

**T.C.  
MUĞLA ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**FİZİK ANABİLİM DALI**

**Pd Co SIVI METAL ALAŞIMLARINDA KOMPOZİSYONUN DİFÜZYONA  
VE YAPISAL ÖZELLİKLERİNE ETKİSİ**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**ŞEYDA TUNCER**

**EYLÜL 2008  
MUĞLA**

**T.C.  
MUĞLA ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**FİZİK ANABİLİM DALI**

**Pd Co SIVI METAL ALAŞIMLARINDA KOMPOZİSYONUN DİFÜZYONA  
VE YAPISAL ÖZELLİKLERİNE ETKİSİ**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**ŞEYDA TUNCER**

**EYLÜL 2008**

T.C.  
MUĞLA ÜNİVERSİTESİ  
Fen Bilimleri Enstitüsü

Yrd. Doç. Dr. Ali Ekber IRMAK danışmanlığında Şeyda TUNCER tarafından “Pd-Co Sıvı Metal Alaşımlarında Kompozisyonun Difüzyona ve Yapısal Özelliklerine Etkisi” başlıklı tez 05/09/2008 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Fizik Ana Bilim Dalı’nda yüksek lisans/doktora tezi olarak oybirliğiyle kabul edilmiştir.

Başkan : Prof.Dr. Atila YÜCEL

İmza : 

Üye : Yrd. Doç. Dr. Ali Ekber IRMAK

İmza : 

Üye : Yrd. Doç. Dr. Haydar ARSLAN

İmza : 

## ÖNSÖZ

Çalışmalarım boyunca bana her türlü konuda yardımcı olan, teorik ve deneysel konulardaki değerli bilgi ve tecrübelerinden faydalanma imkanı bulduğum hocam Yrd.Doç.Dr.Ali Ekber IRMAK 'a teşekkürlerimi bir borç bilirim.

Çalışmam esnasında manevi desteklerini esirgemeyen anneme, babama ve kardeşime şükranlarımı sunarım.

Şeyda TUNCER

## İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa No</u>
ÖNSÖZ .....	I
İÇİNDEKİLER .....	II
ÖZET .....	IV
ABSTRACT .....	V
ŞEKİLLER DİZİNİ .....	VI
TABLolar DİZİNİ .....	IX
SEMBOLLER DİZİNİ .....	X
<b>BÖLÜM I</b> .....	1
<b>GİRİŞ</b> .....	1
<b>BÖLÜM II</b> .....	5
<b>KAYNAK ÖZETLERİ</b> .....	5
2.1.Moleküler Dinamik .....	5
2.2.Moleküler Dinamik Simülasyonu .....	8
2.3.Kullanılan Moleküler Dinamik Programı .....	8
2.4.Kullanılan Potansiyel .....	9
2.5.Moleküler Dinamik Simülasyonunda Kullanılan Topluluklar .....	11
2.6. Hareket Denklemlerinin Çözümü .....	11
2.7.TPN Simülasyonu .....	12
2.7.1.Berendsen barostati .....	12
2.8. Yapısal Özelliklerin Belirlenmesi .....	13
2.8.1.Çift dağılım fonksiyonu .....	13
2.8.2. Koordinasyon sayısı .....	14
2.9. Taşıma Özelliğinin İncelenmesi:Difüzyon .....	14

2.10. Simülasyonda Kullanılan Yöntem .....	16
<b>BÖLÜM III</b> .....	18
<b>BULGULAR VE TARTIŞMA</b> .....	18
3.1. Erime Sıcaklıklarının Belirlenmesi .....	18
3.2. Yapısal Analizler .....	32
3.2.1. Kısmi çiftler dağılım fonksiyonunun incelenmesi .....	32
3.2.2. Birinci koordinasyon sayılarının incelenmesi .....	41
3.3. Difüzyon Sabitinin ve Difüzyon Aktiflik Enerjisinin İncelenmesi ..	45
<b>BÖLÜM IV</b> .....	53
<b>SONUÇ VE ÖNERİLER</b> .....	53
4.1 Erime Sıcaklıklarının Belirlenmesi .....	53
4.2 Yapısal Özellikler .....	54
4.3 Taşıma Özellikleri .....	56
4.4 Öneriler .....	56

**Pd-Co SIVI METAL ALAŞIMLARDA KOMPOZİSYONUN DİFÜZYONA VE  
YAPISAL ÖZELLİKLERİNE ETKİSİ**

**(Yüksek Lisans Tezi)**

**Şeyda TUNCER**

**MUĞLA ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**2008**

**ÖZET**

Pd-Co sıvı metal alaşımlarında kompozisyonun difüzyona ve yapısal özelliklere etkisi Sutton-Chen etkileşme potansiyeli kullanılarak, TPN topluluğunda MD simülasyon yöntemi ile incelenmiştir. Saf Pd ve Co için erime sıcaklıkları kabul edilebilir bir doğrulukla hesaplanmıştır. Ancak Pd<sub>25</sub>Co<sub>75</sub>, Pd<sub>50</sub>Co<sub>50</sub> ve Pd<sub>75</sub>Co<sub>25</sub> alaşımlarında ortaya çıkan faz geçişlerinin katı fazdan sıvı faza geçişin özelliklerini göstermemesi nedeniyle erime sıcaklıkları belirlenememiştir. Saf Pd ve Co'nun difüzyon sabitlerinin büyüklükleri ve yapısal özelliklerinin Sutton-Chen etkileşme potansiyeli kullanılarak MD simülasyon yöntemi ile ifade edilebileceği gösterilmiştir. Pd<sub>25</sub>Co<sub>75</sub>, Pd<sub>50</sub>Co<sub>50</sub> ve Pd<sub>75</sub>Co<sub>25</sub> alaşımlarının erime sıcaklıkları belirlenememesine rağmen yapısal özellikleri ve difüzyonun sıcaklıkla değişimi iyi bir şekilde ifade edilmiştir.

**Anahtar Kelimeler :** Moleküler dinamik simülasyonu, alaşım, Pd, Co, erime, yapı, difüzyon

**Sayfa Adedi :** 63

**Tez Yöneticisi :** Yrd. Doç. Dr. Ali Ekber IRMAK

**THE EFFECT OF COMPOSITION ON DIFFUSION AND STRUCTURAL  
PROPERTIES OF Pd-Co LIQUID METAL ALLOYS**

**(M. Sc. Thesis)**

**Şeyda TUNCER**

**MUĞLA UNIVERSITY  
INSTITUTE of SCIENCE and TECHNOLOGY**

**2008**

**ABSTRACT**

The effect of composition on diffusion and structural properties of Pd-Co liquid metal alloys were investigated by using Sutton-Chen interaction potential on TPN ensemble with MD simulation method. The melting temperatures of Pd and Co were calculated in acceptable range. But, the phase transition observed on Pd<sub>25</sub>Co<sub>75</sub>, Pd<sub>50</sub>Co<sub>50</sub> and Pd<sub>75</sub>Co<sub>25</sub> alloys were not defined as a transition from solid phase to liquid phase so that their melting temperatures could not be determined. It is shown that diffusion and the structural properties of Pd and Co elements can be determined using Sutton-Chen interaction potential by MD simulation method. Even though melting temperatures of the Pd<sub>25</sub>Co<sub>75</sub>, Pd<sub>50</sub>Co<sub>50</sub> and Pd<sub>75</sub>Co<sub>25</sub> were not defined, the temperature evaluation of diffusion and structural properties were well defined.

**Key Words :** Molecular Dynamics simulation, alloy, Pd, Co, melting, structure, diffusion

**Page Number :** 63

**Adviser :** Asist. Prof. Ali Ekber IRMAK

## ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>Şekil No</u>		<u>Sayfa No</u>
Şekil 3.1	Pd elementi için toplam enerji sıcaklık değişimi .....	19
Şekil 3.2	Pd elementi için ortalama hacim sıcaklık değişimi .....	20
Şekil 3.3	Pd için difüzyon sabitinin sıcaklıkla değişimi .....	20
Şekil 3.4	Co elementi için toplam enerji sıcaklık değişimi .....	21
Şekil 3.5	Co elementi için ortalama hacim sıcaklık değişimi .....	22
Şekil 3.6	Co için difüzyon sabitinin sıcaklıkla değişimi .....	22
Şekil 3.7	Pd <sub>25</sub> Co <sub>75</sub> alaşımı için toplam enerji sıcaklık değişimi .....	23
Şekil 3.8	Pd <sub>25</sub> Co <sub>75</sub> alaşımı için ortalama hacim sıcaklık değişimi ....	24
Şekil 3.9	Pd <sub>25</sub> Co <sub>75</sub> alaşımında Pd atomlarının difüzyon sabitinin sıcaklıkla değişimi .....	25
Şekil 3.10	Pd <sub>25</sub> Co <sub>75</sub> alaşımında Co atomlarının difüzyon sabitinin sıcaklıkla değişimi .....	25
Şekil 3.11	Pd <sub>50</sub> Co <sub>50</sub> alaşımı için toplam enerji sıcaklık değişimi .....	26
Şekil 3.12	Pd <sub>50</sub> Co <sub>50</sub> alaşımı için ortalama hacim sıcaklık değişimi ....	27
Şekil 3.13	Pd <sub>50</sub> Co <sub>50</sub> alaşımında Pd atomlarının difüzyon sabitinin sıcaklıkla değişimi .....	28
Şekil 3.14	Pd <sub>50</sub> Co <sub>50</sub> alaşımında Co atomlarının difüzyon sabitinin sıcaklıkla değişimi	29
Şekil 3.15	Pd <sub>75</sub> Co <sub>25</sub> alaşımı için toplam enerji sıcaklık değişimi .....	30
Şekil 3.16	Pd <sub>75</sub> Co <sub>25</sub> alaşımı için ortalama hacim sıcaklık değişimi ...	30
Şekil 3.17	Pd <sub>75</sub> Co <sub>25</sub> alaşımının Pd atomlarının difüzyon sabiti sıcaklık değişimi .....	31

Şekil 3.18	Pd <sub>75</sub> Co <sub>25</sub> alaşımının Co atomlarının difüzyon sabiti sıcaklık değişimi .....	31
Şekil 3.19	Pd'un çiftler dağılım fonksiyonunun erime sıcaklığı üzerindeki değişimi .....	33
Şekil 3.20	Co'nun çiftler dağılım fonksiyonunun erime sıcaklığı üzerindeki değişimi .....	34
Şekil 3.21	Pd <sub>25</sub> Co <sub>75</sub> alaşımında alaşımı oluşturan Pd atomları için hesaplanan kimsi çiftler dağılım fonksiyonunun erime sıcaklığı üzerindeki değişimi .....	35
Şekil 3.22	Pd <sub>25</sub> Co <sub>75</sub> alaşımında Pd ve Co atomları için hesaplanan kimsi çiftler dağılım fonksiyonunun erime sıcaklığı üzerindeki değişimi .....	35
Şekil 3.23	Pd <sub>25</sub> Co <sub>75</sub> alaşımında Co atomları için hesaplanan kısmi çiftler dağılım fonksiyonunun erime sıcaklığı üzerindeki değişimi .....	36
Şekil 3.24	Pd <sub>50</sub> Co <sub>50</sub> alaşımında alaşımı oluşturan Pd atomları için hesaplanan kimsi çiftler dağılım fonksiyonunun erime sıcaklığı üzerindeki değişimi .....	37
Şekil 3.25	Pd <sub>50</sub> Co <sub>50</sub> alaşımında alaşımı oluşturan Pd-Co atomları için hesaplanan kısmi çiftler dağılım fonksiyonunun erime sıcaklığı üzerindeki değişimi .....	38
Şekil 3.26	Pd <sub>50</sub> Co <sub>50</sub> alaşımında alaşımı oluşturan Co atomları için hesaplanan kısmi çiftler dağılım fonksiyonunun erime sıcaklığı üzerinde değişimi .....	38
Şekil 3.27	Pd <sub>75</sub> Co <sub>25</sub> alaşımında alaşımı oluşturan Pd atomları için hesaplanan kısmi çiftler dağılım fonksiyonunun erime sıcaklığı üzerinde değişimi .....	39
Şekil 3.28	Pd <sub>75</sub> Co <sub>25</sub> alaşımında alaşımı oluşturan Pd-Co atomları için hesaplanan kısmi çiftler dağılım fonksiyonunun erime sıcaklığı üzerindeki değişimi .....	40
Şekil 3.29	Pd <sub>75</sub> Co <sub>25</sub> alaşımında alaşımı oluşturan Co atomları için	40

	hesaplanan kısmi çiftler dağılım fonksiyonunun erime sıcaklığı üzerinde değişimi .....	
Şekil 3.30	Saf Pd ve Saf Co'nun birinci koordinasyon sayısı $Z$ 'nin sıcaklıkla değişimi .....	43
Şekil 3.31	$Pd_{25}Co_{75}$ alaşımı için kısmi çiftler dağılım fonksiyondan hesaplanan birinci koordinasyon sayıları $Z_{Pd-Pd}$ , $Z_{Pd-Co}$ ve $Z_{Co-Co}$ sıcaklıkla değişimi .....	43
Şekil 3.32	$Pd_{50}Co_{50}$ alaşımı için kısmi çiftler dağılım fonksiyonundan hesaplanan birinci koordinasyon sayıları $Z_{Pd-Pd}$ , $Z_{Pd-Co}$ ve $Z_{Co-Co}$ sıcaklıkla değişimi .....	44
Şekil 3.33	$Pd_{75}Co_{25}$ alaşımı için kısmi çiftler dağılım fonksiyonundan hesaplanan birinci koordinasyon sayıları $Z_{Pd-Pd}$ , $Z_{Pd-Co}$ ve $Z_{Co-Co}$ sıcaklıkla değişimi .....	44
Şekil 3.34	Saf Pd'un erime sıcaklığının üstünde difüzyon sabitinin sıcaklıkla değişimi .....	46
Şekil 3.35	Saf Pd için Arrhenius eğrisi .....	46
Şekil 3.36	Saf Co'nun erime sıcaklığının üstünde difüzyon sabitinin sıcaklıkla değişimi .....	47
Şekil 3.37	Saf Co için Arrhenius eğrisi .....	47
Şekil 3.38	$Pd_{25}Co_{75}$ alaşımında Pd ve Co atomlarının erime sıcaklığının üstünde difüzyon sabitlerinin sıcaklıkla değişimi .....	48
Şekil 3.39	$Pd_{25}Co_{75}$ alaşımında Pd ve Co için Arrhenius eğrileri .....	48
Şekil 3.40	$Pd_{50}Co_{50}$ alaşımında Pd ve Co atomlarının erime sıcaklığının üstünde difüzyon sabitlerinin sıcaklıkla değişimi .....	49
Şekil 3.41	$Pd_{50}Co_{50}$ alaşımında Pd ve Co için Arrhenius eğrileri .....	49
Şekil 3.42	$Pd_{75}Co_{25}$ alaşımında Pd ve Co atomlarının erime sıcaklığının üstünde difüzyon sabitlerinin sıcaklıkla değişimi .....	50
Şekil 3.43	$Pd_{75}Co_{25}$ alaşımında Pd ve Co için Arrhenius eğrileri .....	50

<b><u>Tablo No</u></b>		<b><u>Sayfa No</u></b>
Tablo 2.1	Pd ve Co için Sutton-Chen etkileşme parametreleri ....	10
Tablo 3.1	Saf Pd ve saf Co için hesaplanan birinci koordinasyon sayıları .....	41
Tablo 3.2	$Pd_{25}Co_{75}$ alaşımında Pd-Pd, Pd-Co ve Co-Co için hesaplanan birinci koordinasyon sayıları .....	41
Tablo 3.3	$Pd_{50}Co_{50}$ alaşımında Pd-Pd, Pd-Co ve Co-Co için hesaplanan birinci koordinasyon sayıları .....	41
Tablo 3.4	$Pd_{75}Co_{25}$ alaşımında Pd-Pd, Pd-Co ve Co-Co için hesaplanan birinci koordinasyon sayıları .....	42
Tablo 3.5	Saf Pd, Co ve Pd-Co alaşımlarından $Pd_{25}Co_{75}$ , $Pd_{50}Co_{50}$ ve $Pd_{75}Co_{25}$ için Arrhenius eğrilerinden hesaplanan aktivasyon enerjileri difüzyon sabitleri .....	51

**SEMBOLLER DİZİNİ**

$F_i$	Atomlar arası etkileşmeden elde edilen kuvvet
$a_i$	i.atoma etkiyen ivme
$\Delta t$	Zaman adımı
$U$	Toplam potansiyel enerji
$V(r_{ij})$	i ve j atomları arasındaki itici çift potansiyel
$r_{ij}$	i ve j atomları arasındaki uzaklık
$a$	Örgü parametresi
$c$	Boyutlandırma parametresi
$\varepsilon_{ij}$	Enerji ölçeklendirme parametresi
$n$	Tamsayı
$m$	Tamsayı
$\rho_i$	Yerel enerji yoğunluğu
$P$	Basınç
$P_d$	Dış basınç
$\tau_p$	Basınç dalgalanmaları için zaman sabiti
$N$	Sistemdeki parçacık sayısı
$V$	Hacim

$T$	Sıcaklık
$H$	Entalpi
$g(r)$	Çiftler dağılım fonksiyonu
$Z$	Koordinasyon sayısı
$D$	Difüzyon
$D_0$	Difüzyon sabiti
$E_d$	Aktivasyon enerjisi
$k_B$	Boltzman sabiti

## BÖLÜM I

### GİRİŞ

Bilim ve teknolojiadaki gelişmeyle birlikte tıpta, elektronikte, enerji ve kimya teknolojisinde, makine, otomotiv ve uzay endüstrisinde malzeme ihtiyacı ortaya çıkmaktadır. Bu ihtiyacı karşılayabilmek için birçok element ve alaşım hammadde olarak kullanılmaktadır. İstenilen özellikte malzeme üretebilmek için kullanılan elementlerin ve alaşımların özelliklerini çok iyi bilmek gerekir. Saf elementler ya da alaşımlar kullanılarak üretilen malzemelerin özelliklerini anlayabilmek için yapılan deneyler genellikle yüksek maliyetlidir. Ayrıca bazı element ve alaşımların erime sıcaklıkları çok yüksektir. Bu nedenle yüksek sıcaklıklarda malzemelerin özelliklerini araştırmak yüksek maliyetli çalışmalar gerektirdiğinden daha ucuz yöntemlerin kullanılması zorunlu hale gelmiştir.

Son yıllarda bilgisayarların işlem yapabilme kapasitelerinin geliştirilmesiyle birlikte hesaplama yöntemlerindeki yeni uygulamalar deney ile teori arasında yer alan yeni bir çalışma alanı doğmuştur. Bu çalışma alanı bilgisayarlı simülasyon yöntemidir. Bilgisayarlı simülasyon yönteminde malzemelerin özelliklerinin belirlenmesi önemli bir yer tutmaktadır.

Geçiş elementleri ile bunların alaşımları yukarıda belirtilen alanlarda yoğun olarak kullanılmaktadır. Geçiş elementlerinden olan Paladyum ve Kobalt saf olarak birçok alanda kullanıldığı gibi bu elementlerin alaşımları da teknolojik uygulamalarda önemli yere sahiptir. Pd ve Co alaşımları günümüzde özellikle dişçilikte kullanılmaktadır. Diş rahatsızlıklarının tedavisinde kullanılan malzemeler paladyum ve kobalt alaşımlarından elde edilir. Bu nedenle bu element ve alaşımlarının yapısal ve taşıma özelliklerinin iyi bilinmesi önemli bir çalışma alanıdır.

Geçiş elementleri ve alaşımları ile özellikle Pd, Co ve alaşımları üzerine yapılmış çalışmaların önemli olanları aşağıda özet olarak verilmiştir.

Deneysel çalışma yöntemlerinin oldukça maliyetli oluşu bunun yanında bazı geçiş elementleri ve alaşımlarda erime sıcaklığının yüksekliği bu malzemelerin yapısal ve taşıma özelliklerinin belirlenmesinde önemli bir sorundur. Çünkü yüksek

sıcaklıklarda yapılan difüzyon ve viskozite ölçümlerinde taşıma kabı ile malzemenin etkileşmesi ölçümlerde yüksek hata verdiği gibi erime sıcaklığının üstünde yapısal özelliklerin incelenmesinde de sorunlar çıkarmaktadır (Singer, 1994; Alfe vd, 2000; Pusztai, 2000; Cherne ve Deymier, 2001; Landron vd, 2001; Verdaguer, 2001). Son yıllarda bilgisayar teknolojisindeki gelişme ve hesaplama yöntemlerindeki çeşitlik ile birlikte atomlar arasındaki etkileşmeyi veren potansiyel enerji fonksiyonlarının metalleri de içerecek şekilde oluşturulmuş olması ve bu fonksiyonların yaygınlığı, metal ve metal alaşımlarının hem Moleküler Dinamik (MD) hem de Monte Carlo (MC) bilgisayarlı simülasyon yöntemlerinin yapısal, termodinamik ve taşıma özelliklerinin incelenmesinde önemli bir yer tutmaktadır (Venables ve Schmutternmaer, 2000). Bilgisayarlı simülasyon yöntemleri ve geliştirilen çok sayıda potansiyel enerji fonksiyonları ve farklı algoritmalar kullanılarak birçok sıvı geçiş elementleri ve bunların alaşımlarının özelliklerini inceleyen çok sayıda çalışma bulunmaktadır (Folies, 1985; Maret vd, 1990; Mei ve Davenport, 1990; Arai ve Yokoyama, 1991; Wang vd, 2001; Pasquarello vd, 1992; Sadigh ve Grimvall, 1996, 1997; Alfe ve Gillan, 1998; Alemany vd, 1998a, 1998b, 1999a, 1999b; Brauer ve Müller-Vogt, 1998; Yokoyama, 1998, 1999, 2000, Yokoyama ve Arai, 2001; Hoyt vd, 1999, 2002; Cherne III ve Deymier, 1998, 2001; Chauhan ve Chhabra, 2000; Cherne vd, 2001; Jayaram vd, 2001; Landron vd, 2001; Kirchoff vd, 2001; Hui vd, 2002; Urrutia-Banuelos vd, 2002; Urrutia-Banuelos ve Posada-Amarillas, 2003; Dalgıç vd, 2003; Morioka, 2003, 2004; Chen vd, 2004; Özdemir vd ,2004; Wang ve Liu, 2004).

Malzemelerin sertliklerinin, esnekliklerinin, oksitlenmeye karşı dirençlerinin ve yüksek erime sıcaklığına sahip olmalarının çoğunlukla bu malzemelerin mikro yapılarına bağlı olduğu ifade edilmektedir. Malzemelerin mikro yapıları ise onların katılaşmadan önceki sıvı halleri ile doğrudan ilgilidir ( Hui vd, 1999; Kohr vd, 1999; Kirchoff vd, 2001; Hashibon, 2002).

Metallerin sıvı halleri gömülmüş atom model (Embedded Atom Model: EAM) potansiyeli kullanılarak elde edilen çalışmalar bulunmaktadır (Adams ve Folies, 1990; Holender 1990; Mei ve Davenport ,1990).

Yüksek erime sıcaklığına sahip elementlerde ve alaşımlarda sıvı haldeki özelliklerin incelenmesi oldukça zor ve maliyetli olduğu daha önce de ifade

edilmiştir. Bu nedenle deneysel çalışmalar çoğunlukla erime sıcaklığı ve biraz üstünde yapılabilmektedir. Bilgisayarlı simülasyon yöntemleri ile elde edilen sonuçların deneysel sonuçlarla karşılaştırılabilmesi amacıyla erime sıcaklığı ve civarında yapılan çalışmalar bulunmaktadır (Singer, 1994; Alfe vd, 2000; Pustzai, 2000; Cherne ve Deymier, 2001; Landron vd, 2001; Verdaguer, 2001).

Maret vd (1990),  $Ni_{0.2}Al_{0.8}$  alaşımının yapısal özelliklerini deneysel olarak ölçmüşlerdir. Aynı zamanda sıvı Ni-Al alaşımının yapısal ve termodinamik özelliklerini ele alan birçok teorik çalışma bulunmaktadır (Colinet, Phuong, Saadeddine, Pasturel). Saadeddin vd (1994), katı-küre ve kare-kuyu etkileşme potansiyellerine dayanan bir potansiyeli kullanarak sıvı  $Ni_{0.2}Al_{0.8}$  alaşımının yapı faktörünü hesaplamışlardır. Katı-küre potansiyelinin sıvı Ni-Al alaşımının yapısal özelliklerini ifade etmede yetersiz olduğunu ilgili çalışmalarında göstermişlerdir. Sıkı-bağlı-bağ yaklaşımından türetilen etkileşme kuvvetini temel alarak gerçekleştirilen MD simülasyonundan elde edilen sıvı  $Ni_{0.2}Al_{0.8}$  alaşımının kısmi yapı faktörlerinin deneysel sonuçlarla uyum içerisinde olduğu gösterilmiştir (Saadeddine, 1994).

Pd-Ni alaşımının sıvı özellikleri Çağın ve arkadaşları tarafından 1999'da geliştirilen Quantum Sutton-Chen (Kart vd, 2004) potansiyelini kullanarak moleküler dinamik simülasyon yöntemiyle alaşımın termodinamik, yapısal ve taşıma özellikleri hesaplanmıştır. Hesaplanan sonuçların deneysel ve diğer çalışmalarla karşılaştırıldığında iyi bir uyum sergilediği gözlenmiştir (Kart, 2004).

Jellinek vd. (2007) Density Functional Teory temeline dayanan birincil ilke hesaplamaları kullanılarak Al, Mg ve bunların alaşımları için çoklu cisim gömülmüş atom modeli potansiyelini geliştirerek fiziksel özellikleri ve nokta kusur yapılarını araştırmışlardır. Bu çalışma yüzey oluşumu ve nokta kusurları için daha iyi sonuçlar verdiğini göstermiştir.

Yukarıda da anlatıldığı gibi saf elementlerin ve alaşımların mikro yapıları moleküler dinamik simülasyon yöntemleri ile çeşitli potansiyel enerji fonksiyonları kullanarak farklı termodinamik durumlarda incelenmiştir. Yapısal özelliklerin incelenmesinde deneysel olarak ölçülemeyen çiftler dağılım fonksiyonu ve koordinasyon sayısı ile incelenirken taşıma özellikleri de kare ortalama yer değiştirmeden ve hız otokorelasyon fonksiyonundan hesaplanan difüzyon sabiti ile

incelenmiştir. Deneysel olarak ölçülebilen yapı faktörünün Fourier dönüşümü alındığında çiftler dağılım fonksiyonu elde edilebildiğinden deneysel sonuçlarla simülasyon sonuçlarının karşılaştırılması mümkün olmaktadır. Bunun yanında erime sıcaklığı bölgesindeki sıvı malzemenin difüzyonu ve viskozitesinin ölçülebilir olması simülasyon ile elde edilen sonuçların deneysel sonuçlarla karşılaştırılmasına olanak sağlamaktadır.

Yapılan çalışmalar incelendiğinde teknolojik olarak önemli bir yere sahip olan Pd-Co alaşımlarının yapısal ve taşıma özelliklerinin Sutton-Chen etkileşme potansiyeli kullanılarak MD simülasyon metodu ile incelenmediği görülmüştür.

Bu çalışmada geçiş elementlerinden olan Pd ve Co'ın hem saf olarak hem de ikili alaşımlarında konsantrasyonun yapısal özelliklerine ve difüzyona etkisinin incelenmesi hedeflenmiştir. Sutton-Chen etkileşme potansiyeli NPT topluluğunda DL\_POLY paket programında kullanılarak MD simülasyon yöntemi ile incelenmiştir.

İkinci bölümde kullanılan MD simülasyon yöntemine ve NPT topluluğun açıklanmasına yer verilmiş. Buna ek olarak simülasyonda kullanılan programa ve hareket denklemlerinin çözüleceği algoritma ile periyodik sınır koşulları bu bölümde anlatılmıştır. Simülasyon sonuçlarının incelenmesinde kullanılan çiftler dağılım fonksiyonu, koordinasyon sayısı ve difüzyonun hesaplanma yöntemleri de bu bölümde ifade edilmiştir.

Üçüncü bölümde ise erime sıcaklığının üstünde geniş bir sıcaklık bölgesinde hem saf olarak Pd ve Co elementleri incelendiği gibi ikili alaşımların incelenmesine bu bölümde yer verilmiştir.

Son bölümde ise hesaplama sonuçları tartışılarak önerilerde bulunulmuştur.

## BÖLÜM II

### KAYNAK ÖZETLERİ

Bu bölümde moleküler dinamiğe, kullanılan MD programına ve potansiyel ile hesaplama yöntemine yer verilmiştir.

Benzetim yöntemleri ile elementlerin, bileşiklerinin veya alaşımlarının yapısal, dinamik ve termodinamik özelliklerinin incelenebilmesi için, atomlar veya moleküller arasındaki etkileşme mekanizmalarının bilinmesini gerektirmektedir. Çoğu durumda bu tür bilgilerin elde edilebilmesi deneysel yollarla mümkün olamamaktadır. Böyle durumlarda 1950'li yıllardan itibaren kullanılan ve bazen de bilimin yeni bir kolu olarak da tanımlanabilen bilgisayarla hesaplama yöntemleri araştırmacılar tarafından kullanılmaktadır. İlk kullanımından bu yana bilgisayarların donanımlarında ve hızlarındaki olağan üstü gelişmeler olmuştur. Bu gelişmelerle birlikte program algoritmasındaki farklı yaklaşım ve yöntemler ile paralel bağlı bilgisayar kümelerinin de kullanılmasıyla çok atomlu ve çok karmaşık sistemlerin özelliklerinin simülasyon ile hesaplanması mümkün hale gelmiştir. Önceleri birkaç yüz atomdan oluşan sistem için kullanılan bilgisayarlar, artık on binlerce atomdan oluşan sistemler için de kullanılabilir.

#### 2.1 Moleküler Dinamik

Maddelerin temel özelliklerini anlamak için genellikle mikro boyutta etkileşme mekanizmalarının bilinmesi gerekir. Çoğu durumda bu bilgiyi deneysel yöntemlerle elde etmek mümkün olmamaktadır.

Bu bölümde bilgisayarlı simülasyon yöntemlerinden biri olan MD yöntem anlatılmıştır. Bu yöntemin kısa bir açıklaması aşağıda verilmiş olmasına rağmen daha ayrıntılı bilgiye Allen ve Tildesley (1987), Rappaport (1998) ve Haile (1992)'den ulaşılabilir.

MD'de klasik mekaniğin yasalarından Newton'un hareket yasası,  $N$  tane atomdan oluşan bir topluluk içinde yer alan her bir atom için sayısal integrasyon yöntemiyle

ayrı ayrı çözümlenerek faz uzayı yörünge izleri elde edilir. Bu toplulukta yer alan herhangi bir  $i$  atomu için, hareket denklemi,

$$\vec{F}_i = m_i \vec{a}_i \quad (2.1)$$

şeklinde yazılır. Bu eşitlikte  $m_i$  ilgili atomun kütleini,  $\vec{a}_i = \frac{d^2 \vec{r}_i}{dt^2}$  ivmesini,  $\vec{F}_i$  ise atomlar arası etkileşmeden elde edilen kuvveti göstermektedir.  $\phi(\vec{r})$  atomlar arasındaki etkileşme potansiyeli olmak üzere eşitlik (2.1)'i,

$$m_i \frac{d^2 \vec{r}_i}{dt^2} = -\nabla \phi(\vec{r}_i) \quad (2.2)$$

şeklinde yazabiliriz. Eşitlik (2.2) önceden hesaplanan  $\Delta t$  zaman adımı aralıklarıyla çözümlenerek bir çok termodinamik büyüklük hesaplanabilir.

Eşitlik (2.2)'de de gösterildiği gibi MD'de atomlar üzerinde oluşan kuvvet, potansiyelin birinci türevinden elde edilir. Bu yöntem ile herhangi bir atom üzerindeki toplam kuvvet belli bir zaman için belirlenirse, bu atomun zaman içerisinde herhangi bir yerdeki konumu hesaplanabilir. Bu şekilde bakıldığında MD yöntemi deterministiktir. Deterministik bir olayda, bir cismin başlangıç koşullarından konumu ve hızı biliniyorsa, ilerleyen zaman içerisinde onun hareketindeki gelişme tamamıyla belirlenebilir. Olayı daha açıklayıcı bir duruma getirebilmek için, hareket denklemlerinin çözümüyle katı bir sistemdeki atomların birbirlerini çekip ittiklerini, eğer sistem sıvı ise birbirlerinin yakın çevrelerinde gezindiklerini, kendi komşulukları ile birlikte titreşim hareketi yaptıklarını, eğer açık yüzey söz konusu ise bir kısmının buharlaşabileceğini, yani gerçek bir madde için gelişen koşulların oluşacağını söyleyebiliriz.

Herhangi bir hesaplamada, bilgisayar  $N$  atomdan oluşan bir sistem için  $6N$  boyutlu bir faz uzayı yörüngesini hareket denklemlerinin çözümünden hesaplar. Bu  $6N$  boyutlu faz uzayı yörüngesinden  $3N$  tanesi konumlardan,  $3N$  tanesi de momentumlardan oluşur. Fakat, elde edilen bu yörünge izleri tek başlarına belirli bir şey ifade etmezler. MD, aynı zamanda bir istatistiksel mekanik yöntemidir.

İstatistiksel fiziğe göre fiziksel büyüklükler, belirli bir istatistiksel topluluğa göre dağılmış sonuçlar üzerinden hesaplanan ortalamalarla gösterilirler. Moleküler dinamik kullanılarak elde edilen yörünge izleri bu tür sonuçların topluluklarını sağlarlar. Böylece, fiziksel bir büyüklüğün simülasyonla hesaplanması, bir MD çalışma sürecinde elde edilen bu sonuçların çeşitli anlık değerlerinin kümesi üzerinden alınan ortalamalar yolu ile olur.

İstatistiksel fiziği mikro boyutlu büyüklükler ile termodinamik arasında bağlantıyı oluşturan bir yol olarak tanımlayabiliriz. Çok uzun süreli bir simülasyon çalışma sonucunda, faz uzayının tamamının örneklendiğini kabul edilir. Bu limit değerinde ortalama alma işlemi sonucunda termodinamik özellikler hesaplanır. Uygulamada, bu çalışma süreleri gerçek olaylarla karşılaştırıldığında hem çok küçük hem de sınırlı büyüklüklerdir. Bu nedenlerden dolayı ortalamaları almanın ne zaman uygun olacağı ya da olmayacağına iyi bilmesi gerekir. Bazı çalışmalarda bu süre birkaç bin zaman adımı olarak alınabilirken, bazılarında da birkaç on bin veya birkaç yüz bin adım olarak da alınabilmektedir.

MD simülasyon çalışmalarında çok kullanışlı bir yöntem olmasının yanında çeşitli sınırlamaları da bulunmaktadır. Daha önce de değinildiği gibi hesaplamaların yapıldığı bilgisayarın işlem yapabilme hızına ve hesaplama sürecinde elde edilen büyüklüklerin saklanması için gerekli olan alanın büyüklüğüne de bağlıdır. Bu yüzden bir kaç bin atomun ele alındığı sistemlerde simülasyon süresi bir kaç bin pikosaniye ile birkaç yüz bin pikosaniye arasında gerçekleştirilmektedir. Bir kaç bin atomdan oluşan sistemdeki atomların birbirleri arasındaki etkileşmelerinin tamamını hesaplamak yerine, kullanılan potansiyele bağlı olarak sadece belirli bir kesme mesafesinde ( $r_c$ ) bulunan atom çiftleri arasındaki etkileşmeler hesaplanır. Bu mesafeden daha uzak mesafelerde atomlar arası etkileşme hesaplanmayarak, simülasyon süresinden büyük tasarruf sağlanır. Bu kesme mesafesinin uygulanması potansiyelde bir süreksizliğe, böylece de sayısal hesaplamada ve enerjinin korunumunda hatalara neden olur. Bunları gidermek amacıyla potansiyele kesme mesafesine bağlı olarak bir düzeltme terimi eklenir. Sistemdeki atom sayısının sınırlılığı nedeni ile birkaç bin atomdan oluşan bir sistemde oluşacak yüzey etkilerini giderebilmek ve gerçeğe yakın sonuçlar elde edebilmek için periyodik sınır koşulları,

(PBC: Periodic Boundary Conditions) (Allen ve Tildesley,1987; Rapaport,1988; Frenkel ve Smith,1996) hareket denklemlerinin çözümü sırasında kullanılır.

## **2.2. Moleküler Dinamik Simülasyonu**

Moleküler dinamik (MD) simülasyonu atomik sistemleri incelemek için kullanılan güçlü bir methodudur. Bu simülasyon tekniğinde atomlar üzerine etki eden kuvvetler hesaplanır. Bu kuvvetleri hesaplamak için Newton'un hareket eşitlikleri kullanılır. Sistem Newton'un hareket eşitlikleriyle tanımlandıktan sonra MD simülasyon metodu bu eşitlikleri bilgisayar üzerinde sayısal olarak çözer. Atomların hareketleri integrasyon metotları kullanılarak çözülür. Bunun içinde uygun algoritmalar kullanılmalıdır. Öncelikle atomların ilk koordinatları ve hızları belirlenir. Sistemde yer alan atomlar belirli bir hücreye yerleştirilir. Atomların konumları ve hızları başlangıç koşullarıdır. Newton'un hareket eşitlikleri kullanılarak başlangıç konumları ve hızlarından küçük zaman aralıkları sürecinde konumları ve hızları hesaplanabilir. Elde edilen yeni konum ve hızlardan bir sonraki konumları ve hızları yeniden hesaplanabilir. Tüm simülasyon süreci bu şekilde devam eder. Birkaç bin zaman basamağından sonra sistem dengeye gelir. Denge durumundan sonra üretim durumu başlar. Üretim durumunda elde edilen özellikler biriktirilir. Daha sonra zaman periyodu üzerinden ortalama alınır. Bu ortalamalardan termodinamik, yapısal ve taşıma özellikleri elde edilebilir.

## **2.3. Kullanılan Moleküler Dinamik Programı**

Bu çalışmada Smith ve Forester (2006) tarafından geliştirilen DL\_POLY MD programı kullanılmıştır. Fortran programlama dilinde yazılan bu program hem kişisel bilgisayarlarda hem de paralel bilgisayarlarda kullanılabilir. DL\_POLY MD programı metallerin simülasyonlarında kullanılabilirdiği gibi, çözeltiler ve organik moleküllerin de simülasyonunda kullanılabilir. Akademik çalışmalar için ücretsiz olan bu program ticari çalışmalarda ücretlidir. Bu MD programı ile birçok toplulukta simülasyon gerçekleştirmek mümkündür. Aynı zamanda bu programın yazım kodu serbest olduğundan kullanıcının isteğine yönelik düzeltmelere, eklere ve

yeniliklere izin vermektedir. Bu nedenle bu program sürekli yenilenerek güncellenmektedir.

Bu programı kullanabilmek için, başlangıç koşulları ile kullanılacak potansiyelinin parametrelerinin de yer aldığı bir sistem belirleme dosyasının hazırlanması gerekir. Tek cins atomdan oluşan sistemler veya alaşımların çalışılacağı durumlarda belirli bir kristal söz konusu ise her bir atomun koordinatlarının sistem belirleme dosyasına yazılması gerekir. Her bir etkileşmeyi gösteren parametreler başlangıç koşullarının yer aldığı dosyada gösterilir. Bir molekül tanımlanırken, her atomun diğer atomlarla olan potansiyel parametreleri ile bu moleküldeki koordinatları da eklenir. Bu dosyada başlangıç koşullarına ek olarak, belirli aralıklar ile atomların konumları, hızları, momentumları, üzerlerindeki toplam kuvvetlerin, potansiyel enerjinin, kinetik enerjinin, toplam enerjinin ve basıncın yazılacağı hangi aralıklarla yazılacağı, ortalamaların kaç adımda bir alınacağını gösteren veriler de yazılır.

Bir simülasyon sürecince işlenmemiş olarak kaydedilen veriler, daha sonra anlık veya ortalama büyüklüklerin hesaplanmasında kullanılır.

#### 2.4. Kullanılan Potansiyel

Moleküler dinamik simülasyonlarında sistemi oluşturan atomlar arasındaki etkileşimler tanımlanmalıdır. Atomlar arası etkileşimler atomlar arası potansiyeller ile tanımlanır. Atomlar arası potansiyeller değişik metotlar kullanılarak modellendirilebilirler. Bu potansiyeller element ve alaşımların deneysel özelliklerinin potansiyel parametrelerine uydurulmasıyla elde edilir.

Bu çalışmada Finnis-Sinclair uzun mesafe etkileşimine dayanan, Sutton ve Chen (Sutton ve Chen,1990) tarafından geliştirilen Sutton-Chen etkileşme potansiyeli kullanılmıştır. Sutton-Chen potansiyeli ;

$$U = \sum_i \left[ \sum_{j \neq i} \epsilon_{ij} \frac{1}{2} V(r_{ij}) - c_i \epsilon_{ii} (\rho_i)^{\frac{1}{2}} \right] \quad (2.3)$$

Burada U toplam potansiyel enerjiyi,  $V(r_{ij})$  i ve j atomu arasındaki uzun mesafe etkileşimlerini tanımlayan itici çift potansiyeldir.  $r_{ij}$ , i ve j atomları arasındaki uzaklık,  $a$  genellikle örgü parametresi olarak adlandırılan uzunluk ölçeklendirme parametresi,  $c$  boyutlandırma parametresi,  $\varepsilon_{ij}$  enerji ölçeklendirme parametresi  $n$  ve  $m$  tam sayılardır.

$$V(r_{ij}) = \left( \frac{a_{ij}}{r_{ij}} \right)^{n_{ij}} \quad (2.4)$$

$\rho_i$  ise kısa mesafede i atomuyla ilişkili çok cisim etkileşmeleri için yerel enerji yoğunluğudur.

$$\rho_i = \sum_{i \neq j} \phi(r_{ij}) \quad (2.5)$$

Bu çalışmada Pd, Co ve Pd-Co alaşımlarının MD simülasyonunu gerçekleştirmek için Mirzeva (2004)'nin Pd-Co küme alaşımları için ürettiği potansiyel parametreleri kullanılmıştır. Kullanılan bu parametreler Tablo 2.1' de verilmiştir.

Tablo 2.1. Pd ve Co için Sutton-Chen etkileşme parametreleri

	$m$	$n$	$E(eV)$	$c$	$a(A)$
<i>Pd - Pd</i>	7	12	0.0041790	108.270	3.890
<i>Pd - Co</i>	6	9	0.0155660	39.432	3.538
<i>Co - Co</i>	6	11	0.0058650	94.137	3.709

## 2.5. Moleküler Dinamik Simülasyonunda Kullanılan Topluluk

Moleküler Dinamik simülasyonda sabit bir moleküler dinamik hücresinde bulunan  $N$  parçalıklı sistem için hareket denklemlerinin sayısal değerleri hesaplanmıştır. Bu sisteme dışarıdan etki olmadığı sürece sistemde toplam enerji ve toplam momentum korunur. Bu nedenle simülasyonda üretilen topluluk mikrokronik (NVE) topluluğudur. Bu topluluk bazı sistemlerin simülasyonu için uygun olmayabilir. Bu durumda simülasyon için farklı topluluklar kullanılabilir. Sabit basınç sabit sıcaklık yani isobarik isothermal topluluğu (TPN) İsoentalpik–isobarik topluluk (HPN) kanonikal topluluk (NVT) gibi topluluklar simülasyonlarda kullanılan topluluklardır. Bazı simülasyonlar bu farklı topluluklarda yapmak daha uygundur. Burada kullanılan  $N$  sistemdeki parçacık sayısını,  $H$  entalpiyi,  $P$  basıncı,  $T$  sıcaklığı,  $V$  ise hacmi temsil eder.

Sabit basınç simülasyonu sistemin davranışlarını basıncın fonksiyonu olarak tanımlanmasına imkân verir. Sabit sıcaklık simülasyonları sistemin davranışının sıcaklığa bağlı olarak nasıl değiştiğini göstermek için gerekli olabilir. Bazı deneysel ölçümler sabit sıcaklık ve sabit basınçta yapılır. Bu çalışmada simülasyon TPN topluluğunda yürütülmüştür.

## 2.6. Hareket Denklemlerinin Çözümü

Hareket denklemlerinin çözümünde leap-frog Verlet algoritması (DL\_POLY user manual) kullanılmıştır. Bu algorithmada hızlar ( $v$ ) bir önceki adımdan alınırken bir  $t$  anında konum ( $r$ ) ve kuvvet ( $f$ )'e gereksinim duyulur. Birinci adımda hızlar kuvvet ifadesinin integrali ile  $t + (\frac{1}{2})\Delta t$  kadar yenilenir. Bu aşağıdaki ifade ile verilir.

$$v(t + \frac{1}{2}\Delta t) \leftarrow v(t - \frac{1}{2}\Delta t) + \Delta t \frac{f(t)}{m} \quad (2.6)$$

Burada  $m$  ilgili parçacığın kütlesi  $\Delta t$  ise zaman adıdır. Yeni konumun hesaplanması ise aşağıdaki gibi ifade edilir.

$$\underline{r}(t + \Delta t) \leftarrow \underline{r}(t) + \Delta t \underline{v}(t + \frac{1}{2} \Delta t) \quad (2.7)$$

Moleküler dinamik simülasyonları konum ve hıza aynı zamanda bağlı olan potansiyel ve kinetik enerji toplamı gibi özellikleri gerektirir. Leap-frog algoritmasında bir t anındaki hız, t zamanının zaman adımı arkasındaki ve önündeki hızların ortalamasından aşağıdaki gibi elde edilir.

$$\underline{v}(t) = \frac{1}{2} (\underline{v}(t - \frac{1}{2} \Delta t) + \underline{v}(t + \frac{1}{2} \Delta t)) \quad (2.8)$$

## 2.7. TPN Simulasyonu

### 2.7.1. Berendsen barostatı

Berendsen barostatında incelenen sistem,

$$\frac{dP}{dt} = \frac{(P_d - P)}{\tau_p} \quad (2.9)$$

hareket denkleminde uyar. Burada  $P_d$  dış basıncı, P sistemin iç basıncını,  $\tau_p$  ise basınç gevşeme zamanını göstermektedir.

Eşbasınç uygulamalarında, MD sisteminin hacmi her adımda  $\eta$  ile verilen bir parametre, koordinatlar ve hacim vektörleri yardımıyla ölçeklendirilir. Berendsen termostatında  $\eta$  parametresi,

$$\eta = 1 - \frac{\beta \Delta t}{\varphi} (P_{ext} - P) \quad (2.10)$$

Burada  $\beta$  sistemin eşsıcaklık sıkıştırılabilirliği. Pratikte  $\beta$  belirlenmiş bir sabittir. Bu sabiti DL\_POLY’de sıvı suyun eşsıcaklık sıkıştırılabilirliği olarak kullanılır.  $\tau_p$  ’nin büyüklüğü ise kullanıcı tarafından belirlenir.

## 2.8. Yapısal Özelliklerin Belirlenmesi

### 2.8.1. Çiftler dağılım fonksiyonu

Çiftler dağılım fonksiyonu metallerin ya da alaşımların yapısal özelliklerinin belirlenmesinde kullanılan önemli bir fonksiyondur. Çiftler dağılım fonksiyonu bir sistemin yapısal, dinamik ve termodinamik özelliklerini belirler. Bu fonksiyon özellikle sıvı durumdaki sistemler hakkında kesin bilgiler verir.

Çiftler dağılım fonksiyonu deneysel olarak ölçülemez. Bu fonksiyon merkezde bulunan bir atoma göre diğer atomların belirli bir mesafede bulunma olasılığını verir.

Çift dağılım fonksiyonu,

$$g(r) = \frac{V}{N^2} \left\langle \sum_i \sum_{j \neq i} \delta(r + r_{ij}) \right\rangle \quad (2.11)$$

Burada N atom sayısı, V ise hacimdir.  $r_{ij}$  ise i ve j atomları arasındaki mesafeyi verir. Köşeli parantez zaman üzerinden hesaplanan ortalamaı göstermektedir. Kısmi çiftler dağılım fonksiyonları  $g_{\alpha,\beta}(r)$  ise aşağıdaki gibi ifade edilir(Gutierrez,2202).

$$g_{\alpha,\beta}(r) = \frac{\langle n_{\alpha,\beta}(r, r + \Delta r) \rangle V}{4\pi r^2 \Delta r N_\beta} \quad (2.12)$$

Burada  $\langle n_{\alpha,\beta}(r, r + \Delta r) \rangle$ ;  $r$  ve  $r + \Delta r$  küresel kabuk arasındaki  $\alpha$  parçacıklarını çevreleyen  $\beta$  parçacıklarının ortalama sayısını gösterir.  $N_\beta$ ,  $\beta$  parçacıklarının toplam sayısıdır.

Çift dağılım fonksiyonunun Fourier serisinin açılımı statik yapı faktörünü verir. Statik yapı faktörü deneysel olarak ölçülebilen yapı bilgilerini verir.

### 2.8.2. Koordinasyon sayısı

Koordinasyon sayısı genel anlamıyla bir atomun etrafındaki belirli bir mesafe içerisindeki komşu atomlarının toplam sayısıdır. Çift dağılım fonksiyonu  $g(r)$ 'nin birinin maksimumu altında kalan alan hesaplanarak birinci yakın komşu atomlarının sayısı elde edilebilir. Birinci yakın komşu atomlarının sayısı ( $Z$ ) en yakın komşu atomlarının sayısı olarak da adlandırılır. Koordinasyon sayısı özellikle sıvıların özelliklerinin belirlenmesinde kullanılan önemli bir parametredir.

Koordinasyon sayısı çift dağılım fonksiyonundan, eğrinin birinci maksimumunun altında kalan alanın sayısal integrali ile hesaplanabilir. Koordinasyon sayısını veren bu ifade,

$$Z = 4\pi r \int_0^R r^2 g(r) dr, \quad (2.13)$$

şeklinde dir. Burada  $Z$  koordinasyon sayısını,  $\rho$  birim hacimdeki atom sayısını,  $R$   $g(r)$ 'deki birinci minimumun konumunu gösterir. Bu durumda  $Z$  birinci koordinasyon sayısıdır. Koordinasyon sayısı bir ile on altı arasında değişir. Yüzey merkezli kübik kristallerin koordinasyon sayısı onikidir. Kısa mesafe etkileşimleri arasında ilişki kurmak için bağ uzunluklarını ve en yakın atomlar arası koordinasyon numaralarını bilmek gereklidir.

### 2.9. Taşıma Özelliğinin İncelenmesi: Difüzyon

Difüzyon moleküllerin kinetik enerjilerine bağlı olarak rasgele hareketi olarak tanımlanabilir. Difüzyon maddenin bütün hallerinde farklı hızda ve özellikte görülür. Dolayısıyla, difüzyon bir maddenin katı ve sıvı fazını ayırt etmesini sağlayan önemli bir özelliktir. Katı ve sıvı arasındaki difüzyona bakıldığında fark açıkça görülebilir.

Katılarda difüzyon sadece örgü kusurları ve boşluklar söz konusu iken mevcuttur. Fakat sıvılarda ise her atom sürekli konumlarını değiştirerek difüzyona sebep olurlar. Difüzyon korozyon, faz ayırma, kristal büyütme gibi bazı işlemlerde önemli rol oynar.

Sıvılarda moleküllerin hareketi basit değildir. Moleküller bir doğru boyunca hareket etmezler. Çünkü hareket ederlerken birbirlerine çarpırlar. Bu çarpışmalar moleküllerin rasgele hareket etmelerine sebep olur.

Difüzyonun hesaplanmasında Einstein (Allen ve Tidesley,1987; Rappaport,1998; Haile,1992) bağıntısı kullanılmıştır. Einstein bağıntısına göre difüzyon hesaplanırken kare ortalama yer değiştirmenin uzun zaman ortalaması alınmıştır.

Bu çalışmada ele alınan her bir elementin difüzyon katsayıları erime sıcaklığının üstünde geniş bir sıcaklık aralığında incelenmiştir. Dinamik difüzyon özellikleri bir materyalin sıvı fazını katı fazından ayırır. Sıvı ile katı arasında difüzyona bakıldığında aralarında çok yüksek bir farkın bulunduğu görülür. Katılarda difüzyon boşluklar veya kusurlar olduğunda söz konusu olmasına rağmen, sıvılarda difüzyon doğrudan her bir atomun buldukları konumdan uzaklaşarak yer değiştirmesiyle gerçekleşir. Materyallerin bağ enerjisi ve kuvvet sabiti gibi birçok özellikleri atomların difüzyon büyüklüğünü doğrudan etkileyen parametrelerdir.

Sıvılarda difüzyon atomların kare ortalama yer değiştirmeleri kullanılarak hesaplanır. Kare ortalama yer değiştirme bir parçacığın 0 ile t zaman aralığındaki yer değiştirmesinin karesine karşılık gelmektedir. Difüzyona uğrayan bir parçacığın kare ortalama yer değiştirmesi zamanla doğrusal olarak değişir. Eğer t atomlar arası ortalama çarpışma süresinden çok çok büyük ise kare ortalama yer değiştirme kullanılarak difüzyon sabiti,

$$6Dt = \langle [r(t_0 + t) - r(t_0)]^2 \rangle \quad (2.14)$$

şeklinde hesaplanır (Allen ve Tildesley,1987). Eşitlik 2.10'da sağ taraftaki ifade kare ortalama yer değiştirmeye karşılık gelmektedir. Eşitlik 2.10'dan da görüleceği gibi kare ortalama yer değiştirme ile zaman arasında doğrusal bir bağıntı bulunmaktadır. Uygulamada, N atomdan oluşan bir sistemde her bir atom için hesaplanarak bulunan

kare ortalama yer değiştirmeler toplanarak, elde edilen bu toplam sistemdeki atom sayısına bölünerek difüzyon hesaplamasının doğruluğu artırılır.

Kare ortalama yer değiştirmeler başlangıçta belirlenen bir  $t_0$  zamanı için sistemi oluşturan bütün atomlar üzerinden hesaplanmıştır. Ortalamalar bütün atomlar üzerinden alınarak sonuçların daha doğrulukta olması sağlanır. Herhangi bir sıvı için kare ortalama yer değiştirmenin zamana göre değişimi Şekil 2.6'da gösterilmiştir.

Bir atomun belirli bir yönde uzun süreli hareketi daha fazla yer değiştirmeye karşılık geldiğinden bu durumda hesaplanacak difüzyon da o kadar büyük olur. Modern istatistiksel mekanik, mikro büyüklüklerin zaman korelasyonlarını kullanarak makro büyüklüklerin elde edilmesini sağlamıştır (Allen ve Tidesley,1987; Haile, 1992; Rappaport ,1998).

Difüzyonun farklı sıcaklıklarda incelenmesi ile sıvılarda deneysel olarak hesaplanabilen difüzyon aktiflik enerjisi elde edilir. Böylece sıvıların benzetiminin deneysel sonuçlarla karşılaştırılmasında başka bir büyüklük daha elde edilmiş olur. Difüzyonun sıcaklıkla doğrusal değişimi kullanılarak difüzyon aktiflik enerjisi  $E_d$  Arrhenius eşitliğinden hesaplanır (Chernee vd, 2001). Difüzyon için Arhenius eşitliği,

$$D(T) = D_0 \exp\left(-\frac{E_d}{k_B T}\right) \quad (2.15)$$

şeklinde olup  $D_0$  sabit bir sayıyı,  $E_d$  difüzyon aktiflik enerjisini,  $k_B$  Boltzmann sabitini,  $T$  ise sıcaklığı göstermektedir.

## 2.10. Simülasyonda Uygulanan Yöntem

Bu çalışmada moleküler dinamik simülasyon yöntemi kullanılmıştır. Moleküler dinamik simülasyon yönteminde simülasyon üç aşamada gerçekteşir. İlk aşama sistemin dengeye getirilmesidir. İkinci aşamada istenilen sıcaklıkta dengeye gelen sistem için simülasyona devam edilir. Son aşamada ise simülasyon sonucunda elde edilen veriler analiz edilerek değerlendirilir.

Simülasyonun başlaması için öncelikle simülasyonda kullanılacak sistemin hazırlanması gerekir. Çalışma için 500 atomdan oluşan sistem yüzey merkezli kübik yapıya yerleştirilmiştir. Yerleştirme işlemi yapılırken gerekli olan örgü parametreleri ilgili elementlerin deneysel verilerinden alınmıştır. Çalışma yüzey merkezli kübik yapıya yerleştirilen atomlar için başlatılmıştır. Başlangıçta sistemin istenilen sıcaklığa getirilmesi gerekir. Sistemin kinetik enerjisini istenilen sıcaklık değerine getirebilmek için hız ölçeklendirmesi yapılmıştır. Ölçeklendirme işlemine sistem istenilen sıcaklığa ulaştığında son verilir. İlk 25000 zaman adımı sistemi dengeye getirmek için kullanılmıştır. Daha sonra TPN sistemde ortalamalar 200.000 zaman adımı üzerinden alınmıştır. TPN moleküler dinamik simülasyonları faz geçişlerini çalışmak için hücrenin boyut ve şekil değişimine izin verir.

Simülasyonumuz iki element ve bu elementlerin bazı alaşım durumları için ayrı ayrı gerçekleştirilmiştir. Pd ve Co elementleri için simülasyon element atomların düzenli halde bulunduğu oda sıcaklığında başlatılmıştır. 300 K'den 2100 K değerine kadar 100 K aralıkla erime noktalarını daha iyi tahmin etmek için simülasyon yürütülmüştür.  $Pd_{25}Co_{75}$  alaşım durumu için 300 K'den 2900 K'e,  $Pd_{50}Co_{50}$  ve  $Pd_{75}Co_{25}$  alaşım durumları için 300 K'den 2500 K'e kadar 100 K aralıklarla simülasyon gerçekleştirilmiştir. Simülasyonlar sonucunda hesaplamalar yapılmıştır.

## BÖLÜM III

### BULGULAR VE TARTIŞMA

Bu bölümde saf Paladyum, saf Kobalt ve Paladyum-Kobalt alaşımlarının erime sıcaklıklarının üzerinde yapısal özellikleri çiftler dağılım fonksiyonu ve koordinasyon sayısı ile taşıma özellikleri ise difüzyon ve aktivasyon enerjisi ile incelenmiştir. Belirlenen sistemlerin özellikleri için MD simülasyon yöntemi TPN topluluğu için uygulanarak geniş bir sıcaklık aralığında hesaplanan sonuçlar tartışılmıştır.

#### 3.1. Erime Sıcaklıklarının Belirlenmesi

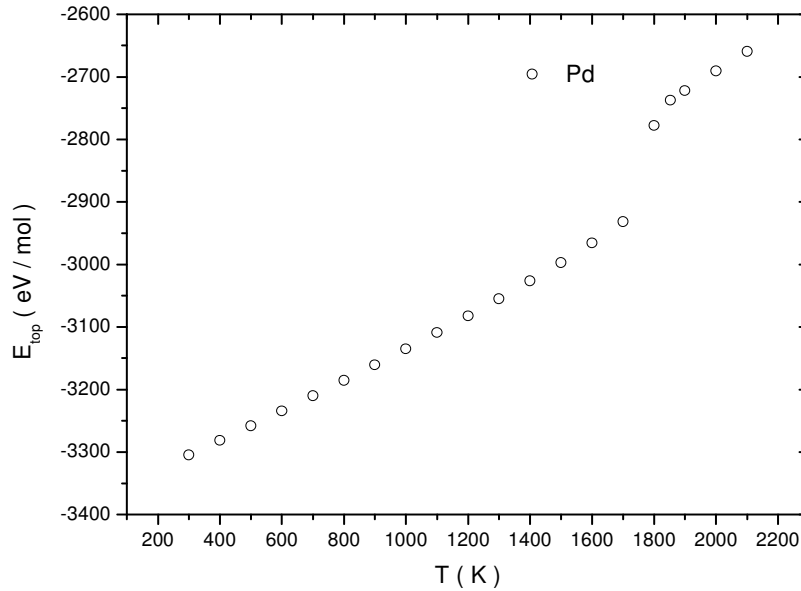
Saf Paladyum, saf Kobalt ve farklı konsantrasyonlarda Paladyum-Kobalt alaşımlarının erime sıcaklıklarını belirlemek için TPN toplulukta uygulanan MD simülasyonlarında sistemlerin toplam enerjisi, hacmi ve difüzyon sabitinde meydana gelen değişimleri kullanılmıştır. Belirlenen bir sistemde katı fazdan sıvı faza geçişte, sistemin toplam enerjisi, hacmi veya difüzyon sabiti gibi fiziksel parametrelerinde sıcaklığın artışı ile birlikte bir süreksizlik meydana gelir ve bu süreksizlik sistemde bir faz geçişinin göstergesidir. Eğer katı bir sistem ile çalışılıyor ise fiziksel özelliklerinde sıcaklıkla birlikte ortaya çıkan bu değişim katı fazdan sıvı faza geçişin bir göstergesi olarak ele alınabilir. Katı fazdaki bir sistemde atomlar arasındaki bağ güçlüdür. Katılarda sıcaklığın yükselmesi ile bu bağ zayıflamasına rağmen tamamen ortadan kalkmaz. Ancak belirli bir sıcaklığın üzerinde bu bağın tamamı ile koptuğu, sistemdeki atomların birbirlerine daha zayıf bir bağ ile bağlı olduğu sıvı faza geçiş yapar.

Sıvı faza geçiş yapan bir sistemin toplam enerjisinde, hacminde ve difüzyonunda ani bir sıçrama meydana gelir.

Belirlenen sistemler için TPN simülasyonu 300 K'den itibaren 100 K aralıklarla ardışık olarak  $2 \times 10^5$  adım için uygulanmıştır. Simülasyonlarda ilk  $2.5 \times 10^4$  adımlık süreç sistemin belirlenen sıcaklık için dengeye getirilmesi amacıyla kullanılmış,

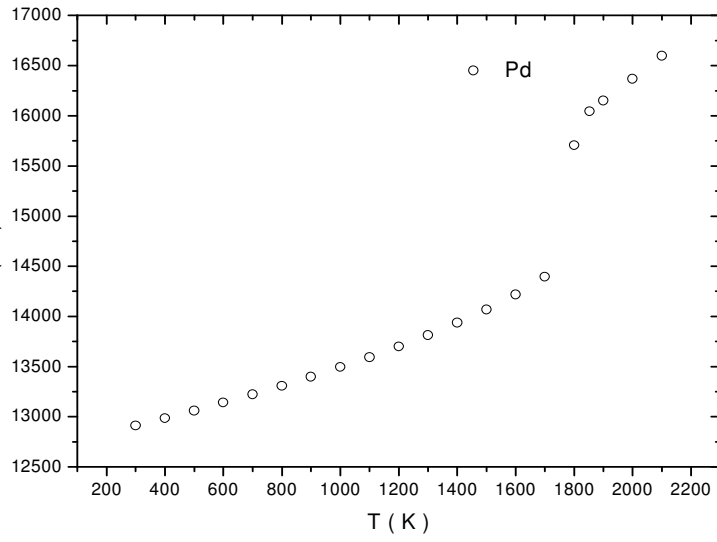
kalan 175.000 adımlık süreç ise sistemlerin analizi için gerekli ortalamaların alınması amacıyla kullanılmıştır.

Şekil 3.1’de saf Pd atomu için 2100 K sıcaklığına kadar gerçekleştirilen simülasyonlarda sistemin toplam enerjisinin sıcaklıkla değişimi gösterilmiştir. Şekilden de görüldüğü gibi sistemin sıcaklığı artırıldıkça toplam enerjisi de artmaktadır. Genel olarak bakıldığında belirli bir sıcaklığa kadar toplam enerjideki bu artış doğrusal bir değişim göstermektedir. Sistemin sıcaklığı 1800 K’e çıkartıldığında toplam enerjide ani bir sıçrama gözlenmektedir. Bu sıçramanın gerçekleştiği 1800 K sıcaklığı Pd için simülasyon ile belirlenen erime sıcaklığıdır. Sistemin erimesinden sonra katı fazda gözlenen toplam enerji-sıcaklık arasındaki doğrusal ilişkinin devam ettiği görülmektedir.



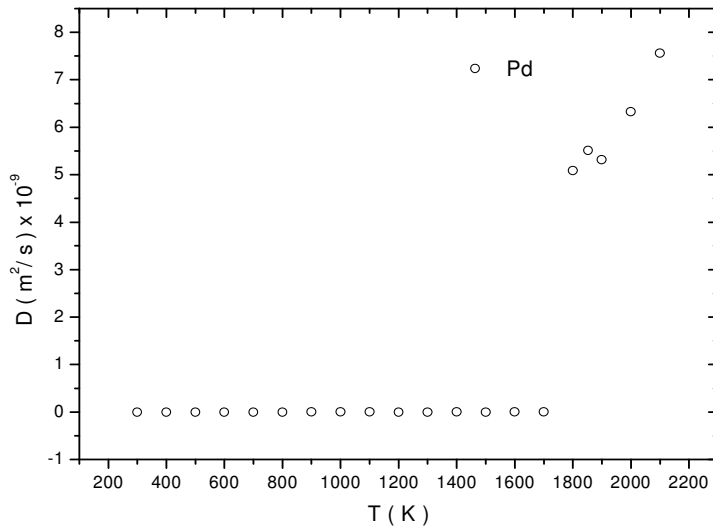
Şekil 3.1 Pd elementi için toplam enerji sıcaklık değişimi

Katı fazdan sıvı faza geçişin bir diğer göstergesi de daha önce belirtildiği gibi hacim değişimidir. Pd için hesaplanan hacmin sıcaklık değişimi şekil 3.2’de verilmiştir. Katı fazdaki Pd’un sıcaklık arttıkça hacminin, toplam enerji değişiminde de ifade edildiği gibi, doğrusal olarak arttığı görülmektedir. Şekil 3.2’de de 1800 K’de hacimde gözlenen ani artış katı fazdan sıvı faza geçişi göstermektedir.



Şekil 3.2 Pd elementi için ortalama hacim sıcaklık değişimi

Katılarda sıvı faza geçişin bir göstergesi de difüzyon sabitidir. Katılarda atomlar birbirlerine çok sıkı bir bağ ile bağlı olduklarından atomların bir bölgeden başka bölgeye hareketleri neredeyse mümkün değildir.



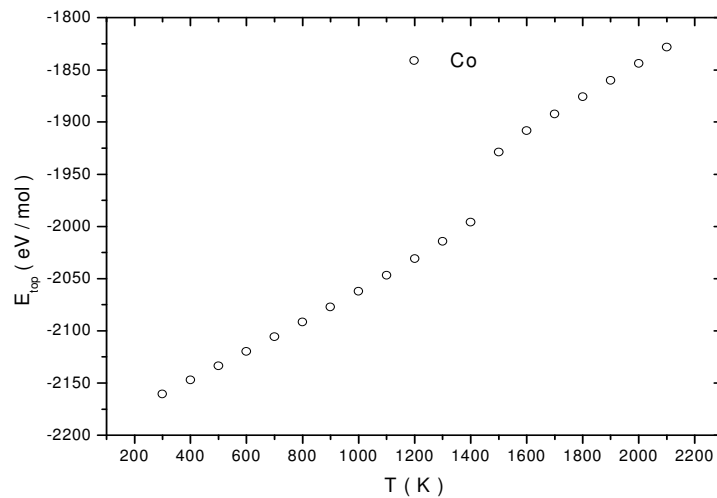
Şekil 3.3 Pd için difüzyon sabitinin sıcaklıkla değişimi

Ancak atomların, katıların belirli bir dizinimde buldukları düzenli örgülerde yer değiştirmeleri ya örgüdeki kusurlar nedeniyle ya da yeterli enerji aldıklarında bir konumdan başka bir konuma zıplamaları ile söz konusu olabilir. Ancak deneysel olarak ölçülen veya hesaplama yöntemi ile bulunan difüzyon sabitleri sıvılar için elde edilen difüzyon sabitlerinden  $10^4$ - $10^5$  merteye daha küçüktür. Bu ise sıvılarda atomların hareketinin çok daha serbest olduğunun bir göstergesidir.

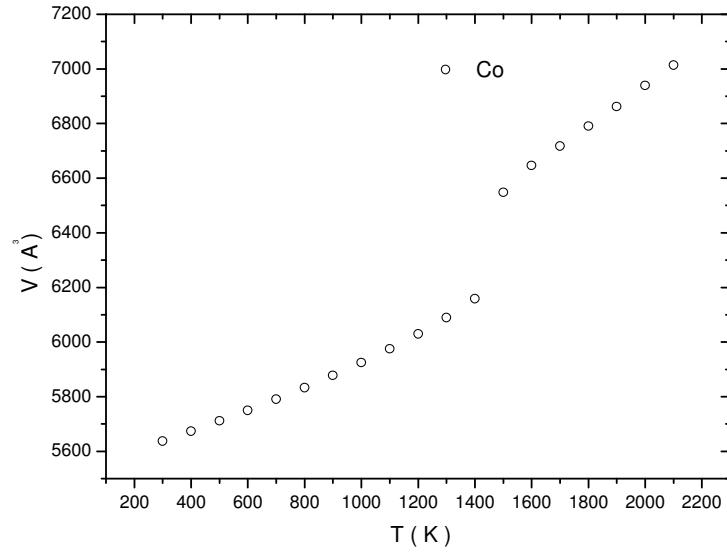
Pd için hesaplanan difüzyon büyüklüğünün sıcaklıkla değişim grafiği şekil 3.3'de verilmiştir. Erime sıcaklığının altıda katı fazda bulunan Pd atomlarının difüzyonu neredeyse yok denecek kadar küçük iken, erime sıcaklığının üzerinde ani bir sıçrama toplam enerji-sıcaklık ve hacim-sıcaklık eğrilerinde olduğu gibi difüzyon sabiti-sıcaklık eğrisinde de görülmektedir. Şekil 3.3 incelendiğinde difüzyon sabitindeki bu değişimin de 1800 K'de ortaya çıktığı görülmektedir.

Bu şekilde Pd'un erime sıcaklığı üç farklı yöntem ile 1800 K olarak hesaplanmıştır. Pd'un deneysel erime sıcaklığı 1825 K'dir. Kuantum Sutton-Chen potansiyeli kullanılarak (Kart vd, 2004) hesaplanan erime sıcaklığı ise  $1820 \pm 10$  K dir.

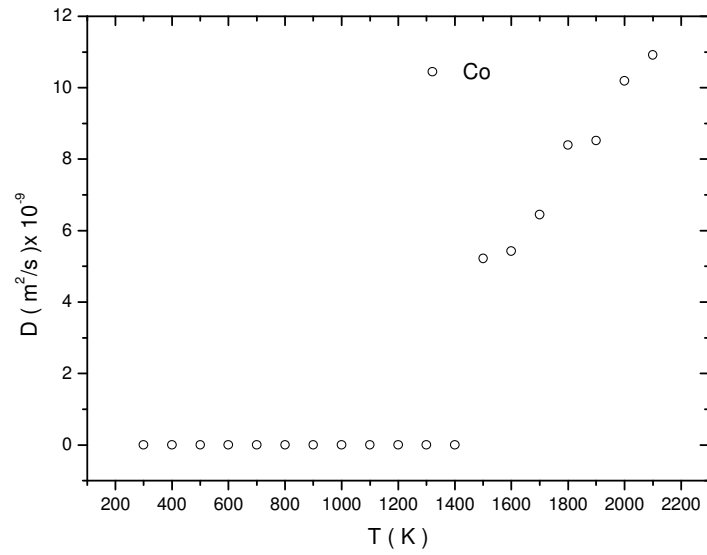
Co'nun erime sıcaklığını hesaplamak için 300 K'den 2100 K sıcaklığına kadar uygulanan TPN simülasyonu sonucunda ortalama enerji-sıcaklık değişimi şekil 3.4'te, hacim-sıcaklık değişimi şekil 3.5'te difüzyon sabiti sıcaklık değişimi ise şekil 3.6'de verilmiştir.



Şekil 3.4. Co elementi için toplam enerji-sıcaklık değişimi



Şekil 3.5. Co elementi için ortalama hacim-sıcaklık değişimi

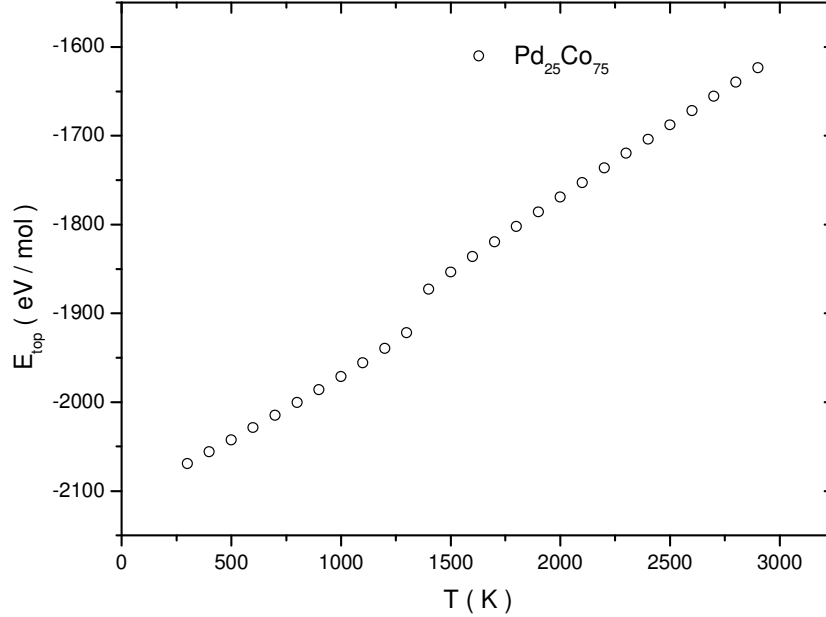


Şekil 3.6 Co için difüzyon sabitinin sıcaklıkla değişimi.

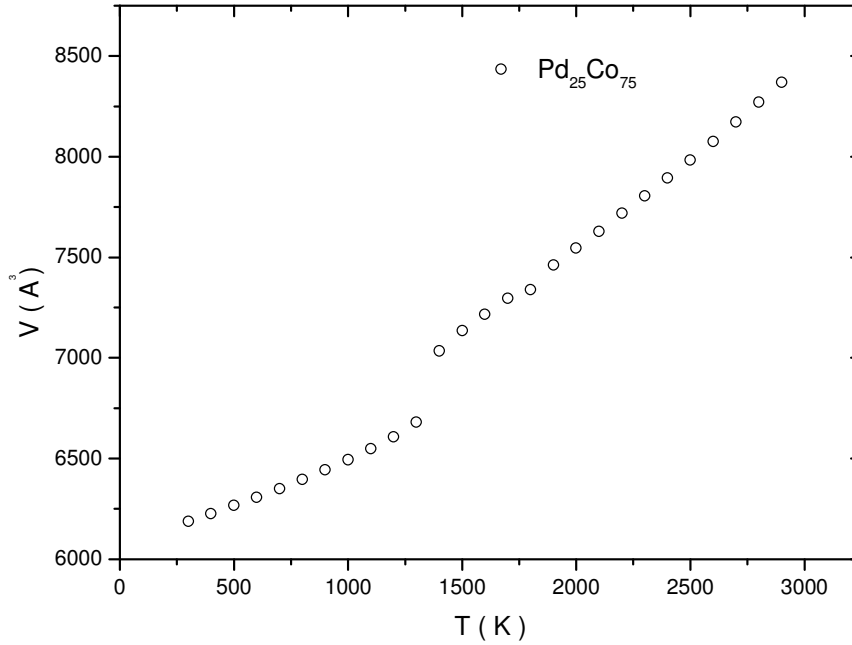
Şekil 3.4'te Co için hesaplanan toplam enerjinin sıcaklık ile değişimi incelendiğinde 1400 K'e kadar sıcaklıkla doğrusal olarak artan toplam enerjide 1500 K de ani bir sıçrama gözlenmektedir. Bu sıçramanın gözlendiği 1500 K'de Co katı fazdan sıvı faza geçmiş yani erimiştir. Bu şekilde Co için erime sıcaklığının 1500 K

olarak hesaplandığı söylenebilir. Bu erime sıcaklığının hacim değişimi ile doğrulanması Şekil 3.5'te difüzyon sabiti ile doğrulanması Şekil 3.6 da verilmiştir. Hem hacim-sıcaklık değişiminde hem de difüzyon sabiti-sıcaklık değişiminde Co'ın erime sıcaklığının 1500 K olarak hesaplandığı görülmektedir. Co'ın deneysel erime sıcaklığı 1768 K'dir. Hesaplama ile bulunan erime sıcaklığı ile deneysel erime sıcaklığı karşılaştırıldığında hesaplama ile elde edilen erime sıcaklığını düşük olduğu görülmektedir. MD simülasyon hesaplamalarında erime sıcaklıkları tam doğrulukla hesaplanamamaktadır.

$Pd_{25}Co_{75}$  alaşımı için NPT simülasyonu 300 K'den itibaren 2800 K'e kadar uygulanmıştır. Sistemin hesaplanan ortalama toplam enerjisi ve hacminin sıcaklıkla değişimi eğrileri Şekil 3.7 ile Şekil 3.8' de sırasıyla verilmiştir.  $Pd_{25}Co_{75}$  alaşımının toplam enerji sıcaklık değişimi eğrisi incelendiğinde katı fazdan sıvı faza geçiş sıcaklığının 1400 K olduğu görülmektedir. Benzer şekilde  $Pd_{25}Co_{75}$  alaşımı için hesaplanan hacim-sıcaklık değişimi incelendiğinde Şekil 3.8 katı fazdan sıvı faza geçiş sıcaklığının 1400 K olduğu görülmektedir.



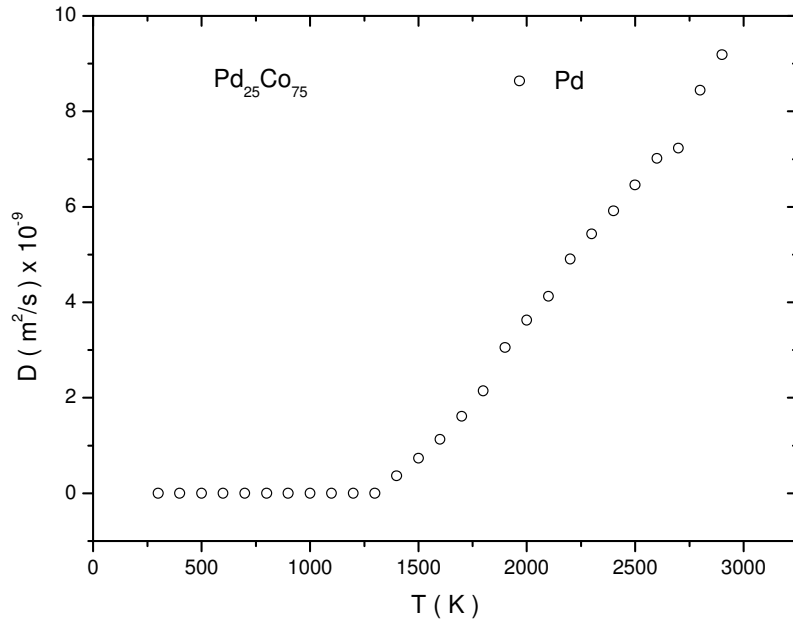
Şekil 3.7  $Pd_{25}Co_{75}$  alaşımı için toplam enerji-sıcaklık değişimi



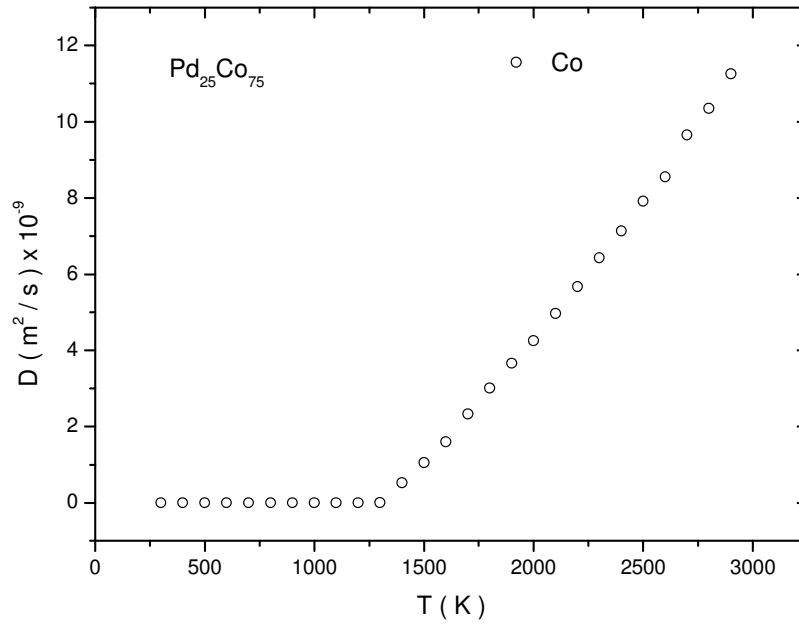
Şekil 3.8. Pd<sub>25</sub>Co<sub>75</sub> alaşımı için ortalama hacim-sıcaklık değişimi

Alaşımelerde difüzyon sabiti, alaşımı oluşturan elementler için ayrı ayrı hesaplanır. Çünkü difüzyon alaşımı oluşturan atomlar arasındaki kuvvete bağlı olduğu gibi onların atomik çaplarına da bağlıdır. Atomlar arasındaki etkileşmeyi veren Sutton-Chen potansiyeli incelendiğinde karşılıklı etkileşmelerin benzer atomlar arasındaki etkileşmeden farklı olduğu görülür. Benzer şekilde Pd ve Co atomlarının atomik çapları da birbirlerinden farklıdır. Bu nedenle alaşımı oluşturan farklı atomlar farklı büyüklüklerde difüzyona uğrarlar. Bu şekilde bakıldığında alaşımı oluşturan her bir element için difüzyon sabitlerinin ayrı ayrı hesaplanması gerekir. Pd<sub>25</sub>Co<sub>75</sub> alaşımında alaşımı oluşturan Pd ve Co atomları için hesaplanan difüzyon sabitlerinin sıcaklıkla değişimleri sırasıyla Şekil 3.9 ve Şekil 3.10'da verilmiştir.

Pd<sub>25</sub>Co<sub>75</sub> alaşımının erime sıcaklığı ortalama toplam enerji-sıcaklık ve ortalama hacim-sıcaklık değişimlerinden 1400 K olarak hesaplanmıştır. Alaşımı oluşturan Pd ve Co elementlerinin difüzyon sabitlerinin sıcaklıkla değişimleri incelendiğinde hem



Şekil 3.9  $\text{Pd}_{25}\text{Co}_{75}$  alaşımında Pd atomlarının difüzyon sabitinin sıcaklıkla değişimi

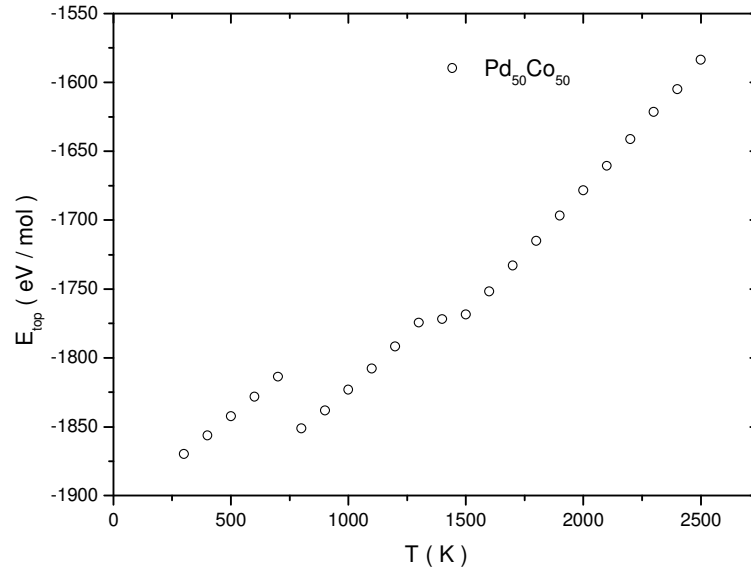


Şekil 3.10  $\text{Pd}_{25}\text{Co}_{75}$  alaşımında Co atomlarının difüzyon sabitinin sıcaklıkla değişimi

Pd hem de Co'ın difüzyon sabitinde sıcaklıkla birlikte ani yükselmenin 1400 K'de olduğu görülmektedir. Bu değişim de alaşımın erime sıcaklığının difüzyon sabitleri ile de doğrulandığını göstermektedir.

$Pd_{50}Co_{50}$  alaşımı için NPT simülasyonu 300 K'den itibaren 2500 K'e kadar uygulanmıştır. Sistemin hesaplanan ortalama toplam enerjisi ve hacminin sıcaklıkla değişimi eğrileri Şekil 3.11 ve Şekil 3.12' de sırasıyla verilmiştir.

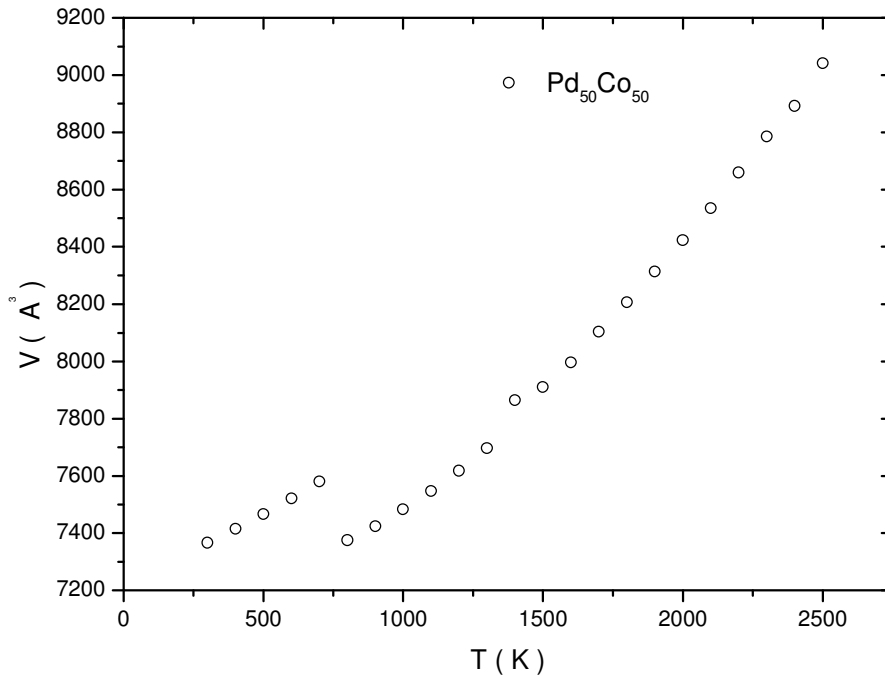
$Pd_{50}Co_{50}$  alaşımının ortalama enerjisinin sıcaklıkla değişiminden de görüldüğü gibi 300 K'den itibaren sıcaklığı artırılan sistemin toplam enerjisi de doğrusal bir şekilde artmıştır. Ancak, 800 K de sistemin toplam enerjisinde ani bir düşüş gerçekleşmektedir. Sistemin 800 K'den itibaren sıcaklığının yükseltilmesiyle birlikte 1300 K'den sonra ortalama toplam enerji 1500 K'e kadar çok küçük artışlar gözlenmesine rağmen hemen hemen sabit kalmakta 1400 K'den sonra ise sıcaklıkla birlikte doğrusal olarak artmaktadır.



Şekil 3.11  $Pd_{50}Co_{50}$  alaşımı için toplam enerji-sıcaklık değişimi

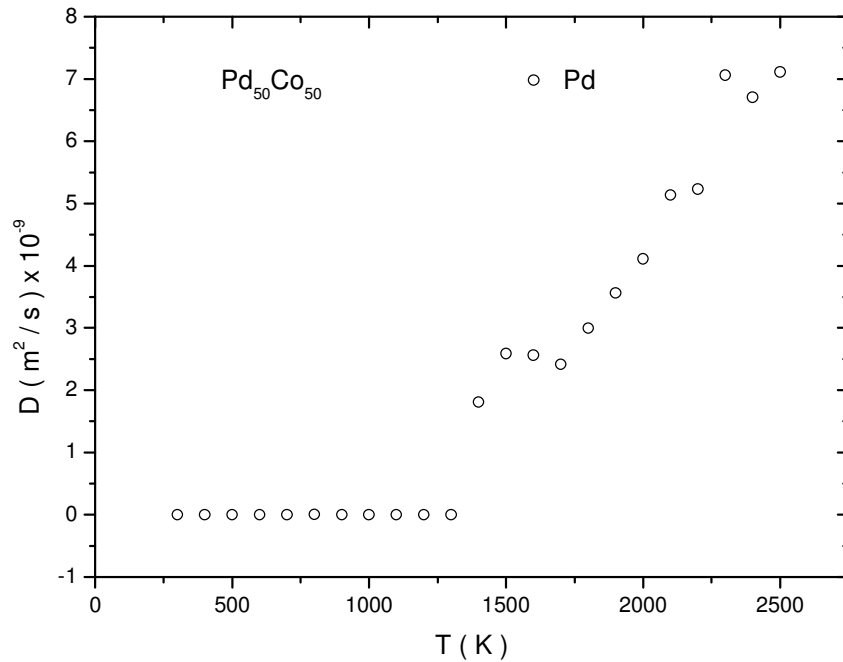
Saf Pd, saf Co ve  $Pd_{25}Co_{75}$  alaşımında ortalama enerjilerde sıcaklıkla birlikte gözlenen ve katı halden sıvı hale geçiş, yani erime  $Pd_{50}Co_{50}$  alaşımında gözlenmemiştir. Bu durumda  $Pd_{50}Co_{50}$  alaşımı için oluşturulan sistemin kararlı bir

yapıda olmadığı, sistemin 700 K'den sonra toplam enerjisini azaltarak daha kararlı bir yapıya dönüştüğünü söyleyebiliriz. Yani sistemde katı-katı faz değişimi gerçekleşmiştir. Eğer bu yapı sistem için en kararlı durum olarak oluşmuş olsaydı sistemin 1300 K'den sonrasında toplam enerjisinde ani bir artış gerçekleşerek erimesi gerekirdi. Ancak Şekil 3.11 incelendiğinde sistemin sıcaklığının 1300 K'den itibaren 300 K kadar artmasına rağmen ortalama toplam enerjisinin beklenenin aksine hemen hemen sabit kaldığı görülmektedir. Bu durumda ortalama toplam enerji-sıcaklık değişimi eğrisinden  $Pd_{50}Co_{50}$  alaşımı için katı fazdan sıvı faza geçişin belirlenemediğini söyleyebiliriz. Bu durumda seçilen sistemin kararlı bir yapı oluşturmadığı, başlangıç koşullarının seçiminde enerji minimizasyonu yapılarak hesaplamaların en olası kararlı yapının bulunması sonrasında TPN topluluğunda tekrarlanması önerilebilir. Ancak bu şekilde gerçekleştirilecek simülasyonlar sonucunda daha kabul edilebilir sonuçlar elde edilebilir.



Şekil 3.12  $Pd_{50}Co_{50}$  alaşımı için ortalama hacim-sıcaklık değişimi

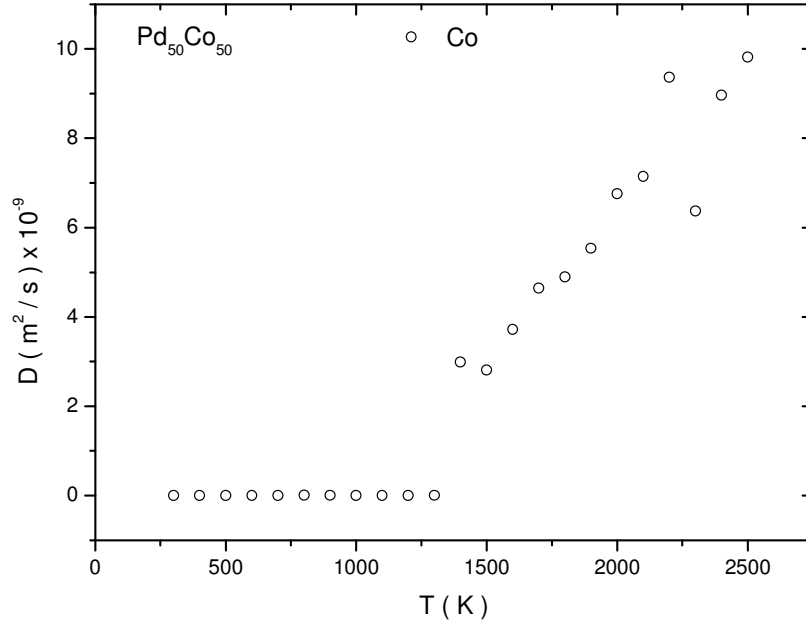
$\text{Pd}_{50}\text{Co}_{50}$  alaşımı için hesaplanan ortalama hacmin sıcaklık ile değişimleri şekil 3.12’de verilmiştir. Hacim-sıcaklık değişimi incelendiğinde ortalama toplam enerji sıcaklık değişiminde olduğu gibi sistemin hacminde 700 K’den sonra 800 K’de ani bir azalma gerçekleştiği ve sistemin aslında daha küçük bir hacmi tercih ettiği görülmektedir. Daha önce de ifade edildiği gibi bu nokta katı-katı faz geçişi olarak ele alınabilir. 1300 K’den sonra 1400 K’de sistemin hacminde bir miktar artış görülmesine rağmen sistemin hacminin sıcaklık artışıyla birlikte hemen hemen doğrusal olarak artış gösterdiği, belirgin bir faz geçişinin gözlenemediği söylenebilir.



Şekil 3.13  $\text{Pd}_{50}\text{Co}_{50}$  alaşımında Pd atomlarının difüzyon sabitinin sıcaklıkla değişimi

$\text{Pd}_{50}\text{Co}_{50}$  alaşımında Pd ve Co atomlarının difüzyon sabitinin sıcaklıkla değişimleri Şekil 3.13’de ve Şekil 3.14’de sırasıyla verilmiştir. Şekil 3.13 ve Şekil 3.14 incelendiğinde 1400 K’de hem Pd hem de Co atomlarının difüzyon sabitlerinde ortaya çıkan ani artış bir faz geçişinin ifadesi olarak görülmekle birlikte, toplam enerji-sıcaklık değişimi Şekil 3.11 ve hacim-sıcaklık değişimi Şekil 3.12 dikkate alındığında 1400 K’de gözlenen difüzyon sabitindeki ani artışın katı fazdan sıvı faza geçişin bir göstergesi olarak düşünmek doğru olmaz.  $\text{Pd}_{50}\text{Co}_{50}$  alaşımında atomların

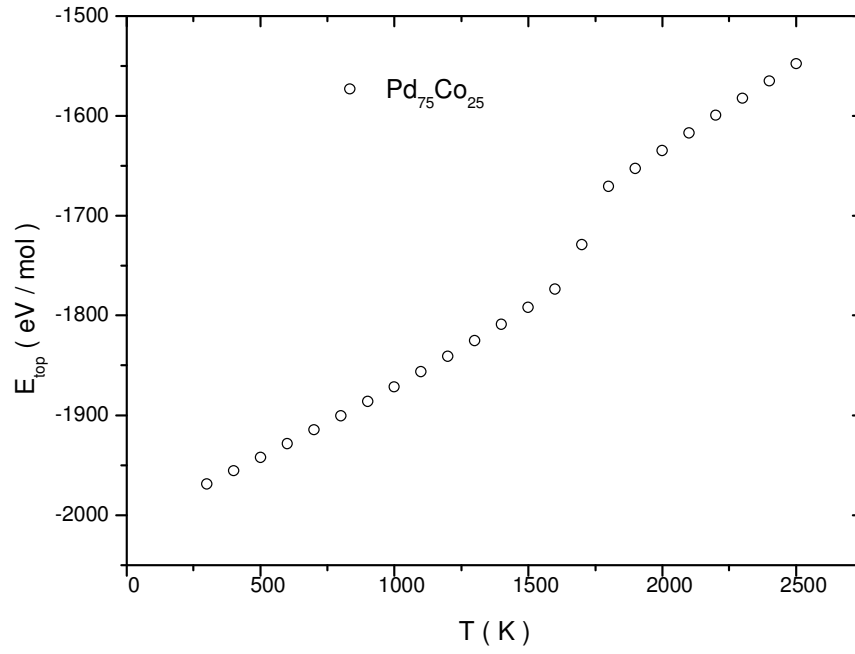
difüzyonlarının artışı sistemde farklı bir fazın ortaya çıktığı şeklinde ele alınabilir. Bu değişimlerin nasıl bir sürecin sonucu gerçekleştiği başka bir çalışma ile daha ayrıntılı olarak ele alınmalıdır.



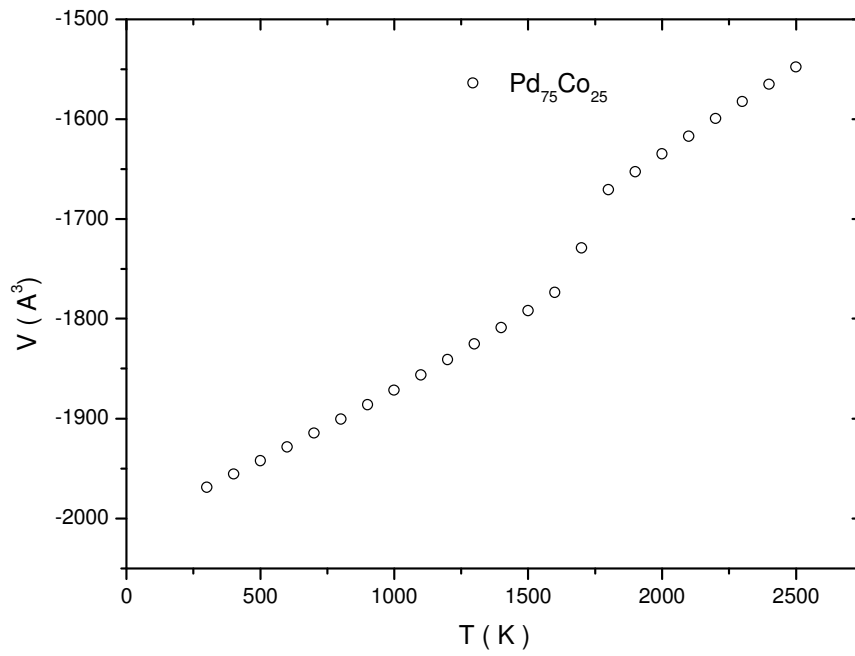
Şekil 3.14 Pd<sub>50</sub>Co<sub>50</sub> alaşımında Co atomlarının difüzyon sabitinin sıcaklıkla değişimi

Pd<sub>75</sub>Co<sub>25</sub> alaşımı için NPT simülasyonu 300 K'den itibaren 2500 K'e kadar uygulanmıştır. Sistemin hesaplanan ortalama toplam enerjisi ve hacmin sıcaklıkla değişimi eğrileri Şekil 3.15 ve Şekil 3.16' de sırasıyla verilmiştir.

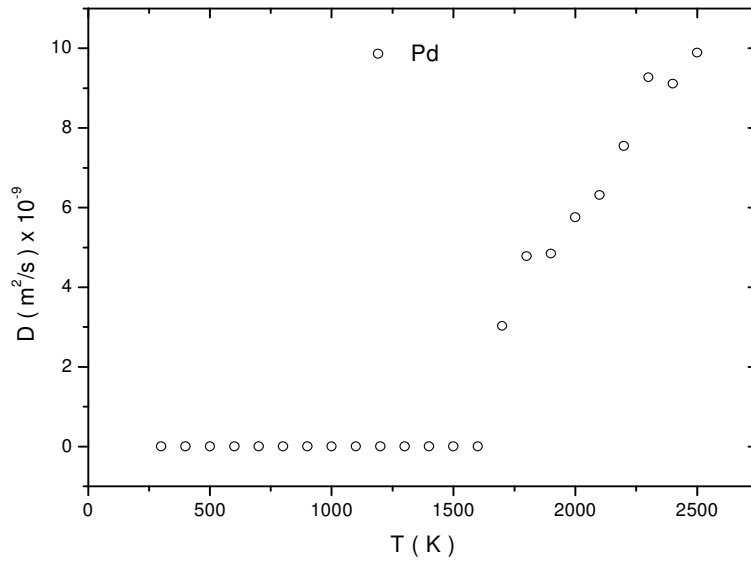
Pd<sub>75</sub>Co<sub>25</sub> alaşımının ortalama enerjisinin sıcaklıkla değişimi Şekil 3.15 incelendiğinde 300 K'den itibaren sıcaklığı artırılan sistemin toplam enerjisi de doğrusal bir şekilde 1600 K'e kadar artmıştır. Sistemin ortalama toplam enerjisinde 1600 K ile 1800 K aralığında belirgin bir değişiklik söz konusudur. Ancak bu değişikliğin katı fazdan sıvı faza tam bir geçiş olduğu toplam enerji değişiminin 1600 K ile 1800 K aralığında sergilediği düzenli artış nedeniyle söylenemez. Pd<sub>75</sub>Co<sub>25</sub> alaşımının 300 K ile 2500 K aralığında hacim-sıcaklık değişimi Şekil 3.16 incelendiğinde 1600 K ile 1800 K aralığında toplam enerji-sıcaklık değişiminde Şekil 3.15 olduğu gibi benzer bir değişim görülmektedir. Pd<sub>75</sub>Co<sub>25</sub> alaşımının hacim-sıcaklık değişimi de tam bir katı-sıvı faz geçişini ifade etmemektedir.



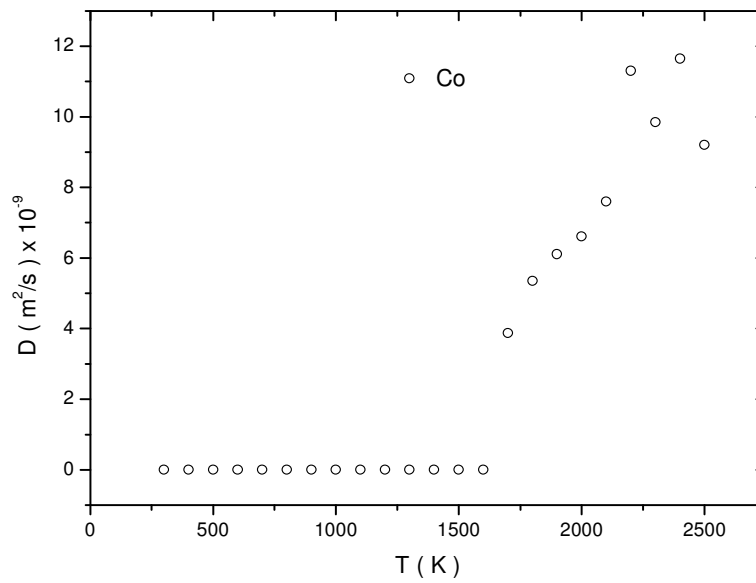
Şekil 3.15  $Pd_{75}Co_{25}$  alaşımı için toplam enerji-sıcaklık değişimi



Şekil 3.16  $Pd_{75}Co_{25}$  alaşımı için ortalama hacim-sıcaklık değişimi



Şekil 3.17 Pd<sub>75</sub>Co<sub>25</sub> alaşımının Pd atomlarının difüzyon sabiti-sıcaklık değişimi



Şekil 3.18 Pd<sub>75</sub>Co<sub>25</sub> alaşımının Co atomlarının difüzyon sabiti-sıcaklık değişimi

$Pd_{75}Co_{25}$  alaşımında Pd ve Co atomlarının difüzyon sabitinin sıcaklıkla değişimleri Şekil 3.17’de ve Şekil 3.18’de sırasıyla verilmiştir. Şekil 3.17 ve Şekil 3.18 incelendiğinde 1600 K’de hem Pd hem de Co atomlarının difüzyon sabitlerinde ortaya çıkan ani artış bir faz geçişinin ifadesi olarak görülmekle birlikte, toplam enerji-sıcaklık değişimi Şekil 3.15 ve hacim-sıcaklık değişimi Şekil 3.16 dikkate alındığında 1600 K’de gözlenen difüzyon sabitindeki ani artışın katı fazdan sıvı faza geçişin bir göstergesi olarak  $Pd_{50}Co_{50}$  alaşımı için de ifade edildiği gibi katı halden sıvı hale bir faz geçişi olarak ele alınamaz.

Saf Pd, saf Co ile Pd-Co alaşımlarından  $Pd_{25}Co_{75}$ ,  $Pd_{50}Co_{50}$  ile  $Pd_{75}Co_{25}$  alaşımlarının Sutton-Chen potansiyeli kullanılarak gerçekleştirilen TPN simülasyonları sonucunda saf Pd, saf Co ile  $Pd_{25}Co_{75}$  alaşımının erime sıcaklıkları toplam enerji, hacim ve difüzyonun sıcaklıkla değişimlerinden hesaplanabilirken  $Pd_{50}Co_{50}$  ile  $Pd_{75}Co_{25}$  alaşımları için erime sıcaklıkları hesaplanamamıştır.  $Pd_{50}Co_{50}$  ile  $Pd_{75}Co_{25}$  alaşımları için başlangıç koşullarının enerji minimizasyonu yöntemi kullanılarak belirlenmesi ve verilen alaşım sisteminin daha ayrıntılı olarak incelenmesi gereklidir.

## 3.2 Yapısal Analizler

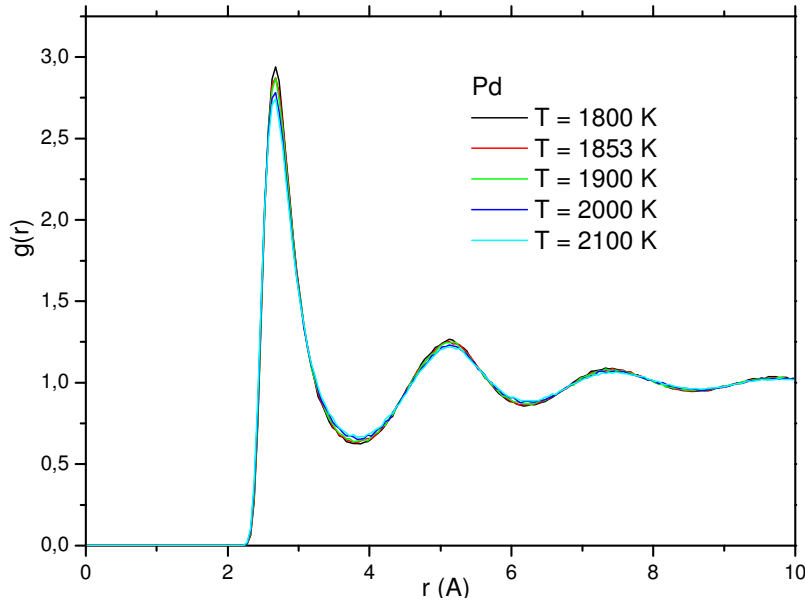
### 3.2.1 Kısmi çiftler dağılım fonksiyonlarının incelenmesi

Saf Pd, saf Co ile Pd-Co alaşımlarından  $Pd_{25}Co_{75}$ ,  $Pd_{50}Co_{50}$  ile  $Pd_{75}Co_{25}$  alaşımlarının erime sıcaklığı üzerinde, yani sıvı hallerindeki yapısal analizleri çiftler dağılım fonksiyonu ile birinci koordinasyon sayıları kullanılarak yapılmıştır.

Çiftler dağılım fonksiyonu  $g(r)$  seçilen bir referans atomuna göre belirli bir mesafe içerisinde bulunan atomlar arasındaki ilişkiyi vermektedir. Katılarda atomlar arasında belirli bir dizinim söz konusu olduğundan hesaplanacak çiftler dağılım fonksiyonlarında birçoğ keskin tepelerin olduğu eğriler bulunacaktır. Ancak sıvılarda bu durum daha farklıdır. Sıvılarda seçilen bir referans atomunun yakın çevresinde atomların dizilişleri arasında belirli bir ilişki söz konusu iken mesafe artıka bu ilişki söz konusu değildir. Bu olgu gaz molekülleri arasında hiç gözlenmez. Çünkü gaz moleküllerinin dizinimi sağlayacak olan moleküller arası kuvvet çok zayıftır. Bunun

yanında sitemin sahip olduğu sıcaklık gaz moleküllerinin hareketlerinde bir rasgele davranışa neden olur. Gaz molekülleri için hesaplanacak çiftler dağılım fonksiyonunda elde edilecek eğri birim atomik mesafeden sonra bütün mesafe boyunca 1 değerini alır. Bu da moleküllerin dizinimleri arasında bir ilişki olmadığını gösterir. Sıvılar için hesaplanacak çiftler dağılım fonksiyonlarında iki atomik yarıçapın büyüklüğüne eşit bir konumda bir maksimum eğrisinden sonra daha düşük genliklerle devam eden belirgin bir kaç tane daha maksimumlar gözlenir. Simülasyon sürecinde kullanılan kesme mesafesi kadar bir uzaklıktan sonra sıvıların çiftler dağılım fonksiyonu gazlarda olduğu gibi 1'e yakınsar. Bu durum belirli bir uzaklıktan sonra atomların dizilişleri arasında bir ilişkinin olmadığını göstergesidir.

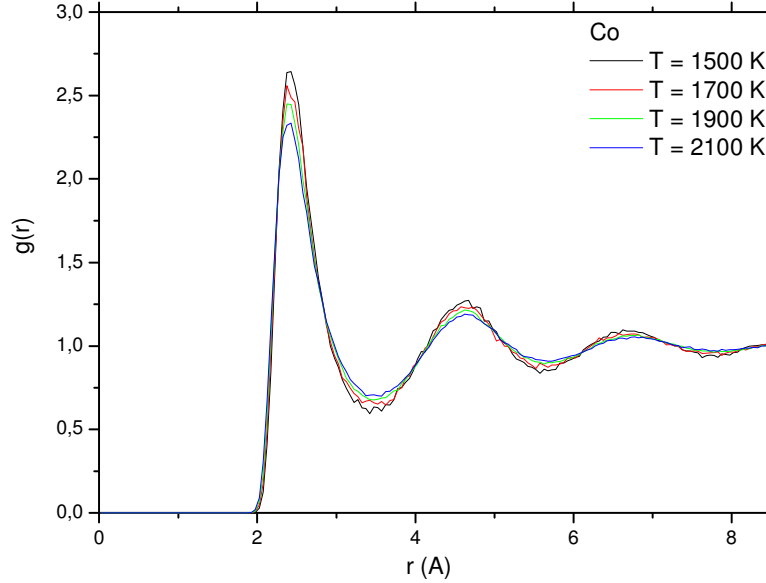
Saf Pd ile saf Co'nun erime sıcaklığı üzerinde hesaplanan çiftler dağılım fonksiyonunun sıcaklıkla değişimleri Şekil 3.19 ve Şekil 3.20' sırasıyla verilmiştir.



Şekil 3.19 Pd'un çiftler dağılım fonksiyonunun erime sıcaklığı üzerindeki değişimi

Şekil 3.19'da Pd için hesaplanan çiftler dağılım fonksiyonu sıvı karakterin genel özelliklerini taşımaktadır. 2.704 Å'da bir maksimum, bunu izleyen ve genliği hemen hemen birinci maksimumun yarısı kadar olan 2.123 Å daha yayvan bir maksimum ve son olarak da 7.382 Å da çok daha yayvan genliği iyice azalmış bir maksimum Şekil3.19 incelendiğinde sıvı Pd'da kısa erimli düzenimin etkili olduğu ancak referans atomdan uzaklaştıkça atomlar arasındaki korelasyonun kaybolduğu ikinci ve

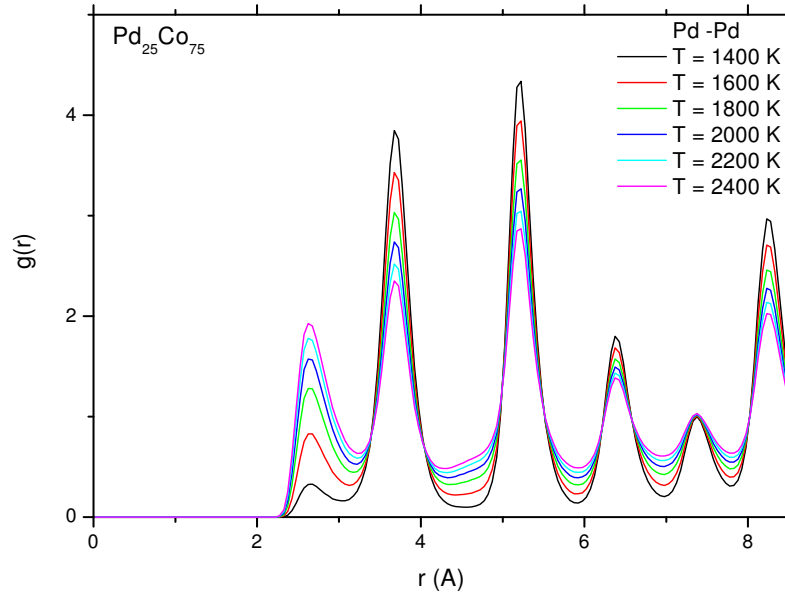
devam eden maksimumların genliklerinin azalıp, eğrilerin yayvanlaşarak 1'e yaklaşmasından anlaşılmaktadır.



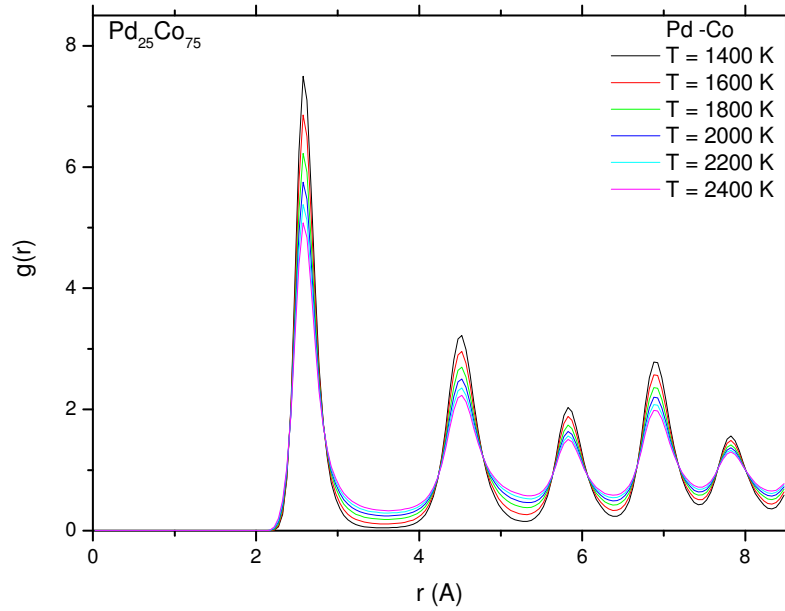
Şekil 3.20 Co'nun çiftler dağılım fonksiyonunun erime sıcaklığı üzerindeki değişimi

Şekil 3.20'de Co için erime sıcaklığının üzerinde farklı sıcaklıklar için hesaplanan çiftler dağılım fonksiyonlarının sıcaklıkla gelişimi verilmiştir. Pd'un çiftler dağılım fonksiyonunun gösterdiği karakteristiğin bir benzerini de Co'nun çiftler dağılım fonksiyonu göstermektedir. Sıcaklık arttıkça  $g(r)$ 'nin 1'e yakınsadığı, maksimumların genliklerinin azaldığı ve eğrilerin yayvanlaştığı belirgin bir şekilde görülmektedir. Co için de kısa erimli düzenimin belirgin olduğu sıcaklık arttıkça bu düzenimin kaybolduğu eğrilerin 1'e yakınsamasından anlaşılmaktadır.

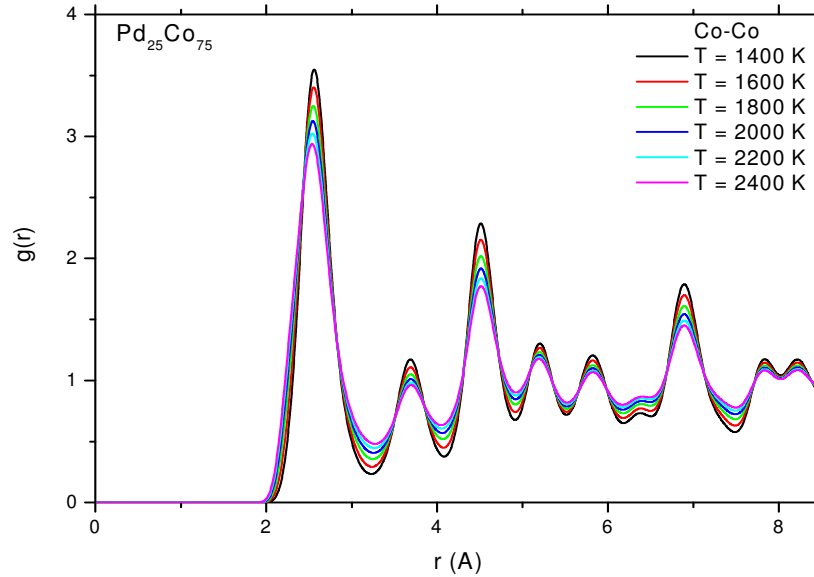
$Pd_{25}Co_{75}$  alaşımında atom çiftleri (Pd-Pd, Pd-Co ve Co-Co) için hesaplanan kısmi çiftler dağılım fonksiyonları sırasıyla Şekil 3.21, Şekil 3.22 ve Şekil 3.23 de verilmiştir.  $Pd_{25}Co_{75}$  alaşımı için erime sıcaklığının üstünde hesaplanan ve Pd-Pd Şekil 3.21, Pd-Co Şekil 3.22 ve Co-Co Şekil 3.23 atomları arasındaki düzeni ortaya çıkaran kısmi çiftler dağılım fonksiyonları incelendiğinde çiftler dağılım fonksiyonlarının sıcaklıkla gelişimlerinin çok belirgin olduğu görülmektedir.



Şekil 3.21  $\text{Pd}_{25}\text{Co}_{75}$  alaşımında alaşımı oluşturan Pd atomları için hesaplanan kısmi çiftler dağılım fonksiyonunun erime sıcaklığı üzerindeki değişimi



Şekil 3.22  $\text{Pd}_{25}\text{Co}_{75}$  alaşımında alaşımı oluşturan Pd - Co atomları için hesaplanan kısmi çiftler dağılım fonksiyonunun erime sıcaklığı üzerindeki değişimi.



Şekil 3.23  $\text{Pd}_{25}\text{Co}_{75}$  alaşımında alaşımı oluşturan Co atomları için hesaplanan kısmi çiftler dağılım fonksiyonunun erime sıcaklığı üzerindeki değişimi.

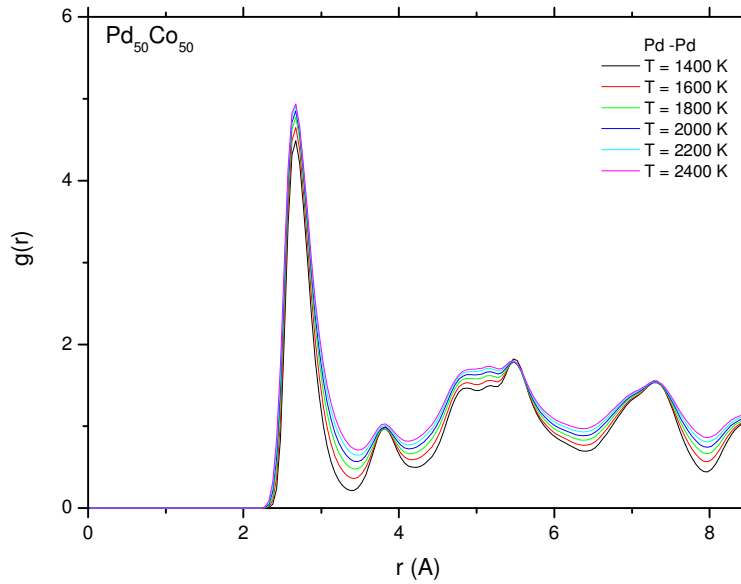
$\text{Pd}_{25}\text{Co}_{75}$  alaşımı için incelenen kısmi çiftler dağılım fonksiyonlarında, alaşım içerisinde Pd atomlarının dizinimlerinin birinci koordinasyon kabuğu yerine ikinci ve üçüncü koordinasyon bölgesini tercih ettiği görülmektedir (Şekil 3.23).  $\text{Pd}_{25}\text{Co}_{75}$  alaşımında Pd atomlarının sıcaklık artıkcça birinci koordinasyon bölgesinde bulunma eğilimlerinin arttığı da belirgindir. Pd atomunun atomik yarıçapı 1.4 Å dur. Bu durumda iki paladyum atomu arasındaki mesafenin ise 2.8 Å olacağı açıktır. Kısmi çiftler dağılım fonksiyonlarında birinci maksimumun konumu atomlar arası mesafeyi vermektedir. Bu durumda şekil 3.21 incelendiğinde Pd atom çiftleri arasındaki mesafenin 2.68 Å olduğu görülmektedir. Hesaplanan bu sonuç deneysel olarak ölçülen sonuç ile karşılaştırıldığında kabul edilebilir bir büyüklüktür.

Şekil 3.22’de verilen  $\text{Pd}_{25}\text{Co}_{75}$  alaşımında alaşımı oluşturan Pd ile Co atomları için hesaplanan kısmi çiftler dağılım fonksiyonunun erime sıcaklığı üzerindeki değişimi incelendiğinde Co atomlarının Pd atomları etrafında birinci koordinasyon bölgesinde bulunmayı tercih ettikleri görülmektedir. Bu şekilde, Şekil 3.22 incelendiğinde Pd ile Co atomları arasındaki ortalama mesafenin 2.68 Å olduğu görülmektedir. Pd atomunun atomik yarıçapı deneysel olarak 1.4 Å, Co atomlarının

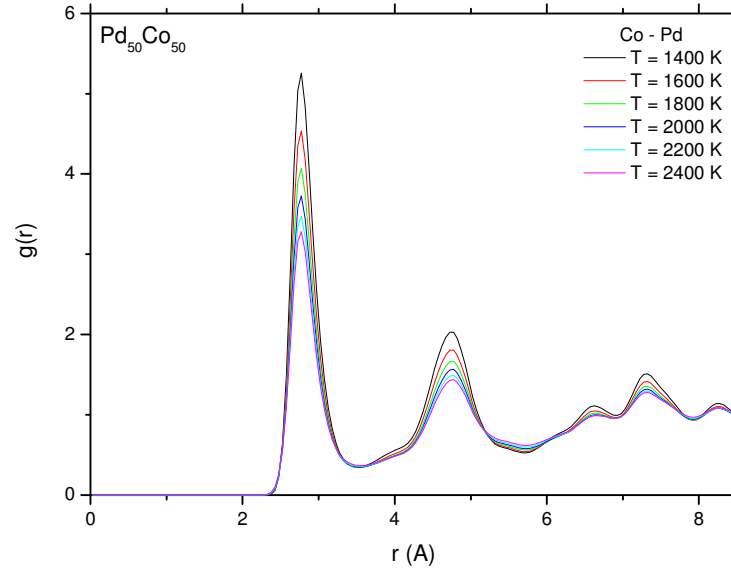
atomik yarıçapı ise 1.35 Å dur. Bu durumda  $\text{Pd}_{25}\text{Co}_{75}$  alaşımında Pd-Co atomları arası mesafenin 2.75 Å olması beklenir. Şekil 3.22 incelendiğinde Pd-Co atomları arası mesafenin 2.57 Å olarak hesaplandığı görülmektedir.  $\text{Pd}_{25}\text{Co}_{75}$  alaşımında kısmi çiftler dağılım fonksiyonundan hesaplanan Pd-Co atomları arası mesafenin kabul edilebilir bir büyüklük olduğu söylenebilir.

Benzer şekilde  $\text{Pd}_{25}\text{Co}_{75}$  alaşımında Co atomları arası mesafe kısmi çiftler dağılım fonksiyonunun birinci maksimumun konumu incelendiğinde (Şekil 3.23) 2.52 Å olarak hesaplandığı görülmektedir. Co atom çiftleri arasında deneysel olarak bulunan atomik mesafe 2.70 Å dur. Bu sonuç Pd-Pd ve Pd-Co atom çiftleri arasında hesaplanan sonuçlarla karşılaştırıldığında deneysel sonuçlara göre sapma miktarının daha fazla olduğu görülmektedir.

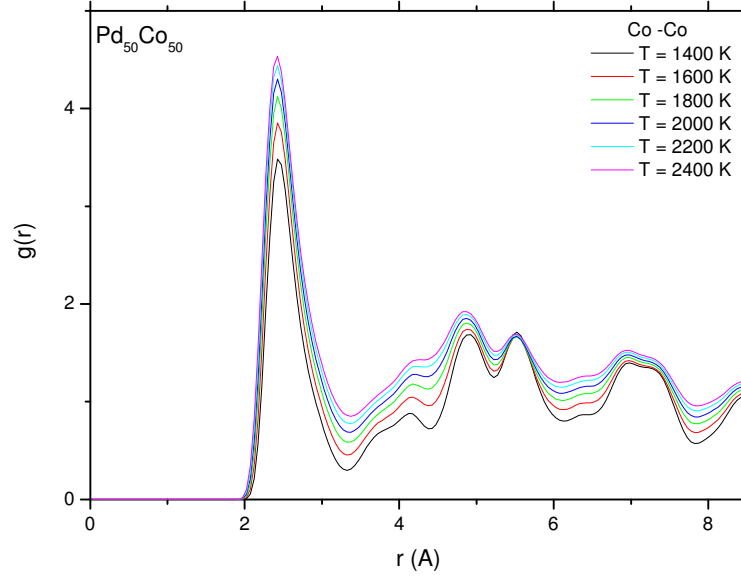
$\text{Pd}_{50}\text{Co}_{50}$  alaşımında atom çiftleri (Pd-Pd, Pd-Co ve Co-Co) için hesaplanan kısmi çiftler dağılım fonksiyonları sırasıyla Şekil 3.24, Şekil 3.25 ve Şekil 3.26'da verilmiştir.  $\text{Pd}_{25}\text{Co}_{75}$  alaşımında Pd-Pd, Pd-Co ve Co-Co için hesaplanan kısmi çiftler dağılım fonksiyonlarının sıcaklık ile değişimlerine benzer bir durum  $\text{Pd}_{50}\text{Co}_{50}$  alaşımı için de görülmektedir.



Şekil 3.24  $\text{Pd}_{50}\text{Co}_{50}$  alaşımında alaşımı oluşturan Pd atomları için hesaplanan kısmi çiftler dağılım fonksiyonunun erime sıcaklığı üzerindeki değişimi.



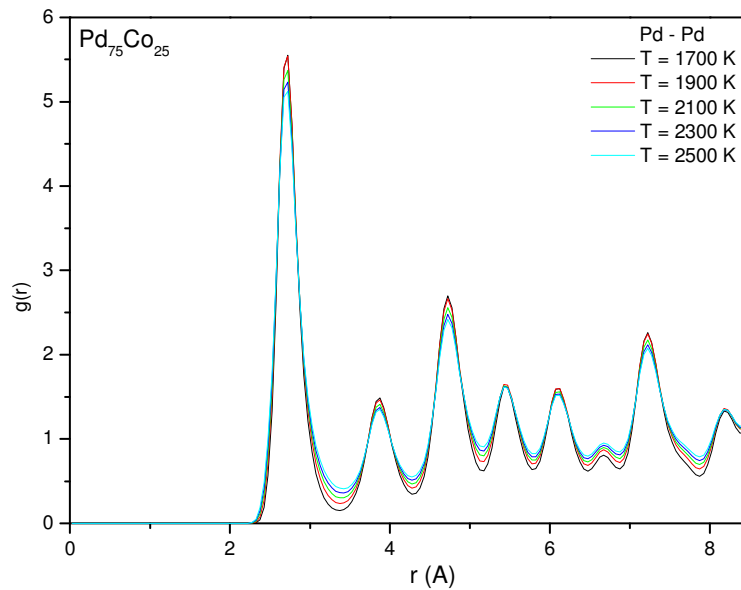
Şekil 3.25  $\text{Pd}_{50}\text{Co}_{50}$  alaşımında alaşımı oluşturan Pd-Co atomları için hesaplanan kısmi çiftler dağılım fonksiyonunun erime sıcaklığı üzerindeki değişimi



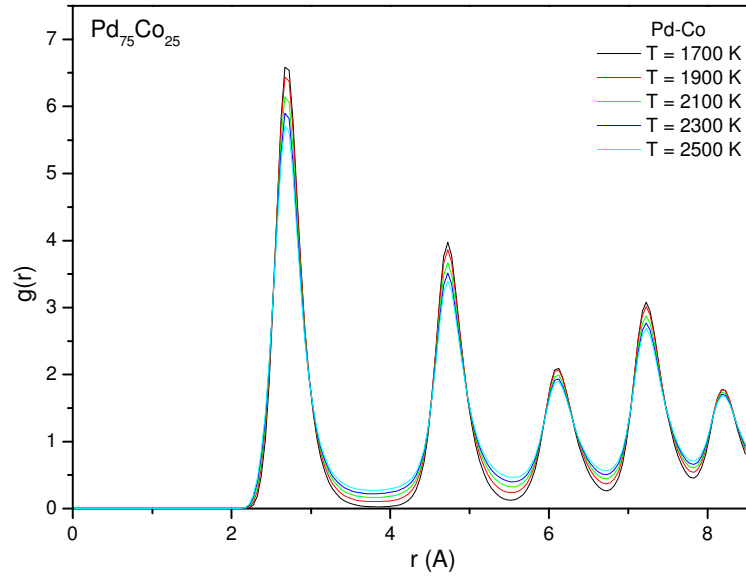
Şekil 3.26  $\text{Pd}_{50}\text{Co}_{50}$  alaşımında alaşımı oluşturan Co atomları için hesaplanan kısmi çiftler dağılım fonksiyonunun erime sıcaklığı üzerindeki değişimi

Ancak  $\text{Pd}_{25}\text{Co}_{75}$  alaşımında yapı daha kararlı iken bu durumun  $\text{Pd}_{50}\text{Co}_{50}$  alaşımı için geçerli olduğunu soyleyemeyiz. Şekil 3.25 ve Şekil 3.26 ayrıntısı ile incelendiğinde,  $\text{Pd}_{50}\text{Co}_{50}$  alaşımının camsı yapıyı tercih ettiği soylenebilir. Daha önce  $\text{Pd}_{50}\text{Co}_{50}$  alaşımı için toplam enerji, hacim ve difüzyon sabitinin sıcaklıkla değişimlerinde de bahsedildiği gibi sistemde bir faz geçişi olduğu ancak bu geçişin sıvı fazın karakteristiği taşımadığı kısmi çiftler dağılım fonksiyonu ile de gösterilmiştir.

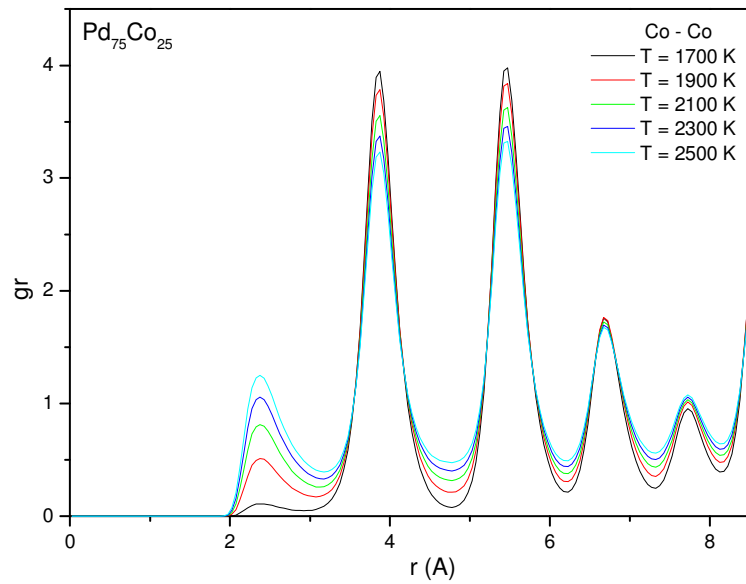
$\text{Pd}_{75}\text{Co}_{25}$  alaşımında atom çiftleri (Pd-Pd, Pd-Co ve Co-Co) için hesaplanan kısmi çiftler dağılım fonksiyonları sırasıyla Şekil 3.27, Şekil 3.28.ve Şekil 3.29’da verilmiştir.  $\text{Pd}_{75}\text{Co}_{25}$  alaşımında kısmi çiftler dağılımı için Pd-Pd eğrileri (Şekil 3.27) incelendiğinde sıvılar için çiftler dağılım fonksiyonunda beklenen formun görülmediği, katılardaki gibi olmasa kadar uzun erimli dizininin korunduğu keskin ikinci, nc dördüncü ve beşinci maksimumların varlığından anlaşılabilir. Bu durum  $\text{Pd}_{75}\text{Co}_{25}$  alaşımı için hesaplanan ortalama toplam enerji-sıcaklık (Şekil3.15), hacim-sıcaklık (Şekil 3.16) ve difüzyon-sıcaklık eğrileri (Pd’un difüzyon sabiti için Şekil 3.18, Co difüzyon sabiti için Şekil3.19) ile de uyum içerisindedir.



Şekil 3.27  $\text{Pd}_{75}\text{Co}_{25}$  alaşımında alaşımı oluşturan Pd atomları için hesaplanan kısmi çiftler dağılım fonksiyonunun erime sıcaklığı üzerindeki değişimi



Şekil 3.28  $\text{Pd}_{75}\text{Co}_{25}$  alaşımında alaşımı oluşturan Pd-Co atomları için hesaplanan kısmi çiftler dağılım fonksiyonunun erime sıcaklığı üzerindeki değişimi



Şekil 3.29  $\text{Pd}_{75}\text{Co}_{25}$  alaşımında alaşımı oluşturan Co atomları için hesaplanan kısmi çiftler dağılım fonksiyonunun erime sıcaklığı üzerindeki değişimi

$\text{Pd}_{75}\text{Co}_{25}$  alaşımı için hesaplanan kısmi çiftler dağılım fonksiyonlarının birinci maksimumlarının konumları incelendiğinde Pd-Pd atomları arasındaki ortalama mesafenin 2.70 Å (Şekil 3.27), Pd-Co atomları arasındaki ortalama mesafenin 2.73 Å (Şekil 3.28), Co-Co atomları arasındaki mesafenin ise 2.37 Å (Şekil 3.29) olarak hesaplandığı görülebilir. Deneysel olarak, iki Pd atomu arasındaki mesafe 2.80 Å, Pd-Co atomları arasındaki mesafe 2.75 Å ve Co atomları arasındaki mesafe de 2.70 Å olarak belirlenmiştir. Bu durumda yapılan simülasyon sonucunda Pd-Pd ve Pd-Co atomları arasındaki ortalama mesafe iyi bir doğrulukla hesaplanırken, Co-Co atomları arası mesafe aynı doğrulukla hesaplanamamıştır.

### 3.2.2. Birinci koordinasyon sayılarının incelenmesi

Saf Pd ve Saf Co ile Pd-Co alaşımlarından  $\text{Pd}_{25}\text{Co}_{75}$ ,  $\text{Pd}_{50}\text{Co}_{50}$ ,  $\text{Pd}_{75}\text{Co}_{25}$  için Eşitlik 2.9 kullanılarak hesaplanan birinci koordinasyon sayıları bu kesimde incelenmiştir.

Saf Pd atomu ve saf Co atomları için hesaplanan birinci koordinasyon sayıları Tablo 3.1’de,  $\text{Pd}_{25}\text{Co}_{75}$  alaşımında Pd-Pd, Pd-Co ve Co-Co için hesaplanan birinci koordinasyon sayıları Tablo 3.2,  $\text{Pd}_{50}\text{Co}_{50}$  alaşımında Pd-Pd, Pd-Co ve Co-Co için hesaplanan birinci koordinasyon sayıları Tablo 3.3’de,  $\text{Pd}_{75}\text{Co}_{25}$  alaşımında Pd-Pd, Pd-Co ve Co-Co için hesaplanan birinci koordinasyon sayıları ise Tablo 3.4’te verilmiştir.

Pd ve Co için sıvı fazda hesaplanan koordinasyon sayıları saf Pd için 7.60 ile 8.28 aralığında değişirken saf Co’da 10.92 ile 12.34 aralığında değişmektedir. Sıvıların genel karakteristiği olarak bilinen çiftler dağılım fonksiyonunun birinci maksimumunun altında kalan alanın hesaplanmasıyla bulunan sayı, yüzey merkezli kübik yapılarda olduğu gibi 12’dir. Hesaplama ile Pd için bulunan birinci koordinasyon sayısı 12’den çok farklı değerler almakta iken, Co için bu sayı 12’ye çok yakındır.

Alaşımlarda koordinasyon sayısı Z, alaşımı oluşturan elementler için hesaplanan kısmi çiftler dağılım fonksiyonunun birinci maksimumunun altında kalan alan hesaplanarak bulunmaktadır. Bu şekilde Pd atomları etrafındaki birinci koordinasyon kabuğu içerisinde bulunan Pd atomlarının sayısı,  $Z_{\text{Pd-Pd}}$ , Pd atomu etrafındaki birinci

Tablo 3.1. Saf Pd ve saf Co için hesaplanan birinci koordinasyon sayıları.

T ( K )	$Z_{Pd-Pd}$	$Z_{Co-Co}$
1500	-	12.34
1600	-	11.00
1700	-	12.25
1800	8.28	10.92
1900	7.69	11.14
2000	8.00	10.98
2100	7.6	11.60

Tablo 3.2. Pd<sub>25</sub>Co<sub>75</sub> alaşımında Pd-Pd, Pd-Co ve Co-Co için hesaplanan birinci koordinasyon sayıları.

T(K)	$Z_{Pd-Pd}$	$Z_{Pd-Co}$	$Z_{Co-Co}$
1400	4.9860	9.7316	6.6113
1500	5.0007	9.4942	6.5729
1600	4.9436	9.2955	6.5279
1700	4.8864	9.0868	6.5246
1800	4.8880	8.8924	6.5662
1900	1.0261	8.8455	6.6632
2000	1.1668	8.6248	6.4686
2100	1.2282	8.5379	6.5742
2200	1.2878	8.4335	6.4657
2300	1.3447	8.3466	6.4269
2400	1.3920	8.1770	6.4150
2500	4.4759	8.0466	6.2796

Tablo 3.3. Pd<sub>50</sub>Co<sub>50</sub> alaşımında Pd-Pd, Pd-Co ve Co-Co için hesaplanan birinci koordinasyon sayıları.

T(K)	$Z_{Pd-Pd}$	$Z_{Pd-Co}$	$Z_{Co-Co}$
1400	4.9059	6.2839	4.5568
1500	5.2567	6.1510	4.9637
1600	5.4795	5.4434	5.2625
1700	5.7128	5.1236	5.5342
1800	5.8676	4.8280	5.7443
1900	5.9469	4.6254	6.0339
2000	6.1593	4.4265	6.1936
2100	6.2453	4.2651	6.3130
2200	6.3267	4.1065	6.3935
2300	6.3541	3.9672	6.4858
2400	6.4661	3.9578	6.5801
2500	6.4310	3.8074	6.5590

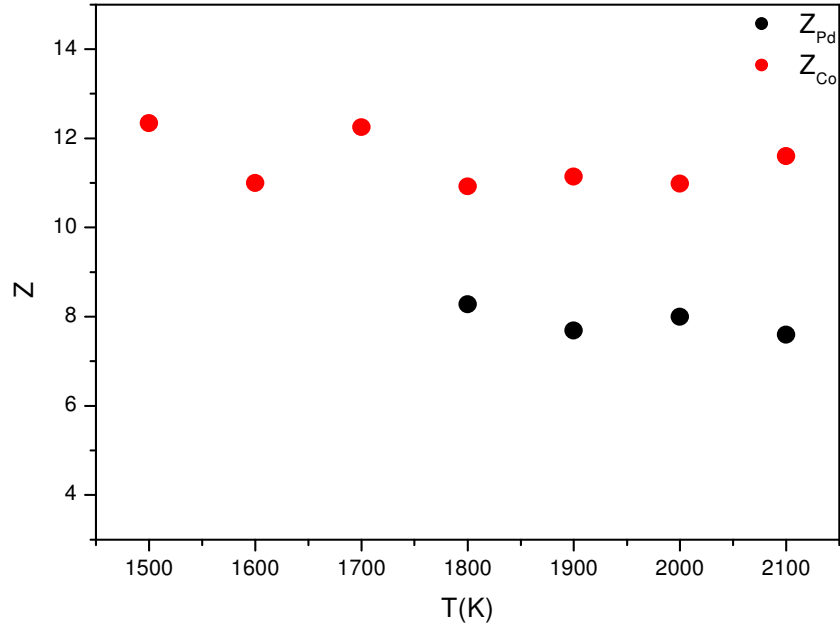
Tablo 3.4. Pd<sub>75</sub>Co<sub>25</sub> alaşımında Pd-Pd, Pd-Co ve Co-Co iin hesaplanan birinci koordinasyon sayıları.

T(K)	Z <sub>Pd-Pd</sub>	Z <sub>Pd-Co</sub>	Z <sub>Co-Co</sub>
1700	7.26	3.62	5.46
1800	7.20	3.53	5.47
1900	7.24	3.46	5.51
2000	7.21	3.45	5.57
2100	7.16	3.40	5.61
2200	7.19	3.36	5.62
2300	7.20	3.29	5.60
2400	7.18	3.27	5.67
2500	8.85	3.25	5.64

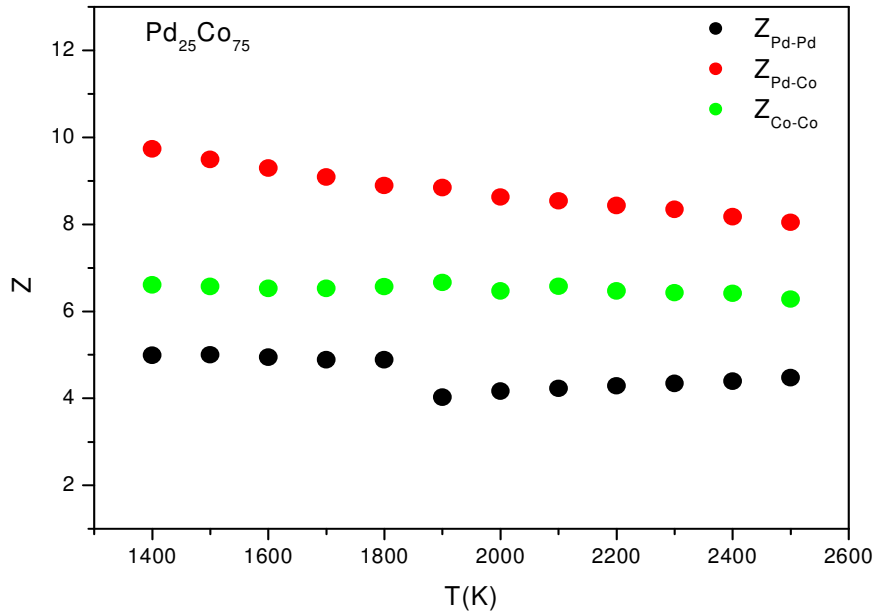
koordinasyon kabuğu içerisinde bulunan Co atomlarının sayısı Z<sub>Pd-Co</sub>, ve Co atomu etrafındaki birinci koordinasyon kabuğu içerisinde yer alan Co atomlarının sayısı Z<sub>Co-Co</sub> her bir alaşım konsantrasyonu için ayrı ayrı hesaplanmıştır.

Saf Pd ile saf Co için hesaplanan birinci koordinasyon sayılarının sıcaklıkla değişimleri Şekil 3.30'da verilmiştir. Pd için hesaplanan birinci koordinasyon sayısının sıcaklıkla değişimi incelendiğinde ortalama 8, Co için hesaplanan birinci koordinasyon sayısının sıcaklıkla değişi incelendiğinde ortalama 12 olduğu görülmektedir. Pd ve Co'ın birinci koordinasyon sayılarının ortalama büyüklükleri karşılaştırıldığında Co'ın sıvı karakteriştiği koordinasyon sayısı kapsamında yapılan simülasyonun daha iyi ifade ettiği görülmektedir.

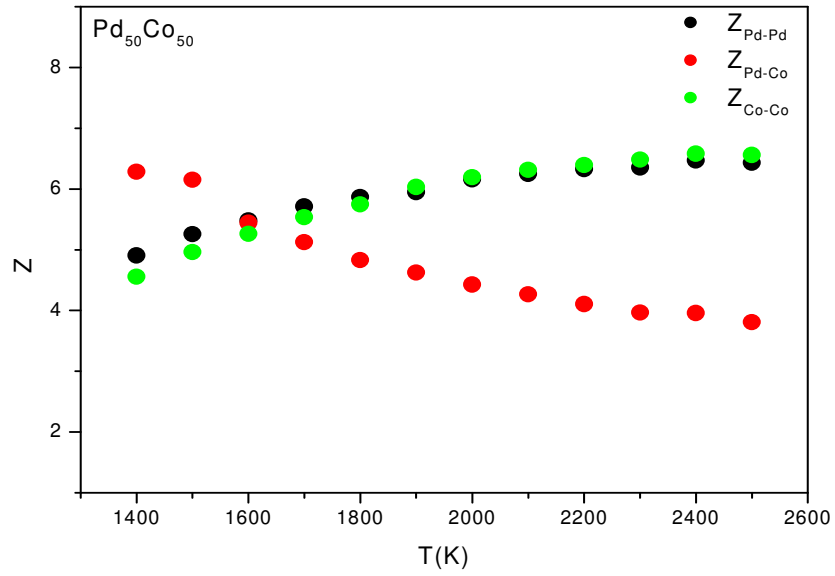
Şekil 3.31'de Pd<sub>25</sub>Co<sub>75</sub> alaşımı için kısmi çiftler dağılım fonksiyonlarından hesaplanan birinci koordinasyon sayılarının sıcaklıkla değişimleri görülmektedir. Pd atomları etrafındaki Co atomlarının sayısını veren Z<sub>Pd-Co</sub> koordinasyon sayısının sıcaklıkla değişiminden düşük sıcaklıklarda Co atomlarının daha çok Pd atomları etrafında bulunma eğiliminde olduklarını söyleyebiliriz. Çünkü Şekil 3.31'de Z<sub>Pd-Co</sub>, hem Z<sub>Pd-Pd</sub> hem de Z<sub>Co-Co</sub>'dan daha büyük değerler almaktadır. Sıcaklığın artmasıyla birlikte Z<sub>Pd-Co</sub>'ın azalma eğilimi gösterdiği Z<sub>Co-Co</sub>'ın ise sıcaklık değişiminden hemen hemen etkilenmediğini, Pd atomları etrafındaki Co atomlarının sayısının sabit kaldığını söyleyebiliriz. Bununla birlikte Z<sub>Pd-Pd</sub>'un değişimine bakıldığında, Z<sub>Pd-Pd</sub>'un



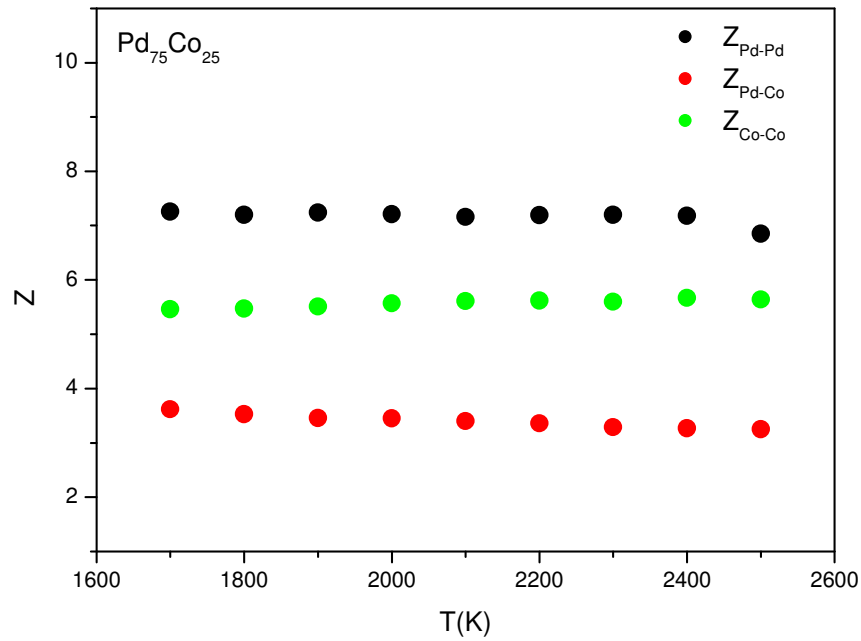
Şekil 3.30 Saf Pd ve saf Co'nun birinci koordinasyon sayısı  $Z$ 'nin sıcaklıkla değişimi



Şekil 3.31  $Pd_{25}Co_{75}$  alaşımı için kısmi çiftler dağılım fonksiyonlarından hesaplanan birinci koordinasyon sayıları  $Z_{Pd-Pd}$ ,  $Z_{Pd-Co}$  ve  $Z_{Co-Co}$ 'nin sıcaklıkla değişimi.



Şekil 3.32  $\text{Pd}_{50}\text{Co}_{50}$  alaşımı için kısmi çiftler dağılım fonksiyonlarından hesaplanan birinci koordinasyon sayıları  $Z_{\text{Pd-Pd}}$ ,  $Z_{\text{Pd-Co}}$  ve  $Z_{\text{Co-Co}}$ 'in sıcaklıkla değişimi.



Şekil 3.33  $\text{Pd}_{75}\text{Co}_{25}$  alaşımı için kısmi çiftler dağılım fonksiyonlarından hesaplanan birinci koordinasyon sayıları  $Z_{\text{Pd-Pd}}$ ,  $Z_{\text{Pd-Co}}$  ve  $Z_{\text{Co-Co}}$ 'in sıcaklıkla değişimi.

1900 K'de aniden azaldığı görülmektedir. Ortaya çıkan bu durumun  $\text{Pd}_{25}\text{Co}_{75}$  alaşımı için hesaplanan kısmi çiftler dağılım fonksiyonu (Şekil 3.21) incelendiğinde kısmi  $g(r)$ 'nin birinci maksimumunda  $Z_{\text{Pd-Pd}}$ 'da 1900 K'de ortaya çıkan bu değişikliği açıklayacak herhangi bir durum gözlenmemektedir.

Şekil 3.32'de  $\text{Pd}_{25}\text{Co}_{75}$  alaşımı için kısmi çiftler dağılım fonksiyonlarından hesaplanan birinci koordinasyon sayıları  $Z_{\text{Pd-Pd}}$ ,  $Z_{\text{Pd-Co}}$  ve  $Z_{\text{Co-Co}}$ 'ın sıcaklıkla değişimi verilmiştir. 1400 K'de Co atomlarının daha çok Pd atomu etrafında bulunma eğiliminde oldukları  $Z_{\text{Pd-Co}}$ 'un hem  $Z_{\text{Pd-Pd}}$  hem de  $Z_{\text{Co-Co}}$ 'dan daha büyük değer almasından anlaşılmaktadır.  $Z_{\text{Pd-Pd}}$  ile  $Z_{\text{Co-Co}}$  karşılaştırıldığında,  $Z_{\text{Pd-Pd}}$ 'un düşük sıcaklıklarda  $Z_{\text{Co-Co}}$ 'dan daha büyük değerler aldığı, bu nedenle Pd atomları Co atomlarına göre daha çok kümeleştiği söylenebilir. Ancak sıcaklık arttıkça hem  $Z_{\text{Pd-Pd}}$  hem de  $Z_{\text{Co-Co}}$ 'ın artış gösterdiği ve yüksek sıcaklıklarda hemen hemen aynı değeri aldığı görülmektedir. Sıcaklığın artışı ile birlikte Co atomlarının Pd atomları etrafında bulunma eğilimlerinin azaldığı  $Z_{\text{Pd-Co}}$  in sıcaklık artışıyla birlikte düşüş göstermesinden anlaşılmaktadır.

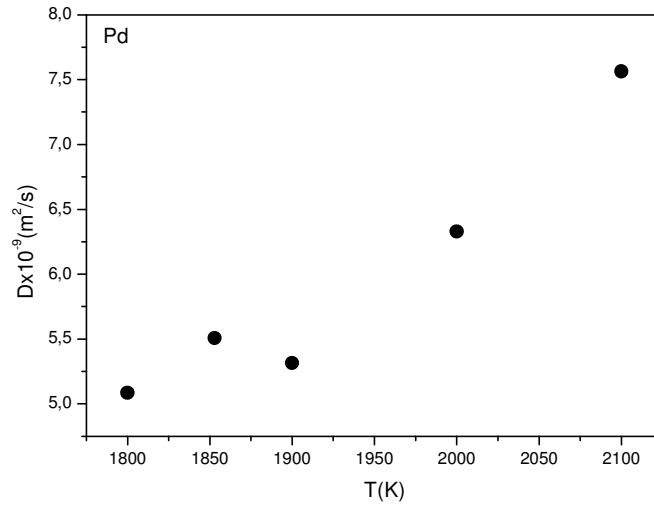
Şekil 3.32'de  $\text{Pd}_{75}\text{Co}_{25}$  alaşımı için kısmi çiftler dağılım fonksiyonlarından hesaplanan birinci koordinasyon sayıları  $Z_{\text{Pd-Pd}}$ ,  $Z_{\text{Pd-Co}}$  ve  $Z_{\text{Co-Co}}$ 'ın sıcaklıkla değişimi verilmiştir. Şekil 3.32 incelendiğinde  $Z_{\text{Pd-Pd}}$ 'un en büyük değeri aldığı, ikinci büyüklüğü  $Z_{\text{Co-Co}}$ 'ın  $Z_{\text{Pd-Co}}$  en küçük değeri aldığı görülmektedir.  $\text{Pd}_{75}\text{Co}_{25}$  alaşımında Pd atomlarının daha çok kendi etraflarında bulunmayı tercih ettikleri görülmektedir. Sıcaklık artışı ile birlikte bu sıralamanın değişmediği ve sıcaklığın  $\text{Pd}_{75}\text{Co}_{25}$  alaşımında birinci koordinasyon sayılarının önemli bir etkisinin olmadığı söylenebilir.

### 3.3. Difüzyon Sabitinin ve Difüzyon Aktiflik Enerjisinin İncelenmesi

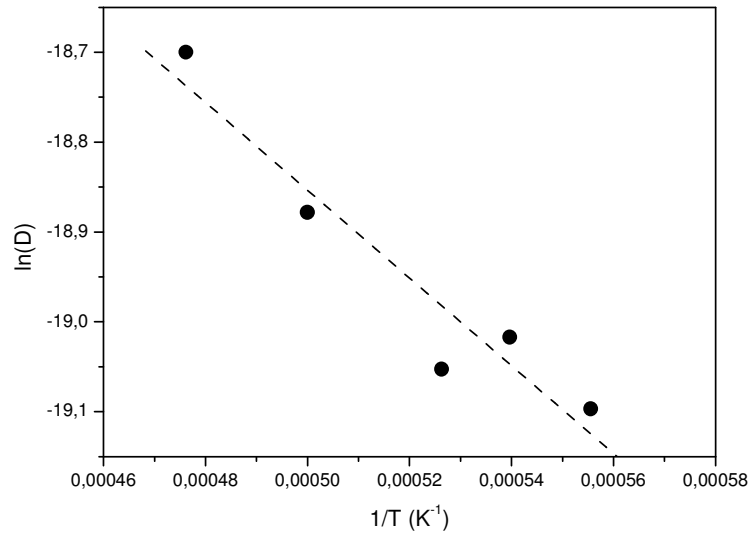
Saf Pd, saf Co ile Pd-Co alaşımlarından  $\text{Pd}_{25}\text{Co}_{75}$ ,  $\text{Pd}_{50}\text{Co}_{50}$  ile  $\text{Pd}_{75}\text{Co}_{25}$  alaşımlarının erime sıcaklığı üzerinde, yani sıvı hallerinde Pd, Co ve Pd-Co alaşımlarında Pd ile Co'nun difüzyon sabitleri atomların kare ortalama yer değiştirmesinin uzun zaman davranışı kullanılarak Einstein bağıntısı ile hesaplanmıştır.

Her bir atom için difüzyon aktiflik enerjisi ise difüzyon sabitinin Arrhenius tipi davranışı göstermesi nedeniyle, Arrhenius eşitliği kullanılarak hesaplanmıştır.

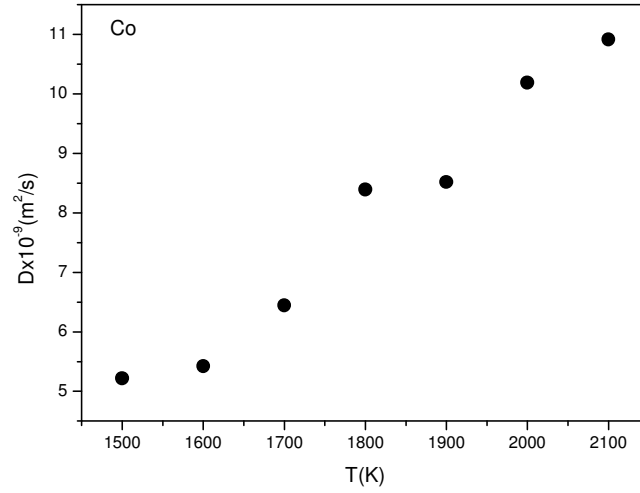
Şekil 3.34’de saf Pd için gerçekleştirilen TPN simülasyonu sonucunda erime sıcaklığının üzerinde Pd için hesaplanan difüzyon sabitinin sıcaklıkla değişimi görülmektedir. Pd’un difüzyon sabitinin erime sıcaklığı üzerinde doğrusal davranışı göstermesi nedeniyle Arrhenius eğrisi ise Şekil 3.35’de verilmiştir.



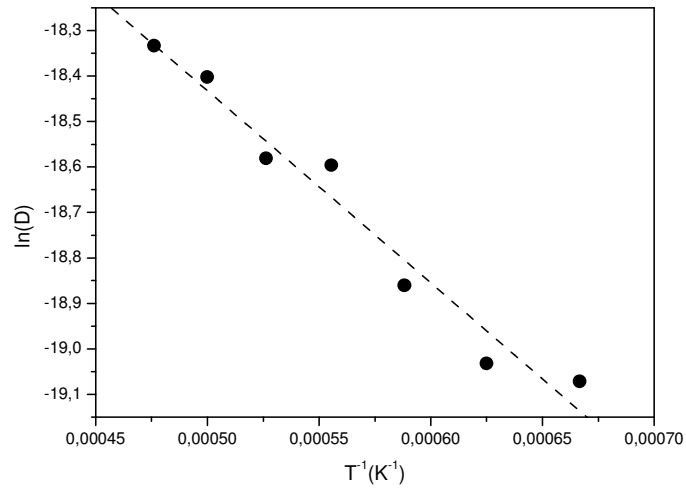
Şekil 3.34 Saf Pd’un erime sıcaklığının üstünde difüzyon sabitinin sıcaklıkla değişimi.



Şekil 3.35 Saf Pd için Arrhenius eğrisi, Kesikli çizgiler eğrinin doğrusal değişimini göstermek amacıyla çizilmiştir.



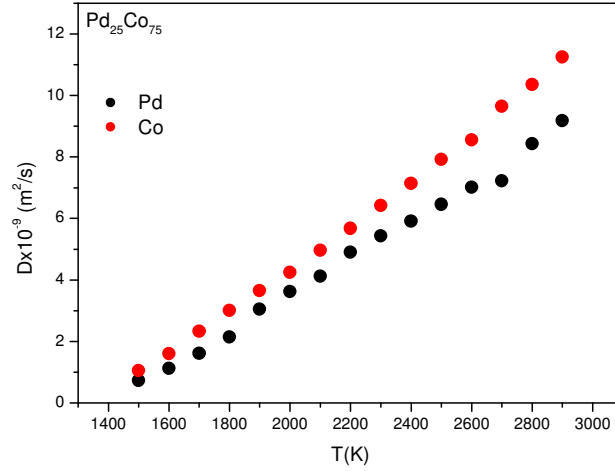
Şekil 3.36 Saf Co'ın erime sıcaklığının üstünde difüzyon sabitinin sıcaklıkla değişimi.



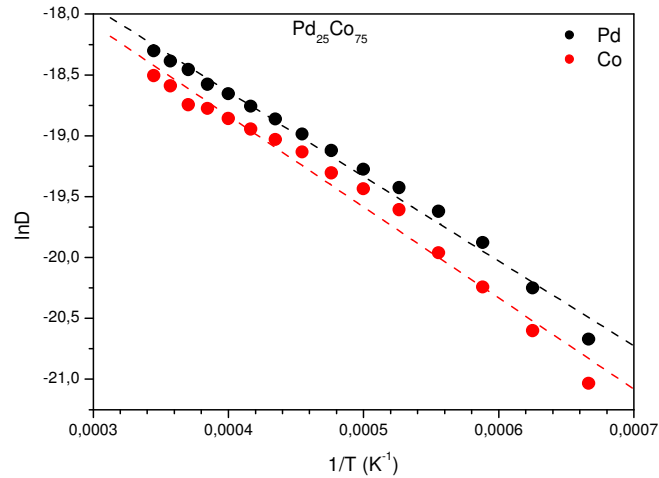
Şekil 3.37 Saf Co için Arrhenius eğrisi. Kesikli çizgiler eğrinin doğrusal değişimini göstermek amacıyla çizilmiştir.

Şekil 3.36'de Saf Co için gerçekleştirilen TPN simülasyonu sonucunda erime sıcaklığının üzerinde Co için hesaplanan difüzyon sabitinin sıcaklıkla değişimi görülmektedir. Co'ın difüzyon sabitinin erime sıcaklığı üzerinde doğrusal davranışı göstermesi nedeniyle çizilen Arrhenius eğrisi ise Şekil 3.37'de verilmiştir.

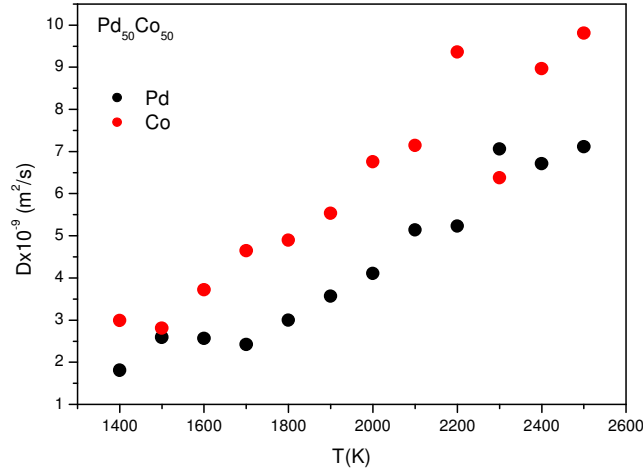
Şekil 3.38’de  $Pd_{25}Co_{75}$  alaşımı için gerçekleştirilen TPN simülasyonu sonucunda erime sıcaklığının üzerinde Pd ve Co atomlarının hesaplanan difüzyon sabitlerinin sıcaklıkla değişimi verilmiştir. Hem Pd hem de Co atomlarının difüzyon sabitinin erime sıcaklığı üzerinde doğrusal davranış göstermeleri nedeniyle Arrhenius eğrileri ise Şekil 3.39’de verilmiştir.



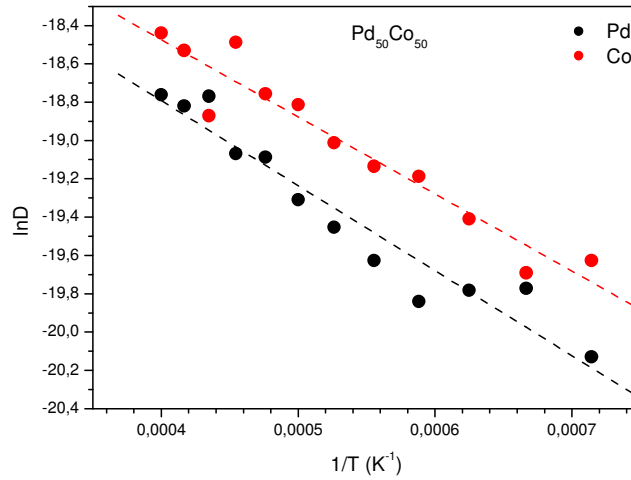
Şekil 3.38  $Pd_{25}Co_{75}$  alaşımında Pd ve Co atomlarının erime sıcaklığının üstünde difüzyon sabitlerinin sıcaklıkla değişimi.



Şekil 3.39  $Pd_{25}Co_{75}$  alaşımında Pd ve Co için Arrhenius eğrileri. Kesikli çizgiler eğrinin doğrusal değişimini göstermek amacıyla çizilmiştir.

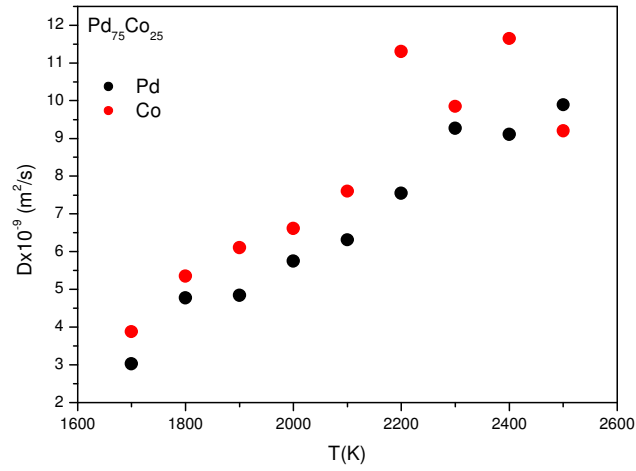


Şekil 3.40 Pd<sub>50</sub>Co<sub>50</sub> alaşımında Pd ve Co atomlarının erime sıcaklığının üstünde difüzyon sabitlerinin sıcaklıkla değişimi.



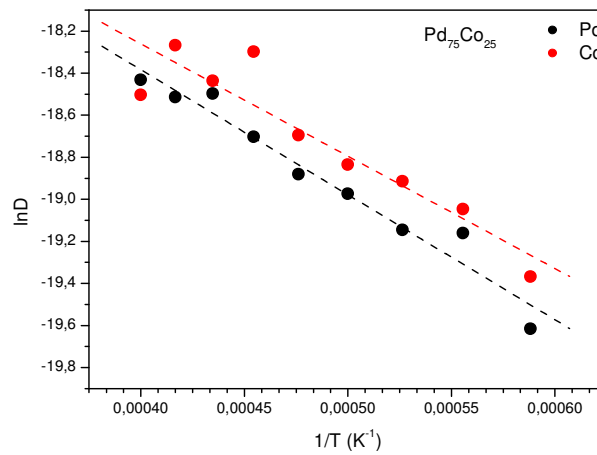
Şekil 3.41 Pd<sub>50</sub>Co<sub>50</sub> alaşımında Pd ve Co için Arrhenius eğrileri. Kesikli çizgiler eğrinin doğrusal değişimini göstermek amacıyla çizilmiştir.

Şekil 3.40'da Pd<sub>50</sub>Co<sub>50</sub> alaşımı için gerçekleştirilen TPN simülasyonu sonucunda erime sıcaklığının üzerinde Pd ve Co atomlarının hesaplanan difüzyon sabitlerinin sıcaklıkla değişimi verilmiştir. Hem Pd hem de Co atomlarının difüzyon sabitinin erime sıcaklığı üzerinde doğrusal davranış göstermeleri nedeniyle Arrhenius eğrileri ise Şekil 3.41'de verilmiştir.



Şekil 3.42 Pd<sub>75</sub>Co<sub>25</sub> alaşımında Pd ve Co atomlarının erime sıcaklığının üstünde difüzyon sabitlerinin sıcaklıkla değişimi.

Şekil 3.42’de Pd<sub>75</sub>Co<sub>25</sub> alaşımı için gerçekleştirilen TPN simülasyonu sonucunda erime sıcaklığının üzerinde, Pd ve Co atomlarının hesaplanan difüzyon sabitlerinin sıcaklıkla değişimi verilmiştir. Hem Pd hem de Co atomlarının difüzyon sabitinin erime sıcaklığı üzerinde doğrusal davranış göstermeleri nedeniyle Arrhenius eğrileri ise Şekil 3.43’de gösterilmiştir.



Şekil 3.43 Pd<sub>75</sub>Co<sub>25</sub> alaşımında Pd ve Co için Arrhenius eğrileri. Kesikli çizgiler eğrinin doğrusal değişimini göstermek amacıyla çizilmiştir.

Pd-Co alaşımlarından simülasyonu yapılan  $Pd_{25}Co_{75}$ ,  $Pd_{50}Co_{50}$  ve  $Pd_{75}Co_{25}$  alaşımlarında Pd ve Co atomlarının difüzyon sabitleri incelendiğinde her üç alaşım kompozisyonunda Co atomlarının Pd atomlarına göre daha büyük difüzyon sabitine sahip olduğu görülmektedir. Bu durum, alaşımlar içerisinde Co'nun Pd'a göre daha kolay difüzyona uğradığının göstergesidir. Co atomların atomik yarıçapının (1.35 Å), Pd atomlarınınkinden (1.40 Å) daha küçük olduğu dikkate alındığında atomların difüzyon sabitlerinin büyüklükleri üzerine atomik yarıçapların bir etkisi olduğu düşünülebilir. Ancak bu durumun daha iyi belirlenebilmesi için farklı element alaşımları için de benzer simülasyonların tekrarlanması gerekir.

Bunun yanında, alaşımı oluşturan elementlerin difüzyon aktiflik enerjileri Tablo 3.5 incelendiğinde Co'nun Pd'a göre, bütün alaşım konsantrasyonlarında daha küçük aktivasyon enerjisine sahip olduğu görülmektedir. Atomik yarıçap ile aktivasyon enerjilerinin büyüklüklerinin difüzyona etkisi birlikte değerlendirildiğinde aralarına belirli bir bağıntı olduğu görülmektedir. Düşük aktivasyon enerjisine sahip Co atomları sıcaklık artışı ile birlikte kazandıkları daha az enerji ile daha kolay difüzyona uğrarken Pd atomlarının aynı difüzyon sabiti büyüklüğüne ulaşmaları için aktivasyon enerjilerinin büyüklüğü nedeniyle daha yüksek enerjiye, başka bir şekilde daha yüksek sıcaklığa sahip olmaları gerekir.

Tablo 3.5 Saf Pd, Co ve Pd-Co alaşımlarından  $Pd_{25}Co_{75}$ ,  $Pd_{50}Co_{50}$  ve  $Pd_{75}Co_{25}$  için Arrhenius eğrilerinden hesaplanan aktivasyon enerjileri difüzyon sabitleri.

	$D_0$ ( $m^2 / s$ )	$E_d$ (J)
<i>Pd</i>	$74 \times 10^{-9}$	$5.83 \times 10^{-20}$
<i>Co</i>	$81 \times 10^{-9}$	$6.74 \times 10^{-20}$
<i>Pd<sub>25</sub>Co<sub>75</sub></i>		
<i>Pd</i>	$172 \times 10^{-9}$	$11.2 \times 10^{-20}$
<i>Co</i>	$170 \times 10^{-9}$	$10.5 \times 10^{-20}$
<i>Pd<sub>50</sub>Co<sub>50</sub></i>		
<i>Pd</i>	$40 \times 10^{-9}$	$6.13 \times 10^{-20}$
<i>Co</i>	$47 \times 10^{-9}$	$5.56 \times 10^{-20}$
<i>Pd<sub>25</sub>Co<sub>75</sub></i>		
<i>Pd</i>	$111 \times 10^{-9}$	$8.20 \times 10^{-20}$
<i>Co</i>	$99 \times 10^{-9}$	$7.37 \times 10^{-20}$

## BÖLÜM IV

### SONUÇ VE ÖNERİLER

Saf Pd ve Co elementleri ile bunların alaşımları olarak seçilen Pd<sub>25</sub>Co<sub>75</sub>, Pd<sub>50</sub>Co<sub>50</sub> ve Pd<sub>75</sub>Co<sub>25</sub>, çoklu cisim etkileşmelerini içeren Sutton-Chen potansiyel fonksiyonu kullanılarak TPN topluluğunda MD simülasyonu geniş bir sıcaklık aralığında uygulanmıştır. Yapısal özelliklerin incelenmesinde çiftler dağılım fonksiyonu ve birinci koordinasyon sayısı kullanılmıştır. Taşıma özelliklerinin incelenmesinde ise difüzyon sabiti ve difüzyon aktiflik enerjisi kullanılmıştır.

Bu bölüm elde edilen sonuçların tartışıldığı erime sıcaklıklarının belirlenmesi, yapısal özellikleri, taşıma özellikleri ve önerilerin yer aldığı üç ayrı kesimden oluşmaktadır.

#### 4.1 Erime Sıcaklıklarının Belirlenmesi

Saf Pd ve Co elementleri ile bunların alaşımları olarak seçilen Pd<sub>25</sub>Co<sub>75</sub>, Pd<sub>50</sub>Co<sub>50</sub> ve Pd<sub>75</sub>Co<sub>25</sub> alaşımlarının erime sıcaklıkları MD simülasyon yöntemi kullanılarak TPN topluluğunda ortalama toplam enerji, ortalama hacim ve difüzyon sabitlerinin sıcaklıkla değişimleri kullanılarak hesaplanmıştır.

Hesaplamalar sonucunda Pd'un erime sıcaklığı 1800 K olarak ortalama toplam enerjinin ve ortalama hacimin sıcaklıkla değişiminden belirlenmiştir. Pd için hesaplanan erime sıcaklığı, Pd'un deneysel erime sıcaklığı olan 1825 K'e oldukça yakındır. Hesaplanan bu erime sıcaklığı Pd atomlarının difüzyon sabitlerinin sıcaklıkla değişiminde 10<sup>-4</sup> mertebesinde görülen ani artış ile de doğrulanmıştır. Sutton-Chen potansiyeli kullanılarak gerçekleştirilen MD simülasyonunda Pd'un erime sıcaklığını büyük bir doğrulukla hesaplandığı söylenebilir.

Co için önerilen potansiyel enerji parametreleri kullanılarak gerçekleştirilen MD simülasyonu sonucunda erime sıcaklığı 1400 K olarak hesaplanmıştır. Hesaplanan bu değer Co'nun deneysel erime sıcaklığı olan 1768 K'den düşük olduğu açıktır. Ancak simülasyonlarda erime sıcaklıkları sınırlı sistem büyüklüğü, kullanılan potansiyellerin formu ve kullanılan MD algoritmalarına bağlı olarak genellikle düşük

hesaplanmaktadır. Buna rağmen MD simülasyon yöntemleri sistemlerin yapısal, dinamik ve termodinamik özelliklerini belirlemede önemli bir yöntemdir.

Bu çalışmada önerilen alaşım kompozisyonları  $Pd_{25}Co_{75}$ ,  $Pd_{50}Co_{50}$  ve  $Pd_{75}Co_{25}$  için erime sıcaklıkları hesaplamalarında ortalama enerji ve ortalama hacmin sıcaklıkla değişimi incelendiğinde sadece  $Pd_{25}Co_{75}$ 'in sıvı fazdan katı faza belirgin bir şekilde geçişi olduğu söylenebilir. Ancak alaşımı oluşturan elementler için hesaplanan kısmi çiftler dağılım fonksiyonları incelendiğinde bir faz geçişinden bahsedilebileceği, ancak bunun katı fazdan sıvı faza geçiş olarak gerçekleşmediği söylenebilir.

$Pd_{50}Co_{50}$  alaşımının ortalama toplam enerjisi ortalama hacminin sıcaklıkla değişimi incelendiğinde, bu alaşımın kararlı bir yapı sergilemediği 800 K'de toplam enerjisinde meydana gelen ani azalmadan söylenebilir.  $Pd_{50}Co_{50}$  alaşım kompozisyonu ve bu alaşım için seçilen başlangıç konfigürasyonunda sistem minimum enerji durumunda değildir. Bu nedenle hem alaşım kompozisyonunun farklı seçilmesi hem de başlangıç konfigürasyonu için enerji minimizasyonu yapılarak sistemin en kararlı durumunun belirlenmesi daha uygun olacaktır.

$Pd_{75}Co_{25}$  alaşımında 1600 K ile 1800 K sıcaklığı aralığında bir faz geçişi olduğu ortalama toplam enerjisi (Şekil 3.15) ve ortalama hacminin (Şekil 3.16) sıcaklıkla değişiminden söylenebilir. Ancak bu alaşım için faz geçişinin olduğu sıcaklık üzerinde incelenen Pd-Pd (Şekil 3.27), Pd-Co (Şekil 3.28) ve Co-Co'nun (Şekil 3.29) kısmi çiftler dağılım fonksiyonlarının sıvı karakteristiği göstermemesi nedeniyle  $Pd_{75}Co_{25}$  alaşımı için bu faz geçişinin katı fazdan sıvı faza olduğu söylenemez.

## 4.2 Yapısal Özelliler

Saf Pd ve saf Co için hesaplanan çiftler dağılım fonksiyonları sıvılar için beklenen karakteristik davranışı göstermektedir.

Çiftler dağılım fonksiyonunun birinci maksimumun konumu (Şekil 3.19) Pd atomları arasındaki mesafeyi büyük doğrulukla vermiştir. Sıcaklık arttıkça çiftler dağılım fonksiyonlarındaki maksimumların genliklerinin azalması ve eğrilerin yayvanlaşması belirgin olarak gözlenmiştir. Ancak, Pd için hesaplanan birinci koordinasyon sayısı sıvılar için beklenen 12'den düşük hesaplanmıştır.

Co atomu için çiftler dağılım fonksiyonunun (Şekil 3.20) birinci maksimumunun konumundan hesaplanan atomlar arası mesafe Pd'da olduğu gibi büyük doğrulukla bulunmuştur. Co için hesaplanan çiftler dağılım fonksiyonu sıvı karakteri ortaya koymaktadır. Çiftler dağılım fonksiyonunun sıcaklıkla değişimi Pd'un ki ile benzerdir. Pd için hesaplanan birinci koordinasyon sayısı sıvı karakteristiği oldukça iyi ifade etmektedir.

Pd-Co alaşımı için önerilen alaşımlar Pd<sub>25</sub>Co<sub>75</sub>, Pd<sub>50</sub>Co<sub>50</sub> ve Pd<sub>75</sub>Co<sub>25</sub>'ın kısmi çiftler dağılım fonksiyonları incelendiğinde her üç alaşımın da sıvı karakteristiği göstermediği görülmektedir. Bu durum, alaşım kompozisyonları için ortaya çıkan faz geçişinin katı fazdan sıvı faza olmaması ile de ilişkili olduğu söylenebilir.

Pd<sub>25</sub>Co<sub>75</sub> alaşımında kısmi çiftler dağılım fonksiyonlarının incelenmesinden (Pd-Pd (Şekil 3.21), Pd-Co (Şekil 3.22), Co-Co (Şekil 3.23)) Pd-Pd ve Pd-Co atomları arası mesafenin kabul edilebilir bir doğrulukla hesaplandığı, Co-Co atomları arası bağ uzunluğunun ise beklenen sonuçtan daha düşük hesaplandığı görülmektedir.

Pd<sub>75</sub>Co<sub>25</sub> alaşımında kısmi çiftler dağılım fonksiyonlarının incelenmesinden Pd-Pd (Şekil 3.27), Pd-Co (Şekil 3.28), Co-Co (Şekil 3.29)) Pd-Pd ve Pd-Co atomları arası mesafenin kabul edilebilir bir doğrulukla hesaplandığı, Co-Co atomları arası mesafede ise Pd<sub>25</sub>Co<sub>75</sub> alaşımında olduğu gibi beklenen sonuçtan daha düşük hesaplandığı görülmektedir.

Alaşımlarda birinci koordinasyon sayıları kısmi çiftler dağılım fonksiyonlarının birinci maksimumunun altında kalan alan hesaplanarak bulunmuştur.

Pd<sub>25</sub>Co<sub>75</sub> alaşımı için hesaplanan birinci koordinasyon sayıları  $Z_{Pd-Pd}$  ile  $Z_{Co-Co}$  karşılaştırıldığında,  $Z_{Pd-Pd}$ 'un düşük sıcaklıklarda  $Z_{Co-Co}$ 'dan daha büyük değerler aldığı, bu nedenle Pd atomları Co atomlarına göre daha çok kendi etraflarında bulunma eğiliminde oldukları söylenebilir. Ancak sıcaklık arttıkça hem  $Z_{Pd-Pd}$  hem de  $Z_{Co-Co}$ 'ın artış gösterdiği ve yüksek sıcaklıklarda hemen hemen aynı değeri aldığı görülmektedir. Sıcaklığın artışı ile birlikte Co atomlarının Pd atomları etrafında bulunma eğilimlerinin azaldığı,  $Z_{Pd-Co}$ 'ın sıcaklık artışıyla birlikte düşüş göstermesinden anlaşılmaktadır.

Pd<sub>75</sub>Co<sub>25</sub> alaşımı için kısmi çiftler dağılım fonksiyonlarından hesaplanan birinci koordinasyon sayıları  $Z_{Pd-Pd}$ ,  $Z_{Pd-Co}$  ve  $Z_{Co-Co}$ 'ın sıcaklıkla değişimi incelendiğinde  $Z_{Pd-Pd}$ 'un en büyük değeri aldığı, ikinci büyüklüğü  $Z_{Co-Co}$ 'ın  $Z_{Pd-Co}$  en küçük değeri

aldığı görülmektedir. Pd<sub>75</sub>Co<sub>25</sub> alaşımında Pd atomlarının daha çok kendi etraflarında bulunmayı tercih etmektedirler. Sıcaklık artışı ile birlikte bu sıralamanın değişmediği ve sıcaklığın Pd<sub>75</sub>Co<sub>25</sub> alaşımında birinci koordinasyon sayıları üzerinde önemli bir etkisinin olmadığı söylenebilir.

### 4.3 Taşıma Özellikleri

Saf Pd ve saf Co için hesaplanan difüzyon sabitleri sıcaklıkla birlikte doğrusal olarak artmıştır. Pd ile Co'nun difüzyon sabitleri karşılaştırıldığında Co'nun Pd'a göre daha aynı sıcaklıkta büyük difüzyon sabitine sahip olduğu görülmektedir.

Pd-Co alaşımlarından simülasyonu yapılan Pd<sub>25</sub>Co<sub>50</sub>, Pd<sub>50</sub>Co<sub>50</sub> ve Pd<sub>75</sub>Co<sub>25</sub> alaşımlarında Pd ve Co atomlarının difüzyon sabitleri incelendiğinde her üç alaşım kompozisyonunda Co atomlarının Pd atomlarına göre daha büyük difüzyon sabitine sahip olduğu görülmektedir. Bu durum, alaşımlar içerisinde Co'nun Pd'a göre daha kolay difüzyona uğradığı söylenebilir. Bunun elementlerin atomik yarıçapı ile ilgili olduğu söylenebilir.

Bunun yanında, alaşımı oluşturan elementlerin difüzyon aktiflik enerjileri (Tablo 3.5) incelendiğinde Co'nun Pd'a göre, bütün alaşım konsantrasyonlarında daha küçük aktivasyon enerjisine sahip olduğu görülmektedir. Bu durumun atomların alaşım içerisindeki difüzyon sabitleri ile karşılaştırılması ile daha küçük difüzyon aktiflik enerjisine sahip atomların daha kolay difüzyona uğradıkları söylenebilir.

### 4.4 Öneriler

Bu çalışmada saf Pd ve saf Co ile alaşımlarından Pd<sub>25</sub>Co<sub>75</sub>, Pd<sub>50</sub>Co<sub>50</sub> ve Pd<sub>75</sub>Co<sub>25</sub>'in yapısal ve taşıma özelliklerinden difüzyon sabiti ve difüzyon aktiflik enerjisi geniş bir sıcaklık aralığında TPN toplulukta MD simülasyon yöntemi ile Sutton-Chen etkileşme potansiyeli kullanılarak incelenmiştir.

Saf Pd ve saf Co'nun erime sıcaklıkları simülasyon ile kabul edilebilir doğrulukta hesaplanırken, bu durum alaşımları için elde edilememiştir. Bunun yanında alaşımların katı fazdan sıvı faza geçişleri belirlenememiştir. Ancak, yapısal özellikler

ile difüzyon sabitinde sıcaklık arttıkça gözlenen değişim her özelliğın genel karakteristikliğini vermiştir.

Önerilen alaşım kompozisyonları için beklenen faz geçişlerini gözleyebilmek için simülasyona başlanmadan önce alaşım sisteminin gerçekten minimum enerji konfigürasyonunda olup olmadığının belirlenmesi için bir enerji minimizasyonu yapılması önerilebilir.

Bunun yanında alaşımların bazı kompozisyonlarda tam anlamıyla oluşamayacağı dikkate alınarak, daha geniş bir kompozisyon için simülasyonların gerçekleştirilmesi önerilebilir.

## KAYNAKLAR

- Adams J.B. , Folies S.M.**, 1990. Development of an embedded atom potential for a bcc metal: Vanadium. *Phys. Rev B*. Vol.41, No.6, pp.3316-3328.
- Alemaný M.M.G., Rey C., Gallego L.J.**, 1998a. Computer simulation study of the dynamical properties of liquid Ni using the embedded-atom model. *Phys. Rev B*. Vol.58, No.2, pp.685-693.
- Alemaný M.M.G., Rey C., Gallego L.J.**, 1998b. *J. Chem. Phys.* Vol.109, No.13, pp.5175- 5176.
- Alemaný M.M.G., Rey C. ,Gallego L.J.**, 1999a. Embedded atom model calculations of the diffusion coefficient Ni impurity in liquid Al. *J. Chem. Phys.* Vol.111, No.19, pp.9111-9112.
- Alemaný M.M.G., Calleja M., Rey C., Gallego L.J. Casas J., Gonzalez L.E.**, 1999b. A theoretical computer simulation study of static structure and thermodynamic properties of liquid transition metals using the embedded atom model. *J. Non. Cryst. Solids*. Vol.250-252, pp.53-58.
- Alfe D., Gillan M.J.**, 1998. First Principal calculation of transport properties. *Phys. Rev. Lett.* Vol.81, No.23, pp.5161-5164.
- Alfe D., Kresse G., Gillan M.J.**, 2000. Structure and dynamic of liquid iron under Earth's core condition. *Phys.Rev B*, Vol.61, No.1, pp.132-142.
- Allen M.P. , Tildesley D.J.**, 1987. Computer Simulation of Liquids. Clarendon, Oxford.
- Arai T., Yokoyama I.**, 1991. Effective pair potential reproducing the measured structure factor of liquid Cu near melting point. *J. Phys. Cond. Matt.* Vol.3, pp.7475-7484.
- Brauer P., Müller-Vogth G.**, 1998. measurement of aluminum diffusion in molten gallium and indium. *J. Cryst. Growth* Vol.186, pp.520-527.
- Chauhan A.S., Ravi R. , Chhabra R.P.**, 2000. Self diffusion in liquid metals. *Chem. Phys.* Vol. 252, pp. 227-236.
- Chen F.F., Zhang H.F. Qin F.X. , Hu Z.Q.**, 2004. Molecular dynamics study of atomic properties in rapidly cooling Liquid copper. *J. of Chem. Phys.* Vol.120, No.4, pp.1826-1831.

- Cherne III F.J. , Deymier P.A.,** 1998. Calculation of viscosity of liquid nickel by molecular dynamics method. *Scrip. Mater.* Vol.39, No.11 pp.6113-6116.
- Cherne III F.J. , Deymier P.A.,** 2001. Calculation of properties of liquid aluminum with equilibrium and non-equilibrium molecular dynamics. *Scrip. Mater.* Vol.45, pp.985-991.
- Chernee F.J., Baskes M.I., Deymier P.A.,** 2001. properties of Liquid nickel: a critical comparison of EAM and MEAM calculations. *Phys. Rev. B.* Vol.65, No.024209, pp.1-9.
- Dalgic S.S. Dalgic S., Domekeli U.,** 2003. Structural properties of liquid fcc transition metals using the embedded atom method potential. *J. of Opt. Electr. and Adv. Mater.* Vol.5, No.5, pp.1263-1270.
- Folies S.M.,** 1985. Application of the embedded-atom method to liquid transition metals. *Phys. Rev. B.* Vol.32, No.6, pp.3409-3415.
- Frenkel D. , Smit B.,** 1996. Understanding Molecular Simulation *From Algorithms to Applications.* Academic Press, San Diego.
- Gutierrez G. , Johansson B.,** 2002 , Molecular dynamics study of structural properties of amorphous  $Al_2 O_3$ , *Phys. Rev. B.* Vol. 64,104202
- Haile J.M.,** 1992. Molecular Dynamics Simulation, Elementary Methods. John Wiley & Sons, Inc. New York.
- Hashibon A., Adler J., Finnish M.W. , Kaplan W.D.,** 2002. Atomic study of structural correlations at a liquid-solid interface. *Comp. Mater. Sci.* Vol.24, pp.443-452.
- Holender J.M.,** 1990. Molecular-dynamics study of the thermal properties of the solid liquid fcc metals Ag, Au, Cu and Ni using many-body interactions. *Phys. Rev. B.* Vol.41, No.12, pp.8054-8061.
- Hoytt J.J., Sadigh B., Asta M. , Foiles S.M.,** 1999. Kinetic phase field parameters for the Cu-Ni system derived from atomistic computations. *Acta Mater.* Vol.47, No.11, pp.3181-3187.
- Hoytt J.J. , Asta M.,** 2002. atomistic computation of liquid diffusivity, solid-liquid interfacial free energy and kinetic coefficient in Au and Ag. *Phys. Rev B.* Vol.65, No.214106, pp.1-11.

- Hui L., Xiufang B., Jingxiang Z.**, 1999. Computation of liquid Cu<sub>70</sub>Ni<sub>30</sub> alloy structure using EAM in rapid cooling and heating process. *Mater. Science Eng. A*. Vol.271, pp116-121.
- Hui L., Feng D., Xiufang B. , Gaunghou W.**, 2002. Molecular dynamics study of icosahedral ordering and defect in the Ni<sub>3</sub>Al liquid and glasses. *Chem. Phys Lett*. Vol.354, pp.466-473.
- Jayaram C., Ravi R. , Chhabra R.P.**, 2001. Calculation of self-diffusion coefficients in liquid metals based on hard sphere diameters estimated from viscosity data. *Chem. Phys. Lett*. Vol.341 pp.179-184
- Kircchoff F., Mehl M.J., Papanicolaou N.I., Papaconstantopoulos D.A., Khan. F.S.**, 2001. Dynamical properties of Au from tight-binding molecular-dynamics simulations. *Phys. Rev. B*. Vol.63, No.19, pp195101-195106
- Kohr K.A., Chai C.T. , Gu Y.W.**, 1999. Dynamical mechanical properties of Plasma sprayed Ni-based alloys. *Mater. Science Eng. A*. Vol.279, pp166-171.
- Landron C., Soper A.K., Jetkins T.E., Greavas G.N., Hennet L., Coutuees J.P.**, 2001. Measuring Neutron structure factor for liquid alumina and analysing the radial distribution function by empirical potential structural refinement. *J. Non. Crys. Sol.* No.293-295, pp.453-457.
- Maret M., Pomme T., Pasturel A.**, 1990-II. Structure of Ni<sub>80</sub>Al<sub>20</sub> alloy. *Phys. Rev B*. Vol.42, No.3. pp.1598-1604.
- Mei J., Davenport J.W.**, 1990. Molecular-dynamics study of self-diffusion in liquid transition metals. *Phys.Rev. B*. Vol.42, No.15, pp.9682-9684.
- Mierzwa B.**,2004. EXAFS as a tool for studies of bimetallic PdCo nanocluster structure. *J.of Alloys and Compounds*.362 pp.178-188
- Morioka S.**, 2003. Evolution of the viscosity for binary and ternary liquid alloys. *Mater. Sci. and Eng. A*. Vol.362, pp. 223-227.
- Morioka S.**, 2004. The dens-gas like model of the viscosity for liquid metals. *J. Non-Crys Solids*. Vol.341, pp.46-52.
- Pasquarello A., Laasonen K., Car R., Lee C. , Vanderbilt D.**, 1992. Ab Initio molacular dynamics for D-electron systems: Liquid copper at 1500 K. *Phys. Rev. Lett*. Vol.69, No.13, pp.1982-1985.

- Özdemir Kart S., Tomak M., Uludoğan M., Kart H.**, 2004. Liquid properties of Pd-Ni alloys. *J. of Non-Crys. Solids*. Vol.337, pp.101-108
- Pustzai L.**, 2000. How well do we know structure of liquid water? *Physica B*, No.276-278, pp.419-420.
- Rappaport D.C.**, 1988. The Art of Molecular Dynamics Simulation. Cambridge University Press, Cambridge.
- Singer I.L.**, 1994. Friction and energy dissipation at the atomic scale: A review. *J. Vac. Sci. Technol. A*. Vol.12, No.5, pp.2605-2616.
- Sadigh B. , Grimvall D.**, 1996. Molecular-dynamics study of thermodynamical properties of liquid copper. *Phys. Rev. B*, Vol.54, No.22, pp.15742-15746.
- Urrutia-Banuelos E. , Posada-Amarillas A., Garzon L.**, 2002. Temperature effect on the local order of liquid Ni, Ag and Pb: a molecular dynamics study. *Phys. Rev. B*. Vol.66, No.144205, pp.1-5.
- Urrutia-Banuelos E. , Posada-Amarillas A.**, 2003. Structural and dynamical properties in liquid Ni and Ag by computer simulation. *Int. J. of Mod. Phys. B*. Vol.17, No.7, pp.1011-1025.
- Verdaguer A. Padro J.A.**, 2001. Computer simulation study of the velocity cross correlations between neighbouring atoms in simple binary mixtures. *J. Chem. Phys.* Vol.114, No.6, pp.2738-2744
- Venables D.S. , Schmuttenmaer C.A.**, 2000. Structure and dynamics of nonaqueous mixture of dipolar liquids. I. Molecular dynamics simulations. *J. Chem Phys.* Vol.113, No.8, pp.3249-3260
- Yokoyama I.**, 1998. A relation between excess entropy and diffusion coefficient for liquid metals near melting points. *Physica B*, Vol.254, pp.172-177.
- Yokoyama I.**, 1999. Self-diffusion coefficient and its relation to properties of liquid metals: a hard-sphere description. *Physica B*, Vol.271, pp.230-234.
- Yokoyama I.**, 2000. A relationship between structural, thermodynamics, transport and surface properties of liquid metals: a hard-sphere description. *Physica B*, Vol.291, pp.145-151.
- Yokoyama I. , Arai T.**, 2001. correlation entropy and its relation to properties of liquid iron, cobalt and nickel. *J. Non. Crys. Solids*. Vol.293-295, pp.806-811.

**Wang L., Bian X. , Li H.,** 2001. structural charecteristics of  $\text{Ag}_3\text{Au}$  alloy melt and crystal growth by molecular dynamics simulation. *Matt. Let.* Vol.51, pp.7-13.

**Wang L. , Liu J.,** 2004. Discontinuous structural phase transition of liquid metal and metal alloys (2).

## ÖZGEÇMİŞ

1980 yılında Denizli’de doğdu. İlk Öğrenimini Acıpayam Cumhuriyet İlköğretim Okulu ve Acıpayam Lisesi Orta kısmında tamamladı. Orta Öğrenimini Afyon Anadolu Öğretmen Lisesi ve Acıpayam Lisesinde tamamladıktan sonra 1997 yılında Pamukkale Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Fizik Bölümünde okumaya hak kazandı. 2001 yılında Pamukkale Üniversitesini bitirdikten sonra 2003 yılında Milli Eğitim Bakanlığı’nca Zonguldak’a öğretmen olarak atandı. 2006 yılında Muğla Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsünde yüksek Lisans eğitimine başladı. Halen Merkez Muğla Bayır Lisesi’nde Fizik Öğretmeni olarak görev yapmaktadır.