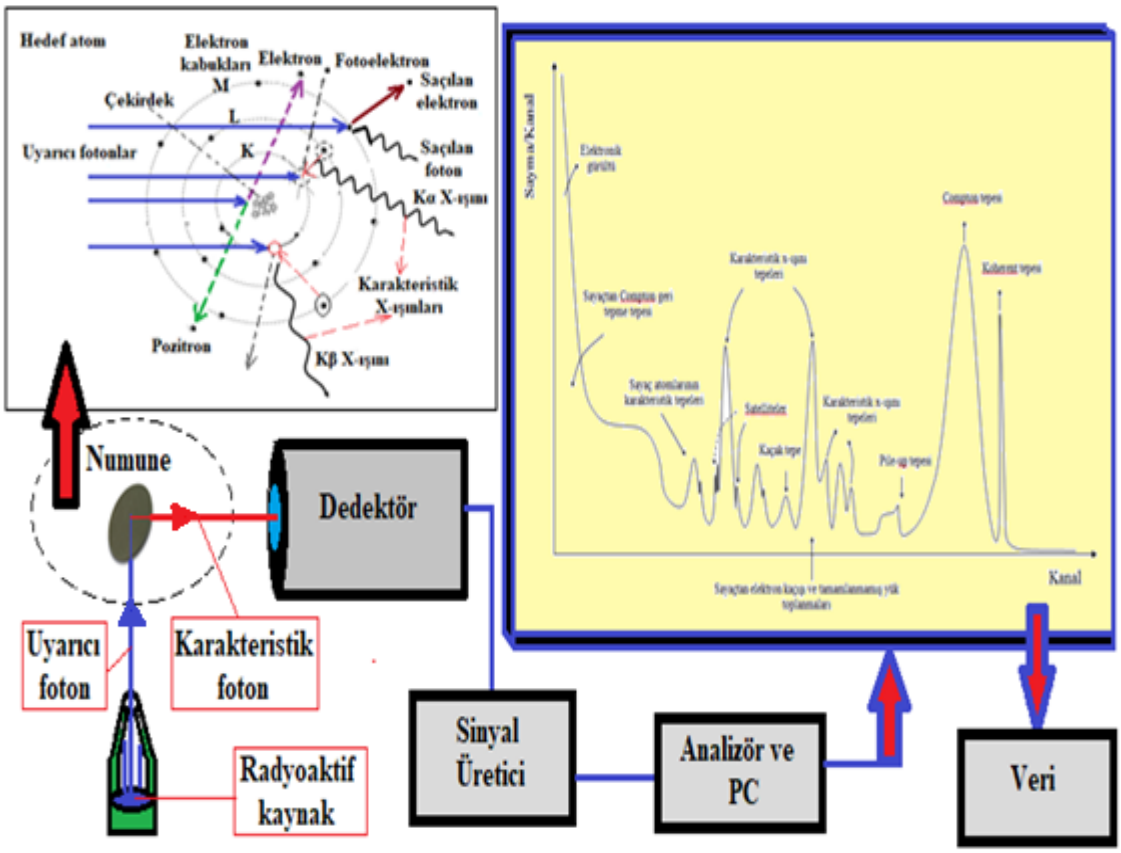


Şekil 3.1. *X*-ışını emisyon spektroskopisi.

Bir spektrometre yeterli rezolüsyona sahip olmanın yanında özellikle eser element analizlerinde istatistik bakımdan önemli ölçümler yapabilmek için temel sayma üzerinde yeterince büyük bir cevap sağlamalıdır. Ayrıca spektrometre ilgilenilen enerji veya dalga boyu bölgesinde ölçüm yapabilme imkânı sunmalıdır. Bu yüzden spektrometre seçiminde rezolüsyon (Bir spektrometrenin karakteristik çizgileri ayırabilme kabiliyetidir.), cevap fonksiyonu (karakteristik pik), temel sayma seviyesi ve enerji veya dalga boyu aralığı faktörleri önemlidir. Bu faktörler birbirinden bağımsız değildir. Mesela rezolüsyonu sabit tutmak mutlak pik şiddetinin düşmesine sebep olur. Bütün bu özellikleri *XRF* analitik tekniğini kullanarak sağlayabiliriz. Bunun için *XRF*

tekniği çok çeşitli numune analizlerinde tercih edilir.

XRF tekniğinin temel prensibi Şekil 3.2'de gösterilmiştir. Bir atom herhangi bir yöntemle uyarıldığında atomun bir iç tabaka elektronu koparılabilir. Atomun temel hale geçişi (de-excitation) sırasında daha dış tabakadaki bir elektron bu iç tabakadaki boşluğu doldurur. İki tabaka arasındaki enerji farkı bir *X*-ışını fotonu olarak atomdan yayımlanır. Karakteristik piklerin sayısı bir karakteristik *X*-ışını spektrumu oluşturur. Piklerin enerjileri numunedeki elementlerin enerjilerini (kalitatif analiz), piklerin şiddeti ise elementlerin konsantrasyonlarını (semi-kantitatif ya da kantitatif analiz) verir. Tipik bir *XRF* spektrometre; bir pirimer radyasyon kaynağı (genellikle bir radyoizotop kaynak veya *X*-ışını tüpü) ve numuneden yayımlanan karakteristik *X*-ışınlarını (sekonder *X*-ışınları) saymak için kullanılan bir dedektör grubundan oluşur.



Şekil 3.2. *XRF* tekniği ve tipik *XRF* analiz düzeneği

XRF tekniğinin sağladığı avantajlar, dezavantajlar ve uygulama alanları incelendiğinde, sonuç aşağıdaki gibi özetlenebilir:

Bu tekniğin avantajları;

- *XRF* tekniği, toplu örneklerin elektronik yapısını incelemek için kullanılan klasik bir tekniktir ve bu teknik geniş bilgi sağlaması açısından uygundur.
- *XRF* tekniği, tahribatsız olması, numunelerin kolay hazırlanması, geniş bir konsantrasyon aralığında kullanılabilmesi, kesinlik ve doğruluğun iyi olması, tekrarlanabilir olması açısından çok önemlidir.
- *XRF* tekniği, basit ve hızlı numune hazırlığıyla Berilyumdan (Be) Uranyuma (U) kadar olan element konsantrasyonlarını %100 *ppm* seviyesinin altında yüksek kesinlik ve doğruluk oranıyla vermektedir.
- *XRF* tekniği, elemental kompozisyonu belirlemede kullanılan önemli yöntemlerden biridir. Hızlılığı, duyarlılığı, kullanım kolaylığı ve malzemeye zarar özellikleri göz önüne alındığında teknolojik ve bilimsel araştırmadaki önemi daha da artmaktadır.
- *XRF* tekniği, her çeşit numunede, sıvı, katı ve toz farkı olmadan elemental analiz yapmak için kullanılan en iyi analitik tekniklerden birisidir.
- *XRF* tekniği, ucuz maliyet ve otomasyon kolaylığı sağlaması açısından önemlidir.

Bu tekniğin dezavantajları çok az olup şunlardır;

- Hafif elementlere duyarlılığının düşük olması,
- Elementler arası etkileşim nedeniyle düzeltme yapılması gereği (matriks etkisi),
- Cihazların pahalı olmasıdır.

Bu tekniğin uygulama alanları çok geniş olup bunlardan en önemlileri aşağıdaki gibi sıralanabilir;

- Atom-molekül, radyasyon, astrofizik ve temel fizik araştırmaları,
- Metalürjide alaşım analizleri,

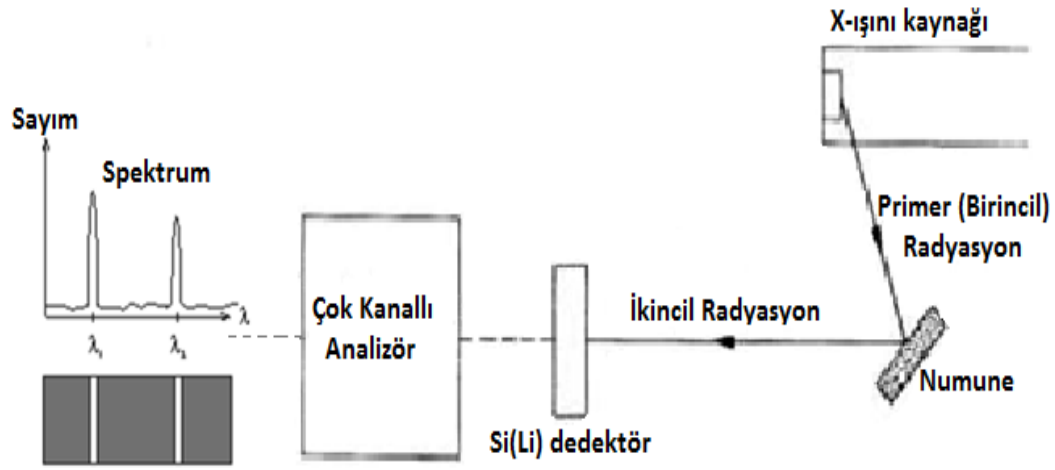
- Maden filizlerinin analizleri,
- Radyoaktif cevher analizleri,
- Endüstride, plastik, lastik, kağıt ve cam gibi maddelerde safsızlık analizleri,
- Petrol ürünleri, boya ve ince film analizleri,
- Kömürlerde kül, kalorifik değer, kükürt ve nem tayinleri,
- Çeşitli bitki örneklerinin incelenmesi,
- Çevre kirliliği analizleri,
- Arkeoloji araştırmaları ve ince metal foil, film kaplama kalınlıklarının tayinleri,
- Eczacılık, kimya ve tıbbi analiz uygulamalarında kullanılmaktadır.

Yukarıda saydığımız maddeler ışığında anlaşılıyorki *XRF* analiz tekniği çok yararlı olup, bir çok alanda ilgilenilen numunelerin kantitatif ve kalitatif element analizleri için yaygın olarak kullanılmaktadır.

3.2. Enerji Ayırımlı *X*-Işını Flüoresans Spektrometresi

Enerji dağılım spektrometreleri, 1960'lardan sonra yüksek ayırım gücüne sahip katıhal dedektörlerinin geliştirilmesi ile ortaya çıkmıştır. Bu tür dedektörlerin ve dedektör elektroniğinin sayesinde değişik enerjilere sahip *X*-ışınlarının spektral çizgileri ayırt edilebilir. Bu spektrometrelerde *X*-ışını kaynağı olarak genelde bir *X*-ışını tüpü kullanılır, ancak masaüstü ve elde taşınabilen modellerinde $^{55}\mathrm{Fe}$, $^{109}\mathrm{Cd}$, $^{244}\mathrm{Cm}$, $^{241}\mathrm{Am}$ ve $^{57}\mathrm{Co}$ gibi radyoaktif izotoplar da kullanılabilir. Kullanılan dedektörler çoğunlukla sıvı azot veya peltier soğutmalı Si(Li) katıhal dedektörleridir. Elde taşınabilen cihazlarda p-i-n diyot dedektörleri yaygındır.

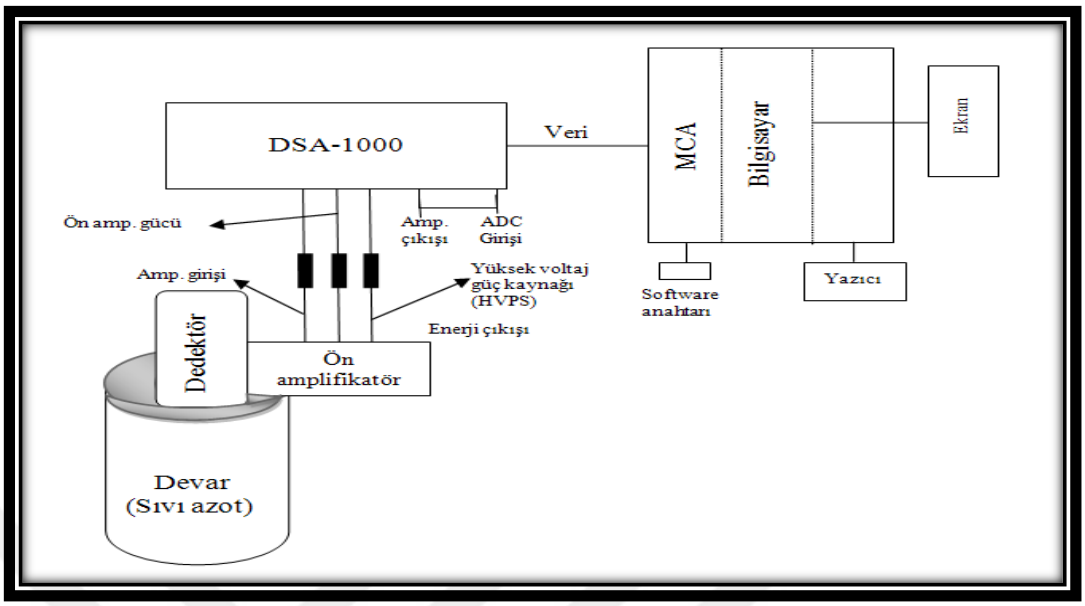
X-ışını kaynağından çıkan primer radyasyon numuneye gönderilir ve numuneden yayımlanan ikincil *X*-ışınları karakteristik çizgileri içerir. Bu spektrometrede difraksiyon yoktur. Dedektör tarafından algılanan ikincil radyasyon, enerjilerine göre, çok kanallı analizör ile (multi-channel analyzer) ayrılır (Şekil 3.3'e bak).



Şekil 3.3. Enerji ayırımlı *X*-ışını spektrometresi.

Bu çalışmada kullanılan enerji ayırımlı *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 dangıldan (*software key*) oluşmaktadır (Şekil 3.4).

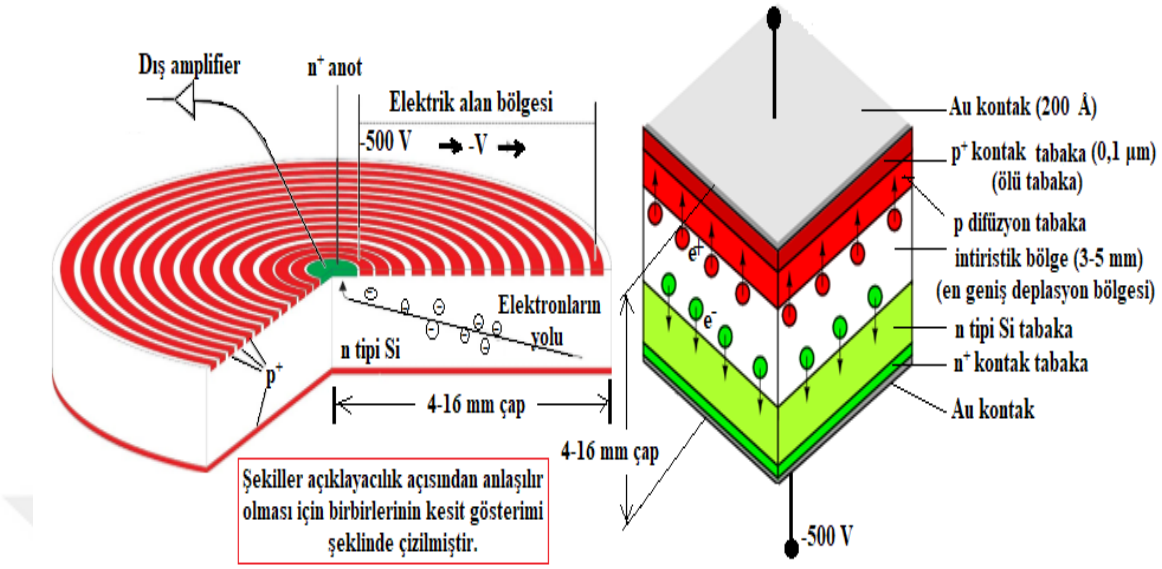
Kullandığımız *DSA*-1000 sayma sistemi, yüksek voltaj güç kaynağı, yükseltici, *ADC* ve *MCA*'yı ihtiva etmektedir. Yüksek voltaj güç kaynağı, amplifikatör ve *ADC*'nin koşulları Genie-2000 programı ile kontrol edilmektedir. *DSA*-1000, gelişmiş dijital sinyal proses teknikleriyle donanımlı çok kanallı bir analizördür. *DSA*-1000, sinyal prosesinin sonrasında sinyalleri sayısallaştıran dönüştürücü sistemlerden farklı olarak sinyal prosesinin öncesinde ön yükselticiden alınan sinyalleri sayısallaştırır. Analog devre sayısının azalmasıyla hassasiyet, yeniden üretilebilirlik ve kararlılığın artması sağlanmış olur. Dijital sinyal proseslerinin kullanımı pulsların daha hızlı ve hassas olarak işlenmesini sağlayarak sinyal toplama performansının ve spektrum rezolüsyonunun artmasını sağlar.



Şekil 3.4. Sayma sistemi.

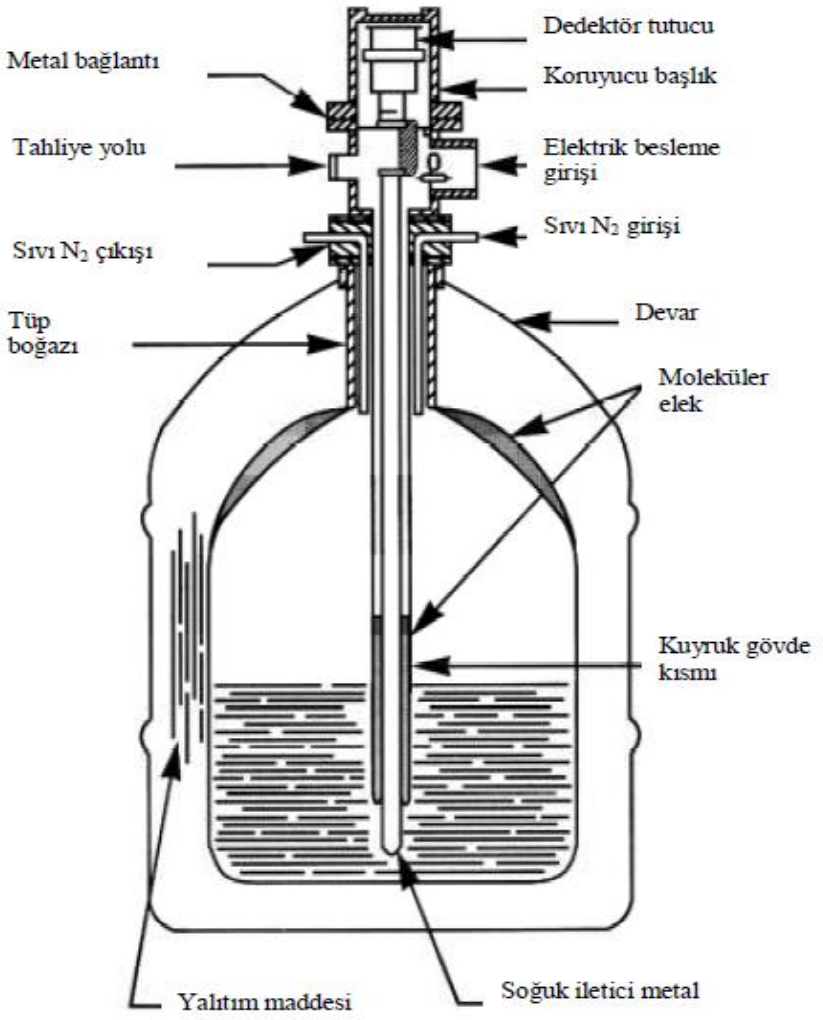
3.2.1. Si(Li) dedektör

İncelemek istediğimiz elementlerin karakteristik *X*-ışını spektrumlarını elde etmek için araştırma alanlarına bağlı olarak çeşitli yarı iletken dedektörler kullanılmaktadır. Çalışmanın amacına göre dedektör seçiminde, dedektörün hassas olduğu enerji aralığı ve ayırma gücü gibi birtakım özellikler çalışma açısından oldukça önemlidir. Enerji ayırımlı *X*-ışını spektroskopisinde ayırma gücü en yüksek dedektörler yarı iletken dedektörlerdir. Çalışmamızda karakteristik *X*-ışınlarının enerjileri hem birbirine yakın değerlere hem de düşük enerji bölgesine düşen değerlere sahip olduğu için, yarı iletken dedektörlerden biri olan Si(Li) dedektörü kullanılmıştır. Karakteristik *X*-ışını şiddet ölçümlerinde kullanılan en önemli dedektörlerden biri lityum sürüklenmiş katıhal dedektörü olup, pozitif ve negatif (p tipi ve n tipi) bölgeleri arasında intiristik (i-tipi) bölgeye sahip bir kristalden ibarettir. Ayrıca böyle bir sayaç p-i-n tipi bir diyottur (Şekil 3.5'e bak). İntiristik bölge, uygun şartlarda p-tipi germanyum (veya silisyum) içerisine lityum sürüklenmesiyle meydana gelmiştir. Dedektörün p-tipi tabakası aktif değildir ve sayma sistemine katkısı olmayan bu tabaka ölü tabaka olarak bilinir.



Şekil 3.5. Si(Li) katıhal yarıiletken dedektörünün şematik gösterimi ve çalışma prensibi.

Sayım için önemli bir faktör olan geometrik verimlilik, dedektörün alanı ile doğru orantılı, ancak ayırma gücü ile ters orantılıdır. Elektrotlar, lityum sürüklenmesiyle elde edilmiş silisyum yüzeyine yaklaşık olarak 200 A^0 kalınlığında altın buharlaştırılmasıyla elde edilmiştir. Dedektör, en uygun ayırma gücünü elde etmek ve gürültüyü azaltmak için sıvı azot (-196°C) sıcaklığında tutulmaktadır ve dış yüzeyden gelebilecek yüzey kirlenmesini önlemek için 12 µm kalınlığında berilyum pencere ile koruma altına alınmıştır. Dedektör, Şekil 3.6'da görüldüğü gibi sıvı azot devarının içine bağlanmış olan bir vakum odasına monte edilmiştir. Böylece detektörün hassas yüzeyi rutubetten ve diğer kirleticilerden korunmuştur.



Şekil 3.6. Kriyostat ve bölümleri (Uğurlu, 2013).

E enerjili bir foton dedektörün aktif alanına düştüğünde silisyum atomlarıyla etkileşir. Bu etkileşme neticesinde oluşan fotoelektronlar dedektör içerisinde hareket ederken, yolları boyunca elektron-hole (boşluk) çiftleri meydana getirirler. Bu olay, fotoelektronun enerjisi artık elektron-hole çiftleri meydana getirmeye yetmeyecek duruma gelinceye kadar devam eder. Si(Li) dedektörüne yaklaşık -500 voltluk ters besleme potansiyeli uygulanır. Meydana gelen elektrik alanı, fotonların oluşturduğu elektron-hole yüklerini toplar. Ters beslemeden dolayı elektronlar n-tipi bölgeye, boşluklar p-tipi bölgeye sürüklenir ve dedektör içine gelen fotonun enerjisi ile orantılı olarak elektron-hole çiftleri oluşur (Şekil 3.5). n ve p tipi bölgelerde, elektrik alan vasıtasıyla toplanan yükler, akım pulsundan potansiyel pulsuna dönüştürülür. Deney

sisteminde kullanılan elektronik sistem vasıtasıyla, potansiyel pulsu, puls yükseklik analizöründe enerjisine karşılık gelen kanala yerleştirilir.

Gelen radyasyon dedektördeki Si atomlarının iyonize olmasına neden olur. Gelen radyasyonun enerjisi, bir elektron hol çifti oluşturabilmek için gerekli olan E_C=3,8 eV'dan büyük olmalıdır.

3.2.2. Sayma sistemi

Bir sayma sistemi öncelikle bir dedektör, ön yükseltici ve lineer yükseltici, analog sayısal dönüştürücü (*ADC*), yüksek voltaj kaynağı (*HV*), çok kanallı analizör (*MCA*) ve bilgisayar sisteminden oluşur. Dedektörden alınıp bilgisayara ulaşan veriler "Genie 2000" programı yardımıyla görünür ve değerlendirilebilir hale getirilir. Programın kurulu olduğu bilgisayar ve sistemin diğer kısımları arasında interface görevi yapan bir aparattan oluşmaktadır. Bilgisayarda piklerin görünümü için kullandığımız Genie 2000 programı, aynı zamanda yüksek voltaj, *ADC*, yükseltici ve *MCA* gibi sistemleride kontrol edebilmektedir.

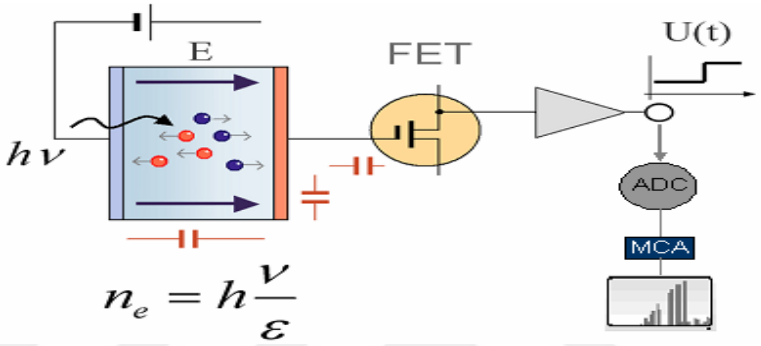
3.2.2.a. Yüksek voltaj kaynağı (High voltage supplier)

Dedektörde oluşan yükleri toplamak için dedektöre yüksek gerilim uygulanmaktadır. Uygulanan DC gerilimi -500 V ile -1500 V aralığında değişmektedir. En iyi çalışma gerilimi deneyci tarafından önceden belirlenmektedir ve bu gerilim küçük bir dedektör için birkaç yüz volt, büyük bir dedektör için beş bin volta kadar değişebilir. Genie-2000 programında dedektör üzerine uygulanabilecek maksimum gerilim -500 V'a ayarlanmış olup deney süresince uygulanan bu gerilim sabit tutulmaktadır.

3.2.2.b. Ön yükseltici (Preamplifier)

Yarı iletken dedektörler ile yüke hassas bir ön yükseltici kullanılır. Elektronik gürültüyü

minimize etmek için, genellikle bir alan etkili transistör (*FET*) olan ön yükselticinin girişi dedektör ile birlikte sıvı azot içerisinde muhafaza edilir. Ön yükseltici dedektörden gelen yükü voltaj pulsuna dönüştürür. Ön yükselticiden çıkan pulsların yükseklikleri veya genlikleri dedektörde toplanan yük miktarı eğer fotonun bütün enerjisi dedektörde soğurulmuş ise fotonun enerjisi ile orantılı olmalıdır. Bir *FET*'in Si(Li) dedektörde bağlanma şekli basitçe Şekil 3.7'de verilmiştir.



Şekil 3.7. Si(Li) yarı iletken detektöre bağlı *FET* ve diğer elemanlar (Uğurlu, 2013).

3.2.2.c. Yükseltici (Amplifier)

Bir yükselticinin birinci görevi; ön yükselticinin çıkış puls genliklerini ayırt etmek ve sayılması için uygun voltaj seviyelerine yükseltmek, ikinci görevi ise; pulsları, puls genliği ve *X*-ışını fotonu arasındaki orantılı ilişkiyi aynen koruyarak işleme uygun bir hale getirmektir. Kullanıcı, puls genişliğini belirleyen şekillendirme zamanı (*shaping time*) sabitinin seçimine dikkat etmelidir. Bir spektrumdaki pikler için en iyi rezolüsyon genellikle daha uzun zaman sabitiyle elde edilebilir. Çünkü, sistem daha uzun bir zaman üzerinden gürültünün ortalamasını alabilir. Bununla birlikte, daha uzun zaman sabitleri yüklerin daha fazla rastgele toplanmasına neden olur (Debertin ve Helmer 1988).

3.2.2.d. Analog sayısal dönüştürücü (*ADC*)

Analog sayısal dönüştürücünün görevi yükselticiden gelen analog pulsunu, onun genliğiyle orantılı bir tam sayıya çevirmektir. Ön yükselticiden gelen potansiyel pulsları

lineer yükselticide büyültüldükten sonra *ADC*'ye gönderilirler. *ADC'*de analog işlemleri yapılan bu pulslar çok kanallı analizöre gönderilir ve orada enerjilerine karşılık gelen kanallarda sayılırlar. Bu sayımlar sonucu sayacın ayırma gücüyle ilgili olarak aynı enerjili karakteristik *X*-ışınları bir pik oluştururlar. Bu pikler bir araya geldiğinde enerjiye veya dalga boyuna karşı şiddet desenleri oluştururlar ki bu desene *X*-ışını spektrumu denir.

3.2.2.e. Çok kanallı analizör (*MCA*)

Çok kanallı analizör (*MCA*) sayısal hale getirilmiş pulsları uygun gelen kanallara yerleştirir ve bilgisayar hafızasına kaydeder. Her kanal kalibrasyon işlemiyle belirlenmiş olan belli bir enerji aralığına düşen pulsları sayar.

3.3. Si(Li) Dedektörün Kalibrasyonu

Karakteristik *X*-ışınlarının şiddetlerini hem sayma hem de uyarma bakımından etkileyen önemli faktörlerden birisi dedektörün enerji kalibrasyonudur. Bu tez çalışmasında, 5.9 keV gama ışını pik tepesi için yarı maksimumumdaki tam genişliği (*FWHM*) 160 eV, aktif alanı 12 mm^2, kalınlığı 3 mm ve Be pencere kalınlığı 12 μm olan bir Si(Li) yarıiletken katıhal dedektörü kullanılmıştır. Bu dedektörün alan etkili transistör (*FET*) çıkışı, içerisinde sırasıyla yüksek voltaj kaynağı (high voltage supplier), önyükseltici (preamplifier), yükseltici (amplifier), analog sayısal dönüştürücü (*ADC*) ve çok kanallı analizör (*MCA*) bulunan entegre devrelerin birleşimi ile yapılandırılmış *DSA*-1000 sayma sistemi ile birleştirilmiştir. Ardından, birleştirilmiş Si(Li) dedektör ve *DSA*-1000 sayma sistemi, bu sistemin tüm birimlerini yöneten, spektrumları alan ve değerlendirmede kullanılan Genie-2000 programının yüklü olduğu bir bilgisayara bağlanmıştır. Bu işlemlerden sonra, bilgisayar ile sistemin diğer birimleri arasında interface görevi yapan bir dangıl (*software key*) bilgisayara monte edilerek sistem çalışır hale getirilmiştir.

Çalışır duruma getirilen detektöre Genie-2000 programı vasıtasıyla BUNYAMIN isimli

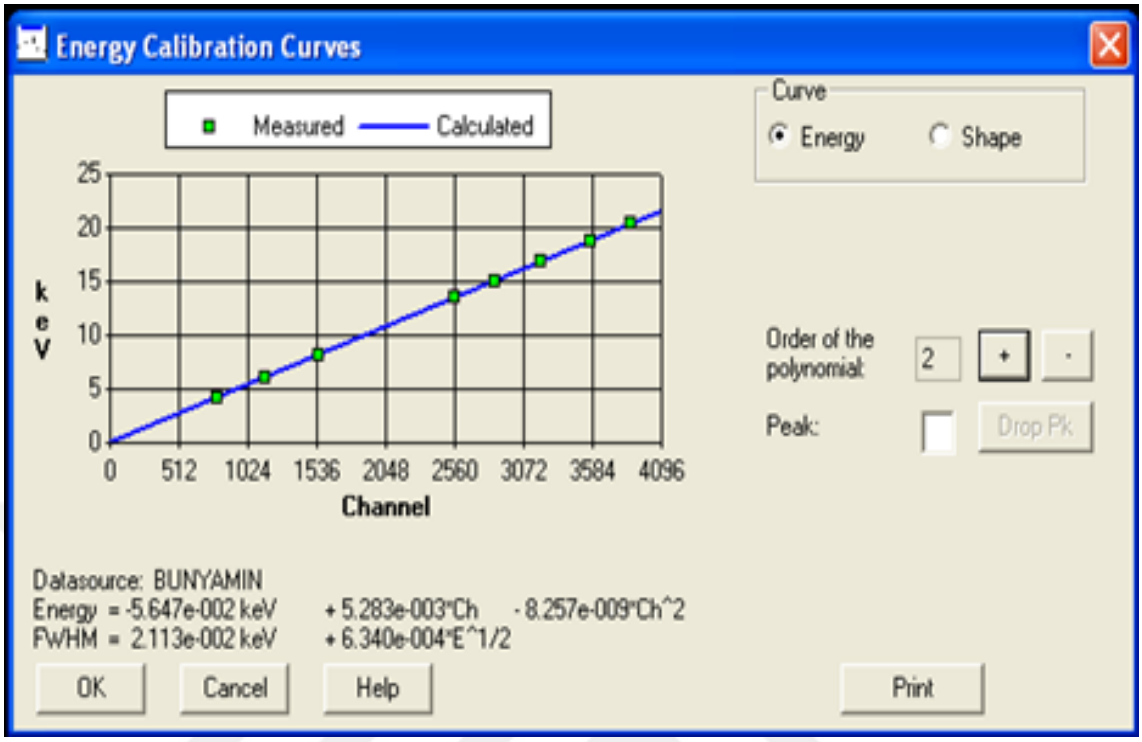
datasource tanımlanmış ve 4096 kanalda çalışacak durumda ayarlanmıştır. Daha sonra Gamma Acquisition & Analysis arayüzü ile detektöre -500 V değerinde voltaj uygulanarak detektöre gelen fotonların dedektörün intiristik bölgesinde elektron-hole çifti oluşturarak foton enerjisine göre oluşan pulsların *DSA-1000* analizörü yardımıyla ekranda pik olarak görülebilmesi ve zaman ayarlaması ile bu piklerin sayılma durumu ayarlanmıştır. Bu durumun ardından, dedektörün kalibrasyonunu yapmak için, ^{133}Ba, ^{241}Am, ^{152}Eu gibi radyoaktif test kaynakların yayımladığı farklı enerjili gama ve *X*-ışınları ve kalibrasyon eğrisinin tam lineer olması ve çalışılan elementel bölgedeki enerjilerin pik tepelerinin tam olarak ayarlanabilmesi için *VEX* kaynak olarak isimlendirilen Amersham (*AMC.2084*) kaynağın yayımladığı çeşitli ikincil *X*-ışınları kullanılmıştır. Bu *VEX* kaynak, seramik korumalı ^{241}Am birincil kaynağın altı tane farklı hedefi (Cu, Rb, Mo, Ag, Ba ve Tb) ayarlamalı bir şekilde ayrı ayrı uyararak bu hedeflerin karakteristik *X*-ışınlarını yayımlanması ile ikincil *X*-ışınları oluşturur.

Yukarıda belirtilen kaynakların yayımladığı gama ve *X*-ışınları, yine Genie-2000 programının yüklü olduğu bilgisayar ile dijital kumandalı olarak enerjilerine göre istenilen kanallara set edilmiştir. Bu işlemin ardından *FWHM* değeri eşitlik (3.1) denklemi ile hesaplanmıştır.

$$FWHM = A_0 + A_1 E^{1/2} + A_2 E^{1/3} + \cdots \tag{3.1}$$

$$E = E_0 + E_1 K + E_2 K^2 + \cdots \tag{3.2}$$

Bu denklemlerde, A_0, A_1 ve A_2 değerleri kullanılan gama ve *X*-ışınlarının enerjisine göre fit edilmiş katsayılardır ve E_0, E_1 ve E_2 ise kullanılan gama ve *X*-ışınlarının enerjileri ve *K* ise *E* enerjili fotonun yerleşeceği kanaldır. Eşitlik (3.2)'de bulunan değer eşitlik (3.1) de yerine yazılırak *FWHM* değeri hesaplanmıştır. Bütün bu hesaplar kullanılan Genie-2000 programı vasıtasıyla otomatik olarak yapılmıştır. Sonuç olarak, enerji kalibrasyon eğrisi eşitlik (3.1) ve eşitlik (3.2) denklemleri kullanılarak elde edilmiş ve bu eğri Şekil 3.8'de verilmiştir. Bu denklemlerdeki katsayılar Şekil 3.8'de eğri altında görülmektedir.



Şekil 3.8. Si(Li) dedektörün enerji kalibrasyon eğrisi.

Bu kalibrasyon eğrisi elde edildikten sonra, dedektör sisteminin doğruluğu (puls yükseklik dağılımın kayması ve bozunması, deneysel bileşenler, deneysel şartlar ve deneysel parametrelerdeki durağan olmama durumu ve sapmalar) radyoaktif test ve *VEX* kaynakların karakteristik spektrumları kullanılarak kontrol edilmiştir. Böylece detektöre gelen fotonların enerjilerine göre bütün durum ve şartlarda kanallara yerleşimi sağlanmış ve enerjilerin kanallara göre kayma durumları stabilleştirilerek kalibrasyon tamamlanmıştır.

3.4. Deney Geometrisinin Kurulumu

Karakteristik *X*-ışınlarının şiddetlerini hem sayma hem de uyarma bakımından etkileyen önemli faktörlerden biri de deney geometrisidir. Zira, *X*-ışını şiddet oranlarının tam hassasiyetle belirlenebilmesi için hesaplama basamaklarının içinde verim eğrisi hesaplama ve çizme işlemi mevcuttur. Bu işlem $I_0 G \varepsilon$ parametresinin hesaplanmasıdır (bu hesaplama takip eden bölümlerde anlatılacaktır). Bu parametre içerisindeki *G*

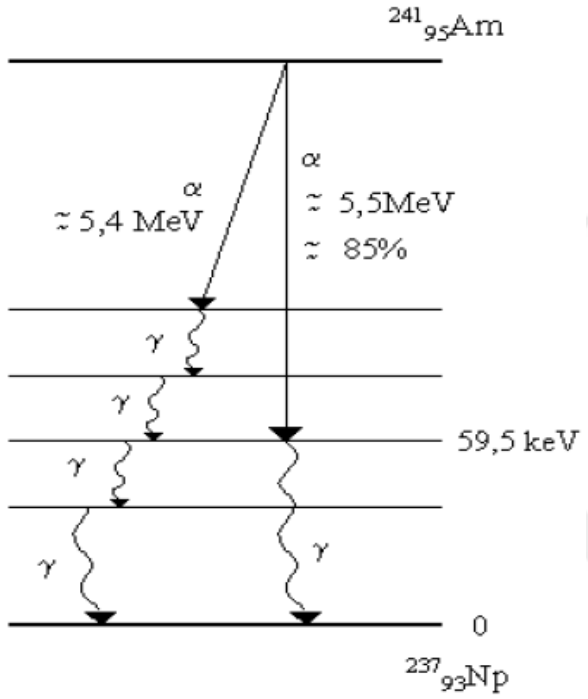
katsayısı geometri faktörüdür. Bunun için ölçüm sonuçlarının tam doğru sonuçlar verebilmesi için deney geometrisi hassas bir şekilde ayarlanmalıdır.

Bu tez çalışmasında şekil hafızalı naoalaşımların *X*-ışını şiddet oranları ve valens elektron yapıları üzerine tavlama sıcaklığı ve basınç etkisini belirlemek için bir deney geometrisi (1. deney geometrisi) ve manyetik alan etkisini belirleyebilmek için ise başka bir deney geometrisi (2. deney geometrisi) kurulmuştur.

Bu deney geometrilerinin her ikisinde de, 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 kaynağa ait ışıma şeması Şekil 3.9'da verilmiştir. ^{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, her iki deney geometrisinde de Al numune tutucu kullanılmış ve radyoaktif kaynaktan gelen 59,54 keV'lik gama ışınlarının numuneden etkilenmeden geçen (*transmission*) fotonlarının Al numuneden tutucudan saçılmasını minimize etmek için bu tutucunun üst kısmı fotonların saçılmadan geçebilmesine uygun olacak şekilde delinmiştir.

Her iki deney geometrisinde de 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° olacak şekilde ayarlanmıştır. Sadece 2. deney geometrisi için 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.

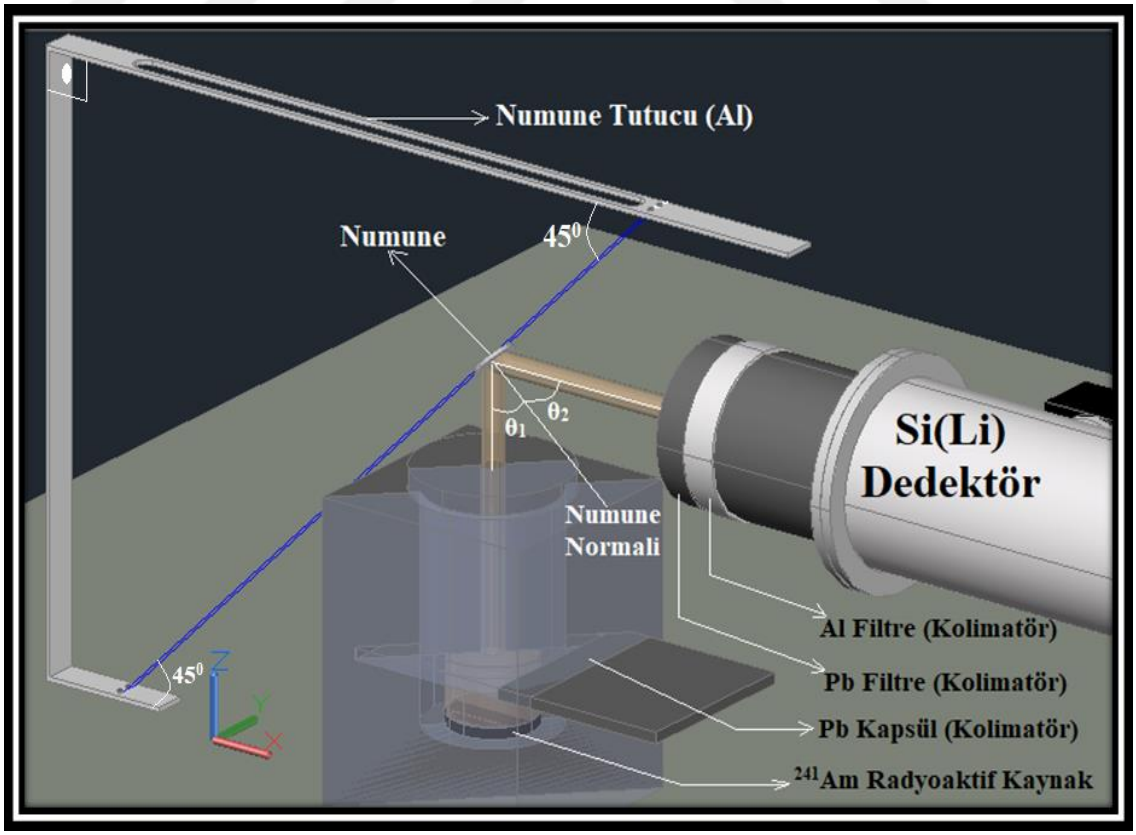


Şekil 3.9. ^{241}Am radyoizotop kaynağın ışıma şeması.

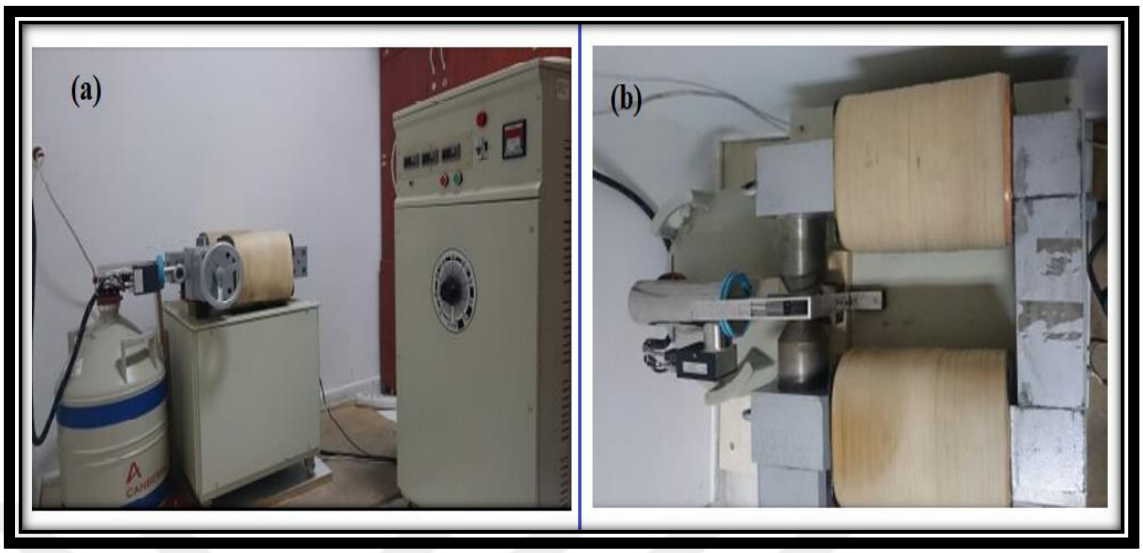
Deney geometrilerinden 1. sinin üstten ve yandan görünüşünün resimleri Şekil 3.10'da ve detaylı görünüm için *AutoCAD* programı kullanılarak çizilmiş hali Şekil 3.11'de verilmiştir. 2. deney geometrisinin üstten ve yandan görünüşünün resimleri Şekil 3.12'de ve detaylı görünüm için *AutoCAD* programı kullanılarak çizilmiş hali Şekil 3.13'de verilmiştir.



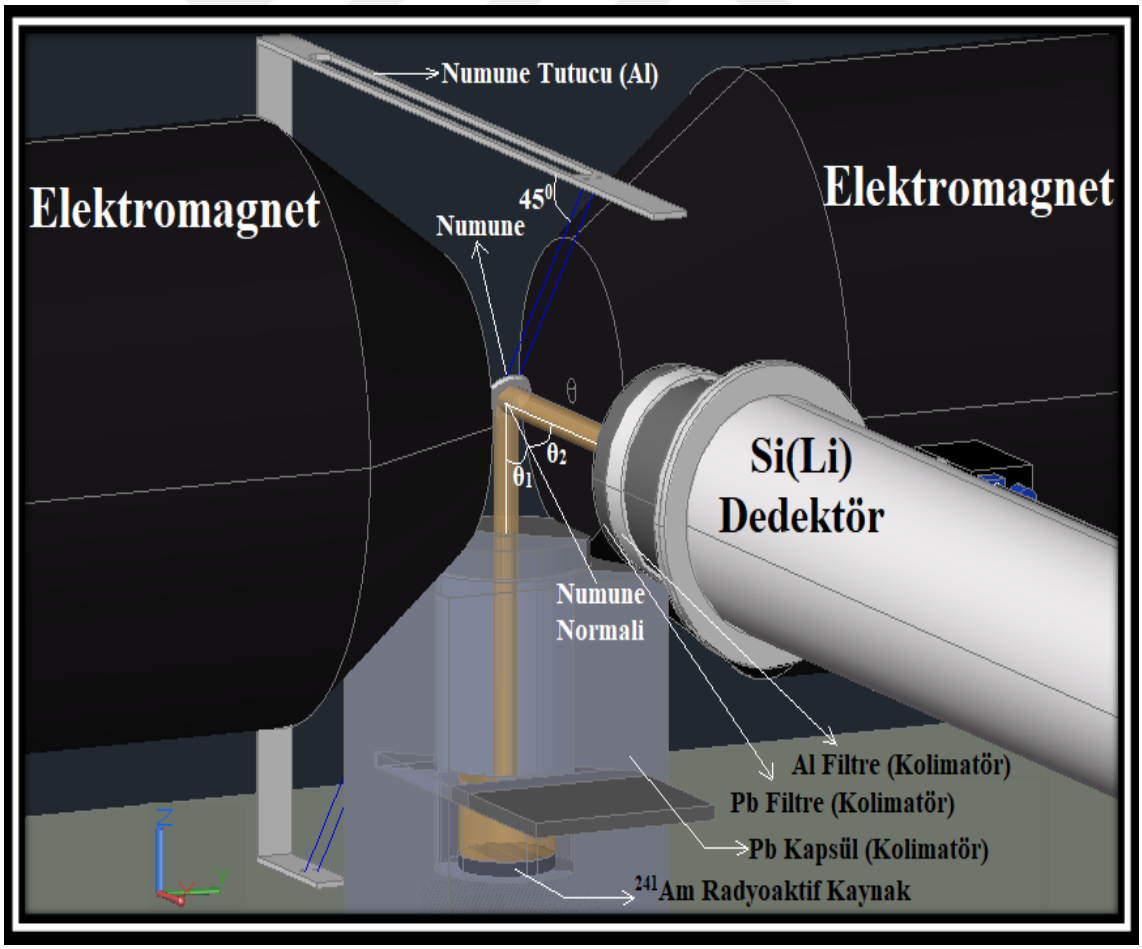
Şekil 3.10. 1. deney geometrisinin **(a)** yandan ve **(b)** üstten çekilmiş resimleri.



Şekil 3.11. 1. deney geometrisinin *AutoCAD* programı ile çizilmiş detaylı görüntüsü.



Şekil 3.12. 2. deney geometrisinin **(a)** yandan ve **(b)** üstten çekilmiş resimleri.



Şekil 3.13. 2. deney geometrisinin *AutoCAD* programı ile çizilmiş detaylı görüntüsü.

Şekil 3.13'de verilen deney geometrisinde (2. deney geometrisi) 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 indirgemek 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 yayımlanan 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.

3.5. *TiNi* Şekil Hafızalı Nanoalaşımların Üretimi

Bu tez çalışmasında, *TiNi* şekil hafızalı nanoalaşımların (*ŞHNA*) üretiminde kullanılacak olan Ti ve Ni saf nano metalleri ve verim eğrisini belirlemek için her iki deney geometrisinde de ölçümleri alınan Sc, V, Cr, Mn, Fe, Co, Cu ve Zn saf nano metalleri Ege Nanotek Kimya Sanayi Limited Şirketinden temin edilmiştir.

Temin edilen saf nano toz metaller, kuramsal temeller bölümünde detaylı bir şekilde anlatıldığı gibi toz metalürjisi (*TM*) ve sinterleme tekniği işlemlerine göre aşağıda verilen aşama sırası takip edilerek *TiNi ŞHNA*'ların üretimi gerçekleştirilmiştir.

- **1. aşama:** Bu aşamada sinterleme öncesi numunelerin alaşım oluşturabilme durumlarını belirlemek için Ti ve Ni saf nano metallerin teknik özellikleri araştırılmış ve Hume-Rothery kuralları çerçevesinde değerlendirilmiştir. Ti ve Ni saf nano metallerinin araştırma neticesinde belirlenen temel karakteristik özellikleri ve teknik özellikleri Çizelge 3.1'de verilmiştir.

Çizelge 3.1. Ti_xNi_{1-x} şekil hafızalı nanoalaşımların temel yapısında etkili olan Ti ve Ni 3*d* geçiş nano metallerinin bazı önemli temel karakteristik özellikleri ve teknik özellikleri.

Karakteristik Özellik	**Ti**	**Ni**
Atom Numarası (Z)	22	28
Atom Ağırlığı (amu)	47,88	58,69
Elektronegatifliği	1,54	1,91
Yoğunluk (20°C'de (g cm^{-3}))	4,5	8,9
Elektron Yapısı	[Ar] $3d^2 4s^2$	[Ar] $3d^8$ $4s^2$
Valens değerleri	2; 3; 4	0; 1; 2; 3; 4
Fotoelektrik iş fonksiyonu (eV)	4,1	4,9
Kaynama Noktası ($^{\circ}C$)	3287	2732
Erime Noktası ($^{\circ}C$)	1660	1453
Elektriksel özdirenci (20°C'de (μOhmcm))	54	6,9

Teknik Özellik	**Ti**	**Ni**
Ortalama Parçacık Boyutu (nm)	10	10
Saflık (%)	99,99	99,99
Yüzey alanı yoğunluğu (m^2/g)	15-20	12-16
Renk (g cm^{-3})	Siyah	Siyah
Morfolojisi	Küresel	Küresel
Özkütle (g/cm^3)	8,90	8,90
Atomik çap (Å)	1,76	1,49
İyonik çap (Å)	1,40	1,35
Kovalent çap (Å)	1,36	1,21
Van der Waals çap (Å)	----	1,63
Kristal çap (Å)	0,75	0,70

Çizelge 3.1'de verilen karakteristik ve teknik özellikler birlikte değerlendirildiğinde Ti ve Ni nano 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 Ti ve Ni saf nano metalleri ile *TiNi* alaşım bileşimleri oluşturarak farklı kompozisyonlarda *TiNi ŞHNA* üretilebileceği teorik olarak belirlenmiştir. Daha sonra yapılan mikroskobik görüntüleme tekniklerinden *SEM* (taramalı elektron mikroskobu) kullanılarak elde edilen yapıların alaşım olduğu deneysel olarak doğrulanmıştır. Bu sonuçlar araştırma ve bulgular kısmında detaylı olarak verilecektir.

- **2. aşama:** Teknik özellikler incelendikten sonraki ikinci aşamada, alaşıma girecek olan numunelerin homojen karıştırma işlemi yapılmadan önceki toz kütlelerini belirlemektir. Bu kütle belirlenmesi için bir formülizasyon tarafımızca geliştirilmiş olup aşağıdaki gibi izah edilmiştir.

Genellikle bir alaşımın içerdiği elementlere göre bileşimin (ya da konsantrasyonun) belirtilmesi gerekir. Bileşimin belirlenmesinde yaygın olarak ağırlık (ya da kütle) oranı veya atom yüzdesi kullanılır. Ağırlık oranı (yüzdesi) (ağ. %) bir alaşımın yapısında bulunan belirli bir elementin ağırlığının, alaşımın toplam ağırlığı içindeki yüzde oranıdır. *A* ve *B* sayıları ile temsil edilen iki hayali elementten oluşan bir alaşımda, ağırlıkça $\%C_A$ olarak gösterilen element *A* elementinin konsantrasyonu aşağıdaki şekilde hesaplanır.

$$C_A = \frac{m_A}{m_A + m_B} x100 \tag{3.3}$$

Bu ifadede m_A ve m_B sırasıyla, *A* ve *B* elementlerinin ağırlıklarını göstermektedir (ya da kütleleridir). *B* elementinin konsantrasyonu da benzer şekilde hesaplanır. Ancak bu hesaplama tekniği alaşım elementlerinin karakteristik ve teknik özellikleri dikkate alınmadan yapıldığı için bu hesaplama ancak atomik kütle birimleri (*amu*) birbirlerine yakın olan elementler için doğruluk gösterebilir. Yani bu tekniğe göre, $A_{0,30}B_{0,70}$

alaşımını oluşturduğunuzda toplam kütlenin %30'u *A* elementine ve %70'i *B* elementine aittir demektir. Ancak bir araştırmacı olarak atomik kütle birimini düşündüğünüzde alaşım içerisinde bulunan toplam atom sayısının %30'u *A* elementine ve %70'i *B* elementine ait olmadığı açıkça görülür. Bunun için aslında siz $A_{0,30}B_{0,70}$ alaşımını oluşturmamış olursunuz. Bu sebeple, bu tez çalışmasında yaygın olarak kullanılan ancak doğruluk yüzdesi az olan bu yöntem kullanılmamıştır.

Atom yüzdesi (ağ.%) alaşımı oluşturan belirli bir elementin mol sayısının, alaşımın içindeki elementlerin toplam mol sayısı içindeki yüzde oranıdır. Belirli bir ağırlığa sahip olan bir hayali *A* elementinin mol sayısı, n_{m_A} aşağıdaki gibi hesaplanabilir.

$$n_{mA} = \frac{m_A^{'}}{A_A} \tag{3.4}$$

bu ifade de $m_A^{'}$ ve A_A sırasıyla *A* elementinin gram cinsinden kütlesi ve atom ağırlığıdır. Buradan hareketle *A* ve *B* elementlerinden oluşan bir alaşımda, *A* elementinin atom yüzdesi açısından konsantrasyonu C_A aşağıdaki gibi hesaplanır.

$$C_A^{'} = \frac{n_{m_A}}{n_{m_A} + n_{m_B}} x100 \tag{3.5}$$

B elementinin atom yüzdesi de benzer şekilde aşağıdaki gibi hesaplanır.

$$C_B^{'} = \frac{n_{m_B}}{n_{m_A} + n_{m_B}} x100 \tag{3.6}$$

Yalnızca alaşımda iki element söz konusu olduğu için,

$$C_A^{'} + C_B^{'} = 100 \tag{3.7}$$

ifadesi yazılabilir. Ayrıca iki bileşenli alaşımlarda atom yüzdesi olarak verilen bileşimden, alaşımın yoğunluğunun ya da atom ağırlığının belirlenmesi aşağıdaki gibi verilir. Aşağıdaki denklemlerde ρ_{ort} ve A_{ort} sırasıyla alaşımın yoğunluğunu ve atom ağırlığını temsil etmektedir.

$$\rho_{ort} = \frac{C_A^{\prime} A_A + C_B^{\prime} A_B}{\frac{C_A^{\prime} A_A}{\rho_A} + \frac{C_B^{\prime} A_B}{\rho_B}} \tag{3.8}$$

$$A_{ort} = \frac{C_A^{\prime} A_A + C_B^{\prime} A_B}{100} \tag{3.9}$$

Bu denklemlerin elde edilmesinde, alaşımın toplam hacminin, her bir elemente ait hacimlerinin toplamına eşit olduğu varsayımı yapılmıştır. Çoğu alaşım için bu doğru değildir. Yine de seyreltik çözeltiler ve katı çözeltiler için oldukça geçerli bir varsayımdır.

Bu bilgiler ışığında ve belirtilen eksiklikler doğrultusunda sinterleme tekniği ile alaşım üretiminde tarafımızca yeni bir formülizasyon geliştirilmiş ve alaşım elementlerinin sinterleme öncesi homojen karışım yapılmadan önceki kütleleri belirlenmiştir. Bu formüller aşağıdaki gibidir. Herhangi bir alaşımın *A*, *B*, … elementlerinden oluştuğunu düşünelim. Buna göre alaşımın sinterleme öncesi sahip olacağı toplam toz kütlesi aşağıdaki gibi yazılabilir.

$$M_T = M_A + M_B + \cdots \tag{3.10}$$

Eşitlik (3.10) ifadesinde M_T; alaşımın sinterleme öncesi toplam toz kütlesi, M_A; *A* alaşım elementinin alaşım oluşumu sırasındaki toz kütlesi, M_B; *B* alaşım elementinin alaşım oluşumu sırasındaki toz kütlesidir (eğer alaşım ikiden fazla element içeriyor ise bu böyle devam eder). Bu ifadeye göre aşağıdaki formül geliştirilmiştir.

$$M_T = k.\%C_A.A_A.1{,}661.10^{-27} + k.\%C_B.A_B.1{,}661.10^{-27} + \cdots \qquad (3.11)$$

Bu ifade de M_T; alaşımın sinterleme öncesi toplam toz kütlesi, A_A; *A* alaşım elementinin *amu* (atomik kütle birimi) cinsinden atomik kütlesi, A_B; *B* alaşım elementinin *amu* cinsinden atomik kütlesi, $\%C_A$; *A* alaşım elementinin alaşımdaki atom sayısı olarak yüzde konsantrasyonu, $\%C_B$; *B* alaşım elementinin alaşımdaki atom sayısı olarak yüzde konsantrasyonu, *k*; bulunması gereken bir katsayı, $1{,}661.10^{-27}$ değeri ise bir atomik kütle birimi değeridir. Buna göre *k* katsayısına ‘‘alaşımlama katsayısı’’ ismi verilerek aşağıdaki eşitlikle ifade edilmiştir.

$$k = \frac{M_T}{\%C_A.A_A + \%C_B.A_B + \cdots} \frac{1}{1{,}661.10^{-27}} \qquad (3.12)$$

Bu ifadeye göre alaşımın sinterleme öncesi toz kütlesi yapacağınız alaşımın boyutuna, şekline ve deney sistemi parametrelerine göre araştırmacı tarafından önceden tahmini olarak saptanır ve (3.12) eşitliğinde yerine yazılıp *k* katsayısı hesaplanır. Bu katsayı hesaplandıktan sonra alaşımı oluşturan elementlerin (*A, B*, …) toz kütleleri aşağıdaki formüllerle bulunur.

$$\begin{cases} M_A = k.\%C_A.A_A.1{,}661.10^{-27} \\ M_B = k.\%C_B.A_B.1{,}661.10^{-27} \\ \quad . \\ \quad . \\ \quad . \end{cases} \qquad (3.13)$$

Daha sonra elde edilen alaşım element kütleleri çok hassas bir terazi ile tartılarak homojen bir karışım yapılması için uygun deneysel araçlar ile uzun süre karıştırılarak istenilen geometride presleme yapılabilir.

Bu tez çalışmasında, Ti, Ni saf nano metallerinin ve verim eğrisi için kullanılan diğer saf nano metallerin kütleleri bulk (katı) hale geldiğinde kırılmayacak şekilde yeterli kütleler seçilmiştir. Ti_xNi_{1-x} (x=0,3; 0,4; 0,5; 0,6 ve 0,7) *ŞHNA* kompozisyonlarının

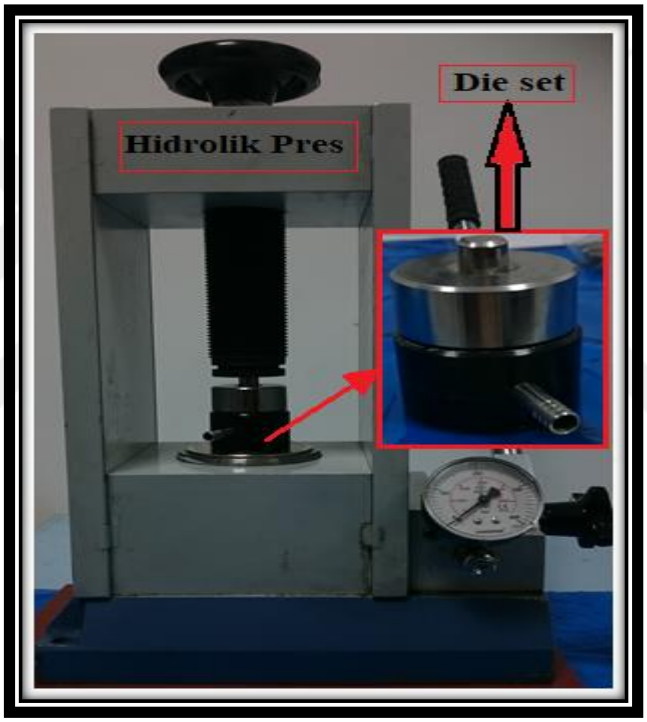
kütleleri ve bu alaşım elementlerinin alaşım bileşimindeki atom sayısı değerlerine göre yukarıda anlatılan (3.10)-(3.13) eşitliklerinde verilen formülizasyonlar kullanılarak belirlenmiştir. Daha sonra hassasiyeti 10^{-5} gr olan bir terazi ile Ti ve Ni saf nano metal tozları tartılarak karıştırma işlemine hazır hale getirilmiştir. Kullanılan hassas terazinin resmi Şekil 3.14'de verilmiştir.



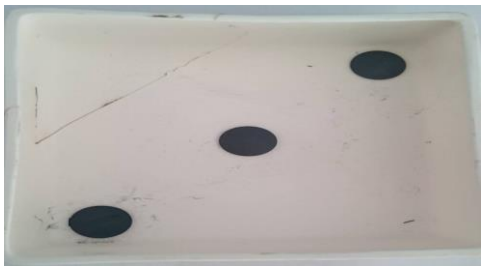
Şekil 3.14. Deney esnasında numunelerin kütlelerinin tartılması için kullanılan hassas terazinin resmi.

➢ **3. aşama:** Toz kütleleri belirlendikten sonra üçüncü aşamada, kütleleri belirlenen saf nano metaller direk soğuk şekillendirme için preslenmiştir. Ancak, alaşım oluşumunda homojenlik en önemli parametrelerden biri olduğundan kütleleri belirlenerek karıştırılmış alaşım element tozları, bir mikser yardımıyla uzun süre karıştırılmalıdır. Karıştırma zamanı homojenliğin sağlanması için çok önemli bir parametredir. Bu sebeple bütün alaşım toz numuneleri 40 dk süre boyunca 50000 devir/dk oval titreşimler yapan bir mikser ile karıştırılmıştır. Bu işlem her bir sıkıştırma basınç değeri ve herbir alaşım kompozisyonu için ayrı ayrı yapılmış ve aynı alaşım bileşiminden 3'er tane hazırlanmıştır. Homojen karışım işleminden sonra hem saf nano metaller hemde alaşım bileşimleri 13 mm çapında bir die set (Şekil 3.15'e bak)

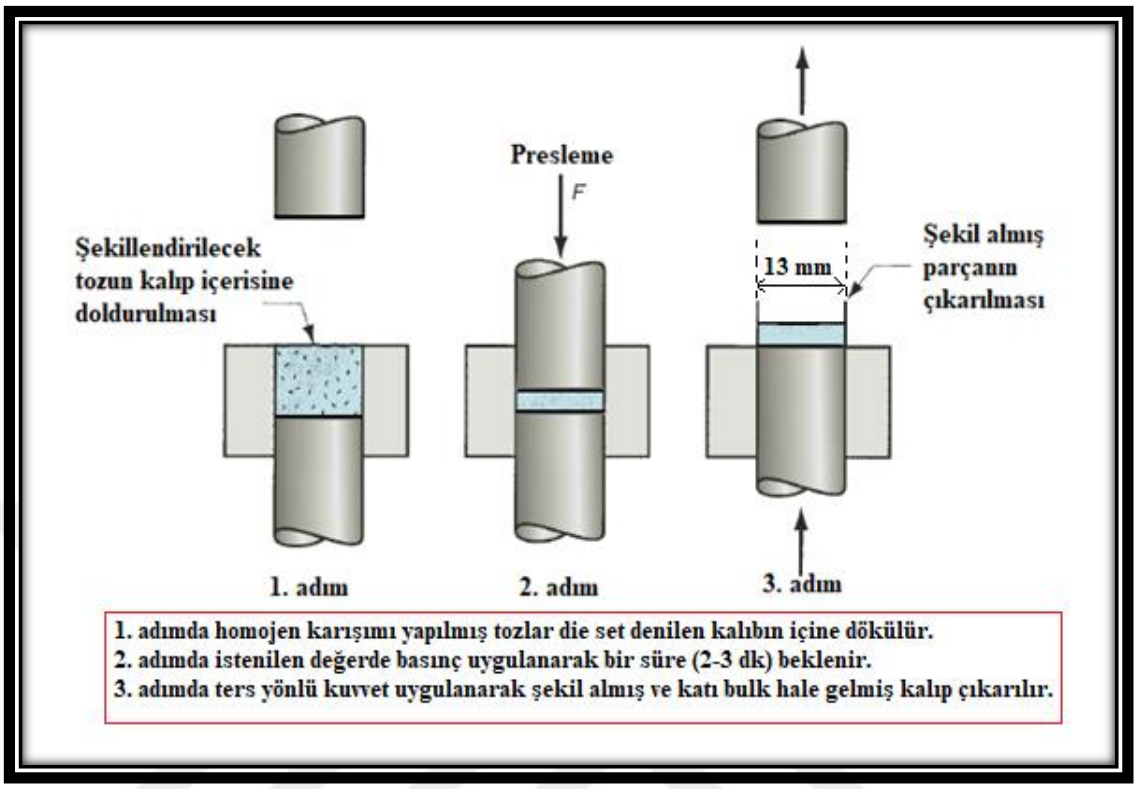
kullanılarak ve 1400 MPa değerine kadar basınç uygulayabilen bir pres makinası ile 370 MPa, 740 MPa ve 1110 MPa basınç değerlerinde soğuk şekillendirme yapılmıştır (Şekil 3.15'e bak). Soğuk şekillendirme sırası daha iyi anlaşılması açısından Şekil 3.17'de çizilerek gösterilmiştir. Sonuç olarak, bu aşamadan sonra bütün numuneler sinterlemeye hazır olacak şekilde katı hale gelmiş 13 mm çapında dairesel numuneler olarak elde edilmiştir. Elde edilen numunelerin görüntüsü örnek olması açısından Şekil 3.16'da verilmiştir.



Şekil 3.15. Numuneleri soğuk presleme yapmak için kullanılan die set ve hidrolik presin resmi.



Şekil 3.16. Presleme sonrası elde edilen numunelerin sinterleme öncesi görüntüleri.



Şekil 3.17. Soğuk şekillendirme adımlarının şematik gösterimi.

➢ **4. aşama:** Üç farklı sıkıştırma basıncı değerinde soğuk şekillendirme işlemi tamamlanan Ti ve Ni saf nano metalleri ve *TiNi ŞHNA* bileşimleri önce hiç sinterleme yapılmadan 1. deney geometrisinde *EDXRF* sistemi ile ölçümleri alındıktan sonra dördüncü aşamada kuramsal temeller kısmında detaylı bir şekilde anlatılan sinterleme tekniği ile 125, 250, 375, 500, 625, 750, 875 ve 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 3.18'e bak) kullanılarak yapılmıştır. Soğuk preslemesi tamamlanıp oda sıcaklığında 1. deney geometrisinde Si(Li) dedektör ile ölçümü tamamlanmış numuneler 25°C/dk sıcaklık artış hızı ile sıcaklığı artıp belirlenen sinterleme sıcaklığında 30 dk süre sabit sıcaklıkta her bir sıcaklık değeri için sırayla ayrı ayrı sinterlenmiştir. Daha sonra atmosfer basıncında yavaş yavaş soğutulmuştur. Bu

işlemler her bir sıcaklık değeri için ve her bir alaşım bileşimi ve saf metaller için ayrı ayrı tekrarlanmıştır.

Sonuç olarak, hata payını minimize edecek alet ve donanımlı ekipmanlar kullanılarak bu dört farklı aşama tamamlanmış ve böylece farklı komposisyonlarda, farklı sıkıştırma basınçlarında ve farklı tavlama sıcaklıklarında şekil hafızalı nanoalaşımlar üretilmiştir.

Burada belirtilmesi gereken önemli bir husus vardır. Tavlama sıcaklığının etkisini belirleyebilmek için preslemesi yapılan numuneler önce oda sıcaklığında *EDXRF* siteminde ölçümleri alınıp, sonra yukarıda anlatıldığı gibi 125°C'de sinterlenmiş ve ölçümü alınmıştır. Daha sonra aynı numuneler 250°C'de sinterlenmiş ve ölçümü alınmıştır. Bu durum 1000°C sinterleme basamağına kadar devam ettirilmiştir.

Üretilen numunelerin kütle ve çap değerleri, tavlama sıcaklığının etkisini belirlemede kullanılan numuneler için Çizelge 3.2'de, basınç etkisini belirlemede kullanılan numuneler için Çizelge 3.3'de ve uygulanan dış manyetik alanın etkisini belirlemede kullanılan numuneler için Çizelge 3.4'de verilmiştir.



Şekil 3.18. Sinterlemede kullanılan Mikrotek marka MFX1010 model fırının resmi.

Çizelge 3.2. Tavlama sıcaklığının etkisini belirlemek için kullanılan Ti ve Ni saf nano metallerinin ve *TiNi ŞHNA*'larının dokuz farklı sıcaklık değeri için kütle ve çapları.

	***P*=1110 MPa**					
Numuneler	***T*=25**°C		***T*=125**°C		***T*=250**°C	
	M **(mgr)**	***R*** **(mm)**	***M*** **(mgr)**	***R*** **(mm)**	***M*** **(mgr)**	***R*** **(mm)**
Ni	621,17	13,00	612,62	13,00	702,96	13,00
$Ti_{0,30}Ni_{0,70}$	659,58	13,00	612,18	13,00	614,10	13,00
$Ti_{0,40}Ni_{0,60}$	680,42	13,00	676,86	13,00	658,57	13,00
$Ti_{0,50}Ni_{0,50}$	668,85	13,00	668,54	13,00	685,53	13,00
$Ti_{0,60}Ni_{0,40}$	659,23	13,00	652,52	13,00	652,53	13,00
$Ti_{0,70}Ni_{0,30}$	683,51	13,00	683,79	13,00	685,89	13,00
Ti	361,28	13,00	323,47	13,00	301,67	13,00
Numuneler	***T*=375°C**		***T*=500°C**		***T*=625°C**	
	M **(mgr)**	***R*** **(mm)**	***M*** **(mgr)**	***R*** **(mm)**	***M*** **(mgr)**	***R*** **(mm)**
Ni	715,06	13,00	725,51	13,00	729,24	12,80
$Ti_{0,30}Ni_{0,70}$	647,49	13,00	660,32	13,20	665,85	13,20
$Ti_{0,40}Ni_{0,60}$	677,60	13,30	579,53	13,00	584,37	13,10
$Ti_{0,50}Ni_{0,50}$	693,84	13,10	737,11	13,50	769,69	13,50
$Ti_{0,60}Ni_{0,40}$	657,15	13,10	707,75	13,45	737,50	13,40
$Ti_{0,70}Ni_{0,30}$	702,22	13,00	765,18	13,60	703,90	13,90
Ti	310,91	13,00	356,86	13,98	395,94	14,10
Numuneler	***T*=750°C**		***T*=875°C**		***T*=1000°C**	
	M **(mgr)**	***R*** **(mm)**	***M*** **(mgr)**	***R*** **(mm)**	***M*** **(mgr)**	***R*** **(mm)**
Ni	729,83	12,60	730,50	12,55	731,15	12,50
$Ti_{0,30}Ni_{0,70}$	666,64	13,20	671,10	13,20	675,07	13,10
$Ti_{0,40}Ni_{0,60}$	605,79	13,10	625,36	13,20	680,50	13,20
$Ti_{0,50}Ni_{0,50}$	788,34	13,70	796,86	13,70	805,03	14,10
$Ti_{0,60}Ni_{0,40}$	751,64	13,45	756,20	13,50	759,09	13,40
$Ti_{0,70}Ni_{0,30}$	882,60	13,20	915,87	13,40	943,15	13,45
Ti	420,69	14,40	434,48	14,60	438,09	14,60

Çizelge 3.3. Basınç etkisini belirlemek için kullanılan Ti ve Ni saf nano metalleri ile *TiNi ŞHNA*'ların üç farklı basınç değeri için kütle ve çapları.

	***T*=1000°C**					
Numuneler	***P*=370 MPa**		***P*=740 MPa**		***P*=1110 MPa**	
	M **(mgr)**	***R*** **(mm)**	***M*** **(mgr)**	***R*** **(mm)**	***M*** **(mgr)**	***R*** **(mm)**
Ni	930,16	12,50	922,45	12,50	731,15	12,50
$Ti_{0,30}Ni_{0,70}$	626,00	13,40	661,79	13,10	675,07	13,10
$Ti_{0,40}Ni_{0,60}$	765,80	13,70	788,89	13,35	680,50	13,20
$Ti_{0,50}Ni_{0,50}$	879,99	14,10	822,36	14,00	805,03	14,10
$Ti_{0,60}Ni_{0,40}$	800,81	13,75	802,67	13,40	759,09	13,40
$Ti_{0,70}Ni_{0,30}$	922,61	14,20	818,52	13,30	943,15	13,45
Ti	563,16	14,60	549,90	14,60	438,09	14,60

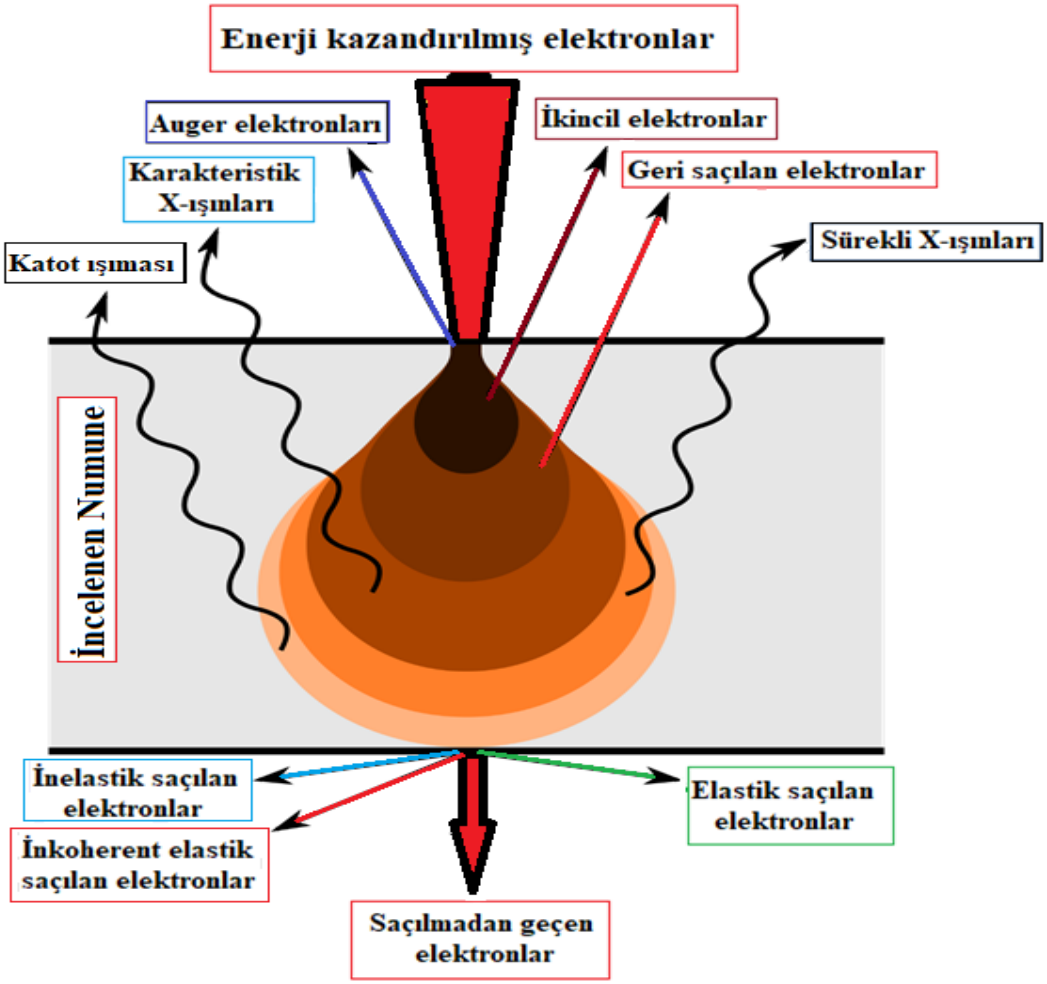
Çizelge 3.4. Dış manyetik alanın etkisini belirlemek için kullanılan Ti ve Ni saf nano metalleri ile *TiNi ŞHNA*'ların üç farklı manyetik alan değeri için kütle ve çapları.

	***B*=0 GAUSS; 4000 GAUSS; 8000 GAUSS**	
	***P*=1110 MPa**	
Numuneler	***T*=1000**°C	
	M **(mgr)**	***R*** **(mm)**
Ni	731,15	12,50
$Ti_{0,30}Ni_{0,70}$	675,07	13,10
$Ti_{0,40}Ni_{0,60}$	680,50	13,20
$Ti_{0,50}Ni_{0,50}$	805,03	14,10
$Ti_{0,60}Ni_{0,40}$	759,09	13,40
$Ti_{0,70}Ni_{0,30}$	943,15	13.45
Ti	438,09	14,60

3.6. Taramalı Elektron Mikroskobu (*SEM*) ile Görüntüleme

Temel olarak taramalı elektron mikroskobu (*SEM*), bir elektron tabancasından (elektron tabancası genelde Tungsten, Lantan hekza borit bi katottan veya *FEG* denilen alan emisyonlu gun'dan yapılır) çıkan elektronların belli bir voltaj altında elektrik alan içerisinde hızlandırılarak kinetik enerji kazandırılan elektronların incelenecek numune üzerine gönderilmesi sonucu, elektron madde etkileşmesine dayanan bir mikroskobik

görüntüleme cihazıdır. Elektron madde etkileşmesinde meydana gelebilecek olaylar Şekil 3.19'da şematik olarak gösterilmiştir.



Şekil 3.19. Elektronların madde ile etkileşmesi sırasında meydana gelebilecek olayların şematik gösterimi.

SEM cihazlarında incelenecek numunenin türüne ve meydana gelmesi istenen olaya göre elektronların hızlanma potansiyeli ayarlanarak elektronun kinetik enerjisi değiştirilebilir. Genel olarak bu elektronların enerjisi eV mertebesinden keV mertebesine kadar değiştirilebilir. Bir V_H potansiyeli ile oluşturulan elektrik alan altında elektron aşağıda verilen formül ile izah edildiği gibi elektron eV_H, kinetik enerjisini kazanır.

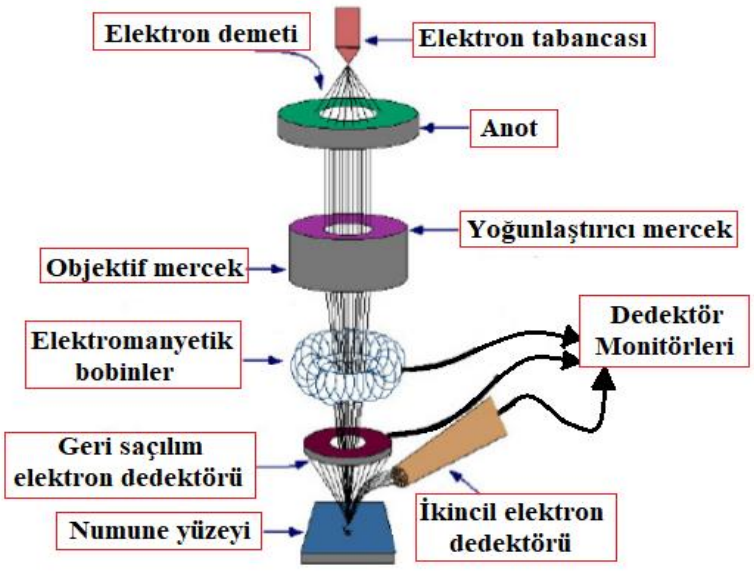
$$E_K = \int F dx = \frac{q_e V}{x} x = q_e V_H = e V_H \tag{3.14}$$

Enerji kazanan elektronlar yoğunlaştırıcı elektromanyetik mercekle (*condenser lense*) toplanır ve objektif mercekle elektromanyetik bobinlerin ortasından geçecek şekilde odaklandırılırlar. Elektromanyetik bobinler merkezine düşen hareketli elektronlara dıştan merkeze doğru manyetik kuvvet uygulanarak iyice numunenin tek bir bölgesine düşecek şekilde yönlendirilirler. Böylece, numune yüzeyine düşen elektronlar numune atomları ile etkileşirler ve Şekil 3.19'da gösterilen olaylar meydana gelir. Bu işlem numune yüzeyinin birçok yerine odaklama mercekleri kontrollü bir bilgisayar ile ayarlanarak elektron gönderimi ile gerçekleştirilir ve tarama işlemi (*scanning*) yapılmış olur. Tarama işlemi sonunda numuneden çıkan sinyaller (saçılan elektronlar, ikincil elektronlar, karakteristik ve sürekli *X*-ışınları gibi) dedektör vasıtasıyla toplanması ve incelenmesi sonucu numunenin mikroskobik görüntüsü alınmış olur Bir taramalı elektronun mikroskobunun yapısı şematik olarak Şekil 3.20'de verilmiştir. Elektronlarla madde atomlarının numune içindeki elektronların ilerleme mesafesine göre meydana gelen olayların sıralaması şöyledir;

- Kinetik enerji kazanarak madde yüzeyine gelen elektron demeti yüzeyin hemen üst bölgelerinde (0-10 nm derinlik aralığı) madde atomları ile etkileşerek Auger elektronlarını oluştururlar.
- Kinetik enerjili elektronlarla madde atomları sonucu elastik olmayan çarpışma ile elektronlar arasında enerji transferi sonucu oluşan ikincil elektronlar, yaklaşık 50 eV elektron demeti kinetik enerjisinde yaklaşık 10 nm kalınlıkta meydana gelir.
- 50 eV'dan daha büyük kinetik enerjili elektronlar yüzeyin daha derin bölgelerinde (yaklaşık 300 nm) 180° açı yaparak geri saçılırlar. Bu elektronlara geri saçılan elektronlar denir.
- keV mertebesinde kinetik enerji kazanmış elektronlar numunenin yaklaşık 1000 nm (1μm) derinliğinde numune atomlarının iç yörüngelerindeki elektronlarla etkileşerek bu yörüngedeki elektronun bu katmandan kopmasına sebep olur ve kopan elektronun üst yörüngelerdeki elektron geçişleri ile doldurulması ile karakteristik *X*-ışınları oluşur. Bu

durum numunenin nitel ve nicel olarak incelenmesinin yapıldığı durumdur.

- keV mertebesinde kinetik enerji kazanmış elektronlar numunenin yaklaşık 1000 nm (1μm) derinliğinden daha derin bölgelerde ağır çekirdeklerin Coulomb alanından geçerken enerji kaybetmeleri, bir başka deyişle nükleer saçılmalarla hedef içerisinde adım-adım yavaşlatılmaları sonucu ivmeli hareket yapan elektronlar ışıma yapar ve böylece sürekli *X*-ışınları (Bremstrahlung ışıması) oluşur.
- keV mertebesinde elektron taşıyan elektronlar numunenin yaklaşık 1000 nm'den çok daha derin bölgelerinde bir bremstrahlung tüpünde olduğu gibi numune tarafından belli bir mesafede durdurulurlar. Bu esnada enerjisini kaybeden elektron maddeye enerji aktarmış olur. Böylece bu enerji numune tarafından aynı bir *X*-ışını tüpünün anot örneğinde olduğu gibi ışıma yapar. Bu ışımaya katot ışıması denir.
- Enerjisi çok büyük olan elektronlar ($eV_H>>$) numunenin en alt bölgelerine kadar ilerler ve madde atomları ile etkileşerek bunlardan bazıları inelastik saçılma, bazıları elastik saçılma, inkoherent elastik saçılma ve etkilenmeden geçiş olaylarını meydana getirebilirler. Bu olaylar sonucu çıkan elektronlar dedektörler tarafından sayılmadığı için görüntülemede kullanılmazlar. Görüntülemede kullanılan olaylar sonucu çıkan sinyaller numune yüzeyinden alınan sinyallerdir (geri saçılan elektronlar, ikincil elektronlar, Auger elektronları, karakteristik *X*-ışınları ve sürekli *X*-ışınları).



Şekil 3.20. Bir taramalı elektron mikroskobunun (*SEM*) yapısının şematik gösterimi.

SEM cihazları numune elektron ile taranmadan önce vakuma alınır. Çünkü eğer numunenin bulunduğu ortamda gaz molekülleri kalırsa elektronlar bu gaz molekülleri ile etkileşerek saçılmalar meydana gelir. Ayrıca hızlandırılmış elektronlar ile gaz molekül atomları iyonlaştırılarak numunenin görüntüsünün bozulmasına sebep olurlar. Bu sebeple görüntüleme yapılmadan önce vakum işlemi kaçınılmazdır.

SEM tekniği ile genellikle ağır atomlar ihtiva eden malzemeler ve iletkenler daha iyi görüntüler verir. Hafif atomlar ihtiva eden malzemelerin görüntüleri çok hassas olarak incelenemez ve numune zarar görür. Ayrıca, elde edilen görüntülerin daha çok hassas olması için elektron demeti daha dar (yaklaşık 1 nm) bölgede oluşturulmalı, malzeme yüzeyi temiz olmalı ve elektronlar voltaj altında numune özelliğine göre V_H uygulayarak hızlandırılmalıdır.

Bu tez kapsamında üretimi yapılmış *TiNi ŞHNA*'ların *SEM* görüntüleri Bayburt Üniversitesi Merkezi Araştırma Labaratuvarında bulunan FEI marka Nova NanoSEM 450 model 1,2 nm yüksek çözünürlüklü *SEM* cihazı ile alınmıştır. Görüntüleme alınan *SEM* mikroskobunun resmi Şekil 3.21'de verilmiştir.



Şekil 3.21. Görüntüleme alınan taramalı elektron mikroskobunun (*SEM*) resmi.

İncelenen numunelerin SEM görüntüleri ve morfolojik değerlendirmeleri araştırma bulguları ve tartışma bölümünde detaylı bir şekilde verilmiştir.

3.7. Dedektör Verimi ve *X*-ışını Şiddet Oranlarının Hesabı

Saf nano metaller ve *TiNi ŞHNA*'ların *EDXRF* tekniği ile alınan ölçümlerin "Genie 2000" programının bir text dosyası şeklinde verdiği data sonuçlarını, Visual Studio IDE (*Integrated Development Enviroment*)'sinde *C#* programlama dili kullanılarak yazılan program vasıtasıyla alt alta sıralanmış bir Excell (kanala karşı sayım) formatına çevrilerek Microcal OriginPro 9 programında çizdirilmiştir. Bu program ve onun bünyesinde yer alan "*PFM*" (*Peak Fitting Module*) kullanılarak piklerin enerjileri ve net alanları belirlenmiştir.

Elde edilen spektrumların altında kalan net sayımlar belirlendikten sonra dedektör verimi ve *K* tabakası *X*-ışını şiddet oranları aşağıdaki gibi hesaplanmıştır.

Enerjisi, bir atomun temel seviye enerjisi (*n*=1, *K* tabakası enerjisi) ile birinci uyarılmış enerji düzeyi (*n*=2, *L* tabakası enerjisi) arasındaki farktan küçük olan foton o atomu uyaramaz. Bu sebeple, incelenen numune için uyarıcı radyoaktif kaynağın enerjisinin uygun seçilmesi gerekir. Bu tez çalışmasında ^{241}Am radyaizotop kaynağın 59,54 keV foton enerjileri uyarıcı foton olarak kullanılmıştır. Buna göre, enerjisi *K* tabakası soğurma kıyısının enerjisinden daha büyük fotonlarla uyarılan element atomlarının *K* tabakasındaki bir elektronu koparark (fotoiyonizasyon) oluşturulan boşlukların üst yörünge elektronları ile doldurulması sonucu yayımlanan karakteristik *K X*-ışınlarının (*L* tabakasından geçişler için *Kα*, *M* tabakasından geçişler için *Kβ*) σ_{K_i} $(i = \alpha, \beta)$ flüoresans tesir kesitleri, *K* tabakasına ait atomik parametreler kullanılarak teorik olarak;

$$\sigma_{K_i}=\sigma_{K_i}(E)\omega_K F_{K_i}\ (i=\alpha,\beta) \tag{3.15}$$

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

$$F_{K_\alpha}=[1+(I_{K_\beta}/I_{K_\alpha})]^{-1} \tag{3.16}$$

$$F_{K_\beta}=[1+(I_{K_\alpha}/I_{K_\beta})]^{-1} \tag{3.17}$$

şeklinde ifade edilirler. $I_{K_\beta}/I_{K\alpha}$ değerleri Scofield (1974)'in tablosundan alınmıştır. Böylece incelenen elementin *E* uyarma enerjisi için *K* tabakası fotoiyonizasyon tesir kesiti (σ_{K_i} $(i=\alpha,\beta)$ teorik olarak hesaplanmıştır.

XRF tekniğinde herhangi bir karakteristik K_i *X*-ışını flüoresans tesir kesiti deneysel olarak;

$$\sigma_{K_i}=N_{K_i}[I_0 G\varepsilon_{K_i}\beta_{K_i}t]^{-1} \tag{3.18}$$

ifadesi ile belirlenebilir. Burada N_{Ki} (i=α, β); ilgilenilen pikin altındaki net sayım, bu net sayımlar Microcal OriginPro 9 programı yardımıyla elde edilmiştir. $I_{0;}$ 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.

$$\beta_{Ki}=\frac{1-\exp\left[-(\mu_i/cos\theta_1+\mu_e/cos\theta_2)t\right]}{(\mu_i/cos\theta_1+\mu_e/cos\theta_2)t} \tag{3.19}$$

Bu ifade de, μ_i ve μ_e; sırasıyla uyarıcı fotonlar ve yayımlanan karakteristik *K X*-ışınları için kütle soğurma katsayılarıdır (cm^2/g) ve bu değerler WinXCOM (Gerward *et al.* 2001) programı kullanılarak hesaplanmıştır. Bu program elementlerin, bileşiklerin, alaşımların ve kompleks karışımların 1 keV ile 100 GeV enerji aralığında elektron ve çekirdeklerinin uyarıcı foton enerjisine göre etkileşimlerini karışım kuralını dikkate alarak toplam atomik tesir kesitleri, kütle azaltma katsayıları, inkoherent ve koherent

saçılma tesir kesitleri, fotoelektrik absorbsiyon tesir kesitleri ve çift oluşum tesir kesitleri değerini teorik olarak hesaplar. Belirtilen karışım kuralı ile kütle azaltma katsayısının hesaplandığı ifade eşitlik (3.20)'de verilmiştir.

$$\mu_m = (\mu/\rho)_C = \sum_i W_i(\mu/\rho)_i \tag{3.20}$$

(3.19) eşitliğinde θ_1 ve θ_2 değerleri ise sırası ile uyarıcı fotonların ve yayımlanan *K X*-ışınlarının çalışılan geometride numune yüzeyinin normali ile yaptıkları açılardır (Şekil 3.11 ve Şekil 3.13'de gösterilmiştir) ve bu tez çalışmasında birim zamanda maksimum sayımı elde etmek ve saçılan radyasyon şiddetini azaltmak için θ_1=45^o ve θ_2=45^o olacak şekilde deney geometrisi ayarlanmıştır. *t*; numunenin kütle kalınlığı olup *t*=*m*/*A* (g/cm^2) ifadesiyle verilir ve burada *m* numunenin kütlesi ve *A* ise uyarıcı fotonun düştüğü numune yüzey alanıdır. Eşitlik (3.18) 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 $I_0 G \varepsilon_{K_i}$, karakteristik *X*-ışını enerji çizgileri inceleme yapılan enerji bölgesinde olan çeşitli saf elementlerin, aynı deney koşulları altında ve aynı deney geometrisinde *K X*-ışınlarının spektrumları elde edilip bu *K X*-ışınlarının şiddetleri (tepe net alanları) hesaplanmak suretiyle belirlenebilir. Buna göre eşitlik (3.18) ifadesinden hareketle;

$$I_0 G \varepsilon_{K_i} = N_{K_i}[\sigma_{K_i}\beta_{K_i}t]^{-1} \tag{3.21}$$

yazılabilir. σ_{K_i}'nin Eşitlik (3.6) denklemi ile hesaplanan değerleri ve farklı elementlerin farklı olan karakteristik *K X*-ışını enerjileri (*Kα* veya *Kβ*) için elde edilen spektrumlardan belirlenen ilgili karakteristik pik tepesi altında kalan net sayımlar (N_{Ki} (*i*=*α*, *β*)) (3.21) eşitliğinde kullanılırsa, herhangi bir enerji için $I_0 G \varepsilon$ değeri belirlenebilir. Bu değerler uyarma enerjisi *E*'nin bir fonksiyonu olarak çizilirse, çizilen grafiğin fonksiyonu kullanılarak hesaplanmak istenen elementin *Kα* ve *Kβ* *X*-ışını enerjileri için gerekli $I_0 G \varepsilon$ değerleri bulunabilir. Esasen $I_0 G \varepsilon$ enerjinin fonksiyonu olarak;

$$\log(I_0 G\varepsilon) = A_0 + A_1 \cdot E_{K_\alpha} + A_2 \cdot E_{K_\alpha}^2 + A_3 \cdot E_{K_\alpha}^3 \quad (3.22)$$

bağıntısına fit edilebilir. Burada; E_{K_α} *X*-ışını enerjisi, A_0, A_1, A_2 ve A_3; en küçük kareler metodundan bulunabilecek sabitlerdir. Bu şekilde bulunan fit edilmiş değerlerle deneysel değerler arasındaki fark %2'den daha küçüktür. Aslında bu farkın önemli bir kısmı *K* veya *Kα* tepesinin tek enerjili tepe olmamasından, dolayısıyla enerji için hesaplanan ortalama değerin enerjiyi tam temsil etmemesinden kaynaklanmaktadır. Bu tez çalışmasında bu hatayı minimize etmek için kullanılan verim elementlerinin ortalama *Kα* ve *Kβ* enerjileri belirlenerek hesaplama sonuçları ve verim eğrileri bu ortalama değerlere göre elde edilmiştir. Elde edilen verim eğrileri araştırma bulgular ve tartışma kısmında verilmiştir.

Verim eğrilerinin fonksiyonu kullanılarak incelenen elementin *Kα* ve *Kβ* pik enerjileri için hesaplanan $(I_0 G\varepsilon)_{K\alpha}$ ve $(I_0 G\varepsilon)_{K\beta}$ değerleri, numunelerin hesaplanan kütle kalınlıkları ve spektrumlardan elde edilen ilgili pik tepesinin (*Kα* ve *Kβ*) altında kalan net sayım değerleri Eşitlik (3.18)'de yerine yazılarak $\sigma_{K\alpha}$ ve $\sigma_{K\beta}$ değerleri hesaplanır. Hesaplanan bu değerlerin oranına *K* tabakası *X*-ışını şiddet oranı denir ve aşağıdaki ifade ile verilir.

$$\frac{\sigma_{K\beta}}{\sigma_{K\alpha}} = \frac{I_{K\beta}}{I_{K\alpha}} = \frac{N_{K\beta}}{N_{K\alpha}} \frac{\beta_{K\alpha}}{\sigma_{K\beta}} \frac{\varepsilon_{K\beta}}{\varepsilon_{K\alpha}} \quad (3.23)$$

Burada N_{K_β}, N_{K_α}; ilgili piklerinin altındaki net sayım, β_{K_β}, β_{K_α}; numunenin ilgilenilen çizgileri için öz soğurma düzeltme katsayıları ve ε_{K_α}, ε_{K_β}; ilgili *K X*-ışınları için dedektör verimleridir.

Bu tez çalışmasında basınç etkisi için, tavlama sıcaklığı etkisi için ve manyetik alan etkisi için ayrı ayrı hesaplama yapılmış ve sonuçlar araştırma bulguları ve tartışma kısmında çizelge ve grafikler şeklinde detaylı olarak verilmiştir.

3.8. Multi-Configürasyon Dirac-Fock (*MCDF*) Hesaplamaları

Kuramsal temeller bölümünde spektroskobik geçişler konusunda temel olarak anlatıldığı gibi atomun farklı iki enerji seviyesi arasındaki geçiş durumları Einstein tarafından kendiliğinden emisyon, uyarılmış absorbsiyon ve uyarılmış emisyon olarak 3 farklı şekilde izah edilmiş ve bu seviyeler arasındaki geçişleri *A* ve *B* katsayıları cinsinden ifade etmiş ve bu katsayılar arasında eşitlik (2.74)'de verilen ilişkiyi belirlemiştir.

Bu durumu Hatree-Dirac-Fock teoremi açısından inceleyecek olursak, bir atomu harmonik hareket yapan bir osilatör olarak kabul etmeliyiz. Ayrıca, çok elektronlu olarak düşünmek zorundayız. Buna göre, *N* elektronlu bir atom için *MCDF* yöntemi, eşitlik (3.24)'de verilen eşlenmemiş bir Hamiltonyen operatöründen başlar. Bu Hamiltonyen aşağıdaki gibi verilir.

$$H = \sum_{i=1}^{N} h_D(i) + \sum_{j>i=1}^{N} C_{ij} \tag{3.24}$$

bu ifade de $h_D(i)$, *i*. elementin bir elektronu için Dirac Operatörü ve C_{ij} ise iki cisim etkileşmesini gösteren (elektron-elektron etkileşimi ve bir foton değiş-tokuş işleminden gelen terimler) bir operatördür. Bu operatör Coulomb etkileşim operatörü olarak isimlendirilir ve aşağıdaki gibi verilir.

$$C_{ij} = \frac{1}{r_{ij}} + B(r_{ij}) \tag{3.25}$$

Bu eşitlikteki ilk terim ($1/r_{ij}$); boylamsal polarize olmuş foton nedeniyle elektronlar arasındaki düzenli foton etkileşmelerini, ikinci terim ($B(r_{ij})$) ise; enlemesine polarize olmuş foton nedeniyle manyetik etkileşmeleri gösteren transverse Breit operatörü olarak tanımlanır ve aşağıdaki gibi yazılır.

$$B(r_{ij}) = \frac{\alpha_i \alpha_j}{r_{ij}} + \left(\alpha_i \nabla_i\right)\left(\alpha_j \nabla_j\right) \frac{\cos(w_{r_{ij}}) - 1}{w^2 r_{ij}} \tag{3.26}$$

Yukarıda verilen eşitliklerde $r_{ij} = |r_i - r_j|$ ifadesi; elektronlarla ve α_i Dirac matrisleri arasında w_{ij} değişen foton enerjileri için, interelektronik (elektronlar arası) mesafe olarak tanımlanır. ∇ operatörü ise; dalga fonksiyonlarında değil, sadece doğrudan takip edilen fonksiyonlarda işlev görür.

Toplam açısal momentumu *J*, paritesi π olmak üzere atomik durum fonksiyonları (*ASF*), multi-configürasyon formlarda aşağıdaki gibi temsil edilir.

$$\psi_s(J^\pi) = \sum_m c_m(s)\phi\left(Y_m J^\pi\right) \tag{3.27}$$

Bu ifade de verilen $\Phi(Y_m J^\pi)$; konfigürasyon durum fonksiyonları (*CSF's*), $c_m(s)$; *s* durumu için konfigürasyon etkileşim katsayısı, (Y_m) ise belirli bir *CSF* için gereken bütün bilgileri temsil eder.

Toplam dalga fonksiyonu varyasyonel prensip yardımıyla hesaplanır. Atomik sistemlerin toplam enerjisi eşitliğin özdeğeridir.

$$H\psi_{\pi,J,M}\left(r_1,...,r_M\right) = E_{\pi,J,M}\left(r_1,...,r_M\right) \tag{3.28}$$

Bu ifade de; π parite, *J* toplam açısal momentum özdeğeri ve *M* ise *J*'nin z eksenindeki J_z bileşeninin özdeğeridir. *MCDF* metodu, (3.28) eşitliğini çözmek için bir deneme fonksiyonu seçilerek durum fonksiyonlarının kombinasyonlarının lineer bileşimi (*CSF*) olarak tanımlanır.

$$\left|\psi_{\pi,J,M}\right\rangle = \sum_{\nu=1}^{n} C_\nu \left|\nu, \pi, J, M\right\rangle \tag{3.29}$$

CSF, paritenin (π), toplam açısal momentumun (J^2) ve toplam açısal momentumun *z* eksenindeki bileşeninin (J_z) özfonksiyonlarıdır. *CSF*, Dirac operatörlerinin slater determinantlarının lineer kombinasyonları olan bir elektronlu dalga fonksiyonlarının asimetrik ürünleridir ve aşağıdaki ifade ile verilir.

$$|\nu,\pi,J,M\rangle = \sum_{i=1}^{N_\nu} d_i \begin{pmatrix} \psi_1^i(r_1) & \text{K} & \psi_m^i(r_1) \\ \text{M} & \text{O} & \text{M} \\ \psi_1^i(r_m) & \text{L} & \psi_m^i(r_m) \end{pmatrix} \tag{3.30}$$

Bu ifade de, d_i katsayıları J^2 ve J_z nin özdurumları olan *CSF* den elde edilir. Ayrıca, (3.27) eşitliğinde verilen $c_m(s)$ katsayıları, alakalı *CSF*'lerin uzayında Hamiltonyenin matrisinin köşegenleştrilmesiyle her bir durum için tanımlanmak zorundadır. Bunun yanı sıra, transverse Breit etkileşimi, Quantum Elektrodinamiklerin (*QED*) doğrulamalarını içerir (Marques *et al.* 2001). Ayrıca, geçiş matris elementleri ve kendiliğinden emisyon olasılıkları düşünülürek hesaplamalar farklı iki yaklaşım ile gerçekleştirilir. Bu yaklaşımlara Coulomb ve Babushkin yaklaşımları denir. Coulomb yaklaşımı, orbital-orbital etkileşimini dikkate alırken, Babushkin yaklaşımı ise Coulomb yaklaşımına ek olarak elektrik dipol geçişleri ve dipol hız ifadeleri için relativistik olmayan yaklaşım kullanarak dipol uzanım ifadesini dikkate alır. Bu yaklaşımlar, geçiş olasılıkları hesabını yapmak için çok uygundur. Geçiş olasılık matrisi,

$$T = \int \psi_f^* H^l \psi_i d\tau \tag{3.31}$$

ifadesi ile verilir. Burada Ψ_f ; son seviye dalga fonksiyonu, Ψ_i ; ilk seviye dalga fonksiyonu ve H^l ise;

$$H = H_0 + H^l \tag{3.32}$$

ifadesiyle verilir ve burada H_0; pertürbasyon yokluğunda sistem için Hamiltonyen ve H ise pertürbe olmuş sistemde Hamiltonyendir. Fotoemisyon oranı, pertürbe hamiltonyen

H^l açısından tanımlanır ve bir atomun j seviyesinden i seviyesine geçiş sırasında yayımlanan ε polarizasyon vektörlü $d\Omega$ katı açısında $\hbar\omega$ enerjili ve $\hbar k$ momentumlu fotonlar için emisyon oranı birinci düzen pertürbasyonda sonuçlanır ve aşağıdaki ifadeyle verilir.

$$\Gamma_{ji} = \frac{\alpha w}{2\pi}\left(\left\langle \psi_1 I \sum_j \alpha\varepsilon e^{ikr} I\psi_2 \right\rangle\right)^2 d\Omega_k \tag{3.33}$$

Bu eşitliğe göre yayımlanan fotonların X-ışını emisyon oranının hesabı için ve geçişte yer alan elektronların ilk ve son durumlarının atomik dalga fonksiyonları Ψ bilinmek zorundadır. Bunun için Ψ, ilk ve son durumları betimleyen kuantum sayılarına bağlı olarak aşağıdaki gibi hesaplanır.

$$\psi_{nlm} = R_{nl}\theta_{lm_l}\varphi_{m_l} \tag{3.34}$$

Bu noktadan hareketle, bir atomun i (ilk) enerji seviyesi ile j (son) enerji seviyesi arasındaki geçiş olasılığını karakterize eden bir fiziksel nicelik olan osilatör direnci (f_{ji}) Einstein'ın A_{ji} katsayısı ile aşağıdaki gibi ilişkilendirilir.

$$\tau_f = \frac{f_{ji}}{A_{ij}} \tag{3.35}$$

$$f_{ji} = \frac{A_{ji}}{\sum_i A_{ji}} = \frac{\pi\varepsilon_0 m_e c^3 \mathrm{h}^2 A_{ji}}{e^2 E_{ji}^2} \tag{3.36}$$

Bu ifadelerde verilen τ_f,seviye ömrü ve E_{ji} ise seviyeler arası geçiş enerjisidir. Bu iki seviye arasındaki absorbsiyon için Einstein'ın ilişkili katsayısı,

$$B_{ij} = \frac{\pi e^2 f_{ji}}{hm\nu_{ji}} \tag{3.37}$$

ifadesiyle verilir ve burada υ_{ji}, seviyeler arsındaki geçiş frekansı olup geçiş ihtimaliyeti aşağıdaki gibi verilir.

$$P_{ij} = \rho(\nu)B_{ij} = \rho(\nu)\frac{\pi e^2 f_{ji}}{hm\nu_{ji}} = \frac{8\pi^2 e^2 \nu^2}{mc^3}\frac{f_{ji}}{e^{h\nu/kT}-1} \tag{3.38}$$

$$P_{if} = \frac{1}{\tau_f} = \frac{A_{fi}}{f_{fi}} = \frac{\Gamma}{\mathrm{h}} \tag{3.39}$$

Buradan hareketle Γ spektral çizgi genişliği aşağıdaki gibi verilir.

$\Gamma_i^R = \hbar P_i^R$ 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) relatif şiddet aşağıdaki ifadeyle verilir.

$$\frac{I_{if}}{I_{ab}} = \frac{\nu_{fi} n_i \Gamma_{if}^R \left(\Gamma_a^R + \Gamma_a^A\right)}{\nu_{ab} n_a \Gamma_{ab}^R \left(\Gamma_i^R + \Gamma_i^A\right)} \tag{3.40}$$

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

$$\frac{I_{if}}{I_{ab}} = \frac{\nu_{fi}\Gamma_{if}^R}{\nu_{ab}\Gamma_{ib}^R} \tag{3.41}$$

Bu ifadeler kullanılarak *L* kabuğundan *K* kabuğuna geçiş için ($K\alpha$) ve *M* kabuğundan *K* kabuğuna geçiş için ($K\beta$) her bir seviye doluluk oranları ile geçiş olasılıkları kullanılarak $K\beta/K\alpha$ *X*-ışını şiddet oranları hesaplanır. Bu hesaplama işlemi neticesinde çıkan sonuç, (3.24)-(3.34) eşitlikleri aralığındaki tüm eşitlikler kullanılarak belirlenen *CSF*'ler ile eşleştirilir. Sonuç olarak, her bir şiddet oranına karşılık gelen konfigürasyon durum fonksiyonu ile valens elektron yapısı belirlenmiş olur (Bu hesaplamalar oldukça zor ve zahmetli olduğundan bilgisayar programları vasıtasıyla ancak hızlı bir şekilde gerçekleştirilebilir).

3.9. Alaşımların Valens Elektron Yapılarının Belirlenmesi

MCDF hesaplamaları başlığı altında detaylı bir şekilde anlatılan teorik ifadeler ile elde edilen sonuçlar, moleküler orbital teorisi sonuçları ile bağdaşacak bir şekilde inter-atomik ortamda atomlar arası mesafenin azalması ile oluşan bant yapılarına göre, valens elektronlarının süperpozisyon yapan bantları içerisinde bir orbital enerji seviyesinden başka bir orbital enerji seviyesine rahatça geçebilmesinden dolayı elektronun bulunduğu orbital enerji düzeyine göre uyarılmış bir atomun yaptığı ışıma şiddetinin değişeceğini bildirmiştir. Çünkü bir atom inter-atomik ortamda atomlar arası mesafenin azalması ile etkileşme durum ihtimaliyetlerini artıracaktır. Bu sebeple sadece baş kuantum sayısı ile tanımlanan *K*, *L*, *M*, …. tabaka enerjileri, sırasıyla elektron-elektron Coulomb etkileşmeleri, orbital-orbital Coulomb etkileşmeleri, spin-orbital etkileşmeleri ve dış manyetik alanda meydana gelen *LS* çiftlenimi gibi etkileşmelerin sebebiyle tabaka enerjileri her birisi farklı bir dalga fonsiyonu (Ψ_{nlm}) ile tarif edilen yeni enerji seviyelerine ayrılır. Bu etkileşmelerin yanı sıra süperpozisyon yapan orbital enerji seviyelerinin hibridizasyonu da yeni hibritleşmiş orbital enerji seviyesi bulutları oluşturacaktır. Bu nedenle bir atomun yaptığı ışımanın ihtimaliyeti o enerji seviyesinde bulunan elektron sayısı ile kuvvetli bir şekilde bağlantılıdır. Bu sebeple inter-atomik durumda bir atom için sabit bir valens elektron yapısından bahsedilemez.

Örneğin bir $3d$ geçiş metalini ele alalım, böyle bir durumda olan $3d$ geçiş metal atomlarından izole edilmiş bir atom düşünelim. Bu atomun valens elektron yapısı

$3d^{m-r-t}4s^r4p^t$ şeklinde ifade edilir (baş kuantum sayısı aynı olan orbitaller yan yana yazılmıştır, gerçek durumda 4*s* orbitalinin enerjisi 3*d* orbital enerjisinden küçüktür ve yapı $4s^r3d^{m-r-t}4p^t$ şeklinde verilir). Bu yapıda *m*; izole edilmiş atomun toplam valens elektron sayısı, (*r*,*t*) değerleri ise değişebilen valens elektron sayılarıdır. Buna göre yapı $3d^{m-(r+t)}(4s,4p)^{r+t}$ şeklinde yazılabilir. Örneğin Ti elementinin atomu için *m*=4 olup (*r*+*t*)=2, 1, 0 ve *m*-(*r*+*t*)=2, 3, 4 değerlerini alabilir yani Ti element atomları $3d^4(4s,4p)^0$, $3d^3(4s,4p)^1$, $3d^2(4s,4p)^2$ valens elektron yapılarının herhangi birine sahip olabilir.

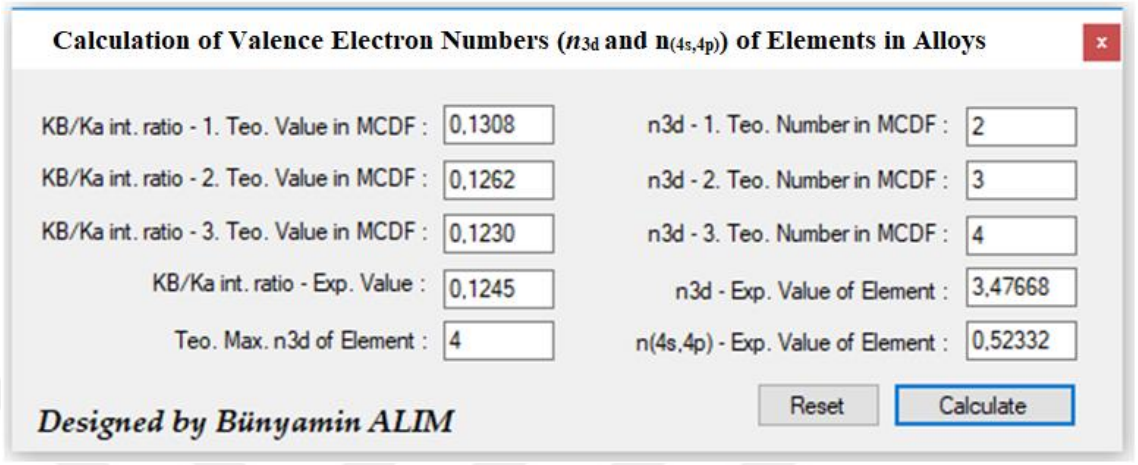
Yukarıda bahsedilen durumlar neticesinde inter-atomik ortamda bant yapısı içerisinde aynı atomun farklı valens elektron yapısında atomun uyarılması durumunda elektronların geçiş ihtimaliyetlerinin farklı olacağı anlamına gelmektedir. Yani Ti elementi için bahsedilen her bir valens elektron yapısı farklı bir *X*-ışını şiddet oranına karşılık gelecektir. Bu yüzden *K* tabakası *X*-ışını şiddet oranları elektronların orbital enerji seviyelerindeki popülasyonları ile doğrudan ilişkilidir denilebilir. Bu noktadan hareketle, 3*d* geçiş metalleri için *X*-ışını şiddet oranları ve valens elektron yapıları arasındaki ilişkinin parabolik bir eğri ile ifade edildiği saptanmıştır (Alım *et al.* 2016; Uğurlu *et al.* 2017; Han *et al.* 2010a, 2010b, 2010c; Raj *et al.* 2002). Bu ilişki (3.42) eşitliği ile verilir.

$$n_1\langle N_v\rangle^2 + n_2\langle N_v\rangle + (n_3 - I_R) = 0 \tag{3.42}$$

Bu ifade de $\langle N_v\rangle$; valens elektron popülasyon değeri, I_R: *K* tabakası *X*-ışını şiddet oranı ve n_1, n_2, n_3 ise polinomun katsayılarıdır.

Bu tez çalışmasında Ti ve Ni saf nano metallerin ve *TiNi ŞHNA*'ların valens elektron popülasyonlarını hesaplamak için *MCDF* teorik hesaplamalarının sonuçları ile eşitlik (3.42) ilişkisi kullanılarak Visual Studio IDE (*Integrated Development Enviroment*)'sinde *C#* programlama dili ile yazılan bir program tarafımızca geliştirilmiştir. Bu program vasıtasıyla saf nano metallerin ve *ŞHNA*'ların 3*d* ve (4*s*,4*p*) valens elektron popülasyonları hesaplanmıştır. Bu program arayüzünün çalışma

penceresi Şekil 3.22'de resim olarak verilmiştir.



Şekil 3.22. Alaşım elementlerinin 3*d* ve (4*s*,4*p*) valens elektron sayısını hesaplayan Visual Studio IDE (*Integrated Development Enviroment*)'sinde *C#* programlama dili ile yazılarak geliştirilen program.

Geliştirilen bu program ile deneysel *X*-ışını şiddet oranları vasıtasıyla hem saf metallerin hem de alaşımların 3*d* ve (4*s*,4*p*) elektron popülasyonları hesaplanmaktadır. Bu programdan elde edilen deneysel sonuçlar kullanılarak alaşımlar için valens elektron popülasyonları için aşağıda verilen matematiksel eşitlikler tarafımızca geliştirilmiştir. Bu eşitlikler ile incelenen numunelerin valens elektron popülasyon değerleri her bir fiziksel parametre (konsantrasyon, basınç, tavlama sıcaklığı ve dış manyetik alan) için ayrı ayrı hesaplanmıştır. Elde edilen hesaplama sonuçları, araştırma bulguları ve tartışma bölümünde çizelgeler ve grafikler şeklinde detaylı bir şekilde sunulmuştur. Bu matematiksel eşitlikler aşağıdaki gibidir.

$$\left[\Delta n_{3d}\right]_i = \left[n_{3d}\right]_{i_A} - \left[n_{3d}\right]_{i_S} \tag{3.43}$$

$$\left[A_{3d}\right]_A = \sum_i \left[n_{3d}\right]_{i_S} C_i \qquad \text{ve} \qquad \left[A_{(4s,4p)}\right]_A = \sum_i \left[n_{(4s,4p)}\right]_{i_S} C_i \tag{3.44}$$

$$\left[S_{3d}\right]_A = \sum_i \left[n_{3d}\right]_{i_A} C_i \qquad \text{ve} \qquad \left[S_{(4s,4p)}\right]_A = \sum_i \left[n_{(4s,4p)}\right]_{i_A} C_i \tag{3.45}$$

$$\left[C_{A_{3d}}\right]_A = \frac{\sum_i \left[n_{3d}\right]_{i_S} C_i}{\sum_i Z_i C_i} \quad \text{ve} \quad \left[C_{A_{(4s,4p)}}\right]_A = \frac{\sum_i \left[n_{(4s,4p)}\right]_{i_S} C_i}{\sum_i Z_i C_i} \tag{3.46}$$

$$\left[C_{S_{3d}}\right]_A = \frac{\sum_i \left[n_{3d}\right]_{i_A} C_i}{\sum_i Z_i C_i} \quad \text{ve} \quad \left[C_{S_{(4s,4p)}}\right]_A = \frac{\sum_i \left[n_{(4s,4p)}\right]_{i_A} C_i}{\sum_i Z_i C_i} \tag{3.47}$$

Yukarıdaki tarafımızca geliştirilen denklemlerde verilen parametrelerin açıklaması aşağıdaki gibidir.

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

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

$\left[n_{3d}\right]_{i_S}$: Saf haldeki *i* elementinin 3*d* valens elektron popülasyonu,

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

$\left[n_{(4s,4p)}\right]_{i_S}$: Saf haldeki *i* elementinin (4*s*,4*p*) valens elektron popülasyonu,

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

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

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

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

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

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

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

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

C_i : Alaşımdaki *i* elementinin alaşımda ki atomik konsantrasyonu,

Z_i *:* Alaşımdaki *i* elementinin atom numarasıdır.

3.10. Hata Hesabı

Bu tez çalışmasında hata oranının büyük çoğunluğu, deneysel sonuçlar kullanılarak hesaplanan *X*-ışını şiddet oranları sonuçlarında oluşmaktadır. Ancak bu hata bile %1'den küçüktür. Diğer hata oranları ise numunelerin hazırlanması sırasında oluşan hatalardan kaynaklanmaktadır. Bu tez çalışmasında, *X*-ışını şiddet oranlarındaki hata aşağıdaki matematiksel eşitlikle hesaplanmıştır.

$$\Delta\left(\frac{I_{K_\beta}}{I_{K_\alpha}}\right)=\left[\begin{array}{l}\left(\frac{\Delta N_{K_\beta}}{N_{K_\beta}}\right)^2+\left(\frac{\Delta N_{K_\alpha}}{N_{K_\alpha}}\right)^2+\left(\frac{\Delta\beta_{K_\alpha}}{\beta_{K_\alpha}}\right)^2 \\ +\left(\frac{\Delta\beta_{K_\beta}}{\beta_{K_\beta}}\right)^2+\left(\frac{\Delta I_0 G\varepsilon_{K_\alpha}}{I_0 G\varepsilon_{K_\alpha}}\right)^2+\left(\frac{\Delta I_0 G\varepsilon_{K_\beta}}{I_0 G\varepsilon_{K_\beta}}\right)^2\end{array}\right]^{1/2} \tag{3.52}$$

Bu ifade de, ΔN_{K_β}, ΔN_{K_α} birim zamanda ölçülen karakteristik K_β ve K_α *X*-ışını şiddet tepelerinin altındaki net sayımlardaki hataları, $\Delta\beta_{K_\alpha}$, $\Delta\beta_{K_\beta}$ yayımlanan K_α ve K_β *X*-ışını fotonları için öz soğurma düzeltme faktörlerindeki hataları ve $\Delta I_0 G\varepsilon_{K_\alpha}$ ve $\Delta I_0 G\varepsilon_{K_\beta}$ ise K_α ve K_β *X*-ışını etkin foton akısındaki hataları gösterirken N_{K_β} ve N_{K_α}; K_β ve K_α *X*-ışını şiddet tepelerinin altındaki net sayımları, β_{K_α} ve β_{K_β} yayımlanan K_α ve K_β *X*-ışını fotonları için öz soğurma düzeltme faktörlerini, $I_0 G\varepsilon_{K_\alpha}$ ve $I_0 G\varepsilon_{K_\beta}$ ise K_α ve K_β *X*-ışını etkin foton akısını temsil etmektedir.

4. ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA

Bu tez çalışması dört aşamadan oluşmaktadır. Birinci aşamada; Ti ve Ni saf nano metalleri kullanılarak sinterleme öncesi *P*=370, 740 ve 1110 MPa sıkıştırma basınç değerlerinde ve sinterleme anında *T*=25, 125, 250, 375, 500, 625, 750, 875 ve 1000°C tavlama sıcaklıkları uygulanarak hem saf nano metaller hem de Ti_xNi_{1-x} (*x*=0,30; 0,40; 0,50; 0,60 ve 0,70) şekil hafızalı nanoalaşımları (*ŞHNA*) verilen farklı kompozisyon bileşimlerinde sinterleme tekniği ile üretilmiştir. Bu *ŞHNA*'lar üretilmeden önce Ti ve Ni saf nano 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 *ŞHNA*'lara ait kütle ve yarıçap bilgileri de materyal ve yöntem bölümünde numunelerin hazırlanması kısmında Çizelge 3.2, Çizelge 3.3 ve Çizelge 3.4'de verilmiştir.

Bu tez çalışmasının ikinci aşamasında, sıkıştırma basıncı ve tavlama sıcaklığı parametrelerinin üretilen *ŞHNA*'ların *X*-ışını şiddet oranları ve valens elektron yapıları üzerine etkilerinin belirlenmesi için bir deney geometrisi kurulmuştur (1.deney geometrisi: manyetik alanın olmadığı deney geometrisi). Bu deney geometrisi bütün ayrıntılarıyla materyal ve yöntem bölümünde Şekil 3.11'de verilmiştir. Ayrıca, üretilen *ŞHNA*'ların *X*-ışını şiddet oranları ve valens elektron yapıları üzerine uygulanan dış manyetik alanın etkisini belirlemek için başka bir deney geometrisi kurulmuştur (2.deney geometrisi: manyetik alan sisteminin kurulduğu deney geometrisidir). Bu deney geometrisi de bütün ayrıntılarıyla materyal ve yöntem bölümünde Şekil 3.13'te verilmiştir. Bu deney geometrilerinin her ikisinde de 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 Si(Li) yarı iletken katıhal dedektörü ile ayrı ayrı ölçülmüştür. Elde edilen spektrumlar birbirlerinden bağımsız olarak bütün fiziksel parametrelerin etkilerini belirleyebilmek amacıyla ayrı ayrı incelenmiştir. Örnek olması açısından 1. deney geometrisindeki ölçümlerden elde edilmiş, *P*=370 MPa, *P*=740 MPa ve *P*=1110 MPa sıkıştırma

basınçlarında ve T=1000°C tavlama sıcaklığında sinterlenerek ayrı ayrı üretilen $Ti_{0,50}Ni_{0,50}$ *ŞHNA*'mı için Ti-$K\alpha$, Ti-$K\beta$, Ni- $K\alpha$ ve Ni-$K\beta$ piklerini gösteren *K X*-ışını spektrumları Şekil 4.2'de, P=1110 MPa sıkıştırma basıncında ve T=125°C, T=500°C ve T=1000°C tavlama sıcaklıklarında ayrı ayrı üretilen $Ti_{0,50}Ni_{0,50}$ *ŞHNA*'mı için Ti-$K\alpha$, Ti-$K\beta$, Ni- $K\alpha$ ve Ni-$K\beta$ piklerini gösteren *K X*-ışını spektrumları Şekil 4.3'de ve 2. deney geometrisindeki ölçümlerden elde edilmiş P=1110 MPa sıkıştırma basıncında ve T=1000°C tavlama sıcaklığında üretilen $Ti_{0,50}Ni_{0,50}$ *ŞHNA*'nın B=0 Gauss, B=4000 Gauss ve B=8000 Gauss dış manyetik alan değerleri için Ti-$K\alpha$, Ti-$K\beta$, Ni- $K\alpha$ ve Ni-$K\beta$ piklerini gösteren *K X*-ışını spektrumları da Şekil 4.4'te verilmiştir.

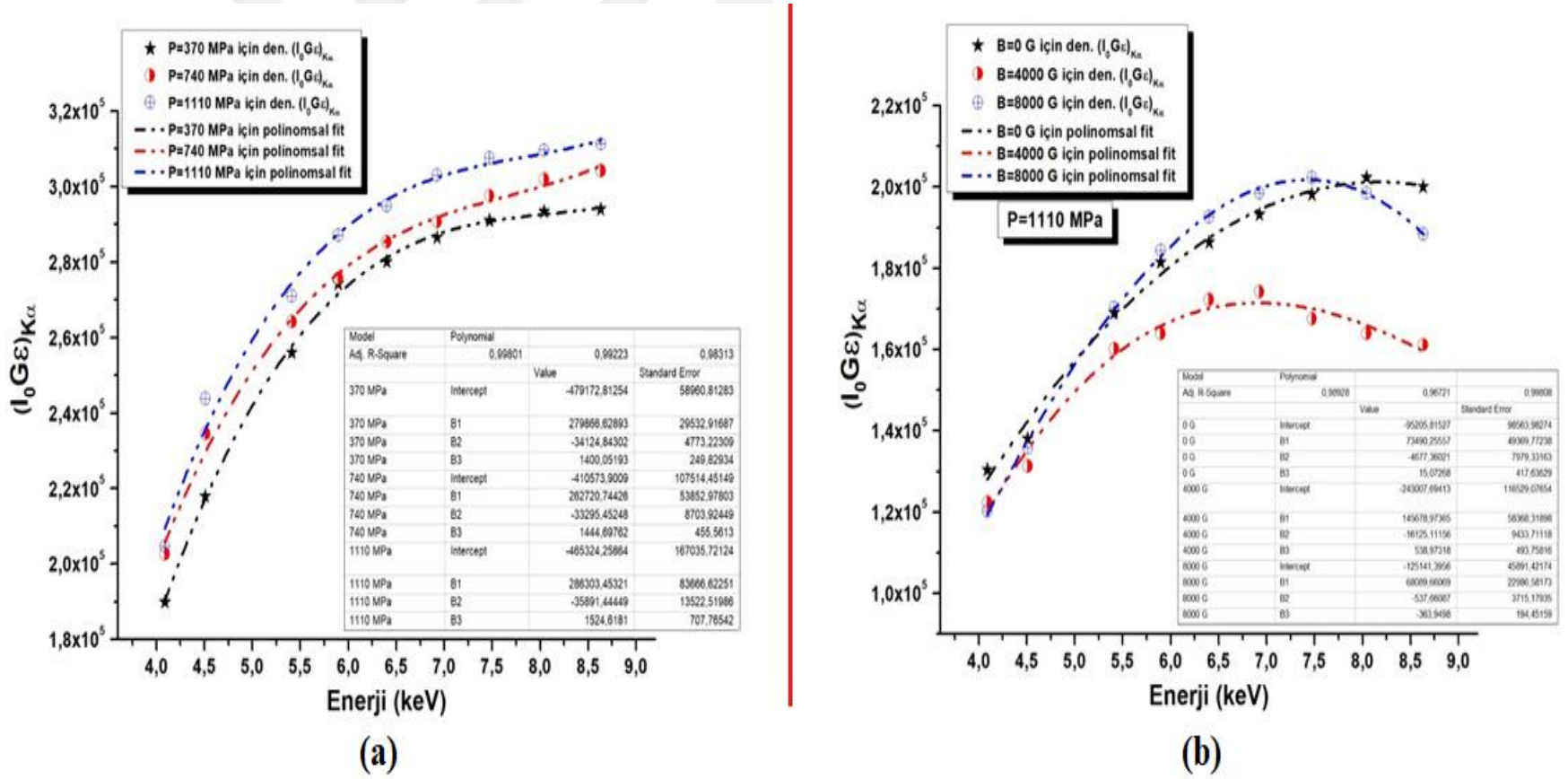
Bu aşamada; çalışmanın amacı, saf Ti ve Ni nanometallerinin ve bunlardan sinterleme tekniği ile çeşitli formlarda üretilen *ŞHNA*'ların *X*-ışını şiddet oranlarını hesaplamak ve bu oranlar üzerine tavlama sıcaklığı, basınç ve dış manyetik alanın etkisini belirlemektir. Bu amaç doğrultusunda elde edilen sonuçlar 4.1, 4.2 ve 4.3 alt başlıklarında detaylı bir şekilde verilmiştir.

Bu tez çalışmasının üçüncü aşamasında, ikinci aşamada hesaplanan *X*-ışını şiddet oranları vasıtasıyla Ti ve Ni saf nano metallerinin ve bunlardan sinterleme tekniği ile çeşitli formlarda üretilen *ŞHNA*'ların valens elektron yapılarını ayrı ayrı belirlemek için *MCDF* teorik hesaplamalarının sonuçlarını kullanarak hesaplama yapan bir bilgisayar programı geliştirilmiştir. Bu programa ait detaylı görüntü Şekil 3.22'de verilmiştir. Bu program yardımı ile bütün durumlar için valens elektron yapıları ayrı ayrı hesaplanmıştır. Hesaplanan valens elektron yapıları, sıkıştırma basıncı, tavlama sıcaklığı ve dış manyetik alanın etkisini belirlemek için hem kendi içlerinde hemde birbirleriyle kıyaslamı olarak değerlendirilmiştir. Elde edilen sonuçlar 4.4, 4.5 ve 4.6 alt başlıklarında detaylı bir şekilde verilmiştir.

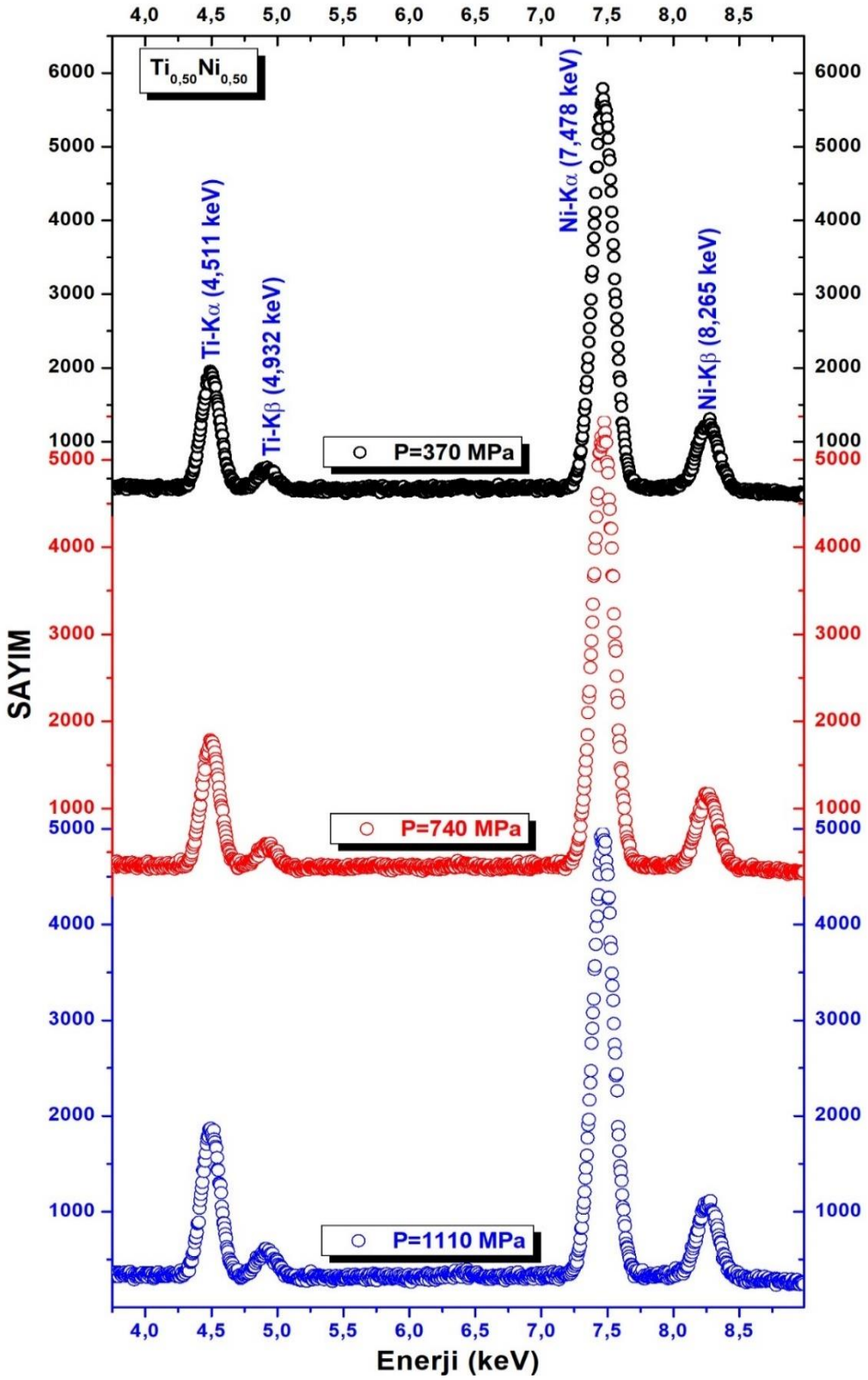
Bu tez çalışmasının dördüncü aşamasında, Ti ve Ni saf nano metallerinin hem toz hem de bulk katı hallerinin ve bunlardan sinterleme tekniği ile çeşitli formlarda üretilen *ŞHNA*'ların görüntüleri *SEM* görüntüleme tekniği ile alınmıştır. Bu görüntüler hem kendi içlerinde hem de birbirleriyle karşılaştırmalı olarak detaylı bir şekilde morfolojik

açıdan değerlendirilmiştir. Ayrıca, alaşımların sahip olduğu özelliklerin ve valens elektron yapılarının birbirlerinden farklı olmasının sebebi morfolojik ilişkilendirmeler ile açıklanmıştır. Bu aşamada elde edilen *SEM* görüntüleri ve morfolojik değerlendirmeler 4.7 alt başlığında detaylı bir şekilde verilmiştir.

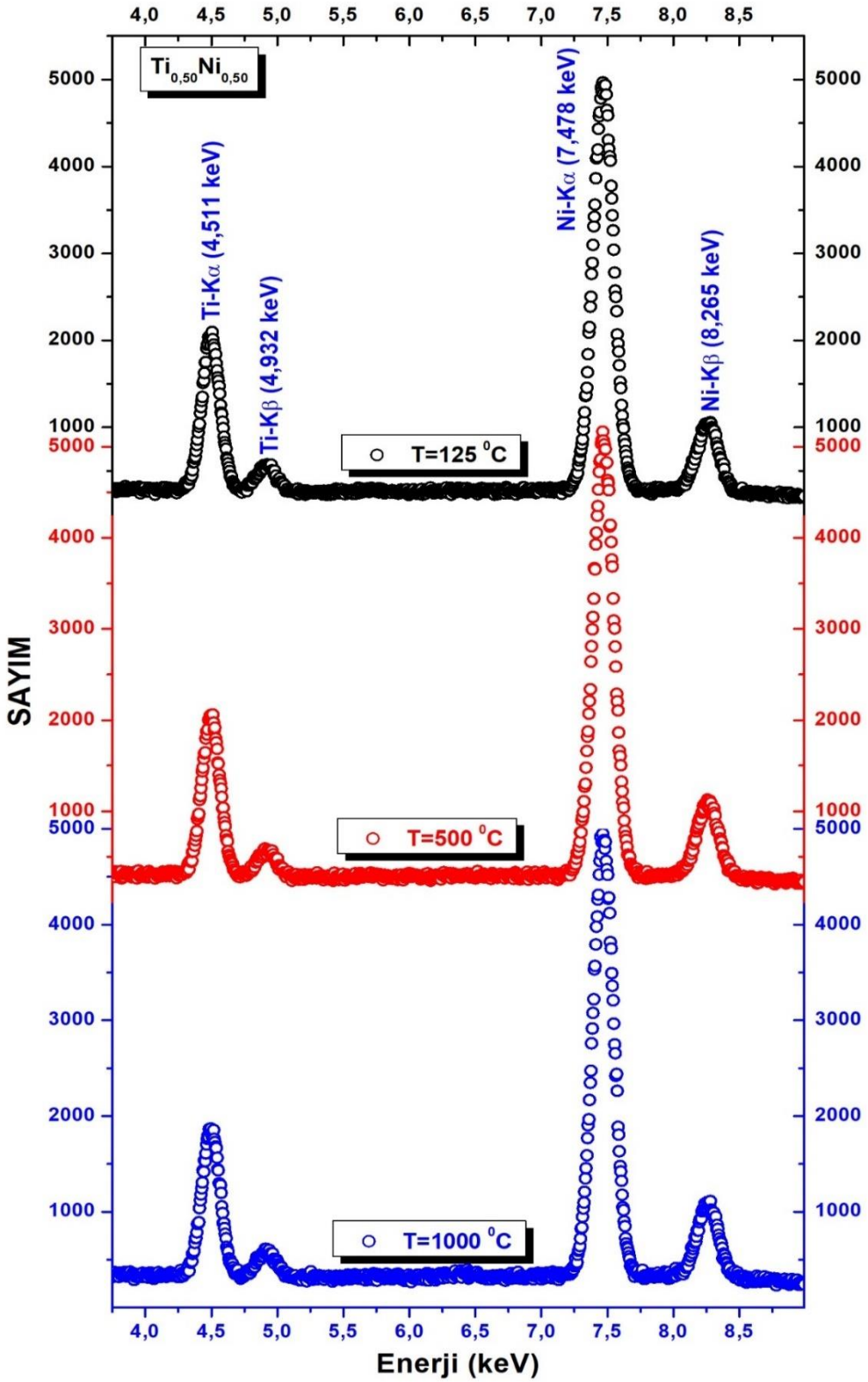
Bütün bu amaçlar doğrultusunda, *K X*-ışını şiddet oranı hesabında kullanılan verim faktörünü ($I_0 G\varepsilon$) elde etmek için her iki deney geometrisinde de aynı deney koşulları muhafaza edilerek ilgilenilen enerji bölgesine düşen Sc, V, Ti, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu ve Zn 3*d* geçiş saf nano metallerinin *K X*-ışını spektrumları Si(Li) dedektörle ölçülmüş ve bu saf nano metallere ait K_α *X*-ışını şiddetleri bütün durumlar için ayrı ayrı hesaplanmıştır. Hesaplanan K_α *X*-ışını şiddetleri 3.6 kesiminde dedektör verimi hesaplamaları bölümünde anlatıldığı gibi (3.21) eşitliğinde kullanılarak her bir K_α *X*-ışını enerjisi için $(I_0 G\varepsilon)_{K\alpha}$ değerleri belirlenmiştir. Elde edilen $(I_0 G\varepsilon)_{K\alpha}$ değerleri ilgilenilen enerji bölgesinde enerjinin bir fonksiyonu olarak çizilmiştir. Çizilen bu verim eğrileri 1. deney geometrisinde alınan ölçümler için Şekil 4.1(a)'da ve 2. deney geometrisinde alınan ölçümler için Şekil 4.1(b)'de verilmiştir. Şekil 4.1'de verilen verim eğrilerinin polinomsal fit fonksiyonları kullanılarak Ti ve Ni'nin hem K_α hem de K_β karakteristik *X*-ışını enerjilerine karşılık gelen $(I_0 G\varepsilon)_{K\alpha}$ değerleri hesaplanmış ve (3.18) eşitliğinde kullanılarak incelenen numunelerin *X*-ışını şiddet oranları hesaplanmıştır.



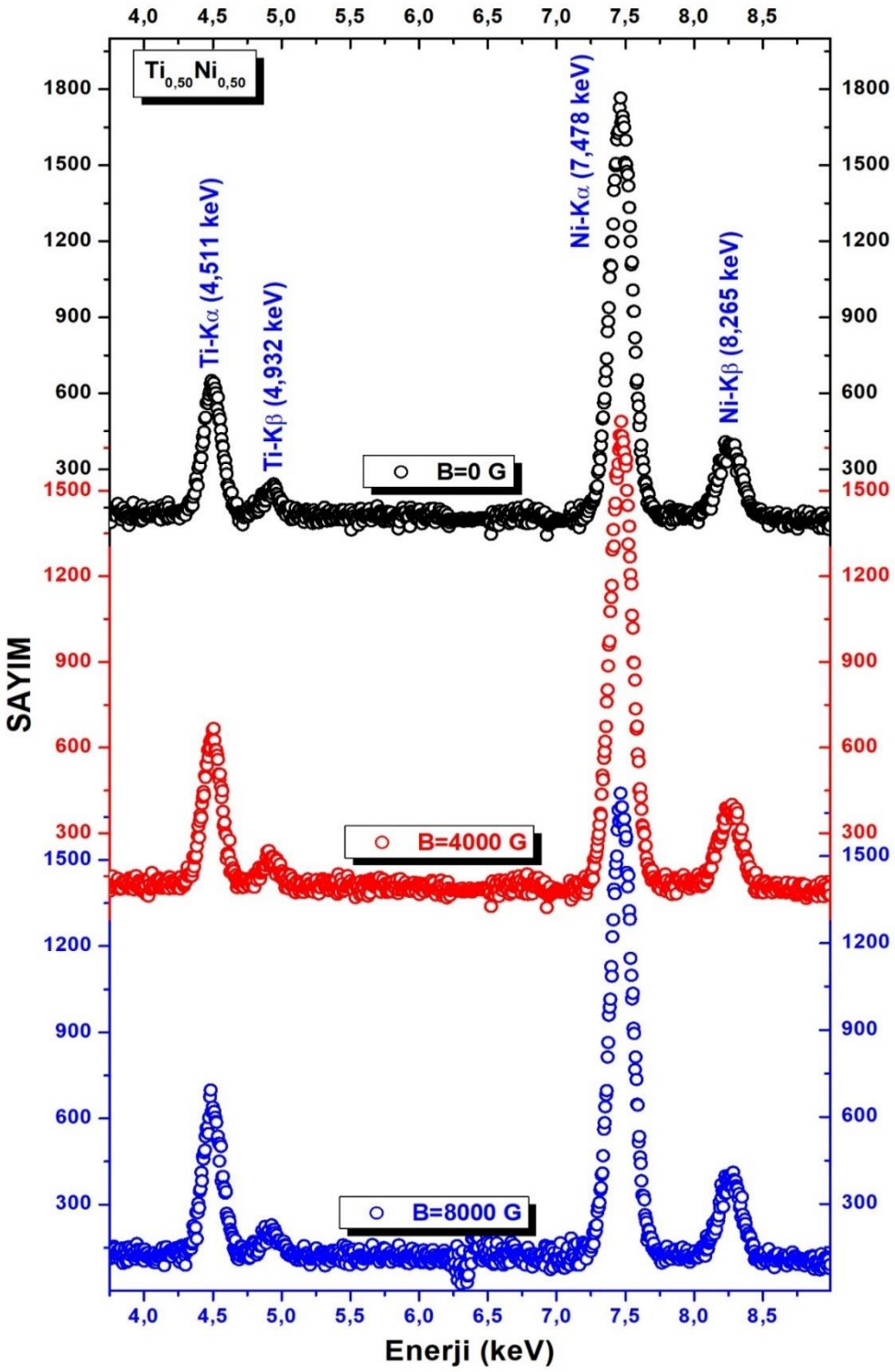
Şekil 4.1. (a) *P*=370 MPa, *P*=740 MPa ve *P*=1110 MPa sıkıştırma basınçları için, *K X*-ışını şiddet oranlarının hesaplanmasında kullanılan ve verim elementlerinin ölçülmesiyle elde edilen $(I_0G\varepsilon)_{K\alpha}$ değerlerinin enerjinin bir fonksiyonu olarak verilen grafiği ve **(b)** *B*=0 Gauss, *B*=4000 Gauss ve *B*=8000 Gauss dış manyetik alan değerleri için, *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.



Şekil 4.2. *P*=370 MPa, *P*=740 MPa ve *P*=1110 MPa sıkıştırma basınçlarında ve *T*=1000°C tavlama sıcaklığında ayrı ayrı üretilen $Ti_{0,50}Ni_{0,50}$ *ŞHNA*'mı için verilen ve Ti-*Kα*, Ti-*Kβ*, Ni- *Kα* ve Ni-*Kβ* piklerini gösteren tipik bir örnek *K X*-ışını spektrumları.



Şekil 4.3. *P*=1110 MPa sıkıştırma basıncında ve *T*=125°C, *T*=500°C ve *T*=1000°C tavlama sıcaklıklarında ayrı ayrı üretilen $Ti_{0,50}Ni_{0,50}$ *ŞHNA*'mı için verilen ve Ti-*Kα*, Ti-*Kβ*, Ni- *Kα* ve Ni-*Kβ* piklerini gösteren tipik bir örnek *K X*-ışını spektrumları.



Şekil 4.4. *P*=1110 MPa sıkıştırma basıncında ve *T*=1000°C tavlama sıcaklığında üretilen $Ti_{0,50}Ni_{0,50}$ *ŞHNA*'mının *B*=0 Gauss, *B*=4000 Gauss ve *B*=8000 Gauss'luk uygulanan dış manyetik alan altında elde edilen ve Ti-*Kα*, Ti-*Kβ*, Ni- *Kα* ve Ni-*Kβ* piklerini gösteren tipik bir örnek *K X*-ışını spektrumları.

4.1. *X*-ışını Şiddet Oranları Üzerine Basınç Etkisi

Tez çalışmasının bu kısmında, saf nano metallerin (Ti ve Ni) ve Ti_xNi_{1-x} (x=0.30; 0.40; 0.50; 0.60 ve 0.70) *ŞHNA*'larda ki Ti ve Ni nano metallerinin *X*-ışını şiddet oranları üzerine basınç etkisini araştırmak için sinterleme öncesi P=370, 740 ve 1110 MPa sıkıştırma basınç değerlerinde ve en iyi tavlama sıcaklığında (1000°C) sinterlenerek üretilmiş numuneler ele alınmıştır. Bu numuneler için 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 $N_{(IK\beta/IK\alpha)}$ *X*-ışını şiddet oranları Çizelge 4.1'de verilmiştir. Ayrıca basınç etkisinin daha iyi anlaşılabilmesi için 370 MPa basınç değeri için elde edilen $I_{K\beta}/I_{K\alpha}$ *X*-ışını şiddet oranlarına göre normalize edilmiş $N_{(IK\beta/IK\alpha)}$ *X*-ışını şiddet oranları da Çizelge 4.2'de verilmiştir.

Bu çizelgelerde verilen sonuçlar hem alaşım elementlerinin konsantrasyonunun bir fonksiyonu olarak hem de basıncın bir fonksiyonu olarak çizilmiş ve grafikler sırasıyla Şekil 4.5, Şekil 4.6, Şekil 4.7 ve Şekil 4.8'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 sıkıştırma basıncının değişimi açısından değerlendirilmiştir.

Çizelge 4.1. 10 nm partikül boyutuna sahip Ti ve Ni saf nano metallerinin belirli konsantrasyonlardaki karışımları ayrı ayrı 370 MPa, 740 MPa ve 1110 MPa basınç değerlerinde preslenerek 1000°C tavlama sıcaklığında sinterlenmesi ile elde edilen Ti_xNi_{1-x} *ŞHNA*'larında ki Ti ve Ni'nin ve pür Ti ve Ni nano metallerinin $I_{K\beta}/I_{K\alpha}$ *X*-ışını şiddet oranları ve pür metaller için elde edilen *X*-ışını şiddet oranlarına ($I_{K\beta}/I_{K\alpha}$) göre normalize edilmiş $N_{(IK\beta/IK\alpha)}$ *X*-ışını şiddet oranı değerleri.

$I_{K\beta}/I_{K\alpha}$

	***P*=370 MPa ve *T*=1000°C**		***P*=740 MPa ve *T*=1000°C**		***P*=1110 MPa ve *T*=1000°C**	
	Ti	Ni	Ti	Ni	Ti	Ni
Numune						
Ni	----------	0,1338±0,0008	----------	0,1340±0,0008	----------	0,1344±0,0010
$Ti_{0,30}Ni_{0,70}$	0,1245±0,0007	0,1443±0,0009	0,1236±0,0007	0,1445±0,0007	0,1227±0,0008	0,1448±0,0009
$Ti_{0,40}Ni_{0,60}$	0,1253±0,0009	0,1439±0,0007	0,1240±0,0009	0,1440±0,0010	0,1231±0,0009	0,1443±0,0008
$Ti_{0,50}Ni_{0,50}$	0,1296±0,0009	0,1421±0,0011	0,1291±0,0004	0,1425±0,0009	0,1288±0,0005	0,1428±0,0011
$Ti_{0,60}Ni_{0,40}$	0,1257±0,0008	0,1435±0,0006	0,1246±0,0008	0,1437±0,0004	0,1235±0,0010	0,1440±0,0012
$Ti_{0,70}Ni_{0,30}$	0,1261±0,0007	0,1429±0,0008	0,1249±0,0007	0,1432±0,0008	0,1239±0,0007	0,1435±0,0008
Ti	0,1269±0,0005	----------	0,1252±0,0005	----------	0,1244±0,0009	----------

$N_{(I_{K\beta}/I_{K\alpha})}$

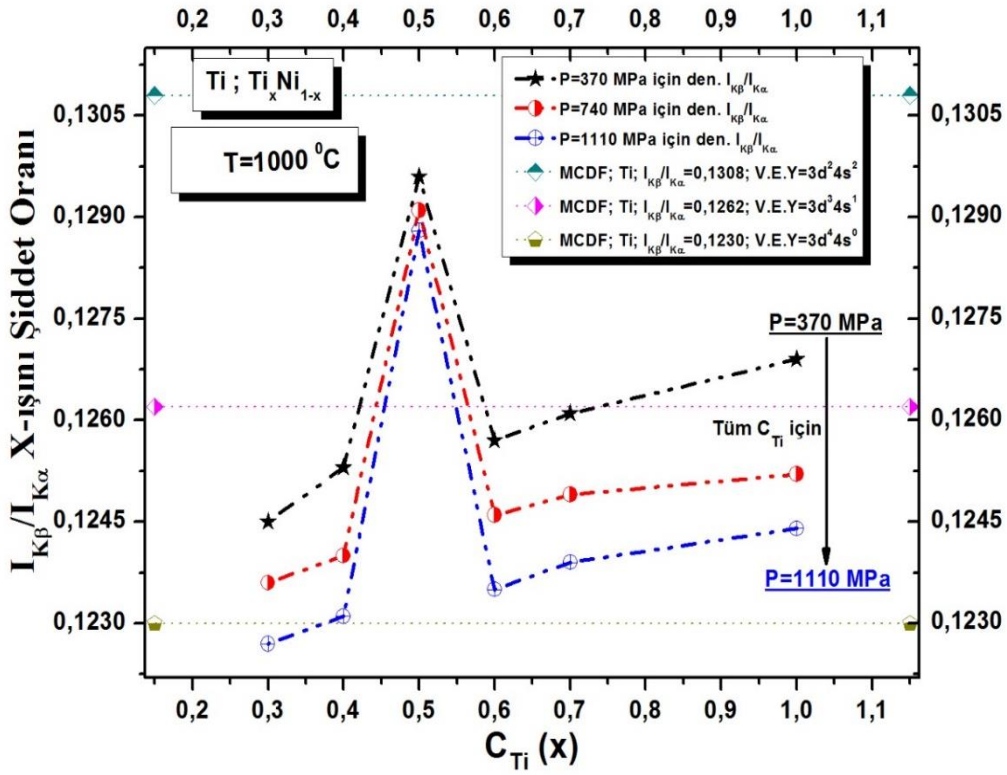
	***P*=370 MPa ve *T*=1000°C**		***P*=740 MPa ve *T*=1000°C**		***P*=1110 MPa ve *T*=1000°C**	
	Ti	Ni	Ti	Ni	Ti	Ni
Numune						
Ni	-----	1,0000	-----	1,0000	-----	1,0000
$Ti_{0,30}Ni_{0,70}$	0,9811	1,0785	0,9872	1,0784	0,9863	1,0774
$Ti_{0,40}Ni_{0,60}$	0,9874	1,0755	0,9904	1,0746	0,9895	1,0737
$Ti_{0,50}Ni_{0,50}$	1,0213	1,0620	1,0312	1,0634	1,0354	1,0625
$Ti_{0,60}Ni_{0,40}$	0,9905	1,0725	0,9952	1,0724	0,9928	1,0714
$Ti_{0,70}Ni_{0,30}$	0,9937	1,0680	0,9976	1,0687	0,9960	1,0677
Ti	1,0000	-----	1,0000	-----	1,0000	-----

Çizelge 4.2. 10 nm partikül boyutuna sahip Ti ve Ni nano metallerinin belirli konsantrasyonlardaki karışımları ayrı ayrı 370 MPa, 740 MPa ve 1110 MPa basınç değerlerinde preslenerek 1000°C tavlama sıcaklığında sinterlenmesi ile elde edilen Ti_xNi_{1-x} *ŞHNA*'larında ki Ti ve Ni'nin ve pür Ti ve Ni nano metallerinin 370 MPa basınç değeri için elde edilen *X*-ışını şiddet oranlarına ($I_{K\beta}/I_{K\alpha}$) göre normalize edilmiş $N_{(IK\beta/IK\alpha)}$ *X*-ışını şiddet oranı değerleri.

T=1000°C'de sinterlenmiş numuneler

$N_{(I_{K\beta}/I_{K\alpha})}$

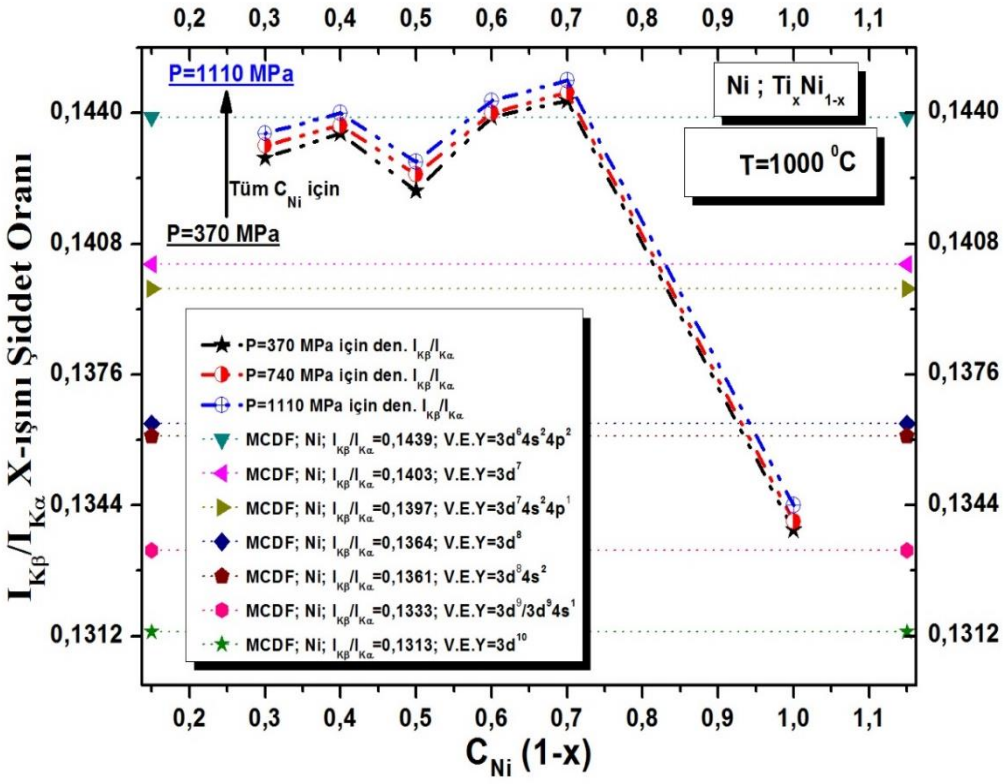
Basınç (MPa)	Saf Ni	$Ti_{0,30}Ni_{0,70}$		$Ti_{0,40}Ni_{0,60}$		$Ti_{0,50}Ni_{0,50}$		$Ti_{0,60}Ni_{0,40}$		$Ti_{0,70}Ni_{0,30}$		Saf Ti
	Ni	Ti	Ni	Ti	Ni	Ti	Ni	Ti	Ni	Ti	Ni	Ti
370	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000
740	1,0015	0,9928	1,0014	0,9896	1,0007	0,9961	1,0028	0,9912	1,0014	0,9905	1,0021	0,9866
1110	1,0045	0,9855	1,0035	0,9824	1,0028	0,9938	1,0049	0,9825	1,0035	0,9826	1,0042	0,9803



Şekil 4.5. *P*=370 MPa, *P*=740 MPa ve *P*=1110 MPa sıkıştırma basınçları ve *T*=1000°C tavlama sıcaklığında ayrı ayrı üretilen Ti_xNi_{1-x} *ŞHNA*'larında ki Ti için deneysel olarak elde edilen $I_{K\beta}/I_{K\alpha}$ *X*-ışını şiddet oranlarının farklı elektron konfigürasyonları için elde edilmiş *MCDF* hesaplamaları ile karşılaştırmalı olarak alaşımda ki Ti element konsantrasyonunun ($C_{Ti}(x)$) bir fonksiyonu olarak verilen grafiği.

Şekil 4.5 incelendiğinde Ti_xNi_{1-x} (x=0,30; 0,40; 0,60 ve 0,70) *ŞHNA*'larında Ti element konsantrasyonu ($C_{Ti}(x)$) arttıkça *X*-ışını şiddet oranının arttığı görülmektedir. Bu sistematiğe $Ti_{0,50}Ni_{0,50}$ (Nitinol) alaşımı uymamıştır. Eğer grafik üzerinde Nitinol için elde edilen değer verilmeseydi diğer alaşım bileşimleri için *X*-ışını şiddet oranları $C_{Ti}(x)$'nin lineer bir fonksiyonu olarak artış gösterecekti. Şekil 4.6 incelendiğinde ise Şekil 4.5'e benzer biçimde Ti_xNi_{1-x} (x=0,30; 0,40; 0,60 ve 0,70) *ŞHNA*'larındaki Ni'nin *X*-ışını şiddet oranının alaşımdaki Ni'nin konsantrasyonunun ($C_{Ni}(1-x)$) artışıyla arttığı görülmektedir. Yine bu durumda da Nitinol için elde edilen sonuç sistematiğe uymamıştır. Bu grafikte de Nitinol için elde edilen değer verilmeseydi diğer alaşım bileşimleri için *X*-ışını şiddet oranlarının $C_{Ni}(1-x)$'in lineer bir fonksiyonu olarak artış göstereceği açıkça görülmektedir. Nitinol'de ki Ti için elde edilen *X*-ışını şiddet oranı hem saf Ti nano metali için elde edilen değerden hemde diğer alaşım bileşimlerindeki

Ti ler için elde edilen değerden büyük iken (Şekil 4.5'e bak) Nitinol'de ki Ni için elde edilen *X*-ışını şiddet oranı diğer alaşım bileşimlerindeki Ni için elde edilen değerlerden küçük saf Ni nano metali için elde edilen değerden büyüktür (Şekil 4.6'ya bak). Ayrıca, saf Ni nano metali için elde edilen *X*-ışını şiddet oranı incelenen tüm *TiNi ŞHNA*'larda ki Ni için elde edilen değerlerden küçük iken, saf Ti nano metali için elde edilen *X*-ışını şiddet oranı Nitinol'de ki Ti hariç diğer tüm *ŞHNA* bileşimlerindeki Ti için elde edilen değerlerden büyüktür. Belirlenen bu durumların her üç sıkıştırma basıncı içinde aynı olduğu her iki şekilde de görülmektedir. Nitinol'de görülen bu farklılık, bu alaşımın diğer alaşım bileşimlerinden oldukça farklı ve ilginç spesifik özelliklere sahip olacağının göstergesi olup bu durum alaşımlama sırasında Nitinol'de ki 3*d* ve (4*s*,4*p*) valens orbital seviyeleri arasında meydana gelen delokalizasyon ve/veya yük transfer olaylarının diğer alaşım bileşimlerine göre farklı şekilde olduğuna atfedilebilir.



Şekil 4.6. *P*=370 MPa, *P*=740 MPa ve *P*=1110 MPa sıkıştırma basınçları ve *T*=1000°C tavlama sıcaklığında ayrı ayrı üretilen Ti_xNi_{1-x} *ŞHNA*'larında ki Ni için deneysel olarak elde edilen $I_{K\beta}/I_{K\alpha}$ *X*-ışını şiddet oranlarının farklı elektron konfigürasyonları için elde edilmiş *MCDF* hesaplamaları ile karşılaştırmalı olarak alaşımda ki Ni element konsantrasyonunun ($C_{Ni}(1-x)$) bir fonksiyonu olarak verilen grafiği.

Şekil 4.5, Şekil 4.6 ve Çizelge 4.1 ile Çizelge 4.2 birlikte incelendiğinde ve elde edilen sonuçlar birbirleriyle kıyaslamalı olarak değerlendirildiğinde, incelenen *ŞHNA*'larda ki Ti ve Ni'nin *X*-ışını şiddet oranlarının alaşım kompozisyonuna kuvvetli bir şekilde bağlı olduğunu, bu bağlılığın alaşım elementlerinin alaşımdaki konsantrasyonlarının bir fonksiyonu olarak her üç basınç değerinde de benzer olduğunu, *ŞHNA*'larda ki Ti ve Ni için elde edilen sonuçların Ti ve Ni pür nano metallere göre oldukça farklı olduğunu, bu farklılığın alaşımın pür metallerden farklı olarak çeşitli spesifik özelliklere sahip olmasına sebep olacağını, Nitinolün diğer *TiNi ŞHNA* bileşimlerinden oldukça farklı özelliklere sahip olabileceğini 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.

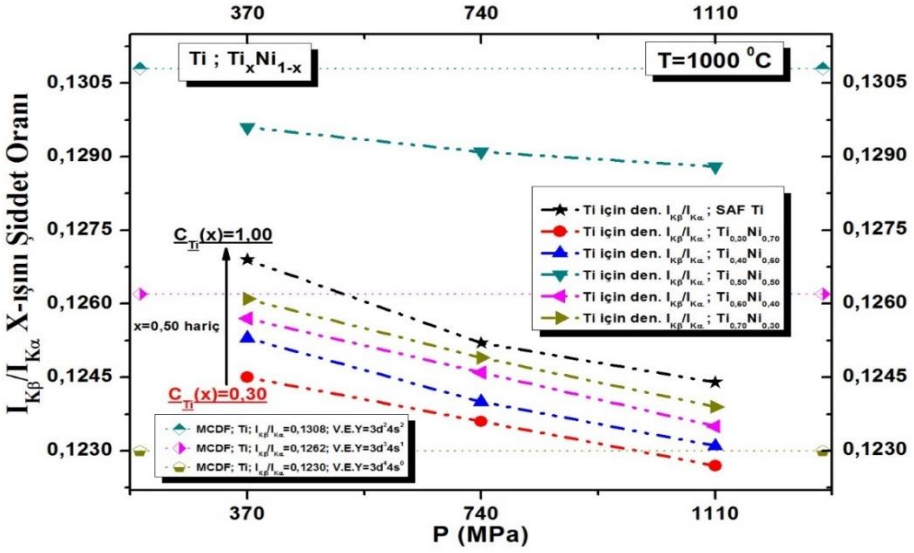
Yukarıda verilenlere ek olarak Şekil 4.5 ve Şekil 4.6'dan görüldüğü üzere, artan basınç değeri için tüm *ŞHNA*'larda ki Ti ve pür Ti nano metali için *X*-ışını şiddet oranı değerlerinin azaldığı ve yine artan basınç değeri için tüm *ŞHNA*'larda ki Ni ve saf Ni nano metali için *X*-ışını şiddet oranı değerlerinin arttığı görülmektedir. Ancak bu artış ve azalışın yönelimi ve nasıl olduğunu belirlemek için elde edilen *X*-ışını şiddet oranları basıncın bir fonksiyonu olarak Ti ve Ni için sırasıyla Şekil 4.7 ve Şekil 4.8'de ayrı ayrı çizilmiştir.

Şekil 4.7 incelendiğinde hem pür Ti nano metali hem de bütün *ŞHNA*'larda ki Ti için elde edilen *X*-ışını şiddet oranlarının basıncın bir fonksiyonu olarak artan basınç ile hemen hemen sabit eğimli lineer bir azalış gösterdiği açıkça görülmektedir. Bu negatif eğimli lineer değişim durumlarının tüm incelenen *ŞHNA*'lar için hemen hemen birbirine paralel olduğu, yani negatif eğimli lineer değişim gradyentinin bütün *ŞHNA*'lar için yaklaşık olarak birbirlerine eşit olduğu görülmektedir. Bu durum alaşım üretimi sırasında uygulanan sıkıştırma basıncı ile üretilen *ŞHNA*'larda ki Ti'nin *K* tabakası *X*-ışını şiddet oranı arasında aşağıdaki verilen şekilde bir matematiksel eşitliğin olduğunu göstermektedir (Eşitlik 4.1'e bak).

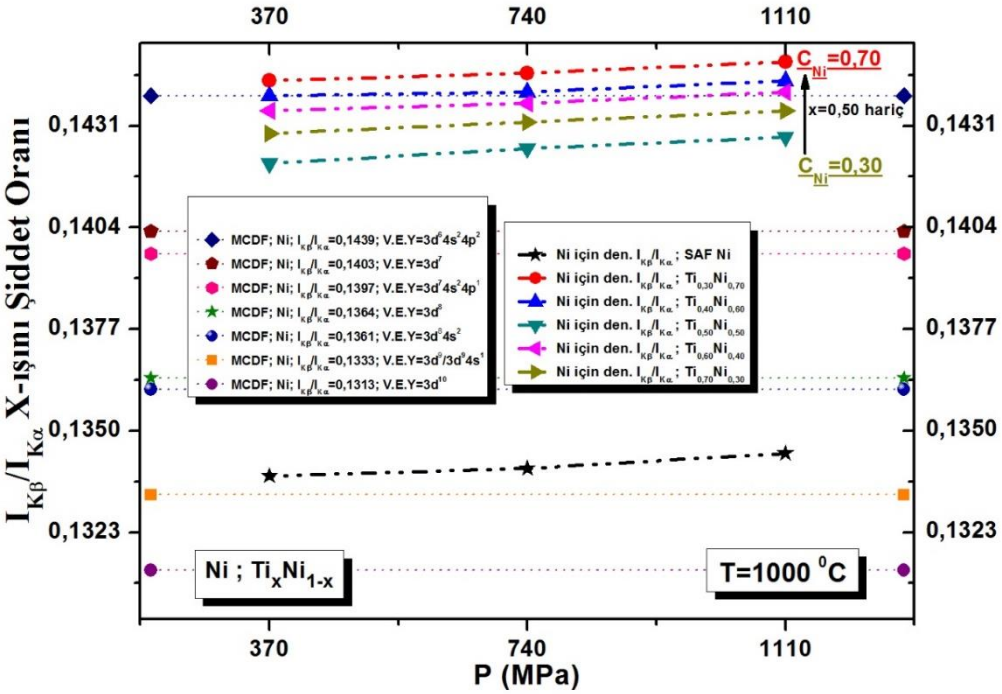
$$\begin{cases} \dfrac{I_{K_\beta}}{I_{K_\alpha}} = mP + n \Leftrightarrow m < 0 \\ \dfrac{d\left(I_{K_\beta}/I_{K_\alpha}\right)}{dP} = m \Leftrightarrow m = sabit < 0 \end{cases} \qquad (4.1)$$

Bu eşitlikte *P*, sıkıştırma basıncı, *m* ve *n* ise ilgilenilen *TiNi ŞHNA* için sabit katsayılar olup deneysel olarak belirlenebilir. Bu durum, elde edilen deneysel dataların Origin Pro 9 programı veya diğer versiyonları kullanılarak lineer fit işlemi ile kolaylıkla belirlenebilir.

Bu görülen durumlara ek olarak Nitinolün sahip olduğu farklı durum Şekil 4.7'de verilen grafikte de görülmektedir. Fakat bu farklılığın basınca bağlı olmadığı açık bir şekilde söylenebilir. Bu farklılığın tamamen alaşım elementlerinin alaşımdaki atomik konsantrasyonları ile ilişkili olduğu açıktır. Ayrıca alaşımın sahip olduğu element konsantrasyonuna göre alaşımdaki Ti'nin *X*-ışını şiddet oranının değiştiği Şekil 4.7'de verilen grafikten de görülebilir.



Şekil 4.7. *P*=370 MPa, *P*=740 MPa ve *P*=1110 MPa sıkıştırma basınçları ve *T*=1000°C tavlama sıcaklığında ayrı ayrı üretilen Ti_xNi_{1-x} *ŞHNA*'larında ki Ti için deneysel olarak elde edilen $I_{K\beta}/I_{K\alpha}$ *X*-ışını şiddet oranlarının farklı elektron konfigürasyonları için elde edilmiş *MCDF* hesaplamaları ile karşılaştırmalı olarak alaşım üretimi sırasında uygulanan sıkıştırma basıncının (*P*(MPa)) bir fonksiyonu olarak verilen grafiği.



Şekil 4.8. *P*=370 MPa, *P*=740 MPa ve *P*=1110 MPa sıkıştırma basınçları ve *T*=1000°C tavlama sıcaklığında ayrı ayrı üretilen Ti_xNi_{1-x} *ŞHNA*'larında ki Ni için deneysel olarak elde edilen $I_{K\beta}/I_{K\alpha}$ *X*-ışını şiddet oranlarının farklı elektron konfigürasyonları için elde edilmiş *MCDF* hesaplamaları ile karşılaştırmalı olarak alaşım üretimi sırasında uygulanan sıkıştırma basıncının (*P*(MPa)) bir fonksiyonu olarak verilen grafiği.

Şekil 4.8 incelendiğinde incelenen tüm *TiNi ŞHNA*'larında ki Ni için elde edilen *X*-ışını şiddet oranlarının sıkıştırma basıncına bağımlılığı Şekil 4.7'de Ti için görülen durumun tam tersi bir şekilde olduğu açık bir şekilde görülmektedir. Yani hem pür Ni nano metali hem de bütün *ŞHNA*'larda ki Ni için elde edilen *X*-ışını şiddet oranlarının basıncın bir fonksiyonu olarak artan basınç ile hemen hemen sabit eğimli lineer bir artış gösterdiği açıkça görülmektedir. Bu pozitif eğimli lineer değişim durumlarının tüm incelenen *ŞHNA*'lar için hemen hemen birbirine paralel olduğu, yani pozitif eğimli lineer değişim gradyentinin bütün *ŞHNA*'lar için yaklaşık olarak birbirlerine eşit olduğu görülmektedir. Bu durum alaşım üretimi sırasında uygulanan sıkıştırma basıncı ile üretilen *ŞHNA*'larda ki Ni'nin *K* tabakası *X*-ışını şiddet oranı arasında aşağıdaki verilen şekilde bir matematiksel eşitliğin olduğunu göstermektedir (Eşitlik 4.2'ye bak).

$$\begin{cases} \dfrac{I_{K_\beta}}{I_{K_\alpha}} = aP + n \Leftrightarrow a > 0 \\ \dfrac{d\left(I_{K_\beta}/I_{K_\alpha}\right)}{dP} = a \Leftrightarrow a = sabit > 0 \end{cases} \qquad (4.2)$$

Bu eşitlikte *P*, sıkıştırma basıncı, *a* ve *b* ise ilgilenilen *TiNi ŞHNA* için sabit katsayılar olup deneysel olarak belirlenebilir. Yani bu katsayılar yukarıda belirtildiği gibi bir bilgisayar fit programı ile kolay bir şekilde bulunabilir.

Şekil 4.7 ve Şekil 4.8 birlikte değerlendirildiğinde aynı *TiNi ŞHNA* bileşeni için artan basınçla alaşımdaki Ti'nin *K* tabakası *X*-ışını şiddet oranı değişim gradyentinin alaşımdaki Ni'nin *K* tabakası *X*-ışını şiddet oranı değişim gradyentinden daha büyük olduğu görülmektedir. Yani (4.1) ve (4.2) eşitliklerinde verilen m ve a katsayılarının mutlak değerleri arasında $|m| > |b|$ ilişkisinin olduğu bulunmuştur. Bu durumdan alaşımlama sırasındaki sıkıştırma basıncının üretilen *TiNi ŞHNA*'mındaki Ti nano metalinin *K* tabakası *X*-ışını şiddet oranını daha çok etkilediği, aynı alaşımdaki Ni metalinin ise *K* tabakası *X*-ışını şiddet oranını daha az etkilediği sonucuna varılabilir. Bu sonuç, alaşımlama sırasında uygulanan sıkıştırma basıncının tanecikler arası boşlukları azaltması nedeniyle, interatomik ortamda Ti metal atomları arasında kurulan bağın Ni metal atomları arasındaki kurulan bağa göre sıkıştırma basıncından daha çok etkilendiğinin ve uygulanan basıncın değerine göre orbital enerji seviyeleri arasındaki girişim oranının değişmesiyle delokalize olan elektron sayısının değişimindeki farklılığa atfedilebilir. Yani sıkıştırma basıncı arttıkça *ŞHNA* yapısındaki Ti nano metal atomlarının arasında interatomik ortamda oluşan bağ nedeni ile orbital enerji seviyelerinin girişimi (*overlap*) meydana gelerek *s-d* hibridizasyonu sebebiyle *s* orbital elektronları yeniden düzenlenerek delokalize olmuştur. Bu durum daha zayıf şekilde Ni atomları için meydana gelmiş olup Ni'nin *d* ve *p* orbital seviyeleri arasında overlap olduğu görülmüş ve *d-p* hibridizasyonu sebebiyle *d* orbital elektronları yeniden düzenlenerek delokalize olmuş ve böylece artan basınç değeri ile *X*-ışını şiddet oranları Ti için lineer olarak azalmış ve Ni için ise daha az eğimli bir şekilde lineer olarak

artmıştır. Bu durum valens elektron yapılarının belirlenmesi ile anlaşılmış ve ilerki bölümlerde daha açık bir şekilde anlatılmıştır.

Yukarıdaki bilgilere ek olarak, sıkıştırma basıncı alaşımlama işleminde bütün alaşım bileşimleri için sabit tutulduğunda konsantrasyona bağlı sistematiğin verilen bütün şekillerde değişmediği açıkça görülmektedir. Eğer araştırmacı rastgele basınçlar ile alaşım tozlarını sıkıştırarak ölçüm alır ise elde ettikleri sonuçtaki farklılığı alaşımın karakteristiğine atfedebilir. Verilen sebepten dolayı bu yorum tamamen yanlış olacaktır. Bu sebeple incelenen sistemlerde bir etkinin araştırılması için diğer parametrelerin sabit tutulması gerçeği ile bu deneyde basıncın etkisi açık bir şekilde gözlenmektedir. Eğer alaşımları sadece sinterleme öncesi şekil vermek amacıyla rastgele basınçlarda sıkıştırmış olsaydık konsantrasyona bağlı alaşım karakteristiği ile ilgili olan değişim eğrisini şimdiki bulduklarımızdan tamamen farklı bulacaktık. Bu işlem de bizi yanlış sonuçlar elde etmeye götürecekti. Bu sebeple alaşımlama sırasında sinterleme öncesi sıkıştırma basıncının ne kadar önemli bir parametre olduğu bu sonuçlar ile açık bir şekilde kanıtlanmaktadır.

Sonuç olarak, *TiNi ŞHNA*'ların üretimi sırasında sinterleme öncesi uygulanan toz sıkıştırma basıncının alaşım elementlerinin ve saf nano metallerin *X*-ışını şiddet oranlarını kuvvetli bir şekilde etkilediği, bu etkinin alaşımdaki Ti ve Ni için ters yönde olduğu, uygulanan sıkıştırma basıncının değerine göre alaşımdaki Ti metali için elde edilen *X*-ışını şiddet oranlarının Ni metalinin *X*-ışını şiddet oranlarına göre daha çok etkilendiği, artan basınç değerinin bir fonksiyonu olarak alaşımdaki her iki nano metal içinde *X*-ışını şiddet oranının lineer olarak değiştiği ve bu değişimlerin alaşımdaki metal atomlarının kendi orbital enerji düzeyleri arasında elektronların delokalize olma durumlarının farklılığından kaynaklandığı belirlenmiştir.

Ayrıca, bütün grafikler incelendiğinde tüm sıkıştırma basınç değerlerinde elde edilen *X*-ışını şiddet oranlarının *MCDF* teorik hesaplama sonuçlarının değer aralığında olduğu görülmektedir. Bu durum deneysel olarak elde edilen *X*-ışını şiddet oranlarındaki hata

payının çok küçük olduğunun göstergesidir. Elde edilen hata payları Çizelge 4.1'de herbir alaşım bileşimi için verilmiştir.

4.2. *X*-ışını Şiddet Oranları Üzerine Tavlama Sıcaklığının Etkisi

Tez çalışmasının bu kısmında, saf nano metallerin (Ti ve Ni) ve Ti_xNi_{1-x} (x=0,30; 0,40; 0,50; 0,60 ve 0,70) *ŞHNA*'larında ki Ti ve Ni nano metallerinin *X*-ışını şiddet oranları üzerine sinterleme esnasında uygulanan tavlama sıcaklığının etkisini araştırmak için P=1110 MPa en iyi sıkıştırma basıncında, T=25°C (oda sıcaklığı/sinterlenme yok) ve T=125, 250, 375, 500, 625, 750, 875 ve 1000°C tavlama sıcaklığında sinterlenerek üretilen numuneler ele alınmıştır. Bu numuneler için 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 $N_{(IK\beta/IK\alpha)}$ *X*-ışını şiddet oranı değerleri Çizelge 4.3'te verilmiştir. Ayrıca tavlama sıcaklığının etkisinin daha iyi anlaşılabilmesi için T=25°C oda sıcaklığında sinterleme yapılmadan ölçülmüş numunelerden elde edilen $I_{K\beta}/I_{K\alpha}$ *X*-ışını şiddet oranlarına göre normalize edilmiş $N_{(IK\beta/IK\alpha)}$ *X*-ışını şiddet oranları da Çizelge 4.4'de verilmiştir.

Bu çizelgelerde verilen sonuçlar hem alaşım elementlerinin konsantrasyonunun bir fonksiyonu olarak hem de tavlama sıcaklığının bir fonksiyonu olarak çizilmiş ve grafikler sırasıyla Şekil 4.9, Şekil 4.10, Şekil 4.11 ve Şekil 4.12'de verilmiştir. Bu çizelge ve grafikler hem kendi içlerinde hem de birbirleriyle kıyaslamalı bir şekilde incelenerek, elde edilen sonuçlar hem alaşım konsantrasyonunun hem de sinterleme esnasında uygulanan tavlama sıcaklığının değişimi açısından değerlendirilmiştir.

Ayrıca elde edilen sonuçlar sinterleme tekniği ile alaşım üretimi işleminde tavlama sıcaklığının *ŞHNA*'ların şekil hafıza etkisi kazandığı faz dönüşüm sıcaklıklarının belirlenmesi açısından da değerlendirilmiştir.

Çizelge 4.3. 10 nm partikül boyutuna sahip Ti ve Ni nano metallerinin belirli konsantrasyonlardaki karışımları 1110 MPa basınç değerinde preslenerek sinterleme yapılmadan oda sıcaklığında (25°C) ve sırasıyla 125°C, 250°C, 375°C, 500°C, 625°C, 875°C, 1000°C tavlama sıcaklıklarında sinterlenmesi ile elde edilen Ti_xNi_{1-x} *ŞHNA*'larda ki Ti ve Ni'nin ve pür Ti ve Ni nano metallerinin $I_{K\beta}/I_{K\alpha}$ *X*-ışını şiddet oranları ve pür metaller için elde edilen *X*-ışını şiddet oranlarına ($I_{K\beta}/I_{K\alpha}$) göre normalize edilmiş $N_{(IK\beta/IK\alpha)}$ *X*-ışını şiddet oranı değerleri.

	***P*=1110 MPa ve *T*=25°C**			
	Ti		**Ni**	
Numune	$I_{K\beta}/I_{K\alpha}$	$N_{(I_{K\beta}/I_{K\alpha})}$	$I_{K\beta}/I_{K\alpha}$	$N_{(I_{K\beta}/I_{K\alpha})}$
Ni	----------	-------	0,1370±0,0006	1,0000
$Ti_{0,30}Ni_{0,70}$	0,1257±0,0006	0,9828	0,1491±0,0007	1,0883
$Ti_{0,40}Ni_{0,60}$	0,1260±0,0003	0,9851	0,1483±0,0006	1,0825
$Ti_{0,50}Ni_{0,50}$	0,1353±0,0009	1,0579	0,1373±0,0011	1,0022
$Ti_{0,60}Ni_{0,40}$	0,1267±0,0007	0,9906	0,1383±0,0008	1,0095
$Ti_{0,70}Ni_{0,30}$	0,1270±0,0008	0,9930	0,1380±0,0008	1,0073
Ti	0,1279±0,0004	1,0000	----------	-------

	***P*=1110 MPa ve *T*=125°C**			
	Ti		**Ni**	
Numune	$I_{K\beta}/I_{K\alpha}$	$N_{(I_{K\beta}/I_{K\alpha})}$	$I_{K\beta}/I_{K\alpha}$	$N_{(I_{K\beta}/I_{K\alpha})}$
Ni	----------	-------	0,1367±0,0005	1,0000
$Ti_{0,30}Ni_{0,70}$	0,1256±0,0009	0,9851	0,1488±0,0008	1,0885
$Ti_{0,40}Ni_{0,60}$	0,1259±0,0012	0,9875	0,1481±0,0009	1,0834
$Ti_{0,50}Ni_{0,50}$	0,1353±0,0004	1,0612	0,1376±0,0007	1,0066
$Ti_{0,60}Ni_{0,40}$	0,1266±0,0008	0,9929	0,1385±0,0004	1,0132
$Ti_{0,70}Ni_{0,30}$	0,1270±0,0007	0,9961	0,1383±0,0006	1,0117
Ti	0,1275±0,0010	1,0000	----------	-------

	***P*=1110 MPa ve *T*=250°C**			
	Ti		**Ni**	
Numune	$I_{K\beta}/I_{K\alpha}$	$N_{(I_{K\beta}/I_{K\alpha})}$	$I_{K\beta}/I_{K\alpha}$	$N_{(I_{K\beta}/I_{K\alpha})}$
Ni	----------	-------	0,1363±0,0004	1,0000
$Ti_{0,30}Ni_{0,70}$	0,1252±0,0003	0,9866	0,1486±0,0008	1,0902
$Ti_{0,40}Ni_{0,60}$	0,1257±0,0009	0,9905	0,1480±0,0007	1,0858
$Ti_{0,50}Ni_{0,50}$	0,1351±0,0007	1,0646	0,1377±0,0012	1,0103
$Ti_{0,60}Ni_{0,40}$	0,1263±0,0008	0,9953	0,1387±0,0009	1,0176
$Ti_{0,70}Ni_{0,30}$	0,1268±0,0005	0,9992	0,1385±0,0004	1,0161
Ti	0,1269±0,0006	1,0000	----------	-------

Çizelge 4.3. (devam)

	***P*=1110 MPa ve *T*=375°C**			
	Ti		**Ni**	
Numune	$I_{K\beta}/I_{K\alpha}$	$N_{(I_{K\beta}/I_{K\alpha})}$	$I_{K\beta}/I_{K\alpha}$	$N_{(I_{K\beta}/I_{K\alpha})}$
Ni	----------	-------	0,1360±0,0004	1,0000
$Ti_{0,30}Ni_{0,70}$	0,1250±0,0010	0,9858	0,1485±0,0006	1,0919
$Ti_{0,40}Ni_{0,60}$	0,1255±0,0008	0,9897	0,1478±0,0009	1,0868
$Ti_{0,50}Ni_{0,50}$	0,1350±0,0012	1,0647	0,1378±0,0010	1,0132
$Ti_{0,60}Ni_{0,40}$	0,1261±0,0009	0,9945	0,1389±0,0007	1,0213
$Ti_{0,70}Ni_{0,30}$	0,1267±0,0008	0,9992	0,1386±0,0005	1,0191
Ti	0,1268±0,0007	1,0000	----------	-------

	***P*=1110 MPa ve *T*=500°C**			
	Ti		**Ni**	
Numune	$I_{K\beta}/I_{K\alpha}$	$N_{(I_{K\beta}/I_{K\alpha})}$	$I_{K\beta}/I_{K\alpha}$	$N_{(I_{K\beta}/I_{K\alpha})}$
Ni	----------	-------	0,1358±0,0005	1,0000
$Ti_{0,30}Ni_{0,70}$	0,1238±0,0009	0,9787	0,1470±0,0007	1,0825
$Ti_{0,40}Ni_{0,60}$	0,1245±0,0007	0,9842	0,1463±0,0009	1,0773
$Ti_{0,50}Ni_{0,50}$	0,1309±0,0008	1,0348	0,1403±0,0009	1,0331
$Ti_{0,60}Ni_{0,40}$	0,1247±0,0004	0,9858	0,1414±0,0005	1,0412
$Ti_{0,70}Ni_{0,30}$	0,1254±0,0009	0,9913	0,1405±0,0007	1,0346
Ti	0,1265±0,0007	1,0000	----------	-------

	***P*=1110 MPa ve *T*=625°C**			
	Ti		**Ni**	
Numune	$I_{K\beta}/I_{K\alpha}$	$N_{(I_{K\beta}/I_{K\alpha})}$	$I_{K\beta}/I_{K\alpha}$	$N_{(I_{K\beta}/I_{K\alpha})}$
Ni	----------	-------	0,1355±0,0003	1,0000
$Ti_{0,30}Ni_{0,70}$	0,1236±0,0004	0,9802	0,1465±0,0007	1,0812
$Ti_{0,40}Ni_{0,60}$	0,1241±0,0005	0,9841	0,1460±0,0011	1,0775
$Ti_{0,50}Ni_{0,50}$	0,1300±0,0012	1,0309	0,1405±0,0009	1,0369
$Ti_{0,60}Ni_{0,40}$	0,1245±0,0005	0,9873	0,1417±0,0005	1,0458
$Ti_{0,70}Ni_{0,30}$	0,1252±0,0007	0,9929	0,1408±0,0006	1,0391
Ti	0,1261±0,0005	1,0000	----------	-------

Çizelge 4.3. (devam)

	***P*=1110 MPa ve *T*=750°C**			
	Ti		**Ni**	
Numune	$I_{K\beta}/I_{K\alpha}$	$N_{(I_{K\beta}/I_{K\alpha})}$	$I_{K\beta}/I_{K\alpha}$	$N_{(I_{K\beta}/I_{K\alpha})}$
Ni	----------	-------	0,1351±0,0009	1,0000
$Ti_{0,30}Ni_{0,70}$	0,1234±0,0008	0,9817	0,1458±0,0006	1,0792
$Ti_{0,40}Ni_{0,60}$	0,1238±0,0005	0,9849	0,1453±0,0005	1,0755
$Ti_{0,50}Ni_{0,50}$	0,1295±0,0007	1,0302	0,1409±0,0007	1,0429
$Ti_{0,60}Ni_{0,40}$	0,1241±0,0011	0,9873	0,1421±0,0006	1,0518
$Ti_{0,70}Ni_{0,30}$	0,1246±0,0004	0,9912	0,1413±0,0004	1,0459
Ti	0,1257±0,0009	1,0000	----------	-------

	***P*=1110 MPa ve *T*=875°C**			
	Ti		**Ni**	
Numune	$I_{K\beta}/I_{K\alpha}$	$N_{(I_{K\beta}/I_{K\alpha})}$	$I_{K\beta}/I_{K\alpha}$	$N_{(I_{K\beta}/I_{K\alpha})}$
Ni	----------	-------	0,1347±0,0005	1,0000
$Ti_{0,30}Ni_{0,70}$	0,1231±0,0003	0,9840	0,1454±0,0003	1,0794
$Ti_{0,40}Ni_{0,60}$	0,1235±0,0008	0,9872	0,1450±0,0007	1,0765
$Ti_{0,50}Ni_{0,50}$	0,1290±0,0012	1,0312	0,1420±0,0011	1,0542
$Ti_{0,60}Ni_{0,40}$	0,1238±0,0007	0,9896	0,1436±0,0010	1,0661
$Ti_{0,70}Ni_{0,30}$	0,1241±0,0005	0,9920	0,1428±0,0008	1,0601
Ti	0,1251±0,0009	1,0000	----------	-------

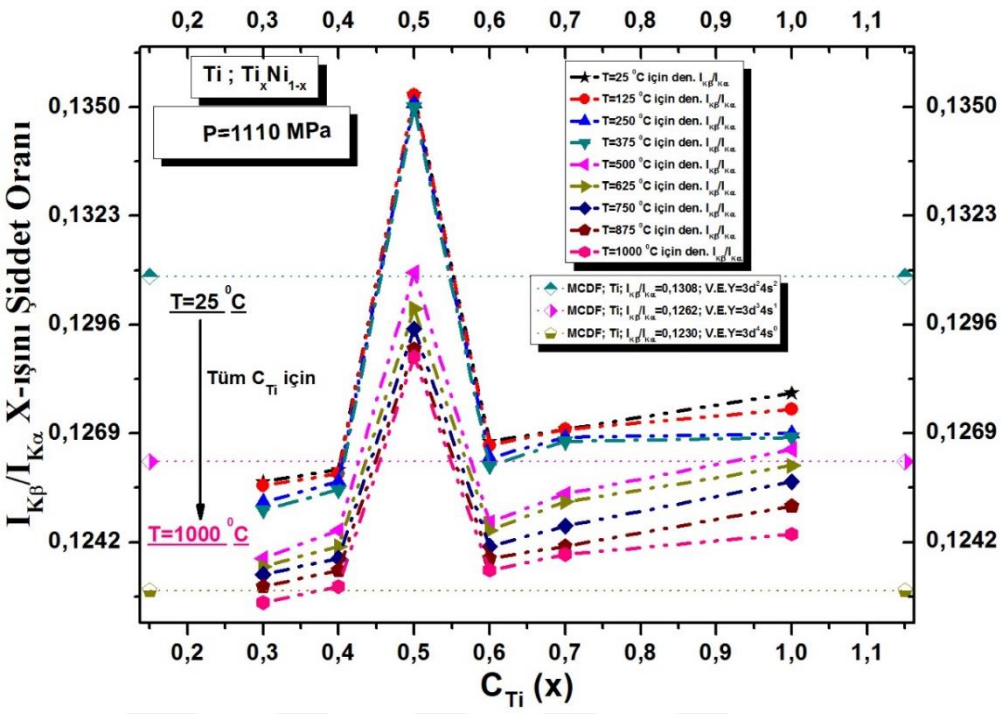
	***P*=1110 MPa ve *T*=1000°C**			
	Ti		**Ni**	
Numune	$I_{K\beta}/I_{K\alpha}$	$N_{(I_{K\beta}/I_{K\alpha})}$	$I_{K\beta}/I_{K\alpha}$	$N_{(I_{K\beta}/I_{K\alpha})}$
Ni	----------	-------	0,1344±0,0010	1,0000
$Ti_{0,30}Ni_{0,70}$	0,1227±0,0008	0,9863	0,1448±0,0009	1,0774
$Ti_{0,40}Ni_{0,60}$	0,1231±0,0009	0,9895	0,1443±0,0008	1,0737
$Ti_{0,50}Ni_{0,50}$	0,1288±0,0005	1,0354	0,1428±0,0011	1,0625
$Ti_{0,60}Ni_{0,40}$	0,1235±0,0010	0,9928	0,1440±0,0012	1,0714
$Ti_{0,70}Ni_{0,30}$	0,1239±0,0007	0,9960	0,1435±0,0008	1,0677
Ti	0,1244±0,0009	1,0000	----------	-------

Çizelge 4.4. 10 nm partikül boyutuna sahip Ti ve Ni nano metallerinin belirli konsantrasyonlardaki karışımları 1110 MPa basınç değerinde preslenerek sinterleme yapılmadan oda sıcaklığında (25°C) ve sırasıyla 125°C, 250°C, 375°C, 500°C, 625°C, 875°C, 1000°C tavlama sıcaklıklarında sinterlenmesi ile elde edilen Ti_xNi_{1-x} *ŞHNA*'larda ki Ti ve Ni'nin oda sıcaklığında (25°C) sinterleme yapılmadan elde edilen *X*-ışını şiddet oranlarına ($I_{K\beta}/I_{K\alpha}$) göre normalize edilmiş $N_{(IK\beta/IK\alpha)}$ *X*-ışını şiddet oranı değerleri.

***P*=1110 MPa sıkıştırma basıncında preslenmiş numuneler**

$N_{(I_{K\beta}/I_{K\alpha})}$

Sıcaklık (°C)	Saf Ni	$Ti_{0,30}Ni_{0,70}$		$Ti_{0,40}Ni_{0,60}$		$Ti_{0,50}Ni_{0,50}$		$Ti_{0,60}Ni_{0,40}$		$Ti_{0,70}Ni_{0,30}$		Saf Ti
	Ni	Ti	Ni	Ti	Ni	Ti	Ni	Ti	Ni	Ti	Ni	Ti
25	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000
125	0,9978	0,9992	0,9980	0,9992	0,9987	1,0000	1,0022	0,9992	1,0014	1,0000	1,0022	0,9969
250	0,9949	0,9960	0,9966	0,9976	0,9980	0,9985	1,0029	0,9968	1,0029	0,9984	1,0036	0,9922
375	0,9927	0,9944	0,9960	0,9960	0,9966	0,9978	1,0036	0,9953	1,0043	0,9976	1,0043	0,9914
500	0,9912	0,9849	0,9859	0,9881	0,9865	0,9675	1,0218	0,9842	1,0224	0,9874	1,0181	0,9891
625	0,9891	0,9833	0,9826	0,9849	0,9845	0,9608	1,0233	0,9826	1,0246	0,9858	1,0203	0,9859
750	0,9861	0,9817	0,9779	0,9825	0,9798	0,9571	1,0262	0,9795	1,0275	0,9811	1,0239	0,9828
875	0,9832	0,9793	0,9752	0,9802	0,9777	0,9534	1,0342	0,9771	1,0383	0,9772	1,0348	0,9781
1000	0,9810	0,9761	0,9712	0,9770	0,9730	0,9520	1,0401	0,9747	1,0412	0,9756	1,0399	0,9726



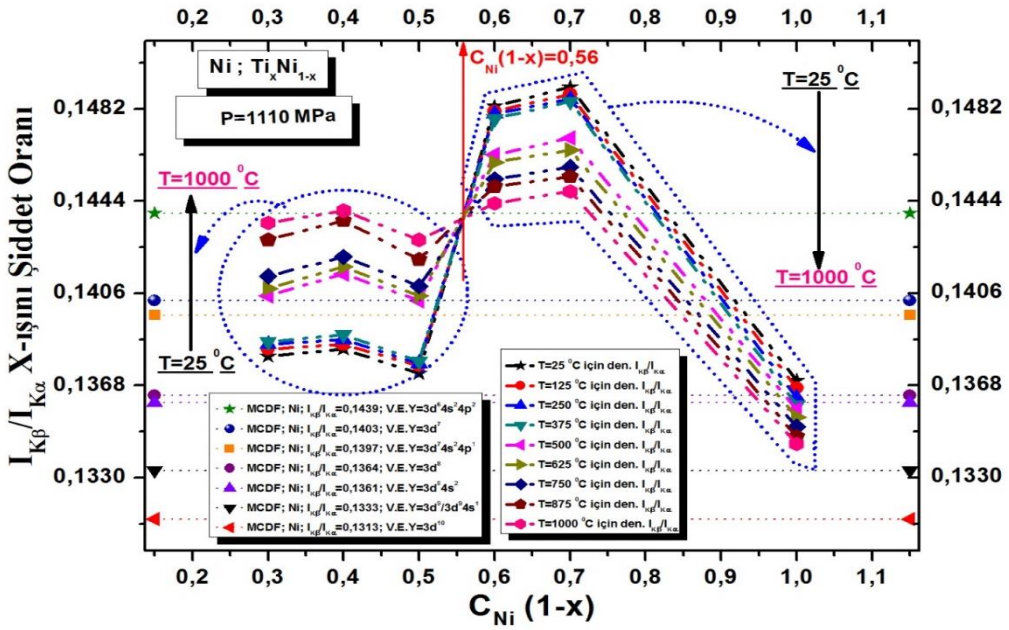
Şekil 4.9. *P*=1110 MPa sıkıştırma basıncında, *T*=25°C (sinterleme yapılmadan oda sıcaklığında) ve *T*=125, 250, 375, 500, 625, 750, 875 ve 1000°C tavlama sıcaklıklarında ayrı ayrı üretilen Ti_xNi_{1-x} *ŞHNA*'larında ki Ti için deneysel olarak elde edilen $I_{K\beta}/I_{K\alpha}$ *X*-ışını şiddet oranlarının farklı elektron konfigürasyonları için elde edilmiş *MCDF* hesaplamaları ile karşılaştırmalı olarak alaşımda ki Ti element konsantrasyonunun ($C_{Ti}(x)$) bir fonksiyonu olarak verilen grafiği.

Verilen çizelgeler ve Şekil 4.9 incelendiğinde Ti_xNi_{1-x} (x=0,30; 0,40; 0,60 ve 0,70) *ŞHNA*'larında Ti element konsantrasyonu ($C_{Ti}(x)$) arttıkça *X*-ışını şiddet oranının bütün tavlama sıcaklıkları için arttığı görülmektedir. Bu sistematiğe $Ti_{0,50}Ni_{0,50}$ (Nitinol) alaşımı uymamıştır. Eğer grafik üzerinde Nitinol için elde edilen değer verilmeseydi diğer alaşım bileşimleri için *X*-ışını şiddet oranları yaklaşık olarak $C_{Ti}(x)$'nin lineer bir fonksiyonu olarak artış gösterecekti. Verilen çizelgeler ve Şekil 4.10 incelendiğinde ise Şekil 4.9'a benzer biçimde Ti_xNi_{1-x} (x=0,30; 0,40; 0,60 ve 0,70) *ŞHNA*'larındaki Ni'nin *X*-ışını şiddet oranının alaşımdaki Ni'nin konsantrasyonunun ($C_{Ni}(1-x)$) artışıyla tüm tavlama sıcaklıkları için arttığı görülmektedir. Yine bu durumda da Nitinol için elde edilen sonuç sistematiğe uymamıştır. Bu grafikte de Nitinol için elde edilen değer verilmeseydi diğer alaşım bileşimleri için *X*-ışını şiddet oranlarının her bir alaşım bileşimi için farklı olmak kaydıyla $C_{Ni}(1-x)$'in polinomsal bir fonksiyonu olarak artış göstereceği açıkça görülmektedir. Bütün tavlama sıcalıkları için herbir tavlama sıcaklığı

kendi içinde değerlendirildiğinde, Nitinol'de ki Ti için elde edilen *X*-ışını şiddet oranı hem saf Ti nano metali için elde edilen değerden hemde diğer alaşım bileşimlerinde ki Ti ler için elde edilen değerden büyük iken (Şekil 4.9'a bak) Nitinol'de ki Ni için elde edilen *X*-ışını şiddet oranı diğer alaşım bileşimlerinde ki Ni için elde edilen değerlerden küçük saf Ni nano metali için elde edilen değerden büyüktür (Şekil 4.10'a bak). Ayrıca, saf Ni nano metali için elde edilen *X*-ışını şiddet oranı incelenen tüm *TiNi ŞHNA*'larda ki Ni için elde edilen değerlerden küçük iken, saf Ti nano metali için elde edilen *X*-ışını şiddet oranı Nitinol'de ki Ti hariç diğer tüm *ŞHNA* bileşimlerinde ki Ti için elde edilen değerlerden büyüktür. Belirlenen bu durumların, her bir tavlama sıcaklığında elde edilen sonuçlar kendi içinde değerlendirildiğinde bütün tavlama sıcaklıkları içinde aynı olduğu her iki şekilde de görülmektedir. Bir önceki başlıkta da anlatıldığı gibi Nitinol'de görülen bu farklılık, bu alaşımın diğer alaşım bileşimlerinden oldukça farklı ve ilginç spesifik özelliklere sahip olacağının göstergesi olup bu durum alaşımlama sırasında Nitinol'de ki 3*d* ve (4*s*,4*p*) valens orbital seviyeleri arasında meydana gelen delokalizasyon ve/veya yük transfer olaylarının diğer alaşım bileşimlerine göre farklı şekilde olduğuna atfedilebilir. Ayrıca sıkıştırma basıncında olduğu gibi herbir tavlama sıcaklığında da bu durumun gözlemlenmesi Nitinolün şekil hafıza etkisi bakımından diğerlerinden daha farklı olduğu ve bu alaşımın özel olarak incelenmesi gerektiğini göstermektedir. Bu açıklama neticesinde Nitinol ve diğer alaşım bileşenleri için bu farklılığın sebebini daha iyi anlayabilmek amacıyla alaşımın spesifik özelliklerinin kaynağı olan valens elektron yapıları ilerki bölümde detaylı bir şekilde incelenmiştir.

Yukarıda verilenlere ek olarak, Şekil 4.9'da artan tavlama sıcaklığı değeri için hem saf hem de tüm *ŞHNA* bileşimlerinde ki Ti için *X*-ışını şiddet oranı değerlerinin düştüğü gözlenmektedir. Ancak, Şekil 4.10 incelendiğinde ilginç bir durum görülmektedir. Bütün tavlama sıcaklıkları için *ŞHNA*'larda ki Ni konsantrasyonunun ($C_{Ni}(1-x)$) bir fonksiyonu olarak çizilen bu grafikte, $C_{Ni}(1-x)$=0,56 konsantrasyon değerinden küçük ve büyük Ni konsantrasyonuna sahip *ŞHNA*'larda ki Ni için *X*-ışını şiddet oranlarının tavlama sıcaklığının artışı ile farklı yönelimde olduğu açık bir şekilde görülmektedir. Yani, *ŞHNA*'larda ki Ni konsantrasyonu 0,56 değerinden büyük olanlar için (yani Ni'ce zengin *TiNi ŞHNA* lar için) *X*-ışını şiddet oranı artan tavlama sıcaklığı ile azalan yönde

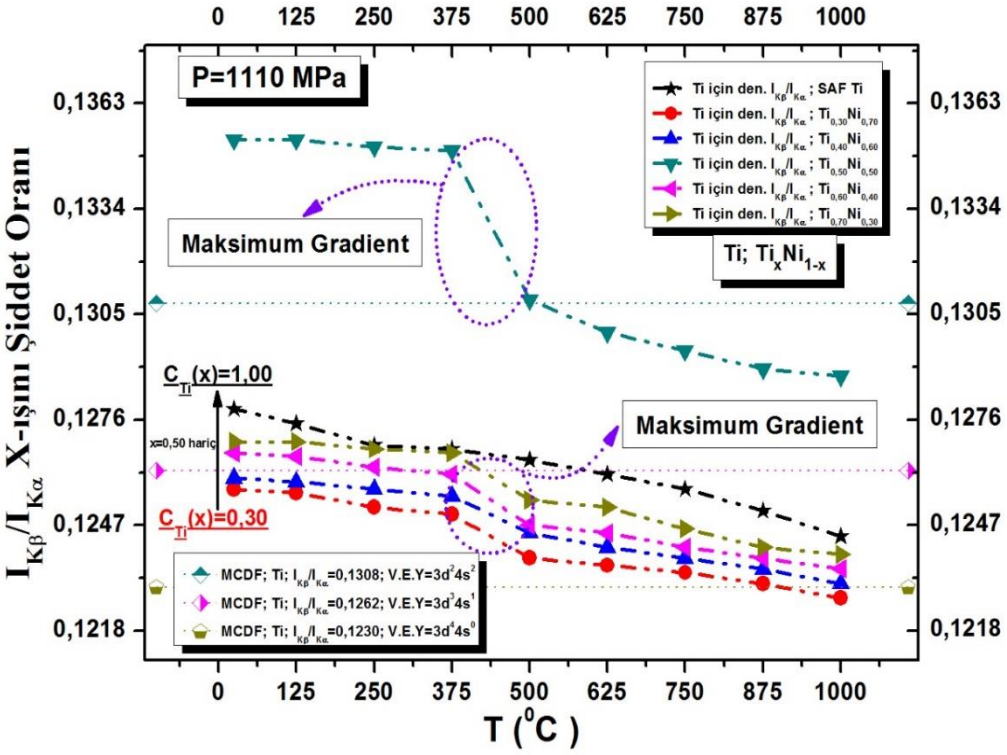
ve *ŞHNA*'larda ki Ni konsantrasyonu 0,56 değerinden küçük olanlar için (yani Ni'ce fakir *TiNi ŞHNA* lar için) *X*-ışını şiddet oranı artan tavlama sıcaklığı ile artan yöndedir. Grafiksel olarak Ni konsantrasyonu 0,56 olan değerde bütün tavlama sıcaklıkları için elde edilen grafiklerin çakıştığı görülmüştür.



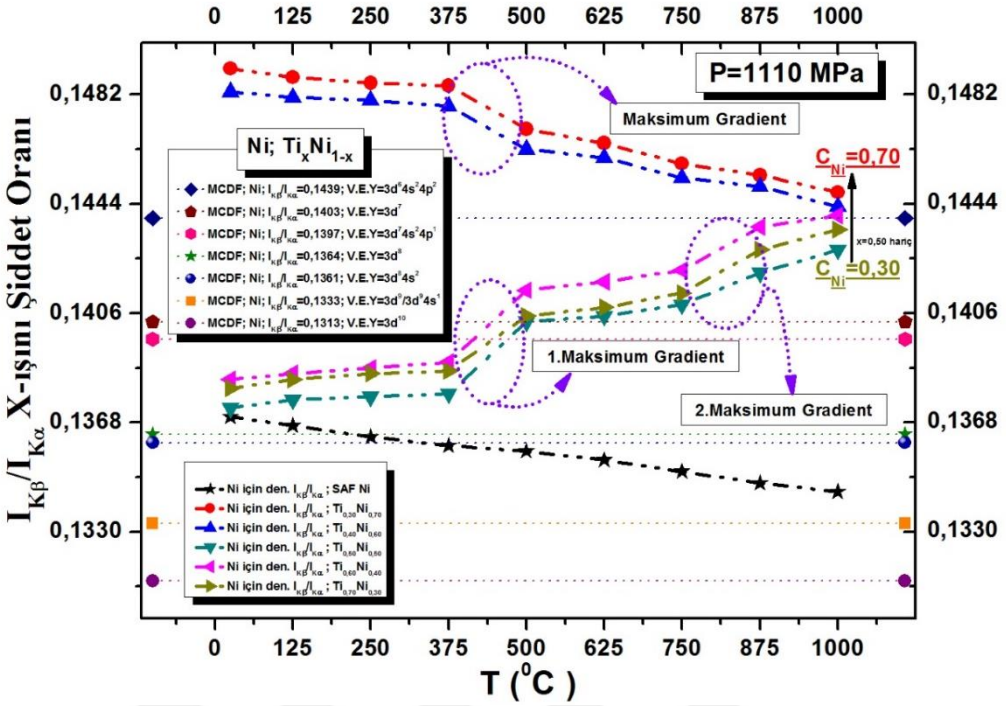
Şekil 4.10. *P*=1110 MPa sıkıştırma basıncında, *T*=25°C (sinterleme yapılmadan oda sıcaklığında) ve *T*=125, 250, 375, 500, 625, 750, 875 ve 1000°C tavlama sıcaklıklarında ayrı ayrı üretilen Ti_xNi_{1-x} *ŞHNA*'larında ki Ni için deneysel olarak elde edilen $I_{K\beta}/I_{K\alpha}$ *X*-ışını şiddet oranlarının farklı elektron konfigürasyonları için elde edilmiş *MCDF* hesaplamaları ile karşılaştırmalı olarak alaşımda ki Ni element konsantrasyonunun ($C_{Ni}(1-x)$) bir fonksiyonu olarak verilen grafiği.

Şekil 4.9, Şekil 4.10 ve Çizelge 4.3 ile Çizelge 4.4 birlikte incelendiğinde ve elde edilen sonuçlar birbirleriyle kıyaslamalı olarak değerlendirildiğinde, incelenen *ŞHNA*'larda ki Ti ve Ni'nin *X*-ışını şiddet oranlarının alaşım kompozisyonuna kuvvetli bir şekilde bağlı olduğunu, bu bağlılığın alaşım elementlerinin alaşımdaki konsantrasyonlarının bir fonksiyonu olarak bütün tavlama sıcaklıkları için de benzer olduğunu, *ŞHNA*'larda ki Ti ve Ni için elde edilen sonuçların Ti ve Ni pür nano metallere göre oldukça farklı olduğunu, bu farklılığın alaşımın pür metallerden farklı olarak çeşitli spesifik özelliklere sahip olmasına sebep olacağını, Nitinolün diğer *TiNi ŞHNA* bileşimlerinden oldukça farklı özelliklere sahip olabileceğini 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. Ayrıca, Şekil 4.9 ve Şekil 4.10'da görüldüğü üzere, artan tavlama sıcaklığı değeri için tüm *ŞHNA*'larda ki Ti ve pür Ti nano metali için *X*-ışını şiddet oranı değerlerinin azaldığı, ancak *ŞHNA*'larda ki Ni için bu durumun Ni konsantrasyonunun belli bir değerine kadar ($C_{Ni}(1\text{-}x)$=0,56) artan yönde ve bu değerden sonra azalan yönde olduğu saptanmıştır. Ancak bu artış ve azalışın yönelimi ve nasıl olduğunu tavlama sıcaklıklarına göre bu grafiklerden değerlendirilemediğinden, bu durumun izahını daha iyi yapabilmek için elde edilen *X*-ışını şiddet oranları tavlama sıcaklığının bir fonksiyonu olarak Ti ve Ni için sırasıyla Şekil 4.11 ve Şekil 4.12'de ayrı ayrı çizilmiştir.



Şekil 4.11. *P*=1110 MPa sıkıştırma basıncında, *T*=25°C (sinterleme yapılmadan oda sıcaklığında) ve *T*=125, 250, 375, 500, 625, 750, 875 ve 1000°C tavlama sıcaklıklarında ayrı ayrı üretilen Ti_xNi_{1-x} *ŞHNA*'larında ki Ti için deneysel olarak elde edilen $I_{K\beta}/I_{K\alpha}$ *X*-ışını şiddet oranlarının farklı elektron konfigürasyonları için elde edilmiş *MCDF* hesaplamaları ile karşılaştırmalı olarak tavlama sıcaklığının (*T*(°C)) bir fonksiyonu olarak verilen grafiği.



Şekil 4.12. *P*=1110 MPa sıkıştırma basıncında, *T*=25°C (sinterleme yapılmadan oda sıcaklığında) ve *T*=125, 250, 375, 500, 625, 750, 875 ve 1000°C tavlama sıcaklıklarında ayrı ayrı üretilen Ti_xNi_{1-x} *ŞHNA*'larında ki Ni için deneysel olarak elde edilen $I_{K\beta}/I_{K\alpha}$ *X*-ışını şiddet oranlarının farklı elektron konfigürasyonları için elde edilmiş *MCDF* hesaplamaları ile karşılaştırmalı olarak tavlama sıcaklığının (*T(°C)*) bir fonksiyonu olarak verilen grafiği.

Şekil 4.11 incelendiğinde önceki grafiklerde de belirtildiği gibi Ti_xNi_{1-x} (x=0,30; 0,40; 0,60 ve 0,70) *ŞHNA*'larında ki Ti element konsantrasyonu arttıkça *X*-ışını şiddet oranının arttığını ve bu duruma Nitinolün uymadığı görülmektedir. Bu grafikten görülmesini istediğimiz asıl duruma gelecek olursak, artan tavlama sıcaklığı ile bütün *ŞHNA*'larda ki Ti ve saf Ti nano metalinin *X*-ışını şiddet oranı değerlerinin azaldığı görülmektedir. Ancak bu azalmanın tavlama sıcaklığının bir fonksiyonu olarak, saf Ti nano metali ve alaşım bileşimlerindeki Ti için farklı olduğu açıkça görülmektedir. Tavlama sıcaklığının bir fonksiyonu olarak saf Ti nano metali için elde edilen *X*-ışını şiddet oranının yaklaşık olarak lineer bir şekilde sabit eğimli olarak azaldığı belirlenmiştir. *ŞHNA*'lar için ise bu azalma 375°C'de ki tavlama sıcaklığına kadar (375°C'de dahil) çok küçük eğimli (bütün alaşım bileşimleri için eğimler yaklaşık olarak eşit) lineer bir şekilde iken 500°C tavlama sıcaklığına geçildiğinde *X*-ışını şiddet oranı değerlerinde aşırı bir düşüş meydana gelmiş ve bu sıcaklıktan sonraki (500°C'den

sonra) tavlama sıcaklıklarında *ŞHNA*'larda ki Ti'nin *X*-ışını şiddet oranlarında yine küçük eğimli lineer bir azalış gözlemlenmiştir. 375°C'den 500°C'ye geçişteki bu keskin gradientler şekil üzerinde de görüldüğü gibi Nitinol için daha fazladır. Bu durumda da Nitinolün diğer *ŞHNA* alaşım bileşimlerinden farklı olduğunu açık bir şekilde göstermektedir. Bu durum artan tavlama sıcaklığı ile enerji kazanan *ŞHNA*'larında ki Ti atomlarının diziliminin interatomik ortamda değişmesi ile orbital enerji düzeylerinin bant yapıları oluştururken overlap yapma şekillerinin değişmesinden kaynaklanmaktadır. Çünkü artan tavlama sıcaklığı ile seviyeler arasındaki elektron geçişleri ve farklı element atomları arasındaki yük transferi olaylarının değişmesi söz konusu olmuştur. Tavlama sıcaklığına bağlı olarak atomların elektron yapısında meydana gelen değişimler ilerki bölümlerde detaylı bir şekilde ele alınmıştır. Burada önemli olan incelenen *TiNi ŞHNA*'larda ki Ti'nin *X*-ışını şiddet oranlarında 500°C'de ki tavlama anında meydana gelen ani düşüşün sebebinin ne olduğu sorusudur. Bu sorunun cevabına geçmeden önce Şekil 4.12'yi inceleyecek olursak, bu şekilde ilk olarak saf Ni nano metali için elde edilen *X*-ışını şiddet oranının artan tavlama sıcaklığının bir fonksiyonu olarak lineer bir şekilde azaldığı görülmektedir. İkinci olarak ise artan tavlama sıcaklığına göre *ŞHNA*'larda ki Ni'nin *X*-ışını şiddet oranları değişimi, artan tavlama sıcaklığının bir fonksiyonu olarak Ni'ce zengin *ŞHNA*'lar için azalan yönde iken Ni'ce fakir *ŞHNA*'lar için artan yöndedir. Ayrıca, Ni'ce zengin *ŞHNA*'larda ki Ni'nin *X*-ışını şiddet oranı 375°C'de ki tavlama sıcaklığına kadar (375°C'de dahil) çok küçük eğimli (her iki alaşım bileşimi için eğimler yaklaşık olarak eşit) lineer bir şekilde azalıyor iken 500°C tavlama sıcaklığına geçildiğinde *X*-ışını şiddet oranı değerlerinde aşırı bir düşüş meydana gelmiş ve bu sıcaklıktan sonraki (500°C'den sonra) tavlama sıcaklıklarında *X*-ışını şiddet oranlarında yine küçük eğimli lineer bir azalış gözlemlenmiştir. Ancak, Nitinol ve Ni'ce fakir *ŞHNA*'larda ki Ni'nin *X*-ışını şiddet oranı 375°C'de ki tavlama sıcaklığına kadar (375°C'de dahil) çok küçük eğimli (her üç alaşım bileşimi için eğimler yaklaşık olarak eşit) lineer bir şekilde artıyor iken 500°C tavlama sıcaklığına geçildiğinde *X*-ışını şiddet oranı değerlerinde aşırı bir artış meydana gelmiş ve bu sıcaklıktan 750°C tavlama sıcaklığına kadar ki (750°C'de dahil) tavlama sıcaklıklarında *X*-ışını şiddet oranlarında yine küçük eğimli lineer bir artış ve daha sonra 875°C tavlama sıcaklığına geçildiğinde yine keskin gradientli bir artış (bu artışın eğimi 500°C'de gözlenenden daha küçük) meydana gelmiştir. Yukarıda da belirtildiği gibi *X*-

ışını şiddet oranlarında meydana gelen bütün bu durumlar ancak tavlama sıcaklığının artışına bağlı olarak ilgili atomun valens elektron yapısındaki değişimle açıklanabilir. Bu keskin gradientlerin meydana geldiği tavlama sıcaklıklarında acaba ne oldu sorusuna gelecek olursak, incelenen bütün *TiNi ŞHNA*'lar 500°C'de yeniden kristalleşme tavına uğrayarak faz değiştirmişlerdir. Yani martensit fazdan (*B2* faz yapısı) östenit faza ($B19^{'}$ faz yapısı) geçerek şekil hafıza etkisi kazanmışlardır. Bu tavlama sıcaklığında Ti ve Ni atomlarının dizilimi değişerek farklı bağ uzunluklu yapılar meydana gelmiştir ve böylece orbital enerji durumlarındaki elektron popülasyonlarının değişimine bağlı olarak *X*-ışını şiddet oranları değişmiştir. Ayrıca, Nitinol ve Ni'ce fakir *ŞHNA*'larda 875°C'de meydana gelen durum ise aynı faz yapısında (östenit) Ni atomlarının Ti atomları arasına daha fazla difüze olması ve kendi atomları arasında kendinde difüze olması durumlarının diğerlerine göre daha fazla ihtimaliyette olmasından kaynaklı valens elektron yapısında meydana gelen değişime atfedilebilir.

Sonuç olarak, *TiNi ŞHNA*'ların üretimi sırasında sinterleme anında uygulanan tavlama sıcaklığının alaşım elementlerinin ve saf nano metallerin *X*-ışını şiddet oranlarını kuvvetli bir şekilde etkilediği, bu etkinin alaşımdaki Ti ve Ni için alaşım bileşimine göre farklı olduğu, bu farklılığın alaşım elementlerinin konsantrasyonlarına göre uygulanan ısıl işlemle bağlanma şekillerinde meydana gelen farklılığa göre değiştiği, belirli tavlama sıcaklıklarında incelenen *TiNi ŞHNA*'ların faz değiştirdiği, artan tavlama sıcaklığının alaşım element atomlarının birbiri içinde difüze olma durumunu ve kendi içinde difüze olma durumunu değiştirerek *X*-ışını şiddet oranlarını etkilediği, saf nano Ti ve Ni metallerinin her ikisi içinde artan tavlama sıcaklığına göre *X*-ışını şiddet oranlarının yaklaşık olarak lineer bir şekilde azaldığı belirlenmiştir. Bu durumların tamamının alaşımdaki metal atomlarının kendi orbital enerji düzeyleri arasında ve farklı element atomlarının orbital enerji düzeyleri arasındaki elektronların delokalize ve/veya transfer olma durumlarının farklılığından kaynaklandığına atfedilmiştir.

Ayrıca, bütün grafikler incelendiğinde tüm tavlama sıcaklığı değerlerinde elde edilen *X*-ışını şiddet oranlarının *MCDF* teorik hesaplama sonuçlarının değer aralığında olduğu görülmektedir. Bu durum deneysel olarak elde edilen *X*-ışını şiddet oranlarındaki hata

payının çok küçük olduğunun göstergesidir. Elde edilen hata payları Çizelge 4.3'te herbir alaşım bileşimi için verilmiştir.

4.3. *X*-ışını Şiddet Oranları Üzerine Dış Manyetik Alan Etkisi

Tez çalışmasının bu kısmında, saf nano metallerin (Ti ve Ni) ve Ti_xNi_{1-x} (x=0,30; 0,40; 0,50; 0,60 ve 0,70) *ŞHNA*'ların *X*-ışını şiddet oranları üzerine dış manyetik alanın etkisini araştırmak için P=1110 MPa en iyi sıkıştırma basıncında ve T=1000°C en iyi tavlama sıcaklığında sinterlenerek üretilen numuneler ele alınmıştır. Bu numuneler için, B=0, 4000 ve 8000 Gauss değerlerindeki dış manyetik alanlar altında 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 $N_{(Ik\beta/Ik\alpha)}$ *X*-ışını şiddet oranları Çizelge 4.5'te verilmiştir. Ayrıca uygulanan dış manyetik alanın etkisinin daha iyi anlaşılabilmesi için manyetik alan uygulanmadan (B=0 Gauss) ölçülmüş numunelerden elde edilen $I_{K\beta}/I_{K\alpha}$ *X*-ışını şiddet oranlarına göre normalize edilmiş $N_{(Ik\beta/Ik\alpha)}$ *X*-ışını şiddet oranları Çizelge 4.6'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 4.13, Şekil 4.14, Şekil 4.15 ve Şekil 4.16'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 4.5. 10 nm partikül boyutuna sahip Ti ve Ni saf nano metallerinin belirli konsantrasyonlardaki karışımları 1110 MPa basınç değerinde preslenerek 1000°C sıcaklıkta sinterlenmesi ile elde edilen Ti_xNi_{1-x} *ŞHNA*'larda ki Ti ve Ni'nin ve pür Ti ve Ni nano metallerinin ayrı ayrı 0 *G* (manyetik alan uygulanmadan), 4000 *G* ve 8000 *G*'luk dış manyetik alan altındaki ölçümlerden hesaplanan $I_{K\beta}/I_{K\alpha}$ *X*-ışını şiddet oranları ve pür metaller için elde edilen *X*-ışını şiddet oranlarına göre normalize edilmiş $N_{(IK\beta/IK\alpha)}$ *X*-ışını şiddet oranı değerleri.

P=1110 MPa ve T=1000°C

$I_{K\beta}/I_{K\alpha}$

	***B*=0 Gauss**		***B*=4000 Gauss**		***B*=8000 Gauss**	
	Ti	**Ni**	**Ti**	**Ni**	**Ti**	**Ni**
Numune						
Ni	----------	0,1345±0,0005	----------	0,1333±0,0008	----------	0,1326±0,0004
$Ti_{0,30}Ni_{0,70}$	0,1226±0,0005	0,1450±0,0010	0,1219±0,0005	0,1446±0,0009	0,1214±0,0008	0,1441±0,0006
$Ti_{0.,40}Ni_{0,60}$	0,1231±0,0009	0,1445±0,0011	0,1225±0,0006	0,1440±0,0013	0,1220±0,0007	0,1437±0,0004
$Ti_{0,50}Ni_{0,50}$	0,1288±0,0007	0,1430±0,0008	0,1283±0,0008	0,1426±0,0007	0,1271±0,0010	0,1411±0,0008
$Ti_{0,60}Ni_{0,40}$	0,1236±0,0008	0,1442±0,0007	0,1231±0,0009	0,1437±0,0009	0,1224±0,0005	0,1433±0,0010
$Ti_{0,70}Ni_{0,30}$	0,1240±0,0007	0,1436±0,0009	0,1236±0,0005	0,1432±0,0005	0,1229±0,0006	0,1429±0,0009
Ti	0,1248±0,0008	----------	0,1243±0,0005	----------	0,1234±0,0006	----------

$N_{(I_{K\beta}/I_{K\alpha})}$

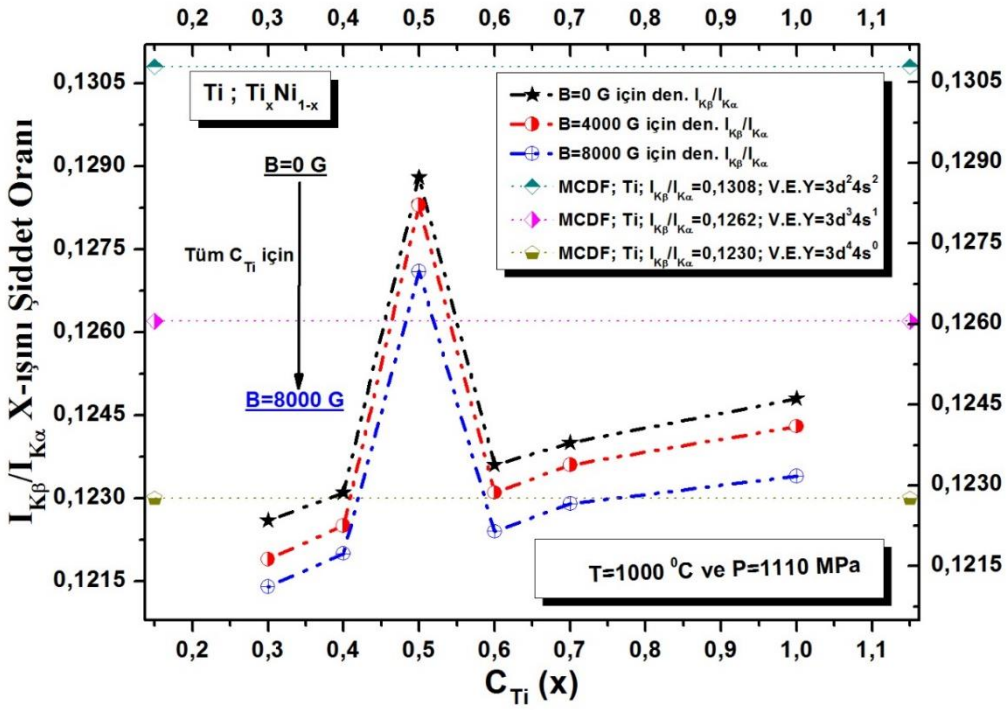
	***B*=0 Gauss**		***B*=4000 Gauss**		***B*=8000 Gauss**	
	Ti	**Ni**	**Ti**	**Ni**	**Ti**	**Ni**
Numune						
Ni	-----	1,0000	-----	1,0000	-----	1,0000
$Ti_{0,30}Ni_{0,70}$	0,9824	1,0781	0,9807	1,0848	0,9838	1,0867
$Ti_{0.,40}Ni_{0,60}$	0,9864	1,0743	0,9855	1,0803	0,9887	1,0837
$Ti_{0,50}Ni_{0,50}$	1,0321	1,0632	1,0322	1,0698	1,0300	1,0641
$Ti_{0,60}Ni_{0,40}$	0,9904	1,0721	0,9903	1,0780	0,9919	1,0807
$Ti_{0,70}Ni_{0,30}$	0,9936	1,0677	0,9944	1,0743	0,9959	1,0777
Ti	1,0000	-----	1,0000	-----	1,0000	-----

Çizelge 4.6. 10 nm partikül boyutuna sahip Ti ve Ni saf nano metallerinin belirli konsantrasyonlardaki karışımları 1110 MPa basınç değerinde preslenerek 1000°C tavlama sıcaklığında sinterlenmesi ile elde edilen Ti_xNi_{1-x} *ŞHNA*'larında ki Ti ve Ni'nin manyetik alan uygulanmadan (*B*=0 G) elde edilen *X*-ışını şiddet oranlarına ($I_{K\beta}/I_{K\alpha}$) göre normalize edilmiş $N_{(IK\beta/IK\alpha)}$ *X*-ışını şiddet oranı değerleri

P=1110 MPa ve T=1000°C

$N_{(I_{K\beta}/I_{K\alpha})}$

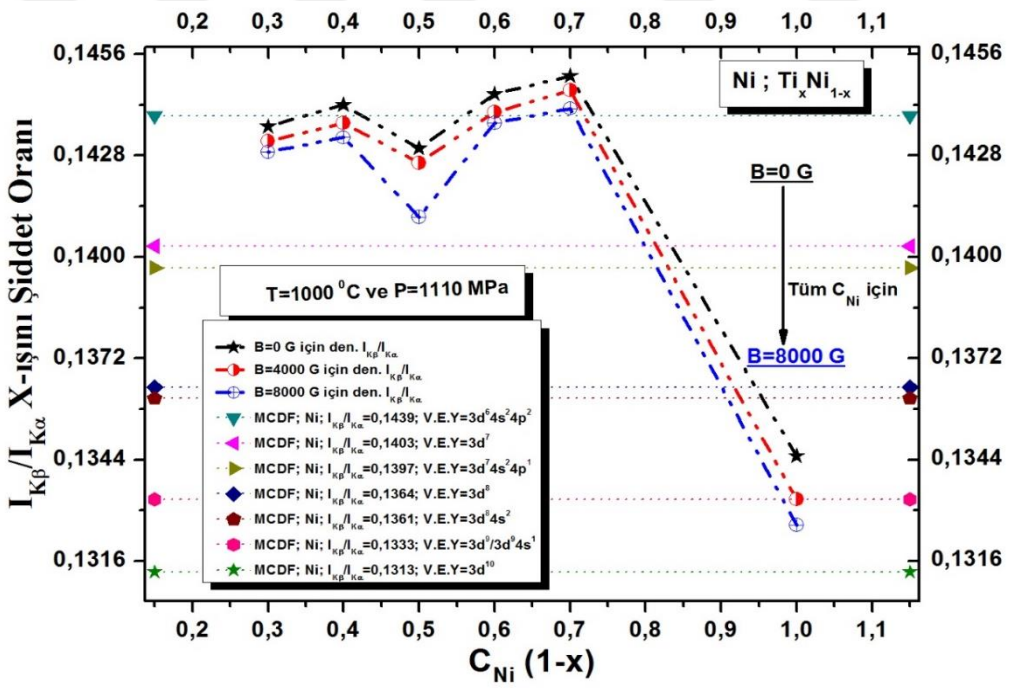
B **(Gauss)**	**Saf Ni**	**$Ti_{0,30}Ni_{0,70}$**		**$Ti_{0,40}Ni_{0,60}$**		**$Ti_{0,50}Ni_{0,50}$**		**$Ti_{0,60}Ni_{0,40}$**		**$Ti_{0,70}Ni_{0,30}$**		**Saf Ti**
	Ni	Ti	Ni	Ti	Ni	Ti	Ni	Ti	Ni	Ti	Ni	Ti
0	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000
4000	0,9911	0,9943	0,9972	0,9951	0,9965	0,9961	0,9972	0,9960	0,9965	0,9968	0,9972	0,9960
8000	0,9859	0,9902	0,9938	0,9911	0,9945	0,9868	0,9867	0,9903	0,9938	0,9911	0,9951	0,9888



Şekil 4.13. *P*=1110 MPa sıkıştırma basıncında ve *T*=1000°C tavlama sıcaklığında üretilen Ti_xNi_{1-x} *ŞHNA*'larında ki Ti için *B*=0, 4000, 8000 Gauss'luk dış manyetik alan altında deneysel olarak elde edilen $I_{K\beta}/I_{K\alpha}$ *X*-ışını şiddet oranlarının farklı elektron konfigürasyonları için elde edilmiş *MCDF* hesaplamaları ile karşılaştırmalı olarak alaşımda ki Ti element konsantrasyonunun ($C_{Ti}(x)$) bir fonksiyonu olarak verilen grafiği.

Şekil 4.13 incelendiğinde Ti_xNi_{1-x} (x=0,30; 0,40; 0,60 ve 0,70) *ŞHNA*'larında Ti element konsantrasyonu ($C_{Ti}(x)$) arttıkça *X*-ışını şiddet oranının arttığı görülmektedir. Bu sistematiğe $Ti_{0,50}Ni_{0,50}$ (Nitinol) alaşımı uymamıştır. Eğer grafik üzerinde Nitinol için elde edilen değer verilmeseydi diğer alaşım bileşimleri için *X*-ışını şiddet oranları $C_{Ti}(x)$'nin lineer bir fonksiyonu olarak artış gösterecekti. Şekil 4.14 incelendiğinde ise Şekil 4.13'e benzer biçimde Ti_xNi_{1-x} (x=0,30; 0,40; 0,60 ve 0,70) *ŞHNA*'larında ki Ni'nin *X*-ışını şiddet oranının alaşımdaki Ni'nin konsantrasyonunun ($C_{Ni}(1-x)$) artışıyla arttığı görülmektedir. Yine bu durumda da Nitinol için elde edilen sonuç sistematiğe uymamıştır. Bu grafikte de Nitinol için elde edilen değer verilmeseydi diğer alaşım bileşimleri için *X*-ışını şiddet oranlarının $C_{Ni}(1-x)$'in lineer bir fonksiyonu olarak artış göstereceği açıkça görülmektedir. Nitinol'de ki Ti için elde edilen *X*-ışını şiddet oranı hem saf Ti nano metali için elde edilen değerden hemde diğer alaşım bileşimlerinde ki Ti ler için elde edilen değerden büyük iken (Şekil 4.13'e bak) Nitinol'de ki Ni için elde

edilen *X*-ışını şiddet oranı diğer alaşım bileşimlerinde ki Ni için elde edilen değerlerden küçük saf Ni nano metali için elde edilen değerden büyüktür (Şekil 4.14'e bak). Ayrıca, saf Ni nano metali için elde edilen *X*-ışını şiddet oranı incelenen tüm *TiNi ŞHNA*'larda ki Ni için elde edilen değerlerden küçük iken, saf Ti nano metali için elde edilen *X*-ışını şiddet oranı Nitinol'de ki Ti hariç diğer tüm *ŞHNA* bileşimlerinde ki Ti için elde edilen değerlerden büyüktür. Belirlenen bu durumların her üç dış manyetik alan değeri içinde aynı olduğu her iki şekilde de görülmektedir. Bir önceki bölümlerde de belirtildiği gibi Nitinol'de görülen bu farklılık, bu alaşımın diğer alaşım bileşimlerinden oldukça farklı ve ilginç spesifik özelliklere sahip olacağının göstergesi olup bu durum alaşımlama sırasında Nitinol'de ki 3*d* ve (4*s*,4*p*) valens orbital seviyeleri arasında meydana gelen delokalizasyon ve/veya yük transfer olaylarının diğer alaşım bileşimlerine göre farklı şekilde olduğuna atfedilebilir. Ayrıca, bu durumun her üç manyetik alan değeri içinde aynı olması bu farklılığın alaşım elementlerinin konsantrasyon farklılığından kaynaklandığının açık göstergesidir.



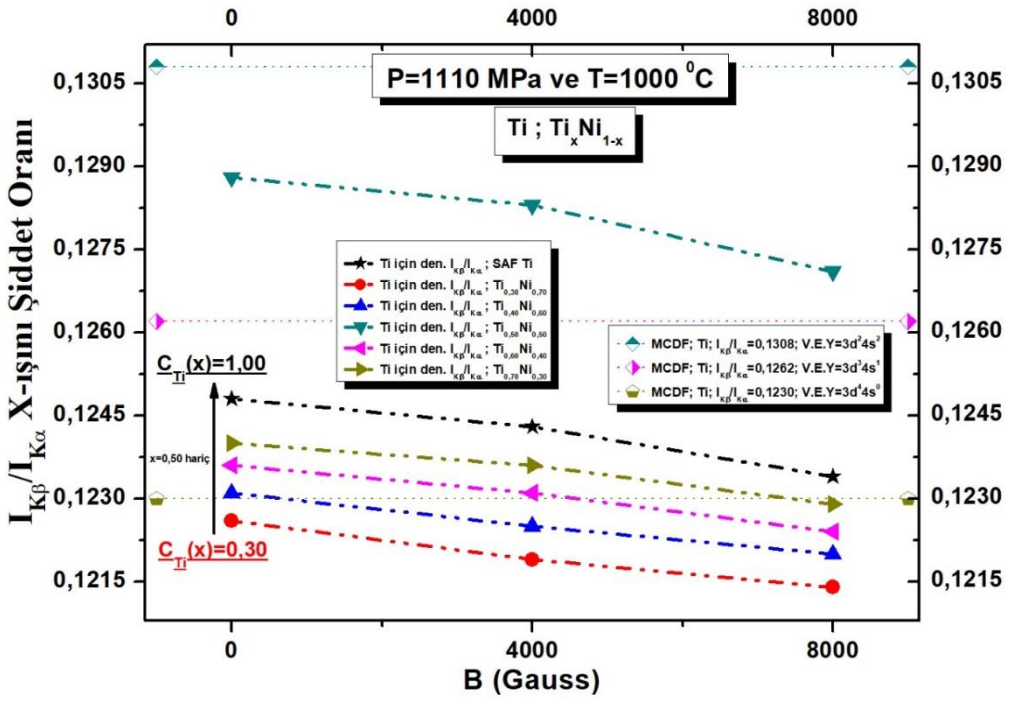
Şekil 4.14. *P*=1110 MPa sıkıştırma basıncında ve *T*=1000°C tavlama sıcaklığında üretilen Ti_xNi_{1-x} *ŞHNA*'larında ki Ni için *B*=0, 4000, 8000 Gauss'luk dış manyetik alan altında deneysel olarak elde edilen $I_{K\beta}/I_{K\alpha}$ *X*-ışını şiddet oranlarının farklı elektron konfigürasyonları için elde edilmiş *MCDF* hesaplamaları ile karşılaştırmalı olarak alaşımda ki Ni element konsantrasyonunun ($C_{Ni}(1-x)$) bir fonksiyonu olarak verilen grafiği.

Şekil 4.13, Şekil 4.14 ve Çizelge 4.5 ile Çizelge 4.6 birlikte incelendiğinde ve elde edilen sonuçlar birbirleriyle kıyaslamalı olarak değerlendirildiğinde, incelenen *ŞHNA*'larda ki Ti ve Ni'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, *ŞHNA*'larda ki Ti ve Ni için elde edilen sonuçların Ti ve Ni pür nano metallere göre oldukça farklı olduğunu, bu farklılığın alaşımın pür metallerden farklı olarak çeşitli spesifik özelliklere sahip olmasına sebep olacağını, Nitinolün diğer *TiNi ŞHNA* bileşimlerinden oldukça farklı özelliklere sahip olabileceğini 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 4.13 ve Şekil 4.14'den görüldüğü üzere, artan manyetik alan değeri için hem saf Ti ve Ni metal atomlarının hem de tüm *ŞHNA*'larda ki Ti ve Ni 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 Ti ve Ni için sırasıyla Şekil 4.15 ve Şekil 4.16'da ayrı ayrı çizilmiştir.

Şekil 4.15 ve Şekil 4.16 incelendiğinde hem pür Ti ve Ni nano metalleri hem de bütün *ŞHNA*'larda ki Ti ve Ni 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 tüm incelenen *ŞHNA*'lardak ki Ti için kendi aralarında ve Ni için kendi aralarında hemen hemen birbirine paralel olduğu, yani negatif eğimli lineer değişim gradientinin bütün *ŞHNA*'lar için yaklaşık olarak birbirlerine eşit olduğu görülmektedir. Bu durum incelenen bütün *TiNi ŞHNA*'larda ki Ti ve Ni atomlarına alaşım konsantrasyonundan bağımsız olarak uygulanan dış manyetik alanın aynı şekilde etki

ettiğinin göstergesidir. Bu sebeple üretilen *ŞHNA*'ların manyetik özelliklerinin birbirlerinden çok farklı olmadığını hatta birbirlerine benzer olduğunu söyleyebiliriz. Ancak yine Nitinol için çok belirgin olmasa da hem Ti hem de Ni açısından diğerlerinden farklı bir durum oluşmuştur. Nitinolde ki hem Ti hem de Ni için elde edilen *X*-ışını şiddet oranının 4000 G'luk dış manyetik alandan sonraki 8000 G'luk dış manyetik alan altında daha büyük eğimli bir azalma olduğu görülmektedir. Bu durum Nitinol'ün manyetik özelliklerinin diğer alaşımlardan biraz farklı olduğunun göstegesidir.

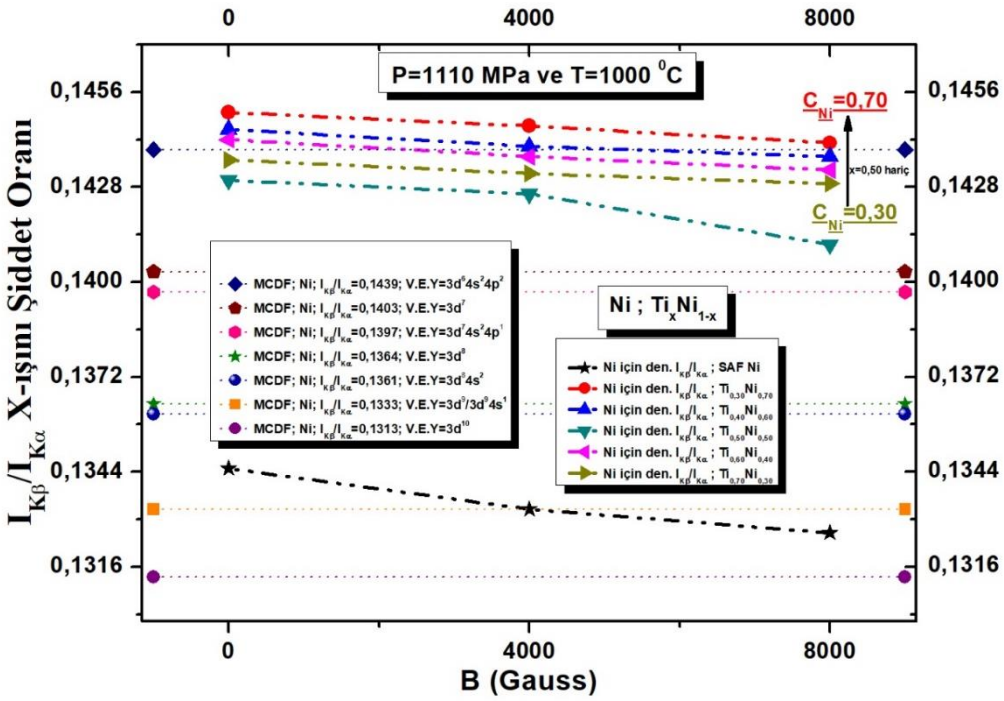


Şekil 4.15. *P*=1110 MPa sıkıştırma basıncında ve *T*=1000°C tavlama sıcaklığında üretilen Ti_xNi_{1-x} *ŞHNA*'larında ki Ti için deneysel olarak elde edilen $I_{K\beta}/I_{K\alpha}$ *X*-ışını şiddet oranlarının farklı elektron konfigürasyonları için elde edilmiş *MCDF* hesaplamaları ile karşılaştırmalı olarak uygulanan dış manyetik alanın (*B(Gauss)*) bir fonksiyonu olarak verilen grafiği.

Bunun için Nitinol hariç diğer incelenen alaşım bileşimleri için Şekil 4.15 ve Şekil 4.16 grafiklerinden görülen durumdan uygulanan dış manyetik alan ile bu manyetik alan tesirinde kalan *ŞHNA*'larda ki Ti ve Ni'nin *K* tabakası *X*-ışını şiddet oranı arasında aşağıdaki verilen şekilde bir matematiksel eşitlik yazılabilir (Eşitlik 4.3'e bak).

$$\begin{cases} \dfrac{I_{K_\beta}}{I_{K_\alpha}} = xB + y \Leftrightarrow x < 0 \\ \dfrac{d\left(I_{K_\beta}/I_{K_\alpha}\right)}{dB} = x \Leftrightarrow x = sabit < 0 \end{cases} \tag{4.3}$$

Bu eşitlikte *B*, uygulanan dış manyetik alanı, *x* ve *y* ise ilgilenilen *TiNi ŞHNA*'larında ki Ti ve Ni için ayrı ayrı olmak şartı ile sabit katsayılar olup deneysel olarak belirlenebilir. Bu durum, elde edilen deneysel dataların Origin Pro 9 programı veya diğer versiyonları kullanılarak lineer fit işlemi ile kolaylıkla belirlenebilir.



Şekil 4.16. *P*=1110 MPa sıkıştırma basıncında ve *T*=1000°C tavlama sıcaklığında üretilen Ti_xNi_{1-x} *ŞHNA*'larında ki Ni için deneysel olarak elde edilen $I_{K\beta}/I_{K\alpha}$ *X*-ışını şiddet oranlarının farklı elektron konfigürasyonları için elde edilmiş *MCDF* hesaplamaları ile karşılaştırmalı olarak uygulanan dış manyetik alanın (*B(Gauss)*) bir fonksiyonu olarak verilen grafiği.

Şekil 4.15 ve Şekil 4.16 birlikte değerlendirildiğinde aynı *TiNi ŞHNA* bileşeni için artan manyetik alan ile alaşımdaki Ti'nin değişim gradientinin alaşımdaki Ni'nin değişim gradientinden daha büyük olduğu görülmektedir. Yani (4.3) eşitliklerinde verilen *x* katsayısının mutlak değerleri arasında $|x|_{Ti} > |x|_{Ni}$ ilişkisinin olduğu bulunmuştur. Bu

durumdan uygulanan dış manyetik alanın incelenen *TiNi ŞHNA*'mındaki Ti nano metalinin *X*-ışını şiddet oranını daha çok etkilediği, aynı alaşımdaki Ni metalinin ise *X*-ışını şiddet oranını daha az 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 ilerki bölümlerde daha açık bir şekilde anlatılmıştır.

Sonuç olarak, hem saf Ti ve Ni nano metalerinin hem de *TiNi ŞHNA*'larında ki Ti ve Ni'nin *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 Ti ve Ni için aynı yönde olduğu, uygulanan dış manyetik alanın değerine göre alaşımdaki Ti metali için elde edilen *X*-ışını şiddet oranlarının Ni metalinin *X*-ışını şiddet oranlarına göre daha çok etkilendiği, artan manyetik alan değerinin bir fonksiyonu olarak alaşımda ki her iki nano metal içinde *X*-ışını şiddet oranının lineer olarak değiştiği ve bu değişimlere Nitinol'ün çok azda olsa uymadığı, bundan dolayı üretilen *ŞHNA*'ların manyetik özelliklerinin birbirlerine benzer olabileceği belirlenmiştir.

Ayrıca, bütün grafikler incelendiğinde tüm uygulanan dış manyetik alan değerlerinde hem saf Ti ve Ni nano metali hemde *ŞHNA*'lardaki Ti ve Ni'nin elde edilen *X*-ışını şiddet oranlarının *MCDF* teorik hesaplama sonuçlarının değer aralığında olduğu görülmektedir. Bu durum deneysel olarak elde edilen *X*-ışını şiddet oranlarındaki hata payının çok küçük olduğunun göstergesidir. Elde edilen hata payları Çizelge 4.5'te her bir alaşım bileşimi için verilmiştir.

4.4. Valens Elektron Yapıları Üzerine Basınç Etkisi

Tez çalışmasının bu kısmında, saf nano metallerin (Ti ve Ni) ve Ti_xNi_{1-x} (x=0,30; 0,40; 0,50; 0,60 ve 0,70) *ŞHNA*'ların valens elektron yapıları üzerine basınç etkisini araştırmak için *P*=370, 740 ve 1110 MPa sıkıştırma basınç değerlerinde ve en iyi tavlama sıcaklığında (1000°C) sinterlenerek üretilmiş numunelerin 4.1 kısmında verilen $I_{K\beta}/I_{K\alpha}$ *X*-ışını şiddet oranları kullanılarak *MCDF* hesaplamalarının sonuçlarına göre hesaplanan valens elektron yapıları değerlendirilmiştir.

Numuneler için hesaplanan 3*d* ve (4*s*,4*p*) valens elektron popülasyonları (n_{3d} ve $n_{(4s,4p)}$; elektron/atom) ve saf metallere göre alaşımdaki elementlerin 3*d* valens elektron popülasyonlarındaki değişim değerleri (Δn_{3d}; elektron/atom) Çizelge 4.7'de verilmiştir. İncelenen *ŞHNA*'ların valens elektron yapıları üzerine alaşım üretimi sırasında uygulanan sıkıştırma basıncının etkisinin daha iyi anlaşılabilmesi için 370 MPa basınç değeri için elde edilen 3*d* ve (4*s*,4*p*) valens elektron popülasyonlarına göre normalize edilmiş 3*d* ve (4*s*,4*p*) valens elektron popülasyon değerleri ($N(n_{3d})$ ve $N(n_{(4s,4p)})$; elektron/atom) Çizelge 4.8'de verilmiştir. Ayrıca, incelenen *ŞHNA*'ların valens elektron yapıları üzerine alaşım elemetlerinin konsantrasyonunun etkisinin daha iyi anlaşılabilmesi için Ti_xNi_{1-x} şekil hafızalı nanoalaşımlarda ki Ti ve Ni nano metallerinin saf nano metaller için elde edilen değerlere göre normalize edilmiş *3d ve (4s,4p)* valens elektron popülasyon değerleri ($N(n_{3d})$ ve $N(n_{(4s,4p)})$; elektron/atom) Çizelge 4.9'da verilmiştir.

Bu çizelgelerde verilen sonuçlar hem alaşım elementlerinin konsantrasyonunun bir fonksiyonu olarak hem de basıncın bir fonksiyonu olarak çizilmiş ve grafikler sırasıyla Şekil 4.17, Şekil 4.18, Şekil 4.19, Şekil 4.20, Şekil 4.21, Şekil 4.22, Şekil 4.23, Şekil 4.24, Şekil 4.25, Şekil 4.26, Şekil 4.27 ve Şekil 4.28'de verilmiştir.

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

Yukarıda belirtilenlere ek olarak Ti_xNi_{1-x} *ŞHNA*'ların teorik ve deneysel olarak hesaplanan ağırlıklı ortalama valens elektron popülasyon değerleri (A_{3d} ve $A_{(4s,4p)}$; elektron/atom) ve alaşımdaki elementlerin süperpozisyonundan elde edilen deneysel süperpozisyon valens elektron popülasyon değerleri (S_{3d} ve $S_{(4s,4p)}$; elektron/atom) Çizelge 4.10'da verilmiştir. Bu değerler aynı zamanda hem alaşım elementlerinin konsantrasyonlarının bir fonksiyonu olarak hemde basıncın bir fonksiyonu olarak çizilmiş ve grafikler sırasıyla Şekil 4.29, Şekil 4.30, Şekil 4.31, Şekil 4.32, Şekil 4.33, Şekil 4.34, Şekil 4.35 ve Şekil 4.36'da verilmiştir. Ayrıca, her bir grafik için ortaya çıkan sonuçlar hem alaşım konsantrasyonunun hemde basıncın değişimi açısından kendi içlerinde ve birbirleriyle kıyaslamalı bir şekilde değerlendirilmiştir.

Bu bölümde son olarak, Ti_xNi_{1-x} *ŞHNA*'ların 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 $C_{S(4s,4p)}$) Çizelge 4.11'de verilmiştir. Bu değerler aynı zamanda hem alaşım elementlerinin konsantrasyonlarının bir fonksiyonu olarak hemde basıncın bir fonksiyonu olarak çizilmiş ve grafikler sırasıyla Şekil 4.37, Şekil 4.38, Şekil 4.39, Şekil 4.40, Şekil 4.41, Şekil 4.42, Şekil 4.43 ve Şekil 4.44'de verilmiştir. Ayrıca, her bir grafik için ortaya çıkan sonuçlar hem alaşım konsantrasyonunun hemde basıncın değişimi açısından kendi içlerinde ve birbirleriyle kıyaslamalı bir şekilde değerlendirilmiştir.

Çizelge 4.7. 10 nm partikül boyutuna sahip Ti ve Ni nano metallerinin belirli konsantrasyonlardaki karışımları ayrı ayrı 370 MPa, 740 MPa ve 1110 MPa basınç değerlerinde preslenerek 1000°C sıcaklıkta sinterlenmesi ile elde edilen Ti_xNi_{1-x} *ŞHNA*'larda ki Ti ve Ni nano metalleri için *X*-ışını şiddet oranları kullanılarak elde edilen 3*d* valens elektron popülasyon değerleri (n_{3d} ; elektron/atom), 3*d* valens elektron popülasyon değerlerine göre elde edilen (4*s*, 4*p*) valens elektronlarının toplam popülasyon değerleri ($n_{(4s,4p)}$; elektron/atom) ve saf metallere göre alaşımdaki elementlerin 3*d* valens elektron popülasyonlarındaki değişim değerleri (Δn_{3d}; elektron/atom).

	***P*=370 MPa ve *T*=1000°C**			***P*=740 MPa ve *T*=1000°C**			***P*=1110 MPa ve *T*=1000°C**		
Numune	n_{3d}	$n_{(4s,4p)}$	Δn_{3d}	n_{3d}	$n_{(4s,4p)}$	Δn_{3d}	n_{3d}	$n_{(4s,4p)}$	Δn_{3d}
Ti için									
$Ti_{0,30}Ni_{0,70}$	3,4767	0,5233	0,6507	3,7743	0,2257	0,5049	4,1243	-0,1243	0,6165
$Ti_{0,40}Ni_{0,60}$	3,2412	0,7588	0,4152	3,6369	0,3631	0,3675	3,9604	0,0396	0,4526
$Ti_{0,50}Ni_{0,50}$	2,2336	1,7664	-0,5924	2,3356	1,6644	-0,9338	2,3983	1,6017	-1,1095
$Ti_{0,60}Ni_{0,40}$	3,1313	0,8687	0,3053	3,4460	0,5540	0,1766	3,8101	0,1899	0,3023
$Ti_{0,70}Ni_{0,30}$	3,0258	0,9742	0,1998	3,3561	0,6439	0,0867	3,6704	0,3296	0,1626
Ti	2,8260	1,1740	-----	3,2694	0,7306	-----	3,5078	0,4922	-----
Ni için									
Ni	8,7984	1,2016	-----	8,7213	1,2787	-----	8,5722	1,4278	-----
$Ti_{0,30}Ni_{0,70}$	5,9147	4,0853	-2,8837	5,8725	4,1275	-2,8488	5,8100	4,1900	-2,7622
$Ti_{0,40}Ni_{0,60}$	6,0000	4,0000	-2,7984	5,9785	4,0215	-2,7428	5,9147	4,0853	-2,6575
$Ti_{0,50}Ni_{0,50}$	6,4028	3,5972	-2,3956	6,3104	3,6896	-2,4109	6,2422	3,7578	-2,3300
$Ti_{0,60}Ni_{0,40}$	6,0868	3,9132	-2,7116	6,0432	3,9568	-2,6781	5,9785	4,0215	-2,5937
$Ti_{0,70}Ni_{0,30}$	6,2197	3,7803	-2,5787	6,1528	3,8472	-2,5685	6,0868	3,9132	-2,4854

Çizelge 4.8. 10 nm partikül boyutuna sahip Ti ve Ni nano-metallerinin belirli konsantrasyonlardaki karışımları ayrı ayrı 370 MPa, 740 MPa ve 1110 MPa basınç değerlerinde preslenerek 1000°C sıcaklıkta sinterlenmesi ile elde edilen Ti_xNi_{1-x} *ŞHNA*'larda ki Ti ve Ni'nin ve pür Ti ve Ni nano metallerinin 370 MPa basınç değeri için elde edilen değerlere göre normalize edilmiş 3*d* ve (4*s*,4*p*) valens elektron popülasyon değerleri ($N(n_{3d})$ ve $N(n_{(4s,4p)})$; elektron/atom).

$$N(n_{3d})$$

Basınç (MPa)	Saf Ni	$Ti_{0,30}Ni_{0,70}$		$Ti_{0,40}Ni_{0,60}$		$Ti_{0,50}Ni_{0,50}$		$Ti_{0,60}Ni_{0,40}$		$Ti_{0,70}Ni_{0,30}$		Saf Ti
	Ni	Ti	Ni	Ti	Ni	Ti	Ni	Ti	Ni	Ti	Ni	Ti
370	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000
740	0,9912	1,0856	0,9929	1,1221	0,9964	1,0457	0,9856	1,1005	0,9928	1,1092	0,9892	1,1569
1110	0,9743	1,1863	0,9823	1,2219	0,9858	1,0737	0,9749	1,2168	0,9822	1,2130	0,9786	1,2413

$$N(n_{(4s,4p)})$$

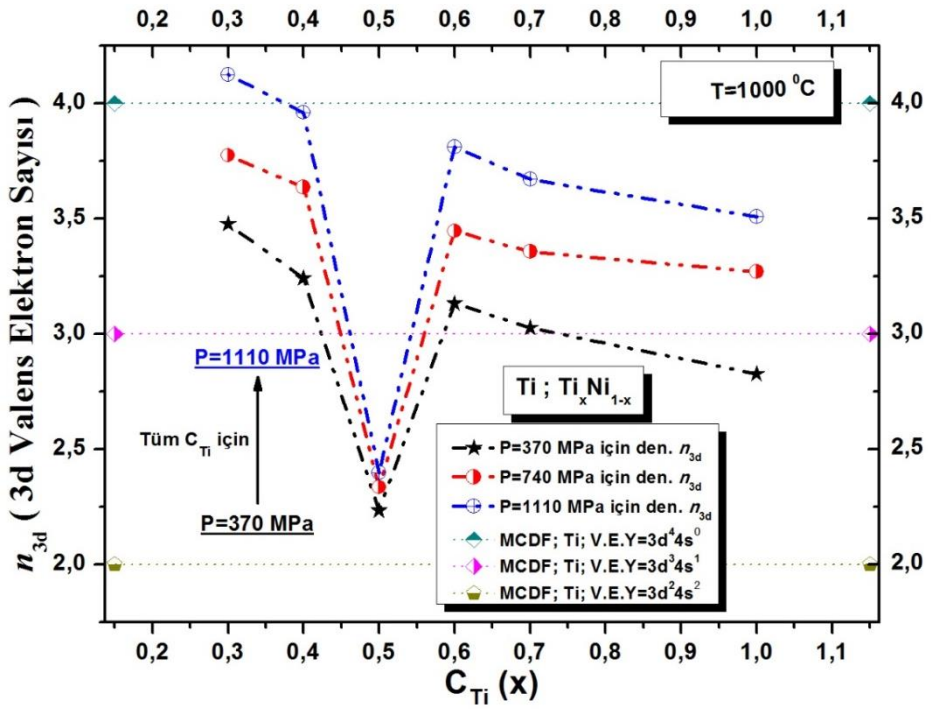
Basınç (MPa)	Saf Ni	$Ti_{0,30}Ni_{0,70}$		$Ti_{0,40}Ni_{0,60}$		$Ti_{0,50}Ni_{0,50}$		$Ti_{0,60}Ni_{0,40}$		$Ti_{0,70}Ni_{0,30}$		Saf Ti
	Ni	Ti	Ni	Ti	Ni	Ti	Ni	Ti	Ni	Ti	Ni	Ti
370	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000
740	1,0642	0,4313	1,0103	0,4785	1,0054	0,9423	1,0257	0,6377	1,0111	0,6610	1,0177	0,6223
1110	1,1882	-0,2375	1,0256	0,0522	1,0213	0,9068	1,0446	0,2186	1,0277	0,3383	1,0352	0,4193

Çizelge 4.9. 10 nm partikül boyutuna sahip Ti ve Ni nano metallerinin belirli konsantrasyonlardaki karışımları ayrı ayrı 370 MPa, 740 MPa ve 1110 MPa basınç değerlerinde preslenerek 1000°C sıcaklıkta sinterlenmesi ile elde edilen Ti_xNi_{1-x} *ŞHNA'*larda ki Ti ve Ni nano metallerinin pür nano metaller için elde edilen değerlere göre normalize edilmiş 3*d* ve (4*s*,4*p*) valens elektron popülasyon değerleri ($N(n_{3d})$ ve $N(n_{(4s,4p)})$; elektron/atom).

	***P*=370 MPa ve *T*=1000°C**			
	Ti		**Ni**	
Numune	$N(n_{3d})$	$N(n_{(4s,4p)})$	$N(n_{3d})$	$N(n_{(4s,4p)})$
Ni	-------	-------	1,0000	1,0000
$Ti_{0,30}Ni_{0,70}$	1,2303	0,4457	0,6722	3,3999
$Ti_{0,40}Ni_{0,60}$	1,1469	0,6463	0,6819	3,3289
$Ti_{0,50}Ni_{0,50}$	0,7904	1,5046	0,7277	2,9937
$Ti_{0,60}Ni_{0,40}$	1,1080	0,7399	0,6918	3,2567
$Ti_{0,70}Ni_{0,30}$	1,0707	0,8298	0,7069	3,1461
Ti	1,0000	1,0000	-------	-------

	***P*=740 MPa ve *T*=1000°C**			
	Ti		**Ni**	
Numune	$N(n_{3d})$	$N(n_{(4s,4p)})$	$N(n_{3d})$	$N(n_{(4s,4p)})$
Ni	-------	-------	1,0000	1,0000
$Ti_{0,30}Ni_{0,70}$	1,1544	0,3089	0,6734	3,2279
$Ti_{0,40}Ni_{0,60}$	1,1124	0,4970	0,6855	3,1450
$Ti_{0,50}Ni_{0,50}$	0,7144	2,2781	0,7236	2,8854
$Ti_{0,60}Ni_{0,40}$	1,0540	0,7583	0,6929	3,0944
$Ti_{0,70}Ni_{0,30}$	1,0265	0,8813	0,7055	3,0087
Ti	1,0000	1,0000	-------	-------

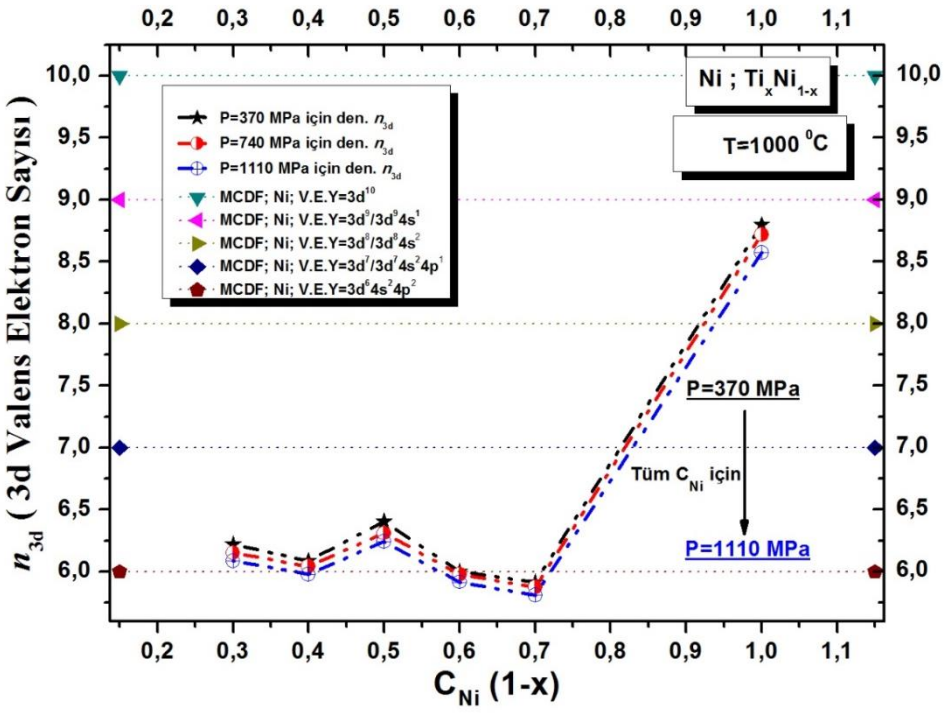
	***P*=1110 MPa ve *T*=1000°C**			
	Ti		**Ni**	
Numune	$N(n_{3d})$	$N(n_{(4s,4p)})$	$N(n_{3d})$	$N(n_{(4s,4p)})$
Ni	-------	-------	1,0000	1,0000
$Ti_{0,30}Ni_{0,70}$	1,1758	-0,2525	0,6778	2,9346
$Ti_{0,40}Ni_{0,60}$	1,1290	0,0805	0,6900	2,8613
$Ti_{0,50}Ni_{0,50}$	0,6837	3,2542	0,7282	2,6319
$Ti_{0,60}Ni_{0,40}$	1,0862	0,3858	0,6974	2,8166
$Ti_{0,70}Ni_{0,30}$	1,0464	0,6696	0,7101	2,7407
Ti	1,0000	1,0000	-------	-------



Şekil 4.17. *P*=370 MPa, *P*=740 MPa ve *P*=1110 MPa sıkıştırma basınçları ve *T*=1000°C tavlama sıcaklığında ayrı ayrı üretilen Ti_xNi_{1-x} *ŞHNA*'larında ki Ti için deneysel olarak elde edilen 3*d* valens elektron sayılarının (n_{3d}) *MCDF* hesaplamalarının teorik sonuçları ile karşılaştırmalı olarak alaşımda ki Ti element konsantrasyonunun ($C_{Ti}(x)$) bir fonksiyonu olarak verilen grafiği.

Şekil 4.17 incelendiğinde Ti_xNi_{1-x} (x=0,30; 0,40; 0,60 ve 0,70) *ŞHNA*'larında Ti element konsantrasyonu ($C_{Ti}(x)$) arttıkça alaşımdaki Ti'nin 3*d* elektron popülasyonunun azaldığı görülmektedir. Bu sistematiğe $Ti_{0,50}Ni_{0,50}$ (Nitinol) alaşımı uymamıştır. Eğer grafik üzerinde Nitinol için elde edilen değer verilmeseydi diğer alaşım bileşimlerinde ki Ti için 3*d* elektron popülasyonları (n_{3d}) $C_{Ti}(x)$'nin lineer bir fonksiyonu olarak azalış gösterecekti. Şekil 4.18 incelendiğinde ise Şekil 4.17'e benzer biçimde Ti_xNi_{1-x} (x=0,30; 0,40; 0,60 ve 0,70) *ŞHNA*'larında ki Ni'nin 3*d* elektron popülasyonları (n_{3d}) alaşımda ki Ni konsantrasyonunun ($C_{Ni}(1-x)$) artışıyla azalma yöneliminde olduğu görülmektedir. Yine bu durumda da Nitinol için elde edilen sonuç sistematiğe uymamıştır. Bu grafikte de Nitinol için elde edilen değer verilmeseydi diğer alaşım bileşimlerinde ki Ni için 3*d* elektron popülasyonlarının (n_{3d}) $C_{Ni}(1-x)$'in lineer bir fonksiyonu olarak azalacağı açıkça görülmektedir. Nitinol'de ki Ti için elde edilen 3*d* elektron popülasyonları (n_{3d}) hem saf Ti nano metali için elde edilen değerden hemde diğer alaşım bileşimlerinde ki Ti ler için elde edilen değerden küçük iken (Şekil 4.17'ye bak) Nitinol'de ki Ni için elde

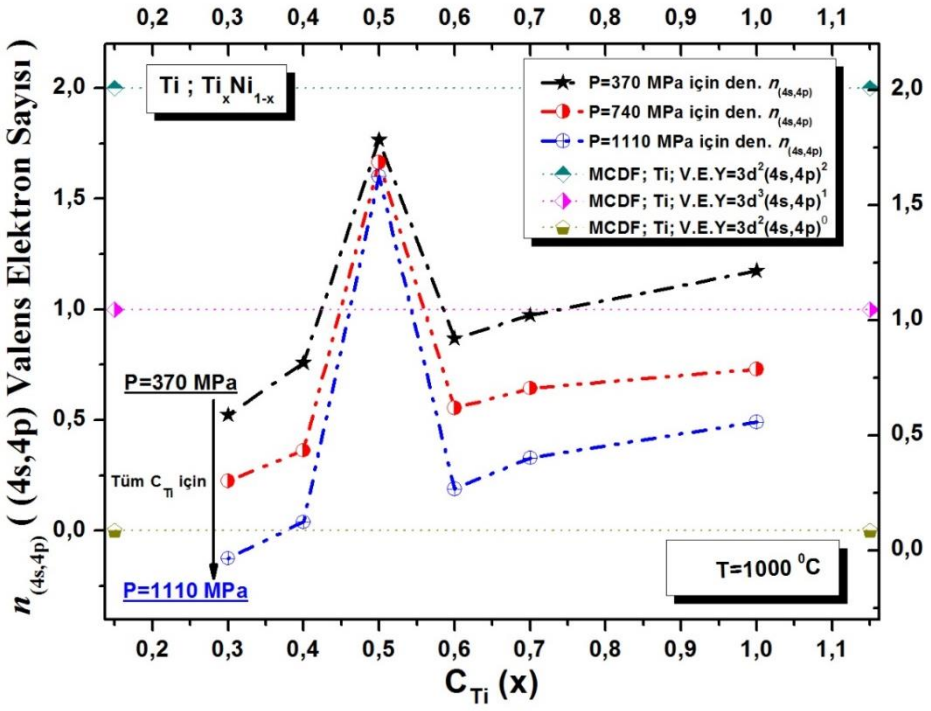
edilen 3*d* elektron popülasyonları (n_{3d}) diğer alaşım bileşimlerindeki Ni için elde edilen değerlerden büyük saf Ni nano metali için elde edilen değerden küçüktür (Şekil 4.18'e bak). Ayrıca, saf Ni nano metali için elde edilen 3*d* elektron popülasyonları (n_{3d}) incelenen tüm *TiNi ŞHNA*'larda ki Ni için elde edilen değerlerden büyük iken, saf Ti nano metali için elde edilen 3*d* elektron popülasyonları (n_{3d}) Nitinol'de ki Ti hariç diğer tüm *ŞHNA* bileşimlerinde ki Ti için elde edilen değerlerden küçüktür. Belirlenen bu durumların her üç sıkıştırma basıncı için de aynı olduğu her iki şekilde de görülmektedir.



Şekil 4.18. *P*=370 MPa, *P*=740 MPa ve *P*=1110 MPa sıkıştırma basınçları ve *T*=1000°C tavlama sıcaklığında ayrı ayrı üretilen Ti_xNi_{1-x} *ŞHNA*'larında ki Ni için deneysel olarak elde edilen 3*d* valens elektron sayılarının (n_{3d}) *MCDF* hesaplamalarının teorik sonuçları ile karşılaştırmalı olarak alaşımda ki Ni element konsantrasyonunun ($C_{Ni}(1-x)$) bir fonksiyonu olarak verilen grafiği.

Yukarıda verilenlere ek olarak Şekil 4.17 ve Şekil 4.18'den görüldüğü üzere, artan basınç değeri için tüm *ŞHNA*'larda ki Ti ve pür Ti nano metali için 3*d* elektron popülasyonlarının (n_{3d}) arttığı ve yine artan basınç değeri için tüm *ŞHNA*'larda ki Ni ve saf Ni nano metali için 3*d* elektron popülasyonlarının (n_{3d}) azaldığı görülmektedir.

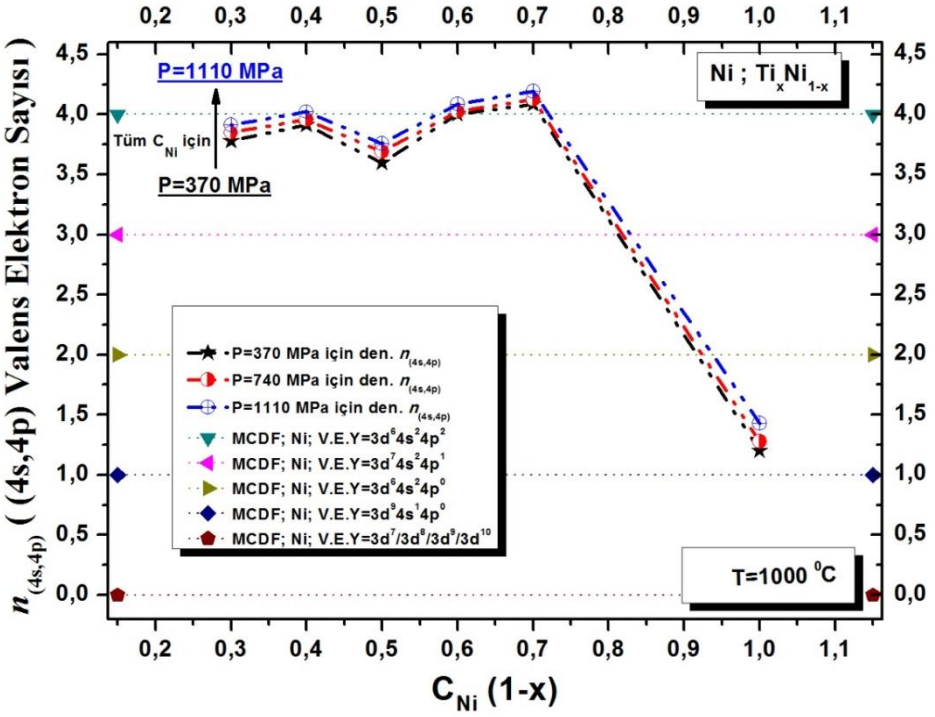
Ancak bu artış ve azalışın yönelimi ve nasıl olduğunu belirlemek için elde edilen 3*d* elektron popülasyonları (n_{3d}) basıncın bir fonksiyonu olarak Ti ve Ni için sırasıyla Şekil 4.23 ve Şekil 4.24'de ayrı ayrı çizilmiştir. Bu durumu incelemeden önce alaşım konsantrasyonunun yük transfer ve/veya delokalizasyon fenomenlerine etkisini anlamak için alaşımdaki Ti ve Ni için (4*s*,4*p*) valens elektron popülasyonlarını ($n_{(4s,4p)}$) ve 3*d* elektron popülasyonlarındaki değişimlerini (Δn_{3d}) konsantrasyon değişimine göre incelememiz gerekir.



Şekil 4.19. *P*=370 MPa, *P*=740 MPa ve *P*=1110 MPa sıkıştırma basınçları ve *T*=1000°C tavlama sıcaklığında ayrı ayrı üretilen Ti_xNi_{1-x} *ŞHNA*'larında ki Ti için deneysel olarak elde edilen (4*s*,4*p*) valens elektron sayılarının ($n_{(4s,4p)}$) *MCDF* hesaplamalarının teorik sonuçları ile karşılaştırmalı olarak alaşımda ki Ti element konsantrasyonunun ($C_{Ti}(x)$) bir fonksiyonu olarak verilen grafiği.

Şekil 4.19 incelendiğinde görülen durum 3*d* valens elektron sayıları için saptanan durumların tam tersidir. Yani, Ti_xNi_{1-x} (x=0,30; 0,40; 0,60 ve 0,70) *ŞHNA*'larında Ti element konsantrasyonu ($C_{Ti}(x)$) arttıkça alaşımdaki Ti'nin (4*s*,4*p*) valens elektron popülasyonlarının ($n_{(4s,4p)}$) arttığı görülmektedir. Bu sistematiğe $Ti_{0,50}Ni_{0,50}$ (Nitinol) alaşımı uymamıştır. Eğer grafik üzerinde Nitinol için elde edilen değer verilmeseydi

diğer alaşım bileşimlerinde ki Ti için (4*s*,4*p*) valens elektron popülasyonları ($n_{(4s,4p)}$) $C_{Ti}(x)$'nin lineer bir fonksiyonu olarak artış gösterecekti.



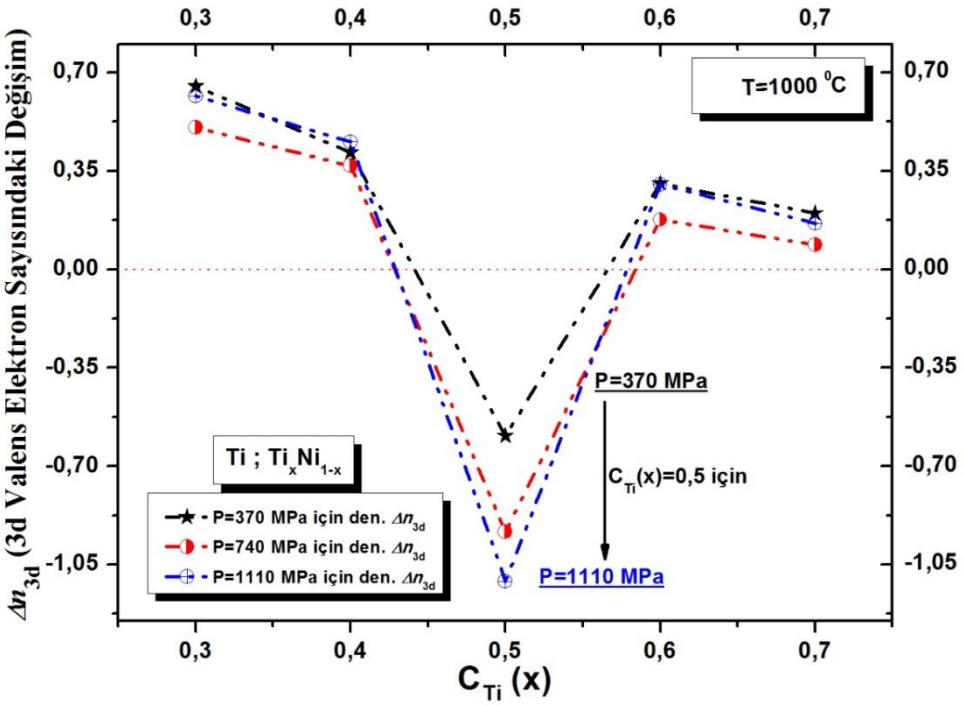
Şekil 4.20. *P*=370 MPa, *P*=740 MPa ve *P*=1110 MPa sıkıştırma basınçları ve *T*=1000°C tavlama sıcaklığında ayrı ayrı üretilen Ti_xNi_{1-x} *ŞHNA*'larında ki Ni için deneysel olarak elde edilen (4*s*,4*p*) valens elektron sayılarının ($n_{(4s,4p)}$) *MCDF* hesaplamalarının teorik sonuçları ile karşılaştırmalı olarak alaşımda ki Ni element konsantrasyonunun ($C_{Ni}(1-x)$) bir fonksiyonu olarak verilen grafiği.

Şekil 4.20 incelendiğinde ise Şekil 4.19'a benzer biçimde Ti_xNi_{1-x} (x=0,30; 0,40; 0,60 ve 0,70) *ŞHNA*'larında ki Ni'nin (4*s*,4*p*) valens elektron popülasyonlarının ($n_{(4s,4p)}$) alaşımdaki Ni konsantrasyonunun ($C_{Ni}(1-x)$) artışıyla artma yöneliminde olduğu görülmektedir. Bu durum Şekil 4.18'de incelenen durumun tam tersidir. Yine bu durumda da Nitinol için elde edilen sonuç sistematiğe uymamıştır. Bu grafikte de Nitinol için elde edilen değer verilmeseydi diğer alaşım bileşimlerindeki Ni için (4*s*,4*p*) valens elektron popülasyonlarının ($n_{(4s,4p)}$) $C_{Ni}(1-x)$'in lineer bir fonksiyonu olarak artacağı açıkça görülmektedir. Nitinol'de ki Ti için elde edilen (4*s*,4*p*) valens elektron popülasyonları ($n_{(4s,4p)}$) hem saf Ti nano metali için elde edilen değerden hemde diğer

alaşım bileşimlerinde ki Ti ler için elde edilen değerlerden büyük iken (Şekil 4.19'a bak) Nitinol'de ki Ni için elde edilen (4*s*,4*p*) valens elektron popülasyonları ($n_{(4s,4p)}$) diğer alaşım bileşimlerinde ki Ni için elde edilen değerlerden küçük saf Ni nano metali için elde edilen değerden büyüktür (Şekil 4.20'ye bak). Ayrıca, saf Ni nano metali için elde edilen (4*s*,4*p*) valens elektron popülasyonları ($n_{(4s,4p)}$) incelenen tüm *TiNi ŞHNA*'larda ki Ni için elde edilen değerlerden küçük iken, saf Ti nano metali için elde edilen (4*s*,4*p*) valens elektron popülasyonları ($n_{(4s,4p)}$) Nitinol'de ki Ti hariç diğer tüm *ŞHNA* bileşimlerinde ki Ti için elde edilen değerlerden büyüktür. Belirlenen bu durumların her üç sıkıştırma basıncı içinde aynı olduğu her iki şekilde de görülmektedir. Ayrıca verilen dört şekil (Şekil 4.17-4.20) birlikte değerlendirildiğinde incelenen *ŞHNA*'larda ki Ti'nin valens elektron popülasyonları Ni'ye göre konsantrasyon değişiminden daha çok etkilenmektedir. Örneğin, 370 MPa basınç değerinde 1000°C tavlama sıcaklığındaki $Ti_{0,30}Ni_{0,70}$ ile $Ti_{0,40}Ni_{0,60}$ alaşımları arasındaki durum incelendiğinde Ti ler arasındaki 3*d* valens elektron değişimi ±0,2355 elektron/atom iken Ni ler arasındaki 3*d* valens elektron değişimi ±0,0853 elektron/atom dur. Bu durum diğer alaşım bileşimleri için de konsantrasyon değişimi ile Ti ler için atom başına valens elektron sayısındaki değişim Ni ler için hesaplanan değişimden büyüktür. Bu sebeple konsantrasyon değişimi ile Ni elementlerinden ziyade Ti element atomlarının valens elektron seviyelerindeki değişimler daha çok olmaktadır. Bu durum Şekil 4.17-4.20 arasında verilen dört şekilde de her bir konsantrasyon değişimi arasında ki çizilen lineer eğrinin eğiminden açık bir şekilde görülmektedir. Anlatılan bu durumlar bütün sıkıştırma basınçları için ayrı ayrı değerlendirildiğinde her üç basınç değeri içinde aynı durumların olduğu görülmektedir. Bu sebeple bu durumlar sıkıştırma basıncından bağımsız olarak alaşım elementlerinin alaşımdaki konsantrasyonuna bağlı olduğu açıkça söylenebilir.

Yukarıda ki durumlara ek olarak her bir *ŞHNA* bileşimindeki Ti ve Ni atomlarının saf Ti ve Ni atomları için hesaplanan 3*d* valens elektron popülasyonlarına göre hesaplanan 3*d* valens elektron popülasyonlarındaki değişimlerin (Δn_{3d}) nasıl olduğunu anlamak için alaşım elementlerinin konsantrasyonunun bir fonksiyonu olarak bu değişimler Ti ve Ni için sırasıyla Şekil 4.21 ve Şekil 4.22'de ayrı ayrı çizilmiştir. Bu grafikler aşağıda

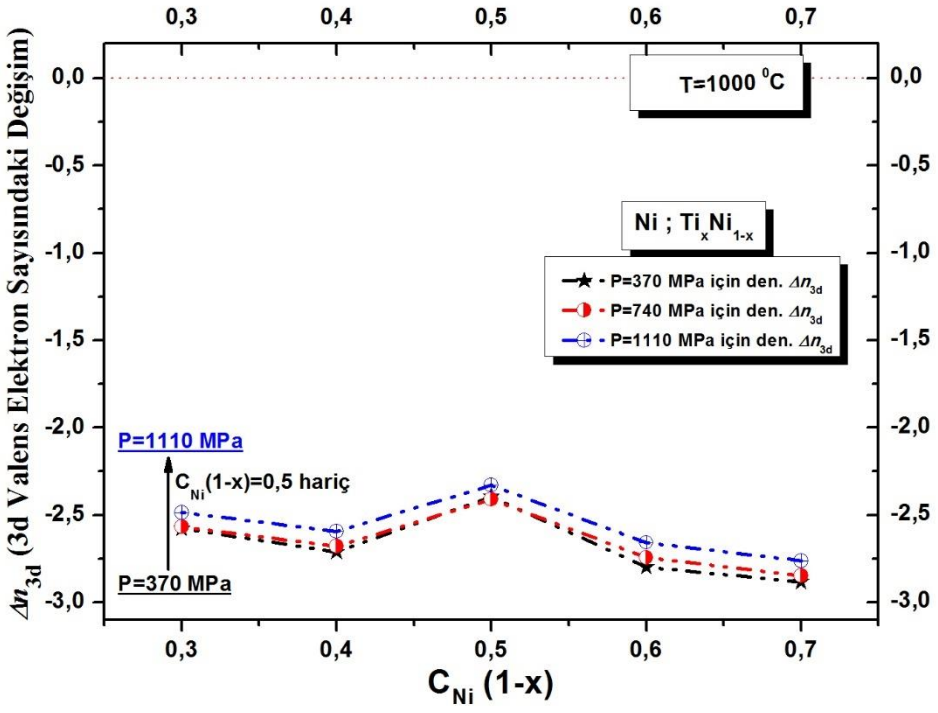
verilmiştir.



Şekil 4.21. *P*=370 MPa, *P*=740 MPa ve *P*=1110 MPa sıkıştırma basınçları ve *T*=1000°C tavlama sıcaklığında ayrı ayrı üretilen Ti_xNi_{1-x} *ŞHNA*'larında ki Ti için saf Ti metaline göre deneysel olarak elde edilen 3*d* valens elektron sayılarındaki değişimlerin (Δn_{3d}) alaşımda ki Ti element konsantrasyonunun ($C_{Ti}(x)$) bir fonksiyonu olarak verilen grafiği.

Şekil 4.21 incelendiğinde üretilen *TiNi ŞHNA*'larında ki Ti metalinin 3*d* valens elektron popülasyonlarındaki değişimlerin (Δn_{3d}) Ti konsantrasyonu arttıkça azalan yöndedir. Bu durum Nitinol *ŞHNA*'mı için geçerli değildir. Ayrıca Nitinol *ŞHNA*'mı dışında diğer tüm alaşımların yapısında bulunan Ti metalinin 3*d* valens elektron sayısı saf Ti nano metaline göre artmış iken bu alaşımda azalma olduğu grafikten açıkça görülmektedir. Ayrıca uygulanan sıkıştırma basıncına göre Nitinol dışındaki diğer alaşım bileşimlerinde ki Ti için 3*d* valens elektron popülasyonlarındaki değişimler (Δn_{3d}) rastgelelik arz ederken Nitinolde ki Ti için 3*d* valens elektron popülasyonlarındaki değişimler (Δn_{3d}) artan basınç değeri ile negatif yönde artmaktadır. Yani artan sıkıştırma basıncı ile 3*d* elektron sayısı saf Ti nano metaline göre daha çok azalmaktadır. Şekil 4.22 incelendiğinde ise üretilen *TiNi ŞHNA*'larında ki Ni metalinin 3*d* valens elektron sayısındaki değişimlerin (Δn_{3d}) Ni konsantrasyonu arttıkça negatif yönde artan

yönelimde olduğu görülmektedir. Bu durum Nitinol *ŞHNA*'mı için geçerli değildir. Ayrıca tüm *ŞHNA*'ının yapısında bulunan Ni metalinin 3*d* valens elektron sayısı saf Ni nano metaline göre azalmıştır. Bu azalma durumları içinde Nitinolde ki Ni atomlarının 3*d* elektron popülasyon değişimleri diğerlerine göre daha azdır. Bu durum Nitinolde ki Ni metalinin diğer alaşım bileşimlerindeki Ni'ye göre farklı bir şekilde 3*d* elektronu kazandığının göstergesidir. Ayrıca, Nitinol dışındaki diğer bütün *ŞHNA*'larda ki Ni'nin 3*d* valens elektron popülasyonlarındaki değişimler artan basınç değeri ile azalırken Nitinol için bu durum artan basınca göre rastgelelik arzetmektedir.



Şekil 4.22. *P*=370 MPa, *P*=740 MPa ve *P*=1110 MPa sıkıştırma basınçları ve *T*=1000°C tavlama sıcaklığında ayrı ayrı üretilen Ti_xNi_{1-x} *ŞHNA*'larında ki Ni için saf Ni metaline göre deneysel olarak elde edilen 3*d* valens elektron sayılarındaki değişimlerin (Δn_{3d}) alaşımda ki Ni element konsantrasyonunun ($C_{Ni}(1-x)$) bir fonksiyonu olarak verilen grafiği.

Yukarıda verilen çizelge ve grafiklerin tamamı birlikte değerlendirildiğinde incelenen *ŞHNA*'ların valens elektron popülasyonları üzerine alaşım elementlerinin sahip olduğu konsantrasyonların çok önemli derecede etki ettiği belirlenmiştir. Belirlenen bu etkiler verilen bilgiler ışığında aşağıdaki gibi yorumlanmıştır. *TiNi* alaşım elementlerinin *d*

orbital seviyelerinin Fermi seviyesi 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 3*d* popülasyon şiddetinde meydana gelen bir azalma, o alaşımda o elementin 3*d* 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 orbitalllerinin *d* orbitalleri ile yaptığı örtüşmeye göre (*sp-d overlap*'ına göre) önemli ölçüde daha zayıf ihtimaliyetlidir. Düşük atom numaralı 3*d* 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.

Alaşımlamaya giren element atomlarının elektronegativite değerleri birbirine yaklaştıkça alaşım elementlerinin birbirini daha iyi çözmesinden dolayı bant seviyeleri birbiri 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 *TiNi* alaşımlarında (Ti için

elektronegativite 1.5, Ni için elektronegativite 1.9 ve Δ_{ENF}=0.4) şiddetli bir şekilde gözlenir.

Yukarıda verilen bilgiler ışığında konsantrasyona bağlı olarak elde edilen sonuçlar aşağıdaki gibidir. Bütün incelenen *ŞHNA*'larda elde edilen deneysel sonuçlara göre bantların doluluğu için aynı element atomlarının 3*d* ve (4*s*,4*p*) orbital enerji seviyelerinin *overlap*'ı sonucu elektronların yeniden düzenlenmesinden dolayı meydana gelen delokalizasyon ihtimaliyeti yük transferinden daha çok etkili olmuştur. Bu sebeple üretilen *TiNi* alaşım fazları oluşumunda bantların doluluğundan yük transferi işleminden çok 3*d*-(4*s*,4*p*) orbital seviyeleri arasındaki üst üste binme işleminin sorumlu olduğu belirlenmiştir. Yani bu alaşım fazlarının oluşmasında Ti ve Ni'nin *d* kabuğundaki yoğunluk değişimleri (*DOS*) 3*d* ve (4*s*,4*p*) durumları arasındaki elektron yoğunluğunun yeniden interatomik düzenlenmesinden kaynaklandığı saptanmıştır. Ayrıca Nitinol için diğer alaşım bileşimlerine göre daha çok yük transferi gözlemlenmiş ve Ni'nin elektronegatifliğinden dolayı Ti metal atomlarından Ni metal atomlarının *d* seviyelerine doğru çiftlenmemiş elektron geçişi gözlemlenmiştir. Bu durum, Nitinol de dar bir bağlanma enerjisinde lokalize olan Ni atomları arasına Ti atomlarının daha fazla difüze olması sebebiyle, *d* bantlarının melezleşmesi ile ortaya çıkan ortak bir *d* bandı oluşumundan dolayı meydana gelmiştir. Oluşan bu ortak *d* bandı içerisine lokalize olan elektronlar Ni'nin elektronegativitesinin Ti'den fazla olması sebebiyle Ni atom çekirdekleri etrafında daha fazla vakit geçirirler. Bu sebeple bu alaşımda Ti metal atomlarından Ni metal atomlarına yük transferi olmuştur denir. Böylece bu alaşım içerisindeki Ti atomlarının *d* seviye popülasyonları diğer alaşım bileşimlerinden ve saf Ti metalinden çok küçük, Ni seviyelerindeki *d* elektron popülasyonları ise diğer alaşım bileşimlerinden çok büyük olmuştur. Ayrıca bu alaşımda saf Ni metaline göre en yüksek Ni-3*d* bant işgali görülmüştür. Oluşan bu durum Nitinol'ün diğer üretilen *ŞHNA*'lardan çok farklı spesifik özelliklere sahip olabileceğinin göstergesidir. Bu sebeple şekil hafıza etkisi bakımından en iyi alaşımın Nitinol olduğu düşünülmektedir.

Nitinol dışındaki diğer *ŞHNA*'ları inceleyecek olursak, alaşım oluşumunda alaşım elementleri interatomik ortamda bir araya gelip bağ kurduğunda atomik orbitaller

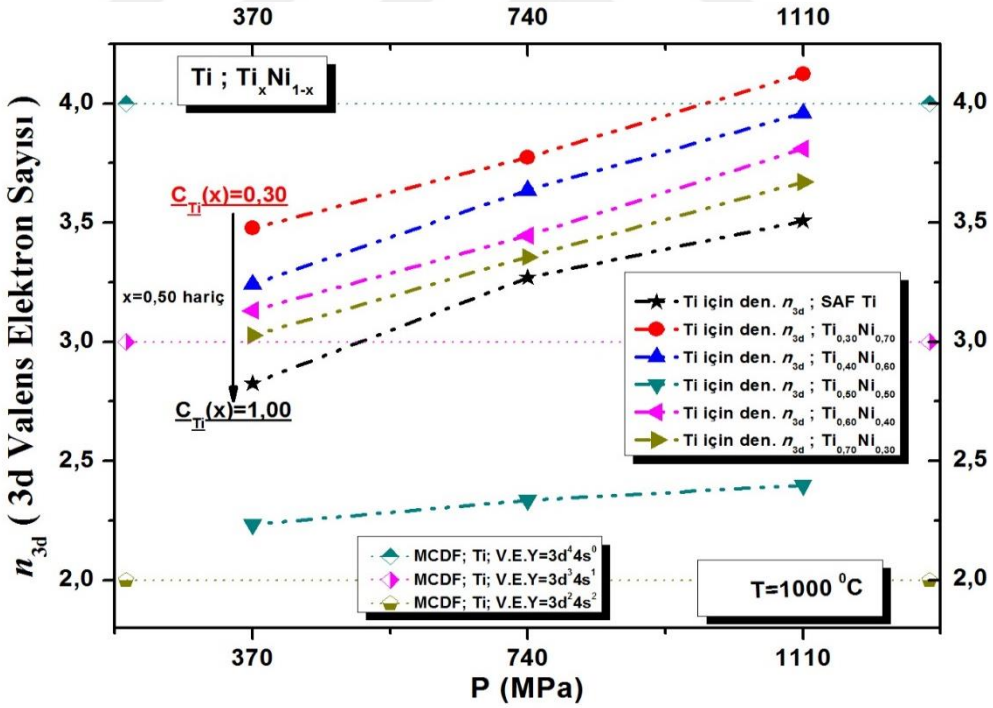
alaşıma katılıp bağa karışan atom sayısına göre yarılırlar. Eğer interatomik ortamda birim hacime düşen atom sayısı artarsa (nano boyutta alaşım üretimi bu durumu destekler) bu yarılmalar artar ve bant oluşur. Farklı alaşım element atomlarının oluşturduğu bantlar üst üste binerek yeni bantları oluşturur. Böylece alaşım elementlerinin üst üste binen bantları arasında elektron geçişleri meydana gelir. Bu durumda, düşük valensli element yüksek valensli elementi bünyesinde daha çok çözerek elektron almak ister çünkü boş *d* orbitallerini doldurup daha karalı yapıya ulaşmak ister. Şimdi elde edilen sonuçlarla bu bilgileri kıyaslayalım. Alaşımda ki Ti konsantrasyonu arttıkça veya Ni konsantrasyonu azaldıkça, Ti'lerin 3*d* popülasyonlarının azaldığı ve (4*s*,4*p*) popülasyonlarının arttığı, Ni'lerin ise 3*d* popülasyonlarının arttığı ve (4*s*,4*p*) popülasyonlarının azaldığı görülmüştür. Bundan dolayı bu alaşımlarda yük transferinden daha çok delokalizasyon fenomeninin baskın olduğu, ayrıca konsantrasyona bağlı olarak Ti'lerin valens popülasyonlarındaki atom başına düşen değişimlerin, Ni'ye göre daha keskin olduğu saptanmıştır. Bu sebeple üretilen *TiNi ŞHNA*'ların oluşumu sırasında alaşımın Fermi seviyesine katkı, Ni elementinin 3*d* durumlarının katkısından ziyade, Ti elementinin 3*d* durumlarının katkısından daha fazla kaynaklandığı söylenebilir. Yani bu alaşımlarda, Ni element konsantrasyonu azaldıkça, Ni-3*d* bantları daralmış ve yüksek bağlanma enerjisine doğru kaymıştır denilebilir. Ayrıca çok az ihtimaliyette olmasına rağmen, Ni'ce zengin *TiNi ŞHNA*'lardaki Ni atomlarının Ti atomlarını bünyesinde daha çok çözerek Ti alt yörüngeleri üzerinde yer alan kusuru şeklinde yığılmaları sebebiyle yük transferi olayı çok düşük ihtimaliyetle bu alaşımlarda gözlemlenmiştir. Bu durum Ti'lerin daha düşük valensli olması sebebiyle Ni atomlarından Ti atomlarına doğru çok az sayıda elektron transferi şeklindedir. Ti'ce zengin *TiNi ŞHNA*'larda ise Ti atomlarının Ni atomlarını bünyesinde daha çok çözerek Ni alt yörüngelerinde ara yer kusuru şeklinde yığılmaları sebebiyle Ni atomların elektronegativitelerinin büyük olmasından dolayı Ti atomlarından Ni atomlarına doğru çok düşük ihtimaliyetle yük transferi gözlemlenmiştir.

Sonuç olarak, alaşımın sahip olduğu tüm spesifik özellikler valens elektron yapıları ile doğrudan ilişkili olduğundan incelenen tüm *ŞHNA*'ların valens elektron yapılarının ve buna bağlı olarak tüm spesifik özelliklerinin alaşım elementlerinin yapısına, tipine ve

alaşımdaki konsantrasyonuna kuvvetli bir şekilde bağlı olduğu bu tez çalışmasında görülmüştür.

Yukarıda belirtilen bütün durumlar *P*=370, 740, 1110 MPa sıkıştırma basınçlarında ve *T*=25, 125, 250, 375, 500, 625, 750, 875 ve 1000°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 basınç, tavlama sıcaklığı ve dış manyetik alanın etkisi kendi içlerinde detaylı bir şekilde değerlendirilmiştir.

Şimdi incelenen numunelerin valens elektron yapısına sıkıştırma basıncının etkisine gelelim.



Şekil 4.23. *P*=370 MPa, *P*=740 MPa ve *P*=1110 MPa sıkıştırma basınçları ve *T*=1000°C tavlama sıcaklığında ayrı ayrı üretilen Ti_xNi_{1-x} *ŞHNA*'larında ki Ti için deneysel olarak elde edilen 3*d* valens elektron sayılarının (n_{3d}) *MCDF* hesaplamalarının teorik sonuçları ile karşılaştırmalı olarak sıkıştırma basıncının (*P(MPa)*) bir fonksiyonu olarak verilen grafiği.

Şekil 4.23 incelendiğinde hem pür Ti nano metali hem de bütün *ŞHNA*'larda ki Ti için elde edilen 3*d* valens elektron sayılarının (n_{3d}) basıncın bir fonksiyonu olarak artan basınç ile hemen hemen sabit eğimli lineer bir artış gösterdiği açıkça görülmektedir. Bu pozitif eğimli lineer değişim durumlarının Nitinol dışında tüm incelenen *ŞHNA*'lar için hemen hemen birbirine paralel olduğu, yani pozitif eğimli lineer değişim gradientinin Nitinol dışında bütün *ŞHNA*'lar için yaklaşık olarak birbirlerine eşit olduğu görülmektedir. Nitinol için ise eğim diğerlerine göre biraz daha küçüktür. Bu durum alaşım üretimi sırasında uygulanan sıkıştırma basıncının Nitinol'de ki Ti'nin 3*d* popülasyonunu diğerlerine göre daha az etkilediğinin göstergesidir. Buna göre alaşım üretimi sırasında uygulanan sıkıştırma basıncı ile üretilen *ŞHNA*'larda ki Ti'nin 3*d* valens elektron sayıları (n_{3d}) arasında aşağıdaki verilen şekilde bir matematiksel eşitliğin olduğunu göstermektedir (Eşitlik 4.4'e bak).

$$\begin{cases} n_{3_d} = aP + b \Leftrightarrow a > 0 \\ \dfrac{d\left(n_{3_d}\right)}{dP} = a \Leftrightarrow a = sabit > 0 \end{cases} \tag{4.4}$$

Bu eşitlikte *P*, sıkıştırma basıncı, *a* ve *b* ise ilgilenilen *TiNi ŞHNA* için sabit katsayılar olup deneysel olarak belirlenebilir. Bu durum, elde edilen deneysel dataların Origin Pro 9 programı veya diğer versiyonları kullanılarak lineer fit işlemi ile kolaylıkla belirlenebilir. Nitinol için elde edilen deneysel *a* (eğim) değerinin diğer alaşımlardan küçük olacağı şekil üzerinde açıkça görülmektedir.

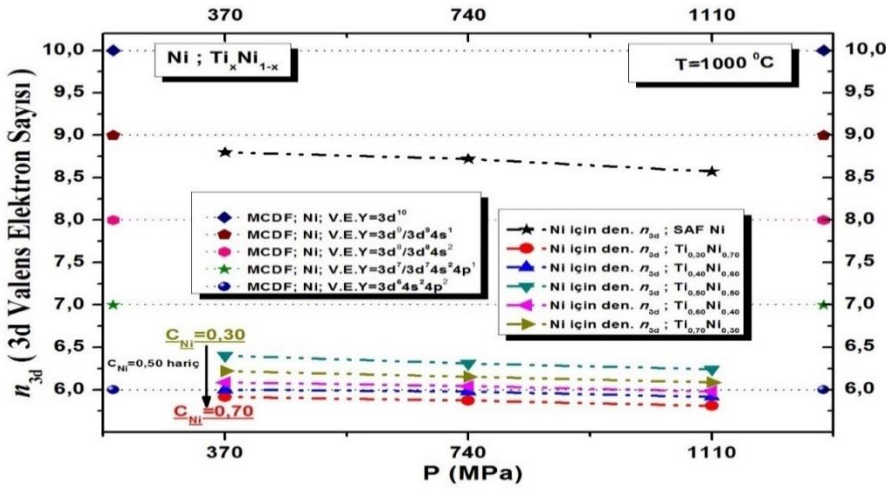
Bu grafik, *TiNi ŞHNA*'ın yapısında bulunan Ti metalinin 3*d* valens elektron popülasyonlarının basınç ile güçlü bir şekilde değiştiğinin ve bu etkinin diğer alaşım bileşimlerine göre Nitinol için daha zayıf olduğunun göstergesidir.

Şekil 4.24 incelendiğinde incelenen tüm *TiNi ŞHNA*'larında ki Ni için elde edilen 3*d* valens elektron popülasyonlarının (n_{3d}) sıkıştırma basıncına bağımlılığı Şekil 4.23'te Ti için görülen durumun tam tersi bir şekilde olduğu açık bir şekilde görülmektedir. Yani hem pür Ni nano metali hem de bütün *ŞHNA*'larda ki Ni için elde edilen 3*d* valens

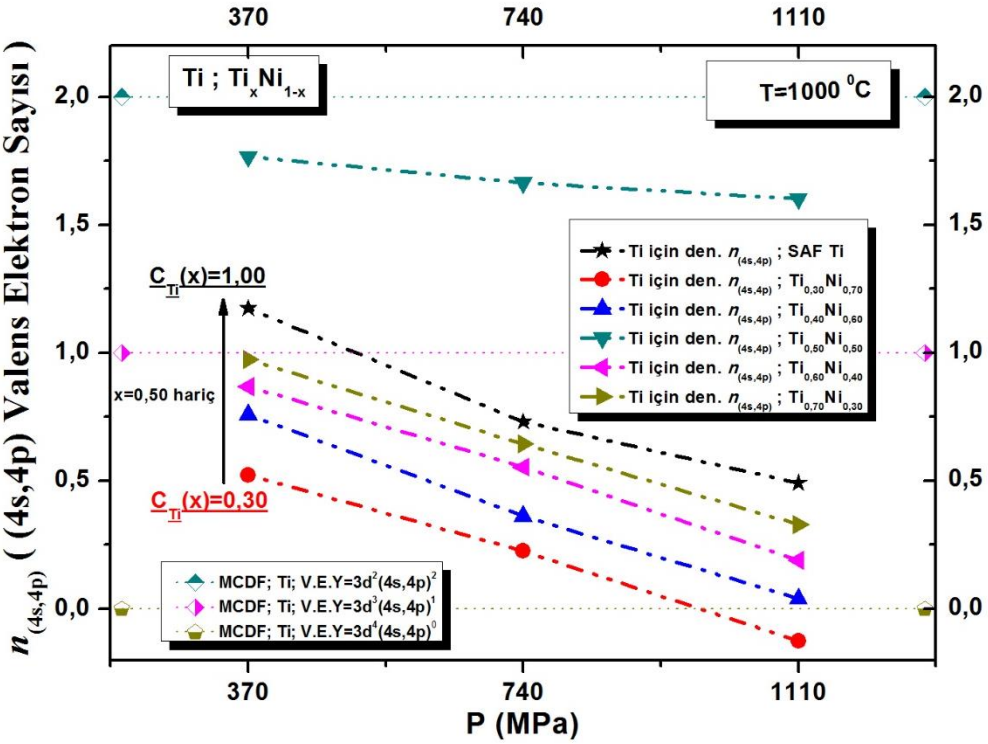
elektron sayılarının (n_{3d}) basıncın bir fonksiyonu olarak artan basınç ile hemen hemen sabit eğimli lineer bir azalma gösterdiği açıkça görülmektedir. Bu negatif eğimli lineer değişim durumlarının tüm incelenen *ŞHNA*'lar için hemen hemen birbirine paralel olduğu, yani negatif eğimli lineer değişim gradientinin bütün *ŞHNA*'lar için yaklaşık olarak birbirlerine eşit olduğu görülmektedir. Bu durum alaşım üretimi sırasında uygulanan sıkıştırma basıncı ile üretilen *ŞHNA*'larda ki Ni'nin 3*d* valens elektron sayıları (n_{3d}) arasında aşağıdaki verilen şekilde bir matematiksel eşitliğin olduğunu göstermektedir (Eşitlik 4.5'e bak).

$$\begin{cases} n_{3_d} = xP + y \Leftrightarrow x < 0 \\ \dfrac{d\left(n_{3_d}\right)}{dP} = x \Leftrightarrow x = sabit < 0 \end{cases} \tag{4.5}$$

Bu eşitlikte *P*, sıkıştırma basıncı, *x* ve *y* ise ilgilenilen *TiNi ŞHNA* için sabit katsayılar olup deneysel olarak belirlenebilir. Ayrıca, Şekil 4.23 ve Şekil 4.24 birlikte değerlendirildiğinde alaşımdaki uygulanan sıkıştırma basıncından Ni-*d* seviyelerinin Ti-*d* seviyelerinden daha az etkilendiği açıkça görülmektedir. Yani, elde edilen eğimlerim mutlak değerleri arasında, $|a| > |x|$ ilişkisi mevcuttur.

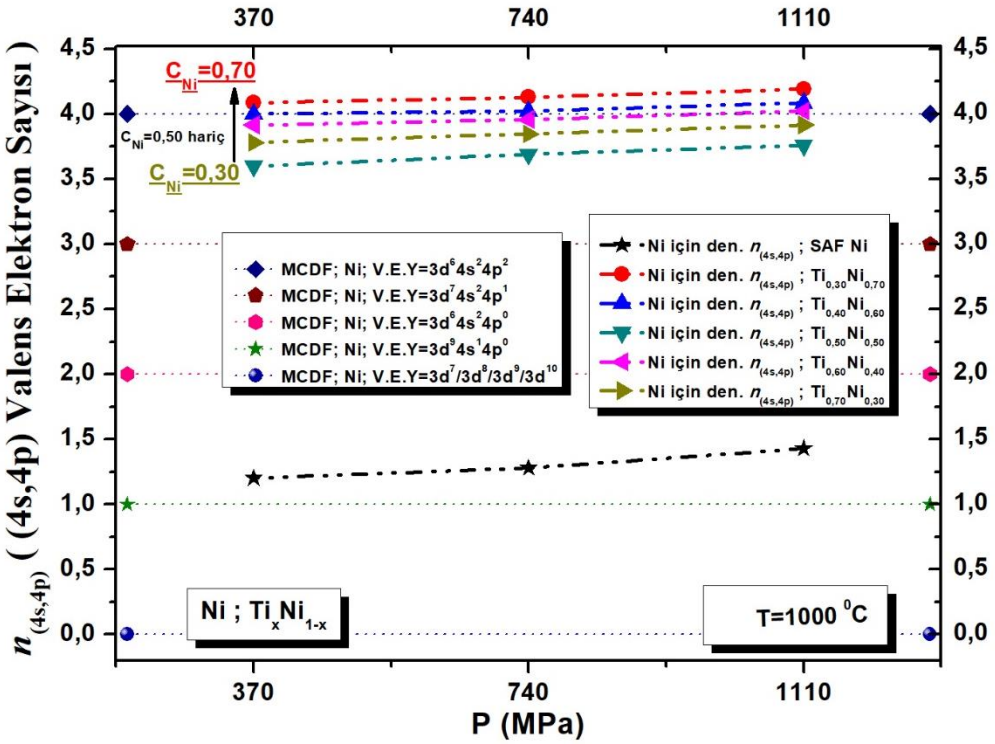


Şekil 4.24. *P*=370 MPa, *P*=740 MPa ve *P*=1110 MPa sıkıştırma basınçları ve *T*=1000°C tavlama sıcaklığında ayrı ayrı üretilen Ti_xNi_{1-x} *ŞHNA*'larında ki Ni için deneysel olarak elde edilen 3*d* valens elektron sayılarının (n_{3d}) *MCDF* hesaplamalarının teorik sonuçları ile karşılaştırmalı olarak sıkıştırma basıncının (*P(MPa)*) bir fonksiyonu olarak verilen grafiği.



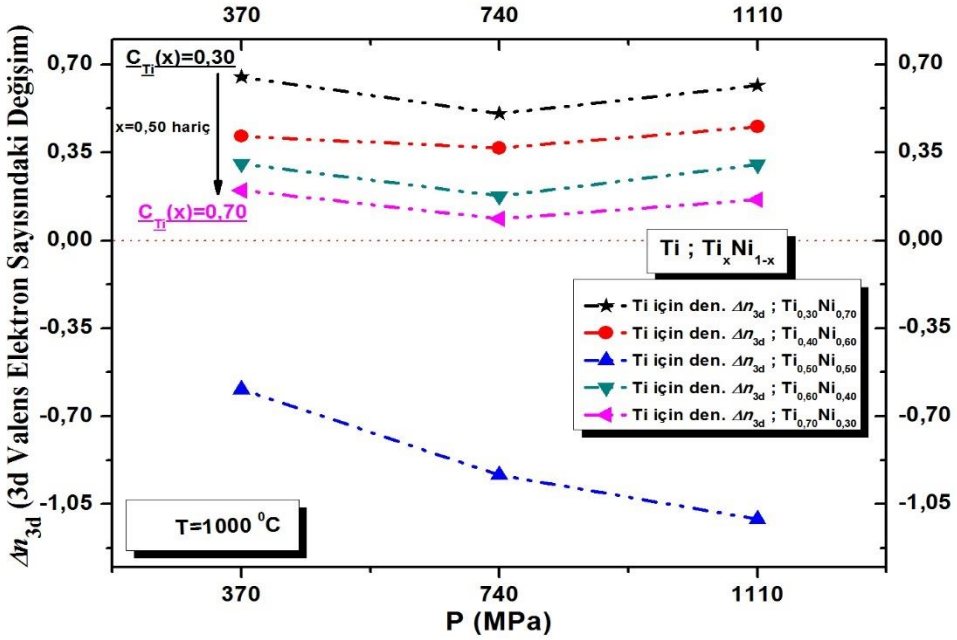
Şekil 4.25. *P*=370 MPa, *P*=740 MPa ve *P*=1110 MPa sıkıştırma basınçları ve *T*=1000°C tavlama sıcaklığında ayrı ayrı üretilen Ti_xNi_{1-x} *ŞHNA*'larında ki Ti için deneysel olarak elde edilen (4*s*,4*p*) valens elektron sayılarının ($n_{(4s,4p)}$) *MCDF* hesaplamalarının teorik sonuçları ile karşılaştırmalı olarak sıkıştırma basıncının (*P(Pa)*) bir fonksiyonu olarak verilen grafiği.

Şekil 4.25 incelendiğinde, burada Şekil 4.23'de belirlenen durumun tam tersi bir durum olduğu açıkça görülmektedir. Yani, artan basınç değeri ile bütün *ŞHNA*'larda ki Ti ve saf Ti nano metalinin (4*s*,4*p*) valens elektron sayılarının azaldığı ve bu azalışın lineer bir şekilde olduğu belirlenmiştir ve bu azalış eğimlerinin en küçüğünün Nitinolde ki Ti'ye ait olduğu belirlenmiştir. Diğer *ŞHNA*'lar için ise eğimlerin hemen hemen aynı olduğu ve saf Ti nano metali ile benzer olduğu saptanmıştır. Ayrıca burada elde edilen eğimlerin eşitlik (4.4)'de verilen *a* katsayısının mutlak değerine eşit olduğu belirlenmiştir. Sonuç olarak, bu grafik Şekil 4.23'de ki grafikle birlikte düşünüldüğünde artan basınç değerlerinin hem saf Ti nano metali için hemde alaşımlarda ki Ti metali için oluşan bant yapısı içerisinde yeniden düzenlenerek 4*s* seviyesinden 3*d* seviyesine elektron geçişleri ile elektronların delokalize olduğu yük transferinin ise meydana gelmediği saptanmıştır.



Şekil 4.26. *P*=370 MPa, *P*=740 MPa ve *P*=1110 MPa sıkıştırma basınçları ve *T*=1000°C tavlama sıcaklığında ayrı ayrı üretilen Ti_xNi_{1-x} *ŞHNA*'larında ki Ni için deneysel olarak elde edilen (4*s*,4*p*) valens elektron sayılarının ($n_{(4s,4p)}$) *MCDF* hesaplamalarının teorik sonuçları ile karşılaştırmalı olarak sıkıştırma basıncının (*P(Pa)*) bir fonksiyonu olarak verilen grafiği.

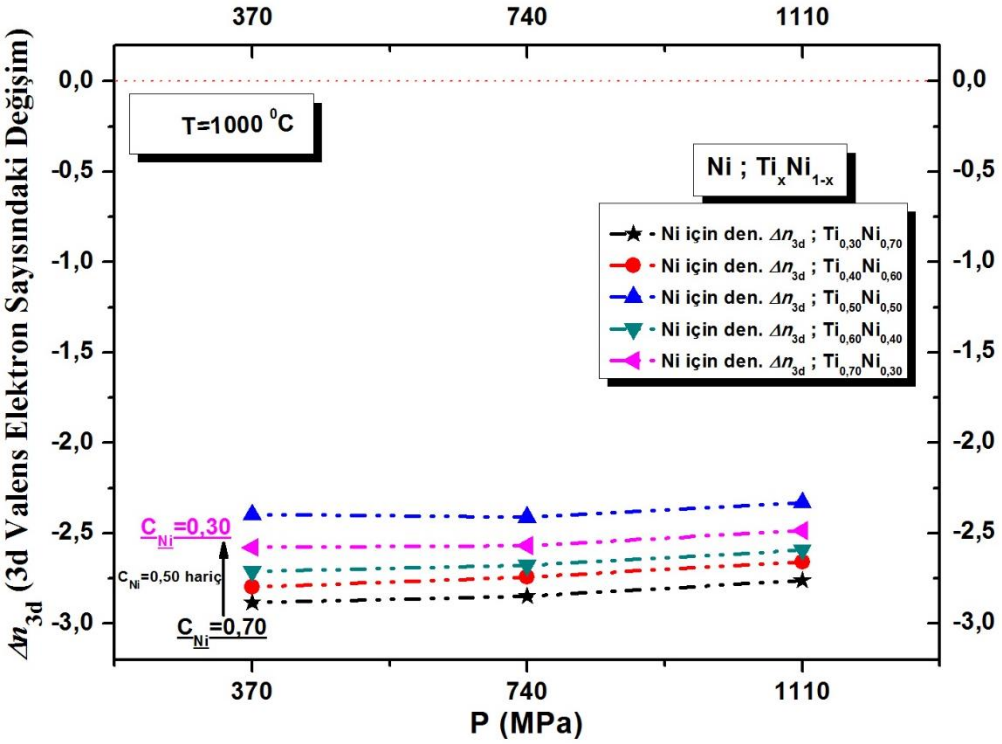
Şekil 4.26 incelendiğinde, burada Şekil 4.24'de belirlenen durumun tam tersi bir durum olduğu açıkça görülmektedir. Yani, artan basınç değeri ile bütün *ŞHNA*'larda ki Ni ve saf Ni nano metalinin (4*s*,4*p*) valens elektron sayılarının arttığı ve bu artışın çok küçük eğimli lineer bir şekilde olduğu belirlenmiştir. Ayrıca, bu artış eğimlerinin bütün *ŞHNA*'lar için hemen hemen aynı olup saf Ni nano metali ile benzer olduğu görülmüştür. Ayrıca burada elde edilen eğimlerin eşitlik (4.5)'de verilen *x* katsayısının mutlak değerine eşit olduğu belirlenmiştir. Sonuç olarak, bu grafik Şekil 4.24'de ki grafikle birlikte düşünüldüğünde artan basınç değerlerinin hem saf Ni nano metali için hemde alaşımlarda ki Ni metali için oluşan bant yapısı içerisinde yeniden düzenlenerek 3*d* seviyesinden 4*p* seviyesine elektron geçişleri ile elektronların delokalize olduğu yük transferinin ise meydana gelmediği saptanmıştır. Bu grafik *TiNi ŞHNA*'ın yapısında bulunan Ni metalinin (4*s*,4*p*) valens elektron popülasyonlarının 3*d* seviyelerindeki değişimlere bağlı olarak basınç ile zayıf bir şekilde değiştiğinin göstergesidir.



Şekil 4.27. *P*=370 MPa, *P*=740 MPa ve *P*=1110 MPa sıkıştırma basınçları ve *T*=1000°C tavlama sıcaklığında ayrı ayrı üretilen Ti_xNi_{1-x} *ŞHNA*'larında ki Ti için saf Ti metal atomlarına göre deneysel olarak elde edilen 3*d* valens elektron sayılarındaki değişimlerin (Δn_{3d}) sıkıştırma basıncının (*P(Pa)*) bir fonksiyonu olarak verilen grafiği.

Şekil 4.27 incelendiğinde Ti_xNi_{1-x} (x=0,30; 0,40; 0,50; 0,60 ve 0,70) *ŞHNA*'larında ki Ti metallerinin 3*d* valens elektron sayılarındaki değişimlerin Nitinol alaşımı dışındaki diğer tüm alaşımlarda pozitif yönde olduğu ancak Nitinol alaşımı için değişimin negatif yönde olduğu saptanmıştır. Bu durum, uygulanan basınca bağlı olmadan bu alaşımda Ti metal atomlarından Ni metal atomlarına 3*d* elektronlarının transfer olduğunun kanıtıdır. Basınca bağlı olarak her bir alaşım bileşimi için değişim ise şöyledir; Nitinol'de ki Ti'nin saf nano Ti metaline göre 3*d* elektron popülasyonlarının değişiminin artan sıkıştırma basıncı ile negatif yönde sürekli artma eğiliminde iken diğer alaşım bileşimlerinde ise pozitif yönde önce azalıp daha sonra yüksek sıkıştırma basınç değerlerinde tekrar pozitif yönde artma eğilimindedir.

Bu grafik, incelenen *ŞHNA*'larda ki Ti'nin valens elektron popülasyonlarının basınca kuvvetli bir şekilde bağlı olduğunun göstergesidir.



Şekil 4.28. *P*=370 MPa, *P*=740 MPa ve *P*=1110 MPa sıkıştırma basınçları ve *T*=1000°C tavlama sıcaklığında ayrı ayrı üretilen Ti_xNi_{1-x} *ŞHNA*'larında ki Ni için saf Ni nano metaline göre deneysel olarak elde edilen 3*d* valens elektron sayılarındaki değişimlerin (Δn_{3d}) sıkıştırma basıncının (*P(Pa)*) bir fonksiyonu olarak verilen grafiği.

Şekil 4.28 incelendiğinde, üretilen tüm *ŞHNA*'larda ki Ni metallerinin 3*d* valens elektron sayılarındaki değişimlerin negatif yönde olduğu, grafikte görülen değişim eğrilerinin eğimlerinin çok küçük olmak kaydıyla pozitif olması sebebiyle artan basınç değeri ile saf metale göre Ni-*d* popülasyonlarında meydana gelen değişimlerin azaldığı ve bu durumun bütün *ŞHNA*'lar için aynı olduğu saptanmıştır. Bu durum, Ni metal atomlarının sahip olduğu 3*d* ve (4*s*,4*p*) valens elektron seviyeleri arasında elektronların delokalize olduğunun ve yük transferi olmadığının ve hatta artan basıncın delokalizasyon olasılığını da çok zayıf olarak etkilediğininin kanıtıdır.

Verilen tüm basınçla ilgili çizelge ve grafikler birlikte değerlendirildiğinde aşağıdaki verilen sonuçlar elde edilmiştir. Alaşım yapımı sırasında uygulana basınç artışı interatomik ortamda birim hacimde bulunan atom sayısını artırdığından (nano boyutta çalışıldığı için bu durum bu çalışmada daha etkindir) alaşım element atomları arasındaki

bağ oluşumunun etkilendiği ve basınç artışının daha çok aynı elemet atomlarının $3d$ ve ($4s$,$4p$) orbital enerji seviyelerinin örtüşmesine yol açarak *sp-d* hibridizasyonuna sebep olduğu belirlenmiştir. Bu sebeple alaşım içerisindeki Ti metal atomlarının kendi orbital enerji seviyeleri arasında ve Ni metal atomlarının kendi orbital enerji seviyeleri arasında elektronlar yeniden düzenlenerek delokalize olmuştur. Ugulanan basınç, yarıdan daha az dolu d bantlarına sahip Ti atomları için $s \rightarrow d$ geçişlerine sebep olarak $3d$ doluluk oranını artırırken ($4s$,$4p$) toplam doluluk oranını azaltmıştır, yarıdan daha fazla dolu d bantlarına sahip Ni atomları için ise $d \rightarrow p$ geçişlerine sebep olarak $3d$ doluluk oranını azaltırken ($4s$,$4p$) toplam doluluk oranını artırmıştır. Bu sebeple incelenen alaşımlarda uygulanan sıkıştırma basıncının yük transferinden daha çok delokalizasyona sebep olduğu saptanmıştır. Ayrıca, uygulanan basınç artışı ile meydana gelen delokalizasyon ile yeniden düzenlenen elektron sayısı alaşım yapısı içerisindeki Ti element atomları için Ni element atomlarına göre daha fazla gözlemlenmiştir. Bu durum, Nikel'in Bulk modülünün (β_{Ni}) Titanyum'un Bulk modülünden (β_{Ti}) daha büyük olması sebebiyle uygulanan basınç ile birim hacimdeki atom sayısındaki değişimin Ti element atomları için daha büyük olmasına atfedilebilir. Sonuç olarak, *TiNi ŞHNA*'ların yapısındaki Ti ve Ni metallerinin valens elektron yapılarının alaşım konsantrasyonuna güçlü bir şekilde bağlı olmasının yanı sıra, alaşım üretimi sırasında uygulanan sıkıştırma basıncına da güçlü bir şekilde bağlı olduğu kanıtlanmıştır. Bu sebeple, üretilen alaşımın tüm spesifik özelliklerinin üretim aşama proseslerinden olan sıkıştırma işlemine çok güçlü bir şekilde bağlı olduğu saptanmıştır. Bunun için istenilen özelliklere sahip bir alaşımı toz metalürjisi ile üretirken sinterleme öncesi sıkıştırma basıncının özellikle nano boyuttaki çalışmalar için rastgele olamayacağını, bunun için basınç için optimum durumların düşünülmesi ve araştırılması gerektiği sonucu açık bir şekilde belirlenmiştir.

Bu bilgilerden sonra şimdi alaşımı bütün olarak düşünerek alaşım elementlerinden ziyade alaşımı karakterize eden valens elektron yapılarına ve bu yapılarının sinterleme öncesi uygulananan sıkıştırma basıncı ile nasıl değiştiğine gelelim. Bu valens elektron yapıları; alaşımın ağırlıklı ortalama valens elekton popülasyonları (A_{3d} ve $A_{(4s,4p)}$; elektron/atom), alaşımın süperpozisyon valens elektron popülasyonları (S_{3d} ve $S_{(4s,4p)}$; elektron/atom), ağırlıklı ortalama valens elektron konsantrasyonları (C_{A3d} ve $C_{A(4s,4p)}$) ve

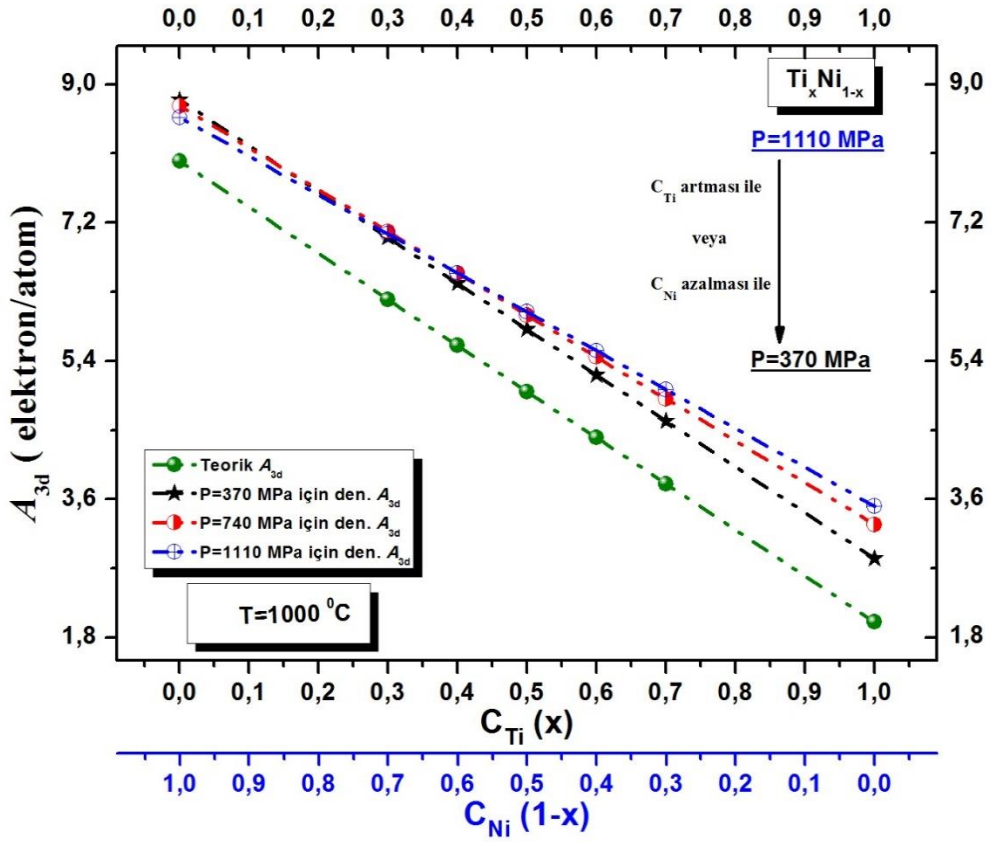
süperpozisyon valens elektron konsantrasyonları (C_{S3d} ve $C_{S(4s,4p)}$) şeklinde sınıflandırabiliriz.

Çizelge 4.10. 10 nm partikül boyutuna sahip Ti ve Ni nano metallerinin belirli konsantrasyonlardaki karışımları ayrı ayrı 370 MPa, 740 MPa ve 1110 MPa basınç değerlerinde preslenerek 1000°C sıcaklıkta sinterlenmesi ile elde edilen Ti_xNi_{1-x} *ŞHNA*'ların teorik ve deneysel olarak hesaplanan ağırlıklı ortalama valens elektron popülasyon değerleri (A_{3d} ve $A_{(4s,4p)}$; elektron/atom) ve alaşımdaki elementlerin süperpozisyonundan elde edilen deneysel süperpozisyon valens elektron popülasyon değerleri (S_{3d} ve $S_{(4s,4p)}$; elektron/atom).

	***P*=370 MPa ve *T*=1000°C'deki Ti_xNi_{1-x} alaşımı için**					
	Teo.	Den.	Den.	Teo.	Den.	Den.
Numune	A_{3d}	A_{3d}	S_{3d}	$A_{(4s,4p)}$	$A_{(4s,4p)}$	$S_{(4s,4p)}$
Ni	8,0000	8,7984	-----	2,0000	1,2016	-----
$Ti_{0,30}Ni_{0,70}$	6,2000	7,0067	5,1833	2,0000	1,1933	3,0167
$Ti_{0,40}Ni_{0,60}$	5,6000	6,4094	4,8965	2,0000	1,1906	2,7035
$Ti_{0,50}Ni_{0,50}$	5,0000	5,8122	4,3182	2,0000	1,1878	2,6818
$Ti_{0,60}Ni_{0,40}$	4,4000	5,2150	4,3135	2,0000	1,1850	2,0865
$Ti_{0,70}Ni_{0,30}$	3,8000	4,6177	3,9840	2,0000	1,1823	1,8160
Ti	2,0000	2,8260	-----	2,0000	1,1740	-----

	***P*=740 MPa ve *T*=1000°C'deki Ti_xNi_{1-x} alaşımı için**					
	Teo.	Den.	Den.	Teo.	Den.	Den.
Numune	A_{3d}	A_{3d}	S_{3d}	$A_{(4s,4p)}$	$A_{(4s,4p)}$	$S_{(4s,4p)}$
Ni	8,0000	8,7213	-----	2,0000	1,2787	-----
$Ti_{0,30}Ni_{0,70}$	6,2000	7,0857	5,2430	2,0000	1,1143	2,9570
$Ti_{0,40}Ni_{0,60}$	5,6000	6,5405	5,0419	2,0000	1,0595	2,5581
$Ti_{0,50}Ni_{0,50}$	5,0000	5,9954	4,3230	2,0000	1,0047	2,6770
$Ti_{0,60}Ni_{0,40}$	4,4000	5,4502	4,4849	2,0000	0,9498	1,9151
$Ti_{0,70}Ni_{0,30}$	3,8000	4,9050	4,1951	2,0000	0,8950	1,6049
Ti	2,0000	3,2694	-----	2,0000	0,7306	-----

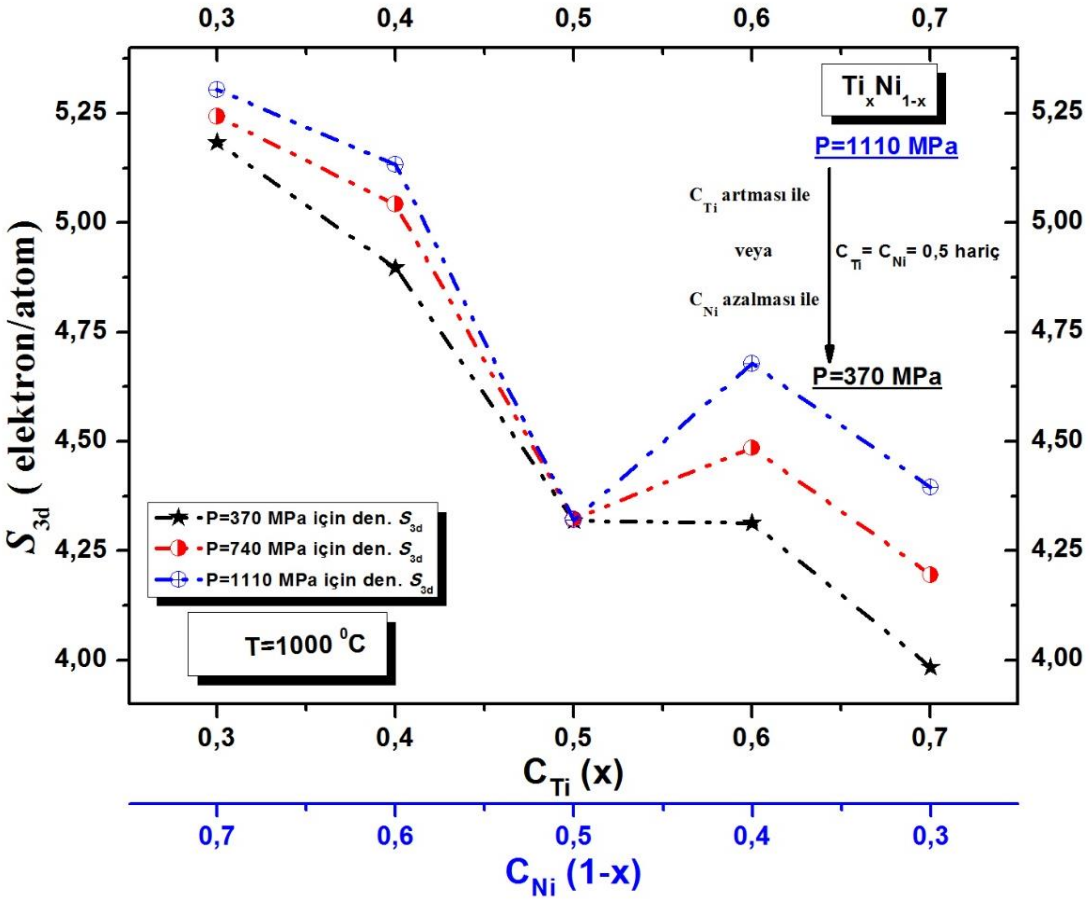
	***P*=1110 MPa ve *T*=1000°C'deki Ti_xNi_{1-x} alaşımı için**					
	Teo.	Den.	Den.	Teo.	Den.	Den.
Numune	A_{3d}	A_{3d}	S_{3d}	$A_{(4s,4p)}$	$A_{(4s,4p)}$	$S_{(4s,4p)}$
Ni	8,0000	8,5722	-----	2,0000	1,4278	-----
$Ti_{0,30}Ni_{0,70}$	6,2000	7,0529	5,3043	2,0000	1,1471	2,8957
$Ti_{0,40}Ni_{0,60}$	5,6000	6,5464	5,1330	2,0000	1,0536	2,4670
$Ti_{0,50}Ni_{0,50}$	5,0000	6,0400	4,3203	2,0000	0,9600	2,6798
$Ti_{0,60}Ni_{0,40}$	4,4000	5,5336	4,6775	2,0000	0,8664	1,7225
$Ti_{0,70}Ni_{0,30}$	3,8000	5,0271	4,3953	2,0000	0,7729	1,4047
Ti	2,0000	3,5078	-----	2,0000	0,4922	-----



Şekil 4.29. *P*=370 MPa, *P*=740 MPa ve *P*=1110 MPa sıkıştırma basınçları ve *T*=1000°C tavlama sıcaklığında ayrı ayrı üretilen Ti_xNi_{1-x} *ŞHNA*'larının ağırlıklı ortalama 3*d* valens elektron popülasyonlarının (A_{3d}) alaşımda ki Ti element konsantrasyonunun ($C_{Ti}(x)$) ve Ni element konsantrasyonunun ($C_{Ni}(1-x)$) bir fonksiyonu olarak verilen grafiği.

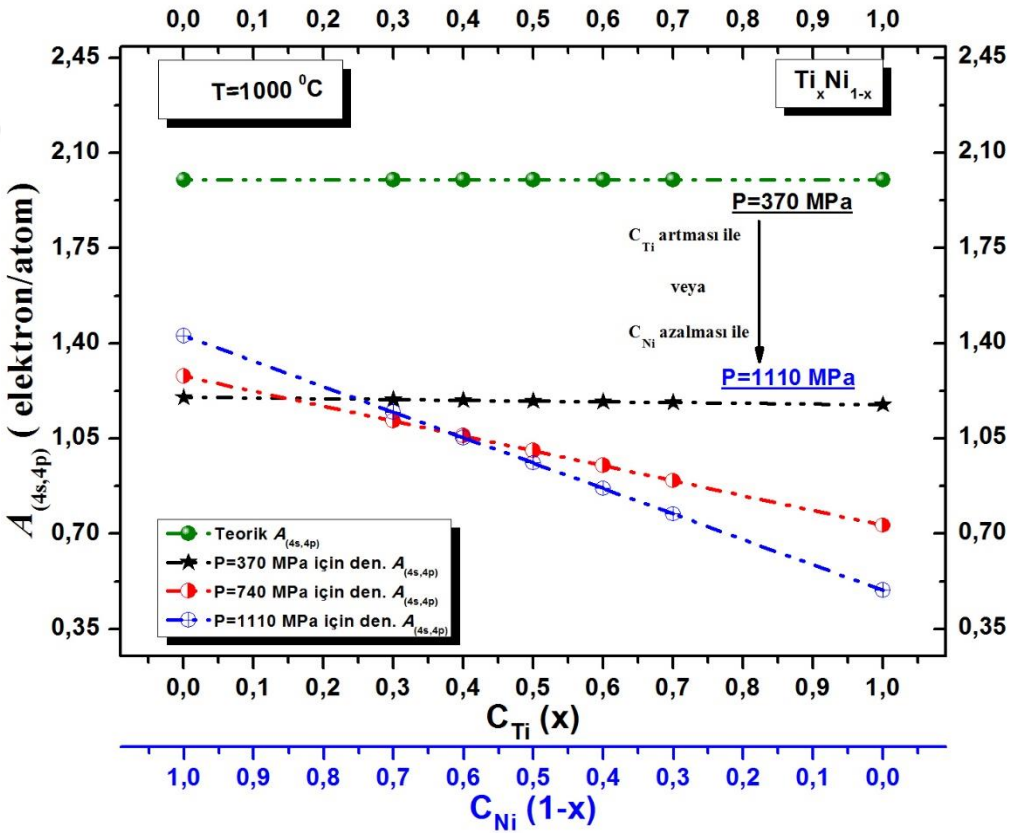
Şekil 4.29 incelendiğinde üretilen tüm Ti_xNi_{1-x} *ŞHNA*'larının ağırlıklı ortalama 3*d* valens elektron popülasyonlarının (A_{3d}) alaşımda ki Ti atomlarının konsantrasyonunun artışı ile veya Ni atomlarının konsantrasyonunun azalışı ile teorik sonuçlara uygun bir şekilde sabit eğimli olarak lineer bir şekilde azaldığı saptanmıştır. Bu beklenen bir sonuçtur çünkü Ti atomlarının *d* bantlarının doluluk oranı Ni atomlarının *d* bantlarının doluluk oranından az olduğu için A_{3d} sayısının Ni'ce zengin *ŞHNA*'lar için daha büyük olması gerekir. Bu durumun grafiktenden görüldüğü üzere bütün basınç değerleri için aynı olmasının yanı sıra artan basınç değerinin Ti'ce zengin *TiNi ŞHNA*'larda A_{3d} popülasyonunu daha çok etkilediği ve basınç artışı ile Ti'ce zengin *TiNi ŞHNA*'larının A_{3d} sayılarının arttığı belirlenmiştir. Bu durum Ti element atomlarının Bulk modülünün küçük olması sebebiyle yukarıda bahsedildiği gibi sıkıştırma basıncından daha çok etkilendiğinin kanıtlarından biridir.

Alaşımın ağırlıklı ortalama valens elekton popülasyonları (A_{3d} ve $A_{(4s,4p)}$; elektron/atom) hesaplanırken farklı element atomlarının orbital enerji düzeyleri arasında sanki hiç örtüşme olmadığı düşünülerek hesaplama yapıldığı için bu sonuçlar alaşımı karakterize etmekten çok alaşım elementleri için deneysel olarak hesaplanan değerlerin doğruluğunu test etmek için kullanılır. Bu sebeple bütün orbital enerji seviyelerindeki örtüşmeler dikkate alınarak hesaplanan alaşımın süperpozisyon valens elektron popülasyonları (S_{3d} ve $S_{(4s,4p)}$; elektron/atom) alaşımı karakterize eden en önemli parametrelerdir. Bu yüzden alaşım elementlerinin konsantrasyonuna bağlı olarak S_{3d} ve $S_{(4s,4p)}$ popülasyonlarının değişimini incelememiz gerekir.



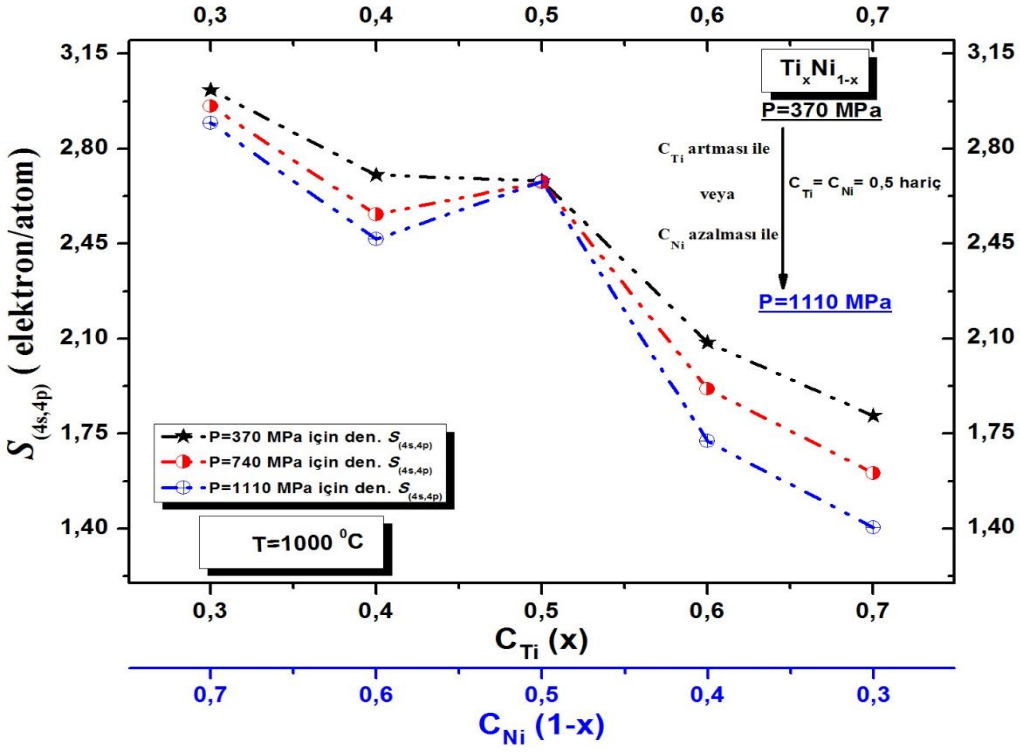
Şekil 4.30. P=370 MPa, P=740 MPa ve P=1110 MPa sıkıştırma basınçları ve T=1000°C tavlama sıcaklığında ayrı ayrı üretilen Ti_xNi_{1-x} *ŞHNA*'larının süperpozisyon 3*d* valens elektron popülasyonlarının (S_{3d}) alaşımda ki Ti element konsantrasyonunun ($C_{Ti}(x)$) ve Ni element konsantrasyonunun ($C_{Ni}(1-x)$) bir fonksiyonu olarak verilen grafiği.

Şekil 4.30 incelendiğinde Ti_xNi_{1-x} (x=0,30; 0,40; 0,60 ve 0,70) *ŞHNA*'larının süperpozisyon 3*d* valens elektron popülasyonlarının (S_{3d}) alaşımdaki Ti konsantrasyonunun artışı ile veya Ni konsantrasyonunun azalışı ile azaldığı ancak bu sistematiğe Nitinol'ün uymadığı saptanmıştır. Ayrıca artan basınç değerinin Nitinol'ün S_{3d} süperpozisyon 3*d* valens elektron sayısını değiştirmediği ancak diğer bütün alaşımlar için S_{3d} değerini artırdığı belirlenmiştir. Bu durum Nitinol'ün diğer bütün *TiNi ŞHNA*'lardan tamamen farklı bir karakteristik özelliğe sahip olduğunun ve uygulanan sıkıştırma basıncına göre *d*-bantlarının süperpozisyonu ile oluşan toplam popülasyonunun değişmediğinin kanıtlarından birisidir. Ayrıca, artan sıkıştırma basınç değerinin Nitinol dışındaki alaşım yapılarında bulununan toplam valens elektronları içerisinde $4s \rightarrow 3d$ geçişlerinin baskın olduğu belirlenmiştir. Bu sebeple incelenen *TiNi ŞHNA*'lar arasında Nitinol en kararlı *ŞHNA*'dır denilebilir.



Şekil 4.31. *P*=370 MPa, *P*=740 MPa ve *P*=1110 MPa sıkıştırma basınçları ve *T*=1000°C tavlama sıcaklığında ayrı ayrı üretilen Ti_xNi_{1-x} *ŞHNA*'larının ağırlıklı ortalama (4*s*,4*p*) valens elektron popülasyonlarının ($A_{(4s,4p)}$) alaşımda ki Ti element konsantrasyonunun ($C_{Ti}(x)$) ve Ni element konsantrasyonunun ($C_{Ni}(1-x)$) bir fonksiyonu olarak verilen grafiği.

Şekil 4.31 incelendiğinde Ti_xNi_{1-x} (x=0,30; 0,40; 0,50; 0,60 ve 0,70) *ŞHNA*'larının ağırlıklı ortalama (4*s*,4*p*) valens elektron popülasyonlarının ($A_{(4s,4p)}$) alaşımda ki Ti konsantrasyonunun artışı ile veya Ni konsantrasyonunun azalışı ile teorik olarak elde edilen sonuçlara göre değişmemiştir. Ancak, deneysel olarak sadece 370 MPa basınç değeri için bu durum korunurken diğer iki basınç değerinde (740 MPa ve 1110 MPa) Ti konsantrasyonunun artışı ile veya Ni konsantrasyonunun azalışı ile $A_{(4s,4p)}$ sayılarının lineer bir şekilde azaldığı saptanmıştır. Bu lineer eğrilerin eğimlerinin birbirlerinden farklı olduğu ve 1110 MPa sıkıştırma basıncı ile üretilen alaşımlar için bu eğimin daha fazla olduğu belirlenmiştir. Ayrıca, Ti'ce zengin *TiNi ŞHNA*'larda artan basınç değerinin alaşımın $A_{(4s,4p)}$ popülasyonunu azaltma etkisinin daha fazla olduğu saptanmıştır. Deneysel ve teorik değerler arasında oluşan bu farklılık teorik hesaplamalar esnasında basınç etkisinin dikkate alınmamasından kaynaklanır. Bu sonuç alaşım üretimi sırasında uygulanan basıncın önemli bir parametre olduğunun göstergesidir.



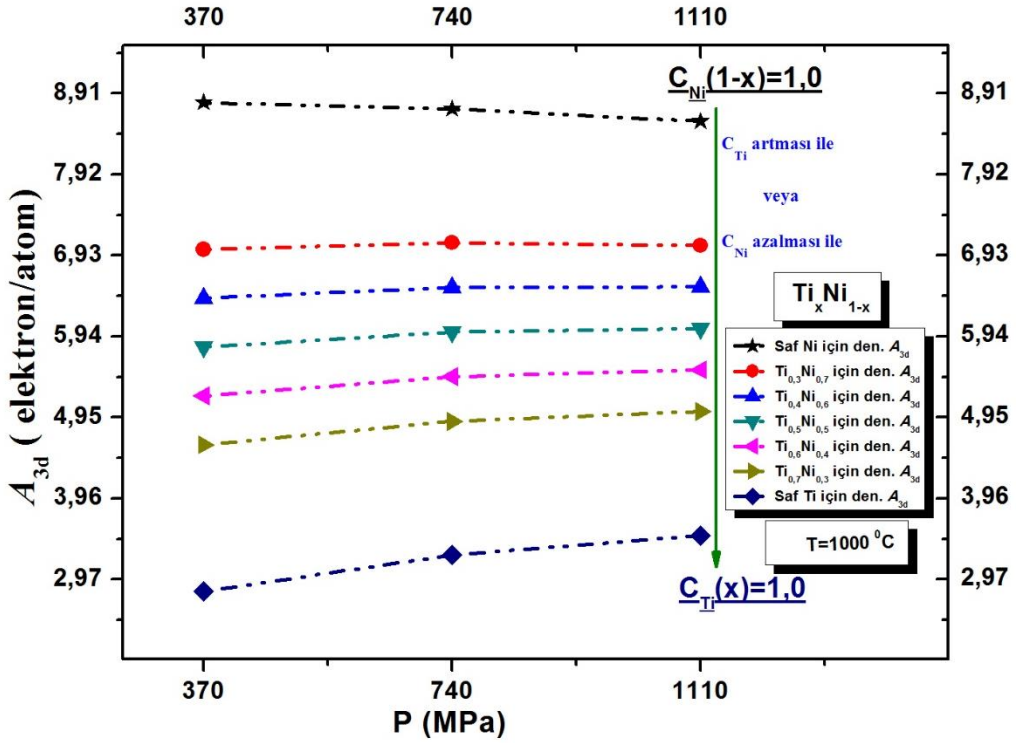
Şekil 4.32. *P*=370 MPa, *P*=740 MPa ve *P*=1110 MPa sıkıştırma basınçları ve *T*=1000°C tavlama sıcaklığında ayrı ayrı üretilen Ti_xNi_{1-x} *ŞHNA*'larının süperpozisyon (4*s*,4*p*) valens elektron popülasyonlarının ($S_{(4s,4p)}$) alaşımda ki Ti element konsantrasyonunun ($C_{Ti}(x)$) ve Ni element konsantrasyonunun ($C_{Ni}(1-x)$) bir fonksiyonu olarak verilen grafiği.

Şekil 4.32 incelendiğinde Ti_xNi_{1-x} (x=0,30; 0,40; 0,60 ve 0,70) *ŞHNA*'larının süperpozisyon ($4s$,$4p$) valens elektron popülasyonlarının ($S_{(4s,4p)}$) alaşımda ki Ti konsantrasyonunun artışı ile veya Ni konsantrasyonunun azalışı ile azaldığını ancak bu duruma Nitinol alaşımının uymadığı saptanmıştır. Ayrıca artan basınç değerinin Nitinol şekil hafızalı alaşımının $S_{(4s,4p)}$ sayısını değiştirmediği ancak diğer bütün alaşımlar için artan basınç değerinin $S_{(4s,4p)}$ sayılarında azaltıcı etki gösterdiği belirlenmiştir. Bu etkinin Ti'ce zengin *ŞHNA*'larda daha belirgin olduğu açıkça görülmektedir. Bu durumun önceden de belirtildiği gibi Ti'nin bulk modülünün Ni'nin bulk modülünden küçük olmasından kaynaklandığı düşünülmektedir. Sonuç olarak verilen grafikler birlikte değerlendirildiğinde, $Ti_{0,50}Ni_{0,50}$ (Nitinol) *ŞHNA*'ın hem $3d$ hem de ($4s$,$4p$) orbital enerji seviyelerinin interatomik ortamda meydana gelen girişimleri sonucu oluşan toplam süperpozisyon valens elektron popülasyonunun Ti atomlarında ki $3d$ seviyelerinin artışının Ni atomlarının $3d$ seviyelerinin azalışı ile dengelenerek $S_{(4s,4p)}$ uygulanan sıkıştırma basıncından bağımsız olduğu ve diğer alaşımlar için ise basınca bağımlı olduğu net bir şekilde belirlenmiştir.

Şimdi alaşım için verilen bu parametrelerin basınca bağımlılığını daha iyi anlayabilmek için basıncın bir fonksiyonu olarak bu parametrelerin nasıl değiştiklerini inceleyelim.

Şekil 4.33 incelendiğinde artan basınç değerinin bütün *ŞHNA*'ların ağırlıklı ortalama $3d$ valens elektron popülasyonlarını (A_{3d}) çok küçük eğimle artırdığı, saf Ti nano metali için bu eğimin biraz daha büyük olduğu saptanmıştır. Ancak, artan basınç değerinin saf Ni nano metalinin ağırlıklı ortalama $3d$ valens elektron popülasyonunu (A_{3d}) azalttığı belirlenmiştir. Bu değişim eğimlerinin küçük olması sonucundan artan basınç değerinin yük transferinden ziyade delokalizasyona sebep olduğu belirlenmiştir. Ayrıca, önceki paragraflarda izah edildiği gibi bu durum Ti metali için $4s \rightarrow 3d$ elektron geçişleri ile, Ni metali için ise $3d \rightarrow 4p$ elektron geçişleri ile elektronların yeniden düzenlenerek delokalize olması ile açıklanmaktadır. Ayrıca bu grafikten Ni'ce zengin *ŞHNA*'ların A_{3d} sayılarının daha büyük olduğuda görülmektedir. Bu durum ise alaşım yapıdaki Ni metalinin *d*-bant doluluk oranının Ti metalinin *d*-bant doluluk oranından fazla olması sebebiyle oluşmuştur. Sonuç olarak, ağırlıklı ortalama $3d$ valens elektron

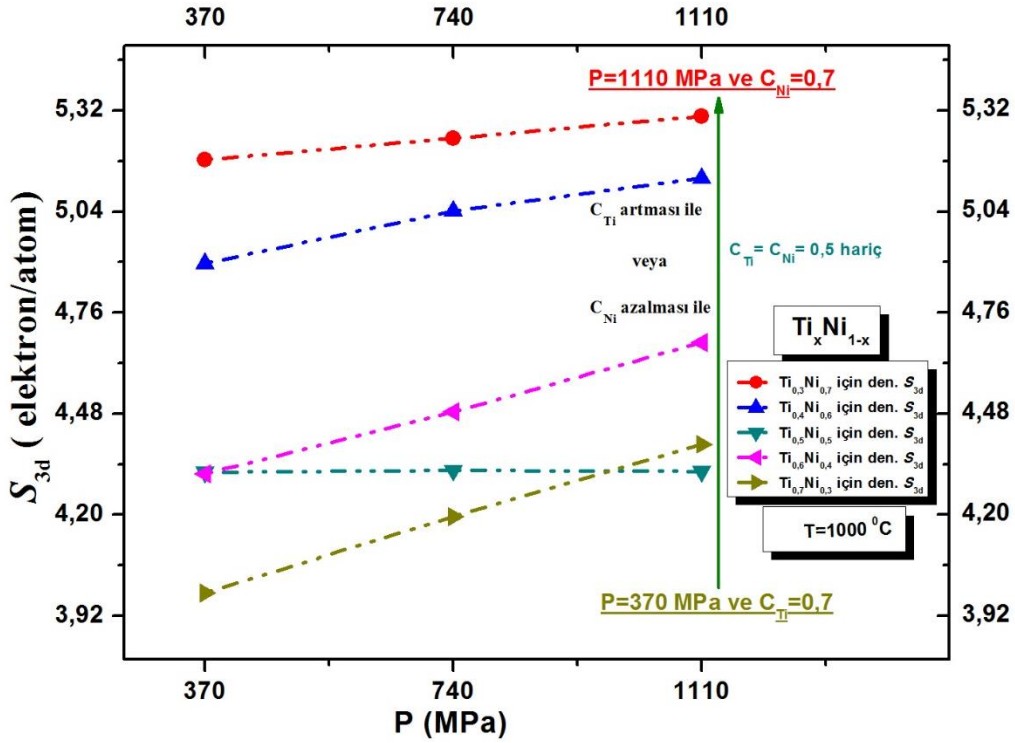
popülasyonlarının (A_{3d}), alaşım elementlerinin konsantrasyonlarına güçlü bir şekilde bağlı olduğu belirlenmiştir. Ancak, bu parametrenin sıkıştırma basıncından konsantrasyona nispeten daha zayıf bir şekilde etkilendiği gözlemlenmiştir.



Şekil 4.33. *P*=370 MPa, *P*=740 MPa ve *P*=1110 MPa sıkıştırma basınçları ve *T*=1000°C tavlama sıcaklığında ayrı ayrı üretilen Ti_xNi_{1-x} *ŞHNA*'larının ağırlıklı ortalama $3d$ valens elektron popülasyonlarının (A_{3d}) sıkıştırma basıncının (*P(MPa)*) bir fonksiyonu olarak verilen grafiği.

Şimdi alaşımı asıl karakterize eden süperpozisyon $3d$ valens elektron popülasyonunun (S_{3d}) basıncın bir fonksiyonu olarak Şekil 4.34'de verilen değişimini inceleyelim. Bu grafik incelendiğinde, artan basınç değeri ile Nitinol dışındaki diğer bütün *ŞHNA*'larının süperpozisyon $3d$ valens elektron popülasyonlarının (S_{3d}) lineer bir şekilde arttığı, Nitinol'ün ise S_{3d} sayısının kararlılığını koruyarak değişmediği, Ti'ce zengin *ŞHNA*'lar için artan lineer eğri eğiminin Ni'ce zengin *ŞHNA*'lara göre daha büyük olduğu belirlenmiştir. Bu durum Nitinol'de ki Ti element atomlarında $4s \rightarrow 3d$ geçişleri ile delokalize olan elektron popülasyon değerleri ile Ni element atomlarında $3d \rightarrow 4p$

geçişleri ile delokalize olan elektron popülasyon değerlerinin birbirine eşit olması ve böylece kararlı durumun oluşması ile açıklanabilir. Diğer alaşım bileşimlerinde ise, Ti'ce zengin *ŞHNA*'ların daha küçük bulk modülüne sahip olması neticesiyle artan basınç değeri ile daha keskin bir değişim söz konusu olurken, Ni'ce zengin *ŞHNA*'ların daha büyük bulk modülüne sahip olması neticesiyle artan basınç değeri ile daha zayıf değişim söz konusu olmuştur.

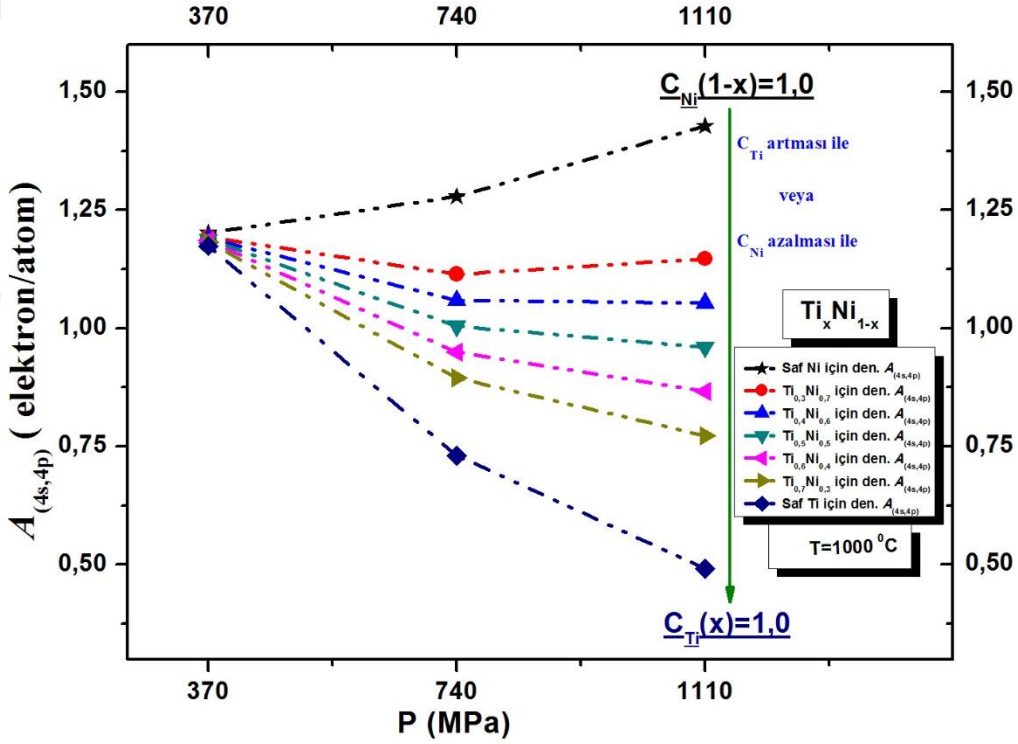


Şekil 4.34. *P*=370 MPa, *P*=740 MPa ve *P*=1110 MPa sıkıştırma basınçları ve *T*=1000°C tavlama sıcaklığında ayrı ayrı üretilen Ti_xNi_{1-x} *ŞHNA*'larının süperpozisyon 3*d* valens elektron popülasyonlarının (S_{3d}) sıkıştırma basıncının (*P(MPa)*) bir fonksiyonu olarak verilen grafiği.

Sonuç olarak Şekil 4.34'te elde edilen eğrilere göre, süperpozisyon 3*d* valens elektron popülasyonlarının (S_{3d}), bütün alaşımlar için alaşım konsantrasyonuna güçlü bir şekilde bağlı olduğu ve bu popülasyonların Nitinol dışındaki bütün *TiNi ŞHNA*'larda basınca güçlü bir şekilde bağlı olduğu belirlenmiştir.

Alaşımların ağırlıklı ortalama (4*s*,4*p*) valens elektron popülasyonlarının uygulanan sıkıştırma basıncına bağımlılığının nasıl olduğunu anlayabilmek için Şekil 4.35'de

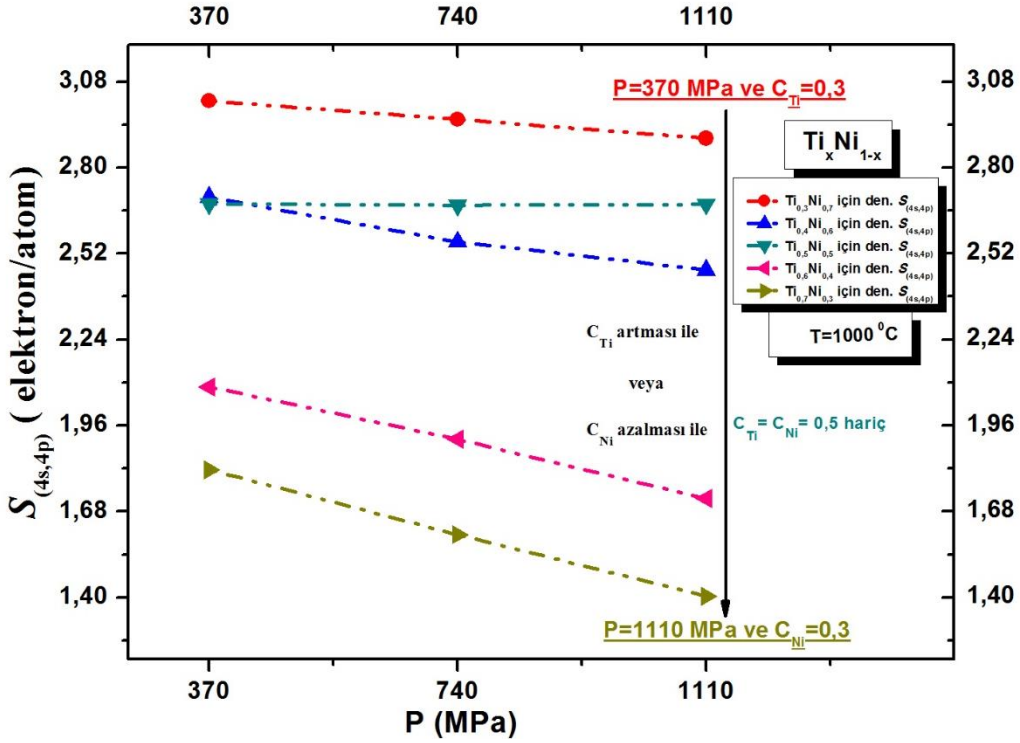
verilen grafik çizilmiştir. Bu grafik incelendiğinde ilginç bir durumla karşılaşılmaktadır. Bu durum, 370 MPa sıkıştırma basınç değerinde üretilen tüm numunelerin ağırlıklı ortalama (4*s*,4*p*) valens elektron popülasyonları ($A_{(4s,4p)}$) hemen hemen eşitken artan basınç değeri ile bu eşitliğin bozularak alaşımın elemental konsantrasyonuna göre farklı değişimler sergilemesidir. Bu değişimler, saf Ti nano metali, Ti'ce zengin *ŞHNA*'lar ve Nitinol için artan basınç değerinin bir fonksiyonu olarak önce keskin bir azalma ve daha sonra daha küçük eğimli bir azalma şeklinde, Ni'ce zengin *ŞHNA*'lar için önce azalma ve daha sonra artma şeklinde, saf Ni nano metali için ise önce küçük eğimli bir artma ve daha sonra yüksek basınç değerlerine doğru daha keskin bir artma şeklindedir.



Şekil 4.35. *P*=370 MPa, *P*=740 MPa ve *P*=1110 MPa sıkıştırma basınçları ve *T*=1000°C tavlama sıcaklığında ayrı ayrı üretilen Ti_xNi_{1-x} *ŞHNA*'larının ağırlıklı ortalama (4*s*,4*p*) valens elektron popülasyonlarının ($A_{(4s,4p)}$) sıkıştırma basıncının (*P(MPa)*) bir fonksiyonu olarak verilen grafiği.

Yukarıda verilenlere ek olarak Şekil 4.35'den de görüldüğü üzere, *ŞHNA* yapılarında ki Ti element konsantrasyonu arttıkça $A_{(4s,4p)}$ popülasyonlarının basınca bağlı değişimi negatif yönde daha büyük eğimli olarak değişmektedir. Bu durum önceden de

belirtildiği gibi alaşım içerisinde Ti element konsantrasyonunun artışının alaşımın bulk modülünü düşürerek basınç ile Ti atomları arasında oluşan bağ dereceleri değişimine dayanan ve bant yapısı içerisinde delokalize olan elektron sayısındaki değişim ile açıklanabilir. Sonuç olarak, ağırlıklı ortalama (4*s*,4*p*) valens elektron popülasyonlarının ($A_{(4s,4p)}$) hem alaşım elementlerinin konsantrasyonlarına hem de sıkıştırma basıncına güçlü bir şekilde bağlı olduğu belirlenmiştir.



Şekil 4.36. *P*=370 MPa, *P*=740 MPa ve *P*=1110 MPa sıkıştırma basınçları ve *T*=1000°C tavlama sıcaklığında ayrı ayrı üretilen Ti_xNi_{1-x} *ŞHNA*'larının süperpozisyon (4*s*,4*p*) valens elektron popülasyonlarının ($S_{(4s,4p)}$) sıkıştırma basıncının (*P(MPa)*) bir fonksiyonu olarak verilen grafiği.

Şekil 4.36'da incelenen *ŞHNA*'ların süperpozisyon (4*s*,4*p*) valens elektron popülasyonlarının ($S_{(4s,4p)}$) basıncın bir fonksiyonu olarak değişim eğrileri verilmiştir. Bu grafik incelendiğinde artan basınç değeri ile Nitinol dışındaki tüm *ŞHNA*'ların süperpozisyon (4*s*,4*p*) valens elektron popülasyonlarının ($S_{(4s,4p)}$) lineer bir şekilde azaldığı ve bu lineer değişim eğri eğimlerinin alaşımda ki Ti element konsantrasyonuna bağlı olduğu, alaşımda ki Ti element konsantrasyonu arttıkça negatif yönde olan değişim eğiminin arttığı belirlenmiştir.

Sonuç olarak, bütün verilen grafikler birlikte değerlendirildiğinde alaşımı karakterize eden ve sahip olduğu tüm spesifik özelliklerin kaynağı olan valens elektron yapılarının hem alaşım konsantrasyonuna hem de alaşım üretimi sırasında uygulanan sıkıştırma basıncına güçlü bir şekilde bağlı olduğu belirlenmiştir. Basıncın bir fonksiyonu olarak valens elektron yapılarındaki değişimlerin alaşım yapısındaki Ti element konsantrasyonunun çokluğuna göre farklılık gösterdiği, $C_{Ti}(x)$ değerinin artması ile basınca bağlı olarak değişimlerin $3d$ popülasyonları için pozitif yönde ($4s$,$4p$) toplam popülasyonları için ise negatif yönde olduğu belirlenmiştir. Nitinol için ise bu değişimlerin olmadığı görülmüştür. Bu durumlar neticesinde Nitinolün diğer *ŞHNA*'lardan tamamen farklı spesifik özelliklere sahip olmasının sebebinin valens elektron yapısının diğer alaşım bileşimlerinden tamamen farklı olmasına atfedilmektedir.

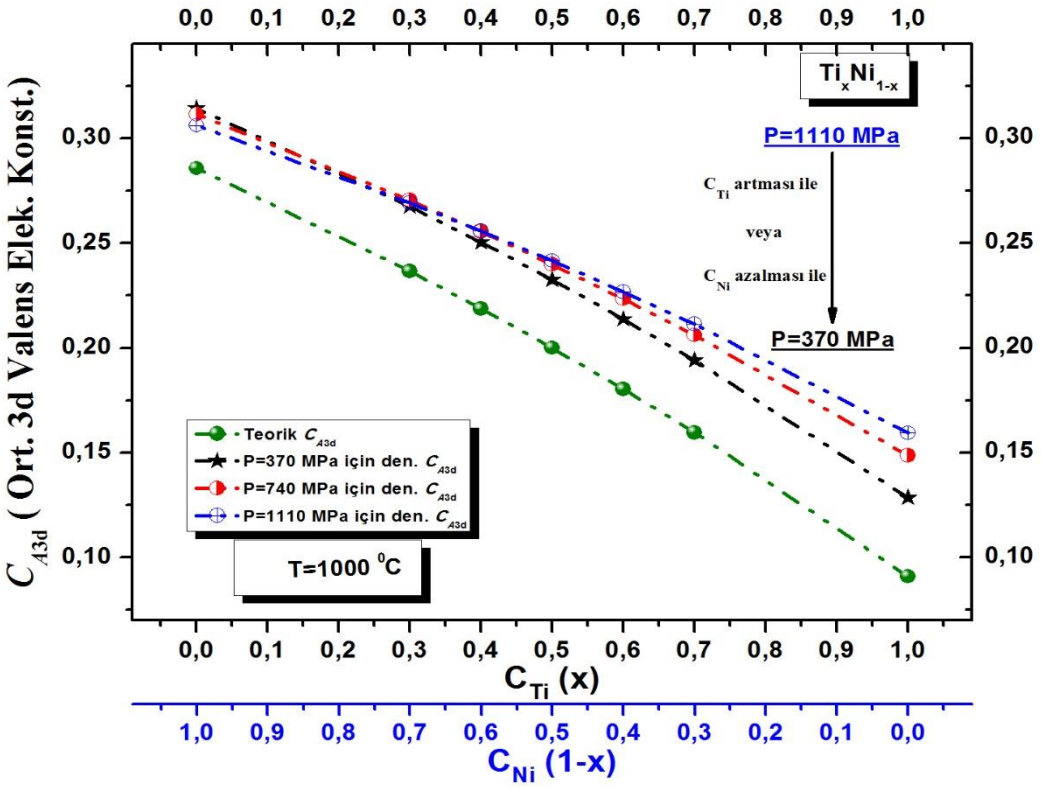
Şimdi alaşımın hal değişim sıcaklıkları, faz dönüşüm sıcaklıkları, elektriksel iletkenliği, elektriksel direnç, ısıl iletkenlik, ısıl histerisis, ısı sığası, dönüşüm entalpileri, manyetik geçirgenlik, maksimum deformasyon, young modülü ve korozyon direnci gibi spesifik özellikleri hakkında bilgi veren, bu spesifik özelliklere göre alaşımların sınıflandırılmasını sağlayan ve bunun için çok önemli bir parametre olan alaşımın valens elektron konsantrasyonlarını inceleyelim. İncelenen numunelerin hesaplanan valens elektron konsantrasyonları Çizelge 4.11'de verilmiştir. Bu çizelgedeki değerler hem alaşımdaki metal konsantrasyonlarının hem de basıncın bir fonksiyonu olarak takip eden grafiklerde çizilerek yorumlanmıştır.

Çizelge 4.11. 10 nm partikül boyutuna sahip Ti ve Ni nano metallerinin belirli konsantrasyonlardaki karışımları ayrı ayrı 370 MPa, 740 MPa ve 1110 MPa basınç değerlerinde preslenerek 1000°C sıcaklıkta sinterlenmesi ile elde edilen Ti_xNi_{1-x} *ŞHNA*'larının 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 $C_{S(4s,4p)}$).

	***P*=370 MPa ve *T*=1000°C'deki Ti_xNi_{1-x} alaşımı için**					
	Teo.	Den.	Den.	Teo.	Den.	Den.
Numune	C_{A3d}	C_{A3d}	C_{S3d}	$C_{A(4s,4p)}$	$C_{A(4s,4p)}$	$C_{S(4s,4p)}$
Ni	0,2857	0,3142	-----	0,0714	0,0429	-----
$Ti_{0,30}Ni_{0,70}$	0,2366	0,2674	0,1978	0,0763	0,0455	0,1151
$Ti_{0,40}Ni_{0,60}$	0,2188	0,2504	0,1913	0,0781	0,0465	0,1056
$Ti_{0,50}Ni_{0,50}$	0,2000	0,2325	0,1727	0,0800	0,0475	0,1073
$Ti_{0,60}Ni_{0,40}$	0,1803	0,2137	0,1768	0,0820	0,0486	0,0855
$Ti_{0,70}Ni_{0,30}$	0,1597	0,1940	0,1674	0,0840	0,0497	0,0763
Ti	0,0909	0,1285	-----	0,0909	0,0534	-----

	***P*=740 MPa ve *T*=1000°C'deki Ti_xNi_{1-x} alaşımı için**					
	Teo.	Den.	Den.	Teo.	Den.	Den.
Numune	C_{A3d}	C_{A3d}	C_{S3d}	$C_{A(4s,4p)}$	$C_{A(4s,4p)}$	$C_{S(4s,4p)}$
Ni	0,2857	0,3115	-----	0,0714	0,0457	-----
$Ti_{0,30}Ni_{0,70}$	0,2366	0,2704	0,2001	0,0763	0,0425	0,1129
$Ti_{0,40}Ni_{0,60}$	0,2188	0,2555	0,1969	0,0781	0,0414	0,0999
$Ti_{0,50}Ni_{0,50}$	0,2000	0,2398	0,1729	0,0800	0,0402	0,1071
$Ti_{0,60}Ni_{0,40}$	0,1803	0,2234	0,1838	0,0820	0,0389	0,0785
$Ti_{0,70}Ni_{0,30}$	0,1597	0,2061	0,1763	0,0840	0,0376	0,0674
Ti	0,0909	0,1486	-----	0,0909	0,0332	-----

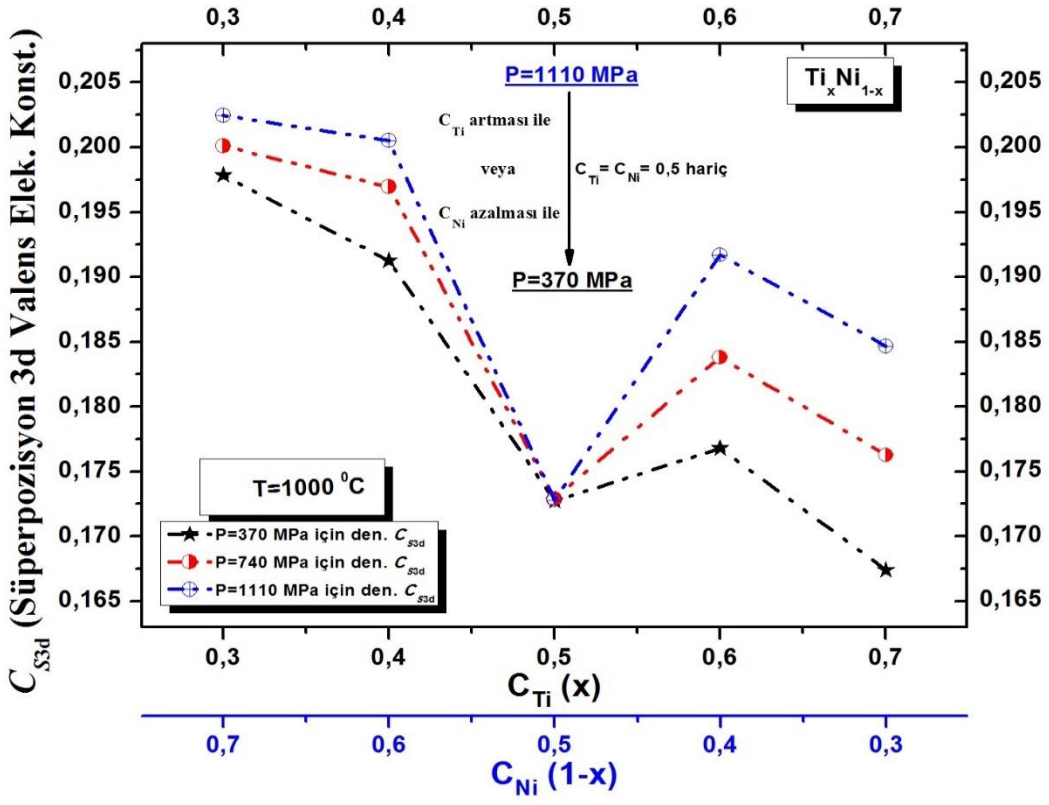
	***P*=1110 MPa ve *T*=1000°C'deki Ti_xNi_{1-x} alaşımı için**					
	Teo.	Den.	Den.	Teo.	Den.	Den.
Numune	C_{A3d}	C_{A3d}	C_{S3d}	$C_{A(4s,4p)}$	$C_{A(4s,4p)}$	$C_{S(4s,4p)}$
Ni	0,2857	0,3062	-----	0,0714	0,0510	-----
$Ti_{0,30}Ni_{0,70}$	0,2366	0,2692	0,2025	0,0763	0,0438	0,1105
$Ti_{0,40}Ni_{0,60}$	0,2188	0,2557	0,2005	0,0781	0,0412	0,0964
$Ti_{0,50}Ni_{0,50}$	0,2000	0,2416	0,1728	0,0800	0,0384	0,1072
$Ti_{0,60}Ni_{0,40}$	0,1803	0,2268	0,1917	0,0820	0,0355	0,0706
$Ti_{0,70}Ni_{0,30}$	0,1597	0,2112	0,1847	0,0840	0,0325	0,0590
Ti	0,0909	0,1594	-----	0,0909	0,0224	-----



Şekil 4.37. *P*=370 MPa, *P*=740 MPa ve *P*=1110 MPa sıkıştırma basınçları ve *T*=1000°C tavlama sıcaklığında ayrı ayrı üretilen Ti_xNi_{1-x} *ŞHNA*'larının ağırlıklı ortalama 3*d* valens elektron konsantrasyonlarının (C_{A3d}) alaşımda ki Ti element konsantrasyonunun ($C_{Ti}(x)$) ve Ni element konsantrasyonunun ($C_{Ni}(1-x)$) bir fonksiyonu olarak verilen grafiği.

Şekil 4.37 incelendiğinde üretilen tüm Ti_xNi_{1-x} *ŞHNA*'larının ağırlıklı ortalama 3*d* valens elektron konsantrasyonları (C_{A3d}) alaşımda ki Ti atomlarının konsantrasyonunun artışı ile veya Ni atomlarının konsantrasyonunun azalışı ile teorik sonuçlara uygun bir şekilde negatif yönde artan eğimli 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 basınç etkisi alınmadan hesaplanan teorik değerin veya deneysel değerin yanlış olduğu anlamına gelmemesinin yanı sıra uygulanan sıkıştırma basıncının alaşımın toplam 3*d* doluluk oranını artırdığının bir sonucudur. Ayrıca grafikten de görüldüğü gibi Ti atomlarının 3*d* bantlarının doluluk oranı Ni atomlarının 3*d* bantlarının doluluk oranından az olduğu için C_{A3d} sayısının Ni'ce zengin *ŞHNA*'lar için daha büyüktür. Bu durum bütün basınç değerleri için aynı

olmasının yanısıra artan basınç değerinin Ti'ce zengin *TiNi ŞHNA*'larda C_{A3d} popülasyonunu daha çok etkilediği ve basınç artışı ile Ti'ce zengin *TiNi ŞHNA*'larının C_{A3d} sayılarının arttığı belirlenmiştir. Bu durum Ti element atomlarının Bulk modülünün küçük olması sebebiyle yukarıda bahsedildiği gibi sıkıştırma basıncından daha çok etkilendiğinin kanıtlarından biri olmasının yanı sıra basınç artışının Ti atomları için $4s \rightarrow 3d$ geçişlerine sebep olarak elektronların delokalize olmasının da göstergesidir. Ayrıca bu grafiğin parabolik azalışının sebebi ise Ti atomlarının toplam elektron sayısı Ni atomlarının toplam elektron sayısından az olması münasebetiyle alaşım yapıda Ti element konsantrasyonu arttıkça alaşım yapı içerisindeki toplam elektron sayısının Ni'ce zengin alaşımlara göre daha fazla olmasından kaynaklanmaktadır. Çünkü bu parametre toplam $3d$ elektron sayısı başına düşen ağırlıklı ortalama valens $3d$ sayısını temsil etmektedir.



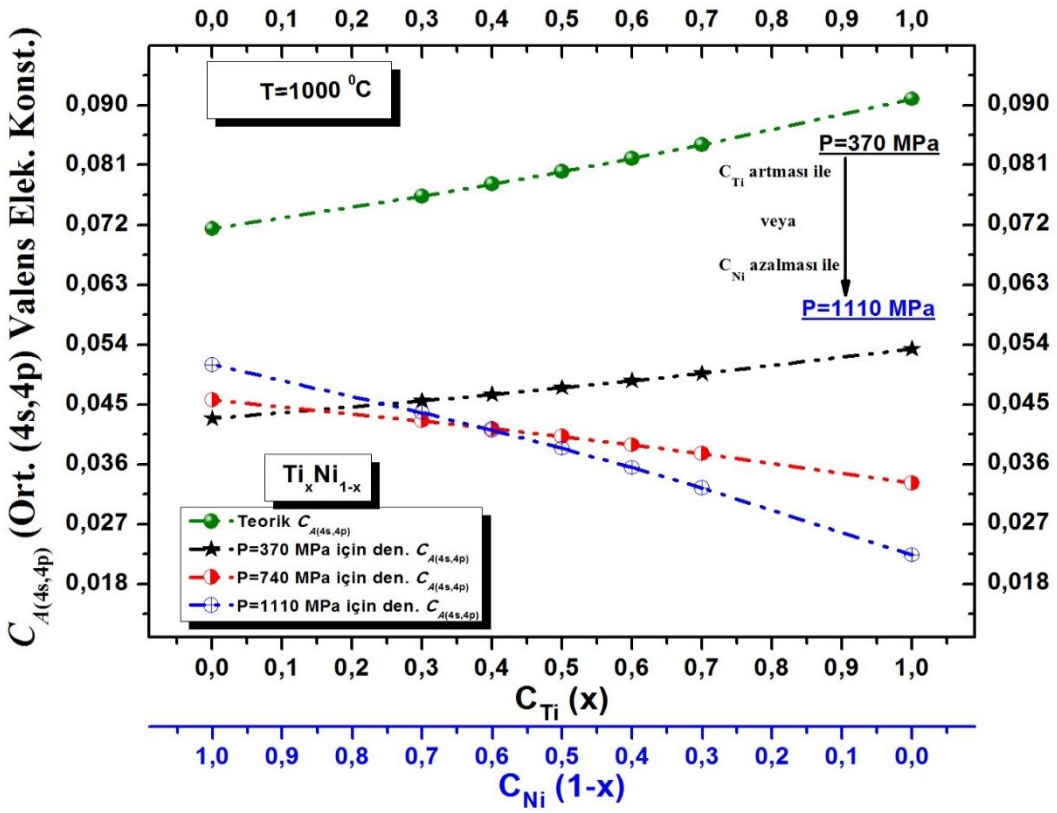
Şekil 4.38. *P*=370 MPa, *P*=740 MPa ve *P*=1110 MPa sıkıştırma basınçları ve *T*=1000°C tavlama sıcaklığında ayrı ayrı üretilen Ti_xNi_{1-x} *ŞHNA*'larının süperpozisyon $3d$ valens elektron konsantrasyonlarının (C_{S3d}) alaşımda ki Ti element konsantrasyonunun ($C_{Ti}(x)$) ve Ni element konsantrasyonunun ($C_{Ni}(1-x)$) bir fonksiyonu olarak verilen grafiği.

Yukarıda da belirtildiği gibi bu parametre farklı element atomlarının enerji düzeyleri arasında sanki hiç örtüşme olmadığı düşünülerek hesaplama yapıldığı için bu sonuçlar alaşımı karakterize etmekten çok alaşım elementleri için deneysel olarak hesaplanan değerlerin doğruluğunu test etmek için kullanılır. Bu sebeple süperpozisyon durumlarının dikkate alındığı C_{S3d} (süperpozisyon 3d valens elektron konsantrasyonu) değerini inceleyelim.

Şekil 4.38 incelendiğinde Ti_xNi_{1-x} (x=0,30; 0,40; 0,60 ve 0,70) *ŞHNA*'larının süperpozisyon 3*d* valens elektron konsantrasyonlarının (C_{S3d}) alaşımda ki Ti konsantrasyonunun artışı ile veya Ni konsantrasyonunun azalışı azaldığını ancak bu sistematiğe Nitinol alaşımının uymadığı saptanmıştır. Ayrıca artan basınç değerinin Nitinol'ün C_{S3d} değerini değiştirmediği ancak diğer bütün alaşımlar için artırdığı saptanmıştır. Bu durum stoichimetrik $Ti_{0,50}Ni_{0,50}$ (Nitinol) alaşımının diğer bütün *ŞHNA*'lardan tamamen farklı spesifik özelliklere sahip olduğunun kanıtlarından birisidir. Ayrıca bu grafikten de Ti'ce zengin *ŞHNA*'ların C_{S3d} değerleri üzerine artan sıkıştırma basıncının daha etkin olduğu görülmektedir. Uygulanan sıkıştırma basıncına göre C_{S3d} değerinin değişmediği Nitinol'ün en kararlı *TiNi ŞHNA* olduğu düşünülmektedir.

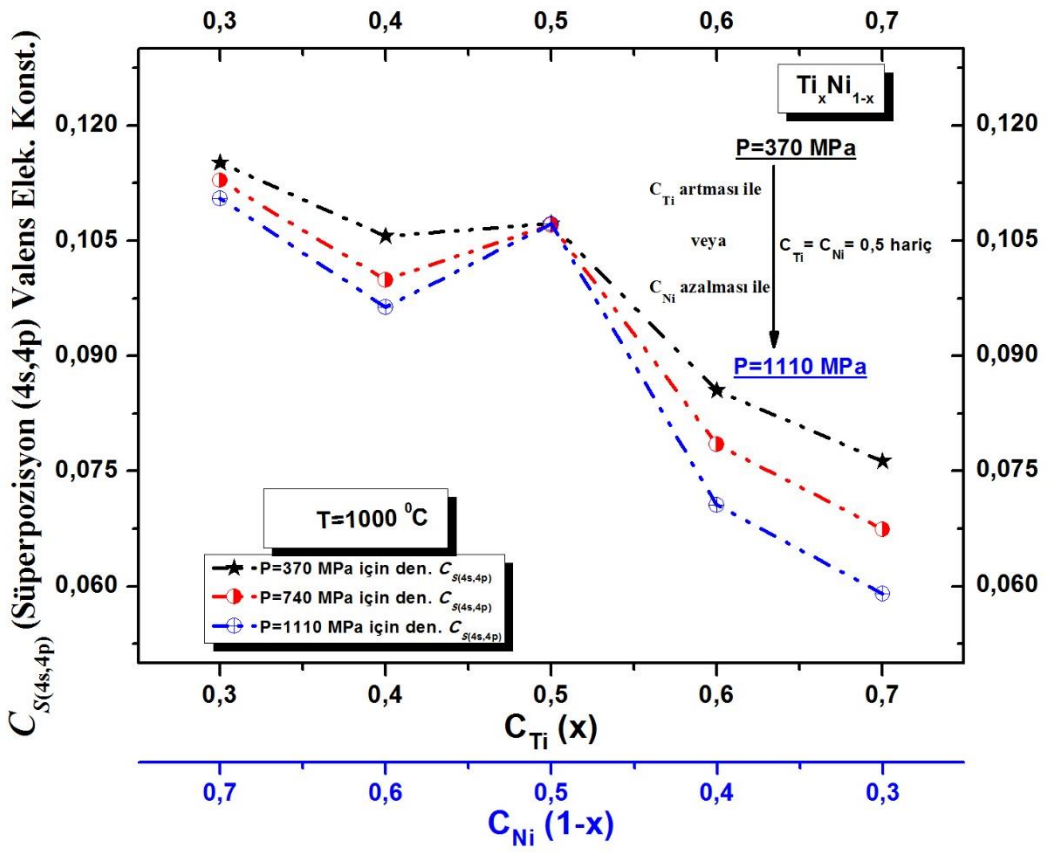
Şekil 4.39 incelendiğinde ise tüm incelenen *TiNi ŞHNA*'ların hesaplanan hem teorik hem de 370 MPa sıkıştırma basınç değeri için deneysel ağırlıklı ortalama (4*s*,4*p*) valens elektron konsantrasyonlarının ($C_{A(4s,4p)}$) alaşımda ki Ti konsantrasyonunun artışı ile veya Ni konsantrasyonunun azalışı sabit eğimli lineer bir artış gösterdiği belirlenmiştir. Bu lineer artış eğimleri ise hemen hemen eşittir. Ancak diğer iki deneysel sıkıştırma basınç değerinde (740 MPa ve 1110 MPa) deneysel verilerle hesaplanan ağırlıklı ortalama (4*s*,4*p*) valens elektron konsantrasyonlarının ($C_{A(4s,4p)}$) Ti element konsantrasyonu artışı veya Ni element konsantrasyonu azalışı ile lineer olarak sabit eğimli azaldığı saptanmıştır. Teorik hesaplama sonuçlarının bütün deneysel sonuçlardan büyük çıktığı görülmektedir. Bu beklenen bir sonuçtur. Çünkü teorik hesaplamalar basıncın herhangi bir etkisinin olmadığı kabul edilerek yapılmıştır. Bu durum deneysel olarak uygulanan sıkıştırma basıncının alaşımdaki toplam (4*s*,4*p*) valens selektron konsantrasyonunu

azalttığının açık bir sonucudur. Ayrıca artan basınç değerinin Ti'ce zengin alaşımlarda daha çok etkin olarak $C_{A(4s,4p)}$ değerini iyice azalttığı açıkça belirlenmiştir.



Şekil 4.39. *P*=370 MPa, *P*=740 MPa ve *P*=1110 MPa sıkıştırma basınçları ve *T*=1000°C tavlama sıcaklığında ayrı ayrı üretilen Ti_xNi_{1-x} *ŞHNA*'larının ağırlıklı ortalama (4*s*,4*p*) valens elektron konsantrasyonlarının ($C_{A(4s,4p)}$) alaşımda ki Ti element konsantrasyonunun ($C_{Ti}(x)$) ve Ni element konsantrasyonunun ($C_{Ni}(1-x)$) bir fonksiyonu olarak verilen grafiği.

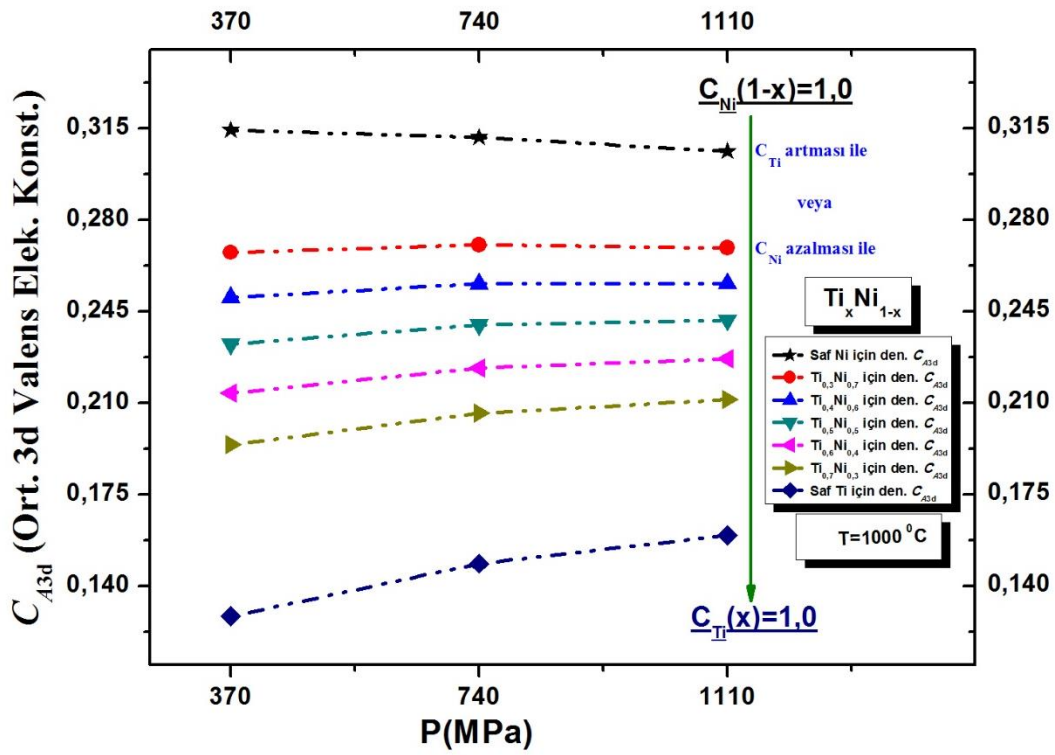
Şekil 4.40 incelendiğinde Nitinol dışındaki diğer tüm incelenen *TiNi ŞHNA*'larının süperpozisyon (4*s*,4*p*) valens elektron konsantrasyonlarını ($C_{S(4s,4p)}$) alaşımda ki Ti konsantrasyonunun artışı ile veya Ni konsantrasyonunun azalışı ile azaldığı görülmektedir. Ayrıca artan basınç değerinin Nitinol şekil hafızalı alaşımının $C_{S(4s,4p)}$ konsantrasyonunu değiştirmediğini ancak diğer bütün alaşımlar için artan basınç değerinin $C_{S(4s,4p)}$ konsantrasyonlarında azaltıcı etki gösterdiği belirlenmiştir. Bu etkinin Ti'ce zengin *ŞHNA*'larda daha belirgin olduğu açıkça görülmektedir. Bu durumun önceden de belirtildiği gibi Ti'nin bulk modülünün Ni'nin bulk modülünden küçük olmasından kaynaklandığı düşünülmektedir.



Şekil 4.40. *P*=370 MPa, *P*=740 MPa ve *P*=1110 MPa sıkıştırma basınçları ve *T*=1000°C tavlama sıcaklığında ayrı ayrı üretilen Ti_xNi_{1-x} *ŞHNA*'larının süperpozisyon (4*s*,4*p*) valens elektron konsantrasyonlarının ($C_{S(4s,4p)}$) alaşımda ki Ti element konsantrasyonunun ($C_{Ti}(x)$) ve Ni element konsantrasyonunun ($C_{Ni}(1-x)$) bir fonksiyonu olarak verilen grafiği.

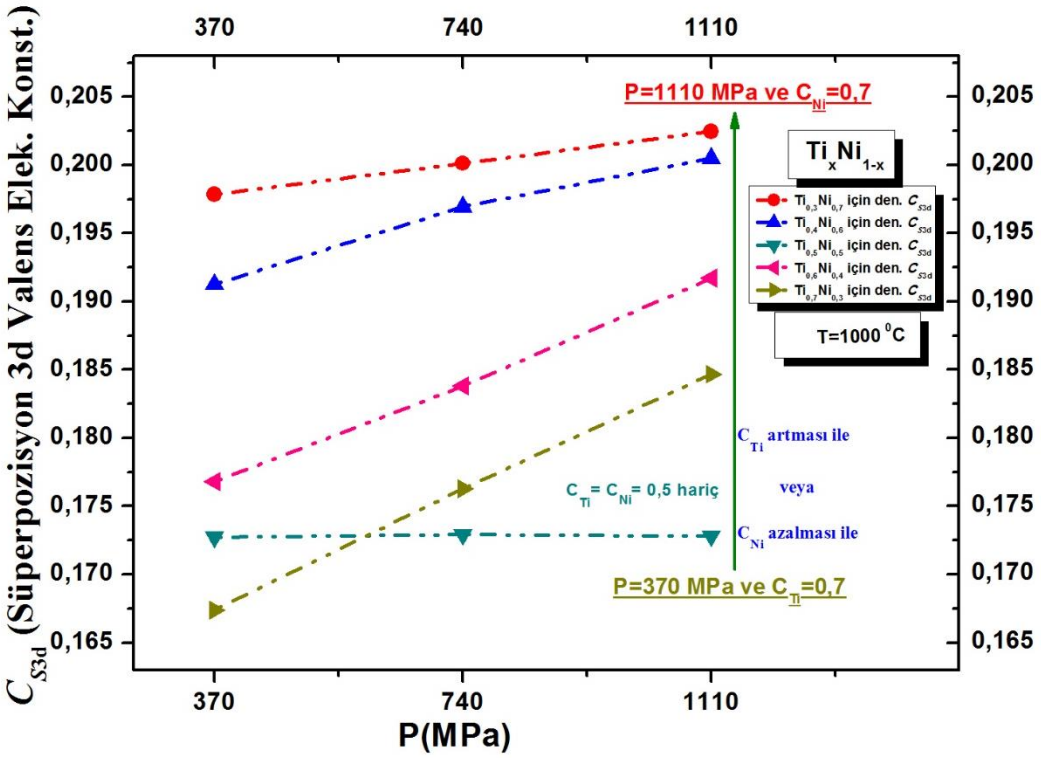
Sonuç olarak verilen grafikler birlikte değerlendirildiğinde, stoichimetrik $Ti_{0,50}Ni_{0,50}$ (Nitinol) *ŞHNA*'nın hem 3*d* hem de (4*s*,4*p*) orbital enerji seviyelerinin interatomik ortamda meydana gelen girişimleri sonucu oluşan toplam süperpozisyon valens elektron popülasyonunun uygulanan sıkıştırma basıncından bağımsız olduğu ve diğer alaşımlar için bu durumun basınca bağımlı olduğu net bir şekilde belirlenmiştir.

Yukarıda verilen parametrelerin basınca bağımlı olup olmadığını verilen grafiklerde gördük. Ancak bu bağımlılığın nasıl olduğu hakkında bir bilgi sahibi olmak için aynı sonuçların basıncın bir fonksiyonu olarak verilen grafiklerini incelememiz gerekir. Bu grafikler aşağıdaki gibi Şekil 4.42- Şekil 4.43 aralığındaki dört farklı şekilde verilmiştir.



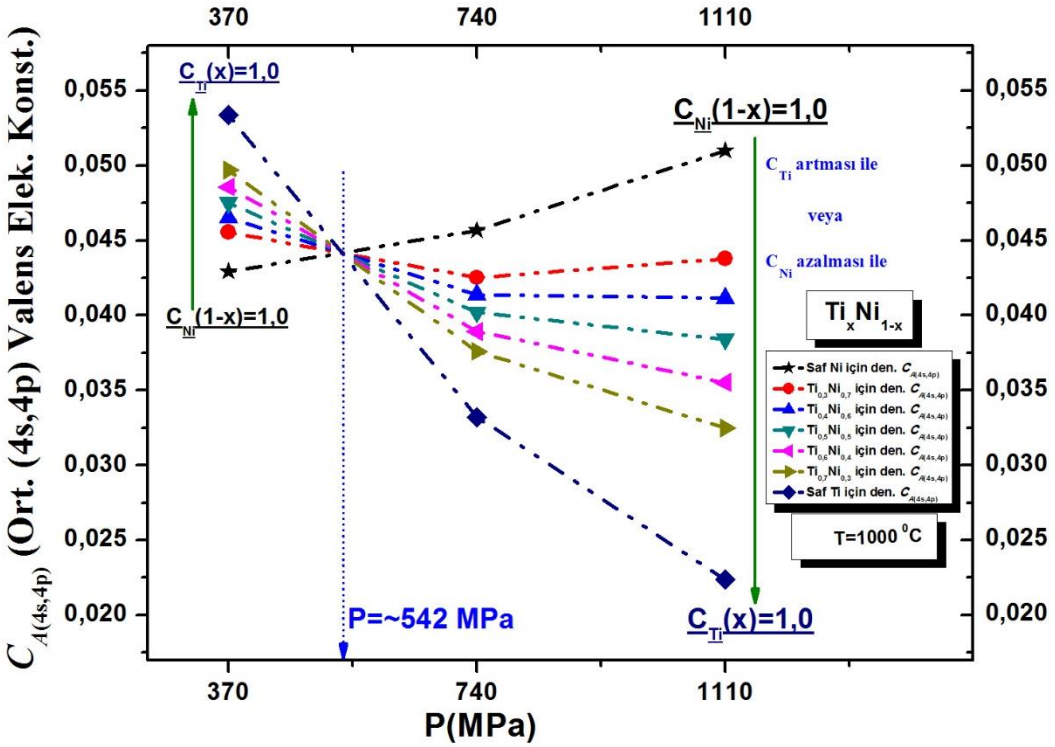
Şekil 4.41. *P*=370 MPa, *P*=740 MPa ve *P*=1110 MPa sıkıştırma basınçları ve *T*=1000°C tavlama sıcaklığında ayrı ayrı üretilen Ti_xNi_{1-x} *ŞHNA*'larının ağırlıklı ortalama 3*d* valens elektron konsantrasyonlarının (C_{A3d}) sıkıştırma basıncının (*P(MPa)*) bir fonksiyonu olarak verilen grafiği.

Şekil 4.41 incelendiğinde artan basınç değerinin bütün *ŞHNA*'ların ağırlıklı ortalama 3*d* valens elektron konsantrasyonlarını (C_{A3d}) çok küçük eğimle artırdığı, saf Ti metali için bu eğimin biraz daha büyük olduğu saptanmıştır. Ancak, artan basınç değerinin saf Ni nano metalinin ağırlıklı ortalama 3*d* valens elektron konsantrasyonlarının (C_{A3d}) azalttığı ve azalma eğiminin çok küçük olduğu saptanmıştır. Bu grafik ile basıncın Ti ve Ni metal atomlarının 3*d* popülasyonuna ters yönde etki ettiği bir kez daha doğrulanmıştır. Ayrıca, yukarıda belirtilen sebepler doğrultusunda alaşımların ağırlıklı ortalama 3*d* valens elektron konsantrasyonlarının (C_{A3d}), alaşım elementlerinin konsantrasyonlarına güçlü bir şekilde bağlı olduğu ancak sıkıştırma basıncına çok zayıf bir şekilde bağlı olduğu bu grafikle tekrar doğrulanmıştır.



Şekil 4.42. *P*=370 MPa, *P*=740 MPa ve *P*=1110 MPa sıkıştırma basınçları ve *T*=1000°C tavlama sıcaklığında ayrı ayrı üretilen Ti_xNi_{1-x} *ŞHNA*'larının süperpozisyon 3*d* valens elektron konsantrasyonlarının (C_{S3d}) sıkıştırma basıncının (*P(MPa)*) bir fonksiyonu olarak verilen grafiği.

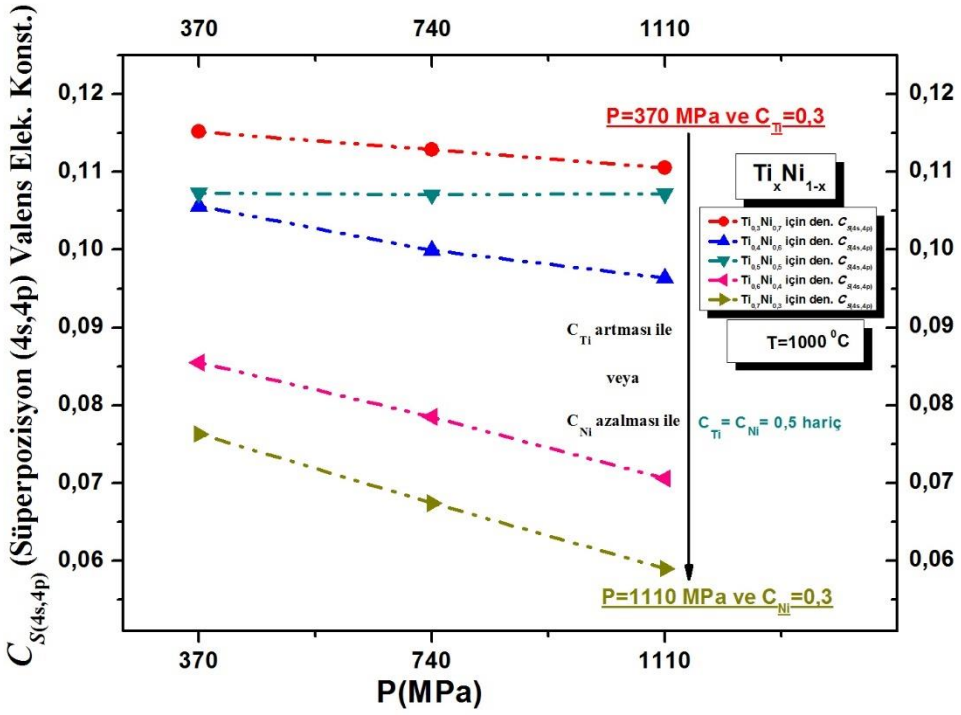
Şekil 4.42 incelendiğinde artan basınç değerinin Ti_xNi_{1-x} (x=0,30; 0,40; 0,60 ve 0,70) *ŞHNA*'larının süperpozisyon 3*d* valens elektron konsantrasyonlarını (C_{S3d}) hemen hemen lineer bir doğru şeklinde artırdığını ancak Nitinolün (*x*=0,50) süperpozisyon 3*d* valens elektron konsantrasyonunu (C_{S3d}) değiştirmediği görülmektedir. Bu lineer doğru eğimlerinin Ti'ce zengin alaşımlarda daha büyük olduğu açıkça görülmektedir. Bu sebeple uygulanan sıkıştırma basınç değerinin Ti'ce zengin *ŞHNA*'lar için yukarıda paragraflarda belirtilen sebeplerden dolayı daha baskın olduğu kanıtlanmıştır.



Şekil 4.43. *P*=370 MPa, *P*=740 MPa ve *P*=1110 MPa sıkıştırma basınçları ve *T*=1000°C tavlama sıcaklığında ayrı ayrı üretilen Ti_xNi_{1-x} *ŞHNA*'larının ağırlıklı ortalama (4*s*,4*p*) valens elektron konsantrasyonlarının ($C_{A(4s,4p)}$) sıkıştırma basıncının (*P(MPa)*) bir fonksiyonu olarak verilen grafiği

Şekil 4.43 incelendiğinde artan basınç değerinin Nitinol ve Ti'ce zengin *ŞHNA*'ların ve saf Ti nano metalinin ağırlıklı ortalama (4*s*,4*p*) valens elektron konsantrasyonlarını ($C_{A(4s,4p)}$) önce keskin eğimli daha sonra ise öncekine nazaran daha küçük eğimli olacak şekilde azalttığı, Ni'ce zengin *ŞHNA*'ların $C_{A(4s,4p)}$ konsantrasyonlarını önce azaltıp sonra yüksek basınç değerlerine doğru artırdığı ve saf Ni nano metali için ise önce küçük eğimli daha sonra daha büyük eğimli olarak artırdığı saptanmıştır. Ayrıca alaşımdaki Ti element konsantrasyonu arttıkça artan basınç değerinin alaşımın ağırlıklı ortalama (4*s*,4*p*) valens elektron konsantrasyonlarını ($C_{A(4s,4p)}$) azaltma eğiliminde daha çok etkilediği gözlemlenmiştir. Ayrıca, bu grafikle ilginç bir sonuç belirlenmiştir. Grafikten de açıkça görüldüğü gibi yaklaşık 542 MPa değerindeki sıkıştırma basıncı için bütün numunelerin $C_{A(4s,4p)}$ konsantrasyonları birbirine eşit olup bu basınçtan küçük ve büyük basınç değerlerinde alaşımın $C_{A(4s,4p)}$ konsantrasyonlarının alaşım elementlerinin konsantrasyonlarına göre zıt yönelimde artıp azaldığı belirlenmiştir. Yani 542 MPa basınç değerlerinden daha küçük basınç aralığında alaşımların $C_{A(4s,4p)}$

konsantrasyonları artan Ti konsantrasyonuna (veya azalan Ni konsantrasyonuna) doğru artarken 542 MPa basınç değerinden daha büyük basınç aralığında ise alaşımın $C_{A(4s,4p)}$ konsantrasyonları artan Ti konsantrasyonuna (veya azalan Ni konsantrasyonuna) doğru azalmaktadır. Bu sonuç alaşım üretimi sırasında uygulanan toz sıkıştırma basınç değerinin ne kadar önemli olduğunu gösteren ve alaşımın spesifik özelliklerine valens elektron sayısında değişimler meydana getirerek etki edeceğinin önemli bir kanıtıdır.



Şekil 4.44. *P*=370 MPa, *P*=740 MPa ve *P*=1110 MPa sıkıştırma basınçları ve *T*=1000°C tavlama sıcaklığında ayrı ayrı üretilen Ti_xNi_{1-x} *ŞHNA*'larının süperpozisyon (4*s*,4*p*) valens elektron konsantrasyonlarının ($C_{S(4s,4p)}$) sıkıştırma basıncının (*P(MPa)*) bir fonksiyonu olarak verilen grafiği.

Şekil 4.44 incelendiğinde artan basınç değerinin Ti_xNi_{1-x} (*x*=0,30; 0,40; 0,60 ve 0,70) *ŞHNA*'larının süperpozisyon (4*s*,4*p*) valens elektron konsantrasyonlarını ($C_{S(4s,4p)}$) hemen hemen sabit eğimli lineer bir şekilde azalttığını ancak Nitinol'ün (*x*=0,50) süperpozisyon (4*s*,4*p*) valens elektron konsantrasyonlarını ($C_{S(4s,4p)}$) değiştirmediği görülmektedir. Ayrıca Ti'ce zengin *ŞHNA*'lar için lineer doğru eğimlerinin daha büyük olduğu açıkça görülmektedir. Bu sonuç 3*d* valens konsantrasyonları için elde edilen

sonucun simetrisidir. Bu sebeple basıncın incelenen *ŞHNA*'larda 3*d*-(4*s*,4*p*) orbital enerji seviyeleri arasında elektronların delokalizasyona sebep olduğu ve Nitinol için 3*d* ve (4*s*,4*p*) bantlarında artma ve azalmaların toplam sayılarının eşit olduğu ve diğer alaşımlarda bu dengenin olmadığı belirlenmiştir.

Sonuç olarak, verilen tüm grafiklerden valens elektron konsantrasyonlarının tüm *TiNi ŞHNA*'lar için alaşımın element konsantrasyonuna kuvvetli bir şekilde bağlı olduğu, Nitinol dışındaki *ŞHNA*'lar için alaşım üretimi sırasında uygulanan sıkıştırma basıncından etkilendiği açık bir şekilde saptanmıştır.

4.5. Valens Elektron Yapıları Üzerine Tavlama Sıcaklığının Etkisi

Tez çalışmasının bu kısmında, saf nano metallerin (Ti ve Ni) ve Ti_xNi_{1-x} (x=0,30; 0,40; 0,50; 0,60 ve 0,70) *ŞHNA*'ların valens elektron yapıları üzerine tavlama sıcaklığının etkisini araştırmak için *P*=1110 MPa en iyi sıkıştırma basınç değerinde, *T*=25°C (oda sıcaklığı-sinterleme yapılmadan) ve *T*=125, 250, 375, 500, 625, 750, 875 ve 1000°C tavlama sıcaklıklarında sinterlenerek üretilmiş numunelerin 4.2 kısmında verilen $I_{K\beta}/I_{K\alpha}$ *X*-ışını şiddet oranları kullanılarak *MCDF* hesaplamalarının sonuçlarına göre hesaplanan valens elektron yapıları değerlendirilmiştir.

Numuneler için hesaplanan 3*d* ve (4*s*,4*p*) valens elektron popülasyonları (n_{3d} ve $n_{(4s,4p)}$; elektron/atom) ve saf metallere göre alaşımdaki elementlerin 3*d* valens elektron popülasyonlarındaki değişim değerleri (Δn_{3d}; elektron/atom) Çizelge 4.12'de verilmiştir. Konsantrasyon etkisinin daha iyi anlaşılabilmesi için Ti_xNi_{1-x} şekil hafızalı nanoalaşımlarda ki Ti ve Ni nano metallerinin saf nano metaller için elde edilen değerlere göre normalize edilmiş *3d ve (4s,4p)* valens elektron popülasyon değerleri ($N(n_{3d})$ ve $N(n_{(4s,4p)})$; elektron/atom) Çizelge 4.13'te verilmiştir. Ayrıca, tavlama sıcaklığının etkisinin daha iyi anlaşılabilmesi için oda sıcaklığında (25°C) numuneler sinterlenmeden alınan ölçümlerin sonuçlarından hesaplanan 3*d* ve (4*s*,4*p*) valens elektron popülasyonlarına göre normalize edilmiş 3*d* ve (4*s*,4*p*) valens elektron

popülasyon değerleri ($N(n_{3d})$ ve $N(n_{(4s,4p)})$; elektron/atom) Çizelge 4.14'te verilmiştir.

Bu çizelgelerde verilen sonuçlar hem alaşım elementlerinin konsantrasyonunun bir fonksiyonu olarak hem de tavlama sıcaklığının bir fonksiyonu olarak çizilmiş ve grafikler sırasıyla Şekil 4.45, Şekil 4.46, Şekil 4.47, Şekil 4.48, Şekil 4.49, Şekil 4.50, Şekil 4.51, Şekil 4.52, Şekil 4.53, Şekil 4.54, Şekil 4.55 ve Şekil 4.56'da verilmiştir.

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

Yukarıda belirtilenlere ek olarak Ti_xNi_{1-x} *ŞHNA*'ların teorik ve deneysel olarak hesaplanan ağırlıklı ortalama valens elektron popülasyon değerleri (A_{3d} ve $A_{(4s,4p)}$; elektron/atom) ve alaşımdaki elementlerin süperpozisyonundan elde edilen deneysel süperpozisyon valens elektron popülasyon değerleri (S_{3d} ve $S_{(4s,4p)}$; elektron/atom) Çizelge 4.15'te verilmiştir. Bu değerler aynı zamanda hem alaşım elementlerinin konsantrasyonlarının bir fonksiyonu olarak hem de tavlama sıcaklığının bir fonksiyonu olarak sırasıyla Şekil 4.57, Şekil 4.58, Şekil 4.59, Şekil 4.60, Şekil 4.61, Şekil 4.62, Şekil 4.63 ve Şekil 4.64'de verilmiştir. Ayrıca, her bir grafik için ortaya çıkan sonuçlar hem alaşım konsantrasyonunun hem de tavlama sıcaklığının değişimi açısından kendi içlerinde ve birbirleriyle kıyaslamalı bir şekilde değerlendirilmiştir. Bu bölümde son olarak, Ti_xNi_{1-x} *ŞHNA*'ların 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 $C_{S(4s,4p)}$) Çizelge 4.16'da verilmiştir. Bu değerler hem alaşım elementlerinin konsantrasyonlarının bir fonksiyonu olarak hem de tavlama sıcaklığının bir fonksiyonu olarak sırasıyla Şekil 4.65, Şekil 4.66, Şekil 4.67, Şekil 4.68, Şekil 4.69, Şekil 4.70, Şekil 4.75 ve Şekil 4.80'de verilmiştir. Ayrıca, her bir grafik için ortaya çıkan sonuçlar hem alaşım konsantrasyonunun hem de tavlama sıcaklığının değişimi açısından kendi içlerinde ve birbirleriyle kıyaslamalı bir şekilde değerlendirilmiştir.

Çizelge 4.12. 10 nm partikül boyutuna sahip Ti ve Ni nano metallerinin belirli konsantrasyonlardaki karışımları 1110 MPa basınç değerinde preslenerek sinterleme yapılmadan oda sıcaklığında (25°C) ve sırasıyla 125°C, 250°C, 375°C, 500°C, 625°C, 875°C, 1000°C tavlama sıcaklıklarında sinterlenmesi ile elde edilen Ti_xNi_{1-x} *ŞHNA*'larda ki Ti ve Ni nano metalleri için *X*-ışını şiddet oranları kullanılarak elde edilen 3*d* valens elektron popülasyon değerleri (n_{3d} ;elektron/atom), 3*d* valens elektron popülasyon değerlerine göre elde edilen (4*s*, 4*p*) valens elektronlarının toplam popülasyon değerleri ($n_{(4s,4p)}$; elektron/atom) ve saf metallere göre alaşımdaki elementlerin 3*d* valens elektron popülasyonlarındaki değişim değerleri (Δn_{3d}; elektron/atom).

***P*=1110 MPa ve *T*=25°C**						
	Ti			**Ni**		
Numune	n_{3d}	$n_{(4s,4p)}$	Δn_{3d}	n_{3d}	$n_{(4s,4p)}$	Δn_{3d}
Ni	-----	-----	-----	7,7280	2,2720	-----
$Ti_{0,30}Ni_{0,70}$	3,1313	0,8687	0,5376	4,9820	5,0180	-2,7460
$Ti_{0,40}Ni_{0,60}$	3,0518	0,9482	0,4581	5,1274	4,8726	-2,6006
$Ti_{0,50}Ni_{0,50}$	1,2294	2,7706	-1,3643	7,6411	2,3589	-0,0869
$Ti_{0,60}Ni_{0,40}$	2,8746	1,1254	0,2809	7,3632	2,6368	-0,3648
$Ti_{0,70}Ni_{0,30}$	2,8019	1,1981	0,2082	7,4448	2,5552	-0,2832
Ti	2,5937	1,4063	-----	-----	-----	-----

***P*=1110 MPa ve *T*=125°C**						
	Ti			**Ni**		
Numune	n_{3d}	$n_{(4s,4p)}$	Δn_{3d}	n_{3d}	$n_{(4s,4p)}$	Δn_{3d}
Ni	-----	-----	-----	7,8167	2,1833	-----
$Ti_{0,30}Ni_{0,70}$	3,1584	0,8416	0,4739	5,0361	4,9639	-2,7806
$Ti_{0,40}Ni_{0,60}$	3,0780	0,9220	0,3935	5,1644	4,8356	-2,6523
$Ti_{0,50}Ni_{0,50}$	1,2294	2,7706	-1,4551	7,5559	2,4441	-0,2608
$Ti_{0,60}Ni_{0,40}$	2,8993	1,1007	0,2148	7,3096	2,6904	-0,5071
$Ti_{0,70}Ni_{0,30}$	2,8019	1,1981	0,1174	7,3632	2,6368	-0,4535
Ti	2,6845	1,3155	-----	-----	-----	-----

***P*=1110 MPa ve *T*=250°C**						
	Ti			**Ni**		
Numune	n_{3d}	$n_{(4s,4p)}$	Δn_{3d}	n_{3d}	$n_{(4s,4p)}$	Δn_{3d}
Ni	-----	-----	-----	7,9380	2,0620	-----
$Ti_{0,30}Ni_{0,70}$	3,2694	0,7306	0,4434	5,0725	4,9275	-2,8655
$Ti_{0,40}Ni_{0,60}$	3,1313	0,8687	0,3053	5,1829	4,8171	-2,7551
$Ti_{0,50}Ni_{0,50}$	1,2608	2,7392	-1,5652	7,5279	2,4721	-0,4101
$Ti_{0,60}Ni_{0,40}$	2,9745	1,0255	0,1485	7,2566	2,7434	-0,6814
$Ti_{0,70}Ni_{0,30}$	2,8502	1,1498	0,0242	7,3096	2,6904	-0,6284
Ti	2,8260	1,1740	-----	-----	-----	-----

Çizelge 4.12. (devam)

***P*=1110 MPa ve *T*=375°C**						
	Ti			**Ni**		
Numune	n_{3d}	$n_{(4s,4p)}$	Δn_{3d}	n_{3d}	$n_{(4s,4p)}$	Δn_{3d}
Ni	-----	-----	-----	8,0314	1,9686	-----
$Ti_{0,30}Ni_{0,70}$	3,3269	0,6731	0,4767	5,0908	4,9092	-2,9406
$Ti_{0,40}Ni_{0,60}$	3,1857	0,8143	0,3355	5,2202	4,7798	-2,8112
$Ti_{0,50}Ni_{0,50}$	1,2767	2,7233	-1,5735	7,5000	2,5000	-0,5314
$Ti_{0,60}Ni_{0,40}$	3,0258	0,9742	0,1756	7,2042	2,7958	-0,8272
$Ti_{0,70}Ni_{0,30}$	2,8746	1,1254	0,0244	7,2830	2,7170	-0,7484
Ti	2,8502	1,1498	-----	-----	-----	-----

***P*=1110 MPa ve *T*=500°C**						
	Ti			**Ni**		
Numune	n_{3d}	$n_{(4s,4p)}$	Δn_{3d}	n_{3d}	$n_{(4s,4p)}$	Δn_{3d}
Ni	-----	-----	-----	8,0949	1,9051	-----
$Ti_{0,30}Ni_{0,70}$	3,7045	0,2955	0,7804	5,3716	4,6284	-2,7233
$Ti_{0,40}Ni_{0,60}$	3,4767	0,5233	0,5526	5,5074	4,4926	-2,5875
$Ti_{0,50}Ni_{0,50}$	1,9812	2,0188	-0,9429	6,8430	3,1570	-1,2519
$Ti_{0,60}Ni_{0,40}$	3,4156	0,5844	0,4915	6,5690	3,4310	-1,5259
$Ti_{0,70}Ni_{0,30}$	3,2133	0,7867	0,2892	6,7919	3,2081	-1,3030
Ti	2,9241	1,0759	-----	-----	-----	-----

***P*=1110 MPa ve *T*=625°C**						
	Ti			**Ni**		
Numune	n_{3d}	$n_{(4s,4p)}$	Δn_{3d}	n_{3d}	$n_{(4s,4p)}$	Δn_{3d}
Ni	-----	-----	-----	8,1921	1,8079	-----
$Ti_{0,30}Ni_{0,70}$	3,7743	0,2257	0,7485	5,4682	4,5318	-2,7239
$Ti_{0,40}Ni_{0,60}$	3,6039	0,3961	0,5781	5,5666	4,4334	-2,6255
$Ti_{0,50}Ni_{0,50}$	2,1541	1,8459	-0,8717	6,7919	3,2081	-1,4002
$Ti_{0,60}Ni_{0,40}$	3,4767	0,5233	0,4509	6,4970	3,5030	-1,6951
$Ti_{0,70}Ni_{0,30}$	3,2694	0,7306	0,2436	6,7163	3,2837	-1,4758
Ti	3,0258	0,9742	-----	-----	-----	-----

Çizelge 4.12. (devam)

***P*=1110 MPa ve *T*=750°C**						
	Ti			**Ni**		
Numune	n_{3d}	$n_{(4s,4p)}$	Δn_{3d}	n_{3d}	$n_{(4s,4p)}$	Δn_{3d}
Ni	-----	-----	-----	8,3258	1,6742	-----
$Ti_{0,30}Ni_{0,70}$	3,8466	0,1534	0,7153	5,6064	4,3936	-2,7194
$Ti_{0,40}Ni_{0,60}$	3,7045	0,2955	0,5732	5,7072	4,2928	-2,6186
$Ti_{0,50}Ni_{0,50}$	2,2538	1,7462	-0,8775	6,6914	3,3086	-1,6344
$Ti_{0,60}Ni_{0,40}$	3,6039	0,3961	0,4726	6,4028	3,5972	-1,9230
$Ti_{0,70}Ni_{0,30}$	3,4460	0,5540	0,3147	6,5932	3,4068	-1,7326
Ti	3,1313	0,8687	-----	-----	-----	-----

***P*=1110 MPa ve *T*=875°C**						
	Ti			**Ni**		
Numune	n_{3d}	$n_{(4s,4p)}$	Δn_{3d}	n_{3d}	$n_{(4s,4p)}$	Δn_{3d}
Ni	-----	-----	-----	8,4645	1,5355	-----
$Ti_{0,30}Ni_{0,70}$	3,9604	0,0396	0,6624	5,6869	4,3131	-2,7776
$Ti_{0,40}Ni_{0,60}$	3,8101	0,1899	0,5121	5,7686	4,2314	-2,6959
$Ti_{0,50}Ni_{0,50}$	2,3564	1,6436	-0,9416	6,4262	3,5738	-2,0383
$Ti_{0,60}Ni_{0,40}$	3,7045	0,2955	0,4065	6,0649	3,9351	-2,3996
$Ti_{0,70}Ni_{0,30}$	3,6039	0,3961	0,3059	6,2422	3,7573	-2,2223
Ti	3,2980	0,7020	-----	-----	-----	-----

***P*=1110 MPa ve *T*=1000°C**						
	Ti			**Ni**		
Numune	n_{3d}	$n_{(4s,4p)}$	Δn_{3d}	n_{3d}	$n_{(4s,4p)}$	Δn_{3d}
Ni	-----	-----	-----	8,5722	1,4278	-----
$Ti_{0,30}Ni_{0,70}$	4,1243	-0,1243	0,6165	5,8100	4,1900	-2,7622
$Ti_{0,40}Ni_{0,60}$	3,9604	0,0396	0,4526	5,9147	4,0853	-2,6575
$Ti_{0,50}Ni_{0,50}$	2,3983	1,6017	-1,1095	6,2422	3,7578	-2,3300
$Ti_{0,60}Ni_{0,40}$	3,8101	0,1899	0,3023	5,9785	4,0215	-2,5937
$Ti_{0,70}Ni_{0,30}$	3,6704	0,3296	0,1626	6,0868	3,9132	-2,4854
Ti	3,5078	0,4922	-----	-----	-----	-----

Çizelge 4.13. 10 nm partikül boyutuna sahip Ti ve Ni nano metallerinin belirli konsantrasyonlardaki karışımları 1110 MPa basınç değerinde preslenerek sinterleme yapılmadan oda sıcaklığında (25°C) ve sırasıyla 125°C, 250°C, 375°C, 500°C, 625°C, 875°C, 1000°C tavlama sıcaklıklarında sinterlenmesi ile elde edilen Ti_xNi_{1-x} *ŞHNA*'larda ki Ti ve Ni nano metallerinin saf nano-metaller için elde edilen değerlere göre normalize edilmiş 3*d* ve (4*s*,4*p*) valens elektron popülasyon değerleri ($N(n_{3d})$ ve $N(n_{(4s,4p)})$; elektron/atom)

	***P*=1110 MPa ve *T*=25°C**			
	Ti		**Ni**	
Numune	$N(n_{3d})$	$N(n_{(4s,4p)})$	$N(n_{3d})$	$N(n_{(4s,4p)})$
Ni	-------	-------	1,0000	1,0000
$Ti_{0,30}Ni_{0,70}$	1,2073	0,6177	0,6447	2,2086
$Ti_{0,40}Ni_{0,60}$	1,1766	0,6743	0,6635	2,1446
$Ti_{0,50}Ni_{0,50}$	0,4740	1,9701	0,9888	1,0382
$Ti_{0,60}Ni_{0,40}$	1,1083	0,8003	0,9528	1,1606
$Ti_{0,70}Ni_{0,30}$	1,0803	0,8520	0,9634	1,1246
Ti	1,0000	1,0000	-------	-------

	***P*=1110 MPa ve *T*=125°C**			
	Ti		**Ni**	
Numune	$N(n_{3d})$	$N(n_{(4s,4p)})$	$N(n_{3d})$	$N(n_{(4s,4p)})$
Ni	-------	-------	1,0000	1,0000
$Ti_{0,30}Ni_{0,70}$	1,1765	0,6398	0,6443	2,2736
$Ti_{0,40}Ni_{0,60}$	1,1466	0,7009	0,6607	2,2148
$Ti_{0,50}Ni_{0,50}$	0,4580	2,1061	0,9666	1,1195
$Ti_{0,60}Ni_{0,40}$	1,0800	0,8367	0,9351	1,2323
$Ti_{0,70}Ni_{0,30}$	1,0437	0,9108	0,9420	1,2077
Ti	1,0000	1,0000	-------	-------

	***P*=1110 MPa ve *T*=250°C**			
	Ti		**Ni**	
Numune	$N(n_{3d})$	$N(n_{(4s,4p)})$	$N(n_{3d})$	$N(n_{(4s,4p)})$
Ni	-------	-------	1,0000	1,0000
$Ti_{0,30}Ni_{0,70}$	1,1569	0,6223	0,6390	2,3897
$Ti_{0,40}Ni_{0,60}$	1,1080	0,7399	0,6529	2,3361
$Ti_{0,50}Ni_{0,50}$	0,4461	2,3332	0,9483	1,1989
$Ti_{0,60}Ni_{0,40}$	1,0525	0,8735	0,9142	1,3305
$Ti_{0,70}Ni_{0,30}$	1,0086	0,9794	0,9208	1,3048
Ti	1,0000	1,0000	-------	-------

Çizelge 4.13. (devam)

	***P*=1110 MPa ve *T*=375°C**			
	Ti		**Ni**	
Numune	***N*(n_{3d})**	***N*($n_{(4s,4p)}$)**	***N*(n_{3d})**	***N*($n_{(4s,4p)}$)**
Ni	-------	-------	1,0000	1,0000
$Ti_{0,30}Ni_{0,70}$	1,1673	0,5854	0,6339	2,4938
$Ti_{0,40}Ni_{0,60}$	1,1177	0,7082	0,6500	2,4280
$Ti_{0,50}Ni_{0,50}$	0,4479	2,3685	0,9338	1,2699
$Ti_{0,60}Ni_{0,40}$	1,0616	0,8473	0,8970	1,4202
$Ti_{0,70}Ni_{0,30}$	1,0086	0,9788	0,9068	1,3802
Ti	1,0000	1,0000	-------	-------

	***P*=1110 MPa ve *T*=500°C**			
	Ti		**Ni**	
Numune	***N*(n_{3d})**	***N*($n_{(4s,4p)}$)**	***N*(n_{3d})**	***N*($n_{(4s,4p)}$)**
Ni	-------	-------	1,0000	1,0000
$Ti_{0,30}Ni_{0,70}$	1,2669	0,2747	0,6636	2,4295
$Ti_{0,40}Ni_{0,60}$	1,1890	0,4864	0,6804	2,3582
$Ti_{0,50}Ni_{0,50}$	0,6775	1,8764	0,8453	1,6571
$Ti_{0,60}Ni_{0,40}$	1,1681	0,5432	0,8115	1,8010
$Ti_{0,70}Ni_{0,30}$	1,0989	0,7312	0,8390	1,6840
Ti	1,0000	1,0000	-------	-------

	***P*=1110 MPa ve *T*=625°C**			
	Ti		**Ni**	
Numune	***N*(n_{3d})**	***N*($n_{(4s,4p)}$)**	***N*(n_{3d})**	***N*($n_{(4s,4p)}$)**
Ni	-------	-------	1,0000	1,0000
$Ti_{0,30}Ni_{0,70}$	1,2474	0,2317	0,6675	2,5067
$Ti_{0,40}Ni_{0,60}$	1,1911	0,4066	0,6795	2,4522
$Ti_{0,50}Ni_{0,50}$	0,7119	1,8948	0,8291	1,7745
$Ti_{0,60}Ni_{0,40}$	1,1490	0,5372	0,7931	1,9376
$Ti_{0,70}Ni_{0,30}$	1,0805	0,7499	0,8199	1,8163
Ti	1,0000	1,0000	-------	-------

Çizelge 4.13. (devam)

	***P*=1110 MPa ve *T*=750°C**			
	Ti		**Ni**	
Numune	$N(n_{3d})$	$N(n_{(4s,4p)})$	$N(n_{3d})$	$N(n_{(4s,4p)})$
Ni	-------	-------	1,0000	1,0000
$Ti_{0,30}Ni_{0,70}$	1,2284	0,1766	0,6734	2,6243
$Ti_{0,40}Ni_{0,60}$	1,1831	0,3402	0,6855	2,5641
$Ti_{0,50}Ni_{0,50}$	0,7198	2,0101	0,8037	1,9762
$Ti_{0,60}Ni_{0,40}$	1,1509	0,4560	0,7690	2,1486
$Ti_{0,70}Ni_{0,30}$	1,1005	0,6377	0,7919	2,0349
Ti	1,0000	1,0000	-------	-------

	***P*=1110 MPa ve *T*=875°C**			
	Ti		**Ni**	
Numune	$N(n_{3d})$	$N(n_{(4s,4p)})$	$N(n_{3d})$	$N(n_{(4s,4p)})$
Ni	-------	-------	1,0000	1,0000
$Ti_{0,30}Ni_{0,70}$	1,2008	0,0564	0,6719	2,8089
$Ti_{0,40}Ni_{0,60}$	1,1553	0,2705	0,6815	2,7557
$Ti_{0,50}Ni_{0,50}$	0,7145	2,3413	0,7592	2,3275
$Ti_{0,60}Ni_{0,40}$	1,1233	0,4209	0,7165	2,5627
$Ti_{0,70}Ni_{0,30}$	1,0928	0,5642	0,7375	2,4470
Ti	1,0000	1,0000	-------	-------

	***P*=1110 MPa ve *T*=1000°C**			
	Ti		**Ni**	
Numune	$N(n_{3d})$	$N(n_{(4s,4p)})$	$N(n_{3d})$	$N(n_{(4s,4p)})$
Ni	-------	-------	1,0000	1,0000
$Ti_{0,30}Ni_{0,70}$	1,1758	-0,2525	0,6778	2,9346
$Ti_{0,40}Ni_{0,60}$	1,1290	0,0805	0,6900	2,8613
$Ti_{0,50}Ni_{0,50}$	0,6837	3,2542	0,7282	2,6319
$Ti_{0,60}Ni_{0,40}$	1,0862	0,3858	0,6974	2,8166
$Ti_{0,70}Ni_{0,30}$	1,0464	0,6696	0,7101	2,7407
Ti	1,0000	1,0000	-------	-------

Çizelge 4.14. 10 nm partikül boyutuna sahip Ti ve Ni nano metallerinin belirli konsantrasyonlardaki karışımları 1110 MPa basınç değerinde preslenerek sinterleme yapılmadan oda sıcaklığında (25°C) ve sırasıyla 125°C, 250°C, 375°C, 500°C, 625°C, 875°C, 1000°C tavlama sıcaklıklarında sinterlenmesi ile elde edilen Ti_xNi_{1-x} *ŞHNA*'larda ki Ti ve Ni nano metallerinin 25°C sıcaklık (sinterleme yapılmamış) değeri için elde edilen değerlere göre normalize edilmiş 3d ve (4s,4p) valens elektron popülasyon değerleri ($N(n_{3d})$ ve $N(n_{(4s,4p)})$; elektron/atom).

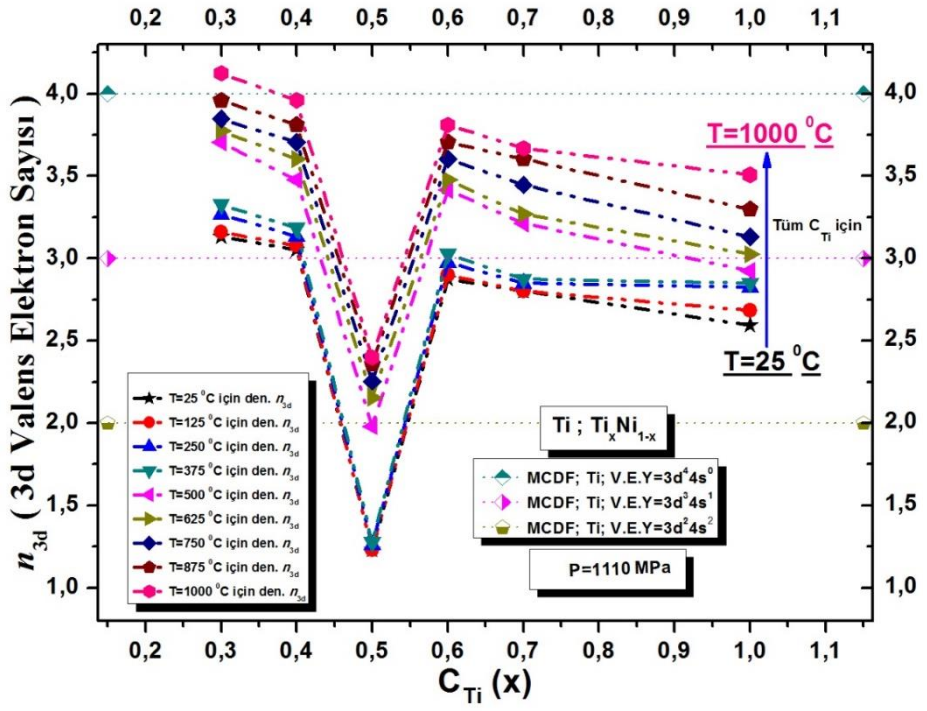
P=1110 MPa

$N(n_{3d})$

Sıcaklık (°C)	Saf Ni	$Ti_{0,30}Ni_{0,70}$		$Ti_{0,40}Ni_{0,60}$		$Ti_{0,50}Ni_{0,50}$		$Ti_{0,60}Ni_{0,40}$		$Ti_{0,70}Ni_{0,30}$		Saf Ti
	Ni	Ti	Ni	Ti	Ni	Ti	Ni	Ti	Ni	Ti	Ni	Ti
25	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000
125	1,0115	1,0087	1,0109	1,0086	1,0072	1,0000	0,9888	1,0086	0,9927	1,0000	0,9890	1,0350
250	1,0272	1,0441	1,0182	1,0261	1,0108	1,0255	0,9852	1,0348	0,9855	1,0172	0,9818	1,0896
375	1,0393	1,0625	1,0218	1,0439	1,0181	1,0385	0,9815	1,0526	0,9784	1,0259	0,9783	1,0989
500	1,0475	1,1831	1,0782	1,1392	1,0741	1,6115	0,8956	1,1882	0,8921	1,1468	0,9123	1,1274
625	1,0601	1,2053	1,0976	1,1809	1,0857	1,7522	0,8889	1,2095	0,8824	1,1669	0,9021	1,1666
750	1,0774	1,2284	1,1253	1,2139	1,1131	1,8333	0,8757	1,2537	0,8696	1,2299	0,8856	1,2073
875	1,0953	1,2648	1,1415	1,2485	1,1251	1,9167	0,8410	1,2887	0,8237	1,2862	0,8385	1,2715
1000	1,1092	1,3171	1,1662	1,2977	1,1535	1,9508	0,8169	1,3254	0,8119	1,3100	0,8176	1,3524

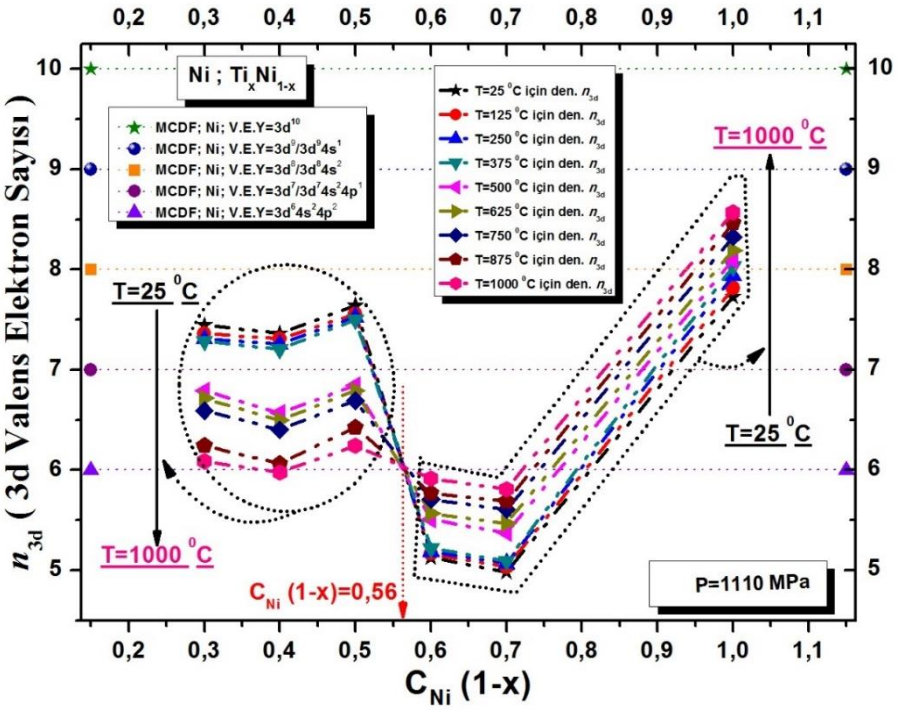
Çizelge 4.14. (devam)

***P*=1110 MPa**												
$N(n_{(4s,4p)})$												
Sıcaklık (°C)	**Saf Ni**	**$Ti_{0.30}Ni_{0.70}$**		**$Ti_{0.40}Ni_{0.60}$**		**$Ti_{0.50}Ni_{0.50}$**		**$Ti_{0.60}Ni_{0.40}$**		**$Ti_{0.70}Ni_{0.30}$**		**Saf Ti**
	Ni	**Ti**	**Ni**	**Ti**	**Ni**	**Ti**	**Ni**	**Ti**	**Ni**	**Ti**	**Ni**	**Ti**
25	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000
125	0,9610	0,9688	0,9892	0,9724	0,9924	1,0000	1,0361	0,9781	1,0203	1,0000	1,0319	0,9354
250	0,9076	0,8410	0,9820	0,9162	0,9886	0,9887	1,0480	0,9112	1,0404	0,9597	1,0529	0,8348
375	0,8665	0,7748	0,9783	0,8588	0,9810	0,9829	1,0598	0,8656	1,0603	0,9393	1,0633	0,8176
500	0,8385	0,3402	0,9224	0,5519	0,9220	0,7287	1,3383	0,5193	1,3012	0,6566	1,2555	0,7651
625	0,7957	0,2598	0,9031	0,4177	0,9099	0,6662	1,3600	0,4650	1,3285	0,6098	1,2851	0,6927
750	0,7369	0,1766	0,8756	0,3116	0,8810	0,6303	1,4026	0,3520	1,3642	0,4624	1,3333	0,6177
875	0,6758	0,0456	0,8595	0,2003	0,8684	0,5932	1,5150	0,2626	1,4924	0,3306	1,4706	0,4992
1000	0,6284	-0,1431	0,8350	0,0418	0,8384	0,5781	1,5930	0,1687	1,5251	0,2751	1,5315	0,3500



Şekil 4.45. *P*=1110 MPa sıkıştırma basıncı ve *T*=25, 125, 250, 375, 500, 625, 750, 875 ve 1000°C tavlama sıcaklıklarında ayrı ayrı üretilen Ti_xNi_{1-x} *ŞHNA*'larında ki Ti için deneysel olarak elde edilen 3*d* valens elektron sayılarının (n_{3d}) *MCDF* hesaplamalarının teorik sonuçları ile karşılaştırmalı olarak alaşımda ki Ti element konsantrasyonunun ($C_{Ti}(x)$) bir fonksiyonu olarak verilen grafiği.

Şekil 4.45 incelendiğinde Ti_xNi_{1-x} (x=0,30; 0,40; 0,60 ve 0,70) *ŞHNA*'larında Ti element konsantrasyonu ($C_{Ti}(x)$) arttıkça alaşımdaki Ti'nin 3*d* elektron popülasyonunun azaldığı görülmektedir. Bu sistematiğe $Ti_{0,50}Ni_{0,50}$ (Nitinol) alaşımı uymamıştır. Eğer grafik üzerinde Nitinol için elde edilen değer verilmeseydi diğer alaşım bileşimlerinde ki Ti için 3*d* elektron popülasyonları (n_{3d}) $C_{Ti}(x)$'nin yaklaşık olarak lineer bir fonksiyonu şeklinde azalış gösterecekti. Bu durumun bütün tavlama sıcaklıkları için aynı olduğu görülmekte olup bu değişimin tavlama sıcaklığından bağımsız olarak alaşımda ki Ti element konsantrasyonunun değişimi ile doğrudan ilişkili olduğu saptanmıştır. Ayrıca bu grafik bize tavlama sıcaklığının artışı ile konsantrasyona bağlı sistematiğin bozulmadan tüm incelenen numuneler için Ti element atomlarının 3*d* elektron popülasyonlarının (n_{3d}) arttığını göstermektedir. Ama bu artışın yönelimi hakkında bu grafikten bilgi sahibi olamadığımız için bu durum ilerki grafiklerde incelenmiştir.

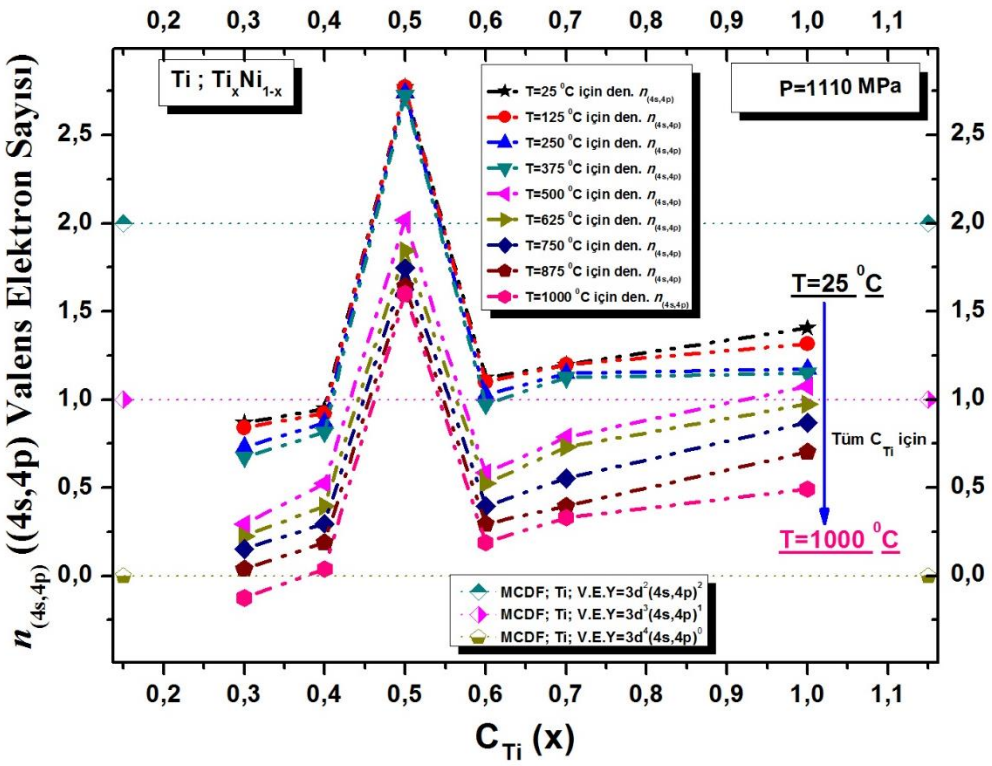


Şekil 4.46. *P*=1110 MPa sıkıştırma basıncı ve *T*=25, 125, 250, 375, 500, 625, 750, 875 ve 1000°C tavlama sıcaklıklarında ayrı ayrı üretilen Ti_xNi_{1-x} *ŞHNA*'larında ki Ni için deneysel olarak elde edilen 3*d* valens elektron sayılarının (n_{3d}) *MCDF* hesaplamalarının teorik sonuçları ile karşılaştırmalı olarak alaşımda ki Ni element konsantrasyonunun ($C_{Ni}(1-x)$) bir fonksiyonu olarak verilen grafiği.

Şekil 4.46 incelendiğinde ise Ti_xNi_{1-x} (x=0,30; 0,40; 0,60 ve 0,70) *ŞHNA*'larında ki Ni'nin 3*d* elektron popülasyonları (n_{3d}) alaşımda ki Ni konsantrasyonunun ($C_{Ni}(1-x)$) artışıyla azalma yöneliminde olduğu görülmektedir. Yine bu durumda da Nitinol için elde edilen sonuç sistematiğe uymamıştır. Bu sonuç bütün tavlama sıcaklıkları için aynıdır. Bunun için bu durumun tavlama sıcaklığından bağımsız olarak alaşım serisinin elemental konsantrasyonuna bağlı bir karakteristiğidir. Bu grafikte de Nitinol için elde edilen değer verilmeseydi diğer alaşım bileşimlerinde ki Ni için 3*d* elektron popülasyonlarının (n_{3d}) $C_{Ni}(1-x)$'in her tavlama sıcaklığı için farklı bir fonksiyonel eğri şeklinde azalma göstereceği açıkça görülmektedir. Her iki şekil birlikte değerlendirildiğinde, Nitinol'de ki Ti için elde edilen 3*d* elektron popülasyonları (n_{3d}) hem saf Ti nano metali için elde edilen değerden hem de diğer alaşım bileşimlerinde ki Ti'ler için elde edilen değerden bütün tavlama sıcaklıkları için küçük iken (Şekil 4.44'e bak) Nitinol'de ki Ni için elde edilen 3*d* elektron popülasyonları (n_{3d}) bütün tavlama

sıcaklıkları için diğer alaşım bileşimlerindeki Ni için elde edilen değerlerden büyük saf Ni nano metali için elde edilen değerden küçüktür (Şekil 4.46'a bak). Ayrıca, saf Ni nano metali için elde edilen 3*d* elektron popülasyonları (n_{3d}) bütün tavlama sıcaklıkları için incelenen tüm *TiNi ŞHNA*'larda ki Ni için elde edilen değerlerden büyük iken, saf Ti nano metali için elde edilen 3*d* elektron popülasyonları (n_{3d}) bütün tavlama sıcaklıkları için Nitinol'de ki Ti hariç diğer tüm *ŞHNA* bileşimlerindeki Ti için elde edilen değerlerden küçüktür. Bu durum her iki grafikten de anlaşılacağı gibi tavlama sıcaklığından bağımsız olarak alaşımda ki metal konsantrasyonuna bağlı *TiNi ŞHNA*'lar için özel bir durum olup her fiziksel şartta korunmuştur. Zira bu durum basınç etkisi incelenirken de bütün basınç değerleri için gözlenmiştir.

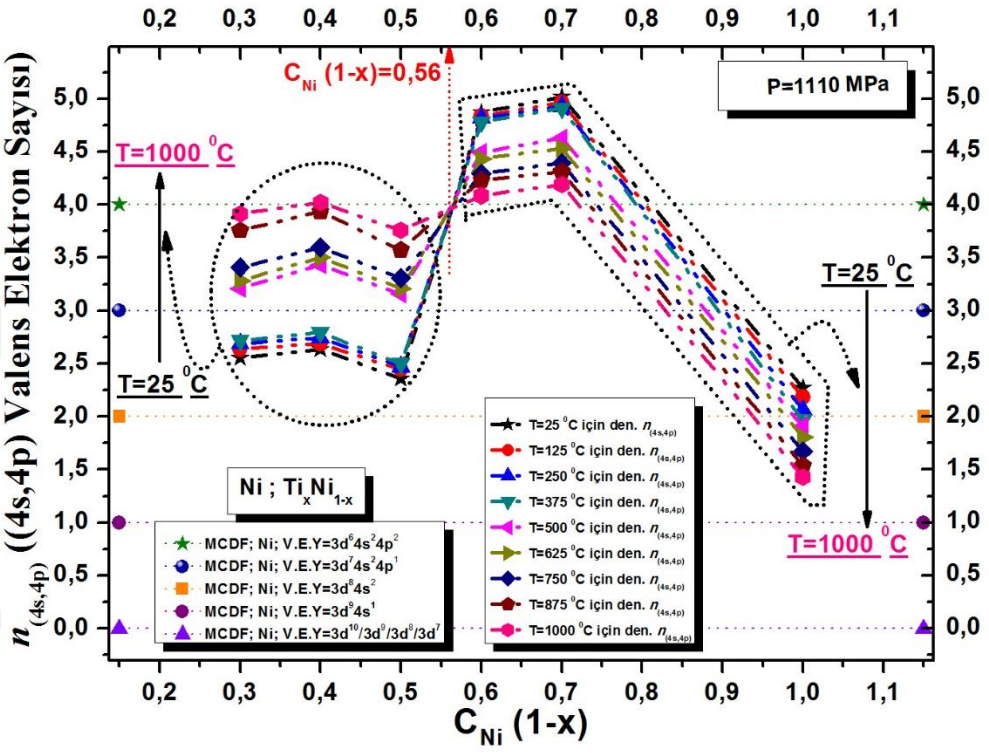
Bu verilen bilgilere ek olarak Şekil 4.46'da özel bir durumla da karşılaşılmıştır. Grafikten görüldüğü üzere üretilen *TiNi ŞHNA*'larda ki Ni atomlarının 3*d* elektron popülasyonlarının bütün tavlama sıcaklıkları için eşit olduğu bir Ni konsantrasyonu mevcuttur. Bu konsantrasyon $C_{Ni}(1-x)$=0,56 olup deneysel bir sonuçtur. Yalnız önemli olan şudur ki; bu konsantrasyondan daha az Ni konsantrasyonuna sahip Ti'ce zengin *ŞHNA*'lar için artan tavlama sıcaklığı Ni'nin n_{3d} popülasyonlarını azaltıcı etki gösterirken bu konsantrasyondan daha fazla Ni konsantrasyonuna sahip Ni'ce zengin *ŞHNA*'lar için artan tavlama sıcaklığı Ni'nin n_{3d} popülasyonlarını artırıcı etki göstermektedir. Bu artma ve azalma durumlarının nasıl olduğu ve sebebi ilerleyen kısımlarda izah edileceltir. Ancak bu grafikten çıkarılan sonuçtan, bu değişimin her alaşım bileşimi için konsantrasyona bağlı olarak geliştiği ve tavlama sıcaklığı ile konsantrasyonun birlikte değerlendirilmesinin önemli bir durum olduğu açıkça söylenebilir.



Şekil 4.47. *P*=1110 MPa sıkıştırma basıncı ve *T*=25, 125, 250, 375, 500, 625, 750, 875 ve 1000°C tavlama sıcaklıklarında ayrı ayrı üretilen Ti_xNi_{1-x} *ŞHNA*'larında ki Ti için deneysel olarak elde edilen (4*s*,4*p*) valens elektron sayılarının ($n_{(4s,4p)}$) *MCDF* hesaplamalarının teorik sonuçları ile karşılaştırmalı olarak alaşımda ki Ti element konsantrasyonunun ($C_{Ti}(x)$) bir fonksiyonu olarak verilen grafiği

Şekil 4.47 incelendiğinde görülen durum 3*d* valens elektron sayıları için saptanan durumların tam tersidir. Yani, Ti_xNi_{1-x} (*x*=0,30; 0,40; 0,60 ve 0,70) *ŞHNA*'larında Ti element konsantrasyonu ($C_{Ti}(x)$) arttıkça alaşımda ki Ti'nin (4*s*,4*p*) valens elektron popülasyonlarının ($n_{(4s,4p)}$) arttığı görülmektedir. Bu sistematiğe $Ti_{0,50}Ni_{0,50}$ (Nitinol) alaşımı uymamıştır. Eğer grafik üzerinde Nitinol için elde edilen değer verilmeseydi diğer alaşım bileşimlerinde ki Ti için (4*s*,4*p*) toplam valens elektron popülasyonları ($n_{(4s,4p)}$) $C_{Ti}(x)$'nin yaklaşık olarak lineer bir fonksiyonu olarak artış göstereceği açıkça görülmektedir ve bu durum bütün tavlama sıcaklıkları için stabilitesini korumaktadır. Ayrıca bu grafikten hem saf Ti nano metal atomlarının hem de tüm *TiNi ŞHNA*'larda ki Ti metal atomlarının tavlama sıcaklığının artışı ile (4*s*,4*p*) toplam valens elektron popülasyonlarının ($n_{(4s,4p)}$) azaldığı görülmektedir. Bu azalışın nasıl olduğu ve sebebi ilerleyen kısımlarda izah edilecektir. Sonuç olarak en yüksek $n_{(4s,4p)}$ popülasyonuna

sahip alaşımın Nitinol olduğu görülmektedir. Bu ilginç durum basınç etkisini incelediğimiz bölümde de görülmüştü. Bu sebeple Nitinolün gerçekten çok değişik spesifik özelliklere sahip olacağı açıktır.



Şekil 4.48. *P*=1110 MPa sıkıştırma basıncı ve *T*=25, 125, 250, 375, 500, 625, 750, 875 ve 1000°C tavlama sıcaklıklarında ayrı ayrı üretilen Ti_xNi_{1-x} *ŞHNA*'larında ki Ni için deneysel olarak elde edilen (4*s*,4*p*) valens elektron sayılarının ($n_{(4s,4p)}$) *MCDF* hesaplamalarının teorik sonuçları ile karşılaştırmalı olarak alaşımda ki Ni element konsantrasyonunun ($C_{Ni}(1-x)$) bir fonksiyonu olarak verilen grafiği.

Şekil 4.48 incelendiğinde alaşımda ki Ni konsantrasyonu arttıkça Nitinol alaşımı hariç diğer bütün alaşımlarda (4*s*,4*p*) valens elektron sayılarının ($n_{(4s,4p)}$) arttığı ve Nitinol'de ki Ni metalinin (4*s*,4*p*) valens elektron popülasyonunun saf Ni nano metali için elde edilen değerden daha büyük ancak diğer *ŞHNA*'larda ki Ni metali için elde edilen (4*s*,4*p*) valens elektron popülasyonlarından daha küçüktür. Bu sıralamanın bütün tavlama sıcaklıkları için korunduğu açık bir şekilde görülmektedir. Ayrıca, saf Ni nano metali için elde edilen (4*s*,4*p*) valens elektron popülasyonları ($n_{(4s,4p)}$) incelenen tüm *TiNi ŞHNA*'larda ki Ni için elde edilen değerlerden küçük iken, saf Ti nano metali için

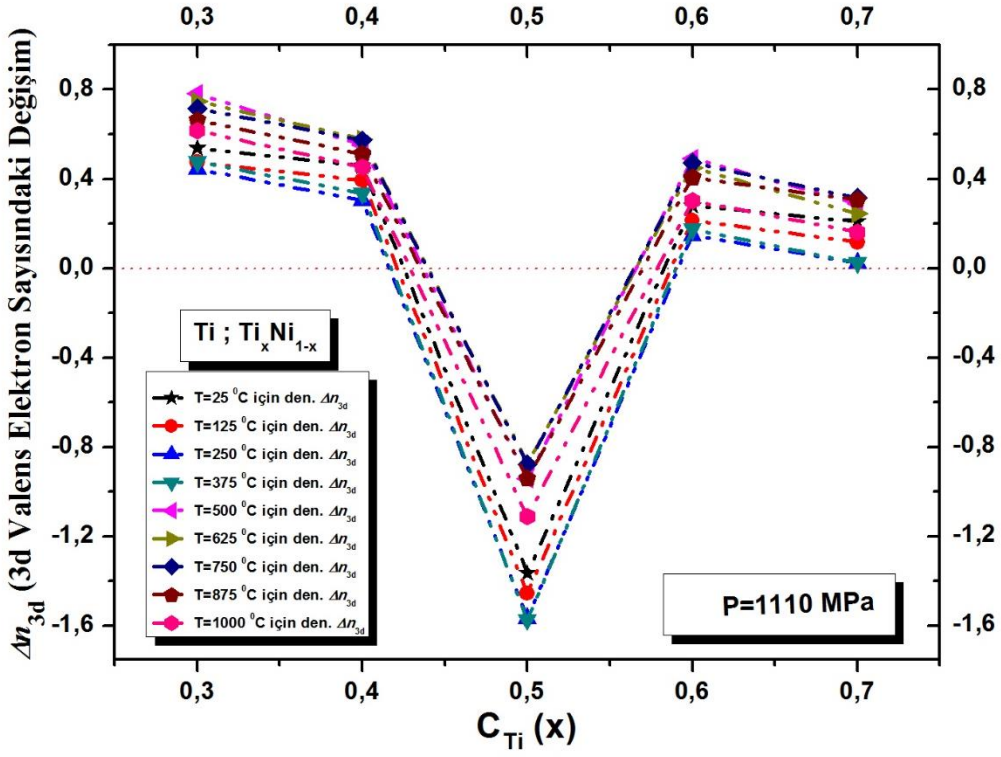
elde edilen (4*s*,4*p*) valens elektron popülasyonları ($n_{(4s,4p)}$) Nitinol'de ki Ti hariç diğer tüm *ŞHNA* bileşimlerinde ki Ti için elde edilen değerlerden büyüktür. Belirlenen bu durumların bütün tavlama sıcaklıkları için aynı olduğu her iki şekilde de görülmektedir. Verilen dört şekil birlikte değerlendirildiğinde, Nitinol şekil hafızalı alaşımının alaşım serisinde görülen sistematiği bozmasının sebebi basınç etkisi bölümünde de bahsettiğimiz gibi dış fiziksel parametreden bağımsız olarak doğrudan konsantrasyon bileşimine bağlı olarak Ti atomlarından Ni atomlarına 3*d* elektron transferinin olduğunun ve Ni atomları arasında delokalize elektronların bu duruma katkıda bulunduğunun göstergesidir.

Yukarıda ki durumlara ek olarak her bir *ŞHNA* bileşiminde ki Ti ve Ni atomlarının saf Ti ve Ni atomları için hesaplanan 3*d* valens elektron popülasyonlarına göre hesaplanan 3*d* valens elektron popülasyonlarındaki değişimlerin (Δn_{3d}) bütün tavlama sıcaklıkları için nasıl olduğunu anlamak için alaşım elementlerinin konsantrasyonunun bir fonksiyonu olarak bu değişimler Ti ve Ni için sırasıyla Şekil 4.49 ve Şekil 4.50'de ayrı ayrı çizilmiştir.

Şekil 4.49 incelendiğinde üretilen *TiNi ŞHNA*'larında ki Ti metalinin 3*d* valens elektron popülasyonlarındaki değişimlerin (Δn_{3d}) Ti konsantrasyonu arttıkça azalan yöndedir. Bu durum Nitinol *ŞHNA*'mı için geçerli değildir. Ayrıca Nitinol *ŞHNA*'mı dışında diğer tüm alaşımların yapısında bulunan Ti metalinin 3*d* valens elektron sayısı bütün tavlama sıcaklıkları için saf Ti nano metaline göre artmış iken bu alaşımda azalma olduğu grafikten açıkça görülmektedir. Ayrıca bu grafikten uygulanan tavlama sıcaklığına göre tüm *ŞHNA* bileşimlerinde ki Ti için 3*d* valens elektron popülasyonlarındaki değişimler (Δn_{3d}) rastgeleymiş gibi görünmektedir ancak bu durum açıklık kazanması açısından ilerki grafiklerde incelenecektir.

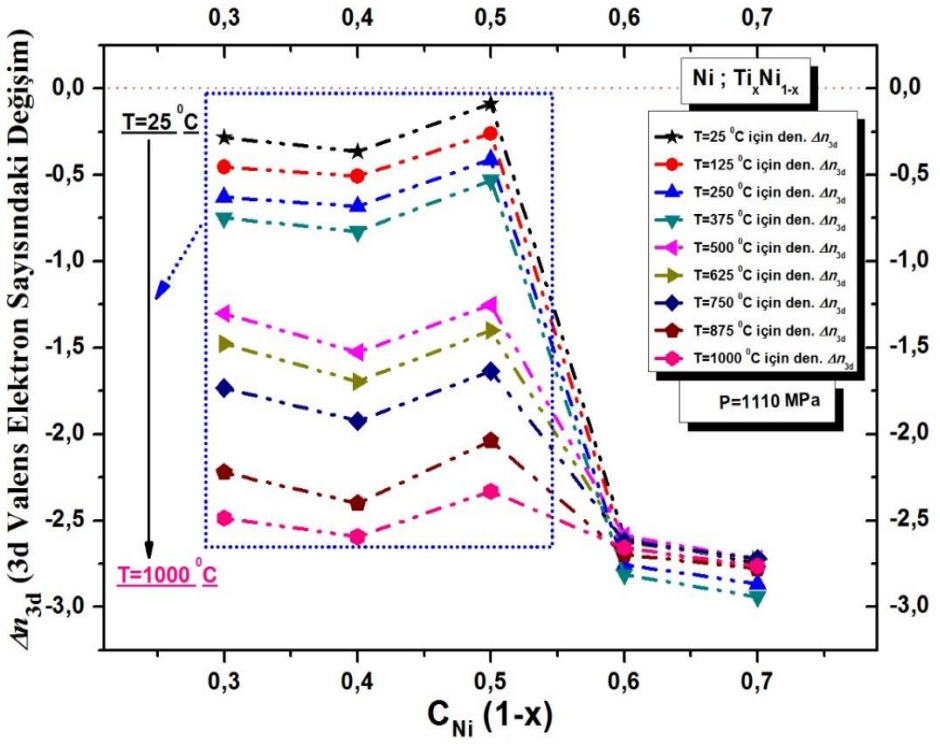
Şekil 4.50 incelendiğinde ise üretilen *TiNi ŞHNA*'larında ki Ni metalinin 3*d* valens elektron sayısındaki değişimlerin (Δn_{3d}) Ni konsantrasyonu arttıkça negatif yönde artan yönelimde olduğu görülmektedir. Bu sistematiğe uymayan Nitinol *ŞHNA*'mı saf Ni metal atomlarının sahip olduğu 3*d* popülasyonlarına göre en az 3*d* popülasyon

değişimine sahip alaşımdır. Bu ilginç durum ancak bu alaşım bileşiminde Ti'den Ni'ye yük transferiyle açıklanabilir.



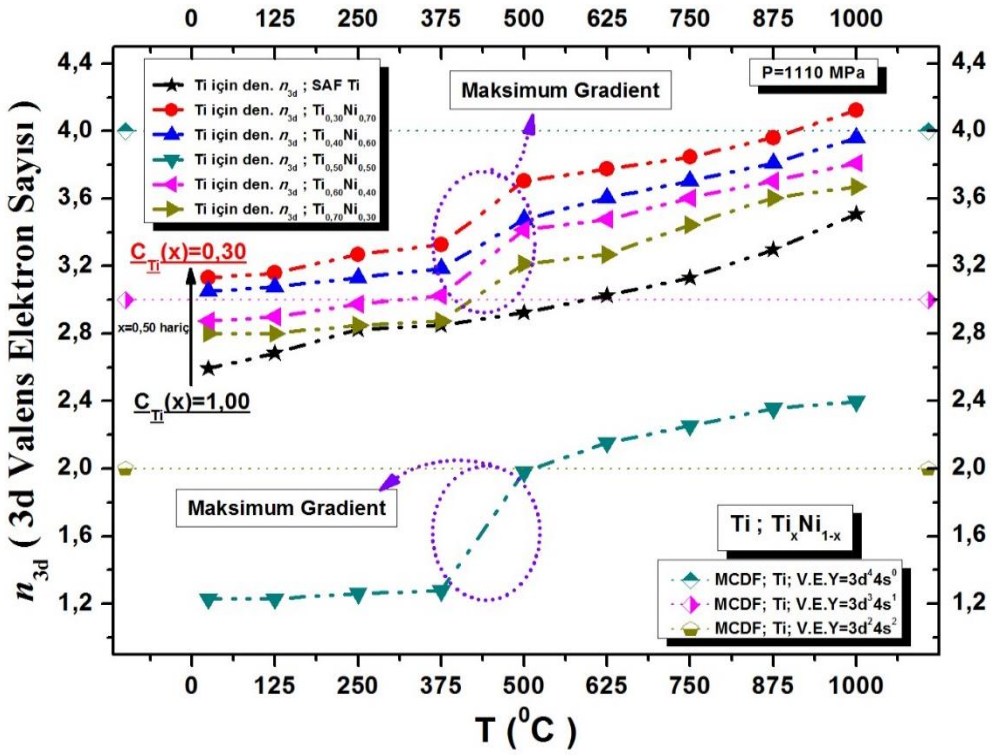
Şekil 4.49. *P*=1110 MPa sıkıştırma basıncı ve *T*=25, 125, 250, 375, 500, 625, 750, 875 ve 1000°C tavlama sıcaklıklarında ayrı ayrı üretilen Ti_xNi_{1-x} *ŞHNA*'larında ki Ti için deneysel olarak elde edilen 3*d* valens elektron sayılarındaki değişimlerin (Δn_{3d}) alaşımda ki Ti element konsantrasyonunun ($C_{Ti}(x)$) bir fonksiyonu olarak verilen grafiği.

Ayrıca Şekil 4.50 incelendiğinde bütün alaşım bileşimlerindeki Ni'nin saf Ni metaline göre tüm tavlama sıcaklıklarında Δn_{3d} değişimleri negatif yönde olmaktadır ve Ni'ce zengin *TiNi ŞHNA*'larda ki Ni'nin Δn_{3d} değişimleri diğer alaşımlara göre daha büyüktür. Bu duruma ek olarak, Ni'ce zengin *ŞHNA*'larda ki Ni'nin Δn_{3d} değişimleri tavlama sıcaklığının artışından fazla etkilenmezken Ti'ce zengin *ŞHNA*'larda ki Ni'nin Δn_{3d} değişimleri tavlama sıcaklığının artışı ile keskin bir şekilde negatif yönde artma göstererek Ni 3*d* sayılarının düştüğünü göstermektedirler. Ancak bu değişimlerin nasıl olduğunu, yönelimini ve tavlama sıcaklığının bir fonksiyonu olarak kesin olarak nasıl değiştiğini bu grafiklerden anlayamadığımız için bütün bu değerler tavlama sıcaklığının bir fonksiyonu olarak çizilmiştir.



Şekil 4.50. *P*=1110 MPa sıkıştırma basıncı ve *T*=25, 125, 250, 375, 500, 625, 750, 875 ve 1000°C tavlama sıcaklıklarında ayrı ayrı üretilen Ti_xNi_{1-x} *ŞHNA*'larında ki Ni için deneysel olarak elde edilen 3*d* valens elektron sayılarındaki değişimlerin (Δn_{3d}) alaşımda ki Ni element konsantrasyonunun ($C_{Ni}(1-x)$) bir fonksiyonu olarak verilen grafiği.

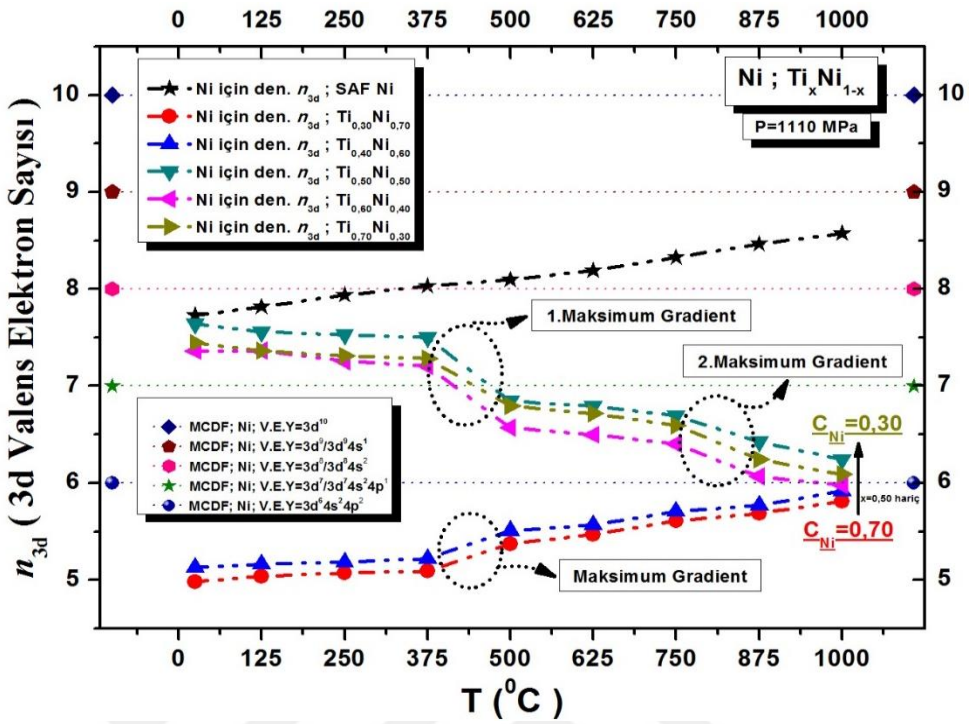
Yukarıdaki grafiklerde bütün tavlama sıcaklıkları için incelenen numunelerdeki Ti ve Ni atomlarının 3*d* ve (4*s*,4*p*) valens elektron sayıları bütün tavlama sıcaklıkları için alaşım elementlerinin bir fonksiyonu olarak incelenmiştir. İnceleme sonucunda herbir tavlama sıcaklığı tek başına düşünüldüğünde konsantrasyona bağlı değişimlerin sistematik olarak bütün tavlama sıcaklıkları için aynı olduğu görülmüştür. Bunun için bu değişimler incelenen *TiNi ŞHNA* serisinin bir karakteristiği olup bir dış parametre altında korunmaktadır. Bu sebeple valens elektron yapıları üzerine basınç etkisi başlığı altında konsantrasyon için yaptığımız açıklamalar burada aynen geçerli olup detaylı bir şekilde bir daha tekrar edilmeyecektir. Bu bölümde valens elektron yapıları üzerine tavlama sıcaklığının etkisi üzerinde durulacaktır. Bu amaçla bütün hesaplanan parametrelerin tavlama sıcaklığının bir fonksiyonu olarak değişimleri aşağıdaki gibi verilmiştir.



Şekil 4.51. *P*=1110 MPa sıkıştırma basıncı ve *T*=25, 125, 250, 375, 500, 625, 750, 875 ve 1000°C tavlama sıcaklıklarında ayrı ayrı üretilen Ti_xNi_{1-x} *ŞHNA*'larında ki Ti için deneysel olarak elde edilen 3*d* valens elektron sayılarının (n_{3d}) *MCDF* hesaplamalarının teorik sonuçları ile karşılaştırmalı olarak tavlama sıcaklığının (*T*(°C)) bir fonksiyonu olarak verilen grafiği.

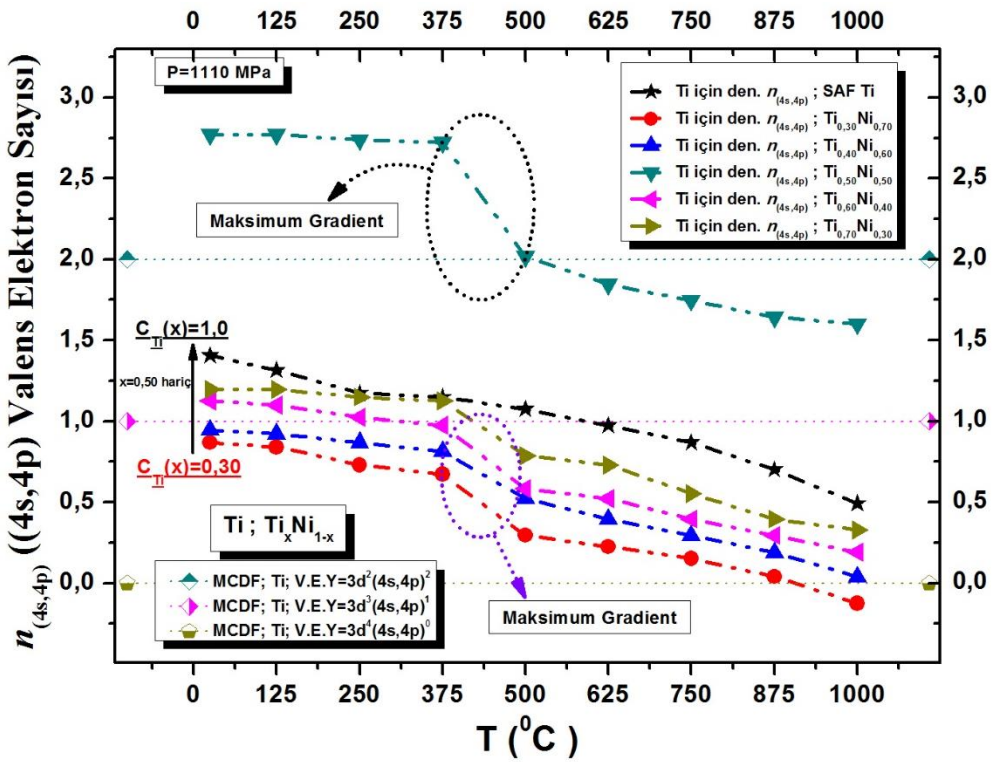
Şekil 4.11 incelendiğinde önceki grafiklerde de belirtildiği gibi Ti_xNi_{1-x} (x=0,30; 0,40; 0,60 ve 0,70) *ŞHNA*'larında Ti element konsantrasyonu arttıkça n_{3d} popülasyonlarının azaldığını ve bu duruma Nitinol'ün uymadığı görülmektedir. Bu grafikten görülmesini istediğimiz asıl duruma gelecek olursak, artan tavlama sıcaklığı ile bütün *ŞHNA*'larda ki Ti ve saf Ti nano metalinin n_{3d} değerlerinin arttığı görülmektedir. Ancak bu artmanın tavlama sıcaklığının bir fonksiyonu olarak, saf Ti nano metali ve alaşım bileşimlerinde ki Ti için farklı olduğu açıkça görülmektedir. Tavlama sıcaklığının bir fonksiyonu olarak saf Ti nano metali için elde edilen n_{3d} popülasyonunun yaklaşık olarak lineer bir şekilde sabit eğimli olarak arttığı belirlenmiştir. *ŞHNA*'lar için ise bu artış 375°C'de ki tavlama sıcaklığına kadar (375°C'de dahil) çok küçük eğimli (bütün alaşım bileşimleri için eğimler yaklaşık olarak eşit) lineer bir şekilde iken 500°C tavlama sıcaklığına geçildiğinde n_{3d} popülasyonlarında aşırı bir artış meydana gelmiş ve bu sıcaklıktan sonraki (500°C'den sonra) tavlama sıcaklıklarında *ŞHNA*'larda ki Ti'nin n_{3d} popülasyonlarında yine küçük eğimli lineer bir artış gözlemlenmiştir. 375°C'den

500°C'ye geçişteki bu keskin gradientler şekil üzerinde de görüldüğü gibi Nitinol için daha fazladır. Bu durum da yine Nitinol'ün diğer *ŞHNA* bileşimlerinden farklı olduğunu açık bir şekilde göstermektedir. Bu durum artan tavlama sıcaklığı ile enerji kazanan *ŞHNA*'larında ki Ti atomlarının diziliminin interatomik ortamda değişmesi ile orbital enerji düzeylerinin bant yapıları oluştururken overlap yapma şekillerinin değişmesinden kaynaklanmaktadır. Çünkü artan tavlama sıcaklığı ile seviyeler arasındaki elektron geçişleri ve farklı element atomları arasındaki yük transferi olaylarının değişmesi söz konusu olmuştur. Burada önemli olan incelenen *TiNi ŞHNA*'larda ki Ti'nin n_{3d} popülasyonlarında 500°C'de ki tavlama anında meydana gelen ani yükselişin sebebinin ne olduğu sorusudur. Bu sorunun cevabına geçmeden önce Şekil 4.52'yi inceleyecek olursak, bu şekilde ilk olarak saf Ni nano metali için elde edilen n_{3d} popülasyonunun artan tavlama sıcaklığının bir fonksiyonu olarak lineer bir şekilde küçük eğimli olarak arttığı görülmektedir. İkinci olarak ise artan tavlama sıcaklığına göre *ŞHNA*'larda ki Ni'nin n_{3d} popülasyonlarının, artan tavlama sıcaklığının bir fonksiyonu olarak Ni'ce zengin alaşımlar için artan yönde iken Nitinol ve Ni'ce fakir alaşımlar için azalan yöndedir. Ayrıca, Ni'ce zengin *ŞHNA*'larda ki Ni'nin n_{3d} popülasyonları 375°C'de ki tavlama sıcaklığına kadar (375°C'de dahil) çok küçük eğimli (her iki alaşım bileşimi için eğimler yaklaşık olarak eşit) lineer bir şekilde artıyor iken 500°C tavlama sıcaklığına geçildiğinde n_{3d} popülasyonlarının değişim eğiminde bir artış meydana gelmiş ve bu sıcaklıktan sonraki (500°C'den sonra) tavlama sıcaklıklarında n_{3d} popülasyonlarında yine küçük eğimli lineer bir artış gözlemlenmiştir. Ancak, Nitinol ve Ni'ce fakir *ŞHNA*'larda ki Ni'nin n_{3d} popülasyonları 375°C'de ki tavlama sıcaklığına kadar (375°C'de dahil) çok küçük eğimli (her üç alaşım bileşimi için eğimler yaklaşık olarak eşit) lineer bir şekilde azalıyor iken 500°C tavlama sıcaklığına geçildiğinde n_{3d} popülasyonlarında aşırı bir azalma meydana gelmiş ve bu sıcaklıktan 750°C tavlama sıcaklığına kadar ki (750°C'de dahil) tavlama sıcaklıklarında n_{3d} popülasyonlarında yine küçük eğimli lineer bir azalma ve daha sonra 875°C tavlama sıcaklığına geçildiğinde yine keskin gradientli bir azalma (bu artışın eğimi 500°C'de gözlenenden daha küçük) meydana gelmiştir. Yukarıda da belirtildiği gibi n_{3d} popülasyonlarında meydana gelen bütün bu durumlar ancak tavlama sıcaklığının artışına bağlı olarak ilgili atomun valens elektron yapısındaki değişimle açıklanabilir.



Şekil 4.52. *P*=1110 MPa sıkıştırma basıncı ve *T*=25, 125, 250, 375, 500, 625, 750, 875 ve 1000°C tavlama sıcaklıklarında ayrı ayrı üretilen Ti_xNi_{1-x} *ŞHNA*'larında ki Ni için deneysel olarak elde edilen 3*d* valens elektron sayılarının (n_{3d}) *MCDF* hesaplamalarının teorik sonuçları ile karşılaştırmalı olarak olarak tavlama sıcaklığının (T*(°C)*) bir fonksiyonu olarak verilen grafiği.

Şimdi alaşım elementlerinin tavlama sıcaklığının bir fonksiyonu olarak (4*s*,4*p*) valens elektron popülasyonlarının nasıl değiştiğini inceleyelim. Şekil 4.53 incelendiğinde artan tavlama sıcaklığı ile hem saf Ti nano metalinin hem de incelenen tüm *ŞHNA*'ların $n_{(4s,4p)}$ popülasyonlarının azaldığını görmekteyiz. Ancak bu azalma saf Ti nano metali için yaklaşık olarak lineer bir şekilde oluyorken, *ŞHNA* bileşimlerinde ki Ti için çok çok küçük bir eğimle 375°C'de ki tavlama sıcaklığına kadar (375°C'de dahil) azalırken 500°C tavlama sıcaklığına geçildiğinde $n_{(4s,4p)}$ popülasyonlarının azalış eğiminde bir artış meydana gelmiş ve bu sıcaklıktan sonraki (500°C'den sonra) tavlama sıcaklıklarında $n_{(4s,4p)}$ popülasyonlarında yine yaklaşık olarak küçük eğimli lineer bir azalma gözlemlenmiştir. Bu sonuç kesin olarak artan tavlama sıcaklığının hem delokalizasyona hemde yüktransferine sebep olduğunun kanıtıdır. Ancak tavlama sıcaklığının değerine göre delokalizasyon ve/veya yük transfer fenomenlerinin etkin olma ihtimaliyeti değişmektedir.

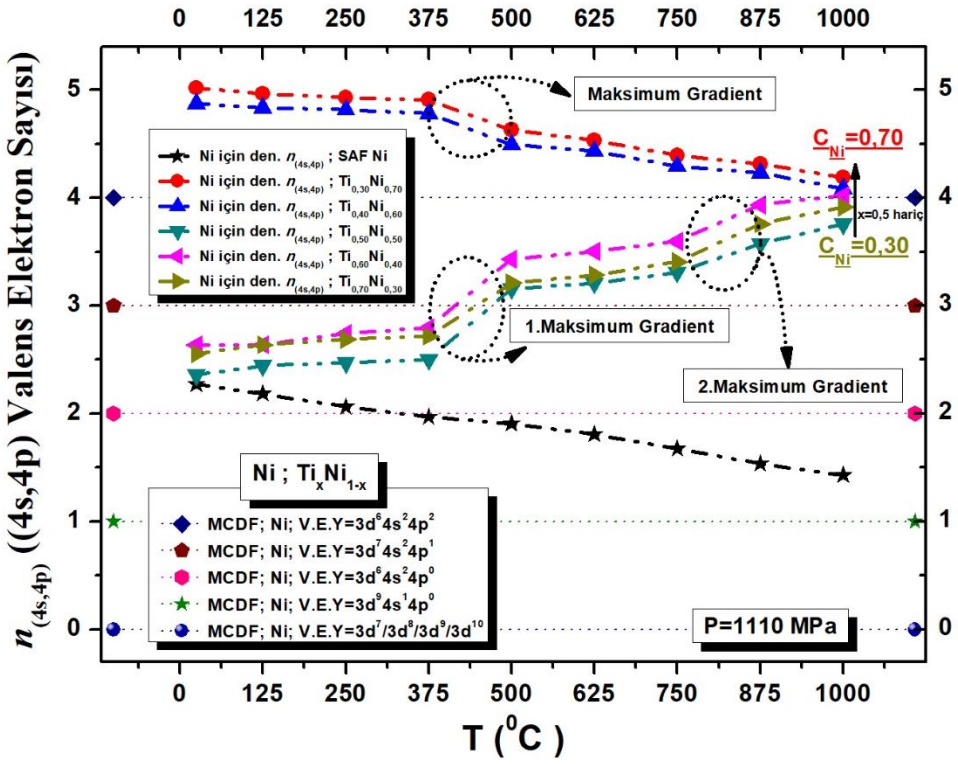


Şekil 4.53. *P*=1110 MPa sıkıştırma basıncı ve *T*=25, 125, 250, 375, 500, 625, 750, 875 ve 1000°C tavlama sıcaklıklarında ayrı ayrı üretilen Ti_xNi_{1-x} *ŞHNA*'larında ki Ti için deneysel olarak elde edilen (4*s*,4*p*) valens elektron sayılarının ($n_{(4s,4p)}$) *MCDF* hesaplamalarının teorik sonuçları ile karşılaştırmalı olarak tavlama sıcaklığının (T*(°C)*) bir fonksiyonu olarak verilen grafiği.

Yukarıda verilenlere ek olarak Şekil 4.53 üzerinde gösterildiği gibi maksimum gradientlerin (değişim eğimlerinin) Nitinol alaşımında diğer alaşımlara göre daha büyük olduğu ve diğer alaşımlar için ise eğimlerin yaklaşık olarak eşit olduğu saptanmıştır.

Şekil 4.54 incelendiğinde ise artan tavlama sıcaklığının, saf Ni nano metalinin $n_{(4s,4p)}$ popülasyonunu sabit eğimli olarak lineer bir şekilde azalttığı, Ni'ce zengin *ŞHNA*'larda ki Ni'nin $n_{(4s,4p)}$ popülasyonlarınını 500°C tavlama sıcaklığına kadar çok fazla etkilemediğini fakat bu tavlama sıcaklığında başlangıç durumuna göre daha büyük bir gradientle azalttığı ve daha sonra tekrar çok küçük eğimli olarak lineer bir şekilde azalttığı saptanmıştır. Ayrıca, Ti'ce zengin *ŞHNA*'larda ki Ni'nin $n_{(4s,4p)}$ popülasyonlarının ise artan tavlama sıcaklığı ile arttığı ve bu artışın iki farklı tavlama sıcaklığında (500°C ve 875°C) maksimum gradient kazandığı belirlenmiş olup bu

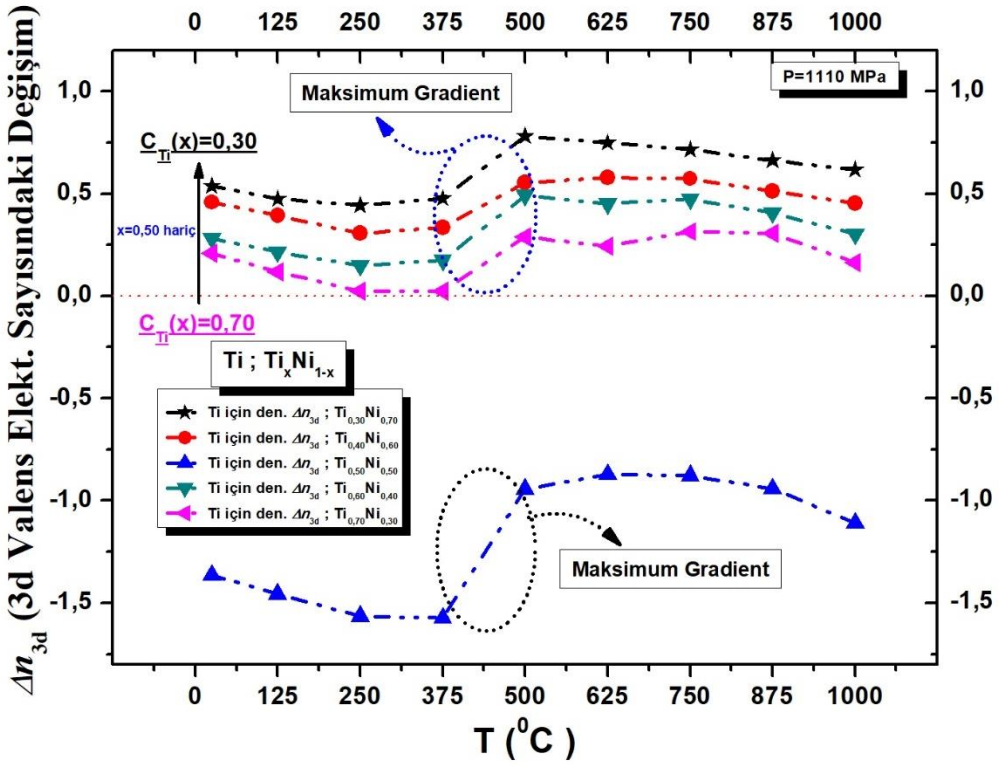
gradientlerden en büyüğü yine 500°C'de meydana gelmiştir.



Şekil 4.54. *P*=1110 MPa sıkıştırma basıncı ve *T*=25, 125, 250, 375, 500, 625, 750, 875 ve 1000°C tavlama sıcaklıklarında ayrı ayrı üretilen Ti_xNi_{1-x} *ŞHNA*'larında ki Ni için deneysel olarak elde edilen (4*s*,4*p*) valens elektron sayılarının ($n_{(4s,4p)}$) *MCDF* hesaplamalarının teorik sonuçları ile karşılaştırmalı olarak tavlama sıcaklığının (T*(°C)*) bir fonksiyonu olarak verilen grafiği.

Elde edilen bulguların tavlama sıcaklığına göre daha doğru yorumları için şimdi alaşımdaki Ti ve Ni atomlarının sahip olduğu valens elektron popülasyonlarının saf metal atomlarının valens elektron popülasyonlarına göre inceleyelim. Bu amaçla Şekil 4.55 incelendiğinde, incelenen tüm *ŞHNA*'larda ki Ti metal atomlarının saf metal atomlarına göre 3*d* popülasyon değişimlerinin (Δn_{3d}) tavlama sıcaklığına bağlı olarak aynı yönelimi gösterdiği, Nitinol'de ki Ti metal atomlarının Δn_{3d} değişiminin negatif yönde olduğu ve diğer alaşım bileşimlerinde ki Ti metal atomlarının Δn_{3d} değişimlerinin ise pozitif yönde olduğu, Nitinol dışındaki alaşım bileşimlerinde bu değişimlerin 500°C tavlama sıcaklığında pozitif yönde maksimum seviyede arttığı, Nitinol için ise bu değişimin 500°C tavlama sıcaklığında negatif yönde azaldığı ve 500°C'den büyük

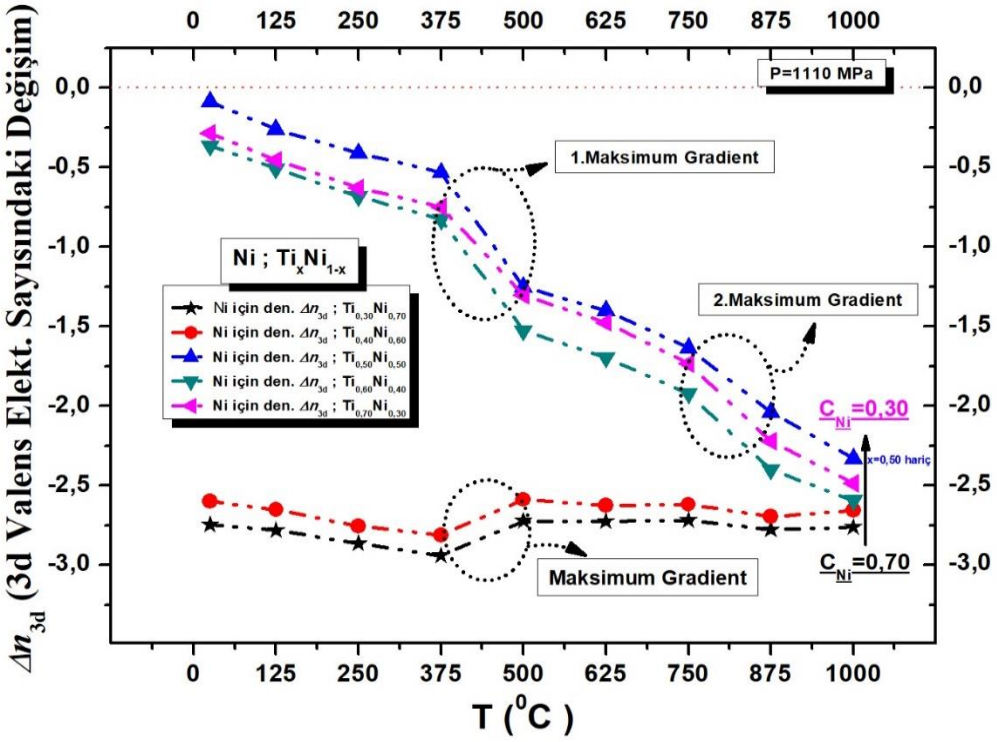
tavlama sıcaklıklarda ise küçük değişimlerin olduğu belirlenmiştir.



Şekil 4.55. *P*=1110 MPa sıkıştırma basıncı ve T=25, 125, 250, 375, 500, 625, 750, 875 ve 1000°C tavlama sıcaklıklarında ayrı ayrı üretilen Ti_xNi_{1-x} *ŞHNA*'larında ki Ti için deneysel olarak elde edilen 3*d* valens elektron sayılarındaki değişimlerin (Δn_{3d}) tavlama sıcaklığının (*T(°C)*) bir fonksiyonu olarak verilen grafiği.

Şekil 4.56 incelendiğinde bütün *ŞHNA*'larda ki Ni'nin Δn_{3d} değişimlerinin negatif yönde olduğu görülmektedir. Tavlama sıcaklığı artışı ile Ti'ce zengin *ŞHNA*'larda ki Ni'nin Δn_{3d} değişimlerinin negatif yönde arttığı belirlenmiştir. Bu alaşımlarda bu durum önce 375°C tavlama sıcaklığında kadar sabit eğimle negatif yönde artma, 500°C tavlama sıcaklığında maksimum eğimle negatif yönde daha fazla artma ve daha sonra 875°C'ye kadar küçük eğimle negatif yönde artma ve 875°C tavlama sıcaklığında yine eğimde çok keskin olmasada bir artış olarak negatif yönde artma şeklindedir. Ancak, Ni'ce zengin *ŞHNA*'larda ki Ni'nin Δn_{3d} değişimleri ise önce 375°C tavlama sıcaklığında kadar çok küçük eğimle negatif yönde artmış, sonra 500°C tavlama sıcaklığında maksimum gradient kazanarak yön değiştirmiş ve negatif yönde azalmış ve 500°C'den büyük tavlama sıcaklıklarında ise değişim hemen hemen hiç yok denecek

kadar Δn_{3d} değeri stabil olmuştur. Sonuç olarak Şekil 4.56'dan tavlama sıcaklığına göre alaşımda ki Ni metal atomlarının Δn_{3d} değişimleri Ni'ce zengin *ŞHNA*'larda daha fazla olmuştur. Bu durum artan tavlama sıcakığı ile alaşım yapısı içerisindeki Ti metal atomlarından ziyade Ni metal atomlarının valens elektron seviyelerinin daha fazla etkilendiğinin göstergesidir.



Şekil 4.56. *P*=1110 MPa sıkıştırma basıncı ve T=25, 125, 250, 375, 500, 625, 750, 875 ve 1000°C tavlama sıcaklıklarında ayrı ayrı üretilen Ti_xNi_{1-x} *ŞHNA*'larında ki Ni için deneysel olarak elde edilen 3*d* valens elektron sayılarındaki değişimlerin (Δn_{3d}) tavlama sıcaklığının (*T*(°*C*)) bir fonksiyonu olarak verilen grafiği.

Yukarıdaki paragraflarda bahsedilen ve şekiller üzerinde gösterilen bu keskin gradientlerin meydana geldiği tavlama sıcaklıklarında acaba ne oldu sorusuna gelecek olursak, incelenen bütün *TiNi ŞHNA*'lar 500°C'de yeniden kristalleşme tavına uğrayarak faz değiştirmişlerdir. Yani martensit fazdan (*B2* faz yapısı) östenit faza ($B19^t$ faz yapısı) geçerek şekil hafıza etkisi kazanmışlardır. Bu tavlama sıcaklığında Ti ve Ni atomlarının dizilimi değişerek farklı bağ uzunluklu yapılar meydana gelmiştir ve böylece orbital enerji durumlarındaki örtüşme sonucu bu sıcaklıkta seviyeler arası yük

transferi olayı meydana gelmiştir. Ayrıca, Nitinol ve Ni'ce fakir *ŞHNA*'larda 875°C'de meydana gelen durum ise aynı faz yapısında (östenit) Ni atomlarının Ti atomları arasına daha fazla difüze olması ve kendi atomları arasında kendinde difüze olayı diğer Ni'ce zengin *ŞHNA*'lara göre daha fazla ihtimaliyette olmasından kaynaklı element atomlarının elektronegativite farkına dayalı yük transferi ile açıklanabilir.

TiNi ŞHNA'larının üretimi esnasında farklı tavlama sıcaklıklarında sinterleme işlemi gerçekleştirildiğinde tavlama sıcaklığı arttıkça her iki alaşım elementinin fermi seviyesinde meydana gelen düşmeden dolayı fermi seviyesi üzerindeki $3d$ doluluk oranı artmış ve $(4s,4p)$ doluluk oranı ise azalmıştır. Ayrıca üretilen *TiNi ŞHNA* yapılarında tavlama sıcaklığı oda sıcaklığından 375°C tavlama sıcaklığına (bu sıcaklık da dahil) kadar artırıldığında yük transferinden ziyade delokalizasyon meydana gelmiştir. Çünkü bu düşük tavlama sıcaklıklarında alaşıma dışardan uygulanan ısı enerjisi alaşımdaki alt enerji seviyelerine sahip orbitallerdeki elektronlara enerji kazandırarak her bir Ti ve Ni bireysel atomlarının kendi içlerinde elektron yapılarının $4s \rightarrow 3d$ geçişleri ile yeniden düzenlenmesine yani delokalize olmasına sebep olur. Artan sıcaklıkla delokalize olan elektron sayısı artmış ve toplam $3d$ popülasyonunda artma ve toplam $(4s,4p)$ popülasyonunda ise azalma gözlemlenmiştir. Ancak 500°C'de tavlanan alaşımlarda yeniden kristalleşme başlamış ($B2 \rightarrow B19'$ faz geçişi veya $hcp \rightarrow bcc$ yapıya geçiş) ve Ni metal atomlarının Ti metal atomları içerisindeki difüzyon hızı (nüfus edebilme hızı) artarak daha fazla çözünmüştür. Bu durum artan tavlama sıcaklığı ile yapı içerisindeki Ni ile Ti'nin termal genleşme katsayılarının artması ve Ni'de ki artışın Ti'de ki artıştan daha fazla olmasından kaynaklanır. Bu sebeple artan çözünme miktarı ile Ni ve Ti nano metal atomlarının orbital enerji düzeyleri interatomik ortamda daha fazla örtüşerek Ni-$3d$-bantlarından Ti-$3d$-bantlarına elektron transferi meydana gelmiştir. Çünkü yeniden kristalleşme sıcaklığında alaşım yapı faz değiştirirken Ni-$3d$ bantları daha yüksek bağlanma enerjisi tarafına kayar ve daralır, bu yüzden yapının kararlı olması için ve süperelastisite özelliğini kazanıp şekil hafıza etkisinin başladığı $B19'$ faz yapısına ulaşması için elektronlar Ni-$3d$ bantlarından Ti-$3d$ bantlarına transfer olur ve böylece Ni-$3d$ popülasyonları azalır. Bunun yanısıra bu sıcaklıkta (500°C) ve daha büyük tavlama sıcaklıkarında delokalizasyon olayı devam eder. Daha yüksek sıcaklıklarda

artık elektronlar daha fazla enerji kazanarak bireysel atomların $3d$ seviyelerinden $4p$ seviyelerine transfer olarak (yani $3d \rightarrow 4p$ geçişleri ile delokalize olarak) d seviyesi doluluk oranı azalmaya başlar. Bu sebeple son denge durumunda başlangıç hale göre $3d$ seviyesi azalmış veya artmış olabilir. Ni'ce fakir *ŞHNA*'larda ki Ni'nin $3d$ seviyelerinde 875°C'de ki ikinci maksimum gradientin sebebi budur. Ayrıca Ni'ce zengin *ŞHNA*'larda ki $3d$ popülasyonlarının artmasının sebebi ise artan tavlama sıcaklığı ile $4s \rightarrow 3d$ geçişlerinin daha fazla ihtimaliyette meydana gelmesidir. Yani alaşımlama sırasında uygulanan sinterleme sıcaklığı (tavlama sıcaklığı) alaşım yapı içerisindeki metal atomları arasında hem yük transferi hem de delokalizasyon fenomenlerini kuvvetli bir şekilde etkilemektedir.

Sonuç olarak, *TiNi ŞHNA*'larının üretimi sırasında sinterleme anında uygulanan tavlama sıcaklığının alaşım elementlerinin ve saf nano metallerin valens elektron yapılarını kuvvetli bir şekilde etkilediği, bu etkinin alaşımda ki Ti ve Ni için alaşım bileşimine göre farklı olduğu, bu farklılığın alaşım elementlerinin konsantrasyonlarına göre uygulanan ısıl işlem sürecinde alaşımın element atomlarının bağlanma şekillerine göre değiştiği, belirli tavlama sıcaklığında (500°C) incelenen *TiNi ŞHNA*'ların faz değiştirdiği, artan tavlama sıcaklığının alaşım element atomlarının birbiri içinde difüze olma durumunu ve kendi içinde difüze olma durumunu değiştirerek valens elektron yapılarını etkilediği, saf nano Ti ve Ni metallerinin her ikisi içinde artan tavlama sıcaklığına göre $3d$ elektron popülasyonlarının yaklaşık olarak lineer bir şekilde arttığı belirlenmiştir. Bu durumların tamamının alaşımdaki metal atomlarının kendi orbital enerji düzeyleri arasında ve farklı element atomlarının orbital enerji düzeyleri arasındaki elektronların delokalize ve/veya transfer olma durumlarının farklılığından kaynaklandığı belirlenmiştir.

Şimdi alaşım elementlerinden ziyade bu belirtilen olaylar neticesinde alaşımı toplam olarak karakterize eden valens elektron yapılarının hem alaşım konsantrasyonunun hem de tavlama sıcaklığının bir fonksiyonu olarak nasıl değiştiğini inceleyelim.

Çizelge 4.15. 10 nm partikül boyutuna sahip Ti ve Ni nano metallerinin belirli konsantrasyonlardaki karışımları 1110 MPa basınç değerinde preslenerek sinterleme yapılmadan oda sıcaklığında (25°C) ve sırasıyla 125°C, 250°C, 375°C, 500°C, 625°C, 875°C, 1000°C tavlama sıcaklıklarında sinterlenmesi ile elde edilen Ti_xNi_{1-x} *ŞHNA*'larının teorik ve deneysel olarak hesaplanan ağırlıklı ortalama valens elektron popülasyon değerleri (A_{3d} ve $A_{(4s,4p)}$; elektron/atom) ve alaşımdaki elementlerin süperpozisyonundan elde edilen deneysel süperpozisyon valens elektron popülasyon değerleri (S_{3d} ve $S_{(4s,4p)}$; elektron/atom).

	***P*=1110 MPa ve *T*=25°C'deki Ti_xNi_{1-x} alaşımı için**					
	Teo.	Den.	Den.	Teo.	Den.	Den.
Numune	A_{3d}	A_{3d}	S_{3d}	$A_{(4s,4p)}$	$A_{(4s,4p)}$	$S_{(4s,4p)}$
Ni	8,0000	7,7280	-----	2,0000	2,2720	-----
$Ti_{0,30}Ni_{0,70}$	6,2000	6,1877	4,4268	2,0000	2,0123	3,7732
$Ti_{0,40}Ni_{0,60}$	5,6000	5,6743	4,2972	2,0000	1,9257	3,3028
$Ti_{0,50}Ni_{0,50}$	5,0000	5,1609	4,4353	2,0000	1,8392	2,5648
$Ti_{0,60}Ni_{0,40}$	4,4000	4,6474	4,6700	2,0000	1,7526	1,7300
$Ti_{0,70}Ni_{0,30}$	3,8000	4,1340	4,1948	2,0000	1,6660	1,6052
Ti	2,0000	2,5937	-----	2,0000	1,4063	-----

	***P*=1110 MPa ve *T*=125°C'deki Ti_xNi_{1-x} alaşımı için**					
	Teo.	Den.	Den.	Teo.	Den.	Den.
Numune	A_{3d}	A_{3d}	S_{3d}	$A_{(4s,4p)}$	$A_{(4s,4p)}$	$S_{(4s,4p)}$
Ni	8,0000	7,8167	-----	2,0000	2,1833	-----
$Ti_{0,30}Ni_{0,70}$	6,2000	6,2770	4,4728	2,0000	1,9230	3,7272
$Ti_{0,40}Ni_{0,60}$	5,6000	5,7638	4,3298	2,0000	1,8362	3,2702
$Ti_{0,50}Ni_{0,50}$	5,0000	5,2506	4,3927	2,0000	1,7494	2,6074
$Ti_{0,60}Ni_{0,40}$	4,4000	4,7374	4,6634	2,0000	1,6626	1,7366
$Ti_{0,70}Ni_{0,30}$	3,8000	4,2242	4,1703	2,0000	1,5758	1,6297
Ti	2,0000	2,6845	-----	2,0000	1,3155	-----

	***P*=1110 MPa ve *T*=250°C'deki Ti_xNi_{1-x} alaşımı için**					
	Teo.	Den.	Den.	Teo.	Den.	Den.
Numune	A_{3d}	A_{3d}	S_{3d}	$A_{(4s,4p)}$	$A_{(4s,4p)}$	$S_{(4s,4p)}$
Ni	8,0000	7,9380	-----	2,0000	2,0620	-----
$Ti_{0,30}Ni_{0,70}$	6,2000	6,4044	4,5316	2,0000	1,7956	3,6684
$Ti_{0,40}Ni_{0,60}$	5,6000	5,8932	4,3623	2,0000	1,7068	3,2377
$Ti_{0,50}Ni_{0,50}$	5,0000	5,3820	4,3944	2,0000	1,6180	2,6057
$Ti_{0,60}Ni_{0,40}$	4,4000	4,8708	4,6873	2,0000	1,5292	1,7127
$Ti_{0,70}Ni_{0,30}$	3,8000	4,3596	4,1880	2,0000	1,4404	1,6120
Ti	2,0000	2,8260	-----	2,0000	1,1740	-----

Çizelge 4.15. (devam)

	***P*=1110 MPa ve *T*=375°C'deki Ti_xNi_{1-x} alaşımı için**					
	Teo.	Den.	Den.	Teo.	Den.	Den.
Numune	A_{3d}	A_{3d}	S_{3d}	$A_{(4s,4p)}$	$A_{(4s,4p)}$	$S_{(4s,4p)}$
Ni	8,0000	8,0314	-----	2,0000	1,9686	-----
$Ti_{0,30}Ni_{0,70}$	6,2000	6,4770	4,5616	2,0000	1,7230	3,6384
$Ti_{0,40}Ni_{0,60}$	5,6000	5,9589	4,4064	2,0000	1,6411	3,1936
$Ti_{0,50}Ni_{0,50}$	5,0000	5,4408	4,3884	2,0000	1,5592	2,6117
$Ti_{0,60}Ni_{0,40}$	4,4000	4,9227	4,6972	2,0000	1,4773	1,7028
$Ti_{0,70}Ni_{0,30}$	3,8000	4,4046	4,1971	2,0000	1,3954	1,6029
Ti	2,0000	2,8502	-----	2,0000	1,1498	-----

	***P*=1110 MPa ve *T*=500°C'deki Ti_xNi_{1-x} alaşımı için**					
	Teo.	Den.	Den.	Teo.	Den.	Den.
Numune	A_{3d}	A_{3d}	S_{3d}	$A_{(4s,4p)}$	$A_{(4s,4p)}$	$S_{(4s,4p)}$
Ni	8,0000	8,0949	-----	2,0000	1,9051	-----
$Ti_{0,30}Ni_{0,70}$	6,2000	6,5437	4,8715	2,0000	1,6563	3,3285
$Ti_{0,40}Ni_{0,60}$	5,6000	6,0266	4,6951	2,0000	1,5734	2,9049
$Ti_{0,50}Ni_{0,50}$	5,0000	5,5095	4,4121	2,0000	1,4905	2,5879
$Ti_{0,60}Ni_{0,40}$	4,4000	4,9924	4,6770	2,0000	1,4076	1,7230
$Ti_{0,70}Ni_{0,30}$	3,8000	4,4753	4,2869	2,0000	1,3247	1,5131
Ti	2,0000	2,9241	-----	2,0000	1,0759	-----

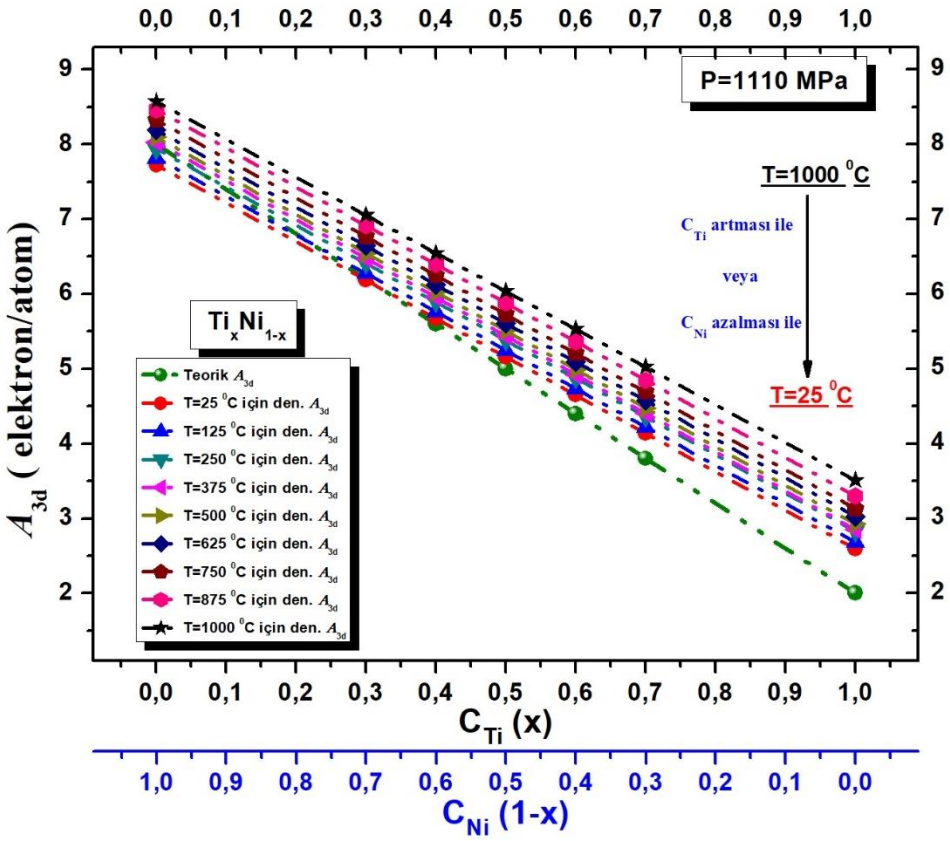
	***P*=1110 MPa ve *T*=625°C'deki Ti_xNi_{1-x} alaşımı için**					
	Teo.	Den.	Den.	Teo.	Den.	Den.
Numune	A_{3d}	A_{3d}	S_{3d}	$A_{(4s,4p)}$	$A_{(4s,4p)}$	$S_{(4s,4p)}$
Ni	8,0000	8,1921	-----	2,0000	1,8079	-----
$Ti_{0,30}Ni_{0,70}$	6,2000	6,6422	4,9600	2,0000	1,5578	3,2400
$Ti_{0,40}Ni_{0,60}$	5,6000	6,1256	4,7815	2,0000	1,4744	2,8185
$Ti_{0,50}Ni_{0,50}$	5,0000	5,6090	4,4730	2,0000	1,3911	2,5270
$Ti_{0,60}Ni_{0,40}$	4,4000	5,0923	4,6848	2,0000	1,3077	1,7152
$Ti_{0,70}Ni_{0,30}$	3,8000	4,5757	4,3035	2,0000	1,2243	1,4965
Ti	2,0000	3,0258	-----	2,0000	0,9742	-----

Çizelge 4.15. (devam)

	***P*=1110 MPa ve *T*=750°C'deki Ti_xNi_{1-x} alaşımı için**					
	Teo.	Den.	Den.	Teo.	Den.	Den.
Numune	A_{3d}	A_{3d}	S_{3d}	$A_{(4s,4p)}$	$A_{(4s,4p)}$	$S_{(4s,4p)}$
Ni	8,0000	8,3258	-----	2,0000	1,6742	-----
$Ti_{0,30}Ni_{0,70}$	6,2000	6,7675	5,0785	2,0000	1,4326	3,1215
$Ti_{0,40}Ni_{0,60}$	5,6000	6,2480	4,9061	2,0000	1,3520	2,6939
$Ti_{0,50}Ni_{0,50}$	5,0000	5,7286	4,4726	2,0000	1,2715	2,5274
$Ti_{0,60}Ni_{0,40}$	4,4000	5,2091	4,7235	2,0000	1,1909	1,6765
$Ti_{0,70}Ni_{0,30}$	3,8000	4,6897	4,3902	2,0000	1,1104	1,4098
Ti	2,0000	3,1313	-----	2,0000	0,8687	-----

	***P*=1110 MPa ve *T*=875°C'deki Ti_xNi_{1-x} alaşımı için**					
	Teo.	Den.	Den.	Teo.	Den.	Den.
Numune	A_{3d}	A_{3d}	S_{3d}	$A_{(4s,4p)}$	$A_{(4s,4p)}$	$S_{(4s,4p)}$
Ni	8,0000	8,4645	-----	2,0000	1,5355	-----
$Ti_{0,30}Ni_{0,70}$	6,2000	6,9146	5,1690	2,0000	1,2855	3,0311
$Ti_{0,40}Ni_{0,60}$	5,6000	6,3979	4,9852	2,0000	1,2021	2,6148
$Ti_{0,50}Ni_{0,50}$	5,0000	5,8813	4,3913	2,0000	1,1188	2,6087
$Ti_{0,60}Ni_{0,40}$	4,4000	5,3646	4,6487	2,0000	1,0354	1,7513
$Ti_{0,70}Ni_{0,30}$	3,8000	4,8480	4,3954	2,0000	0,9521	1,4045
Ti	2,0000	3,2980	-----	2,0000	0,7020	-----

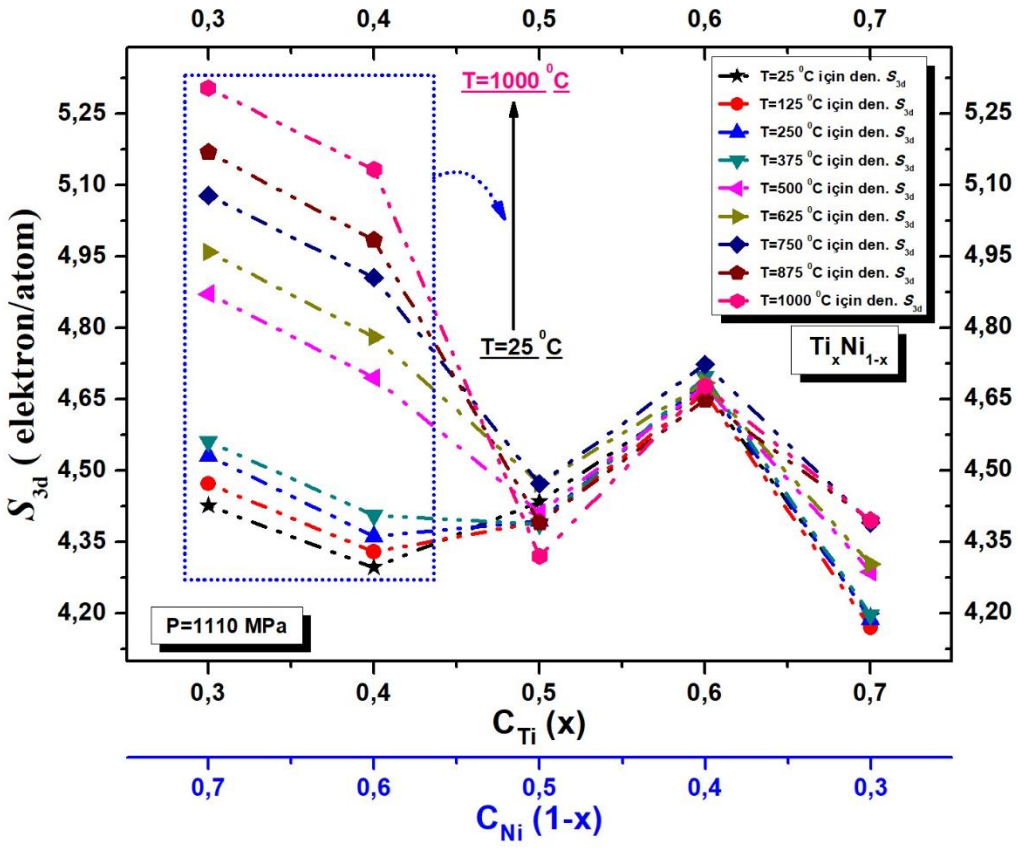
	***P*=1110 MPa ve *T*=1000°C'deki Ti_xNi_{1-x} alaşımı için**					
	Teo.	Den.	Den.	Teo.	Den.	Den.
Numune	A_{3d}	A_{3d}	S_{3d}	$A_{(4s,4p)}$	$A_{(4s,4p)}$	$S_{(4s,4p)}$
Ni	8,0000	8,5722	-----	2,0000	1,4278	-----
$Ti_{0,30}Ni_{0,70}$	6,2000	7,0529	5,3043	2,0000	1,1471	2,8957
$Ti_{0,40}Ni_{0,60}$	5,6000	6,5464	5,1330	2,0000	1,0536	2,4670
$Ti_{0,50}Ni_{0,50}$	5,0000	6,0400	4,3203	2,0000	0,9600	2,6798
$Ti_{0,60}Ni_{0,40}$	4,4000	5,5336	4,6775	2,0000	0,8664	1,7225
$Ti_{0,70}Ni_{0,30}$	3,8000	5,0271	4,3953	2,0000	0,7729	1,4047
Ti	2,0000	3,5078	-----	2,0000	0,4922	-----



Şekil 4.57. *P*=1110 MPa sıkıştırma basıncında ve *T*=25, 125, 250, 375, 500, 625, 750, 875 ve 1000°C tavlama sıcaklıklarında ayrı ayrı üretilen Ti_xNi_{1-x} *ŞHNA*'larının ağırlıklı ortalama 3*d* valens elektron popülasyonlarının (A_{3d}) alaşımda ki Ti element konsantrasyonunun ($C_{Ti}(x)$) ve Ni element konsantrasyonunun ($C_{Ni}(1-x)$) bir fonksiyonu olarak verilen grafiği.

Şekil 4.57 incelendiğinde üretilen tüm Ti_xNi_{1-x} *ŞHNA*'larının ağırlıklı ortalama 3*d* valens elektron popülasyonlarının (A_{3d}) alaşımda ki Ti atomlarının konsantrasyonunun artışı ile veya Ni atomlarının konsantrasyonunun azalışı ile teorik sonuçlara uygun bir şekilde sabit eğimli olarak lineer bir şekilde azaldığı saptanmıştır. Ayrıca bütün tavlama sıcaklıkları için değişim eğimleri hemen hemen birbirine eşittir. Bu beklenen bir sonuçtur çünkü Ti atomlarının *d* bantlarının doluluk oranı Ni atomlarının *d* bantlarının doluluk oranından az olduğu için A_{3d} sayısının Ni'ce zengin *ŞHNA*'lar için daha büyük olması gerekir. Bu durumun grafiktenden görüldüğü üzere bütün tavlama sıcaklıkları için aynı olmasının yanı sıra artan tavlama sıcaklığı değerinin tüm *TiNi ŞHNA*'larda A_{3d} popülasyonunu artırdığı belirlenmiştir. Bu durum saf Ti ve Ni nano metalerinin her ikisinde de artan tavlama sıcaklığı ile elektronların $4s \rightarrow 3d$ geçişleri ile delokalize olmasından kaynaklanmaktadır. Ayrıca, teorik ve deneysel sonuçlar hemen hemen

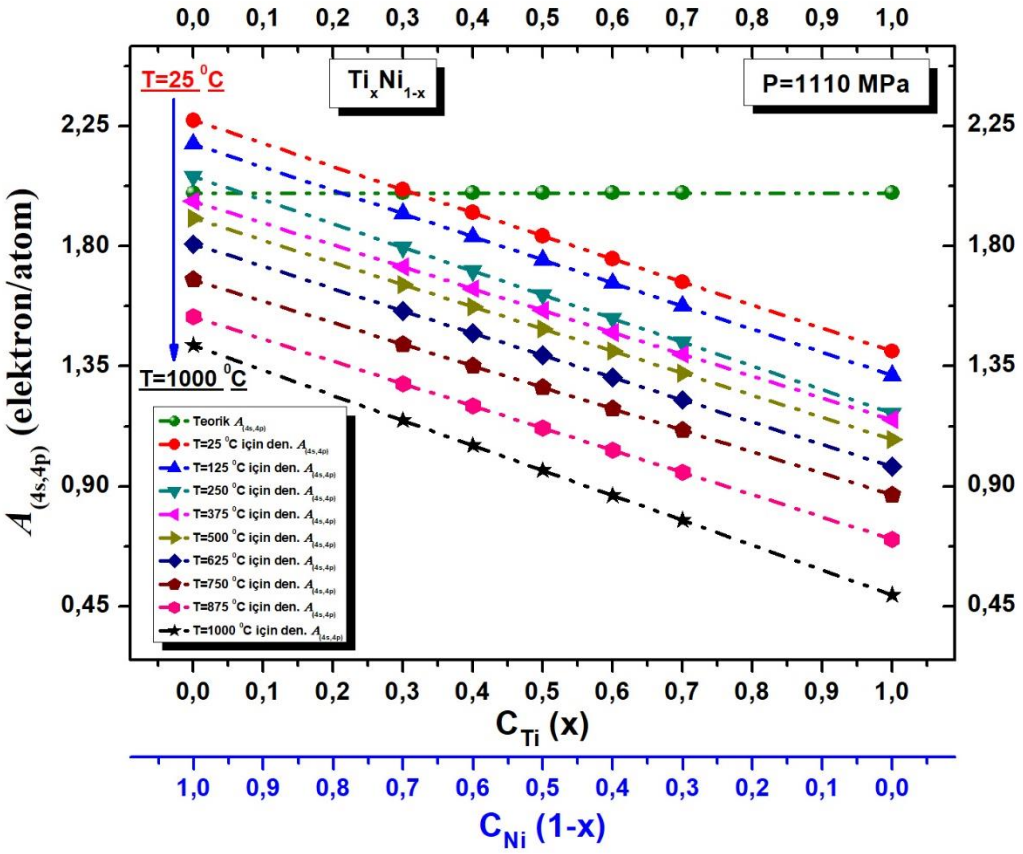
benzer karakteristik değişim göstermiş ve oda sıcaklığı için elde edilen deneysel ağırlıklı ortalama 3*d* valens elektron popülasyonları (A_{3d}) teorik sonuçlarla oldukça uyum içerisindedir. Bunun yanı sıra elde edilen deneysel A_{3d} değerleri, artan Ti konsantrasyonu ile teorik sonuçlardan küçük bir sapma ile pozitif yönde artarak uzaklaşmıştır. Bunun sebebi ise teorik sonuçlar hesaplanırken tavlama sıcaklığının etkisinin dikkate alınmamasıdır.



Şekil 4.58. *P*=1110 MPa sıkıştırma basıncında ve *T*=25, 125, 250, 375, 500, 625, 750, 875 ve 1000°C tavlama sıcaklıklarında ayrı ayrı üretilen Ti_xNi_{1-x} *ŞHNA*'larının süperpozisyon 3*d* valens elektron popülasyonlarının (S_{3d}) alaşımda ki Ti element konsantrasyonunun ($C_{Ti}(x)$) ve Ni element konsantrasyonunun ($C_{Ni}(1-x)$) bir fonksiyonu olarak verilen grafiği.

Şekil 4.58 incelendiğinde incelenen *ŞHNA*'ların süperpozisyon 3*d* valens elektron popülasyonlarının (S_{3d}) alaşımda ki Ni element konsantrasyonuna veya Ti element konsantrasyonuna bağlı olarak birbirlerinden oldukça farklı olduğu saptanmıştır. Bu durum alaşımlama sırasında alaşım elementlerinin orbital enerjileri seviyelerinin interatomik ortamda farklı şekillerde overlap yaptığının göstergesidir. Ayrıca Ni'ce

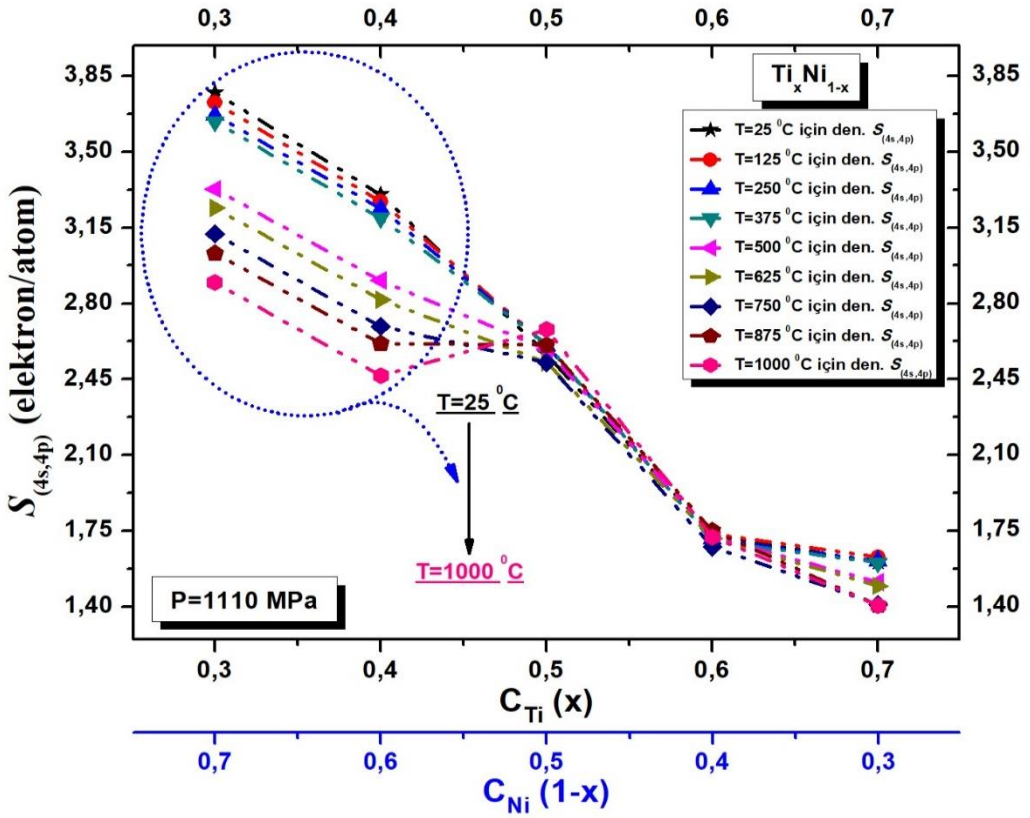
zengin *ŞHNA*'lar için tavlama sıcaklığı arttıkça süperpozisyon 3*d* valens elektron popülasyonlarının (S_{3d}) arttığı ve diğer *ŞHNA*'lar için ise fazla değişim olmadığı belirlenmiştir. Ni'ce zengin *ŞHNA*'lar ve Nitinol arasında en yüksek S_{3d} popülasyonunan $Ti_{0,60}Ni_{0,40}$ *ŞHNA*'mı sahiptir.



Şekil 4.59. *P*=1110 MPa sıkıştırma basıncında ve *T*=25, 125, 250, 375, 500, 625, 750, 875 ve 1000°C tavlama sıcaklıklarında ayrı ayrı üretilen Ti_xNi_{1-x} *ŞHNA*'larının ağırlıklı ortalama (4s,4p) valens elektron popülasyonlarının ($A_{(4s,4p)}$) alaşımda ki Ti element konsantrasyonunun ($C_{Ti}(x)$) ve Ni element konsantrasyonunun ($C_{Ni}(1-x)$) bir fonksiyonu olarak verilen grafiği.

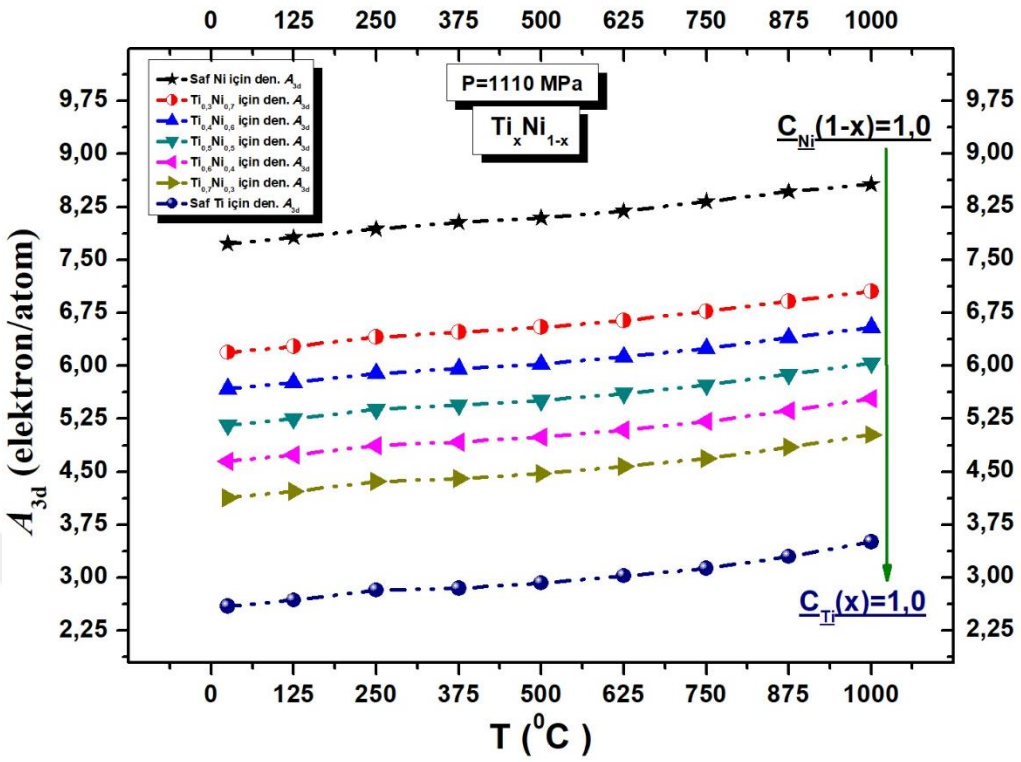
Şekil 4.59 incelendiğinde Ti_xNi_{1-x} (x=0,30; 0,40; 0,50; 0,60 ve 0,70) *ŞHNA*'larının ağırlıklı ortalama (4*s*,4*p*) valens elektron popülasyonlarının ($A_{(4s,4p)}$) alaşımda ki Ti konsantrasyonunun artışı ile veya Ni konsantrasyonunun azalışı ile teorik olarak elde edilen sonuçlara göre değişmemiştir. Ancak, deneysel olarak bütün tavlama sıcaklıkları için Ti konsantrasyonunun artışı ile veya Ni konsantrasyonunun azalışı ile $A_{(4s,4p)}$ popülasyonlarının lineer bir şekilde azaldığı saptanmıştır. Bu lineer eğrilerin eğimlerinin tüm tavlama sıcaklıkları için birbirlerine eşit olduğu belirlenmiştir. Ayrıca artan tavlama

sıcaklığı ile tüm incelenen numunelerin $A_{(4s,4p)}$ popülasyonlarının azaldığı belirlenmiştir. Bu azalmanın nasıl olduğu tavlama sıcaklığının fonksiyonu olarak ilerki kısımlarda incelenecektir. Deneysel ve teorik değerler arasında oluşan bu farklılık teorik hesaplamalar esnasında tavlama sıcaklığı etkisinin dikkate alınmamasından kaynaklanır. Bu sonuç alaşım üretimi sırasında uygulanan tavlama sıcaklığının önemli bir parametre olduğunun göstergesidir.



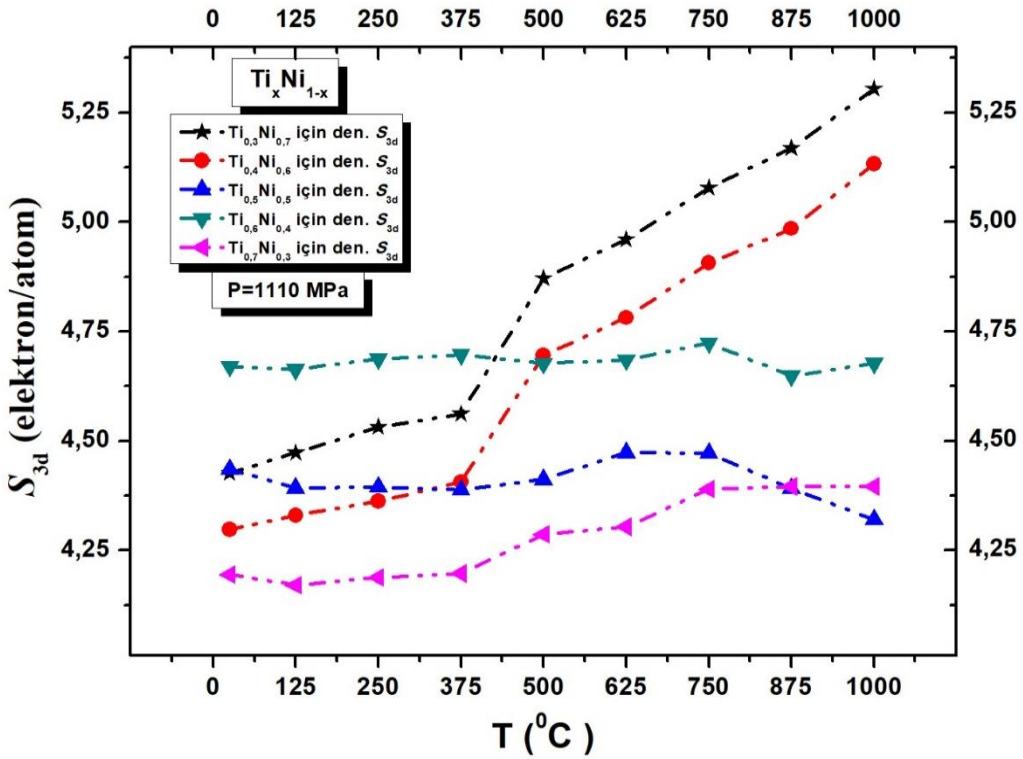
Şekil 4.60. *P*=1110 MPa sıkıştırma basıncında ve *T*=25, 125, 250, 375, 500, 625, 750, 875 ve 1000°C tavlama sıcaklıklarında ayrı ayrı üretilen Ti_xNi_{1-x} *ŞHNA*'larının süperpozisyon (4s,4p) valens elektron popülasyonlarının ($S_{(4s,4p)}$) alaşımda ki Ti element konsantrasyonunun ($C_{Ti}(x)$) ve Ni element konsantrasyonunun ($C_{Ni}(1-x)$) bir fonksiyonu olarak verilen grafiği.

Şekil 4.60 incelendiğinde artan tavlama sıcaklığının, Nitinol ve Ti'ce zengin *ŞHNA*'ların süperpozisyon (4*s*,4*p*) valens elektron popülasyonları ($S_{(4s,4p)}$) üzerine çok fazla etki etmediği, ancak Ni'ce zengin *ŞHNA*'ların $S_{(4s,4p)}$ popülasyonlarını azalttığı, artan Ti konsantrasyonu ile veya azalan Ni konsantrasyonu ile süperpozisyon (4s,4p) valens elektron popülasyonlarının ($S_{(4s,4p)}$) genel olarak azaldığı saptanmıştır.



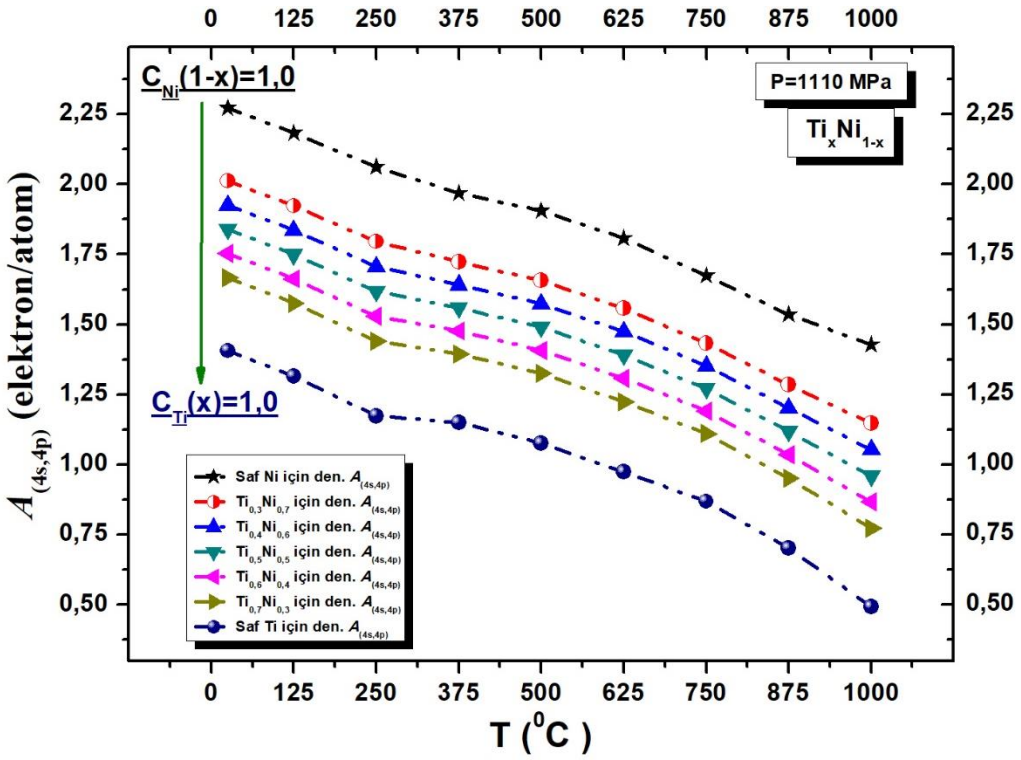
Şekil 4.61. *P*=1110 MPa sıkıştırma basıncında ve *T*=25, 125, 250, 375, 500, 625, 750, 875 ve 1000°C tavlama sıcaklıklarında ayrı ayrı üretilen Ti_xNi_{1-x} *ŞHNA*'larının ağırlıklı ortalama 3*d* valens elektron popülasyonlarının (A_{3d}) tavlama sıcaklığının (*T(°C)*) bir fonksiyonu olarak verilen grafiği.

Şekil 4.61 incelendiğinde artan tavlama sıcaklığı ile bütün *ŞHNA*'ların ve saf Ti ve Ni nano metallerinin ağırlıklı ortalama 3*d* valens elektron popülasyonlarının (A_{3d}) hemen hemen birbirlerine eşit sabit bir eğim ile lineer bir şekilde arttığı belirlenmiştir. Bu değişim eğimlerinin birbirlerine eşit olması sonucundan eğer alaşım element atomlarının orbital enerji seviyeleri arasında örtüşme olmasaydı bütün alaşım bileşimlerinin tavlama sıcaklığı ile valens elektron yapıları aynı olması gerekir sonucu çıkardı. Ancak bu böyle olmamaktadır. Zira örtüşme hem alaşım konsantrasyonuna hem de tavlama sıcaklığının değerine göre değişiklik arz etmektedir. Nitekim Şekil 4.62'de verilen grafik durumun böyle olmadığının göstergesidir. Ayrıca karşılaştırma yapabilmek açısından örtüşme olmama şartı ile alaşımda ki Ni element konsantrasyonu arttıkça A_{3d} popülasyonunun arttığı bu grafikten de açıkça görülmektedir.



Şekil 4.62. *P*=1110 MPa sıkıştırma basıncında ve *T*=25, 125, 250, 375, 500, 625, 750, 875 ve 1000°C tavlama sıcaklıklarında ayrı ayrı üretilen Ti_xNi_{1-x} *ŞHNA*'larının süperpozisyon 3*d* valens elektron popülasyonlarının (S_{3d}) tavlama sıcaklığının (*T(°C)*) bir fonksiyonu olarak verilen grafiği.

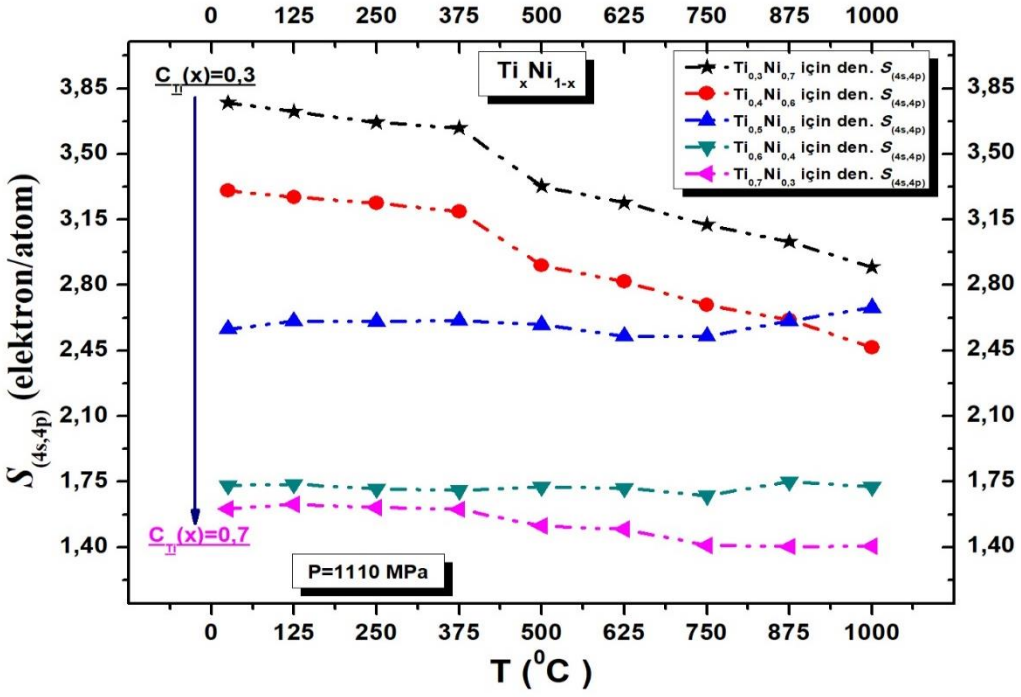
Şekil 4.62 incelendiğinde, Ni'ce zengin Ti_xNi_{1-x} *ŞHNA*'larının süperpozisyon 3*d* valens elektron popülasyonlarında (S_{3d}) artan sıcaklıkla 375°C tavlama sıcaklığına kadar (bu sıcaklıkta dahil) küçük eğimle arttığı, 500°C tavlama sıcaklığında çok keskin bir artış olduğu ve 500°C tavlama sıcaklığından büyük sıcaklıklarda düşük sıcaklıklara göre daha büyük eğimle arttığı saptanmıştır. Bu durum bu alaşımlarda hem delokalizasyon ile hem de yük transferi ile toplam 3*d*-bantlarının doluluk oranının arttığının ve (4*s*,4*p*)-bantlarının ise doluluk oranının azaldığının göstergesidir. Ayrıca bu grafikte Nitinol ve $Ti_{0,60}Ni_{0,40}$ *ŞHNA*'mının küçük dalgalanmalar dışında artan tavlama sıcaklığı ile S_{3d} popülasyonlarının 875°C tavlama sıcaklığına kadar hemen hemen sabit kaldığı ve 875°C'den sonra çok az azaldığı belirlenmiştir. Buna ek olarak $Ti_{0,70}Ni_{0,30}$ *ŞHNA*'mının S_{3d} popülasyonu ise düşük sıcaklıklarda hemen hemen sabit iken 375°C'den büyük tavlama sıcaklıkları için önce artmış sonra yine stabilleştiği gözlemlenmiştir.



Şekil 4.63. *P*=1110 MPa sıkıştırma basıncında ve *T*=25, 125, 250, 375, 500, 625, 750, 875 ve 1000°C tavlama sıcaklıklarında ayrı ayrı üretilen Ti_xNi_{1-x} *ŞHNA*'larının ağırlıklı ortalama (4*s*,4*p*) valens elektron popülasyonlarının ($A_{(4s,4p)}$) tavlama sıcaklığının (*T*(°*C*)) bir fonksiyonu olarak verilen grafiği.

Şekil 4.63 incelendiğinde, artan tavlama sıcaklığının bütün incelenen nıumunelerin ortalama (4*s*,4*p*) valens elektron popülasyonlarını ($A_{(4s,4p)}$) lineere yakın bir şekilde azalttığı ve bu azalış eğimlerinin yaklaşık olarak aynı olduğu saptanmıştır. Ayrıca, incelenen Ti_xNi_{1-x} *ŞHNA*'larının ağırlıklı ortalama (4*s*,4*p*) valens elektron popülasyonlarının ($A_{(4s,4p)}$) artan Ti konsantrasyonu ile azaldığı belirlenmiştir. Bu durum alaşım element atomlarının orbital enerji seviyeleri arasında örtüşme olmasa dahi bireysel atomların kendi enerji seviyeleri arasında artan sıcaklıkla elektronların $4s \rightarrow 3d$ geçişlerini yaparak delokalize olacağının kuvvetli delilidir. Ancak bu durum gerçek alaşım durumunu yansıtmamaktadır. Nitekim orbital enerji seviyeleri arasındaki örtüşme ihtimali dikkate alınarak hesaplanan süperpozisyon (4*s*,4*p*) valens elektron popülasyonlarının ($S_{(4s,4p)}$) tavlama sıcaklığının bir fonksiyonu olarak verilen Şekil 4.64 incelendiğinde, artan tavlama sıcaklığı ile Ni'ce zengin Ti_xNi_{1-x} *ŞHNA*'larının $S_{(4s,4p)}$ popülasyonlarının azaldığını ancak diğer *ŞHNA*'ların ise düşük sıcaklıklarda hemen

hemen hiç değişmediğini, Nitinol'ün $S_{(4s,4p)}$ popülasyonlarında yüksek sıcaklıklarda çok az bir artma olduğunu, $Ti_{0,70}Ni_{0,30}$ *ŞHNA*'mının $S_{(4s,4p)}$ popülasyonlarında 500°C'de azalma olup daha sonra stabilleştiğini ve $Ti_{0,60}Ni_{0,40}$ *ŞHNA*'mının $S_{(4s,4p)}$ popülasyonlarında neredeyse hiç değişme olmadığını belirlemekteyiz. Ayrıca, incelenen Ti_xNi_{1-x} *ŞHNA*'larının $S_{(4s,4p)}$ popülasyonlarının artan Ti konsantrasyonu ile genel olarak azaldığı belirlenmiştir.



Şekil 4.64. *P*=1110 MPa sıkıştırma basıncında ve *T*=25, 125, 250, 375, 500, 625, 750, 875 ve 1000°C tavlama sıcaklıklarında ayrı ayrı üretilen Ti_xNi_{1-x} *ŞHNA*'larının süperpozisyon (4*s*,4*p*) valens elektron popülasyonlarının ($S_{(4s,4p)}$) tavlama sıcaklığının (*T*(°C)) bir fonksiyonu olarak verilen grafiği.

Yukarıda verilen parametreler ve grafiklerin yanı sıra şimdi alaşımı karakterize eden valens elektron konsantrasyonlarını inceleyelim. Bu parametreler Çizelge 4.16'da verilmiş ve sonuçlar hem alaşım element konsantrasyonlarının hem de tavlama sıcaklığının bir fonksiyonu olarak çizilmiştir.

Çizelge 4.16. 10 nm partikül boyutuna sahip Ti ve Ni nano metallerinin belirli konsantrasyonlardaki karışımları 1110 MPa basınç değerinde preslenerek sinterleme yapılmadan oda sıcaklığında (25°C) ve sırasıyla 125°C, 250°C, 375°C, 500°C, 625°C, 875°C, 1000°C tavlama sıcaklıklarında sinterlenmesi ile elde edilen Ti_xNi_{1-x} *ŞHNA*'larının 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 $C_{S(4s,4p)}$).

	***P*=1110 MPa ve *T*=25°C'deki Ti_xNi_{1-x} alaşımı için**					
	Teo.	Den.	Den.	Teo.	Den.	Den.
Numune	C_{A3d}	C_{A3d}	C_{S3d}	$C_{A(4s,4p)}$	$C_{A(4s,4p)}$	$C_{S(4s,4p)}$
Ni	0,2857	0,2760	-----	0,0714	0,0811	-----
$Ti_{0,30}Ni_{0,70}$	0,2366	0,2362	0,1690	0,0763	0,0768	0,1440
$Ti_{0,40}Ni_{0,60}$	0,2188	0,2217	0,1679	0,0781	0,0752	0,1290
$Ti_{0,50}Ni_{0,50}$	0,2000	0,2064	0,1774	0,0800	0,0736	0,1026
$Ti_{0,60}Ni_{0,40}$	0,1803	0,1905	0,1914	0,0820	0,0718	0,0709
$Ti_{0,70}Ni_{0,30}$	0,1597	0,1737	0,1763	0,0840	0,0700	0,0674
Ti	0,0909	0,1179	-----	0,0909	0,0639	-----

	***P*=740 MPa ve *T*=125°C'deki Ti_xNi_{1-x} alaşımı için**					
	Teo.	Den.	Den.	Teo.	Den.	Den.
Numune	C_{A3d}	C_{A3d}	C_{S3d}	$C_{A(4s,4p)}$	$C_{A(4s,4p)}$	$C_{S(4s,4p)}$
Ni	0,2857	0,2792	-----	0,0714	0,0780	-----
$Ti_{0,30}Ni_{0,70}$	0,2366	0,2396	0,1707	0,0763	0,0734	0,1423
$Ti_{0,40}Ni_{0,60}$	0,2188	0,2251	0,1691	0,0781	0,0717	0,1277
$Ti_{0,50}Ni_{0,50}$	0,2000	0,2100	0,1757	0,0800	0,0700	0,1043
$Ti_{0,60}Ni_{0,40}$	0,1803	0,1942	0,1911	0,0820	0,0681	0,0712
$Ti_{0,70}Ni_{0,30}$	0,1597	0,1775	0,1752	0,0840	0,0662	0,0685
Ti	0,0909	0,1220	-----	0,0909	0,0598	-----

	***P*=1110 MPa ve *T*=250°C'deki Ti_xNi_{1-x} alaşımı için**					
	Teo.	Den.	Den.	Teo.	Den.	Den.
Numune	C_{A3d}	C_{A3d}	C_{S3d}	$C_{A(4s,4p)}$	$C_{A(4s,4p)}$	$C_{S(4s,4p)}$
Ni	0,2857	0,2835	-----	0,0714	0,0736	-----
$Ti_{0,30}Ni_{0,70}$	0,2366	0,2444	0,1730	0,0763	0,0685	0,1400
$Ti_{0,40}Ni_{0,60}$	0,2188	0,2302	0,1704	0,0781	0,0667	0,1265
$Ti_{0,50}Ni_{0,50}$	0,2000	0,2153	0,1758	0,0800	0,0647	0,1042
$Ti_{0,60}Ni_{0,40}$	0,1803	0,1996	0,1921	0,0820	0,0627	0,0702
$Ti_{0,70}Ni_{0,30}$	0,1597	0,1832	0,1760	0,0840	0,0605	0,0677
Ti	0,0909	0,1285	-----	0,0909	0,0534	-----

Çizelge 4.16. (devam)

	***P*=1110 MPa ve *T*=375°C'deki Ti_xNi_{1-x} alaşımı için**					
	Teo.	Den.	Den.	Teo.	Den.	Den.
Numune	C_{A3d}	C_{A3d}	C_{S3d}	$C_{A(4s,4p)}$	$C_{A(4s,4p)}$	$C_{S(4s,4p)}$
Ni	0,2857	0,2868	-----	0,0714	0,0703	-----
$Ti_{0,30}Ni_{0,70}$	0,2366	0,2472	0,1741	0,0763	0,0658	0,1389
$Ti_{0,40}Ni_{0,60}$	0,2188	0,2328	0,1721	0,0781	0,0641	0,1248
$Ti_{0,50}Ni_{0,50}$	0,2000	0,2176	0,1755	0,0800	0,0624	0,1045
$Ti_{0,60}Ni_{0,40}$	0,1803	0,2017	0,1925	0,0820	0,0605	0,0698
$Ti_{0,70}Ni_{0,30}$	0,1597	0,1851	0,1763	0,0840	0,0586	0,0673
Ti	0,0909	0,1296	-----	0,0909	0,0523	-----

	***P*=1110 MPa ve *T*=500°C'deki Ti_xNi_{1-x} alaşımı için**					
	Teo.	Den.	Den.	Teo.	Den.	Den.
Numune	C_{A3d}	C_{A3d}	C_{S3d}	$C_{A(4s,4p)}$	$C_{A(4s,4p)}$	$C_{S(4s,4p)}$
Ni	0,2857	0,2891	-----	0,0714	0,0680	-----
$Ti_{0,30}Ni_{0,70}$	0,2366	0,2498	0,1859	0,0763	0,0632	0,1270
$Ti_{0,40}Ni_{0,60}$	0,2188	0,2354	0,1834	0,0781	0,0615	0,1135
$Ti_{0,50}Ni_{0,50}$	0,2000	0,2204	0,1765	0,0800	0,0596	0,1035
$Ti_{0,60}Ni_{0,40}$	0,1803	0,2046	0,1917	0,0820	0,0577	0,0706
$Ti_{0,70}Ni_{0,30}$	0,1597	0,1880	0,1801	0,0840	0,0557	0,0636
Ti	0,0909	0,1329	-----	0,0909	0,0489	-----

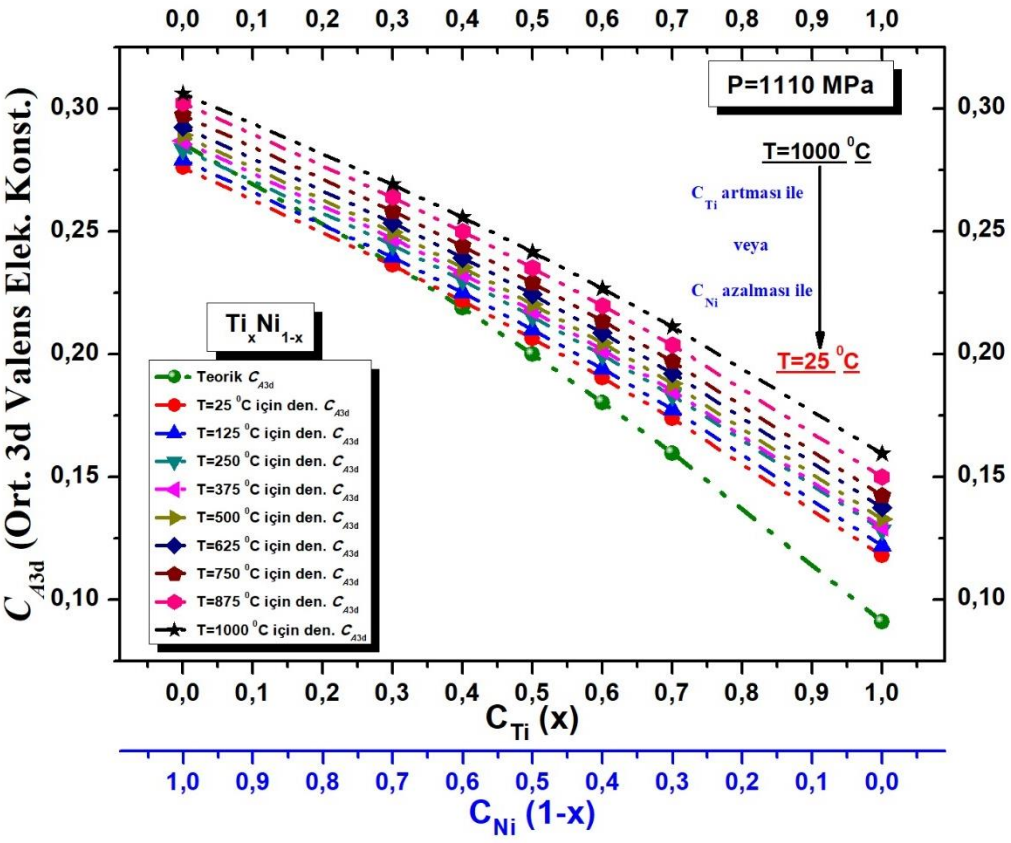
	***P*=1110 MPa ve *T*=625°C'deki Ti_xNi_{1-x} alaşımı için**					
	Teo.	Den.	Den.	Teo.	Den.	Den.
Numune	C_{A3d}	C_{A3d}	C_{S3d}	$C_{A(4s,4p)}$	$C_{A(4s,4p)}$	$C_{S(4s,4p)}$
Ni	0,2857	0,2926	-----	0,0714	0,0646	-----
$Ti_{0,30}Ni_{0,70}$	0,2366	0,2535	0,1893	0,0763	0,0595	0,1237
$Ti_{0,40}Ni_{0,60}$	0,2188	0,2393	0,1868	0,0781	0,0576	0,1101
$Ti_{0,50}Ni_{0,50}$	0,2000	0,2244	0,1789	0,0800	0,0556	0,1011
$Ti_{0,60}Ni_{0,40}$	0,1803	0,2087	0,1920	0,0820	0,0536	0,0703
$Ti_{0,70}Ni_{0,30}$	0,1597	0,1923	0,1808	0,0840	0,0514	0,0629
Ti	0,0909	0,1375	-----	0,0909	0,0443	-----

Çizelge 4.16. (devam)

	***P*=1110 MPa ve *T*=750°C'deki Ti_xNi_{1-x} alaşımı için**					
	Teo.	Den.	Den.	Teo.	Den.	Den.
Numune	C_{A3d}	C_{A3d}	C_{S3d}	$C_{A(4s,4p)}$	$C_{A(4s,4p)}$	$C_{S(4s,4p)}$
Ni	0,2857	0,2974	-----	0,0714	0,0598	-----
$Ti_{0,30}Ni_{0,70}$	0,2366	0,2583	0,1938	0,0763	0,0547	0,1191
$Ti_{0,40}Ni_{0,60}$	0,2188	0,2441	0,1916	0,0781	0,0528	0,1052
$Ti_{0,50}Ni_{0,50}$	0,2000	0,2291	0,1789	0,0800	0,0509	0,1011
$Ti_{0,60}Ni_{0,40}$	0,1803	0,2135	0,1936	0,0820	0,0488	0,0687
$Ti_{0,70}Ni_{0,30}$	0,1597	0,1970	0,1845	0,0840	0,0467	0,0592
Ti	0,0909	0,1423	-----	0,0909	0,0395	-----

	***P*=1110 MPa ve *T*=875°C'deki Ti_xNi_{1-x} alaşımı için**					
	Teo.	Den.	Den.	Teo.	Den.	Den.
Numune	C_{A3d}	C_{A3d}	C_{S3d}	$C_{A(4s,4p)}$	$C_{A(4s,4p)}$	$C_{S(4s,4p)}$
Ni	0,2857	0,3023	-----	0,0714	0,0548	-----
$Ti_{0,30}Ni_{0,70}$	0,2366	0,2639	0,1973	0,0763	0,0491	0,1157
$Ti_{0,40}Ni_{0,60}$	0,2188	0,2499	0,1947	0,0781	0,0470	0,1021
$Ti_{0,50}Ni_{0,50}$	0,2000	0,2353	0,1757	0,0800	0,0448	0,1043
$Ti_{0,60}Ni_{0,40}$	0,1803	0,2199	0,1905	0,0820	0,0424	0,0718
$Ti_{0,70}Ni_{0,30}$	0,1597	0,2037	0,1847	0,0840	0,0400	0,0590
Ti	0,0909	0,1499	-----	0,0909	0,0319	-----

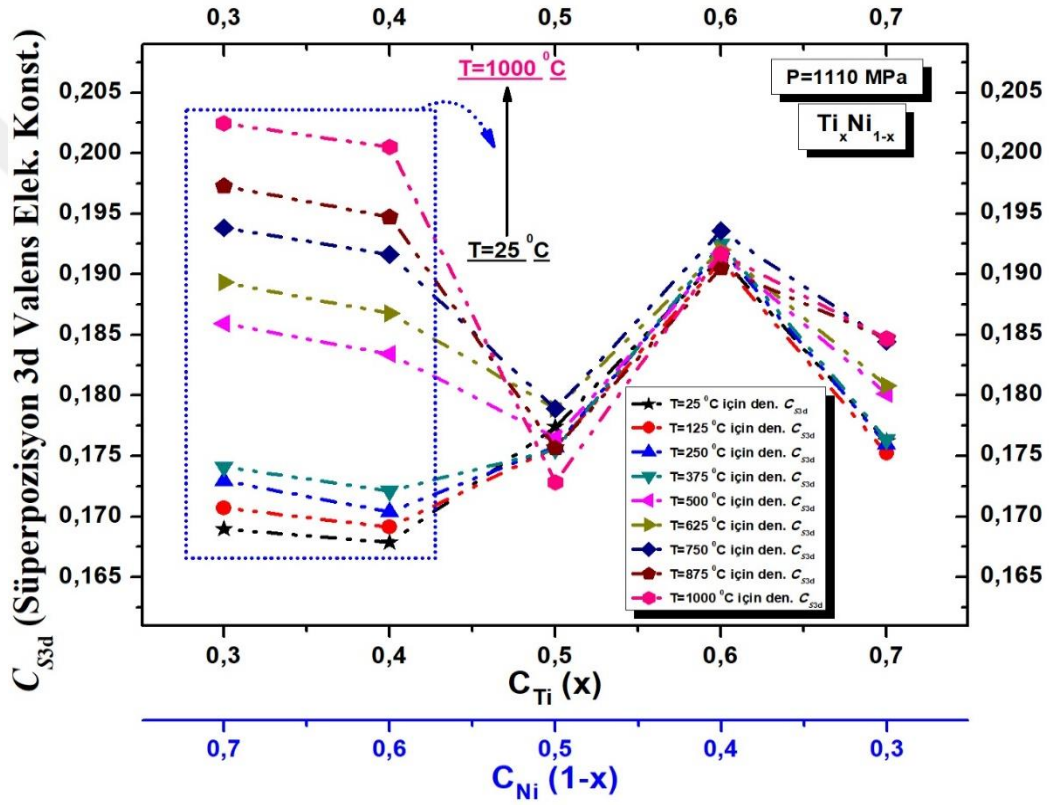
	***P*=1110 MPa ve *T*=1000°C'deki Ti_xNi_{1-x} alaşımı için**					
	Teo.	Den.	Den.	Teo.	Den.	Den.
Numune	C_{A3d}	C_{A3d}	C_{S3d}	$C_{A(4s,4p)}$	$C_{A(4s,4p)}$	$C_{S(4s,4p)}$
Ni	0,2857	0,3062	-----	0,0714	0,0510	-----
$Ti_{0,30}Ni_{0,70}$	0,2366	0,2692	0,2025	0,0763	0,0438	0,1105
$Ti_{0,40}Ni_{0,60}$	0,2188	0,2557	0,2005	0,0781	0,0412	0,0964
$Ti_{0,50}Ni_{0,50}$	0,2000	0,2416	0,1728	0,0800	0,0384	0,1072
$Ti_{0,60}Ni_{0,40}$	0,1803	0,2268	0,1917	0,0820	0,0355	0,0706
$Ti_{0,70}Ni_{0,30}$	0,1597	0,2112	0,1847	0,0840	0,0325	0,0590
Ti	0,0909	0,1594	-----	0,0909	0,0224	-----



Şekil 4.65. *P*=1110 MPa sıkıştırma basıncı ve *T*=25, 125, 250, 375, 500, 625, 750, 875 ve 1000°C tavlama sıcaklıklarında ayrı ayrı üretilen Ti_xNi_{1-x} *ŞHNA*'larının ağırlıklı ortalama 3*d* valens elektron konsantrasyonlarının (C_{A3d}) alaşımda ki Ti element konsantrasyonunun ($C_{Ti}(x)$) ve Ni element konsantrasyonunun ($C_{Ni}(1-x)$) bir fonksiyonu olarak verilen grafiği.

Şekil 4.65 incelendiğinde üretilen tüm Ti_xNi_{1-x} *ŞHNA*'larının ağırlıklı ortalama 3*d* valens elektron konsantrasyonları (C_{A3d}) alaşımdaki Ti atomlarının konsantrasyonunun artışı ile veya Ni atomlarının konsantrasyonunun azalışı ile teorik sonuçlara uygun bir şekilde negatif yönde artan eğimli 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 tavlama sıcaklığı etkisi dikkate alınmadan hesaplanan teorik değerin veya deneysel değerin yanlış olduğu anlamına gelmemesinin yanı sıra uygulanan tavlama sıcaklığının artması ile alaşımın toplam 3*d* doluluk oranını artırdığının bir sonucudur. Ayrıca grafikten de görüldüğü gibi Ti atomlarının 3*d*

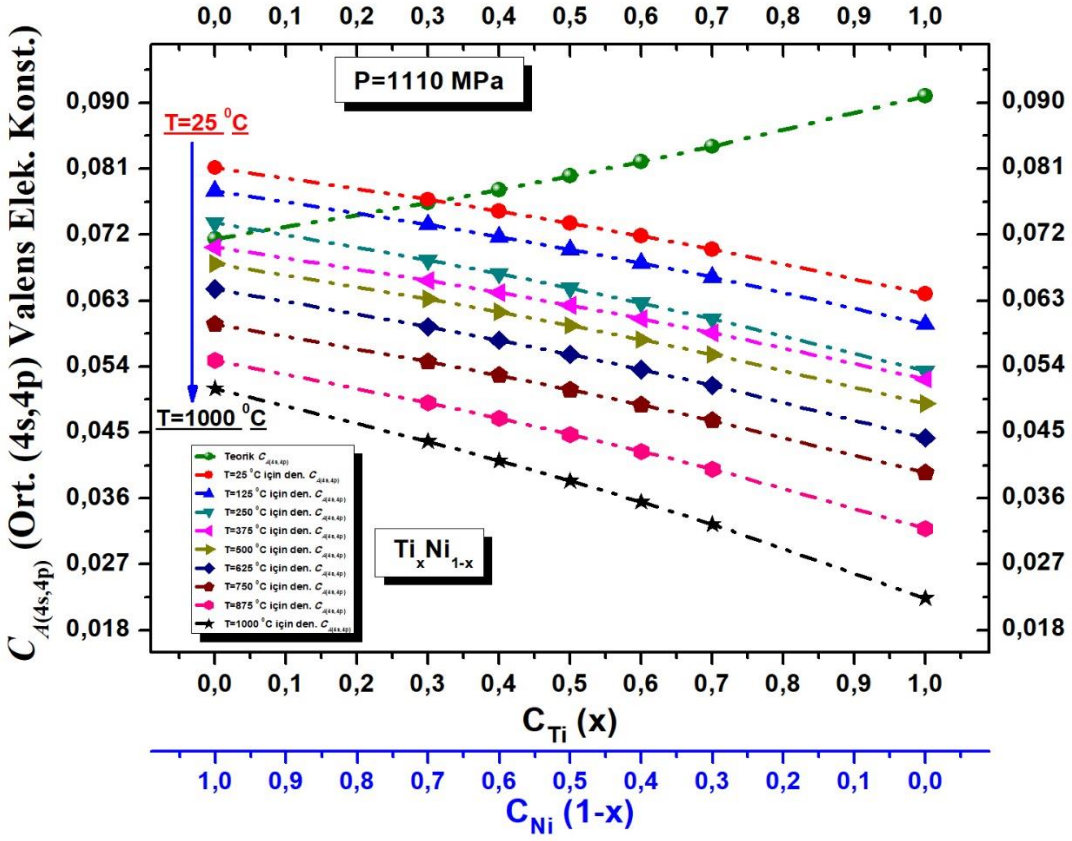
bantlarının doluluk oranı Ni atomlarının 3d bantlarının doluluk oranından az olduğu için C_{A3d} sayısının Ni'ce zengin *ŞHNA*'lar için daha büyüktür. Bu durum bütün tavlama sıcaklığı değerleri için aynıdır. Ayrıca, deneysel sonuçlar Ti'ce zengin *ŞHNA*'larda teorik sonuçlardan gittikçe uzaklaşmaktadır. Bu durum bireysel Ti atomlarının kendi orbital enerji seviyeleri arasındaki $4s \rightarrow 3d$ geçişlerinin artan sıcaklık değeri ile daha fazla meydana geldiğinin göstergesidir.



Şekil 4.66. *P*=1110 MPa sıkıştırma basıncı ve *T*=25, 125, 250, 375, 500, 625, 750, 875 ve 1000°C tavlama sıcaklıklarında ayrı ayrı üretilen Ti_xNi_{1-x} *ŞHNA*'larının süperpozisyon 3d valens elektron konsantrasyonlarının (C_{S3d}) alaşımda ki Ti element konsantrasyonunun ($C_{Ti}(x)$) ve Ni element konsantrasyonunun ($C_{Ni}(1-x)$) bir fonksiyonu olarak verilen grafiği.

Şekil 4.66 incelendiğinde incelenen *ŞHNA*'ların süperpozisyon 3d valens elektron konsantrasyonlarının (C_{S3d}) alaşımda ki Ni element konsantrasyonuna veya Ti element konsantrasyonuna bağlı olarak birbirlerinden oldukça farklı olduğu saptanmıştır. Bu durum alaşımlama sırasında alaşım elementlerinin orbital enerjileri seviyelerinin interatomik ortamda farklı şekillerde overlap yaptığının göstergesidir. Ayrıca Ni'ce

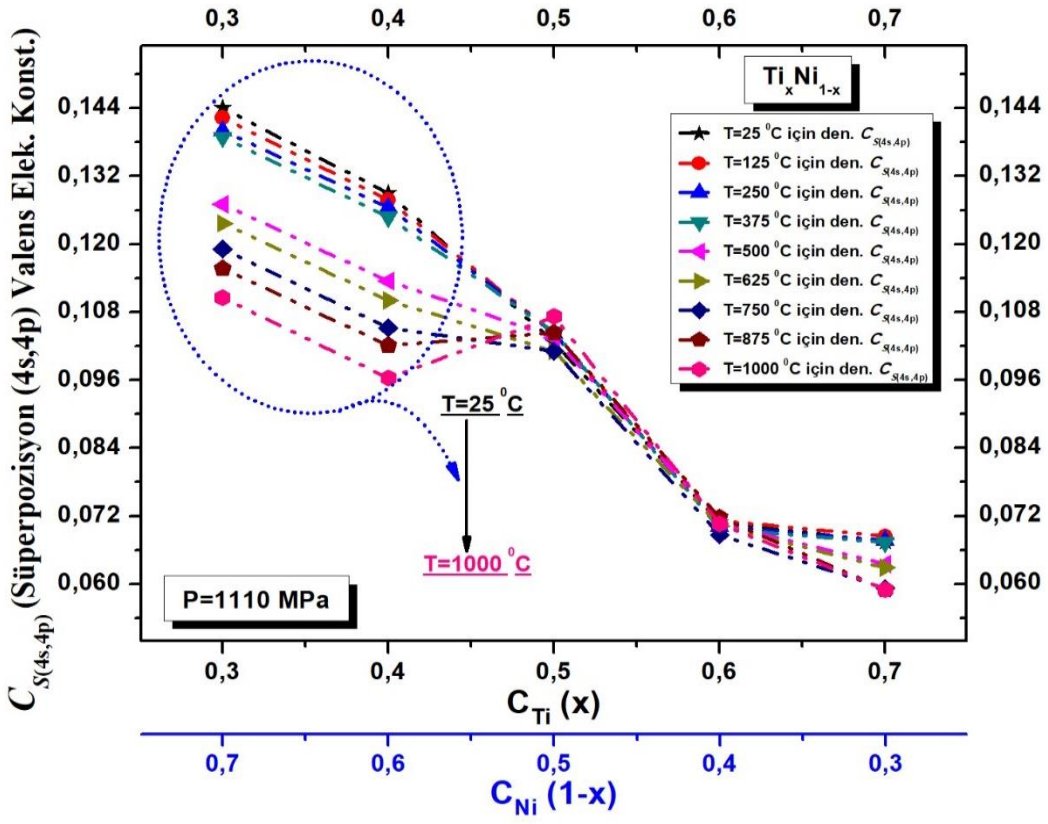
zengin *ŞHNA*'lar için tavlama sıcaklığı arttıkça C_{S3d} konsantrasyonlarının arttığı ve diğer *ŞHNA*'lar için ise fazla değişim olmadığı belirlenmiştir. Ni'ce zengin *ŞHNA*'lar ve Nitinol arasında en yüksek C_{S3d} konsantrasyonuna $Ti_{0,60}Ni_{0,40}$ *ŞHNA*'mı sahiptir.



Şekil 4.67. *P*=1110 MPa sıkıştırma basıncı ve *T*=25, 125, 250, 375, 500, 625, 750, 875 ve 1000°C tavlama sıcaklıklarında ayrı ayrı üretilen Ti_xNi_{1-x} *ŞHNA*'larının ağırlıklı ortalama (4*s*,4*p*) valens elektron konsantrasyonlarının ($C_{A(4s,4p)}$) alaşımda ki Ti element konsantrasyonunun ($C_{Ti}(x)$) ve Ni element konsantrasyonunun ($C_{Ni}(1\text{-}x)$) bir fonksiyonu olarak verilen grafiği.

Şekil 4.67 incelendiğinde tüm incelenen *ŞHNA*'larının teorik olarak hesaplanan ağırlıklı ortalama (4*s*,4*p*) valens elektron konsantrasyonlarının ($C_{A(4s,4p)}$) alaşımda ki Ti konsantrasyonunun artışı ile veya Ni konsantrasyonunun azalışı ile lineer bir şekilde artarken, deneysel olarak hesaplanan $C_{A(4s,4p)}$ konsantrasyonlarının bütün tavlama sıcaklıkları için Ti konsantrasyonunun artışı ile veya Ni konsantrasyonunun azalışı ile lineer bir şekilde azaldığı saptanmıştır. Bu lineer eğrilerin eğimlerinin tüm tavlama sıcaklıkları için hemen hemen birbirlerine eşit olduğu belirlenmiştir. Ayrıca artan

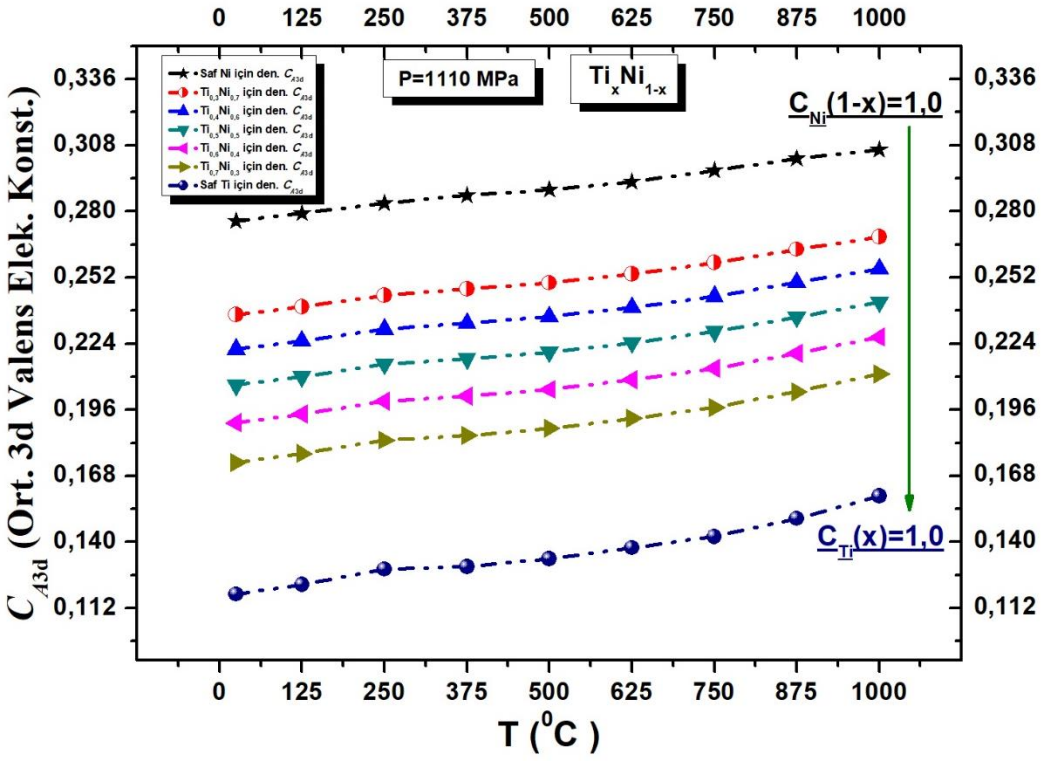
tavlama sıcaklığı ile tüm incelenen numunelerin $C_{A(4s,4p)}$ konsantrasyonlarının azaldığı belirlenmiştir. Bu azalmanın nasıl olduğu tavlama sıcaklığının fonksiyonu olarak ilerki kısımlarda incelenecektir. Deneysel ve teorik değerler arasında oluşan bu farklılık teorik hesaplamalar esnasında tavlama sıcaklığı etkisinin dikkate alınmamasından kaynaklanır. Bu sonuç alaşım üretimi sırasında uygulanan tavlama sıcaklığının artması ile orbital enerji seviyeleri arasındaki $4s \rightarrow 3d$ toplam elektron geçişlerinin artacağının kanıtlarından birisidir.



Şekil 4.68. *P*=1110 MPa sıkıştırma basıncı ve *T*=25, 125, 250, 375, 500, 625, 750, 875 ve 1000°C tavlama sıcaklıklarında ayrı ayrı üretilen Ti_xNi_{1-x} *ŞHNA*'larının süperpozisyon (4s,4*p*) valens elektron konsantrasyonlarının ($C_{S(4s,4p)}$) alaşımda ki Ti element konsantrasyonunun ($C_{Ti}(x)$) ve Ni element konsantrasyonunun ($C_{Ni}(1-x)$) bir fonksiyonu olarak verilen grafiği.

Şekil 4.68 incelendiğinde, artan Ti konsantrasyonu ile veya azalan Ni konsantrasyonu ile Ti_xNi_{1-x} *ŞHNA*'larının süperpozisyon (4s,4*p*) valens elektron konsantrasyonlarının ($C_{S(4s,4p)}$) genelde azaldığı, Nitinol ve Ti'ce zengin Ti_xNi_{1-x} *ŞHNA*'larının süperpozisyon (4s,4*p*) valens elektron konsantrasyonlarının ($C_{S(4s,4p)}$) tavlama sıcaklığı ile belirgin

olarak etkilenmediği, Ni'ce zengin Ti_xNi_{1-x} *ŞHNA*'larının süperpozisyon (4s,4*p*) valens elektron konsantrasyonlarının ($C_{S(4s,4p)}$) tavlama sıcaklığı artışı ile belirgin olarak azaldığı saptanmıştır.

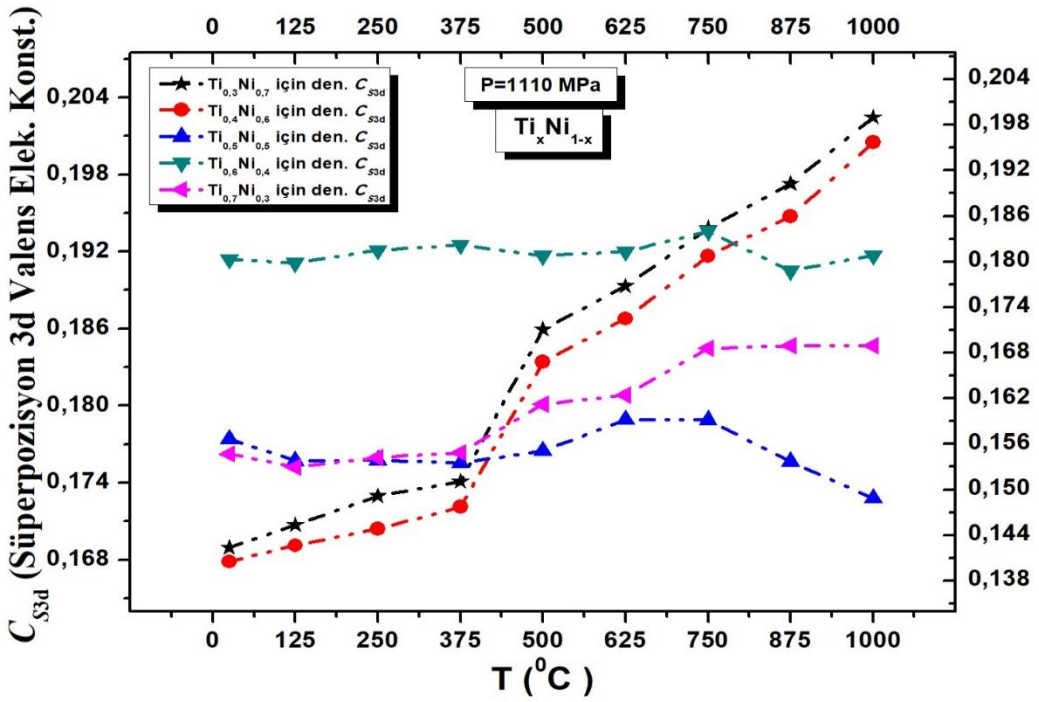


Şekil 4.69. *P*=1110 MPa sıkıştırma basıncı ve *T*=25, 125, 250, 375, 500, 625, 750, 875 ve 1000°C tavlama sıcaklıklarında ayrı ayrı üretilen Ti_xNi_{1-x} *ŞHNA*'larının ağırlıklı ortalama 3*d* valens elektron konsantrasyonlarının (C_{A3d}) tavlama sıcaklığının (T(°C)) bir fonksiyonu olarak verilen grafiği.

Şekil 4.69 incelendiğinde, artan tavlama sıcaklığının Ti_xNi_{1-x} *ŞHNA*'larının ağırlıklı ortalama 3*d* valens elektron konsantrasyonlarını (C_{A3d}) lineer olarak sabit eğimli bir şekilde artırdığı, bütün alaşımlar için bu artış eğimlerin yaklaşık olarak eşit olduğu, artan Ti konsantrasyonu ile Ti_xNi_{1-x} *ŞHNA*'larının ağırlıklı ortalama 3*d* valens elektron konsantrasyonlarının (C_{A3d}) azaldığı saptanmıştır.

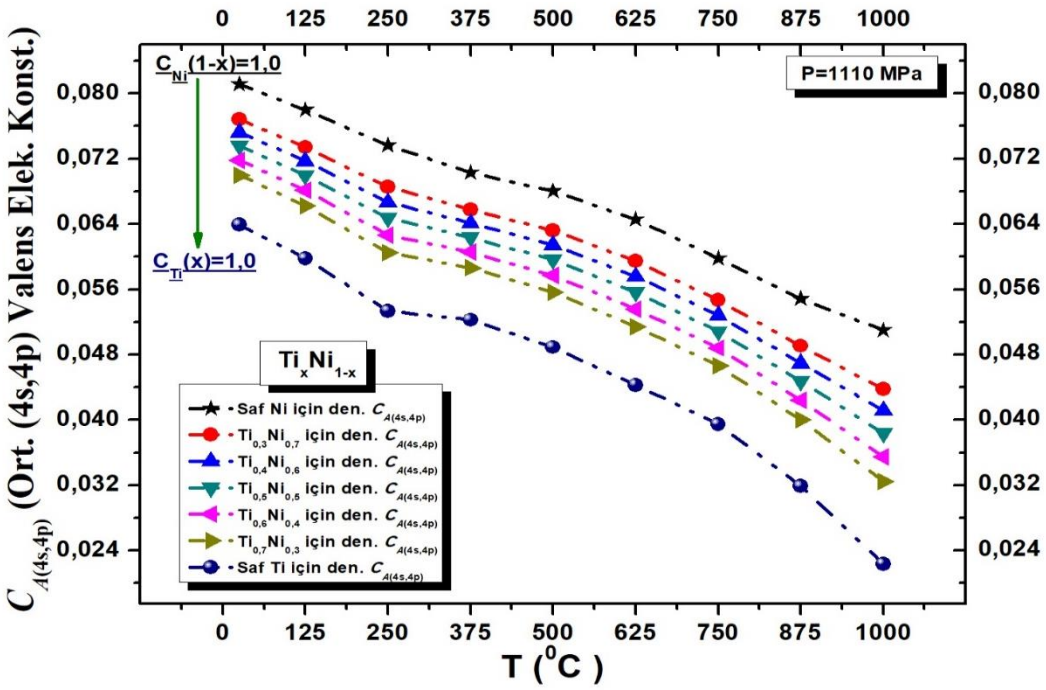
Bu durum, Ti_xNi_{1-x} *ŞHNA*'larının ağırlıklı ortalama 3*d* valens elektron konsantrasyonlarının (C_{A3d}) hem tavlama sıcaklığına hem de alaşım elementlerinin

konsantrasyonlarına bağlı olduğunun göstergesidir.



Şekil 4.70. *P*=1110 MPa sıkıştırma basıncı ve *T*=25, 125, 250, 375, 500, 625, 750, 875 ve 1000°C tavlama sıcaklıklarında ayrı ayrı üretilen Ti_xNi_{1-x} *ŞHNA*'larının süperpozisyon 3*d* valens elektron konsantrasyonlarının (C_{S3d}) tavlama sıcaklığının (*T(°C)*) bir fonksiyonu olarak verilen grafiği.

Şekil 4.70 incelendiğinde, artan tavlama sıcaklığı ile Ni'ce zengin Ti_xNi_{1-x} *ŞHNA*'larının süperpozisyon 3*d* valens elektron konsantrasyonlarının (C_{S3d}) arttığı, bu artış gradientinin 500°C'de maksimum eğim açısına sahip olduğu, Nitinolün süperpozisyon 3*d* valens elektron konsantrasyonunun (C_{S3d}) 750°C'ye kadar hemen hemen değişmediği ve 750°C'den büyük tavlama sıcaklıkları için azaldığı, $Ti_{0,60}Ni_{0,40}$ *ŞHNA*'mı için küçük dalgalanmalar dışında hemen hemen değişmediği ve $Ti_{0,70}Ni_{0,30}$ *ŞHNA* için düşük sıcaklıklarda değişmediği ve 500°C tavlama sıcaklığında ve daha büyük sıcaklıklarda pozitif yönde azalan eğimle arttığı belirlenmiştir.

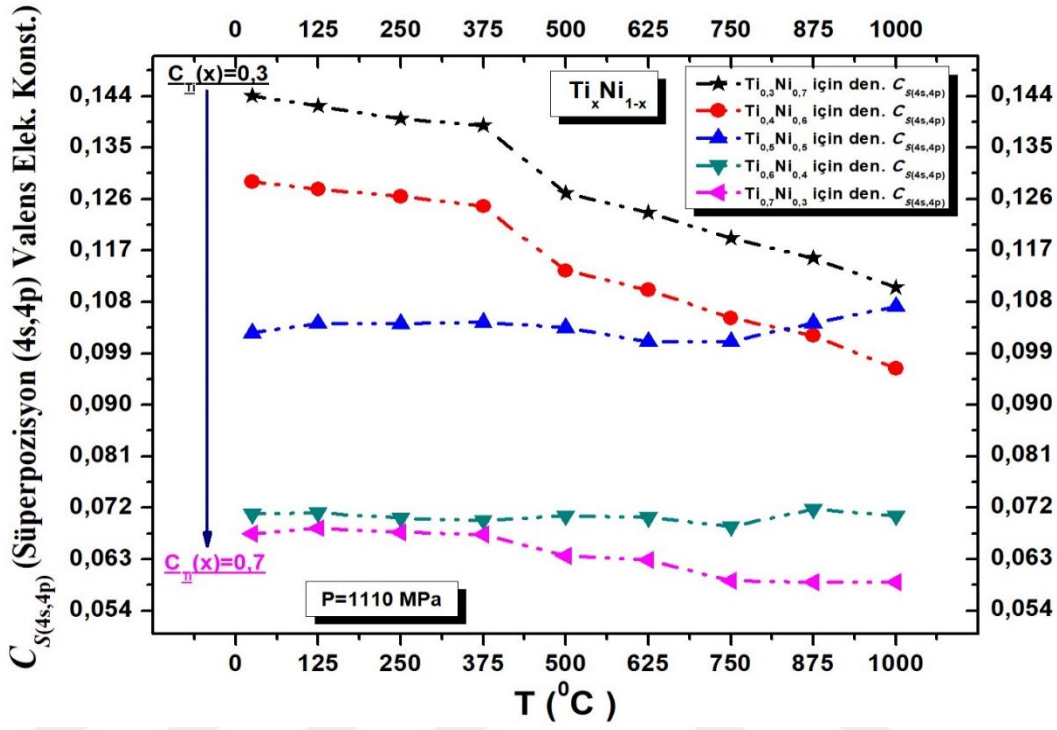


Şekil 4.71. *P*=1110 MPa sıkıştırma basıncı ve *T*=25, 125, 250, 375, 500, 625, 750, 875 ve 1000°C tavlama sıcaklıklarında ayrı ayrı üretilen Ti_xNi_{1-x} *ŞHNA*'larının ağırlıklı ortalama (4*s*,4*p*) valens elektron konsantrasyonlarının ($C_{A(4s,4p)}$) tavlama sıcaklığının (*T*(°C)) bir fonksiyonu olarak verilen grafiği.

Şekil 4.71 incelendiğinde, artan tavlama sıcaklığının Ti_xNi_{1-x} *ŞHNA*'larının ağırlıklı ortalama (4*s*,4*p*) valens elektron konsantrasyonlarını ($C_{A(4s,4p)}$) azalttığını, bu azalış eğrilerinin tüm alaşımlar için benzer olduğunu ve Ti konsantrasyonu artışı ile Ti_xNi_{1-x} *ŞHNA*'larının ağırlıklı ortalama (4*s*,4*p*) valens elektron konsantrasyonlarının ($C_{A(4s,4p)}$) azaldığını saptamaktayız.

Şekil 4.72 incelendiğinde ise artan tavlama sıcaklığı ile Ni'ce zengin Ti_xNi_{1-x} *ŞHNA*'larının $C_{S(4s,4p)}$ popülasyonlarının azaldığını ve bu azalmanın 500°C tavlama sıcaklığında maksimum gradient kazandığını ancak diğer *ŞHNA*'ların ise düşük sıcaklıklarda hemen hemen hiç değişmediğini, Nitinolün $S_{(4s,4p)}$ popülasyonlarında yüksek sıcaklıklarda çok az bir artma olduğunu, $Ti_{0,70}Ni_{0,30}$ *ŞHNA*'mının $S_{(4s,4p)}$ popülasyonlarında 500°C'de azalma olup daha sonra stabilleştiğini ve $Ti_{0,60}Ni_{0,40}$ *ŞHNA*'mının $S_{(4s,4p)}$ popülasyonlarında neredeyse hiç değişme olmadığını belirlemekteyiz. Ayrıca, incelenen Ti_xNi_{1-x} *ŞHNA*'larının $S_{(4s,4p)}$ popülasyonlarının artan

Ti konsantrasyonu ile genel olarak azaldığı belirlenmiştir.



Şekil 4.72. *P*=1110 MPa sıkıştırma basıncı ve *T*=25, 125, 250, 375, 500, 625, 750, 875 ve 1000°C tavlama sıcaklıklarında ayrı ayrı üretilen Ti_xNi_{1-x} *ŞHNA*'larının süperpozisyon (4s,4*p*) valens elektron konsantrasyonlarının ($C_{S(4s,4p)}$) tavlama sıcaklığının (*T*(°C)) bir fonksiyonu olarak verilen grafiği.

Bu bölümde verilen bütün çizelge ve grafikler birlikte değerlendirildiğinde alaşım üretimi sırasında uygulanan sinterleme veya tavlama sıcaklığının alaşımın elemental konsantrasyonu, sıkıştırma basıncı gibi parametrelerin yanı sıra valens elektron yapısınına yük transfer ve/veya delokalizasyon fenomenlerinin meydana gelme ihtimaliyetlerini artırarak önemli ölçüde etki ettiği belirlenmiştir. Bu sebeple tavlama sıcaklığı alaşımın sahip olduğu spesifik özellikleri değiştirdiği söylenebilir. Bunun yanı sıra faz geçiş sıcaklıkları üzerinde tavlanmış numunelerin kesinlikle spesifik özellikleri etkilenecektir. İşte bu tez çalışmasında *TiNi ŞHNA*'ların şekil hafıza etkisi kazandığı faz geçiş sıcaklığında (500°C) bu özelliği kazanma sebebinin aslında valens elektron yapısında meydana gelen muazzam değişimler olduğu belirlenmiştir. İncelenen alaşım bileşimleri içerisinde yine Nitinol tavlama sıcaklığı durumuna göre de eşsizliğini korumaktadır.

4.6. Valens Elektron Yapıları Üzerine Dış Manyetik Alan Etkisi

Tez çalışmasının bu kısmında, saf nano metallerin (Ti ve Ni) ve Ti_xNi_{1-x} (x=0,30; 0,40; 0,50; 0,60 ve 0,70) *ŞHNA*'ların valens elektron yapıları üzerine uygulanan dış manyetik alanın etkisini araştırmak için P= 1110 MPa en iyi sıkıştırma basınç değerinde ve T=1000°C en iyi tavlama sıcaklıklığında sinterlenerek üretilmiş numunelerin 4.3 alt başlığında verilen $I_{K\beta}/I_{K\alpha}$ *X*-ışını şiddet oranları kullanılarak *MCDF* hesaplamalarının sonuçlarına geliştirilen program ile hesaplanan valens elektron yapıları değerlendirilmiştir.

Numuneler için hesaplanan 3*d* ve (4*s*,4*p*) valens elektron popülasyonları (n_{3d} ve $n_{(4s,4p)}$; elektron/atom) ve saf metallere göre alaşımdaki elementlerin 3*d* valens elektron popülasyonlarındaki değişim değerleri (Δn_{3d}; elektron/atom) Çizelge 4.17'de verilmiştir. Uygulanan dış manyetik alan etkisinin daha iyi anlaşılabilmesi için Ti_xNi_{1-x} *ŞHNA*'larda ki Ti ve Ni nano metallerinin B=0 Gauss için (manyetik alan yokken) elde edilen ölçüm sonuçlarına göre hesaplanan 3*d* ve (4*s*,4*p*) valens elektron popülasyonlarına göre normalize edilmiş 3*d* ve (4*s*,4*p*) valens elektron popülasyon değerleri ($N(n_{3d})$ ve $N(n_{(4s,4p)})$; elektron/atom) Çizelge 4.18'de verilmiştir. Ayrıca, konsantrasyon etkisinin daha iyi anlaşılabilmesi için saf nano metaller için elde edilen değerlere göre normalize edilmiş *3d ve (4s,4p)* valens elektron popülasyon değerleri ($N(n_{3d})$ ve $N(n_{(4s,4p)})$; elektron/atom) 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 4.73, Şekil 4.74, Şekil 4.75, Şekil 4.76, Şekil 4.77, Şekil 4.78, Şekil 4.79, Şekil 4.80, Şekil 4.81, Şekil 4.82, Şekil 4.83 ve Şekil 4.84'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.

Yukarıda belirtilenlere ek olarak Ti_xNi_{1-x} *ŞHNA*'ların 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 4.20'de verilmiştir. Bu değerler aynı zamanda hem alaşım elementlerinin konsantrasyonlarının bir fonksiyonu olarak hem de ugulanan dış manyetik alanın bir fonksiyonu olarak çizilmiş ve grafikler sırasıyla Şekil 4.85, Şekil 4.86, Şekil 4.87, Şekil 4.88, Şekil 4.89, Şekil 4.90, Şekil 4.91 ve Şekil 4.92'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, Ti_xNi_{1-x} *ŞHNA*'ların 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 4.21'de 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 4.93, Şekil 4.94, Şekil 4.95, Şekil 4.96, Şekil 4.97, Şekil 4.98, Şekil 4.99 ve Şekil 4.100'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 4.17. 10 nm partikül boyutuna sahip Ti ve Ni nano metallerinin belirli konsantrasyonlardaki karışımları 1110 MPa basınç değerinde preslenerek 1000°C sıcaklıkta sinterlenmesi ile elde edilen Ti_xNi_{1-x} *ŞHNA*'larda ki Ti ve Ni nano metalleri için *X*-ışını şiddet oranları kullanılarak ayrı ayrı *B*=0 G, *B*=4000 G ve *B*=8000 G manyetik alan altında elde edilen 3*d* valens elektron popülasyon değerleri (n_{3d} ; elektron/atom), 3*d* valens elektron popülasyon değerlerine göre elde edilen (4*s*, 4*p*) valens elektronlarının toplam popülasyon değerleri ($n_{(4s,4p)}$; elektron/atom) ve saf metallere göre alaşımdaki elementlerin 3*d* valens elektron popülasyonlarındaki değişim değerleri (Δn_{3d}; elektron/atom).

	***B*=0 G ve *T*=1000°C**			***B*=4000 G ve *T*=1000°C**			***B*=8000 G ve *T*=1000°C**		
Numune	n_{3d}	$n_{(4s,4p)}$	Δn_{3d}	n_{3d}	$n_{(4s,4p)}$	Δn_{3d}	n_{3d}	$n_{(4s,4p)}$	Δn_{3d}
Ti için									
$Ti_{0,30}Ni_{0,70}$	4,1679	-0,1679	0,7822	4,5140	-0,5140	0,9746	4,8354	-0,8354	0,9888
$Ti_{0,40}Ni_{0,60}$	3,9604	0,0396	0,5747	4,2127	-0,2127	0,6733	4,4590	-0,4590	0,6124
$Ti_{0,50}Ni_{0,50}$	2,3983	1,6017	-0,9874	2,5054	1,4946	-1,0340	2,7781	1,2219	-1,0685
$Ti_{0,60}Ni_{0,40}$	3,7743	0,2257	0,3886	3,9604	0,0396	0,4210	4,2588	-0,2588	0,4122
$Ti_{0,70}Ni_{0,30}$	3,6369	0,3631	0,2512	3,7743	0,2257	0,2349	4,0405	-0,0405	0,1939
Ti	3,3857	0,6143	-----	3,5394	0,4606	-----	3,8466	0,1534	-----
Ni için									
Ni	8,5359	1,4641	-----	9,0000	1,0000	-----	9,3074	0,6926	-----
$Ti_{0,30}Ni_{0,70}$	5,7686	4,2314	-2,7673	5,8516	4,1484	-3,1484	5,9572	4,0428	-3,3502
$Ti_{0,40}Ni_{0,60}$	5,8725	4,1275	-2,6634	5,9785	4,0215	-3,0215	6,0432	3,9568	-3,2642
$Ti_{0,50}Ni_{0,50}$	6,1973	3,8027	-2,3386	6,2876	3,7124	-2,7124	6,6420	3,3580	-2,6654
$Ti_{0,60}Ni_{0,40}$	5,9359	4,0641	-2,6000	6,0432	3,9568	-2,9568	6,1307	3,8693	-3,1767
$Ti_{0,70}Ni_{0,30}$	6,0649	3,9351	-2,4710	6,1528	3,8472	-2,8472	6,2197	3,7803	-3,0877

Çizelge 4.18. 10 nm partikül boyutuna sahip Ti ve Ni nano metallerinin belirli konsantrasyonlardaki karışımları 1110 MPa basınç değerinde preslenerek 1000°C sıcaklıkta sinterlenmesi ile elde edilen *Ti_xNi_{1-x} ŞHNA*'larda ki Ti ve Ni nano metallerinin manyetik alan olmadan (*B*=0 G) elde edilen değerlere göre normalize edilmiş 3*d* ve (4*s*,4*p*) valens elektron popülasyon değerleri ($N(n_{3d})$ ve $N(n_{(4s,4p)})$; elektron/atom).

P=1110 MPa ve T=1000°C

$N(n_{3d})$

Manyetik Alan (Gauss)	Saf Ni	$Ti_{0,30}Ni_{0,70}$		$Ti_{0,40}Ni_{0,60}$		$Ti_{0,50}Ni_{0,50}$		$Ti_{0,60}Ni_{0,40}$		$Ti_{0,70}Ni_{0,30}$		Saf Ti
	Ni	Ti	Ni	Ti	Ni	Ti	Ni	Ti	Ni	Ti	Ni	Ti
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	1,0544	1,0830	1,0144	1,0637	1,0181	1,0447	1,0146	1,0493	1,0181	1,0378	1,0145	1,0454
8000	1,0904	1,1602	1,0327	1,1259	1,0291	1,1584	1,0718	1,1284	1,0328	1,1110	1,0255	1,1361

$N(n_{(4s,4p)})$

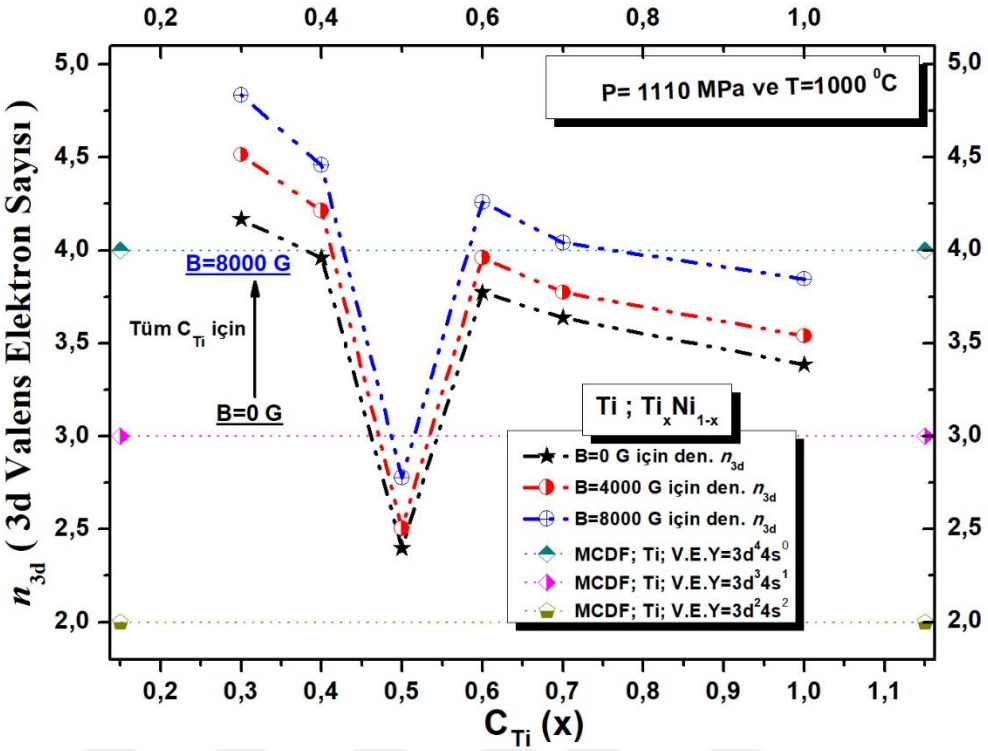
Manyetik Alan (Gauss)	Saf Ni	$Ti_{0,30}Ni_{0,70}$		$Ti_{0,40}Ni_{0,60}$		$Ti_{0,50}Ni_{0,50}$		$Ti_{0,60}Ni_{0,40}$		$Ti_{0,70}Ni_{0,30}$		Saf Ti
	Ni	Ti	Ni	Ti	Ni	Ti	Ni	Ti	Ni	Ti	Ni	Ti
0	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000
4000	0,6830	3,0613	0,9804	-5,3712	0,9743	0,9331	0,9763	0,1755	0,9736	0,6216	0,9777	0,7498
8000	0,4731	4,9756	0,9554	-11,5909	0,9586	0,7629	0,8831	-1,1467	0,9521	-0,1115	0,9607	0,2497

Çizelge 4.19. 10 nm partikül boyutuna sahip Ti ve Ni nano metallerinin belirli konsantrasyonlardaki karışımları 1110 MPa basınç değerinde preslenerek 1000°C sıcaklıkta sinterlenmesi ile elde edilen Ti_xNi_{1-x} *ŞHNA*'larda ki Ti ve Ni nano metallerinin ayrı ayrı B=0 G, B=4000 G ve B=8000 G manyetik alan değerlerinde saf nano metaller için elde edilen değerlere göre normalize edilmiş 3*d* ve (4*s*,4*p*) valens elektron popülasyon değerleri ($N(n_{3d})$ ve $N(n_{(4s,4p)})$; elektron/atom).

	***B*=0 G ve *P*=1110 MPa, *T*=1000°C**			
	Ti		**Ni**	
Numune	$N(n_{3d})$	$N(n_{(4s,4p)})$	$N(n_{3d})$	$N(n_{(4s,4p)})$
Ni	-------	-------	1,0000	1,0000
$Ti_{0,30}Ni_{0,70}$	1,2310	-0,2733	0,6758	2,8901
$Ti_{0,40}Ni_{0,60}$	1,1697	0,0645	0,6880	2,8191
$Ti_{0,50}Ni_{0,50}$	0,7084	2,6074	0,7260	2,5973
$Ti_{0,60}Ni_{0,40}$	1,1148	0,3674	0,6954	2,7758
$Ti_{0,70}Ni_{0,30}$	1,0742	0,5911	0,7105	2,6877
Ti	1,0000	1,0000	-------	-------

	***B*=4000 G ve *P*=1110 MPa, *T*=1000°C**			
	Ti		**Ni**	
Numune	$N(n_{3d})$	$N(n_{(4s,4p)})$	$N(n_{3d})$	$N(n_{(4s,4p)})$
Ni	-------	-------	1,0000	1,0000
$Ti_{0,30}Ni_{0,70}$	1,2754	-1,1159	0,6502	4,1484
$Ti_{0,40}Ni_{0,60}$	1,1902	-0,4618	0,6643	4,0215
$Ti_{0,50}Ni_{0,50}$	0,7079	3,2449	0,6986	3,7124
$Ti_{0,60}Ni_{0,40}$	1,1189	0,0860	0,6715	3,9568
$Ti_{0,70}Ni_{0,30}$	1,0664	0,4900	0,6836	3,8472
Ti	1,0000	1,0000	-------	-------

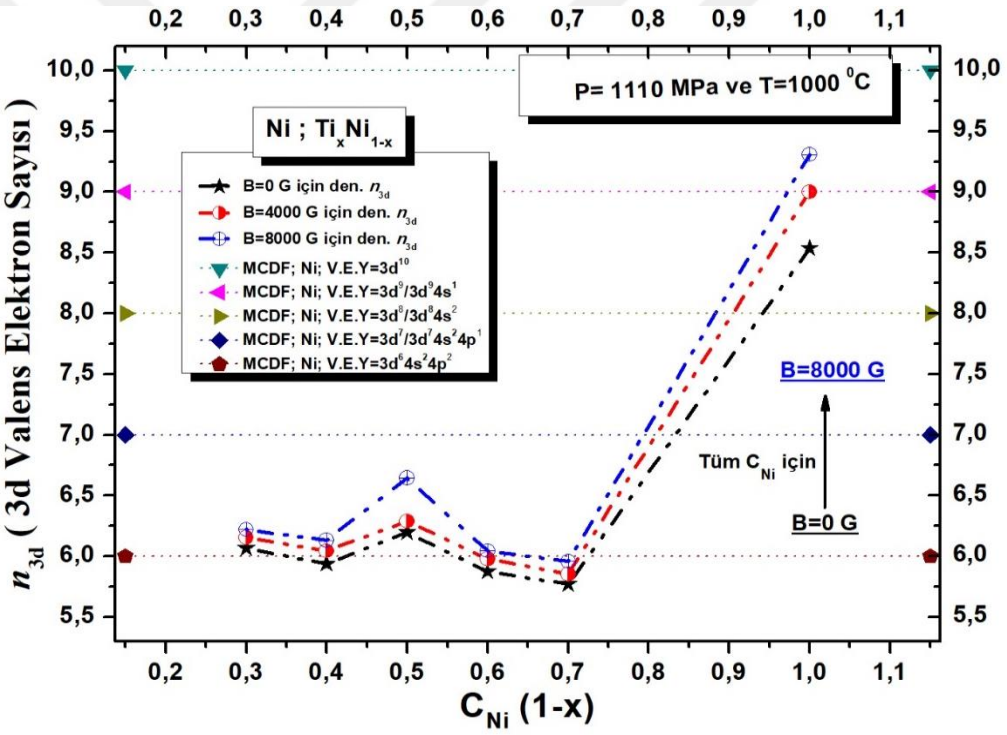
	***B*=8000 G ve *P*=1110 MPa, *T*=1000°C**			
	Ti		**Ni**	
Numune	$N(n_{3d})$	$N(n_{(4s,4p)})$	$N(n_{3d})$	$N(n_{(4s,4p)})$
Ni	-------	-------	1,0000	1,0000
$Ti_{0,30}Ni_{0,70}$	1,2571	-5,4459	0,6400	5,8371
$Ti_{0,40}Ni_{0,60}$	1,1592	-2,9922	0,6493	5,7130
$Ti_{0,50}Ni_{0,50}$	0,7222	7,9654	0,7136	4,8484
$Ti_{0,60}Ni_{0,40}$	1,1072	-1,6871	0,6587	5,5866
$Ti_{0,70}Ni_{0,30}$	1,0504	-0,2640	0,6683	5,4581
Ti	1,0000	1,0000	-------	-------



Şekil 4.73. *P*=1110 MPa sıkıştırma basıncı ve *T*=1000°C tavlama sıcaklığında ayrı ayrı üretilen Ti_xNi_{1-x} *ŞHNA*'larında ki Ti için *B*=0, 4000, 8000 Gauss'luk dış manyetik alan altında deneysel olarak elde edilen 3*d* valens elektron sayılarının (n_{3d}) *MCDF* hesaplamalarının teorik sonuçları ile karşılaştırmalı olarak alaşımda ki Ti element konsantrasyonunun ($C_{Ti}(x)$) bir fonksiyonu olarak verilen grafiği.

Şekil 4.73 incelendiğinde Ti_xNi_{1-x} (x=0,30; 0,40; 0,60 ve 0,70) *ŞHNA*'larında Ti element konsantrasyonu ($C_{Ti}(x)$) arttıkça alaşımda ki Ti'nin 3*d* elektron popülasyonunun azaldığı görülmektedir. Bu sistematiğe $Ti_{0,50}Ni_{0,50}$ (Nitinol) alaşımı uymamıştır. Eğer grafik üzerinde Nitinol için elde edilen değer verilmeseydi diğer alaşım bileşimlerinde ki Ti için 3*d* elektron popülasyonları (n_{3d}) $C_{Ti}(x)$'nin yaklaşık olarak lineer bir fonksiyonu olarak azalış gösterecekti. Şekil 4.74 incelendiğinde ise Şekil 4.73'e benzer biçimde Ti_xNi_{1-x} (x=0,30; 0,40; 0,60 ve 0,70) *ŞHNA*'larında ki Ni'nin 3*d* elektron popülasyonları (n_{3d}) alaşımda ki Ni konsantrasyonunun ($C_{Ni}(1-x)$) artışıyla azalma yöneliminde olduğu görülmektedir. Yine bu durumda da Nitinol için elde edilen sonuç sistematiğe uymamıştır. Bu grafikte de Nitinol için elde edilen değer verilmeseydi diğer alaşım bileşimlerindeki Ni için 3*d* elektron popülasyonlarının (n_{3d}) $C_{Ni}(1-x)$'in lineer bir fonksiyonu olarak azalacağı açıkça görülmektedir. Nitinol'de ki Ti için elde edilen 3*d* elektron popülasyonları (n_{3d}) hem saf Ti nano metali için elde edilen değerden hem de

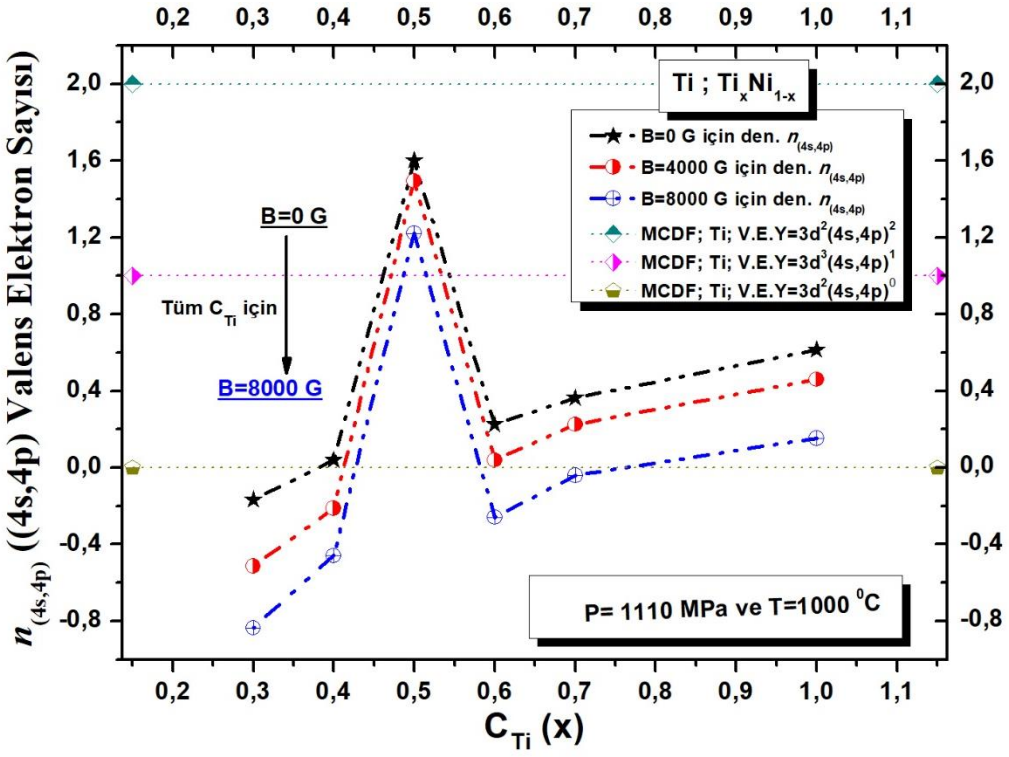
diğer alaşım bileşimlerinde ki Ti ler için elde edilen değerden küçük iken (Şekil 4.73'e bak) Nitinol'de ki Ni için elde edilen 3*d* elektron popülasyonları (n_{3d}) diğer alaşım bileşimlerinde ki Ni için elde edilen değerlerden büyük saf Ni nano metali için elde edilen değerden küçüktür (Şekil 4.74'e bak). Ayrıca, saf Ni nano metali için elde edilen 3*d* elektron popülasyonları (n_{3d}) incelenen tüm *TiNi ŞHNA*'larda ki Ni için elde edilen değerlerden büyük iken, saf Ti nano metali için elde edilen 3*d* elektron popülasyonları (n_{3d}) Nitinol'de ki Ti hariç diğer tüm *ŞHNA* bileşimlerinde ki Ti için elde edilen değerlerden küçüktür. Belirlenen bu durumların her üç dış manyetik alan değeri içinde aynı olduğu her iki şekilde de görülmektedir.



Şekil 4.74. *P*=1110 MPa sıkıştırma basıncı ve *T*=1000°C tavlama sıcaklığında ayrı ayrı üretilen Ti_xNi_{1-x} *ŞHNA*'larında ki Ni için *B*=0, 4000, 8000 Gauss'luk dış manyetik alan altında deneysel olarak elde edilen 3*d* valens elektron sayılarının (n_{3d}) *MCDF* hesaplamalarının teorik sonuçları ile karşılaştırmalı olarak alaşımda ki Ni element konsantrasyonunun ($C_{Ni}(1-x)$) bir fonksiyonu olarak verilen grafiği.

Yukarıda verilenlere ek olarak Şekil 4.73 ve Şekil 4.74'den görüldüğü üzere, artan manyetik alan değeri için hem saf nano Ti ve Ni metal atomları hem de tüm *ŞHNA*'larda ki Ti ve Ni metal atomları için 3*d* elektron popülasyonlarının (n_{3d}) arttığı belirlenmiştir.

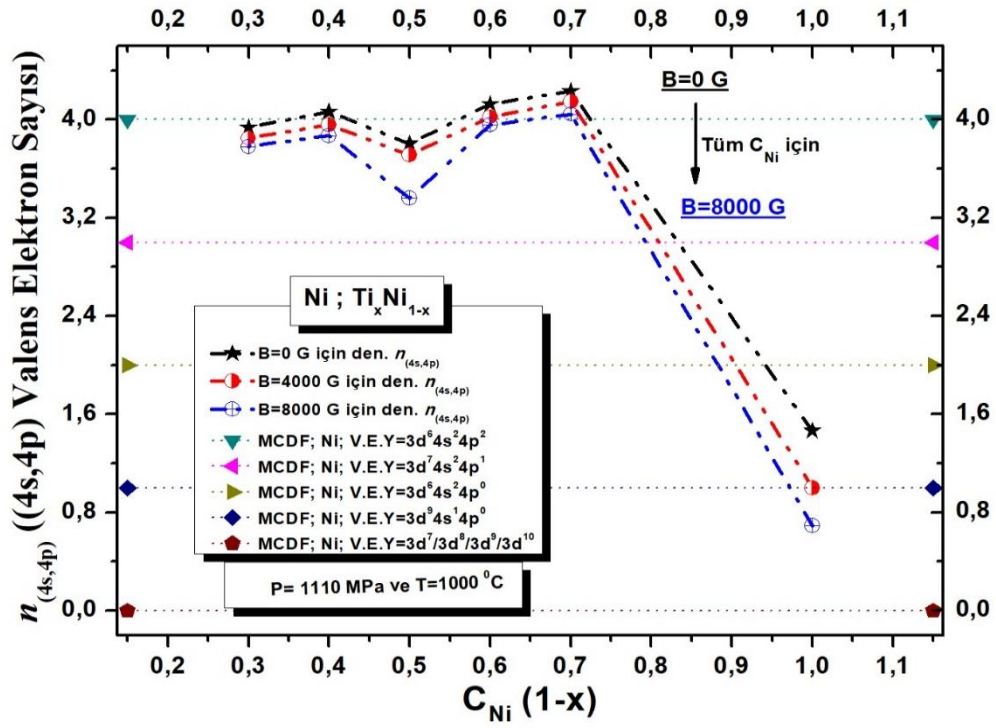
Uygulanan dış manyetik alanın Ti metal atomlarının 3*d* popülasyonlarını Ni metal atomlarına göre daha çok artırdığı belirlenmiştir. Ancak bu artış ve azalışın yönelimi ve nasıl olduğunu belirlemek için elde edilen 3*d* elektron popülasyonları (n_{3d}) uygulanan dış manyetik alanın bir fonksiyonu olarak Ti ve Ni için takip eden kesimlerde izah edilecektir.



Şekil 4.75. *P*=1110 MPa sıkıştırma basıncı ve *T*=1000°C tavlama sıcaklığında ayrı ayrı üretilen Ti_xNi_{1-x} *ŞHNA*'larında ki Ti için *B*=0, 4000, 8000 Gauss'luk dış manyetik alan altında deneysel olarak elde edilen (4*s*,4*p*) valens elektron sayılarının ($n_{(4s,4p)}$) *MCDF* hesaplamalarının teorik sonuçları ile karşılaştırmalı olarak alaşımda ki Ti element konsantrasyonunun ($C_{Ti}(x)$) bir fonksiyonu olarak verilen grafiği.

Şekil 4.75 incelendiğinde görülen durum 3*d* valens elektron sayıları için saptanan durumların tam tersidir. Yani, Ti_xNi_{1-x} (*x*=0,30; 0,40; 0,60 ve 0,70) *ŞHNA*'larında Ti element konsantrasyonu ($C_{Ti}(x)$) arttıkça alaşımda ki Ti'nin (4*s*,4*p*) valens elektron popülasyonlarının ($n_{(4s,4p)}$) arttığı görülmektedir. Bu sistematiğe $Ti_{0,50}Ni_{0,50}$ (Nitinol) alaşımı uymamıştır. Eğer grafik üzerinde Nitinol için elde edilen değer verilmeseydi diğer alaşım bileşimlerinde ki Ti için (4*s*,4*p*) valens elektron popülasyonları ($n_{(4s,4p)}$)

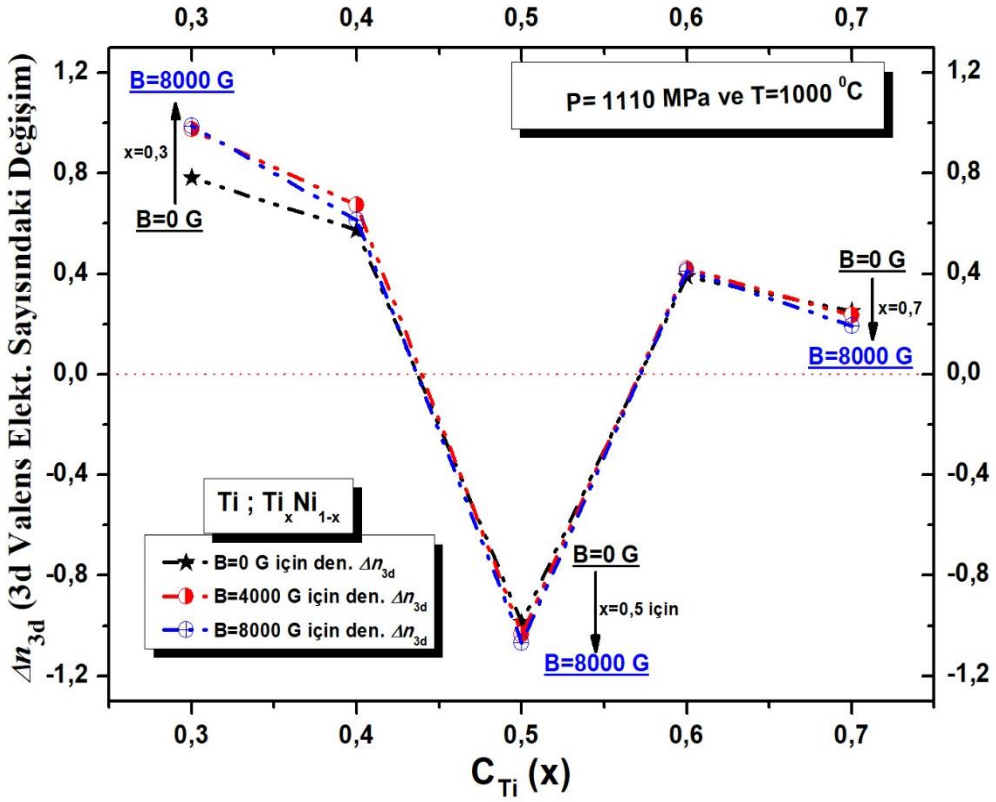
$C_{Ti}(x)$'nin eğimi azalarak artan bir fonksiyonu olarak artış gösterecekti. Ayrıca, grafikten de görüldüğü gibi Nitinolde ki Ti için elde edilen $n_{(4s,4p)}$ popülasyonu en büyüktür. Bu belirtilen durumlar bütün manyetik alan değerleri için aynıdır. Ayrıca, artan manyetik alan değeri için bütün alaşım bileşimleri ve saf Ti metali için $n_{(4s,4p)}$ popülasyonlarının azaldığı saptanmıştır. Saf Ti nano metali için elde edilen $n_{(4s,4p)}$ popülasyonun Nitinol *ŞHNA*'ında ki Ti için elde edilen değerden küçük diğer *ŞHNA*'larında ki Ti'ler için elde edilen değerlerden ise büyüktür.



Şekil 4.76. *P*=1110 MPa sıkıştırma basıncı ve *T*=1000°C tavlama sıcaklığında ayrı ayrı üretilen Ti_xNi_{1-x} *ŞHNA*'larında ki Ni için *B*=0, 4000, 8000 Gauss'luk dış manyetik alan altında deneysel olarak elde edilen (4*s*,4*p*) valens elektron sayılarının ($n_{(4s,4p)}$) *MCDF* hesaplamalarının teorik sonuçları ile karşılaştırmalı olarak alaşımda ki Ni element konsantrasyonunun ($C_{Ni}(1-x)$) bir fonksiyonu olarak verilen grafiği.

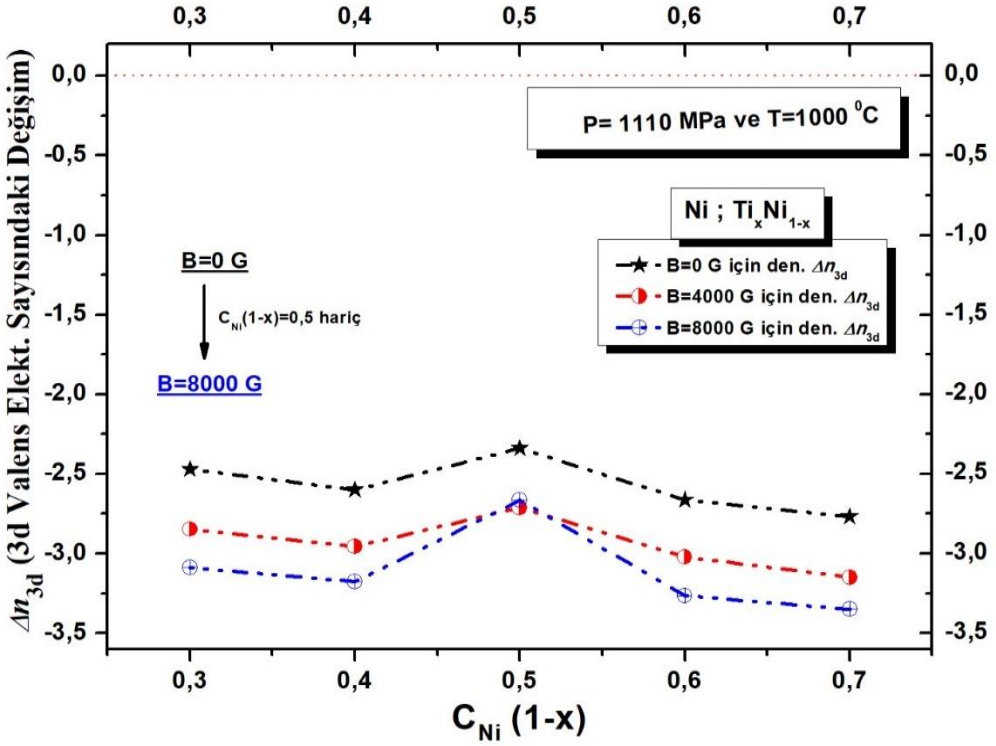
Şekil 4.76 incelendiğinde Ti_xNi_{1-x} (x=0,30; 0,40; 0,60 ve 0,70) *ŞHNA*'larında Ni element konsantrasyonu arttıkça alaşımdaki Ni'nin $n_{(4s,4p)}$ popülasyonlarında çok az miktarda artma olduğu görülmektedir. Bu sistematiğe Nitinol alaşımı uymamıştır. Çünkü grafikten de görüldüğü gibi bu alaşım için elde edilen Ni $n_{(4s,4p)}$ popülasyonu en küçüktür. Ayrıca, artan manyetik alan değeri için bütün alaşım bileşimleri ve saf Ni

metali için $n_{(4s,4p)}$ popülasyonlarının azaldığı saptanmıştır. Ancak bütün manyetik alan değerleri için Nitinol *ŞHNA*'mındaki Ni için elde edilen $n_{(4s,4p)}$ popülasyonu diğer alaşımlardaki Ni'nin $n_{(4s,4p)}$ popülasyonlarına göre en küçüktür. Ayrıca, Saf Ni nano metali için elde edilen $n_{(4s,4p)}$ popülasyonunun ise tüm *ŞHNA*'lardaki Ni'nin $n_{(4s,4p)}$ popülasyonlarından küçük olduğu belirlenmiştir. Bu durumlar bütün manyetik alan değerleri için aynı sistematiği korumuştur. Bu sebeple ortaya çıkan bu sonucun manyetik alanın değil alaşım elementlerinin konsantrasyon farklılığından ileri gelmektedir. Ayrıca yukarıda verilen dört şekil birlikte değerlendirildiğinde *ŞHNA* yapılarında ki Ti metal atomlarının valens elektron popülasyonlarının Ni metal atomlarına göre uygulanan dış manyetik alandan daha güçlü bir şekilde etkilendiği açıktır. Bu bilgilere ek olarak şimdi alaşım yapıdaki metal atomlarının valens elektron sayılarının saf metallere göre değişim durumlarını inceleyelim.



Şekil 4.77. *P*=1110 MPa sıkıştırma basıncı ve *T*=1000°C tavlama sıcaklığında ayrı ayrı üretilen Ti_xNi_{1-x} *ŞHNA*'larında ki Ti için *B*=0, 4000, 8000 Gauss'luk dış manyetik alan altında deneysel olarak elde edilen 3*d* valens elektron sayılarındaki değişimlerin (Δn_{3d}) alaşımda ki Ti element konsantrasyonunun ($C_{Ti}(x)$) bir fonksiyonu olarak verilen grafiği.

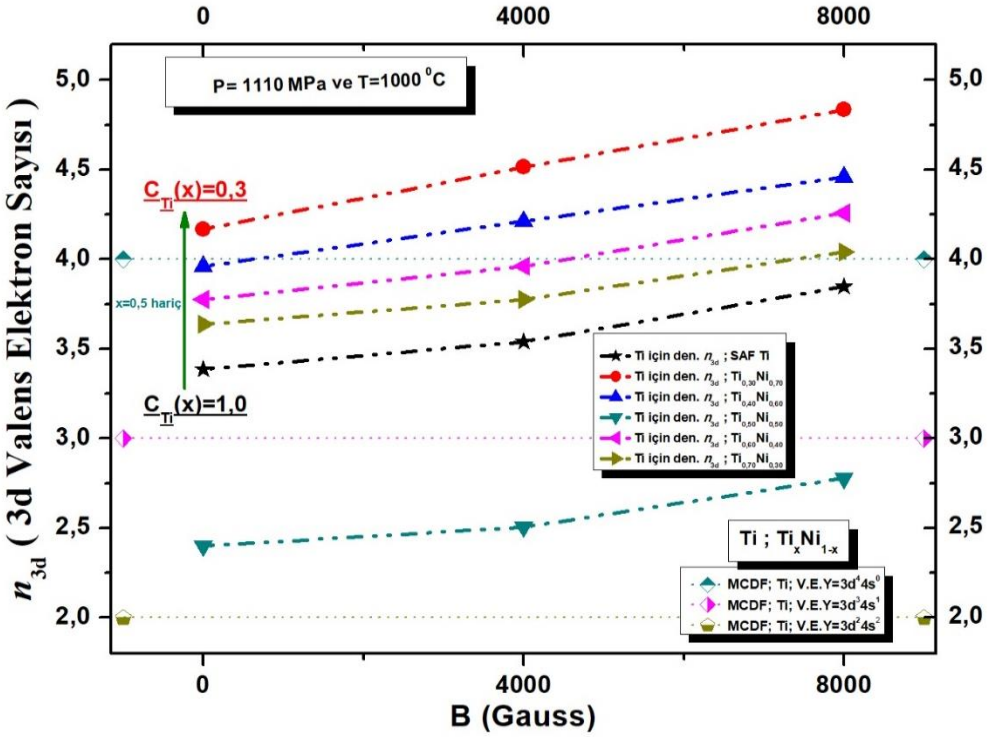
Şekil 4.77 incelendiğinde üretilen *TiNi ŞHNA*'larında ki Ti metalinin 3*d* valens elektron popülasyonlarındaki değişimleri (Δn_{3d}) Ti konsantrasyonu arttıkça azalan yöndedir. Bu durum Nitinol *ŞHNA*'mı için geçerli değildir. Ayrıca Nitinol *ŞHNA*'mı dışında diğer tüm alaşımların yapısında bulunan Ti metalinin 3*d* valens elektron sayısı saf Ti nano metaline göre artmış iken bu alaşımda azalma olduğu grafikten açıkça görülmektedir. Ayrıca uygulanan dış manyetik alana göre Nitinol'de ki Ti metal atomlarının Δn_{3d} popülasyon değişimleri artan manyetik alan ile çok zayıf bir şekilde negatif yönde artma, $Ti_{0,30}Ni_{0,70}$ *ŞHNA*'ında ki Ti metal atomlarının Δn_{3d} popülasyon değişimleri artan manyetik alan ile çok zayıf bir şekilde pozitif yönde artma, $Ti_{0,70}Ni_{0,30}$ *ŞHNA*'ında ki Ti metal atomlarının Δn_{3d} popülasyon değişimleri artan manyetik alan ile çok zayıf bir şekilde pozitif yönde azalma gösterirken diğer iki alaşım için değişimler rastgelelik göstermektedir.



Şekil 4.78. *P*=1110 MPa sıkıştırma basıncı ve *T*=1000°C tavlama sıcaklığında ayrı ayrı üretilen Ti_xNi_{1-x} *ŞHNA*'larında ki Ni için *B*=0, 4000, 8000 Gauss'luk dış manyetik alan altında deneysel olarak elde edilen 3*d* valens elektron sayılarındaki değişimlerin (Δn_{3d}) alaşımda ki Ni element konsantrasyonunun ($C_{Ni}(1-x)$) bir fonksiyonu olarak verilen grafiği.

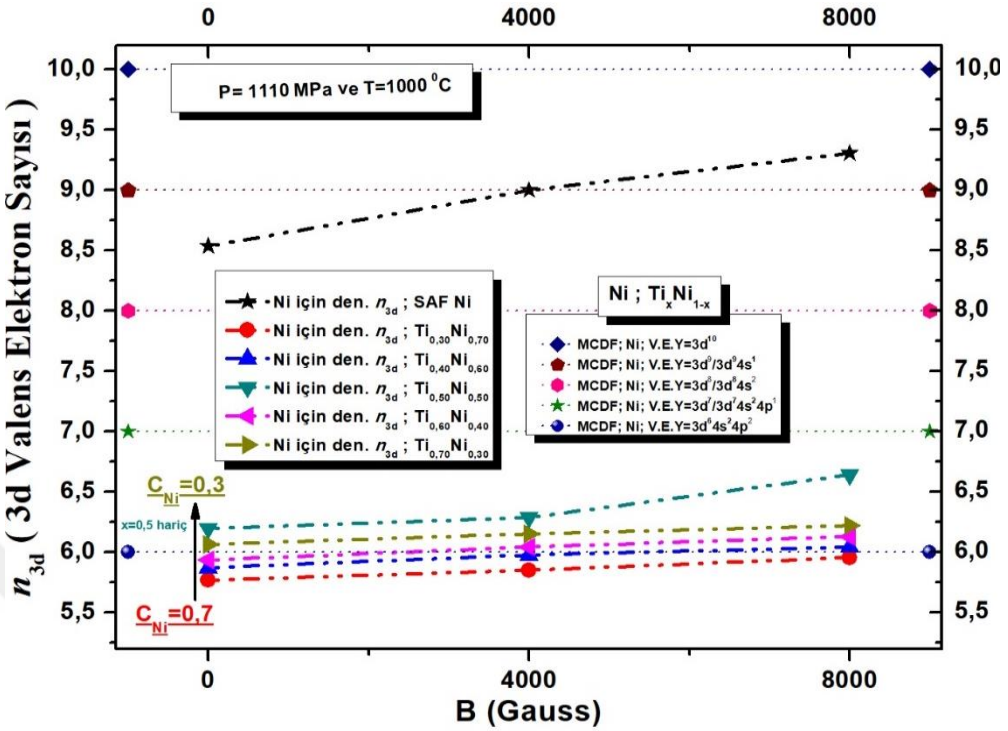
Şekil 4.78 incelendiğinde ise üretilen *TiNi ŞHNA*'larında ki Ni metalinin 3*d* valens elektron sayısındaki değişimlerin (Δn_{3d}) Ni konsantrasyonu arttıkça negatif yönde artan yönelimde olduğu görülmektedir. Bu durum Nitinol *ŞHNA*'mı için geçerli değildir. Ayrıca tüm *ŞHNA*'larının yapısında bulunan Ni metalinin 3*d* valens elektron sayısı saf Ni nano metaline göre azalmıştır. Bu azalma durumları içinde Nitinol'de ki Ni atomlarının 3*d* elektron popülasyon değişimleri diğerlerine göre daha azdır. Bu durum Nitinol'de ki Ni metalinin diğer alaşım bileşimlerinde ki Ni'ye göre farklı bir şekilde 3*d* elektronu kazandığının göstergesidir. Ayrıca, Nitinol dışındaki diğer bütün *ŞHNA*'larda ki Ni'nin 3*d* valens elektron popülasyonlarındaki değişimler artan manyetik alan değeri ile negatif yönde artarken Nitinol için bu durum manyetik alan yokken ilk alan uygulandığında negatif yönde artma sergilemiş daha sonra değişim yok denecek kadar az olmuştur. Ayrıca bütün manyetik alan değerlerinde değişim grafik eğrisi aynı karakteri göstermiştir.

Yukarıdaki grafiklerde bütün manyetik alan değerleri için incelenen numunelerdeki Ti ve Ni atomlarının 3*d* ve (4*s*,4*p*) 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 *TiNi ŞHNA* serisinin bir karakteristiği olup bir dış parametre altında korunmaktadır. Bu sebeple valens elektron yapıları üzerine basınç etkisi başlığı altında konsantrasyon için yaptığımız açıklamalar burada aynen geçerli olup detaylı bir şekilde bir daha tekrar edilmeyecektir. 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 aşağıdaki gibi verilmiştir.



Şekil 4.79. *P*=1110 MPa sıkıştırma basıncı ve *T*=1000°C tavlama sıcaklığında ayrı ayrı üretilen Ti_xNi_{1-x} *ŞHNA*'larında ki Ti için *B*=0, 4000, 8000 Gauss'luk dış manyetik alan altında deneysel olarak elde edilen 3*d* valens elektron sayılarının (n_{3d}) *MCDF* hesaplamalarının teorik sonuçları ile karşılaştırmalı olarak uygulanan dış manyetik alanın (*B(Gauss)*) bir fonksiyonu olarak verilen grafiği.

Şekil 4.79 incelendiğinde hem pür Ti nano metali hem de bütün *ŞHNA*'larda ki Ti için elde edilen 3*d* 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 *ŞHNA*'lar için hemen hemen birbirine paralel olduğu, yani pozitif eğimli lineer değişim gradientinin bütün *ŞHNA*'lar için yaklaşık olarak birbirlerine eşit olduğu görülmektedir. Buna göre üretilen *ŞHNA*'lar bir dış manyetik alan içerisine yerleştirildiğinde uygulanan dış manyetik alanın büyüklüğü ile üretilen *ŞHNA*'larda ki Ti'nin 3*d* valens elektron sayıları (n_{3d}) arasında aşağıdaki verilen şekilde bir matematiksel eşitliğin olduğunu öngörmekteyiz (Eşitlik 4.6'ya bak).



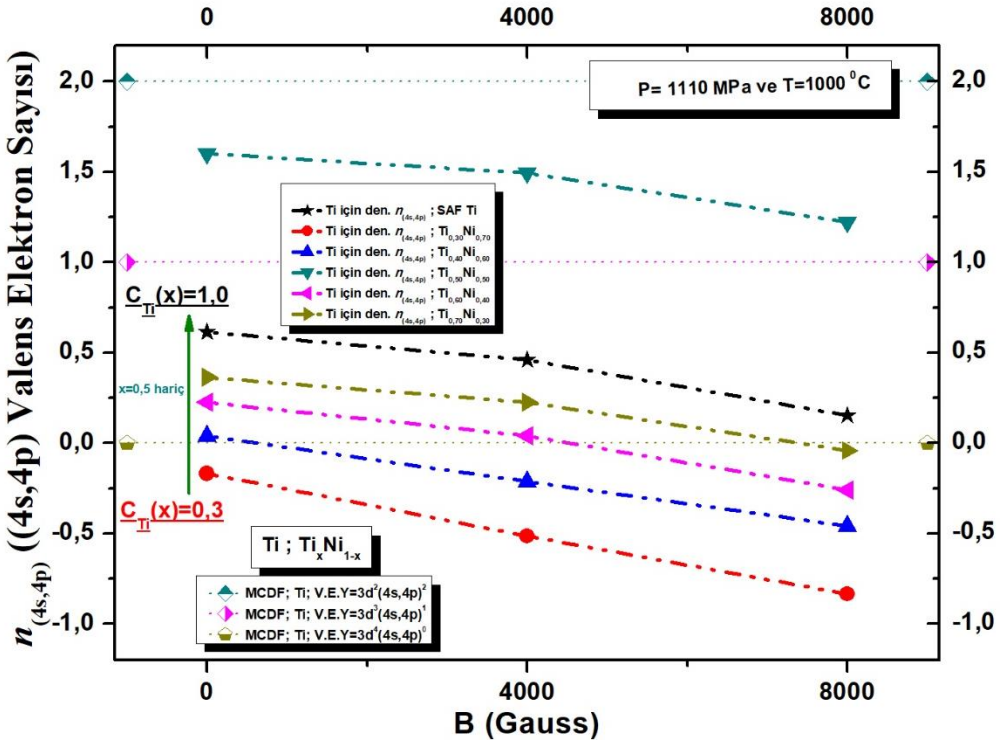
Şekil 4.80. *P*=1110 MPa sıkıştırma basıncı ve *T*=1000°C tavlama sıcaklığında ayrı ayrı üretilen Ti_xNi_{1-x} *ŞHNA*'larında ki Ni için *B*=0, 4000, 8000 Gauss'luk dış manyetik alan altında deneysel olarak elde edilen 3*d* valens elektron sayılarının (n_{3d}) *MCDF* hesaplamalarının teorik sonuçları ile karşılaştırmalı olarak uygulanan dış manyetik alanın (*B(Gauss)*) bir fonksiyonu olarak verilen grafiği.

$$\begin{cases} n_{3_d} = aB + b \Leftrightarrow a > 0 \\ \dfrac{d\left(n_{3_d}\right)}{dB} = a \Leftrightarrow a = sabit > 0 \end{cases} \tag{4.6}$$

Bu eşitlikte *B*, uygulanan dış manyetik alanın büyüklüğü, *a* ve *b* ise ilgilenilen *TiNi ŞHNA* için sabit katsayılar olup deneysel olarak belirlenebilir. Bu durum, elde edilen deneysel dataların Origin Pro 9 programı veya diğer versiyonları kullanılarak lineer fit işlemi ile kolaylıkla belirlenebilir.

Bu grafik, *TiNi ŞHNA*'ın yapısında bulunan Ti metalinin 3*d* valens elektron popülasyonlarının uygulanan dış manyetik alan ile güçlü bir şekilde değiştiğinin göstergesidir.

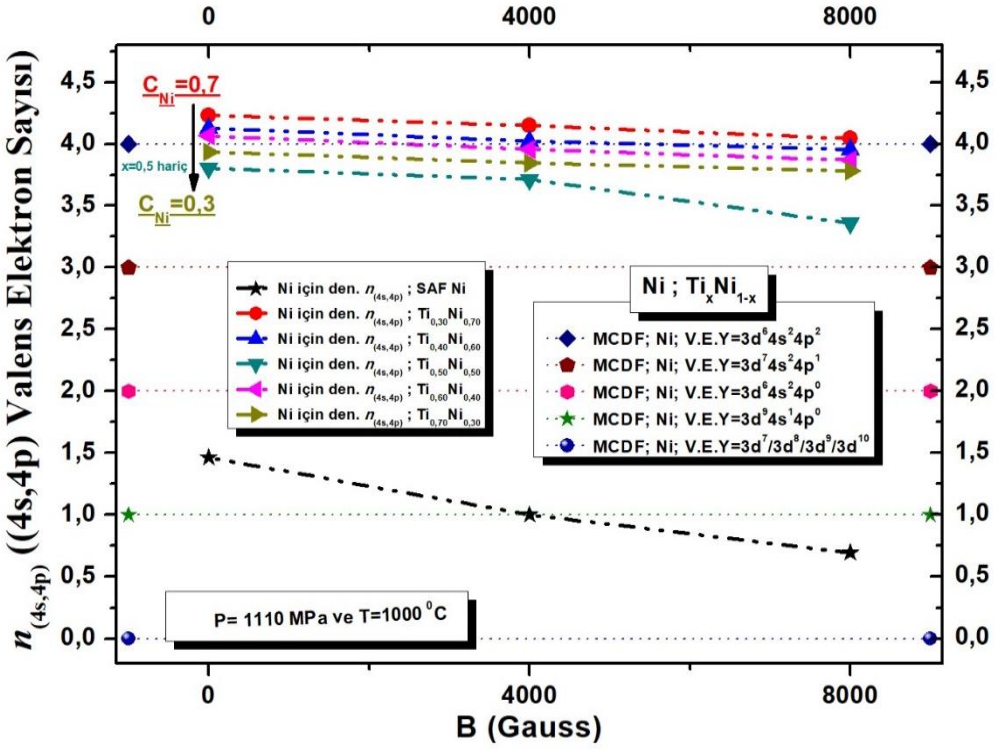
Şekil 4.80 incelendiğinde incelenen tüm *TiNi ŞHNA*'larında ki Ni için elde edilen 3*d* valens elektron popülasyonlarının (n_{3d}) dış manyetik alana bağımlılığı Şekil 4.79'da Ti için görülen durumun benzeridir. Ancak buradaki değişimlerin gradienti Ti için elde edilen gradientten çok küçüktür. Yani, eşitlik (4.6) aynı zamanda bu grafik içinde geçerlidir ancak Ti için verilen *a* sabiti bu grafikteki alaşım yapıdaki Ni için verilen eğimden büyüktür. Yani $a_{Ti} > a_{Ni}$ eşitsizliği söz konusudur. Ayrıca, Nitinol yine yüksek manyetik alan değerlerinde alaşım gurubundan 3*d* valens elektron popülasyonunun daha fazla artması ile sapma göstermiştir. Artan manyetik alan ile Ni saf nano metalinin 3*d* elektron popülasyonu da alaşım yapılardaki Ni'lerin 3*d* popülasyonlarından daha çok etkilenmiştir.



Şekil 4.81. *P*=1110 MPa sıkıştırma basıncı ve *T*=1000°C tavlama sıcaklığında ayrı ayrı üretilen Ti_xNi_{1-x} *ŞHNA*'larında ki Ti için *B*=0, 4000, 8000 Gauss'luk dış manyetik alan altında deneysel olarak elde edilen elde edilen (4*s*,4*p*) valens elektron sayılarının ($n_{(4s,4p)}$) *MCDF* hesaplamalarının teorik sonuçları ile karşılaştırmalı olarak uygulanan dış manyetik alanın (*B(Gauss)*) bir fonksiyonu olarak verilen grafiği.

Şekil 4.81 incelendiğinde, burada Şekil 4.79'da belirlenen durumun tam tersi bir durum olduğu açıkça görülmektedir. Yani, artan dış manyetik alan ile bütün *ŞHNA*'larda ki Ti

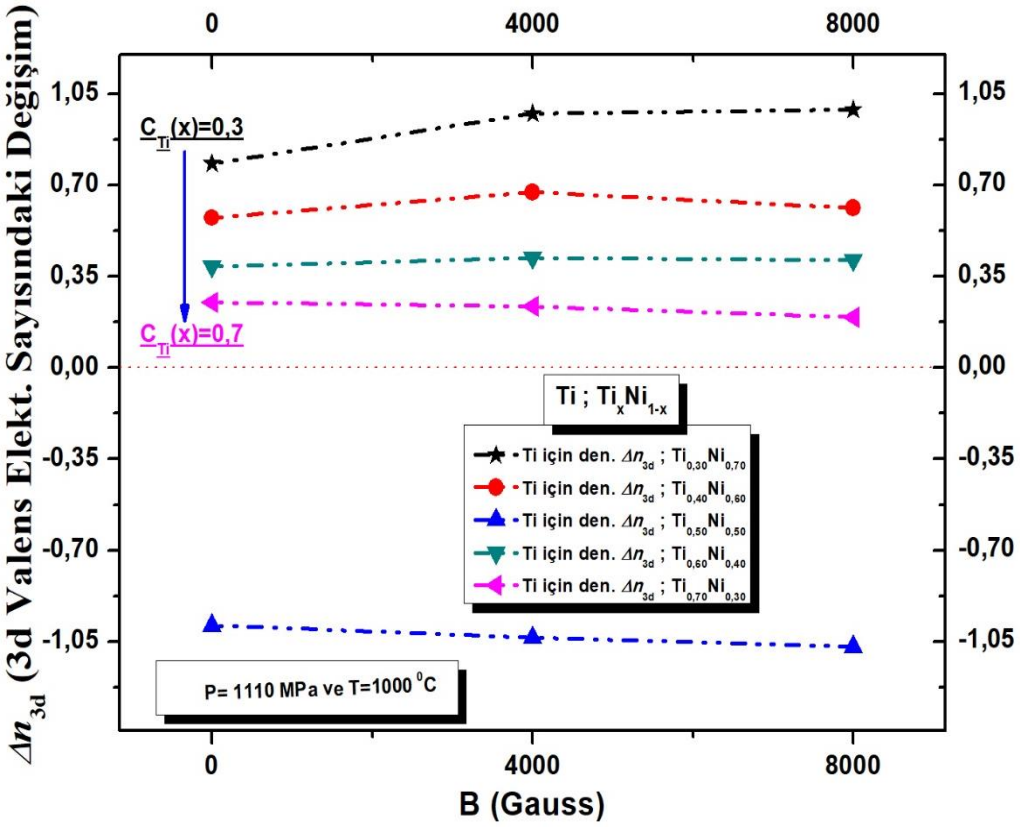
ve saf Ti nano metalinin (4*s*,4*p*) valens elektron sayılarının azaldığı ve bu azalışın lineer bir şekilde olduğu belirlenmiştir ve bu azalış eğimlerinin bütün alaşım bileşimleri ve saf Ti nano metali için hemen hemen birbirlerine eşit olduğu belirlenmiştir. Ayrıca burada elde edilen eğimlerin eşitlik 4.6'da verilen *a* katsayısının mutlak değerine eşit olduğu belirlenmiştir. Sonuç olarak, bu grafik Şekil 4.79'da ki grafikle birlikte düşünüldüğünde artan manyetik alanın hem saf Ti nano metali için hem de alaşımlarda ki Ti metali için interatomik ortamda oluşan bant yapısı içerisinde elektronların yeniden düzenlenerek 4*s* seviyesinden 3*d* seviyesine elektron geçişleri ile delokalize olduğu yük transferinin ise meydana gelmediği saptanmıştır.



Şekil 4.82. *P*=1110 MPa sıkıştırma basıncı ve *T*=1000°C tavlama sıcaklığında ayrı ayrı üretilen Ti_xNi_{1-x} *ŞHNA*'larında ki Ni için *B*=0, 4000, 8000 Gauss'luk dış manyetik alan altında deneysel olarak elde edilen elde edilen (4*s*,4*p*) valens elektron sayılarının ($n_{(4s,4p)}$) *MCDF* hesaplamalarının teorik sonuçları ile karşılaştırmalı olarak uygulanan dış manyetik alanın (*B(Gauss)*) bir fonksiyonu olarak verilen grafiği.

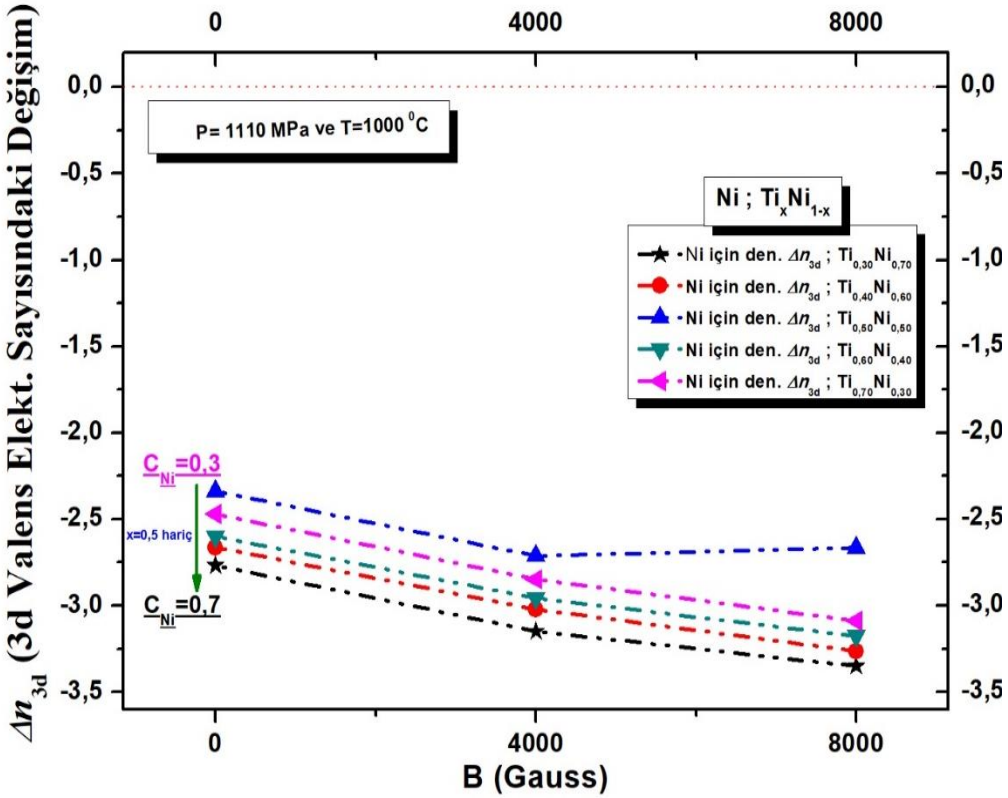
Şekil 4.82 incelendiğinde, burada Şekil 4.80'de belirlenen durumun tam tersi bir durum olduğu açıkça görülmektedir. Yani, artan dış manyetik alan ile bütün *ŞHNA*'larda ki Ni

ve saf Ni nano metalinin (4*s*,4*p*) valens elektron sayılarının azaldığı ve bu azalışın çok küçük eğimli lineer bir şekilde olduğu belirlenmiştir. Ayrıca, bu azalış eğimlerinin Nitinol dışındaki bütün *ŞHNA*'lar için hemen hemen aynı olup saf Ni nano metali ile benzer olduğu görülmüştür. Sonuç olarak, bu grafik Şekil 4.80'de verilen grafiğin manyetik alan eksenine göre simetrisidir denilebilir. Bu sebeple bu iki grafik birlikte düşünüldüğünde artan manyetik alan değerinin hem saf Ni nano metali için hem de alaşımlarda ki Ni metali için interatomik ortamda oluşan bant yapısı içerisinde elektronların yeniden düzenlenerek 3*d* seviyesinden 4*p* seviyesine geçişleri ile delokalize olduğu yük transferinin ise meydana gelmediği saptanmıştır. Bu grafik *TiNi ŞHNA*'ın yapısında bulunan Ni metalinin (4*s*,4*p*) valens elektron popülasyonlarının 3*d* seviyelerindeki değişimlere bağlı olarak manyetik alan ile zayıf bir şekilde değiştiğinin göstergesidir.



Şekil 4.83. *P*=1110 MPa sıkıştırma basıncı ve *T*=1000°C tavlama sıcaklığında ayrı ayrı üretilen Ti_xNi_{1-x} *ŞHNA*'larında ki Ti için *B*=0, 4000, 8000 Gauss'luk dış manyetik alan altında deneysel olarak elde edilen 3*d* valens elektron sayılarındaki değişimlerin (Δn_{3d}) uygulanan dış manyetik alanın (*B(Gauss)*) bir fonksiyonu olarak verilen grafiği.

Şekil 4.83 incelendiğinde, Nitinol'de ki Ti'nin 3*d* seviyelerinin doluluk durumunun saf Ti nano metaline göre değişimi negatif yönde, diğer alaşımlarda ki Ti'nin ise pozitif yöndedir. Ayrıca artan Ti konsantrasyonu ile Δn_{3d} sayısı azalmaktadır. Bu durum alaşım konsantrasyonuna bağlı bir durum olup dış manyetik alandan bağımsızdır. Bu grafikten, uygulanan dış manyetik alanın saf metale göre alaşımlarda ki Ti metal atomlarının 3*d* popülasyonlarında oluşturduğu değişim eğrilerinin eğimleri neredeyse sıfır olarak görülmüştür. Ancak Ni'ce zengin *ŞHNA*'larda ki Ti'nin Δn_{3d} değeri önce çok az artmış sonra sabitlenmiştir. Bu durum alaşım konsantrasyonuna bağlı olmadan uygulanan dış manyetik alan bütün alaşım bileşimlerinde ki Ti atomlarının 3*d* seviyelerini saf metal ile hemen hemen aynı seviyede etkilemesinden kaynaklanmaktadır.



Şekil 4.84. *P*=1110 MPa sıkıştırma basıncı ve *T*=1000°C tavlama sıcaklığında ayrı ayrı üretilen Ti_xNi_{1-x} *ŞHNA*'larında ki Ni için *B*=0, 4000, 8000 Gauss'luk dış manyetik alan altında deneysel olarak elde edilen 3*d* valens elektron sayılarındaki değişimlerin (Δn_{3d}) uygulanan dış manyetik alanın (*B(Gauss)*) bir fonksiyonu olarak verilen grafiği.

Şekil 4.84 incelendiğinde, bütün incelenen numuneler için Ni-3d seviyelerinin doluluk oranlarındaki değişimler negatif yöndedir. Yani saf metale göre 3d doluluk seviyesi azalmıştır. Bu manyetik alandan bağımsız bir sonuç olup konsantrasyon etkisinde detaylı bir şekilde anlatılmıştı. Burada önemli sonuçlardan birisi Nitinol dışındaki *ŞHNA*'larda ki Ni metal atomlarının Δn_{3d} değerlerinin artan manyetik alan değeri ile negatif yönde sabit eğimli olarak lineer bir şekilde artmasıdır. Ayrıca Nitinol'ün küçük manyetik alan değerlerinde önce diğer *ŞHNA*'lar gibi yapı içerisinde ki Ni'nin Δn_{3d} değeri negatif yönde artmışken daha sonra sabitlenmiştir. Bu durum Nitinol'ün manyetik özelliklerinin diğer *ŞHNA*'lardan farklı olduğuna atfedilebilir.

Sonuç olarak üretilen *TiNi ŞHNA* yapılarında ki Ti ve Ni 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 düzenlenmeye) 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.

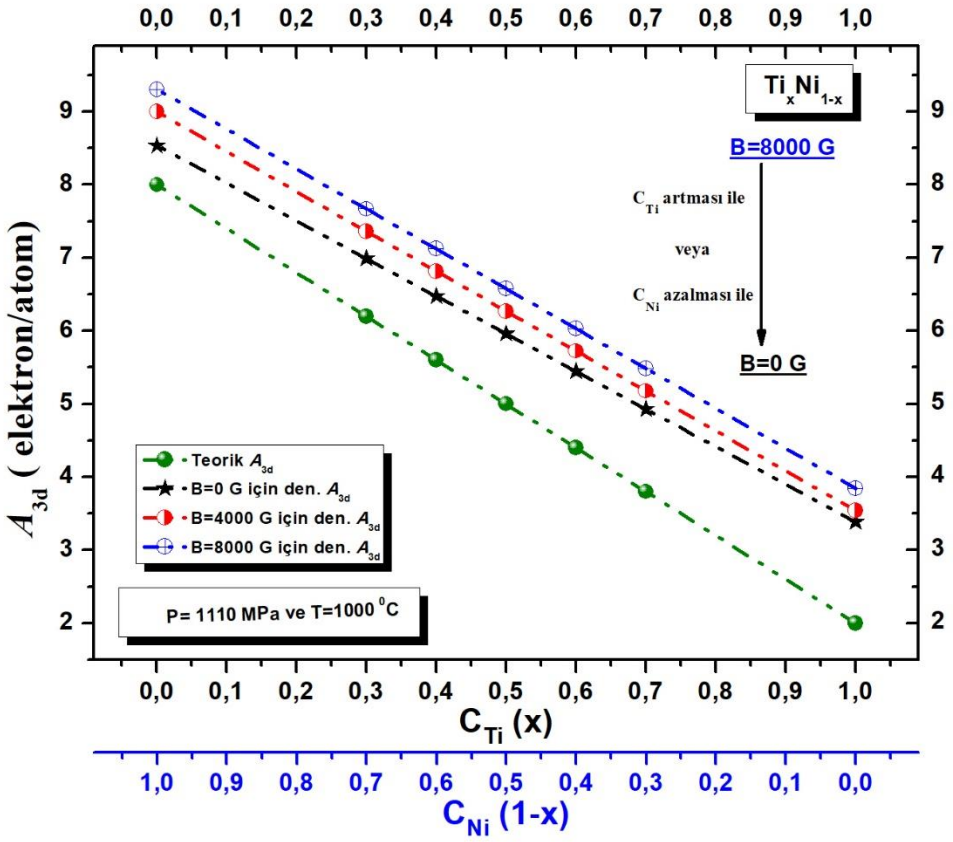
Şimdi alaşımı bütünen karakterize eden valens elektron yapılarını hem alaşım elementlerinin konsantrasyonunun bir fonksiyonu olarak hemde uygulanan dış manyetik alanın bir fonksiyonu olarak inceleyelim.

Çizelge 4.20. 10 nm partikül boyutuna sahip Ti ve Ni nano metallerinin belirli konsantrasyonlardaki karışımları 1110 MPa basınç değerlerinde preslenerek 1000°C sıcaklıkta sinterlenmesi ile elde edilen Ti_xNi_{1-x} *ŞHNA*'larının 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 süperpozisyonundan elde edilen deneysel süperpozisyon valens elektron popülasyon değerleri (S_{3d} ve $S_{(4s,4p)}$; elektron/atom).

	***B*=0 G ve *T*=1000°C'deki Ti_xNi_{1-x} alaşımı için**					
	Teo.	Den.	Den.	Teo.	Den.	Den.
Numune	A_{3d}	A_{3d}	S_{3d}	$A_{(4s,4p)}$	$A_{(4s,4p)}$	$S_{(4s,4p)}$
Ni	8,0000	8,5359	-----	2,0000	1,4641	-----
$Ti_{0,30}Ni_{0,70}$	6,2000	6,9908	5,2884	2,0000	1,2092	2,9116
$Ti_{0,40}Ni_{0,60}$	5,6000	6,4758	5,1077	2,0000	1,1242	2,4923
$Ti_{0,50}Ni_{0,50}$	5,0000	5,9608	4,2978	2,0000	1,0392	2,7022
$Ti_{0,60}Ni_{0,40}$	4,4000	5,4458	4,6389	2,0000	0,9542	1,7611
$Ti_{0,70}Ni_{0,30}$	3,8000	4,9308	4,3653	2,0000	0,8692	1,4347
Ti	2,0000	3,3857	-----	2,0000	0,6143	-----

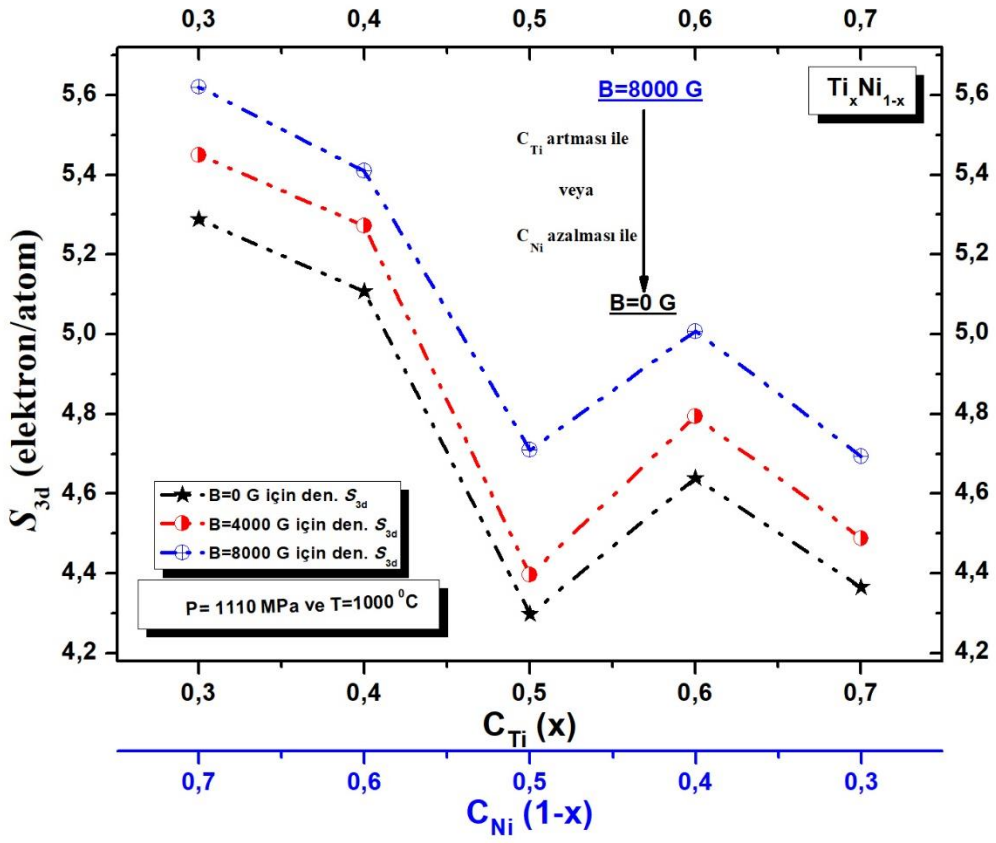
	***B*=4000 G ve *T*=1000°C'deki Ti_xNi_{1-x} alaşımı için**					
	Teo.	Den.	Den.	Teo.	Den.	Den.
Numune	A_{3d}	A_{3d}	S_{3d}	$A_{(4s,4p)}$	$A_{(4s,4p)}$	$S_{(4s,4p)}$
Ni	8,0000	9,0000	-----	2,0000	1,0000	-----
$Ti_{0,30}Ni_{0,70}$	6,2000	7,3618	5,4503	2,0000	0,8382	2,7497
$Ti_{0,40}Ni_{0,60}$	5,6000	6,8158	5,2722	2,0000	0,7842	2,3278
$Ti_{0,50}Ni_{0,50}$	5,0000	6,2697	4,3965	2,0000	0,7303	2,6035
$Ti_{0,60}Ni_{0,40}$	4,4000	5,7236	4,7935	2,0000	0,6764	1,6065
$Ti_{0,70}Ni_{0,30}$	3,8000	5,1776	4,4879	2,0000	0,6224	1,3122
Ti	2,0000	3,5394	-----	2,0000	0,4606	-----

	***B*=8000 G ve *T*=1000°C'deki Ti_xNi_{1-x} alaşımı için**					
	Teo.	Den.	Den.	Teo.	Den.	Den.
Numune	A_{3d}	A_{3d}	S_{3d}	$A_{(4s,4p)}$	$A_{(4s,4p)}$	$S_{(4s,4p)}$
Ni	8,0000	9,3074	-----	2,0000	0,6926	-----
$Ti_{0,30}Ni_{0,70}$	6,2000	7,6692	5,6207	2,0000	0,5308	2,5793
$Ti_{0,40}Ni_{0,60}$	5,6000	7,1231	5,4095	2,0000	0,4769	2,1905
$Ti_{0,50}Ni_{0,50}$	5,0000	6,5770	4,7101	2,0000	0,4230	2,2900
$Ti_{0,60}Ni_{0,40}$	4,4000	6,0309	5,0076	2,0000	0,3691	1,3924
$Ti_{0,70}Ni_{0,30}$	3,8000	5,4848	4,6943	2,0000	0,3152	1,1057
Ti	2,0000	3,8466	-----	2,0000	0,1534	-----



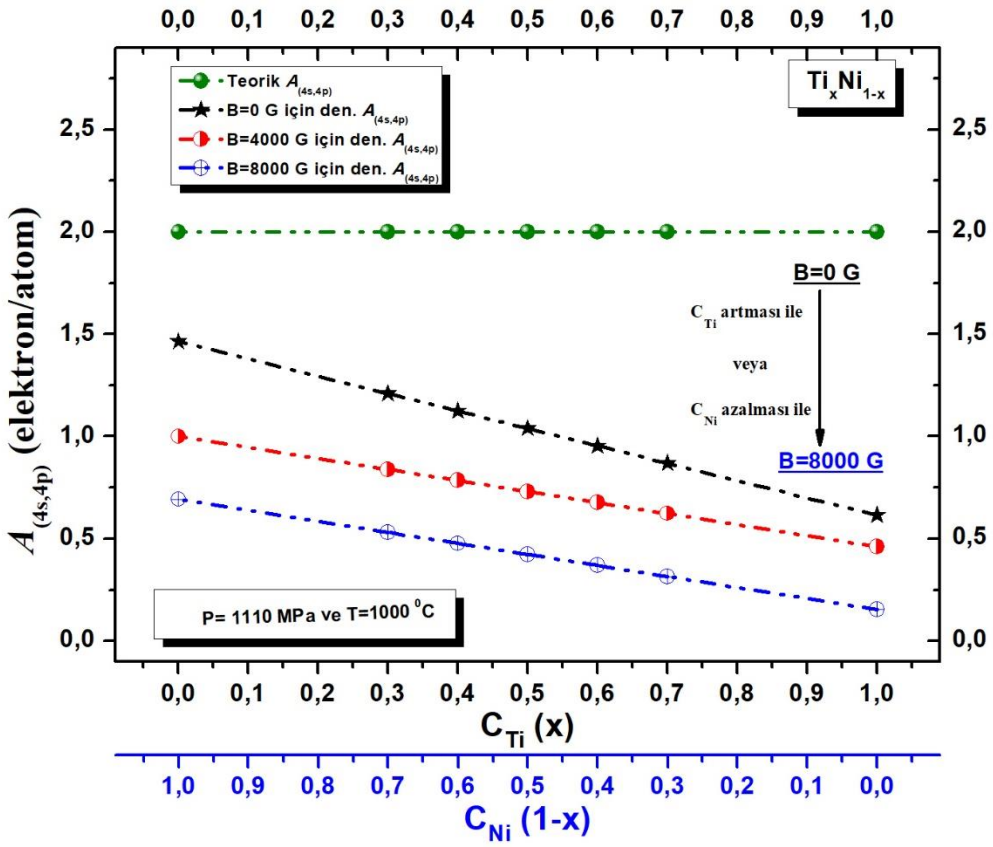
Şekil 4.85. *P*=1110 MPa sıkıştırma basıncında ve *T*=1000°C tavlama sıcaklığında ayrı ayrı üretilen Ti_xNi_{1-x} *ŞHNA*'larının teorik ve *B*=0, 4000, 8000 Gauss'luk dış manyetik alan altında deneysel olarak elde edilen ağırlıklı ortalama 3*d* valens elektron popülasyonlarının (A_{3d}) alaşımda ki Ti element konsantrasyonunun ($C_{Ti}(x)$) ve Ni element konsantrasyonunun ($C_{Ni}(1-x)$) bir fonksiyonu olarak verilen grafiği.

Şekil 4.85 incelendiğinde üretilen tüm Ti_xNi_{1-x} *ŞHNA*'larının ağırlıklı ortalama 3*d* valens elektron popülasyonlarının (A_{3d}) alaşımda ki Ti atomlarının konsantrasyonunun artışı ile veya Ni atomlarının konsantrasyonunun azalışı ile teorik sonuçlara uygun bir şekilde sabit eğimli olarak lineer bir şekilde azaldığı saptanmıştır. Bu beklenen bir sonuçtur çünkü Ti atomlarının *d* bantlarının doluluk oranı Ni atomlarının *d* bantlarının doluluk oranından az olduğu için A_{3d} sayısının Ni'ce zengin *ŞHNA*'lar için daha büyük olması gerekir. Bu durumun grafiktenden görüldüğü üzere bütün manyetik alan değerleri için aynı olmasının yanı sıra artan manyetik alan değerinin tüm *TiNi ŞHNA*'larda A_{3d} popülasyonunu artırdığı belirlenmiştir. Sonuç olarak, alaşımların ağırlıklı ortalama 3*d* valens elektron popülasyonlarının (A_{3d}) manyetik alan ile etkilendiği belirlenmiştir.



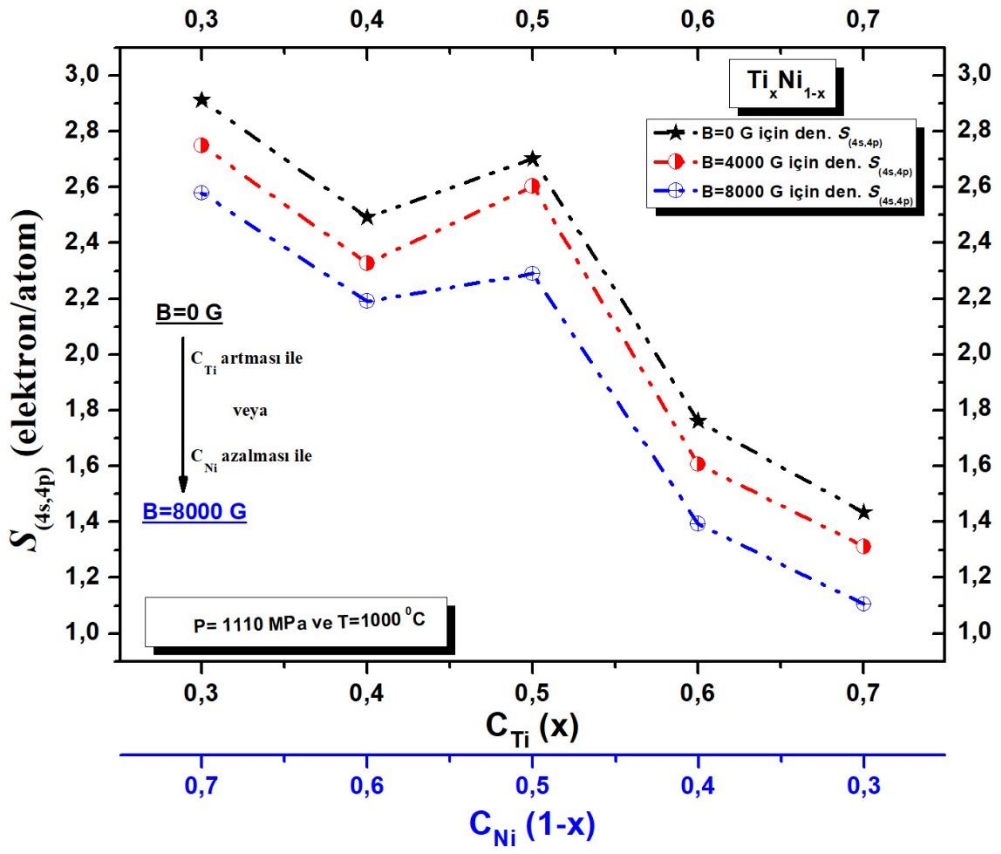
Şekil 4.86. *P*=1110 MPa sıkıştırma basıncında ve *T*=1000°C tavlama sıcaklığında ayrı ayrı üretilen Ti_xNi_{1-x} *ŞHNA*'larının *B*=0, 4000, 8000 Gauss'luk dış manyetik alan altında deneysel olarak elde edilen süperpozisyon 3*d* valens elektron popülasyonlarının (S_{3d}) alaşımda ki Ti element konsantrasyonunun ($C_{Ti}(x)$) ve Ni element konsantrasyonunun ($C_{Ni}(1-x)$) bir fonksiyonu olarak verilen grafiği.

Şekil 4.86 incelendiğinde tüm Ti_xNi_{1-x} *ŞHNA*'larının süperpozisyon 3*d* valens elektron popülasyonlarının (S_{3d}) alaşımda ki Ti atomlarının konsantrasyonunun artışı ile veya Ni atomlarının konsantrasyonunun azalışı ile azaldığı ancak bu sistematiğe Nitinol'ün uymadığı saptanmıştır. Ayrıca artan manyetik alan değerinin tüm *TiNi ŞHNA* için S_{3d} değerini artırdığı belirlenmiştir. Bütün alaşım bileşimlerinde süperpozisyon 3*d* valens elektron popülasyonlarının sistematiği bozmaması alaşım yapısı içerisinde manyetik alanın yük transferine sebep olmadığının sonuçlarından biridir.



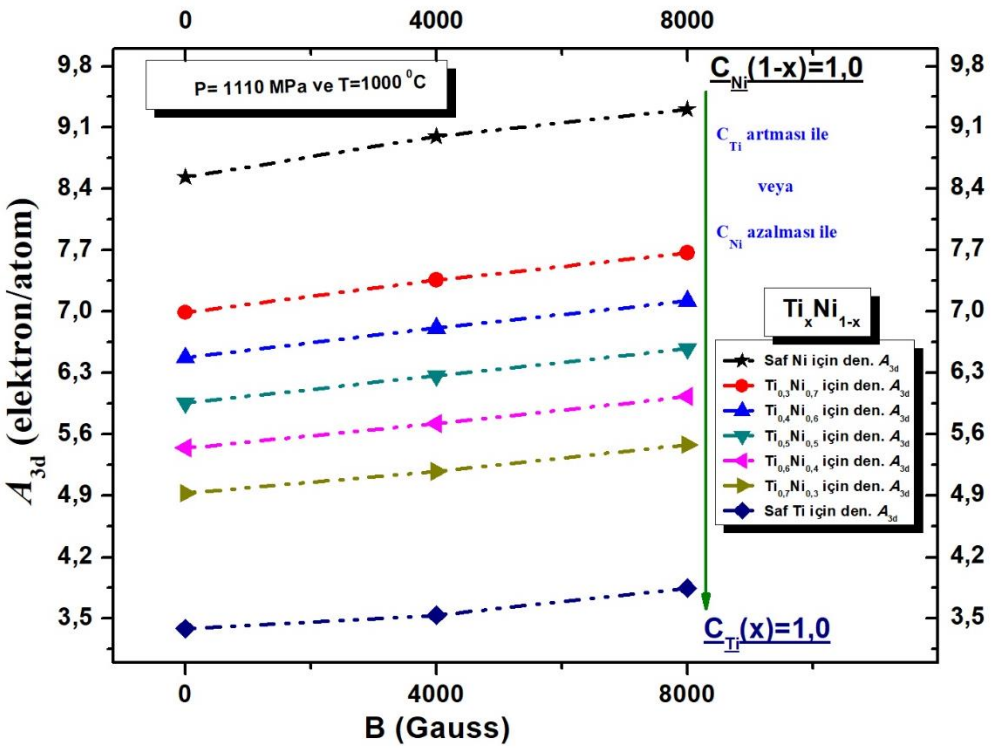
Şekil 4.87. *P*=1110 MPa sıkıştırma basıncında ve *T*=1000°C tavlama sıcaklığında ayrı ayrı üretilen Ti_xNi_{1-x} *ŞHNA*'larının teorik ve *B*=0, 4000, 8000 Gauss'luk dış manyetik alan altında deneysel olarak elde edilen ağırlıklı ortalama (4*s*,4*p*) valens elektron popülasyonlarının ($A_{(4s,4p)}$) alaşımda ki Ti element konsantrasyonunun ($C_{Ti}(x)$) ve Ni element konsantrasyonunun ($C_{Ni}(1-x)$) bir fonksiyonu olarak verilen grafiği.

Şekil 4.87 incelendiğinde, Ti konsantrasyonunun artmasıyla veya Ni konsantrasyonunun azalması ile teorik olarak hesaplanan ağırlıklı ortalama (4*s*,4*p*) valens elektron popülasyonlarının ($A_{(4s,4p)}$) değişmediği, tüm alaşım bileşimleri için deneysel olarak hesaplanan ağırlıklı ortalama (4*s*,4*p*) valens elektron popülasyonlarının ($A_{(4s,4p)}$) ise lineer olarak azaldığı saptanmıştır. Bu bir çelişki değildir. Çünkü teorik olarak yapılan hesaplamada dış manyetik alanın etkisi söz konusu değildir. Ayrıca, burada artan manyetik alan değerinin tüm alaşım bileşimlerindeki ağırlıklı ortalama (4*s*,4*p*) valens elektron popülasyonlarının ($A_{(4s,4p)}$) azalmasına sebep olduğu saptanmıştır. Bu durum manyetik alanın sadece delokalizasyona sebep olduğunun göstergesidir.



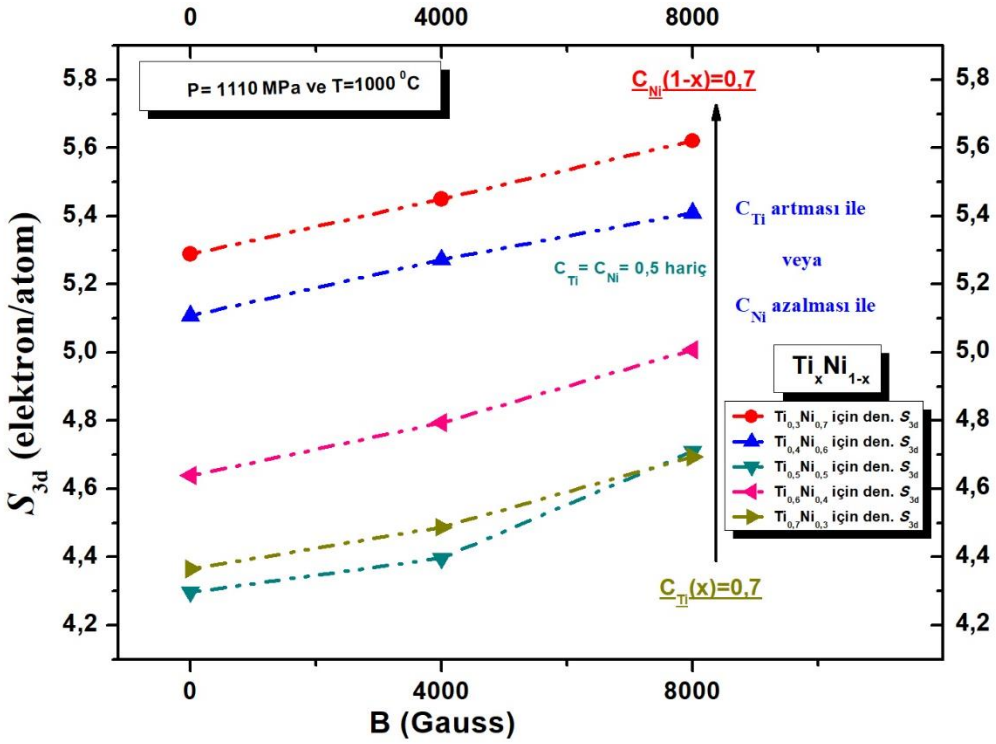
Şekil 4.88. *P*=1110 MPa sıkıştırma basıncında ve *T*=1000°C tavlama sıcaklığında ayrı ayrı üretilen Ti_xNi_{1-x} *ŞHNA*'larının *B*=0, 4000, 8000 Gauss'luk dış manyetik alan altında deneysel olarak elde edilen süperpozisyon (4*s*,4*p*) valens elektron popülasyonlarının ($S_{(4s,4p)}$) alaşımda ki Ti element konsantrasyonunun ($C_{Ti}(x)$) ve Ni element konsantrasyonunun ($C_{Ni}(1\text{-}x)$) bir fonksiyonu olarak verilen grafiği.

Şekil 4.88 incelendiğinde, Ti konsantrasyonunun artmasıyla veya Ni konsantrasyonunun azalması ile Nitinol *ŞHNA* hariç diğer tüm alaşımların süperpozisyon (4*s*,4*p*) valens elektron popülasyonlarının azaldığı görülmektedir. Bu durum Şekil 4.86'da verilen eğrinin tam tersidir. Eğer manyetik alan alaşım yapı içerisindeki metal atomları arasında yük transferine sebep olsaydı bu durum tam simetrik olmayabilirdi. Ancak sadece delokalizasyon olayının meydana geldiği durumlarda alaşım yapı için elde edilen grafik dış fiziksel parametrenin her durumunda sadece öteleme yapıyor gibi görünür. Bu sebeple bu grafikte görülen bu durum manyetik alanın yük transferine sebep olmadığının göstergesidir.



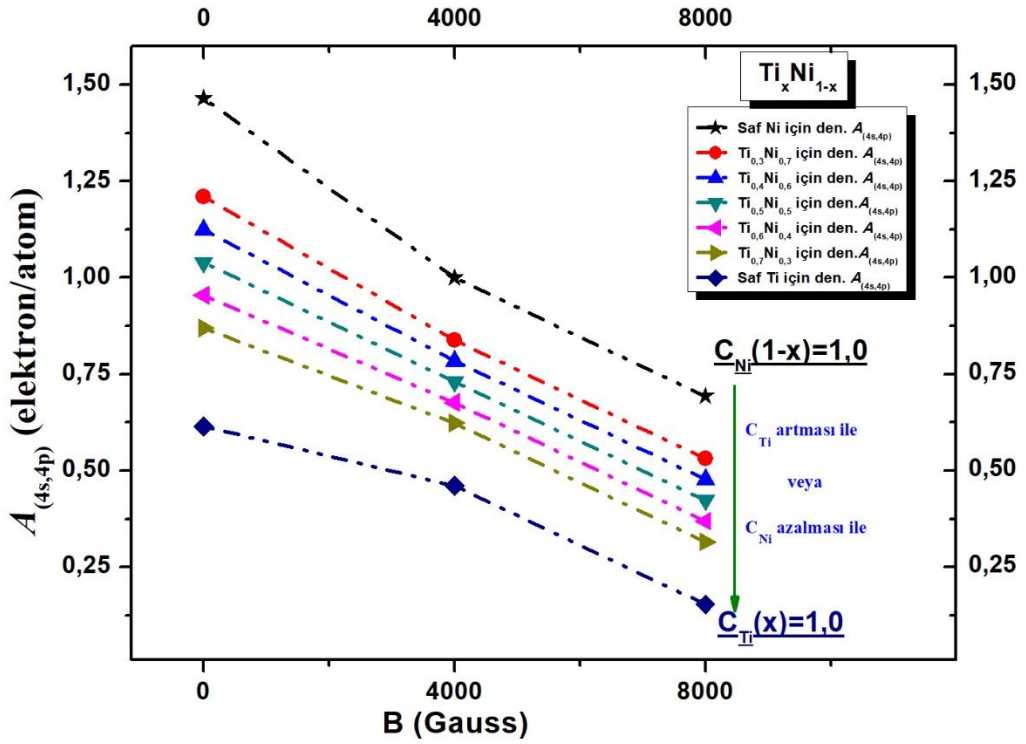
Şekil 4.89. *P*=1110 MPa sıkıştırma basıncında ve *T*=1000°C tavlama sıcaklığında ayrı ayrı üretilen Ti_xNi_{1-x} *ŞHNA*'larının teorik ve *B*=0, 4000, 8000 Gauss'luk dış manyetik alan altında deneysel olarak elde edilen ağırlıklı ortalama 3*d* valens elektron popülasyonlarının (A_{3d}) uygulanan dış manyetik alanın (*B(Gauss)*) bir fonksiyonu olarak verilen grafiği.

Şekil 4.89 incelendiğinde artan manyetik alan değerinin bütün *ŞHNA*'ların ağırlıklı ortalama 3*d* 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 Ti ve Ni metali için ayrı ayrı $4s \rightarrow 3d$ elektron geçişleri ile elektronların yeniden düzenlenerek delokalize olması ile açıklanmaktadır. Ayrıca bu grafikten Ni'ce zengin *ŞHNA*'ların A_{3d} sayılarının daha büyük olduğu da görülmektedir. Bu durum ise alaşım yapıda ki Ni metalinin *d*-bant doluluk oranının Ti metalinin *d*-bant doluluk oranından fazla olması sebebiyle oluşmuştur. Sonuç olarak, ağırlıklı ortalama 3*d* 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.



Şekil 4.90. *P*=1110 MPa sıkıştırma basıncında ve *T*=1000°C tavlama sıcaklığında ayrı ayrı üretilen Ti_xNi_{1-x} *ŞHNA*'larının *B*=0, 4000, 8000 Gauss'luk dış manyetik alan altında deneysel olarak elde edilen süperpozisyon 3*d* valens elektron popülasyonlarının (S_{3d}) uygulanan dış manyetik alanın (*B(Gauss)*) bir fonksiyonu olarak verilen grafiği.

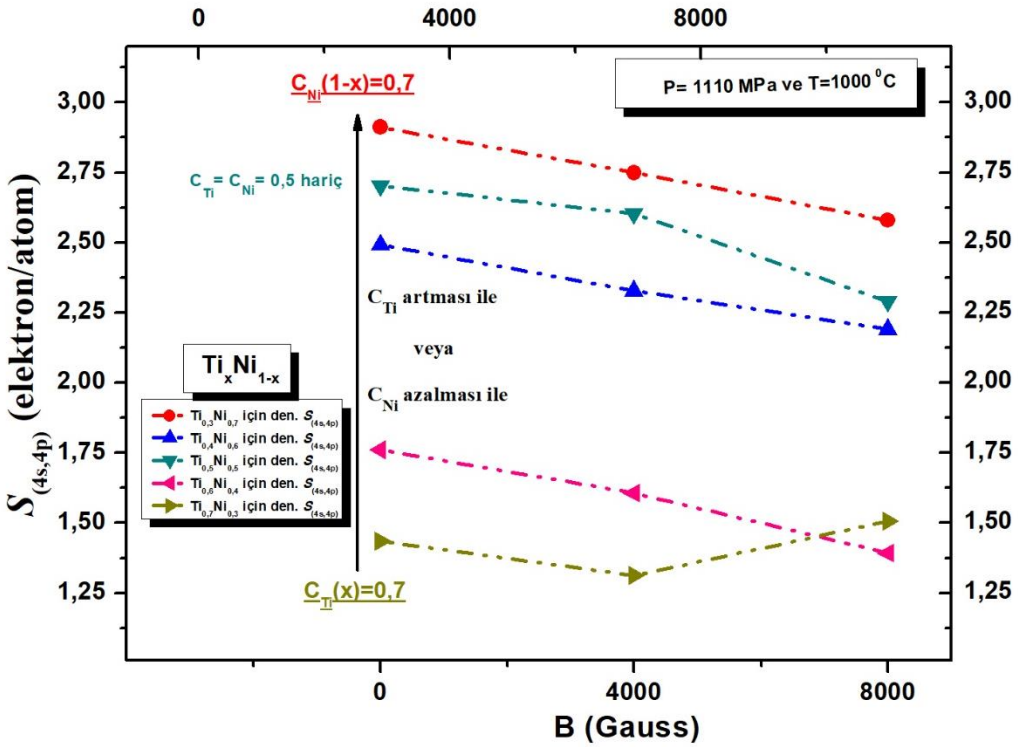
Şimdi alaşımı asıl karakterize eden süperpozisyon 3*d* valens elektron popülasyonunun (S_{3d}) manyetik alanın bir fonksiyonu olarak Şekil 4.90'da verilen değişimini inceleyelim. Bu grafik incelendiğinde, artan manyetik alan değeri ile Nitinol dışındaki diğer bütün *ŞHNA*'larının süperpozisyon 3*d* valens elektron popülasyonlarının (S_{3d}) lineer bir şekilde arttığı, Nitinol'ün ise S_{3d} sayısının önce diğer alaşımlara benzer şekilde arttığı daha sonra daha keskin eğimle arttığı belirlenmiştir. Bu durum Nitinolün diğer alaşım bileşimlerinden farklı manyetik özelliklere sahip olmasına atfedilebilir. Ayrıca, Ti'ce zengin *ŞHNA*'lar için S_{3d} sayısının daha küçük olduğu belirlenmiştir.



Şekil 4.91. *P*=1110 MPa sıkıştırma basıncında ve *T*=1000°C tavlama sıcaklığında ayrı ayrı üretilen Ti_xNi_{1-x} *ŞHNA*'larının teorik ve *B*=0, 4000, 8000 Gauss'luk dış manyetik alan altında deneysel olarak elde edilen ağırlıklı ortalama (4*s*,4*p*) valens elektron popülasyonlarının ($A_{(4s,4p)}$) uygulanan dış manyetik alanın (*B(Gauss)*) bir fonksiyonu olarak verilen grafiği.

Şekil 4.91 incelendiğinde, artan manyetik alan değeri ile tüm incelenen *ŞHNA*'ların deneysel olarak elde edilen ağırlıklı ortalama (4*s*,4*p*) valens elektron popülasyonlarının ($A_{(4s,4p)}$) yaklaşık lineer bir şekilde azaldığı belirlenmiştir. Ayrıca alaşımlar için elde edilen değerin saf nano metaller için elde edilen değerlerin arasında olduğunu ve saf nano metaller için artan manyetik alan ile $A_{(4s,4p)}$ popülasyonlarının lineer olarak değil parabolik olarak değiştiği belirlenmiştir.

Ayrıca tüm manyetik alan değerleri için bütün *ŞHNA*'ların deneysel olarak elde edilen ağırlıklı ortalama (4*s*,4*p*) valens elektron popülasyonlarının ($A_{(4s,4p)}$) artan Ni konsantrasyonu ile arttığı belirlenmiştir.



Şekil 4.92. *P*=1110 MPa sıkıştırma basıncında ve *T*=1000°C tavlama sıcaklığında ayrı ayrı üretilen Ti_xNi_{1-x} *ŞHNA*'larının *B*=0, 4000, 8000 Gauss'luk dış manyetik alan altında deneysel olarak elde edilen süperpozisyon (4*s*,4*p*) valens elektron popülasyonlarının ($S_{(4s,4p)}$) uygulanan dış manyetik alanın (*B(Gauss)*) bir fonksiyonu olarak verilen grafiği.

Şekil 4.92 incelendiğinde, artan manyetik alan değeri ile $Ti_{0,70}Ni_{0,30}$ *ŞHNA* hariç diğer tüm alaşımların süperpozisyon (4*s*,4*p*) valens elektron popülasyonlarını ($S_{(4s,4p)}$) azaldığı, $Ti_{0,70}Ni_{0,30}$ alaşımının $S_{(4s,4p)}$ değeri ise 4000 G'luk dış manyetik alan değerine kadar azaldığı daha sonra 8000 G'luk dış manyetik alan uygulandığında arttığı ve başlangıçtaki süperpozisyon (4*s*,4*p*) valens elektron popülasyon seviyesinden daha fazla olduğu belirlenmiştir.

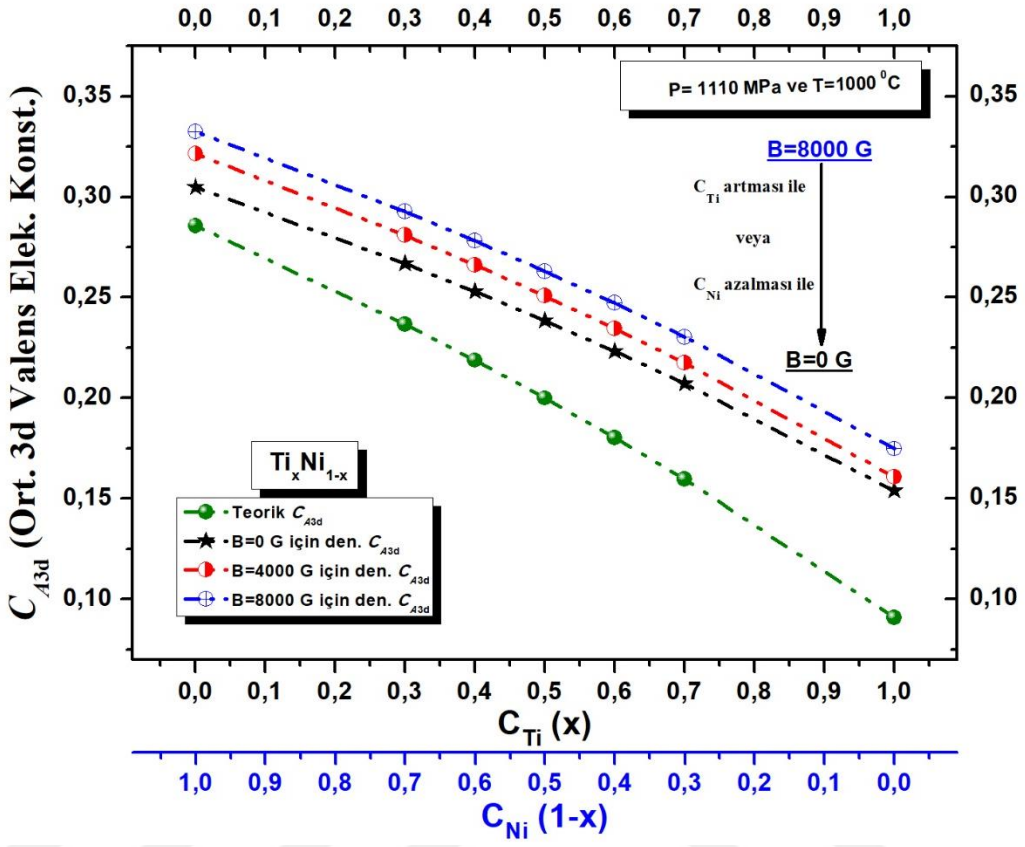
Ayrıca Nitinol hariç diğer tüm *ŞHNA*'lar için artan Ni konsantrasyonu ile alaşımların süperpozisyon (4*s*,4*p*) valens elektron popülasyon değerlerinin arttığı saptanmıştır.

Çizelge 4.21. 10 nm partikül boyutuna sahip Ti ve Ni nano metallerinin belirli konsantrasyonlardaki karışımları 1110 MPa basınç değerinde preslenerek 1000°C sıcaklıkta sinterlenmesi ile elde edilen Ti_xNi_{1-x} *ŞHNA*'larının 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°C'deki Ti_xNi_{1-x} alaşımı için					
	Teo.	Den.	Den.	Teo.	Den.	Den.
Numune	C_{A3d}	C_{A3d}	C_{S3d}	$C_{A(4s,4p)}$	$C_{A(4s,4p)}$	$C_{S(4s,4p)}$
Ni	0,2857	0,3049	-----	0,0714	0,0523	-----
$Ti_{0,30}Ni_{0,70}$	0,2366	0,2668	0,2018	0,0763	0,0462	0,1111
$Ti_{0,40}Ni_{0,60}$	0,2188	0,2530	0,1995	0,0781	0,0439	0,0974
$Ti_{0,50}Ni_{0,50}$	0,2000	0,2384	0,1719	0,0800	0,0416	0,1081
$Ti_{0,60}Ni_{0,40}$	0,1803	0,2232	0,1901	0,0820	0,0391	0,0722
$Ti_{0,70}Ni_{0,30}$	0,1597	0,2072	0,1834	0,0840	0,0365	0,0603
Ti	0,0909	0,1539	-----	0,0909	0,0279	-----

	B=4000 G ve T=1000°C'deki Ti_xNi_{1-x} alaşımı için					
	Teo.	Den.	Den.	Teo.	Den.	Den.
Numune	C_{A3d}	C_{A3d}	C_{S3d}	$C_{A(4s,4p)}$	$C_{A(4s,4p)}$	$C_{S(4s,4p)}$
Ni	0,2857	0,3214	-----	0,0714	0,0357	-----
$Ti_{0,30}Ni_{0,70}$	0,2366	0,2810	0,2080	0,0763	0,0320	0,1049
$Ti_{0,40}Ni_{0,60}$	0,2188	0,2662	0,2059	0,0781	0,0306	0,0909
$Ti_{0,50}Ni_{0,50}$	0,2000	0,2508	0,1759	0,0800	0,0292	0,1041
$Ti_{0,60}Ni_{0,40}$	0,1803	0,2346	0,1965	0,0820	0,0277	0,0658
$Ti_{0,70}Ni_{0,30}$	0,1597	0,2175	0,1886	0,0840	0,0262	0,0551
Ti	0,0909	0,1609	-----	0,0909	0,0209	-----

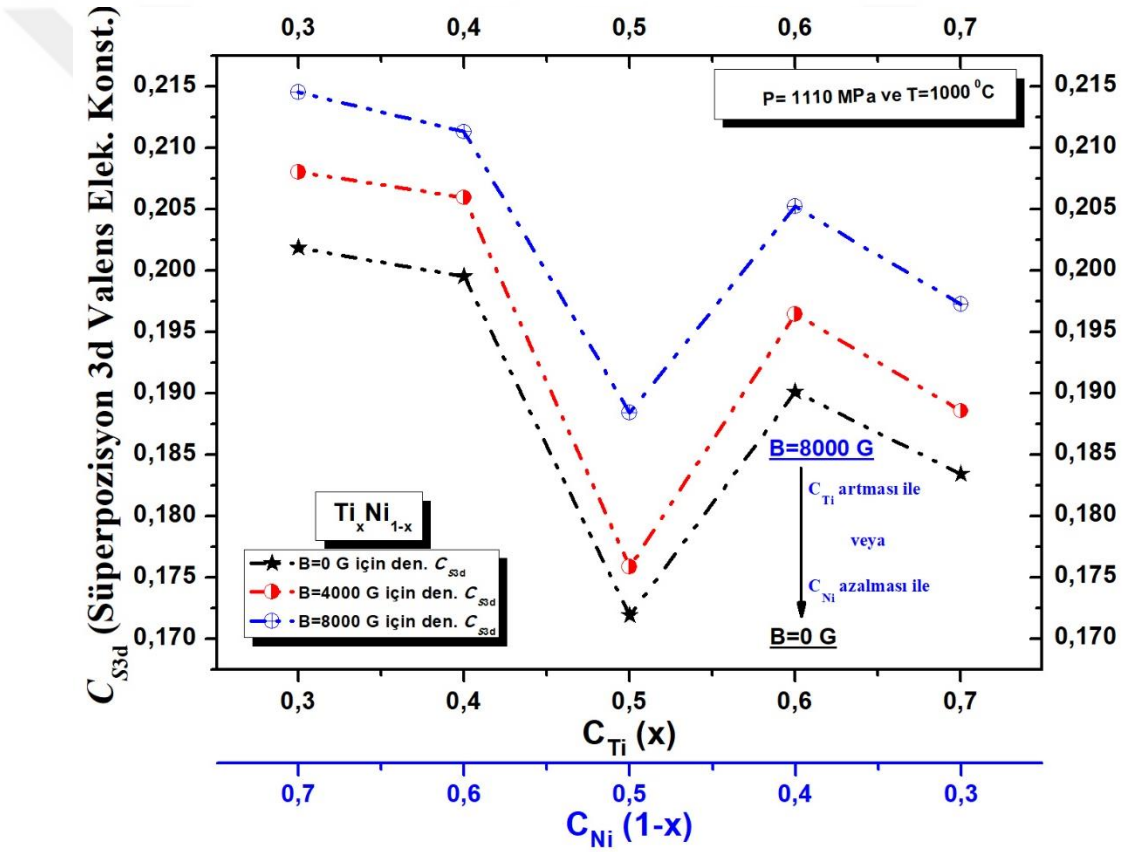
	B=8000 G ve T=1000°C'deki Ti_xNi_{1-x} alaşımı için					
	Teo.	Den.	Den.	Teo.	Den.	Den.
Numune	C_{A3d}	C_{A3d}	C_{S3d}	$C_{A(4s,4p)}$	$C_{A(4s,4p)}$	$C_{S(4s,4p)}$
Ni	0,2857	0,3324	-----	0,0714	0,0247	-----
$Ti_{0,30}Ni_{0,70}$	0,2366	0,2927	0,2145	0,0763	0,0203	0,0984
$Ti_{0,40}Ni_{0,60}$	0,2188	0,2782	0,2113	0,0781	0,0186	0,0856
$Ti_{0,50}Ni_{0,50}$	0,2000	0,2631	0,1884	0,0800	0,0169	0,0916
$Ti_{0,60}Ni_{0,40}$	0,1803	0,2472	0,2052	0,0820	0,0151	0,0571
$Ti_{0,70}Ni_{0,30}$	0,1597	0,2305	0,1972	0,0840	0,0132	0,0465
Ti	0,0909	0,1748	-----	0,0909	0,0070	-----



Şekil 4.93. *P*=1110 MPa sıkıştırma basıncı ve *T*=1000°C tavlama sıcaklığında ayrı ayrı üretilen Ti_xNi_{1-x} *ŞHNA*'larının teorik ve *B*=0, 4000, 8000 Gauss'luk dış manyetik alan altında deneysel olarak elde edilen ağırlıklı ortalama 3*d* valens elektron konsantrasyonlarının (C_{A3d}) alaşımda ki Ti element konsantrasyonunun ($C_{Ti}(x)$) ve Ni element konsantrasyonunun ($C_{Ni}(1\text{-}x)$) bir fonksiyonu olarak verilen grafiği.

Şekil 4.93 incelendiğinde üretilen tüm Ti_xNi_{1-x} *ŞHNA*'larının ağırlıklı ortalama 3*d* valens elektron konsantrasyonları (C_{A3d}) alaşımda ki Ti atomlarının konsantrasyonunun artışı ile veya Ni atomlarının konsantrasyonunun azalışı ile teorik sonuçlara uygun bir şekilde negatif yönde artan eğimli 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 3*d* doluluk oranını artırdığının bir sonucudur. Ayrıca grafikten de görüldüğü gibi Ti atomlarının 3*d* bantlarının doluluk

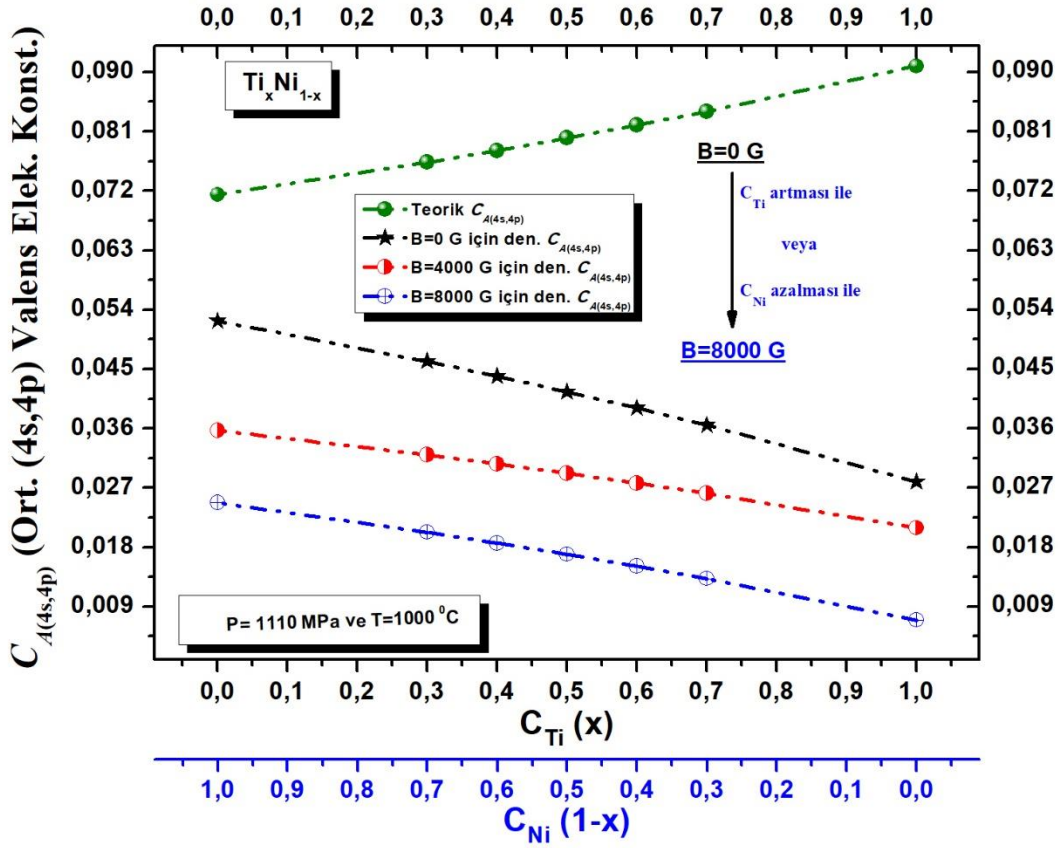
oranı Ni atomlarının 3*d* bantlarının doluluk oranından az olduğu için C_{A3d} sayısının Ni'ce zengin *ŞHNA*'lar için daha büyüktür. Bu durum bütün manyetik alan sonuçları için aynı olduğu belirlenmiştir. Ayrıca bu grafiğin parabolik azalışının sebebi ise Ti atomlarının toplam elektron sayısı Ni atomlarının toplam elektron sayısından az olması münasebetiyle alaşım yapıda Ti element konsantrasyonu arttıkça alaşım yapı içerisindeki toplam elektron sayısının Ni'ce zengin alaşımlara göre daha az olmasından kaynaklanmaktadır. Çünkü bu parametre toplam 3*d* elektron sayısı başına düşen ağırlıklı ortalama valens 3*d* sayısını temsil etmektedir.



Şekil 4.94. *P*=1110 MPa sıkıştırma basıncı ve *T*=1000°C tavlama sıcaklığında ayrı ayrı üretilen Ti_xNi_{1-x} *ŞHNA*'larının *B*=0, 4000, 8000 Gauss'luk dış manyetik alan altında deneysel olarak elde edilen süperpozisyon 3*d* valens elektron konsantrasyonlarının (C_{S3d}) alaşımda ki Ti element konsantrasyonunun ($C_{Ti}(x)$) ve Ni element konsantrasyonunun ($C_{Ni}(1-x)$) bir fonksiyonu olarak verilen grafiği.

Şekil 4.94 incelendiğinde, artan Ti konsantrasyonuna göre veya azalan Ni konsantrasyonuna göre Nitinol hariç incelenen diğer tüm *ŞHNA*'ların süperpozisyon 3*d*

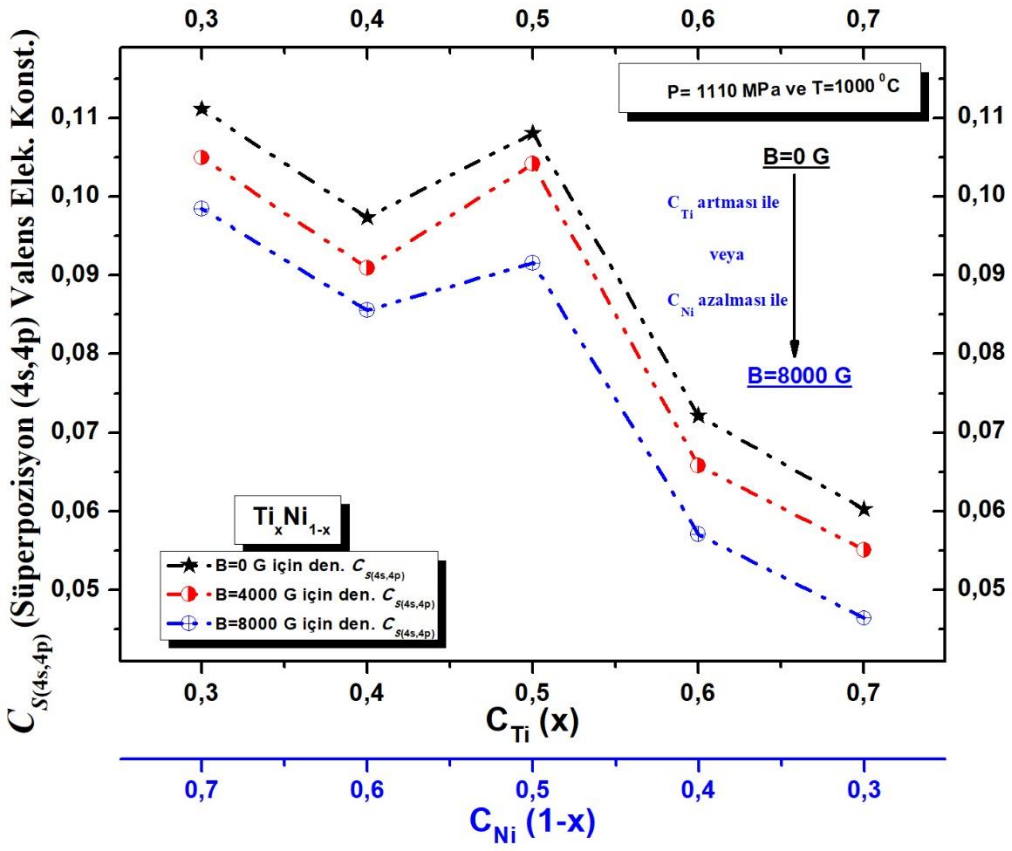
valens elektron konsantrasyonlarının (C_{S3d}) azaldığı saptanmıştır. Nitinol ise en küçük süperpozisyon 3*d* valens elektron konsantrasyonuna (C_{S3d}) sahiptir. Eğer Nitinol için elde edilen değer grafikten çıkarılırsa değişimin yaklaşık olarak lineer olduğu açıkça görülmektedir. Ayrıca artan manyetik alan değeri ile C_{S3d} konsantrasyonlarının arttığı ve konsantrasyonun bir fonksiyonu olarak bütün manyetik alan değerlerinde eğrilerinin karakterisitiğinin değişmediği belirlenmiştir. Bu durum manyetik alanın yük transferi meydana getirme olasılığının bu alaşım yapılarında çok zayıf olduğunun göstergesidir.



Şekil 4.95. *P*=1110 MPa sıkıştırma basıncı ve *T*=1000°C tavlama sıcaklığında ayrı ayrı üretilen Ti_xNi_{1-x} *ŞHNA*'larının teorik ve *B*=0, 4000, 8000 Gauss'luk dış manyetik alan altında deneysel olarak elde edilen ağırlıklı ortalama (4*s*,4*p*) valens elektron konsantrasyonlarının ($C_{A(4s,4p)}$) alaşımda ki Ti element konsantrasyonunun ($C_{Ti}(x)$) ve Ni element konsantrasyonunun ($C_{Ni}(1\text{-}x)$) bir fonksiyonu olarak verilen grafiği.

Şekil 4.95 incelendiğinde, artan Ti konsantrasyonuna göre veya azalan Ni konsantrasyonuna göre incelenen tüm *ŞHNA*'ların teorik olarak elde edilen ağırlıklı ortalama (4*s*,4*p*) valens elektron konsantrasyonlarının ($C_{A(4s,4p)}$) lineer olarak arttığı,

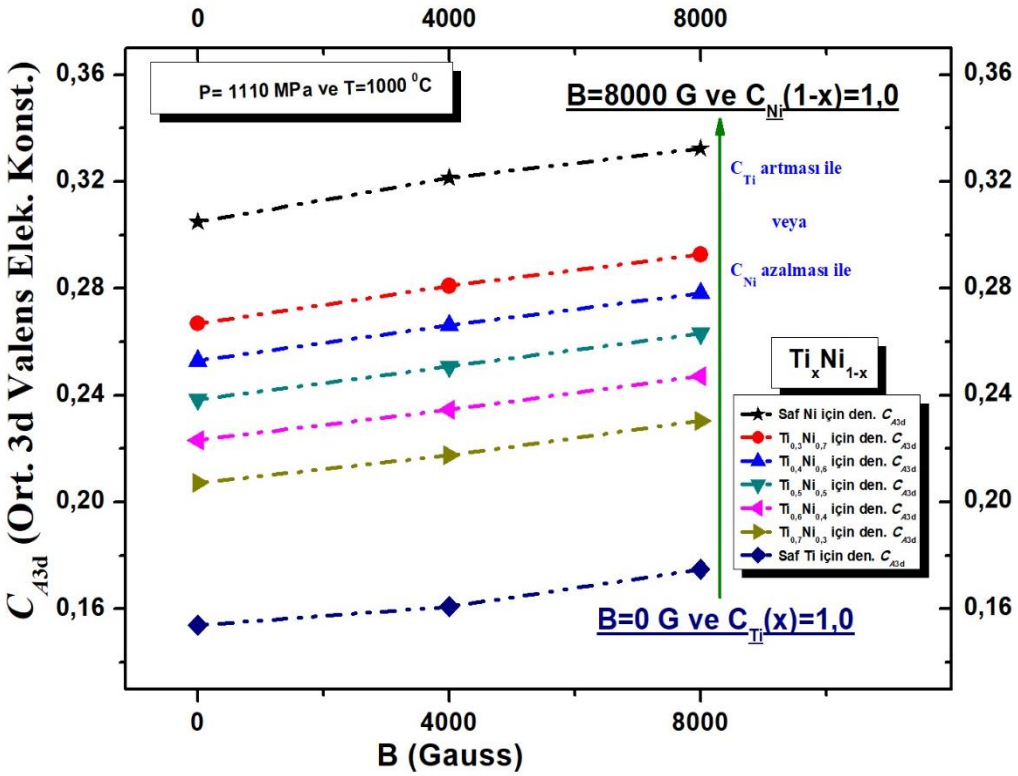
ancak deneysel olarak elde edilen ağırlıklı ortalama (4*s*,4*p*) valens elektron konsantrasyonlarının ($C_{A(4s,4p)}$) ise lineer olarak azaldığı belirlenmiştir. Bu durum teorik hesaplamada manyetik alan etkisinin dikkate alınmamasından kaynaklanmaktadır. Bu lineer azalma eğimlerinin bütün manyetik alan ölçümleri için yaklaşık olarak birbirine eşit olduğu belirlenmiştir. Ayrıca artan manyetik alanın tüm alaşım bileşimleri için ağırlıklı ortalama (4*s*,4*p*) valens elektron konsantrasyonlarını ($C_{A(4s,4p)}$) azalttığı belirlenmiştir.



Şekil 4.96. *P*=1110 MPa sıkıştırma basıncı ve *T*=1000°C tavlama sıcaklığında ayrı ayrı üretilen Ti_xNi_{1-x} *ŞHNA*'larının teorik ve *B*=0, 4000, 8000 Gauss'luk dış manyetik alan altında deneysel olarak elde edilen süperpozisyon (4*s*,4*p*) valens elektron konsantrasyonlarının ($C_{S(4s,4p)}$) alaşımda ki Ti element konsantrasyonunun ($C_{Ti}(x)$) ve Ni element konsantrasyonunun ($C_{Ni}(1\text{-}x)$) bir fonksiyonu olarak verilen grafiği.

Şekil 4.96 incelendiğinde, Nitinol hariç diğer tüm incelenen *ŞHNA*'ların süperpozisyon (4*s*,4*p*) valens elektron konsantrasyonlarının ($C_{S(4s,4p)}$) artan Ti konsantrasyonuna göre azaldığı saptanmıştır. Ayrıca incelenen tüm *ŞHNA*'lar için artan manyetik alanın

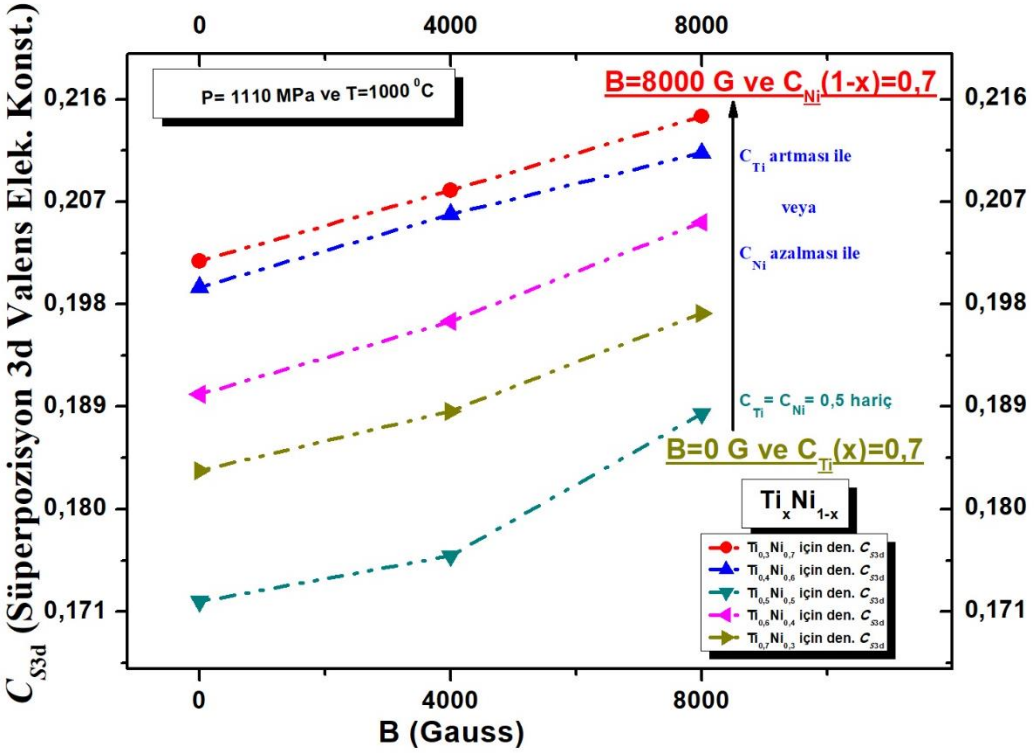
süperpozisyon (4*s*,4*p*) valens elektron konsantrasyonlarını ($C_{S(4s,4p)}$) azalttığı belirlenmiştir. Bu grafik Şekil 4.94'te verilen grafiğin simetrik görüntüsü gibi olduğundan manyetik alanın delokalizasyona sebep olduğunun kanıtlarından birisidir. Sonuç olarak süperpozisyon (4*s*,4*p*) valens elektron konsantrasyonlarının ($C_{S(4s,4p)}$) manyetik alana bağlı olduğu görülmektedir.



Şekil 4.97. *P*=1110 MPa sıkıştırma basıncı ve *T*=1000°C tavlama sıcaklığında ayrı ayrı üretilen Ti_xNi_{1-x} *ŞHNA*'larının teorik ve *B*=0, 4000, 8000 Gauss'luk dış manyetik alan altında deneysel olarak elde edilen ağırlıklı ortalama 3*d* valens elektron konsantrasyonlarının (C_{A3d}) uygulanan dış manyetik alanın (*B(Gauss)*) bir fonksiyonu olarak verilen grafiği.

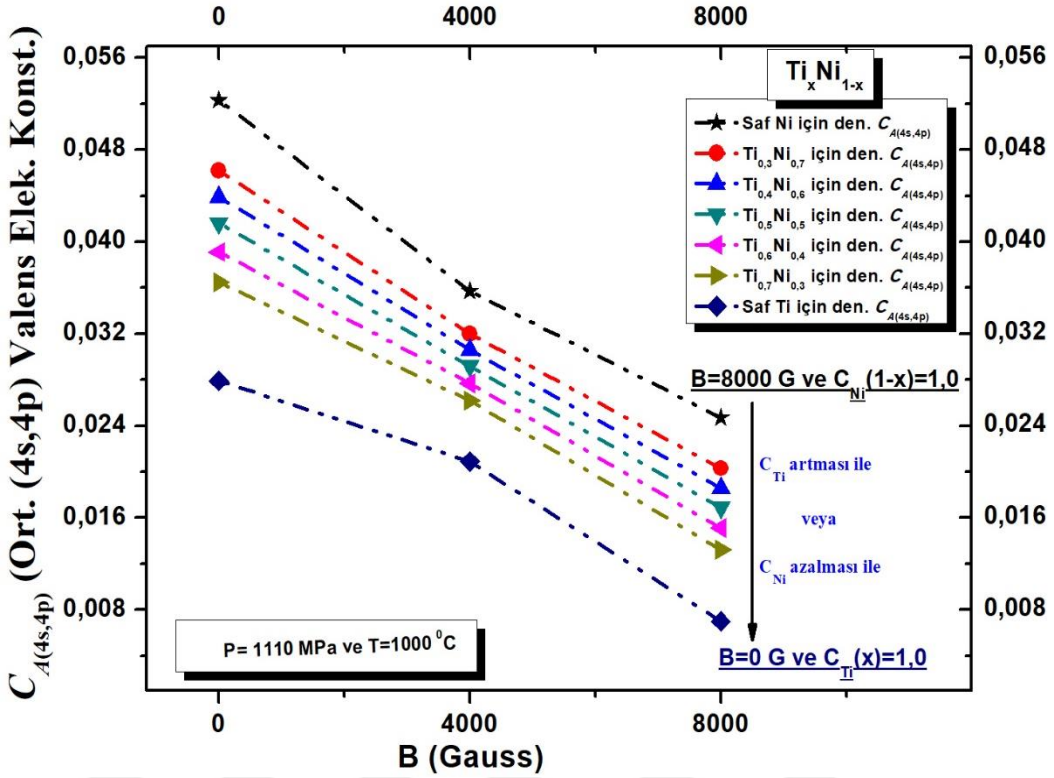
Şekil 4.97 incelendiğinde, artan manyetik alan ile tüm incelenen *ŞHNA*'lar için deneysel olarak elde edilen ağırlıklı ortalama 3*d* valens elektron konsantrasyonlarının (C_{A3d}) lineer bir şekilde arttığı ve eğimlerin birbirlerine yaklaşık olarak eşit olduğu belirlenmiştir. Ayrıca, Nitinol hariç diğer tüm *ŞHNA*'ların artan manyetik alan ile ve artan Ni konsantrasyonu ile arttığı belirlenmiştir. Bu durum *ŞHNA*'ların deneysel olarak elde edilen ağırlıklı ortalama 3*d* valens elektron konsantrasyonlarının (C_{A3d}) hem manyetik alana hem de alaşım elementlerinin konsantrasyonuna kuvvetli bir şekilde

bağlı olduğunun göstergesidir.



Şekil 4.98. *P*=1110 MPa sıkıştırma basıncı ve *T*=1000°C tavlama sıcaklığında ayrı ayrı üretilen Ti_xNi_{1-x} *ŞHNA*'larının *B*=0, 4000, 8000 Gauss'luk dış manyetik alan altında deneysel olarak elde edilen süperpozisyon 3*d* valens elektron konsantrasyonlarının (C_{S3d}) uygulanan dış manyetik alanın (*B(Gauss)*) bir fonksiyonu olarak verilen grafiği.

Şekil 4.98 incelendiğinde, artan manyetik alan ile Nitinol dışındaki tüm *ŞHNA*'ların deneysel olarak elde edilen süperpozisyon 3*d* valens elektron konsantrasyonlarının (C_{S3d}) sabit eğimli olarak lineer bir şekilde arttığı belirlenmiştir. Nitinol'ün 3*d* valens elektron konsantrasyonunun (C_{S3d}) ise önce daha küçük eğimli bir şekilde arttığı daha sonra daha büyük eğimle bu artışına devam ettiği belirlenmiştir. Ayrıca, Nitinol hariç diğer tüm *ŞHNA*'ların C_{S3d} konsantrasyonlarının artan Ni konsantrasyonu ile arttığı belirlenmiştir. Bu durum *ŞHNA*'ların deneysel olarak elde edilen süperpozisyon 3*d* valens elektron konsantrasyonlarının (C_{S3d}) hem manyetik alana hem de alaşım elementlerinin konsantrasyonuna kuvvetli bir şekilde bağlı olduğunun göstergesidir.

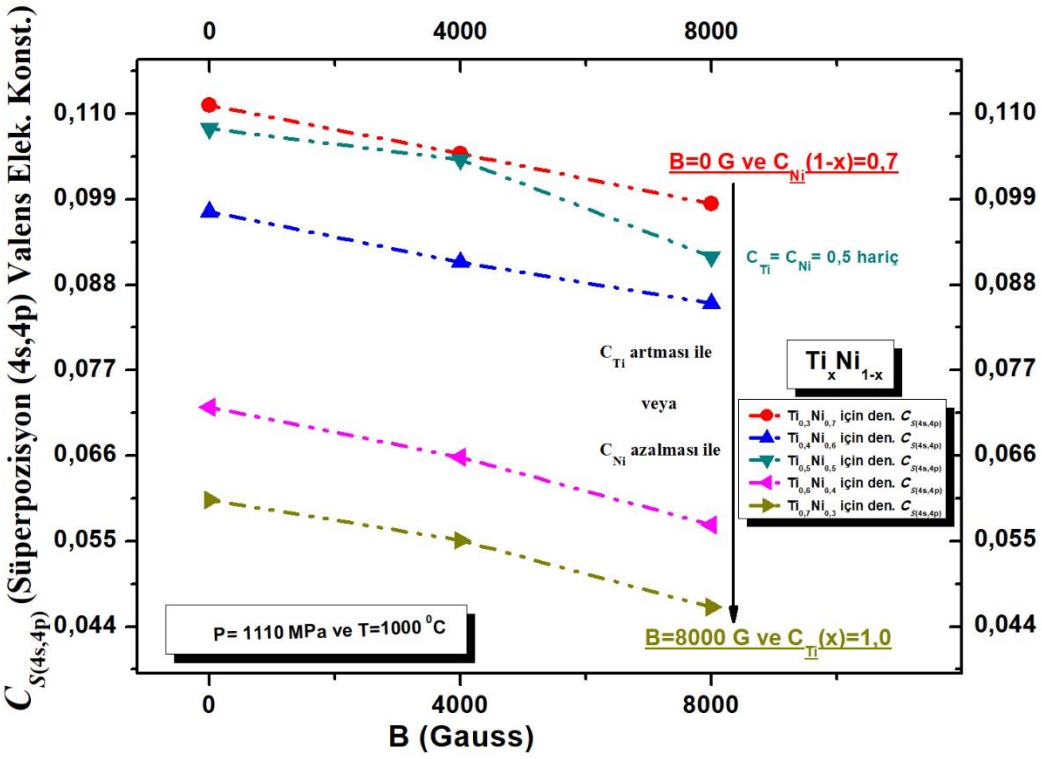


Şekil 4.99. *P*=1110 MPa sıkıştırma basıncı ve *T*=1000°C tavlama sıcaklığında ayrı ayrı üretilen Ti_xNi_{1-x} *ŞHNA*'larının teorik ve *B*=0, 4000, 8000 Gauss'luk dış manyetik alan altında deneysel olarak elde edilen ağırlıklı ortalama (4*s*,4*p*) valens elektron konsantrasyonlarının ($C_{A(4s,4p)}$) uygulanan dış manyetik alanın (*B(Gauss)*) bir fonksiyonu olarak verilen grafiği.

Şekil 4.99 incelendiğinde, artan manyetik alanın tüm *ŞHNA*'ların deneysel olarak elde edilen ağırlıklı ortalama (4*s*,4*p*) valens elektron konsantrasyonlarını ($C_{A(4s,4p)}$) yaklaşık lineer olarak azalttığı belirlenmiştir. Ayrıca, Nitinol hariç diğer tüm *ŞHNA*'ların artan manyetik alan ile ve artan Ni konsantrasyonu ile arttığı belirlenmiştir. Bu durum *ŞHNA*'ların deneysel olarak elde edilen ağırlıklı ortalama (4*s*,4*p*) valens elektron konsantrasyonlarının ($C_{A(4s,4p)}$) hem manyetik alana hemde alaşım elementlerinin konsantrasyonuna kuvvetli bir şekilde bağlı olduğunun göstergesidir.

Şekil 4.100 incelendiğinde ise diğer parametrelere benzer şekilde artan manyetik alanın Nitinol dışındaki *ŞHNA*'ların deneysel olarak elde edilen süperpozisyon (4*s*,4*p*) valens elektron konsantrasyonlarının ($C_{S(4s,4p)}$) yaklaşık olarak lineer bir şekilde azalttığı belirlenmiştir. Nitinol'ün $C_{S(4s,4p)}$ sayısı ise önce daha küçük eğimle azalırken manyetik alanın büyük değerlerinde daha büyük eğimle azalmaya devam etmektedir. Bu durum

Nitinol'ü diğer alaşım bileşimlerinden biraz da olsa ayırmaktadır. Ayrıca, Nitinol hariç diğer tüm *ŞHNA*'ların artan Ti konsantrasyonu ile azaldığı belirlenmiştir. Bu durum *ŞHNA*'ların deneysel olarak elde edilen ağırlıklı ortalama (4*s*,4*p*) valens elektron konsantrasyonlarının ($C_{A(4s,4p)}$) hem manyetik alana hem de alaşım elementlerinin konsantrasyonuna kuvvetli bir şekilde bağlı olduğunun göstergesidir.



Şekil 4.100. *P*=1110 MPa sıkıştırma basıncı ve *T*=1000°C tavlama sıcaklığında ayrı ayrı üretilen Ti_xNi_{1-x} *ŞHNA*'larının teorik ve *B*=0, 4000, 8000 Gauss'luk dış manyetik alan altında deneysel olarak elde edilen süperpozisyon (4*s*,4*p*) valens elektron konsantrasyonlarının ($C_{S(4s,4p)}$) uygulanan dış manyetik alanın (*B(Gauss)*) bir fonksiyonu olarak verilen grafiği

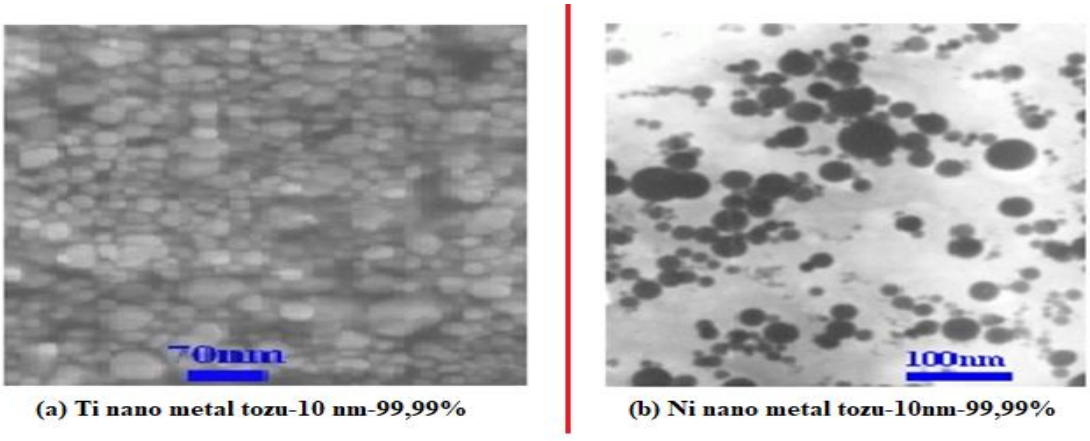
Sonuç olarak bütün grafikler birlikte değerlendirildiğinde 1000°C tavlama sıcaklığında tavlanmış numunelerin tam olmasada paramanyetik özellik karaktere yaklaşması sonucu uygulanan dış manyetik alan bu alaşım yapıları içerisinde sadece delokalizasyon olayını tetiklemiş ve yük transfer olayını tetikleyememiştir. 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 itibari ile artan manyetik alanın yapı içerisinde yük transferine değil delokalizasyona sebep olduğu açık bir şekilde belirlenmiştir.

4.7. SEM Görüntüleri ve Morfolojik Değerlendirme

Bu bölümde, 10 nm partikül boyutlu %99,99 saflıkta Ti ve Ni saf nano metallerinden sinterleme öncesi sıkıştırma basıncı *P*=370, 740 ve 1110 MPa olan ve 1000°C tavlama sıcaklığında sinterlenerek üretilen Ti_xNi_{1-x} (*x*=0,30; 0,40; 0,50; 0,60 ve 0,70) *ŞHNA*'ların ve saf Ti, Ni nano metallerinin, Bayburt Üniversitesi Merkezi Araştırma Laboratuvarında alınan *SEM* görüntüleri verilmiştir. Ayrıca, saf Ti ve Ni nano metallerinin toz hallerinin oda sıcaklığındaki (25°C) *SEM* görüntüleri de verilmiştir.

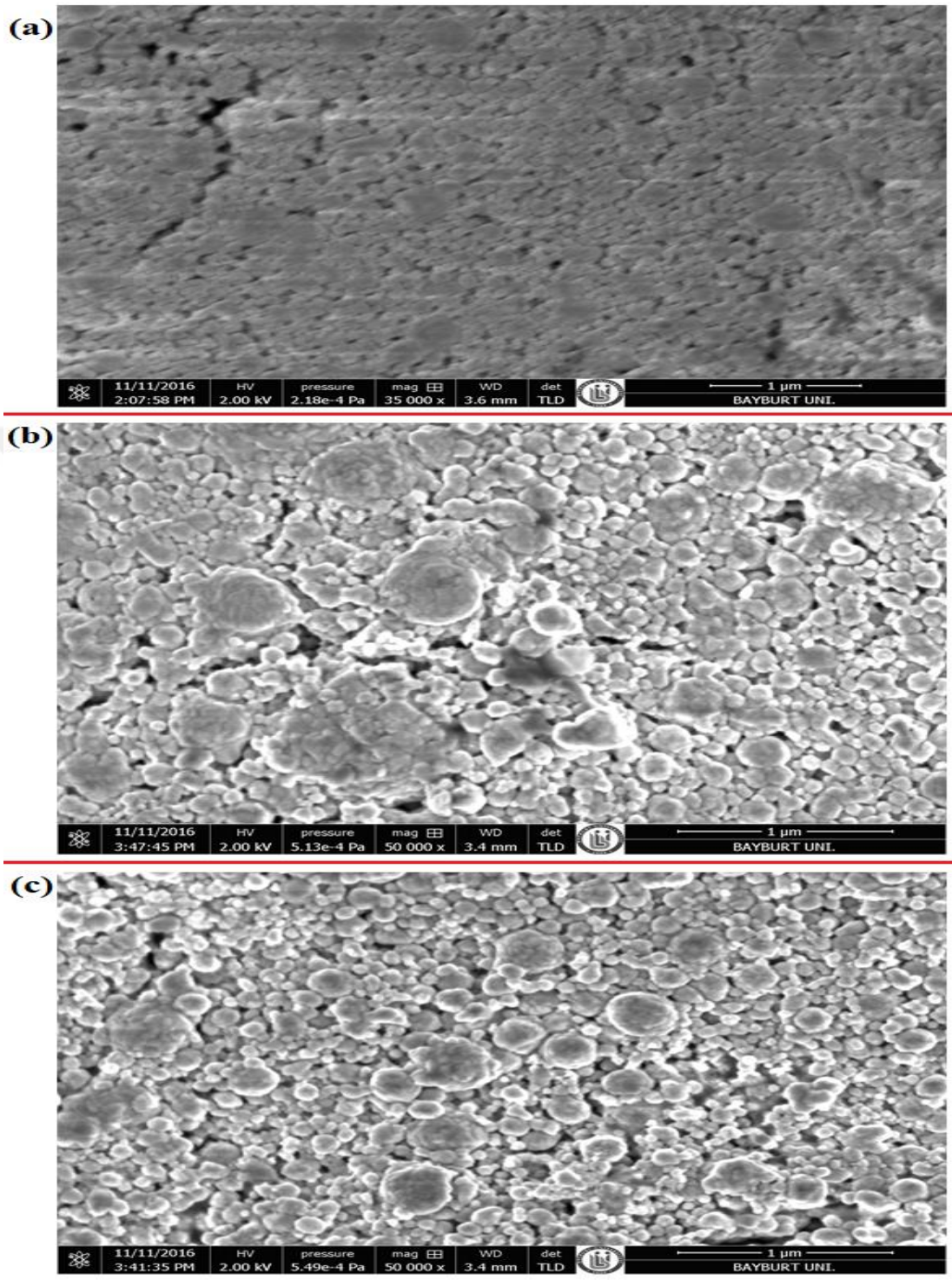
SEM görüntüleri her bir saf nano metal ve üretilen *ŞHNA* için ayrı ayrı değerlendirilmiştir. Değerlendirme hem alaşım konsantrasyonu hemde sinterleme öncesi sıkıştırma basıncı açısından yapılmıştır. Elde edilen görüntüler ve değerlendirmeler aşağıdaki gibidir.



Şekil 4.101. Ege Nanotek Kimya Sanayi Limited Şirketinden temin edilen %99,99 saflıkta olan 10 nm patikül boyutuna sahip (a) Ti nano metal tozu ve (b) Ni nano metal tozunun *SEM* görüntüleri.

10 nm partikül boyutuna sahip %99,99 saflıkta sıkıştırılmamış Ti ve Ni nano metal tozlarının Şekil 4.101'de verilen *SEM* görüntüleri incelendiğinde 10 nm partikül boyutuna sahip Ti nano metal tozlarının 10 nm partikül boyutuna sahip Ni nano metal tozlarından daha boşluksuz kümeleşmeler yaptığını görebiliriz. Bu durum Ti nano metalinin partikülleri arasında Ni nano metal tozlarına göre daha çok yığınlaşma (agregasyon olma eğiliminde olduğu) durum isteğinin olduğunu söyleyebiliriz. Ni nano metal toz parçacıkları arasındaki bu durumun Ti'ye göre farklı olması bir alaşım bileşimine katıldığında o alaşımın daha farklı bağlanmalar yaparak valens elektron durumundan kaynaklı daha farklı ilginç özelllikler göstereceğinin göstergesidir.

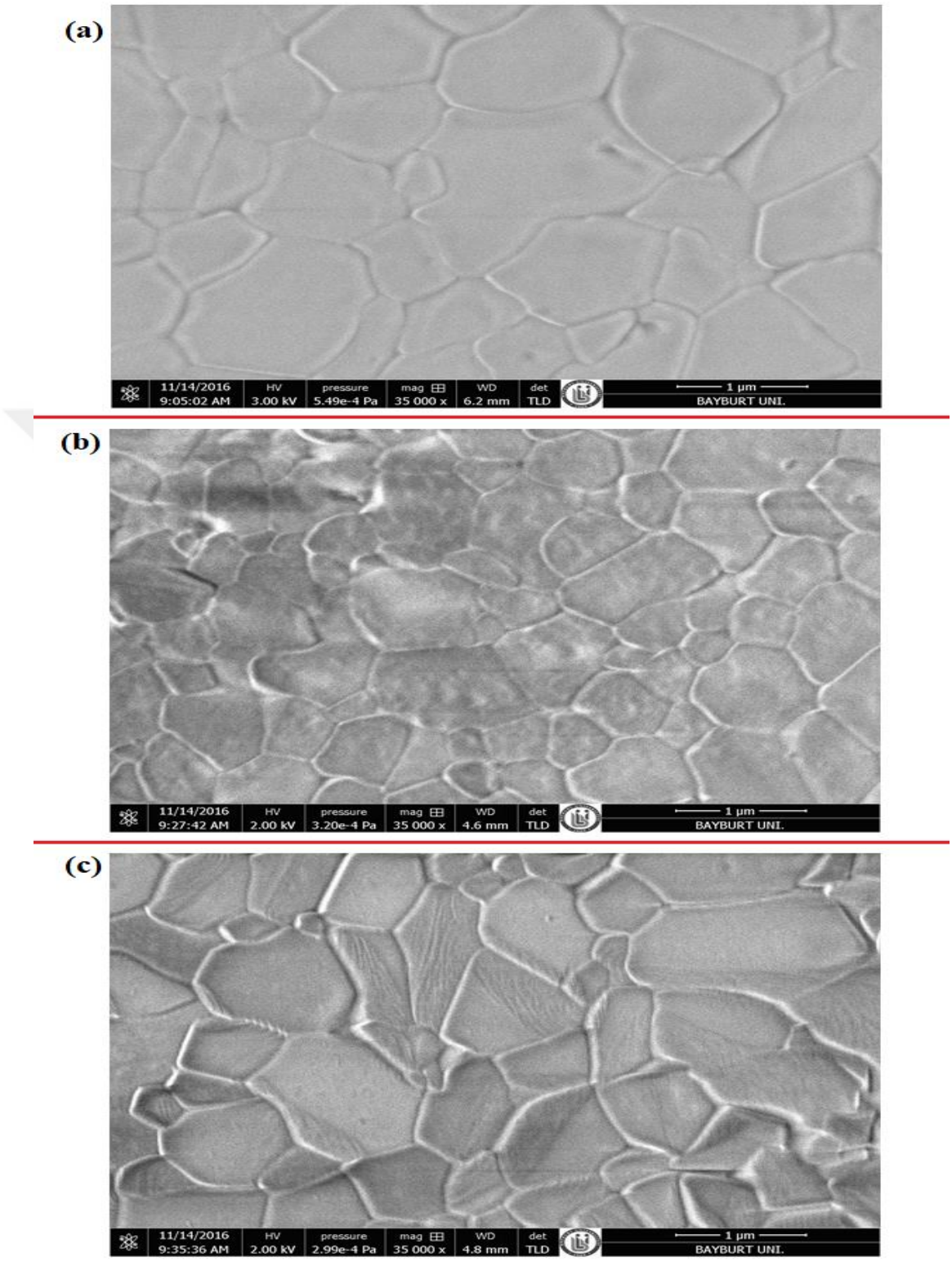
Şekil 4.102'de 10 nm partikül boyutundaki Ti nano metal tozlarının sırasıyla 370 MPa, 740 MPa ve 1110 MPa basınç değerlerinde sıkıştırılarak 13 mm çapında katı numuneler halinde 1000°C tavlama sıcaklığında 30 dk sinterlenmesi ile oluşan nano Ti bulk yapıların *SEM* görüntüleri verilmiştir. Bu görüntüler incelendiğinde sıkıştırma basıncı arttıkça taneler arası bağlanma ve boyun büyümesi durumunun daha net ortaya çıktığı görülmektedir. Ayrıca, bu görüntüler Şekil 4.101(a)'da verilen görüntü ile karşılaştırıldığında, Ti tanelerinin benzer şekilde dizildiğini ve artan basıncın bu dizilimi fazla etkilemediğini açık bir şekilde gözlemlenmiştir. Ancak artan sıkıştırma basıncı ile yapı üzerinde oluşan çatlakların azalmış olduğu, boşluk kusurlarının azaldığı, agregasyon eğiliminin arttığı, taneler arası boyun büyümesi ve tane büyümesi meydana geldiği ve böylece interatomik ortamda bağlanmaların arttığı belirlenmiştir.



Şekil 4.102. 10 nm partikül boyutuna sahip Ti nano metallerinin **(a)** *P*=370 MPa basınç değerinde sıkıştırılması ve *T*=1000°C'de tavlanması sonucu, **(b)** *P*=740 MPa basınç değerinde sıkıştırılması ve *T*=1000°C'de tavlanması sonucu, **(c)** *P*=1110 MPa basınç değerinde sıkıştırılması ve *T*=1000°C'de tavlanması sonucu oluşturulan 13 mm çapındaki katı bulk haldeki Ti nano yapılarının *SEM* görüntüleri.

Şekil 4.103'de 10 nm partikül boyutundaki Ni nano metal tozlarının sırasıyla 370 MPa, 740 MPa ve 1110 MPa basınç değerlerinde sıkıştırılarak 13 mm çapında katı numuneler halinde 1000°C tavlama sıcaklığında 30 dk sinterlenmesi ile oluşan nano Ni bulk yapıların *SEM* görüntüleri verilmiştir. Bu görüntüler incelendiğinde sıkıştırma basıncının her üç değerinde de numune görüntülerinin hemen hemen aynı olduğu görülmektedir. Verilen bu morfolojik görüntü ile 1000°C tavlama sıcaklığında Ni tane atom yığınlarının oluşturdukları dentritlerin büyüyerek bağlanma yaptığı, tane sınırlarının oluştuğu ve grainlerin net bir şekilde oluştuğu belirlenmiştir. Ancak görüntüler dikkatli bir şekilde incelendiğinde sıkıştırma basıncı arttıkça tane sınırlarının oluşturduğu grain büyüklüklerinin küçüldüğünü açık bir şekilde görebiliriz. Ayrıca bu görüntü dikkatli bir şekilde incelendiğinde kendinde difüzyonun arttığı ve böylece grain büyüklüklerinin küçüldüğü saptanmıştır. Bunlara ek olarak 1110 MPa sıkıştırma basıncında yapılan resimde östenit faz görüntüleri de açık bir şekilde gözlemlenmiştir. Bu yapıdan hücresl büyüme farklarından dolayı 1110 MPa sıkıştırma basıncında üretilen numuneden alınan görüntüde (Şekil 103(c)) birbirlerinden çok farklı grain büyüklükleri oluştuğu görülmüştür bu durum yapıda farklı kristal yönelimlerinin olduğunu göstermektedir.

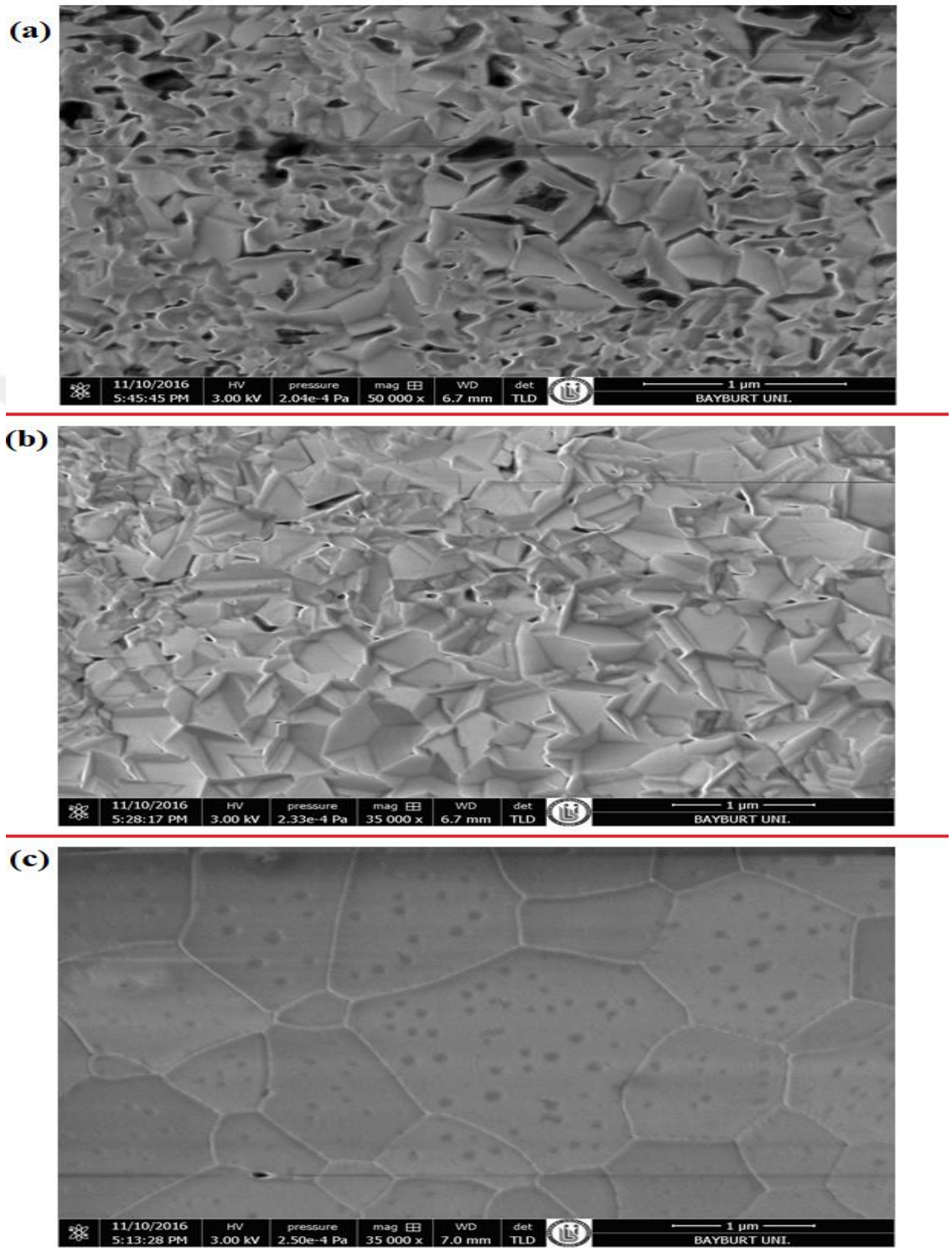
Şekil 4.102 ve Şekil 4.103 birlikte değerlendirildiğinde, aynı deneysel şartlar altında üretilen bulk Ni ve Ti arasında morfolojik olarak çok büyük farkın olduğu açıkça görülmektedir. Bu durum farklı konsantrasyon bileşenleri ile üretilen *TiNi ŞHNA*'ların valens elektron yapılarında önemli ölçüde değişikliklerin bağlanma durumuna göre ortaya çıkmasına sebep olmuştur.



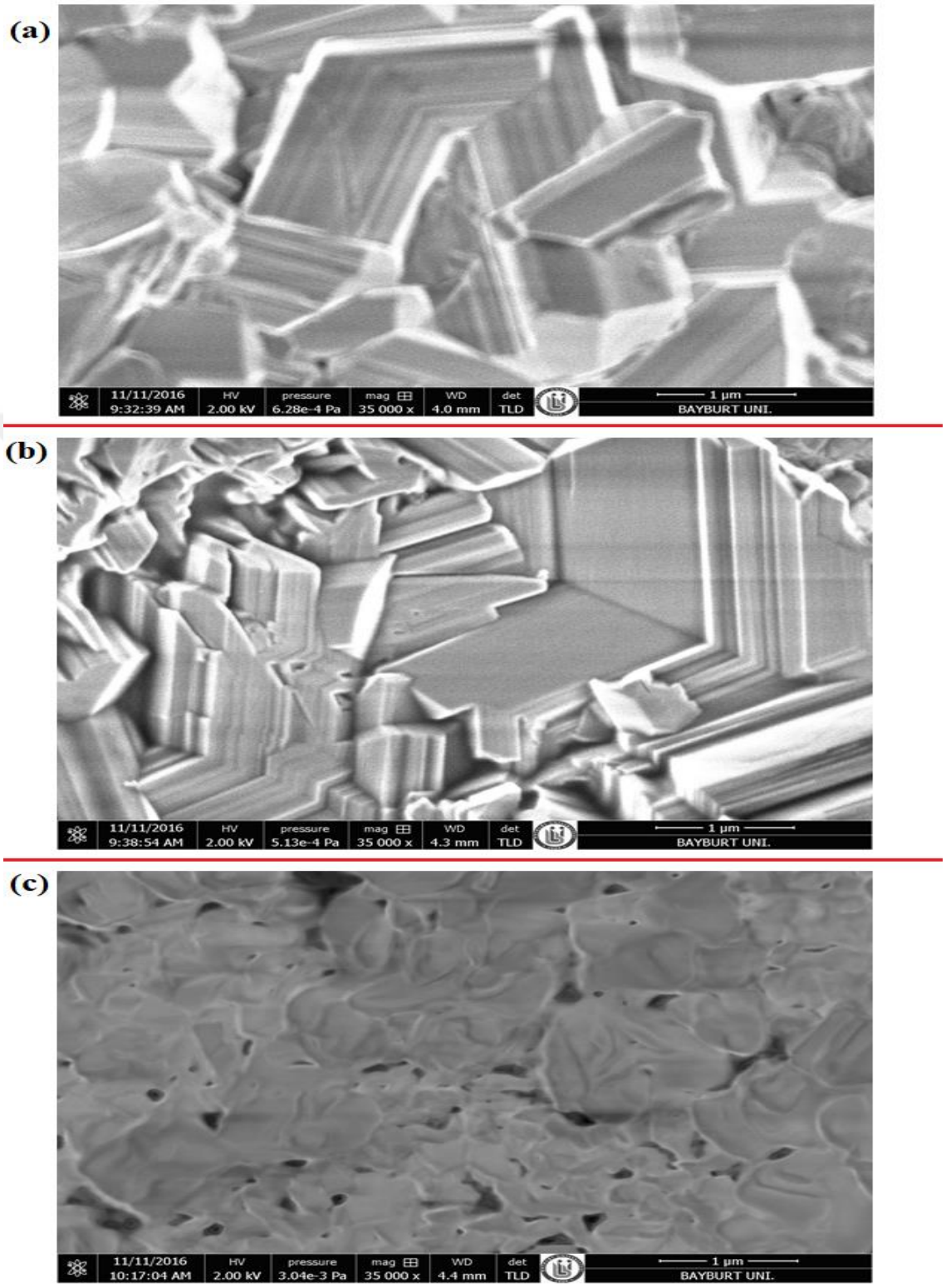
Şekil 4.103. 10 nm partikül boyutuna sahip Ni nano metallerinin **(a)** *P*=370 MPa basınç değerinde sıkıştırılması ve *T*=1000°C'de tavlanması sonucu, **(b)** *P*=740 MPa basınç değerinde sıkıştırılması ve *T*=1000°C'de tavlanması sonucu, **(c)** *P*=1110 MPa basınç değerinde sıkıştırılması ve *T*=1000°C'de tavlanması sonucu oluşturulan 13 mm çapındaki katı bulk haldeki Ni nano yapılarının *SEM* görüntüleri.

10 nm partikül boyutuna sahip Ti ve Ni nano metalleri kullanılarak sinterleme tekniği ile sırasıyla *P*=370 MPa basınç değerinde sıkıştırılması ve *T*=1000°C'de tavlanması sonucu, *P*=740 MPa basınç değerinde sıkıştırılması ve *T*=1000°C'de tavlanması sonucu, *P*=370 MPa basınç değerinde sıkıştırılması ve *T*=1000°C'de tavlanması sonucu üretilen $Ti_{0,30}Ni_{0,70}$ *ŞHNA*'nın 13 mm çapındaki katı bulk halllerinin *SEM* görüntüleri Şekil 4.104'de verilmiştir. Bu şekil incelendiğinde, basınç arttıkça grainler arası boşlukların azaldığı, tane sınırlarının daha net oluştuğu ve büyüdüğü açık bir şekilde görülmektedir. Ayrıca, sinterleme öncesi sıkıştırma basıncının $Ti_{0,30}Ni_{0,70}$ *ŞHNA*'ı için Ni ile Ti'nin bağlanma durumlarını artırdığıve son yapının Ni partikül çokluğundan dolayı saf Ni nano metaline yakın morfolojik görüntü verdiği saptanmıştır. Ayrıca her bir tanenin farklı kristal dizilimlere sahip olmasından dolayı yapıda renk tonu farklılığı oluştuğu belirlenmiştir (Şekil 104(c)).

10 nm partikül boyutuna sahip Ti ve Ni nano metalleri kullanılarak sinterleme tekniği ile sırasıyla *P*=370 MPa basınç değerinde sıkıştırılması ve *T*=1000°C'de tavlanması sonucu, *P*=740 MPa basınç değerinde sıkıştırılması ve *T*=1000°C'de tavlanması sonucu, *P*=370 MPa basınç değerinde sıkıştırılması ve *T*=1000°C'de tavlanması sonucu üretilen $Ti_{0,40}Ni_{0,60}$ *ŞHNA*'nın 13 mm çapındaki katı bulk halllerinin S*EM* görüntüleri Şekil 4.105'de verilmiştir. Bu şekil incelendiğinde, her üç sıkıştırma basıncı için de üretilen $Ti_{0,40}Ni_{0,70}$ *ŞHNA*'nın 1000°C'de sinterlenmesi ile grainlerin düzgün bir şekilde oluşmadığı, tane sınırlarının birbiri içine geçmiş asimetrik yapılar gösterdiği, artan basınç değeri ile grainlerin küçüldüğü ve bu durumun artan basınç değeri ile daha karmaşık hale geldiği belirlenmiştir. Ayrıca bu durum, Şekil 4.104'de verilen $Ti_{0,30}Ni_{0,70}$ *ŞHNA*'mı için verilen görüntüyle kıyaslandığında morfolojik ve yapı olarak birbirlerinden tamamen farklı olan iki *ŞHNA* olduğu açıkça görülmektedir. Bu farklılık bu alaşımların karakteristik özelliklerinin birbirlerinden tamamen farklı olduğunun göstergesidir. Bu sonuç, alaşıma giren metallerin alaşım içerisindeki konsantrasyonlarının farklı olmasının alaşım özelliklerine güçlü bir şekilde etki ettiğinin göstergesidir.



Şekil 4.104. 10 nm partikül boyutuna sahip Ti ve Ni nano metalleri kullanılarak sinterleme tekniği ile **(a)** *P*=370 MPa basınç değerinde sıkıştırılması ve *T*=1000°C'de tavlanması sonucu, **(b)** *P*=740 MPa basınç değerinde sıkıştırılması ve *T*=1000°C'de tavlanması sonucu, **(c)** *P*=1110 MPa basınç değerinde sıkıştırılması ve *T*=1000°C'de tavlanması sonucu üretilen $Ti_{0,30}Ni_{0,70}$ *ŞHNA*'nın 13 mm çapındaki katı bulk hallerinin *SEM* görüntüleri.

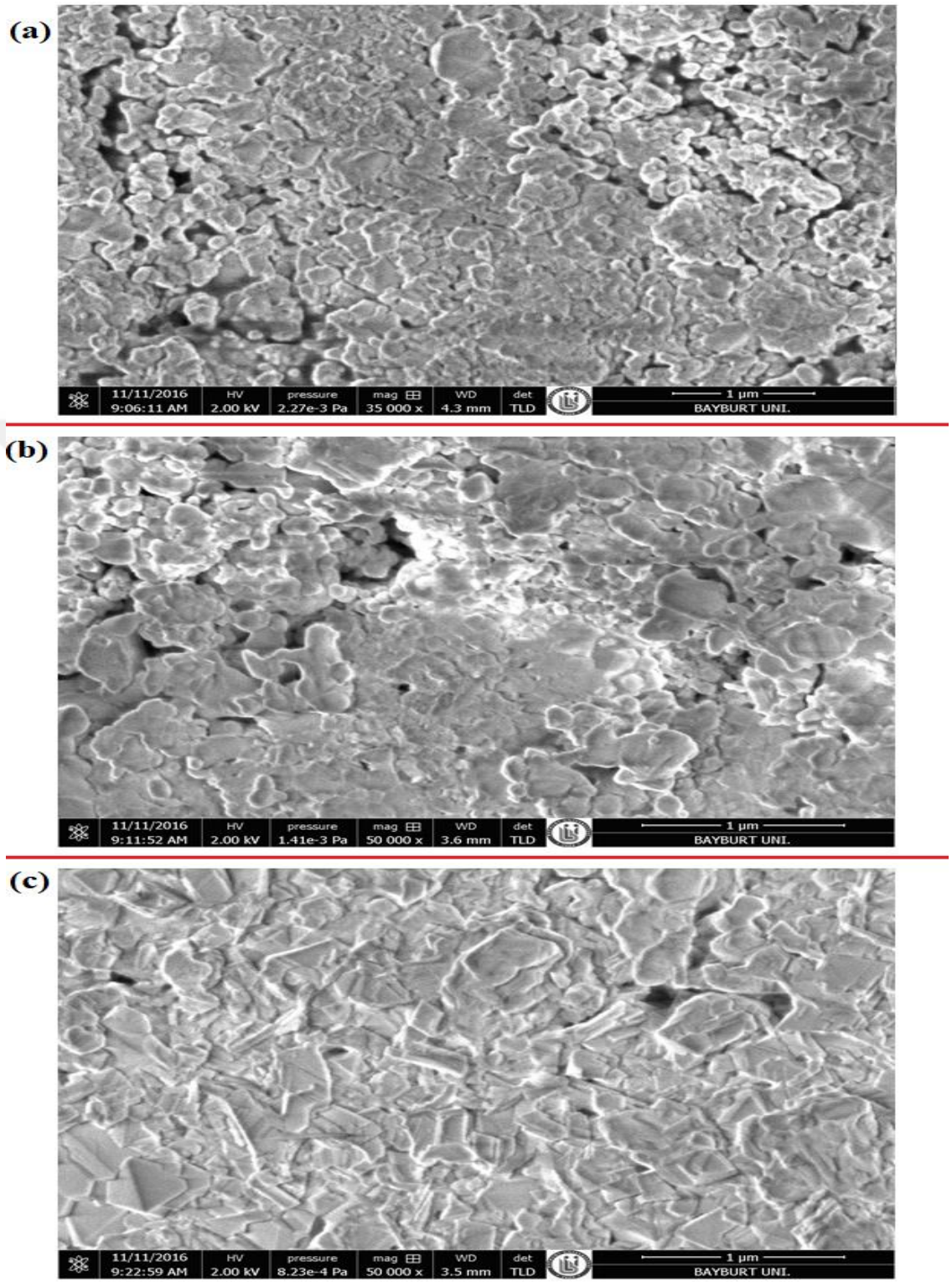


Şekil 4.105. 10 nm partikül boyutuna sahip Ti ve Ni nano metalleri kullanılarak sinterleme tekniği ile **(a)** *P*=370 MPa basınç değerinde sıkıştırılması ve *T*=1000°C'de tavlanması sonucu, **(b)** *P*=740 MPa basınç değerinde sıkıştırılması ve *T*=1000°C'de tavlanması sonucu, **(c)** *P*=1110 MPa basınç değerinde sıkıştırılması ve *T*=1000°C'de tavlanması sonucu üretilen $Ti_{0,40}Ni_{0,60}$ *ŞHNA*'nın 13 mm çapındaki katı bulk hallerinin *SEM* görüntüleri.

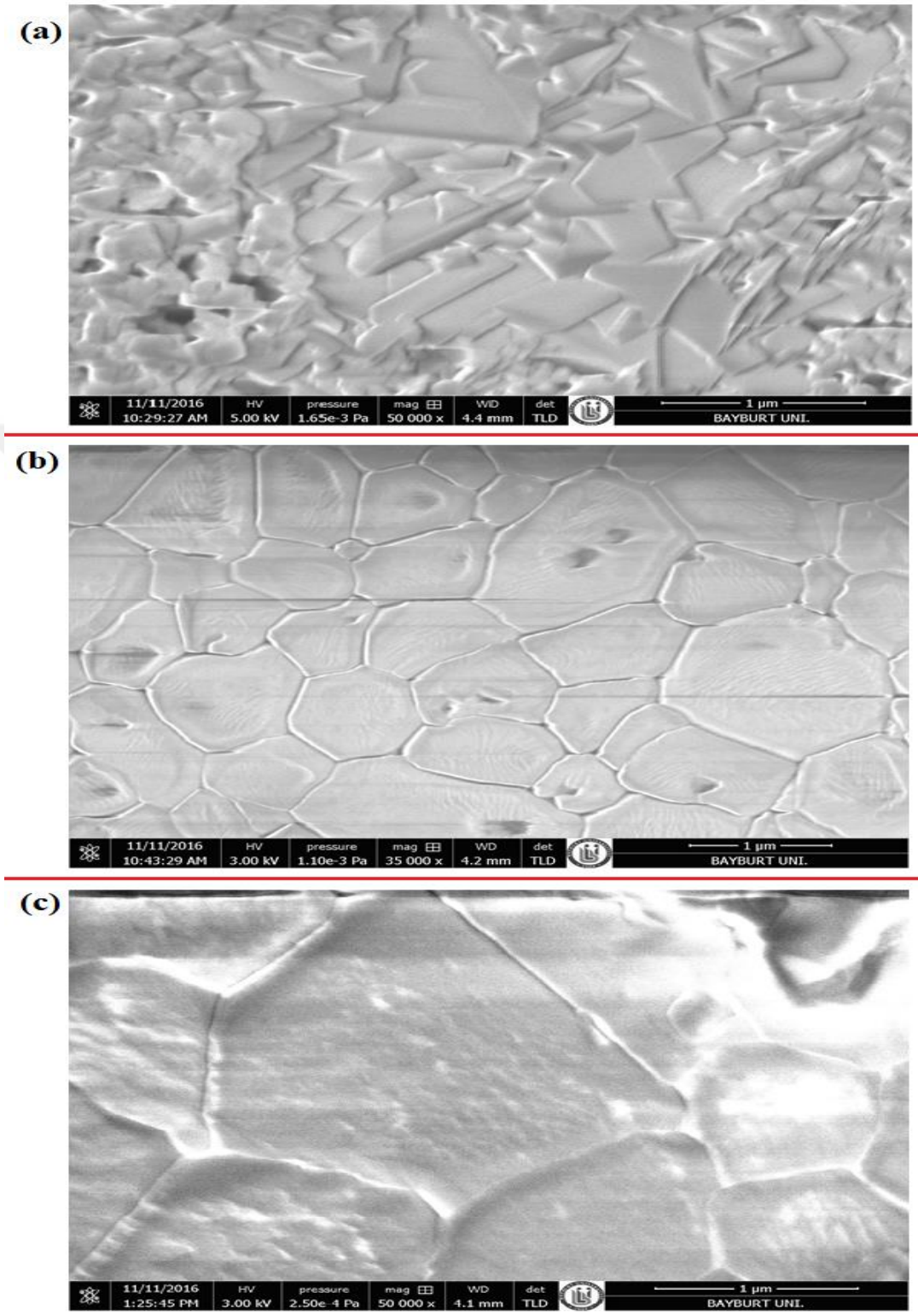
Şekil 4.106'da 10 nm partikül boyutuna sahip Ti ve Ni nano metalleri kullanılarak sinterleme tekniği ile sırasıyla *P*=370 MPa basınç değerinde sıkıştırılması ve *T*=1000°C'de tavlanması sonucu, *P*=740 MPa basınç değerinde sıkıştırılması ve *T*=1000°C'de tavlanması sonucu, *P*=370 MPa basınç değerinde sıkıştırılması ve *T*=1000°C'de tavlanması sonucu üretilen $Ti_{0,50}Ni_{0,50}$ *ŞHNA*'nın 13 mm çapındaki katı bulk halllerinin *SEM* görüntüleri verilmiştir. Bu görüntüler incelendiğinde, önceki *ŞHNA* görüntülerinden çok daha farklı bir durumla karşılaşılmıştır. Bu yapıda artan sıkıştırma basıncının alaşımın morfolojik yapısına etki ettiğini ve oluşan nano yapıdaki taneler arasındaki boşlukların kaybolduğunu, oluşan grainlerin küçük ve asimetrik şekilli iç içe geçmiş bir şekilde olduğunu görmekteyiz. Ayrıca 1110 MPa sıkıştırma basıncında üretilen yapının çok yönelimli kristal yapı şeklinde olduğu açık bir şekilde gözlemlenmiştir. Bu durum $Ti_{0,50}Ni_{0,50}$ *ŞHNA*'ın diğerlerinden çok farklı valens elektron yapısına sahip olmasının ve bu sebeple ilginç spesifik özelliklere sahip olmasının ve kristal yapının çokluğundan en iyi şekil hafıza etkisi gösterebileceğinin sonuçlarından biridir.

10 nm partikül boyutuna sahip Ti ve Ni nano metalleri kullanılarak sinterleme tekniği ile sırasıyla *P*=370 MPa basınç değerinde sıkıştırılması ve *T*=1000°C'de tavlanması sonucu, *P*=740 MPa basınç değerinde sıkıştırılması ve *T*=1000°C'de tavlanması sonucu, *P*=370 MPa basınç değerinde sıkıştırılması ve *T*=1000°C'de tavlanması sonucu üretilen $Ti_{0,60}Ni_{0,40}$ ve $Ti_{0,70}Ni_{0,30}$ *ŞHNA*'larının 13 mm çapındaki katı bulk halllerinin *SEM* görüntüleri sırasıyla Şekil 4.107 ve Şekil 4.108'de verilmiştir.

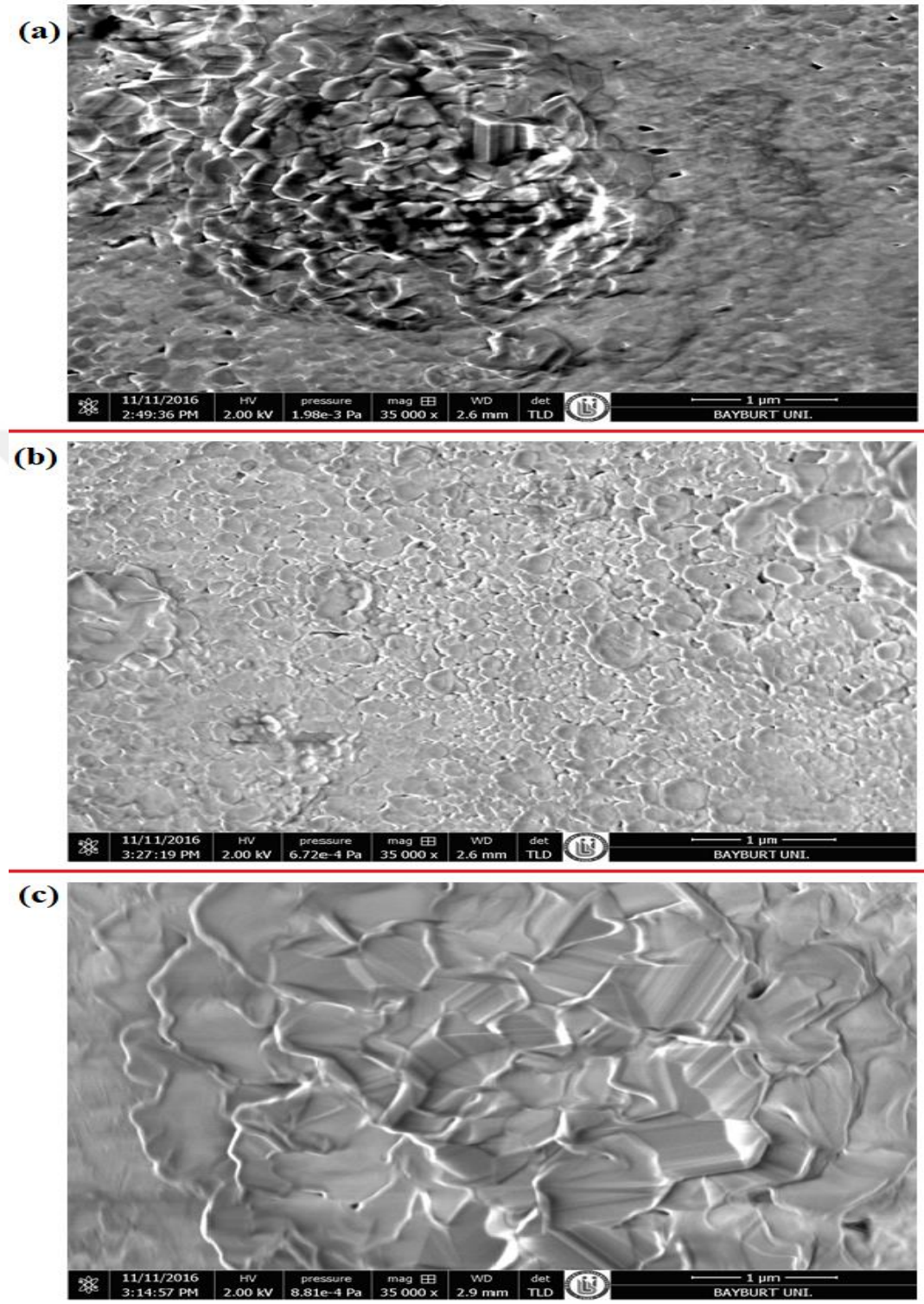
Şekil 4.107 incelendiğinde $Ti_{0,60}Ni_{0,40}$ *ŞHNA*'mı için sinterleme öncesi sıkıştırma basıncı arttıkça sinterleme esnasında tane sınırlarının daha da arttığı, grainler arası boşluk kusurlarının azaldığı, artan basınç değeri ile daha büyük grainlerin oluştuğu ve tane sınırlarının keskin bir şekilde görüldüğü saptanmıştır. 370 MPa sıkıştırma basıncı için elde edilen $Ti_{0,60}Ni_{0,40}$ *ŞHNA*'nın iç içe geçmiş ve asimetrik tane sınırlarının olduğunu ve grain büyüklüklerinin birbirlerinden çok farklı olduğunu söyleyebiriz. Bu durum artan sıkıştırma basıncının üretilen nano alaşımın karakteristiğine etki edeceğinin göstergesidir.



Şekil 4.106. 10 nm partikül boyutuna sahip Ti ve Ni nano metalleri kullanılarak sinterleme tekniği ile **(a)** *P*=370 MPa basınç değerinde sıkıştırılması ve *T*=1000°C'de tavlanması sonucu, **(b)** *P*=740 MPa basınç değerinde sıkıştırılması ve *T*=1000°C'de tavlanması sonucu, **(c)** *P*=1110 MPa basınç değerinde sıkıştırılması ve *T*=1000°C'de tavlanması sonucu üretilen $Ti_{0,50}Ni_{0,50}$ *ŞHNA*'nın 13 mm çapındaki katı bulk hallerinin *SEM* görüntüleri.



Şekil 4.107. 10 nm partikül boyutuna sahip Ti ve Ni nano metalleri kullanılarak sinterleme tekniği ile **(a)** *P*=370 MPa basınç değerinde sıkıştırılması ve *T*=1000°C'de tavlanması sonucu, **(b)** *P*=740 MPa basınç değerinde sıkıştırılması ve *T*=1000°C'de tavlanması sonucu, **(c)** *P*=1110 MPa basınç değerinde sıkıştırılması ve *T*=1000°C'de tavlanması sonucu üretilen $Ti_{0,60}Ni_{0,40}$ *ŞHNA*'nın 13 mm çapındaki katı bulk hallerinin *SEM* görüntüleri.



Şekil 4.108. 10 nm partikül boyutuna sahip Ti ve Ni nano metalleri kullanılarak sinterleme tekniği ile **(a)** *P*=370 MPa basınç değerinde sıkıştırılması ve *T*=1000°C'de tavlanması sonucu, **(b)** *P*=740 MPa basınç değerinde sıkıştırılması ve *T*=1000°C'de tavlanması sonucu, **(c)** *P*=1110 MPa basınç değerinde sıkıştırılması ve *T*=1000°C'de tavlanması sonucu üretilen $Ti_{0,70}Ni_{0,30}$ *ŞHNA*'nın 13 mm çapındaki katı bulk hallerinin *SEM* görüntüleri.

Şekil 4.108'de $Ti_{0,70}Ni_{0,30}$ *ŞHNA*'mı için verilen görüntüler incelendiğinde de diğer alaşımlarda görüldüğü gibi artan basıncın alaşımın morfolojik yapısını değiştirdiğini saptamaktayız. Ayrıca, bu alaşım için artan basıncın grain büyüklüklerini artırdığı, tane sınırlarının daha keskin bir şekilde ortaya çıkmasına sebep olduğu ve alaşım partiküllerin birbirlerine daha farklı bir şekilde bağlanarak yapıyı oluşturduğu saptanmıştır. Bu yapıda da artan basınç ile boşluk kusurlarının azaldığı, kristalleşmelerin daha çok ortaya çıktığı belirlenmiştir. Bu durumların tamamı alaşımın spesifik özelliklerine etki etmektedir.

Ti_xNi_{1-x} *ŞHNA*'lar için elde edilen tüm görüntüler birlikte incelendiğinde, artan sıkıştırma basınç değerinin tanecikler arasındaki bağ kuvvetini artırarak kristalleşmenin daha belirgin olmasına, dentritlerin büyüyerek daha büyük grainler oluşturmasına, tane sınırlarının büyüyerek daha belirgin olmasına ve yapı içerindeki boşlukların azalmasına sebep olduğu açık bir şekilde gözlemlenmiştir. Bu durum, alaşım üretiminde sinterleme öncesi soğuk sıkıştırma basınç değerinin alaşımlama şiddetini doğru orantılı bir şekilde etkilediğinin göstergesidir. Bu sebeple, sinterleme öncesi sıkıştırma basıncı alaşımın karakteristiğinin değişmesine sebep olan valens elektron yapılarını değiştirerek bağ şiddetinin artmasına sebep olmuştur denilebilir. Bundan dolayı alaşımlama sırasında sıkıştırma basıncı ve tavlama sıcaklığının alaşımın tüm spesifik özelliklerini değiştirebilecek çok önemli parametreler olduğu bu tez çalışmasında detayları ile belirlenmiştir.

5. SONUÇ

X-ışını spektroskopisinin ilk günlerinden beri elementler için, daha sonra alaşımlar ve çeşitli bileşikler için $K\beta/K\alpha$ *X*-ışını şiddet oranları deneysel olarak çalışılmıştır. Çünkü bu nicelik tatmin edici bir doğrulukla kolayca belirlenebilir. *K X*-ışınlarının rölatif şiddetlerinin doğru ölçümü atomik iç tabaka iyonizasyon süreçlerinin anlaşılması için ve mevcut teorileri test etmek için önemlidir. Ayrıca $K\beta/K\alpha$ *X*-ışını şiddet oranlarının doğru bir şekilde tespit edilmesi moleküler ve radyasyon fiziği araştırmaları, kimyevi ve tıbbi analizler, radyoaktif cevher analizleri, metalurji alaşım analizleri ve elemental analizler gibi *X*-ışınlarının pratik uygulamaları açısından son derece önemlidir. Çünkü, $K\beta/K\alpha$ *X*-ışını şiddet oranı değerleri; kimyasal yapı, moleküler yapı ve merkez atomun çevresindeki atomlara hangi tür bağlarla bağlı olduğu gibi parametrelerle yakından ilişkilidir. Kısacası, $K\beta/K\alpha$ *X*-ışını şiddet oranları atomik yapıya kuvvetlice bağlı olup atomik modelin doğru bir biçimde oluşturulabilmesi için son derece önemlidir.

Metallerin ve alaşımların valens elektron yapılarının doğru bir biçimde belirlenmesi onların tüm fiziksel ve kimyasal özelliklerinin anlaşılması için büyük önem taşımaktadır. Çünkü, valens elektron yoğunluğu atomik parametrelerin değişimine bağlıdır ve atomik parametrelerin değişimi de maddelerin fiziksel ve kimyasal özelliklerinin değişimine neden olmaktadır. Dolayısıyla maddelerin valens elektron yapılarının değişimi, bu maddelerin fiziksel ve kimyasal özelliklerininin değiştiği anlamına gelir. Çünkü, valens elektronlarının yoğunluğunda oluşabilecek bir değişime; bağ çeşidine bağlı olarak, molekül veya kristalde bulunan komşu atomlardaki elektron yoğunluğunun artıp veya azalması sonucu oluşan kimyasal bağdaki değişim sebep olabilir. Bağ çeşidinin yanısıra molekül yapının özel karekteristikleri olan komplekslik ve kristallikte valens elektron yoğunluğunu etkiler. Böylece tüm bu etkenler göz önüne alındığında ve yukarıdaki paragrafta da belirtilen $K\beta/K\alpha$ *X*-ışını şiddet oranlarının atomik yapıya kuvvetlice bağlı olduğu bilgisi ışığında denilebilirki; valens elektron yoğunluğunda meydana gelen bir değişikliğe bağlı olarak $K\beta/K\alpha$ *X*-ışını şiddet oranları

da değişir. Bundan dolayı metallerin ve alaşımların valens elektron yapılarını $K\beta/K\alpha$ *X*-ışını şiddet oranları ile belirlemek oldukça önemli bir metotdur.

Son yıllarda teknolojik ihtiyaçlara cevap verebilmek için ileri teknoloji malzemeleri adı altında farklı metallerin farklı konsantrasyonlarda bir araya getirilmesi ile yeni ürünler geliştirilmeye başlanmıştır. İleri teknoloji malzemelerinin en önemlileri arasında 3*d* geçiş metalleri sınıfında olan Ni esaslı metalik alaşımlar bulunmaktadır. Bu alaşımların en önemlileri arasında ise Ni ve Ti elementlerinin farklı kompozisyonlarda bir araya getirilmesi ile oluşturulan şekil hafızalı alaşımlar (*ŞHA*) gelmektedir. Bu alaşımların şekil hafıza özellikleri sebebiyle fiziksel ve mekanik özelliklerinin iyileştirilerek robot ve hareketlendirici teknolojisi, uzay araçları, sönümleme elemanları, elektriksel uygulamalar, ince film aygıtlar, mikro-elektronik mekanik sistemler ve biyomedikal tıbbi uygulamalar gibi birçok endüstriyel alanda kullanılabilir hale gelmiştir.

Son zamanlarda, malzeme bilimindeki son teknolojik ilerlemeler üretilen malzemelerin daha eşsiz özelliklere sahip olması için malzemeyi oluşturan partiküllerin boyutunu küçültmeye doğru gitmektedir. Genel bir yaklaşımla, bir malzemeyi oluşturan partiküllerin boyutları sistemin karakteristik uzunluğu olan bir değere (elektronların ortalama serbest yolu, faz geçişlerinde korelasyon uzunluğu, bohr yarıçapı vb.) getirildiğinde bu malzemenin özellikleri yapı ve boyut etkisinden dolayı değişebilmektedir (Alloyeau *et al.* 2012). Malzemeler nanometre boyutunda üretildiğinde, malzeme özelliklerinin önemli ölçüde değiştiği bilinen bir gerçektir.

Metalik nanoalaşımlar, spesifik kimyasal ve fiziksel özelliklerinden dolayı (kataliz, manyetizma, optik vb.) nanoteknolojide önemli gelişmelere yol açacaktır. Bu özelliklerin ağırlıklı olarak büyüklük, bimetal bileşim ve segregasyon işlemleri gibi yapısal parametrelerin fiilen ayarlanmasıyla kontrol edildiği iyi bilinmektedir. Ancak, iyi kontrol edilen bimetalik nanoparçacıkların gerçekleştirilmesi, monometalik nanoparçacıklar için geliştirilen teknik bilgiye her zaman açık değildir. Alaşım üretiminde alaşımın büyüme parametrelerinin, boyutları, şekilleri, yoğunluğu ve bileşimi üzerindeki etkisi unutulmamalıdır. Nanoalaşım imalatı ile ilgili olarak, fiziksel

veya kimyasal olarak çok az sayıda teknik geliştirilmiştir. Bu sebeple, çok yönlülüğü, kolaylığı ve düşük maliyeti olan yeni bir metot geliştirmek nanoalaşım sınıfını tasarlamak için gereklidir.

Yukarıda bahsettiğimiz sebeplerden dolayı 3*d* geçiş nano metallerinin oluşturduğu geçiş metal nanoalaşımlarının en önemlileri arasında olan ve nano boyuttaki saf Ti ve Ni metallerinden çok değişik özellikler gösteren Ni esaslı Ti_xNi_{1-x} formdaki şekil hafızalı nanoalaşımlar, potansiyel olarak kazançlı teknolojik uygulamalar ve etkileyici temel problemlerle yakından ilgilidir. Bu yüzden teknolojik ve endüstriyel uygulamalarda popülaritesi giderek artan Ni esaslı Ti_xNi_{1-x} şekil hafızalı nanoalaşımların üretimi ve çeşitli özelliklerinin incelenmesi son derece önemlidir. Ayrıca, teknolojinin amaçlarına hizmet etmek için nanoalaşımların elektronik, atomik ve geometrik yapıları ve bu yapılar üzerine çeşitli fiziksel ve kimyasal parametrelerin (ısıl işlem, basınç, dış manyetik ve elektrik alan, metal konsantrasyonu vb.) etkisinin araştırılması da önemli ve gereklidir.

Önceki paragraflarda verilen bilgiler ışığında, malzemelerin teknolojide iyileştirilmesi ve kullanılması açısından özelliklerinin bilinmesi son derece önemlidir. Bunun için, istenilen uygulamalarda spesifik ihtiyaçlara cevap verecek şekilde tasarlanmış ve benzersiz özelliklere sahip yeni malzemeler üretme olasılığı da teknolojik açıdan büyük bir önem arz etmektedir. Malzemelerin tüm spesifik fiziksel ve kimyasal özellikleri o malzemenin atomik yapısıyla (kafes yapısı, kafes parametreleri, atomların yarıçapı, bağ yapıları, bağ kuvvetleri ve elektron ilgisi gibi) doğrudan ilişkili olduğundan dolayı teknolojik amaca uygun yeni malzeme üretimi ancak malzemelerin atomik yapılarının çeşitli şekillerde araştırılması ile sağlanabilir. Belirtilen atomik yapı parametreleri malzemeyi doğrudan oluşturan atomların valens elektron yapısına (*VEY*) bağlıdır. Özellikle kompozit malzemeler ve alaşımlar için, valens elektron yapısı, ayrı atomlar arasındaki delokalizasyon ve/veya yük transfer fenomenleriyle doğrudan ilişkilidir. Bu fenomenler, alaşımların özelliklerinin neden birbirinden farklı olduğu sorusuna cevap vermek, üretilmiş bir malzemenin sahip olduğu özellikleri belirlemek, aynı elemental bileşimden yapılmış farklı metalik konsantrasyona sahip alaşım serisi içerisinden

istenilen özelliğe en yakın alaşımı tespit etmek ve farklı alaşım grupları içerisinden elektronik geçişlere bağlı olarak amaca uygun en iyi alaşımı seçmek için hassas bir araçtır.

Özet olarak, *X*-ışını spektroskopisinde kaydedilen ilerlemeler sayesinde tatmin edici bir doğrulukla kolayca belirlenebilen ve günümüzde deneysel olarak yoğun bir şekilde çalışılan $K\beta/K\alpha$ *X*-ışını şiddet oranları, ilgilenilen numunenin bütün fiziksel ve kimyasal özelliklerine muhkem bir biçimde bağlı olmasından dolayı doğru bir atom tasviri için son derece önemlidir. Bu sebeple, atomların valens elektron yapısına doğrudan bağlı olan rölatif *X*-ışını şiddet oranları vasıtasıyla atomik iç tabaka iyonizasyon süreçlerinin anlaşılmasının yanı sıra malzemenin tüm spesifik özelliklerinin araştırılması doğru bir şekilde yapılabilir. Bir malzemenin sahip olduğu tüm spesifik özellikler o malzemenin sahip olduğu atomların valens elektron popülasyonları ile doğrudan ilişkili olduğundan dolayı herhangi bir sebeple valens elektron yapısında meydana gelecek bir değişim ilgilenilen malzemenin spesifik özelliklerinin belli oranda hatta tamamen değişmesi ile neticelenebilir. Bu sebeple atomik yapıya kuvvetlice bağlı olan valens elektron popülasyonlarının belirlenmesi ile ilgili materyalin tabiatı, sahip olduğu farklı özelliklerin kaynağı ve daha üstün özelliklere ulaştırılabilmesi için uygulanacak işlemler hakkında doğru bilgiler elde edilebilir.

Günümüzde malzemelerin valens elektron yapılarını belirlemek için kullanılan mevcut metotlar, teorik tabanlı olup ancak bir bilgisayar hesaplamalarının kullanılması ile valens elektron yapısı hesaplandığı için zahmetli ve zaman alıcıdır. Ayrıca, bu metotlar ile hesaplamalar yapılırken çeşitli fiziksel etkiler dikkate alınmadan yapıldığı için deneye dayalı bir uygulama söz konusu değildir. Bu nedenle malzemelerin valens elektron yapılarını belirlemek için deneysel, hassas, iş yükü ve zaman açısından elverişli bir metodun belirlenmesi son derece önemlidir. Ayrıca malzeme üzerine uygulanacak bir dış fiziksel parametrenin veya malzemelerin üretim sürecinde uygulanan proseslerin malzemenin özelliğine etkisinin de dikkate alındığı deneye dayalı yeni bir metot geliştirmek yeni malzeme tasarımı olanağını kuvvetli bir şekilde artıracaktır.

Yukarıda bahsedilen gereksinimler doğrultusunda malzemelerin deneysel olarak çok kolay bir şekilde belirlenebilmesi, malzemenin valens elektron yapısına kuvvetli bir şekilde bağlı olması sebebiyle bir dış fiziksel parametre ile malzemenin valens elektron yapısında meydana gelebilecek bir değişikliğe bağlı olarak malzeme atomlarının $K\beta/K\alpha$ *X*-ışını şiddet oranlarının da değişeceği düşüncesinden hareketle valens elektron yapılarının *X*-ışını şiddet oranları vasıtasıyla deneysel olarak belirlenmesi için bir metot geliştirilebilir.

Bu sebeple formülizasyonlar geliştirilerek sinterleme tekniği ile nano boyutta *TiNi ŞHNA*'ların ilk defa üretildiği, üretim proseslerinden olan soğuk sıkıştırma basıncı ve tavlama sıcaklığının alaşımın valesns elektron yapısı üzerine etkisinin incelendiği, üretilen *TiNi ŞHNA*'ların valens elektron yapısı 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 *TiNi ŞHNA*'larının *X*-ışını şiddet oranları ve valens elektron yapıları üzerine tavlama sıcaklığı, basınç ve dış manyetik alan parametrelerin etkisi için elde edilen sonuçlar aşağıdaki gibi özetlenmiştir.

TiNi şekil hafızalı nanoalaşımların *X*-ışını şiddet oranları ve valens elektron yapıları için yapılan araştırmada genel olarak artan sıkıştırma basıncının alaşımdaki Ti nano metalinin *X*-ışını şiddet oranını azalttığı (Çizelge 4.1-4.2 ve Şekil 4.5-4.8) ve 3*d* valens elektron popülasyonlarını artırdığı (Çizelge 4.7-4.11 ve Şekil 4.17-4.44) sonucuna ulaşılmıştır. Bu durum artan sıkıştırma basıncının alaşım içerisinde bulunan Ti metalinin yarıdan az dolu olan 3*d* seviyelerini *s*-*d* hibridizsyonu ile *s* orbital enerji seviyesinden *d* orbital enerji seviyesine elektronların delokalize olarak alaşımın daha kararlı minimum enerji seviyesine ulaşmasına yardımcı olmuştur. Bu durumda Ti-*d* seviyelerinin 3*d* doluluk oranlarını artırırken *s* seviyelerinin doluluk oranını azaltmakta olup doğal olarak (4*s*,4*p*) orbital enerji seviyelerinde doluluk oranını da azaltmaktadır. Alaşımlardaki Ni nano metali için ise ortaya çıkan durum bunun tam tersidir. Çünkü Ni metali *d* seviyeleri yarıdan fazla dolu olduğu için artan sıkıştırma basıncı interatomik

ortamda bant yapılarının oluşmasına sebep olacak ve *d-p* hibridizasyonunu gerçekleşmesini sağlayacaktır. Böylece Ni metalinin *d* seviyelerinde bulunan elektronlar *p* seviyesine delokalize olmaya zorlanacaktır. Böylece yapı valens seviyeleri yarı dolu olan ve her orbital enerji seviyesinde bir tane çiftlenmemiş elektron bulunan kararlı minimum enerjili hale gelecektir. Bunun yanı sıra Nitinol ($Ti_{0,50}Ni_{0,50}$) *ŞHNA*'mı diğer alaşımlardan oldukça farklı davranışlar sergilemektedir. Bu durum bu alaşımın diğer alaşım bileşiklerinden çok daha farklı önemli spesifik özelliklere sahip olmasının bir sonucudur. Bu alaşımda basınç artışı ile Ti *d* seviyeleri ile Ni *d* seviyelerinin daha fazla üst üste binerek yaptıkları süperpozisyon derecesinin artmasının bir sonucu olarak Ti atomlarının düşük valensli olması sebebiyle Ti atomlarının *d* seviyelerine Ni atomlarının *d* seviyelerinden elektron geçişi meydana gelmiş ve *d-d* seviyeleri arasında yük transferi gerçekleşmiştir. Bu ise Nitinolün diğer alaşımlardan farklı karakteristik yapıya sahip olmasının sebebi olabilir. Ayrıca uygulanan sıkıştırma basıncının daha yüksek değerlerde olması yapı içerisinde ki boşlukları azalttığının ve bağlanmaları artırmasının bir sonucu olarak sinterleme esnasında alaşım elementlerinin birbiri içerisine difüzyonu artmış ve böylece alaşımların sahip olduğu valens elektron popülasyonları değiştiğinden dolayı buna bağlı olarak bu alaşımların karakteristik özellikleri değişmiş olabilir. Bu durumların hepsi, alaşımlama sırasında alaşımın karakteristik özelliğininin temelini oluşturan *X*-ışını şiddet oranları ve valens elektron yapıları; alaşım elementlerinin çeşidine, konsantrasyonuna bağlı olmasının yanı sıra sinterleme tekniği ile alaşım üretimi sırasında sinterleme öncesi sıkıştırma basıncına da kuvvetli bir şekilde bağlı olduğunun kanıtıdır. Sıkıştırma basıncının yük transferinden daha çok bireysel atomların kendi enerji seviyeleri arasındaki elektronların yeniden düzenlenmesi sonucu delokalizasyon olasılığını artırarak bu olasılık derecesine göre alaşımlara farklı karakteristik özellik kazandırdığı bu tez çalışmasında gözlenmiştir.

TiNi şekil hafızalı nanoalaşımların *X*-ışını şiddet oranları ve valens elektron yapıları sinterleme esnasında artan tavlama sıcaklığından alaşım yapısı içerisindeki Ti ve Ni nanometalleri aynı yönlü etkilenmiş ve hem Ti hem de Ni için artan tavlama sıcaklığı ile *X*-ışını şiddet oranları azalırken (Çizelge 4.3-4.4 ve Şekil 4.9-4.12) 3*d* valens elektron popülasyonları artmıştır (Çizelge 4.12-4.16 ve Şekil 4.45-4.72). Artan tavlama sıcaklığı

sinterleme esnasında alaşım elementlerinin nano ölçekte birbiri içerisine daha fazla difüze olarak çözünme miktarını artırmıştır. Bu çözünme miktarının artması alaşım elementlerinin birbirlerine daha büyük kuvvetler uygulayarak minimum denge mesafesinde bir araya gelmelerine sebep olmuştur. Bundan dolayı, alaşım elementlerinin orbital seviyelerinin birbiri üzerine gelerek örtüşme ihtimali artmıştır. Böylece bu durumlar yeni kararlı orbital enerji seviyelerinin oluşmasına sebep olmuş ve sonuç olarak enerji kazanan elektronlar serbestçe hareket ettikleri bant yapısı içerisinden *s* seviyelerinden *d* seviyelerine geçerek *d* orbitallarinin doluluk oranını artırmış (4*s*,4*p*) enerji seviyelerinin toplam doluluk oranının ise azalmasına sebep olmuştur. Böylece oluşan alaşım yapı tamamen hem saf metallerden hemde birbirlerinden farklı karakter göstermeye başlamıştır. Ayrıca elde edilen sonuçlara göre, tüm alaşımlar özellikle de Nitinol 500°C tavlama sıcaklığında keskin geçişler göstermişlerdir. Bu geçişler *ŞHNA*'ların yeniden kristalleşmeye ve tane sınırlarının değişerek yeni bir faza geçmesi ile alakalıdır. Bu durumda şekil hafızalı nanoalaşımlar martensit fazdan östenit faza geçiş yapmışlar ve şekil hafıza etkisini kazanmaya başlamışlardır. Bu etki elde edilen valens elektron sayılarına göre en çok Nitinol denilen eşit sayıda Ti ve Ni atomu barındıran yapıda gözlemlenmiştir. Bundan dolayı Nitinol diğer alaşım elementlerinden hem sıcaklığa hem konsantrasyona hem de sıkıştırma basıncına bağlı olarak eşsiz özelliklerin sahibi olan yeni bir *ŞHNA* olmuştur. Diğer alaşımlarda benzer etkiler gözlemlenmesine rağmen en çok değişimler Nitinolde ortaya çıkmıştır. Bu tez çalışmasında sinterleme tekniğinde alaşım üretiminde kullanılan tavlama sıcaklığının hem *X*-ışını şiddet oranlarına hem de valens elektron yapısına kuvvetli ölçüde etki ettiği saptanmış olup, artan tavlama sıcaklığının önce delokalizasyona ve daha sonra yük transferine yol açarak alaşımların faz dönüşümlerinin oluşmasına sebep olduğu anlaşılmıştır.

Bu tez çalışmasının üçüncü kısmında *TiNi* şekil hafızalı nanoalaşımların bir dış manyetik alanın varlığındaki davranışlarını belirlemek için *X*-ışını şiddet oranları ve valens elektron yapıları araştırılmıştır. Elde edilen sonuçlara göre, uygulanan dış manyetik alan değerindeki artışın alaşım ve saf metallerdeki Ti ve Ni yapılarına aynı yönde etki ettiği saptanmıştır. Bu etki her iki metal atomu içinde *X*-ışını şiddet

oranlarında azalma (Çizelge 4.5-4.6 ve Şekil 4.13-4.16) ve 3*d* valens doluluk seviyelerinde artma (Çizelge 4.17-4.21 ve Şekil 4.73-4.100) olarak belirlenmiştir. Bu durum bir dış manyetik alan içerisine konulan metal atomlarının son yörüngelerindeki çiftlenmemiş elektronlardan dolayı sahip oldukları net dipol manyetik momentin varlığına dayanır. Dış manyetik alan etki ettiği atomun net manyetik dipol momenti ile etkileştiğinde ona kendi yönünde yönelimde bulunması ve kararlı kuantum enerji seviyelerine doğru bulunduğu yörüngenin dönmesi için bir tork uygular. Bu tork atoma ekstra bir potansiyel enerji kazandırır. Potansiyel enerji kazanan atomun enerji seviyelerinde yarılmalar olur ve yeni kuantumlu enerji seviyeleri oluşur. Bu seviyelerin oluşması elektronların delokalize olarak yeniden düzenlenmesine sebep olur. Ayrıca eğer atom interatomik ortamda farklı cins atomlar ile bağ kurarsa hibritleşmiş enerji seviyeleri de bu uygulanan dış manyetik alandan etkilenir ve böylece farklı cins atomlar arasında elektron alışverişi kovalent bağlanma derecesine göre meydana gelir. Bu tez çalışmasında elde edilen sonuçlara göre bu saydığımız sebepler doğrultusunda şekil hafızalı nanoalaşım yapıları içerisindeki Ti ve Ni atomları manyetik alanla etkileştiğinde *X*-ışını şiddet oranları azalmış ve dolayısıyla 3*d* valens doluluk oranları artan manyetik alan ile artmıştır. Bu durumda da Nitinol yine karakteristiğini koruyarak diğer şekil hafızalı nanoalaşımalardan ayrılmıştır. Manyetik alan etkisinin belirlenmesi için üretilen TiNi ŞHNA'lar 1000°C'de sinterlendiği için alaşım yapıların ferromanyetik özelliği azalmış ve paramanyetik özelliğe doğru kaymış olduğundan, uygulanan manyetik alan incelenen alaşımlarda yük transfer olayından ziyade delokalizasyon olayına sebep olmuştur.

Bu tez çalışasında son olarak üretilen *TiNi ŞHNA*'ların morfolojik açıdan farklarının belirlenebilmesi için *SEM* görüntüleri alınmıştır. Değerlendirmenin başlangıç şartlarına göre yapılabilmesi için Ti ve Ni saf nano metallerinin toz hallerinin *SEM* görüntüleri alındıktan sonra önce saf Ti ve Ni bulk haldeki katı numunelerin daha sonra ise üretilen *ŞHNA*'ların *SEM* görüntüleri morfolojik açıdan değerlendirilmiştir. Her bir görüntü *P*=370 MPa, *P*= 740 MPa ve *P*=1110 MPa basınç değerleri için alınarak değerlendirilmiştir. Gözlemlenen görüntülerden herbir alaşımın nanoboyutta tanecik yapıya sahip olduğunun, artan basınç değerleri ile yapı içerisindeki boşlukların azalarak

daha kararlı tane sınırlarına sahip grainlerin oluştuğunun, herbir alaşım görüntüsünün hem basınca hemde alaşım elementlerinin konsantrasyonuna bağlı olarak farklı difüzyon oranları sebebiyle farklı bağlanmalar sonucu farklı morfolojik yapılar gösterdiği saptanmıştır (Şekil 101-108).

Sonuç olarak *TiNi ŞHNA*'ların ve saf Ti ve Ni nano metallerinin *X*-ışını şiddet oranları ve valens elektron yapıları üzerinde tavlama sıcaklığı, basınç ve dış manyetik alanın etkilerinin incelendiği bu tez çalışmasında *ŞHNA*'ların *X*-ışını şiddet oranları ve dolayısıyla valens elektron yapıları alaşım elementlerinin tipine, alaşım elementlerinin konsantrasyonuna, sinterleme öncesi sıkıştırma basıncına, sinterleme anındaki tavlama sıcaklığına ve uygulanan dış manyetik alana ayrı ayrı kuvvetli bir şekilde bağlı olduğu belirlenmiştir. Bu çalışmanın bu yönüyle gelecekteki çalışmalara ışık tutması umut edilmektedir.

KAYNAKLAR

Abhandlung, G., 2013. Structural and electronic properties of transition metal nanoalloys and magnetic compounds. Bayreuth University, 108, Bayreuth.

Al-Aqeeli, N., Mohammad, K., Laoui, T., Saheb, N., 2015. The effect of variable binder content and sintering temperature on the mechanical properties of *WC–Co–VC/Cr$_3$C$_2$* Nanocomposites. Materials and Manufacturing Processes, 30, 327-334.

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., 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.

Alloyeau, D., Mottet, C., Ricolleau, C., 2012. Nanoalloys: Synthesis, Structure and Properties. Springer, 412, Paris.

Apaydın, G., Aylıkçı, V., Bıyıklıoglu, Z., Tırasoglu, E., Kantekin, H., 2008. Influence of Chemical Effect on the K_β/K_α Intensity Ratios and K_β Energy Shift of Co, Ni, Cu, and Zn Complexes. Chinese Journal of Chemical Physics, 21, 6, 591-595.

Aydoğmuş, T., Bor, A.Ş., 2011. Production and characterization of porous TiNi shape memory alloys. Turkish Journal of Engineering and Environmental Sciences, 35, 69-82.

Aylikci, N.K., Tirasoglu, E., Karahan, İ.H., Aylikci, V., Cengiz, E., Apaydin, G., 2010a. Alloying effect on *K* shell *X*-ray fluorescence parameters and radiative Auger ratios of Co and Zn in *Zn$_x$Co$_{1-x}$* alloys. Chemical Physics Letters, 484, 368-373.

Aylikci, N.K., Tirasoglu, E., Karahan, İ.H., Aylikci, V., Eskil, M., Cengiz, E., 2010b. 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, 377, 100-108.

Balcı, Ö., 2015. Fabrication of Vanadium and Niobium borides via milling-assisted solid state synthesis methods and sintering techniques. (Ph.D. Thesis), Graduate school of science engineering and technology, Istanbul Technical University, Istanbul.

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$_x$Ni$_{1-x}$* alloys. PRAMANA Journal of Physics, 58, 783–786.

Bhatt, P., Chaudhari, S.M., 2005. Investigation of interface electronic structure of annealed *Ti/Ni* multilayers. Journal of Physics: Condensed Matter, 17, 7465-7488.

Bhuinya, C.R, Padhi, H.C., 1993. Alloying effect on *Kβ*-to-*Kα X*-ray intensity ratios in *Ti$_x$Ni$_{1-x}$* and *Cr$_x$Ni$_{1-x}$* alloys studied *X*--ray fluorescence and fast proton ionization. Physical Review A, 47, 6, 4885-4890.

Bhuinya, C.R., Padhi, H.C., 1992. Alloying effect on the *Kβ*/*Kα* intensity ratios of Ti, Cr and Ni. Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics, 25, 5283–5287.

Brandes, E.A., Brook, G.B., 1992. Smithells Metals Reference Book, 7th edition, Butterworth-Heinemann, Oxford.

Calvo, F., 2013. Nanoalloys from Fundamentals to Emergent Applications. Elsevier, 370, Paris.

Carmine, M., Fabrizio, N., Emanuele, S., Franco, F., 2017. Analysis of fatigue damage in shape memory alloys by nanoindentation. Materials Science & Engineering A, 684, 335–343.

Chabri, S., Bera, S., Mondal, B.N., Basumallick, A., Chattopadhyay, P.P., 2017. Microstructure and magnetic behavior of Cu–Co–Si ternary alloy synthesized by mechanical alloying and isothermal annealing. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 426, 454-458.

Çevik, U., Değirmencioglu, I., Ertugral, B., Apaydın, G., Baltas, H., 2005. Chemical effects on the *Kβ/Kα X*-ray intensity ratios of Mn, Ni and Cu complexes. European Physical Journal D, 36, 29-32.

Chen, Q., Andrawes, B., 2017. Plasticity Modeling of Concrete Confined with *NiTiNb* Shape Memory Alloy Spirals. Structures, 11, 1-10.

Da Costa, F.A., Melchiors, G., Gomes, U.U., Da Silva, A.G.P., 2015. Effect of high energy milling and compaction pressure on density of a sintered *Nb–20% Cu* composite powder. International Journal of Refractory Metals and Hard Materials, 51, 207-211.

Dagistanli, H., Kalayci, Y., Mutlu, R.H., 2010. Calculated valence electronic structure of 3*d* metals for use in the *X*-ray intensity ratio studies, Radiation Physics and Chemistry, 79, 938-940.

Dagistanli, H., Mutlu, R.H., 2012a. Effect of external pressure on the *Kβ/Kα X*-ray intensity ratios of 3*d* metals. Radiation Physics and Chemistry, 81, 240–241.

Dagistanli, H., Mutlu, R.H., 2012b. Effect of the crystal structure on the *X*-ray intensity ratios of 3*d* metals. Radiation Physics and Chemistry, 81,796-797.

Debertin, K., and Hemler, R.G., 1988, Gamma and *X*-Ray Spectrometry with Semiconductor Detectors, Elsevier Science Publishers, North-Holland; Amsterdam (Netherlands), 490.

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., 2005. Dış elektrik ve manyetik alanların Compton saçılması ile K ve L *X*-ışınlarının açısal dağılımına etkisinin incelenmesi. (Doktora Tezi), Fen Bilimleri Enstitüsü, Atatürk Üniversitesi, Erzurum.

Demir, D., Şahin, Y., 2007. 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.

Diaz, A.R., Coronada, Y., Perez, L.A., Garzon, I.L., 2009. Structural and electronic properties of *PtPd* and *PtNi* nanoalloys. The European Physical Journal D, 52,127-130.

Dughaish, Z.H., 2014. Effect of Proton Irradiation on Some Physical Properties of Nitinol (*NiTi*) Shape Memory Alloy: A Review. Arabian Journal for Science and

Engineering, 39, 511–524.

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.

Emam, H.E., Zawahry, M.M., Ahmed, H.B., 2017. One-pot fabrication of *AgNPs*, *AuNPs* and *Ag-Au* nano alloy using cellulosic solid support for catalytic reduction application. Carbohydrate Polymers, 166, 1-13.

Fadaie, A., Akdeniz, M.V., Mekhrabov, A.O., 2014. Synthesis and Characterization of $Fe_{80}B_{20}$ Nanoalloys Produced by Surfactant Assisted Ball Milling. Acta Physica Polonica A, 125, 597-599.

Fan, L., Zhong, Y., Xu, Y., Shen, Z., Zheng, T., Ren, Z., 2015. Effect of static magnetic field on microstructure and interdiffusion behavior of *Fe/Fe–Si* alloy diffusion couple. Journal of Alloys and Compounds, 645, 369-375.

Feng, Z.H., Xia, C.Q., Jiang, X.J., Liu, S.G., Zhang, X.Y., Ma, M.Z., Liu, R.P., 2016. Investigating the structure-property correlation of a novel Zirconium alloy by annealing treatment. Materials Sciences & Engineering A, 677, 393-399.

Genel, K., Bindal, C., Demirkol, M., Artır, R., Bakkal, M., Parasız, A., 2014. Malzeme Bilimi ve Mühendisliği. Nobel, 971, Ankara.

Gerward, L., Guilbert, N., Bjorn J.K., Levring, H., 2001. *X*-ray absorption in matter, Reenginering XCOM. Radiation Physics and Chemistry, 60, 23–24.

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, L.K., 2016. First-principle investigations of structure, elastic and bond hardness of Fe_xB (x=1,2,3) under pressure. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 406, 192–199.

Guo, S., Chun, N., Jian, L., Liu, C.T., 2011. Effect of valence electron concentration on stability of fcc or bcc phase in high entropy alloys. Journal of Applied Physics, 109, 103505.

Gurau, G., Gurau, C., Potecasu, O., Alexandru, P., Bujoreanu, L.G., 2014. Novel high-speed high pressure torsion technology for obtaining Fe-Mn-Si-Cr shape memory alloy active elements. Journal of Materials Engineering and Performance, 23, 2396-2402.

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.

Haitao, Z., Keming, L., Li, Z., Lei, L., Atrens, A., Deping, L., 2016. Influence of high pressure during solidification on the microstructure and strength of *Mg-Zn-Y* alloys. Journal of Rare Earths, 34, 435-440.

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 *Kβ-to-Kα X*-ray intensity ratios. Physical Review A, 80, 052503.

Han, I., Demir, L., 2010a. Valence-electron configuration of Ti and Ni in Ti_xNi_{1-x} alloys from *Kβ-to-Kα X*-ray intensity ratios studies, Applied Radiation and Isotopes. 68, 1035-1039.

Han, I., Demir, L., 2010b. Relative *K X*-ray intensity studies on valence-electron structure of Ti and Co in Ti_xCo_{1-x} alloys. Physical Review A, 82, 042514.

Han, I., Demir, L., 2010c. Charge transfer and delocalization studies from *Kβ-to-Kα* intensity ratios in Co_xCu_{1-x} alloys. Annals Nuclear Energy, 37, 822–826.

Han, I., Demir, L., 2010d. Effect of annealing treatment on *Kβ*-to-*Kα X*-ray intensity ratios of 3*d* transition-metal alloys. Physical Review A, 81, 062514.

Henry, J., Mohanraj, K., Sivakumar, G., 2017. Effect of annealing time on the optical properties of *AZTSe* thin films. Materials Letters, 201, 105-108.

Hubbell, J.H., Trehan, P.N., Singh, N., Chand, B., Mehta, D., Garg, M.L., Garg, R.R., Singh, S., Puri, S., 1994. A rewiev, bibliograpy and tabulation of *K*, *L* and higher atomic shell *X*-ray fluorescence yields. Journal of Physical Chemistry Reference Data, 23, 339-364.

İçelli, O., Erzeneoğlu, S., 2002. Pressure effect on the *Kβ*/*Kα* intensity ratio of Zn. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B, 197, 39-42.

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.

Jafari, M., Zarifi, N., Nobakhti, M., Jahandoost, A., Lame, M., 2011. Pseudopotential calculation of the bulk modulus and phonon dispersion of the bcc and hcp structures of titanium. Physica Scripta, 83, 065603 (1-5).

Javanbakht, M., Salahinejad, E., Hadianfard, M.J., 2016. The effect of sintering temperature on the structure and mechanical properties of medical-grade powder metallurgy stainless steels. Powder Technology, 289, 37–43.

Jellinek, J., 2008. Nanoalloys: tuning properties and characteristics through size and composition. Faraday Discussion, 138, 11-35.

Jia, P., Wang, E.G., 2015. The effect of high magnetic field annealing on the structural relaxation of $Fe_{71}(Nb_{0,8}Zr_{0,2})_6B_{23}$. Materials Research-Ibero-American Journal of Materials. 18, 40-43.

Kalayci, Y., Aydinuraz, A., Tugluoglu, B., Mutlu, R.H., 2007. Valence electronic structure of Ni in Ni-Si alloys from relative *K X*-ray intensity studies, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B, 255, 438-440.

Karaman, U., 2014. Koroner stent üretiminde kullanılan 316 LVM paslanmaz çeliğin tavlama özelliklerinin geliştirilmesi. (Yüksek Lisans Tezi), Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul Teknik Üniversitesi, İstanbul.

Kim, H., Kim, J., and Kim, M.H., 2006. Effect of nanoparticles on CHF enhancement in pool boiling of nano-fluids. International Journal of Heat and Mass Transfer, 49, 5070-5074.

Kim, K.R., Kim, H.S., 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.

Köksal, F., Köseoğlu, R., 2014. Nanobilim ve Nanteknoloji. Nobel, 1. Basım, Ankara, 354.

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.

Letue, L., Petit, J., Ritti, M.H., Lalanne, S., Landais, S., 2017. Sintering and annealing effects on undoped yttria transparent ceramics. Materials Chemistry and Physics, 194, 302-307.

Liu, Y., Fujiwara, T., Yukowa, H., Morinaga, M., 2001. Alloying effect on electronic structures of lithium intercalation compounds. Computational Materials Science, 22, 309-317.

Iota, V., Klepeis, J.H.P., Yoo, C.S., Lang, J., Haskel, D., Srajer, G., 2007. Electronic structure and magnetism in compressed 3*d* transition metals. Applied Physics Letters, 90, 042505 (1-3).

Lu, Z., Fautrelle, Y., Ren, Z., Lu, X., Li, X., 2015. Effect of a high magnetic field on the morphology of the primary dendrite in directionally solidified *Pb-25 at% Bi* peritectic alloy. Materials Letters, 160, 366-370.

Marques, J.P., Parente, F., Indelicato, P., 2001. Relativistic MCDF calculation of $K\beta/K\alpha$ intensity ratios. Journa of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics, 34, 3487-3491.

Maurya, R.S., Sahu, A., Laha, T., 2016. Effect of consolidation pressure on phase evolution during sintering of mechanically alloyed $Al_{86}Ni_8Y_6$ amorphous powders via spark plasma sintering. Materials Science and Engineering A, 649, 48-56.

Mazzer, E.M., Kiminami, C.S., Bolfarini, C., Cava, R.D., Botta, W.J., Gargarella, P., Audebert, F., Galano, M., 2016. Phase transformation and shape memory effect of a Cu-Al-Ni-Mn-Nb high temperature shape memory alloy. Material Science and Engineering A, 663, 64-68.

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.

Mudinepalli, V.R., Lin, W.C., Song, S.H., Murty, B.S., 2015. Spark plasma sintering temperature effect on structural, dielectric and ferroelectric properties of $Ba_{0.9}Sr_{0.1}TiO_3$ Nanocrystalline Ceramics. Journal of Electronic Materials, 44, 4308-4315.

Mukoyama, T., Taniguchi, K., Adachi, H., 2000. Variation of $K\beta/K\alpha$ *X*-ray intensity ratios in 3*d* elements. *X*-Ray Spectrometry, 29, 426-429.

Mushnikov, N.V., Goto, T., Kolomiets, A.V., Yoshimura, K., Zhang, W., Kageyama, H., 2004. Allloying and pressure effect on the mixed-valence state of Yb in $YbInCu_4$. Journal of Physics: Condensed Matter, 16, 2395-2406.

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.

Niccoli, F., Garion, C., Maletta, C., Sgambitterra, E., Furgiuele, F., Chiggiato, P., 2017. Beam pipe coupling in particle accelerators by shape memory alloy rings. Materials and Design, 114, 603–611.

Oliveira, J.P., Zeng, Z., Andrei, C., Braz Fernandes, F.M., Miranda, R.M., Ramirez, A.J., Omori, T., Zhou, N., 2017. Dissimilar laser welding of superelastic NiTi and CuAlMn shape memory alloys. Materials & Design, 128,166-175.

Önengüt, G., 2008. Modern Fiziğin Kavramları. Akademi Yayıncılık, 551, Ankara.

Özdemir, Y., Kavaz, E., Ahmadi, N., Ertuğrul, M., Ekinci, N., 2016. Investigation of K X-ray intensity ratios of some 4d transition metals depending on the

temperature. Applied Radiation and Isotopes, 115, 147-154.

Papaconstantopoulos, D.A., 1986. Handbook of Band Structure Elemental Solids, Plenum Press, New York, 655.

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.

Pal, D., Padhi, H.C., 1992. Compton Profiles of Ti_xNi_{1-x} Alloys. Philosophical Magazine B, 65, 553–558.

Pal, D., Padhi, H.C., 1993. Compton Profile Studies of Cr_xNi_{1-x} Alloys. Physica Status Solidi B, 175, 507–512.

Petrini, L., Migliavacca, F., 2011. Biomedical Applications of Shape Memory Alloys. Journal of Metalurgy, 501483, 1-15.

Pearson, D.H., Ahn, C.C., Fultz, B., 1993. White Lines and d-electron occupancies for the 3d and 4d transition metals. Physical Review B: Condensed Matter, 47 (14), 8471-8478.

Perişanoğlu, U., 2014. Dış Manyetik Alanda Bazı Geçiş Metal Alaşımlarının K Tabakası X-ışını Şiddet Oranlarının Belirlenmesi ve Bu alaşımlar için Etkin Atom Numaralarının Tayini. (Yüksek Lisans Tezi), Fen Bilimleri Enstitüsü, Atatürk Üniversitesi, Erzurum.

Perisanoğlu, U., Alım, B., Ugurlu, M., Demir, L., 2016. Effect of external magnetic field on the Kβ/Kα 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.

Perisanoğlu, 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.

Polasik, M., 1998. Influence of changes in the valence elextronic configuration on the $K\beta$-to-$K\alpha$ *X*-ray intensity ratios of 3*d* transition metals. Physical Review A, 58 (3), 1840-1845.

Porikli, S., 2009. Dış manyetik alanda 3*d* ve 4*d* 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., 2008a. Effect of an external magnetic field on the Kα and Kβ *X*-ray emission lines of the 3d transition metals. Instrumentation Science and Technology, 36, 341-354.

Porikli, S., Kurucu, Y., 2008b. Effects of the external magnetic field and chemical combination on $K\beta/K\alpha$ *X*-ray intensity ratios of some nickel and cobalt compounds. Applied Radiation and Isotopes, 66,1381-1386.

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. Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, 289, 739-750.

Prinz, G.A., 1998, Magnetoelectronics. Science, 282, 1660–1663.

Quan, D., Hai, X., 2015. Shape memory alloys in various aviation field. Procedia Engineering, 99, 1241-1246.

Raj, S., Dhal, B.B., Padhi, H.C., Polasik, M., 1998. Influence of solid-state effects on

the *Kβ*-to-*Kα X*-ray intensity ratios of Ni and Cu in various silicide compounds. Physical Review B, 58 (14), 9025–9029.

Raj, S., Padhi, H.C., Basa, D.K., Polasik, M., Pawlowski, F., 1999a. *Kβ-to-Kα 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 B,152, 417-424.

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 3*d* transition metals. Physical Review B, 65, 193105, 1-3.

Raj, S., Padhi, H.C., Polasik, M., Basa, D.K., 1999b. Charge transfer studies in V_3Si, Cr_3Si and *FeSi*. Solid State Commun, 110, 275-279.

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., Polasik, M., Pawlowski, F., Basa, D.K., 2001a. *Kβ-to-Kα X*-ray intensity ratio studies of the valence electronic structure of Fe and Ni in Fe_xNi_{1-x} alloys. Physical Review B, 63, 073109, 1-4.

Raj, S., Padhi, H.C., Raychaudhury, P., Nigam, A.K., Pinto, R., Polasik, M., Pawlowski, F., Basa, D.K., 2001b. Valance electronic structure of Mn in undoped and doped lanthanum manganites from relative *K X*-ray intensitity studies. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B, 174, 344-350.

Badarulzaman, N.A., Karim, S.R., Lajis, M.A., 2015. Effect of Sintering Temperature and Time Intervals on Morphological and Hardness Behaviour of Al-20 Vol% Sn Matrix Composites, AIP Conference Proceedings, 1660, 070105 (1-6).

Robinson, I., Zacchini, S., Tungs, L.D., Maenosonos, S., Thanh, N.T.K., 2009. Synthesis and Characterization of Magnetic Nanoalloys from Bimetallic Carbonyl Clusters. Chemistry of Materials, 21 (13), 3021-3026.

Rumman, R.Md., Xie, Z., Hong, 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.

Sadrnezhaad, K., Mashhadi, F., Sharghi, R., 1997. Heat Treatment of Ni-Ti alloy for Improvement of Shape Memory Effect. Materials and Manufacturing Processes 12, 107-115.

Şahin, Y., Kurucu, Y., 2005. Atom Fiziği, Pegem A Yayıncılık, Erzurum, 248.

Savaşkan, T., 2004. Malzeme Bilgisi ve Muayenesi, Üçüncü baskı, KTÜ,Trabzon, 390.

Scofield, J.H., 1973. Theoretical photoionization cross-section from 1-1500 keV. Lawrence Livermore Laboratory Report No. UCRL-51326.

Scofield, J.H., 1974. 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.

Senkovskiy, B.V., Uzdin, B.V., 2013. Evolution of the Electronic Density of Ni d-states in Ti-Ni Alloys with a Change in the Concentration of the Components. Physics of Solid State 55, 1364-1367.

Senkovskiy, B.V., Usachov, D.Y., Fedorov, A.V., Vilkov, O.Y., Shelyakov, A.V., Adamchuk, V.K., 2012. Electronic structure of Ti–Ni alloys: An XPS and NEXAFS study. Journal of Alloys and Compounds, 537,190–196.

Serway, R.A., Beichner, R.J., Jevett, Jr, J.W., 2002. Elektrik ve Manyetizma-Işık ve

Optik. Fizik, (2), 5. Baskıdan Çeviri, Palme Yayıncılık, Ankara.

Serway, R.A., Beichner, R.J., Jevett, Jr, J.W., 2011. Elektrik ve Manyetizma-Işık ve Optik. Fizik, (2), 5. Baskıdan Çeviri, Palme Yayıncılık, Ankara.

Shariat, B.S., Meng, Q., Mahmud, A.S., Wu, Z., Bakhtiari, R., Zhang, J., Motazedian, F., Yang, H., Rio, G., Nam, T., Liu, Y., 2017. Functionally graded shape memory alloys: Design, fabrication and experimental evaluation. Materials and Design, 124, 225-237.

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 CeM_2P_2 (M=Fe, Co, Ni) compouds. Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena, 131-132, 125-132.

Shongwe, M.B., Diouf, S., Durowoju, M.O., Olubambi, P.A., 2015. Effect of sintering temperature on the microstructure and mechanical properties of Fe 30%Ni alloys produced by spark plasma sintering. Journal of Alloys and Compounds, 649, 824-832.

Sun, B., Meng, X.L., Gao, Z.Y., Cai, W., Zhao, L.C., 2017. Effect of annealing temperature on shape memory effect of cold-rolled Ti-16 at.%Nb alloy. Journal of Alloys and Compounds, 715, 16-20.

Suresh, K.S., Lahiri, D., Agarwal, A., Suwas, S., 2015. Microstructure dependent elastic modulus variation in NiTi shape memory alloy. Journal Alloys and Compounds, 633, 71-74.

Svechkarev, I.V., Panfilov, A.S., 1974. Effect of Pressure on the Electronic Structure of Transition d-Metals. Review article, Physics Status Solid, 63, 11-50.

Taner, M., Sayar, N., Yulug, I.G., Suzer, S., 2011. Synthesis, characterization and antibacterial investigation of silver-copper nanoalloys. Journal of Materials Chemistry, 21, 13150-13154.

Tong, L.B., Li, Y.H., Meng, F.L., Tian, H.W., Zheng, W.T., Wang, Y.M., 2010. Investigation on mechanical properties of sputtered TiNi thin films. Journal Alloys and Compounds, 494, 166-168.

Toptaş, E., Akkuş, N., 2007. Şekil Hafızalı Alaşımlar ve Endüstriyel Uygulamaları. Makine Teknolojileri Elektronik Dergisi, 4, 15-22.

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 $Ti_{50}Co_{50}$ alloys from relative *K X*-ray intensity ratios. Journal of Alloys and Compounds, 695, 2619-2627.

Vojtech, D., Michalcova, A., Marek, C.I., Dragounova, L., 2014. Structural and mechanical stability of the nano-crystalline Ni-Ti (50.9 at.% Ni) shape memory alloy during short-term heat treatments. Intermetallics, 49, 7-13.

Volkov, A.E., Evard, M.E., Iaparova, E.N., 2017. A beam model of porous shape memory alloy deformation. Materials Today: Proceedings, 4, 4631-4636.

Wang, H., Yi, X., Zhu, Y., Yin, Y., Gao, Y., Cai, W., Gao, Z., 2017. Atom redistribution and multilayer structure in NiTi shape memory alloy induced by high energy proton irradiation. Applied Surface Science, 419, 91-97.

Wang, S., Wang, Z., Li, J., Zhang, T., 2016. Electrochemical noise analysis on the effect of magnetic field on the corrosion susceptibility of pure magnesium.

International Journal of Electrochemical Science, 11, 1789-1808.

Wu, C., Yang, S., Li, Y., Ma, Y., Zhang, L., Liu, J., Han, S., 2016. Microstructural evolution and electrochemical properties of the ultrahigh pressure treated $La_{0.70}Mg_{0.30}Ni_{3.3}$ hydrogen storage alloy. Journal of Alloys and Compounds, 665, 231-239.

Xue, D., Xue, D., Yuan, R., Zhou, Y., Balachandran, P.V., Ding, X., Sun, J., Lookman, T., 2017. An informatics approach to transformation temperatures of NiTi based shape memory alloys. Acta Materialia, 125, 532-541.

Yang, P., Yin, J., Zhang, H., Xiong, X., 2016. Effect of heat treatment on microstructure and thermal conductivity of carbon/carbon-copper composites. Applied Physic A, 122:207, 1-7.

Yazdandoost, F., Mirzaeifar, R., 2017. Generalized stacking fault energy and dislocation properties in NiTi shape memory alloys. Journal of Alloys and Compounds, 709, 72-81.

Ye, S., Hao, H., Mo, W., Yu, K., Liu, L., Deng, C., Yu, P., 2016. Effects of cold compacting pressure on the expansion behavior of Ti-48Al during sintering. Journal of Alloys and Compounds 673, 399-404.

Yu, P.F., Cheng, H., Zhang, L.J., Zhang, H., Jing, Q., Ma, M.Z., Liaw, P.K., Li, G., Liu, R.P., 2016. Effects of high pressure torsion on microstructures and properties of an $Al_{0.1}CoCrFeNi$ high-entropy alloy. Materials Science & Engineering A, 655, 283–291.

Zeren, A., 2008. Atomlar Moleküller. Birsen Yayınevi, İstanbul, 566.

Zhang, H., Wang, Z., Yang, M., Deng, Q., 2017. The effect of an external magnetic field on the dealloying process of the Ni–Al alloy in alkaline solution. Physical Chemistry Chemical Physics, 19, 18167-18171.

Zhang, P., Li, Z., Liu, B., Ding, W., 2016. Effect of chemical compositions on tensile behaviors of high pressure die-casting alloys Al-10Si-yCu-xMn-zFe. Materials Science and Engineering A, 661, 198-210.

Zhang, S., Liang, S.X., Yin, Y.X., Zheng, L.Y., Xie, H.L., Shen, Y., 2017. Martensitic transition and shape memory effect of Ti-Zr-Mo series alloys. Intermetallics, 88, 55-60.

Zhao, C., Song, R., Zhang, L., Yang, F., Kang, T., 2016. Effect of annealing temperature on the microstructure and tensile properties of Fe-10Mn-10Al-0.7C low-density steel. Materials and Design, 91, 348-360.

Zhao, Z., Zeng, J., Ding, Z., Wang, X., Hou, J., 2007. High pressure photoluminescence of CdZnSe quantum dots: Alloying effect. Journal of Applied Physics, 102, 053509 (1-3).

Zou, P., Xu, G., Wang, S., 2015. Thermoelectric Properties of Nanocrystalline $Bi_2(Te_{1-x}Se_x)_3$ 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

1985 yılında Erzurum'da doğdu. İlk ve orta öğrenimini Erzurum'da tamamladı. Lise eğitimini Erzurum Lisesi Süper Lise Bölümünde tamamladı. 2004 yılında girdiği Atatürk Üniversitesi Kazım Karabekir Eğitim Fakültesi Fizik Öğretmenliği bölümünden Birleştirilmiş Tezsiz Yüksek Lisans derecesi ile 2009 yılında mezun oldu. Aynı yıl Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü'nde Atom ve Molekül Fiziği Anabilim Dalı'nda Yüksek Lisans'a başladı ve 2012 yılında mezun oldu. 2012 yılında Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü'nde Atom ve Molekül Fiziği Anabilim Dalı'nda Doktora eğitimine başladı. 2009-2013 yılları arasında özel öğretim kurumlarında Fizik Öğretmeni olarak çalıştı ve 2013 yılında Bayburt Üniversitesi Bayburt Meslek Yüksek Okulu Elektrik ve Enerji Bölümü'nde Öğretim Görevlisi olarak göreve başladı. 2012 yılında TÜBİTAK 2211-Yurt İçi Doktora Burs Programını kazanarak 2017 yılı doktora eğitiminin sonuna kadar TÜBİTAK tarafından bursiyer olarak desteklendi. 29 Aralık 2017 tarihinde Doktora eğitimini başarıyla tamamladı. Doktora eğitimi tamamladığında, SCI, SCI-Expanded, AHCI, ESCI ve uluslararası alan endeksli dergilerde 10 tam metin makale, uluslararası kongrelerde 32 tane ve ulusal kongrelerde 2 tane olmak üzere toplam 34 tane sunulmuş bildiri sahibidir. Halen Bayburt Üniversitesi Teknik Bilimler Meslek Yüksek Okulu'nda Öğretim Görevlisi olarak görevine devam etmektedir.