

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

**GEÇİŞ METALİ ALAŞIMLARINDA AMORF YAPIDAN KRİSTAL YAPIYA
DÖNÜŞÜMÜN MOLEKÜLER DİNAMİK YÖNTEMİ İLE İNCELENMESİ**

DOKTORA TEZİ

Arş.Gör. Fatih Ahmet ÇELİK

Anabilim Dalı: Fizik

Programı: Katıhal

ŞUBAT-2010

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

**GEÇİŞ METALİ ALAŞIMLARINDA AMORF YAPIDAN KRİSTAL YAPIYA
DÖNÜŞÜMÜN MOLEKÜLER DİNAMİK YÖNTEMİ İLE İNCELENMESİ**

DOKTORA TEZİ

Arş.Gör. Fatih Ahmet ÇELİK

(03214202)

Anabilim Dalı: Fizik

Programı: Katıhal

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Abdulkadir YILDIZ

Tezin Enstitüye Verildiği Tarih: 20.01.2010

ŞUBAT -2010

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

**GEÇİŞ METALİ ALAŞIMLARINDA AMORF YAPIDAN KRİSTAL YAPIYA
DÖNÜŞÜMÜN MOLEKÜLER DİNAMİK YÖNTEMİ İLE İNCELENMESİ**

DOKTORA TEZİ

Fatih Ahmet ÇELİK

(03214202)

Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : 20 Ocak 2010

Tezin Savunulduğu Tarih : 05 Şubat 2010

Tez Danışmanı : Prof. Dr. Abdulkadir YILDIZ (Fırat Ü.)

Diğer Jüri Üyeleri : Prof. Dr. Yıldırım AYDOĞDU (Fırat Ü.)

Prof. Dr. Fahrettin GÖKTAŞ (Fırat Ü.)

Prof. Dr. M. Eyyüphan YAKINCI (İnönü Ü.)

Doç. Dr. Soner ÖZGEN (Fırat Ü.)

ŞUBAT-2010

ÖNSÖZ

Nano-teknolojide geline son nokta, nano-boyuttaki malzemelerin çok farklı bilimsel alanlarda kullanılarak günlük hayatı çok büyük ölçüde etkileyeceğini göstermiştir. Makro-boyuttan farklı fiziksel davranışlar gösteren nano-boyuttaki malzemelerin yapısal özelliklerini anlamak oldukça önemlidir. Bu nedenle, deneysel olarak incelenmesi zor olan nano-boyuttaki topakların malzemelerin çeşitli hallerinde geçirdiği fiziksel süreçler üzerindeki rollerinin belirlenmesi için güçlü benzetim çalışmaları yapmak kaçınılmazdır. Bu tez çalışmasında, amorf fazdan çekirdeklenip büyüyen kristal yapıların oluşum mekanizmaları incelenmeye çalışılmıştır. Elde edilen sonuçların, bu konuda çalışmalar yapan bilim insanlarına faydalı olmasını dilerim.

Bu doktora çalışmasının hazırlanmasında yardımlarını esirgemeyen, bilgi ve görüşlerinden faydalandığım danışman hocam Prof.Dr. Abdulkadir YILDIZ'a çok teşekkür ederim. Yine bu çalışmanın meydana gelmesinde çok büyük emeği bulunan ve bilgisayar programlarından yararlandığım sayın hocam Doç.Dr. Soner ÖZGEN ile moleküler dinamik konusunda bana yardımlarını esirgemeyen sayın hocam Doç.Dr. Sefa KAZANÇ'a teşekkürlerimi sunarım. Ayrıca, çalışmalarım sırasında her zaman değerli fikirlerinden faydalandığım hocalarıma ve mesai arkadaşlarıma teşekkürlerimi sunarım.

Bu tez çalışması, FÜBAP 1496 no'lu proje kapsamında desteklenmiştir.

Fatih Ahmet ÇELİK
ELAZIĞ - 2010

İÇİNDEKİLER

Sayfa No

ÖNSÖZ.....	II
İÇİNDEKİLER.....	III
ÖZET.....	VI
SUMMARY.....	VII
ŞEKİLLER LİSTESİ.....	VIII
TABLolar LİSTESİ.....	XVI
SEMBOLLER LİSTESİ.....	XVIII
KISALTMALAR LİSTESİ.....	XIX
1. GİRİŞ.....	1
2. MATERYAL ve METOT.....	5
2.1. Moleküler Dinamik Benzetimi.....	5
2.2. Şekil ve Hacimce Değişebilir Moleküler Dinamik Yöntemi.....	5
2.3. İki Cisim Etkileşmeleri ve Potansiyel Enerji Fonksiyonları.....	8
2.4. Gömülmüş Atom Metodu (Embedded Atom Method – EAM)	10
2.5. Benzetim Çalışmalarında Faz Analiz Yöntemleri.....	11
2.6. Topakların Yapısı ve Sınıflandırılması.....	15
2.7. Topak Tanımı.....	15
2.7.1. Topakların Sınıflandırılması	16
3. BAĞ YÖNELİM DÜZENİ (BYD) PARAMETRELERİ.....	18
3.1. Küresel Harmonikler	18
3.2. Bağ Yönelim Düzeni Parametreleri Temel Bağlantıları	22
3.3. BYD Parametrelerinin Farklı Atomik Topaklara Uygulanması	25
3.3.1. Cisim Merkezli Kübik (BCC) Örgüsü.....	26
3.3.2. Yüzey Merkezli Kübik (FCC) Örgüsü	30
3.3.3. Hekzagonal Sıkı Paket (HCP).....	32
3.3.4. Double Hekzagonal Sıkı Paket (DHCP) Örgüsü	33

	<u>Sayfa No</u>
3.3.5. İkosahedral Yapı (ICOS)	34
3.4. Honeycutt-Andersen (HA) Metodu.....	37
3.4.1. Honeycutt-Andersen Metodunun Topaklarda Gösterimi	39
3.4.2. HA Metodunun Bulk Sistemlere Uygulanması	45
3.5. Süper Örgü Türleri	47
3.5.1. L ₁₀ (CuAuI) Türü Süper Örgüler	48
3.5.2. L ₂₁ ve DO ₃ Türü Süper Örgüler	49
4. AMORF FAZDAN KRİSTALİZASYON MEKANİZMASI.....	50
4.1. Geçiş Metalleri	50
4.2. Metallerin Katılaşması.....	51
4.3. Sıvı Metallerde Kararlı Çekirdeklerin Oluşması.....	52
4.4. Amorf Maddeler ve Düzensiz Sistemler.....	53
4.5. Cam Geçişi.....	54
4.6. Amorf Yapıların Kristalizasyonu	55
4.6.1. Nanokristalleşme	56
4.6.2. Kristalleşme Kinetikleri.....	57
4.6.3. Johson-Mehl-Avrami (JMA) Kristalleşme Kinetikleri	58
5. BULGULAR.....	60
5.1. Bilgisayar Uygulamaları.....	60
5.2. Atomik Topakların Yapısal Farklılıklarının Belirlenmesi.....	63
5.3. Mono-Atomik Sistemlerin İncelenmesi.....	73
5.3.1. Isıtma Sürecinde Yapısal Özelliklerin İncelenmesi	73
5.3.2. Amorf Fazdan Kristal Faza Dönüşüm Sürecinin İncelenmesi.....	79
5.4. İkili Alaşım Sistemlerinin Kristalleşme Süreci.....	88
5.4.1. HA Metodunun Süper Örgülerde Gösterimi.....	92
5.5. Üçlü Model Alaşım Sisteminin Yapısal Özelliklerinin Belirlenmesi	107
5.5.1. Kristalleşme Özelliklerinin Belirlenmesi	109
5.5.2. Atom Sayısının Kristalleşme Kinetikleri Üzerine Etkisi.....	122
5.5.3. MD Yöntemle Avrami Katsayılarının Belirlenmesi	126
5.5.4. BYD Parametreleri ile Kristalleşme Özelliklerinin Belirlenmesi.....	130
5.6. Üçlü Alaşım Sisteminde Bağlı Üçlülerin Belirlenmesi.....	134

	<u>Sayfa No</u>
6. SONUÇLAR VE TARTIŞMA	140
8. ÖNERİLER.....	145
7. KAYNAKLAR.....	146
ÖZGEÇMİŞ.....	156

ÖZET

Bu çalışmada, Cu ve Ni mono-atomik sistemleri, CuNi, NiAl ikili alaşım sistemleri ve CuAlNi üçlü alaşım sistemi için atomlararası etkileşimler gömülmüş atom metodunun Sutton-Chen versiyonu kullanılarak modellendi. Model sistemler Parrinello-Rahman şekilce ve hacimce değişebilir moleküler dinamik (MD) yöntemi kullanılarak incelendi. Tüm sistemlerin faz dönüşümlerinin yapısal analizleri radyal dağılım fonksiyonu ile incelendi. Model sistemlerin sıvı fazdan yüksek soğutma hızı ile amorf faza dönüşümleri gerçekleştirildi ve amorf fazda farklı sıcaklıklarda bekletilerek kristal faza dönüşümler analiz edildi. Bu dönüşüm süreçlerinde, atomik topakların yapıları bağ yönelim düzeni parametreleri ve Honeycutt-Andersen (HA) metodu kullanılarak belirlendi. Üçlü alaşım sistemi için kristalleşme süresince, bağlı kristal çiftlerin yüzdesindeki değişim incelendi ve Johnson-Mehl-Avrami (JMA) denklemindeki Avrami üsteli değerleri iki farklı tavlama sıcaklığı için MD yöntemle hesaplandı. Sonuç olarak, amorf fazdan kristal faza dönüşüm sürecinde bağlı çiftlerin ve bağlı üçlülerin kristal fazın meydana gelmesinde önemli rol oynadığı belirlendi.

Anahtar kelimeler: Moleküler Dinamik Benzetim, Kristalleşme, Bağ Yönelim Düzeni, Honeycutt-Andersen Metodu, Atomik Topaklar, Amorf Yapı.

SUMMARY

Investigation of Transformation from Amorphous State to Crystalline State for Transition Metal Alloys by Molecular Dynamics Method

In this study, interatomic interactions have been modeled by using Sutton-Chen version of embedded atom method for Cu and Ni mono-atomic systems, CuNi, NiAl binary alloy systems and CuAlNi ternary alloy system. Model systems have been investigated by the molecular dynamics (MD) simulation technique of Parinello-Rahman which allows the MD cell to vary in shape and size. Structural analyses during the phase transformations of all the model systems have been investigated using radial distribution function. The transformations of the model systems from liquid phase to amorphous phase with a high cooling rate have been performed, and the transformations to crystal phase have been analyzed by holding the amorphous phase at different temperatures. During these transformations processes, structures of atomic clusters have been determined using the bond orientational order parameters and Honeycutt-Andersen (HA) method. Variations in the percentages of the bonded pairs in the crystals have been investigated during the crystallization period for ternary alloy, and Avrami exponential values in Johnson-Mehl-Avrami (JMA) equation have been calculated for two different annealing temperatures using MD method. As a result, during the transformation from amorphous phase to crystalline phase, it has been determined that the bonded pairs and the bonded triples have an important role in the formation of crystal phase.

Keywords: Molecular Dynamics Simulation, Crystallization, Bond Orientational Order, Honeycutt-Andersen Method, Atomic Clusters, Amorphous Structure

ŞEKİLLER LİSTESİ

Sayfa No

Şekil 2.1.	MD hücresinin Kartezyen koordinat sistemindeki üç boyutlu görüntüsü	8
Şekil 2.2.	İki atom arasındaki itici ve çekici etkileşme enerjisinin atomlar arası uzaklığa bağlı değişimi	10
Şekil 2.3.	RDF fonksiyonunun iki boyutlu örgüde elde edilmesi.....	13
Şekil 2.4.	Gaz, sıvı, amorf katı ve kristal için radyal dağılım fonksiyonları	14
Şekil 2.5.	Bir MD hücresinde periyodik sınır şartlarının gösterimi	15
Şekil 3.1.	Bir noktanın küresel koordinatları	19
Şekil 3.2.	Atomik topağın referans eksenine etrafında dönerken yapısal değişmezliği	20
Şekil 3.3.	Bir sistemdeki yerel bağ yönelim düzeninin sistematik gösterimi	25
Şekil 3.4.	Üç temel kübik örgü a) basit b) cisim merkezli c) yüzey merkezli	26
Şekil 3.5.	Bir BCC örgüsünde 15 atomlu BCC topağının gösterimi	26
Şekil 3.6.	Bir FCC örgüsünde 13 atomlu FCC topağının gösterimi	30
Şekil 3.7.	Bir HCP örgüsünde 13 atomlu HCP topağının gösterimi	32
Şekil 3.8.	HCP ve DHCP birim hücreleri a) HCP ve b) DHCP	33
Şekil 3.9.	a) İkosahedral topak, b) Penrose örgüsü.....	34
Şekil 3.10.	a) 13-147 atomlu ICOS topakları b) 13 atomlu ICOS topağı.....	35

Şekil 3.11. Honeycutt-Andersen metodunun gösterimi; kalın düz çizgi birbiriyle bağ yapan kök (root) çiftini, noktalı çizgi kök çiftle bağ yapan komşu atomları ve kesikli çizgi komşu atomların kendi arasında yaptığı bağları temsil etmektedir a) 1331 bağlı (bonded) çifti ve b) 2331 bağımsız (non-bonded) çifti	37
Şekil 3.12. Bazı bağlı ve bağımsız çiftleri şematik gösterimi	39
Şekil 3.13. Bir FCC örgüsünü oluşturan temel çiftler a) 1421 bağlı çiftleri b) 2211 ve c) 2101 bağımsız çiftleri (siyah atomlar kök çiftini, beyaz atomlar kök çiftle bağ yapan komşu atomları temsil etmektedir).....	40
Şekil 3.14. 13 atomlu ideal bir FCC topağını meydana getiren temel bağlı çiftler a) 1421 ve b) 2211 (siyah atomlar kök çiftini, beyaz atomlar kök çiftle bağ yapan komşu atomları temsil etmektedir)	41
Şekil 3.15. 15 atomlu ideal bir BCC topağını meydana getiren temel bağlı çiftler a) 1661 b) 1441 (siyah atomlar kök çiftini, beyaz atomlar kök çiftle bağ yapan komşu atomları temsil etmektedir).....	42
Şekil 3.16. 13 atomlu ideal bir HCP topağını meydana getiren 1422 bağlı çifti.....	43
Şekil 3.17. ICOS topağındaki bağlı ve bağımsız çiftler a) 1551 b) 2331 ve c) 1321	44
Şekil 3.18. Kusursuz 500 ve 250 atomlu MD hücreleri a) FCC b) BCC.....	45
Şekil 3.19. Beta-brass türü süper örgü birim hücresi	48
Şekil 3.20. L1 ₀ türü süper örgü birim hücresi	48
Şekil 3.21. Fe ₃ Al ve FeAl nin yapısı	49
Şekil 3.22. Bazı süper örgü türlerinin üç boyutlu gösterimi a) L1 ₀ b) L1 ₂ c) DO ₃ türü süper örgüyle yakından ilgili olan L2 ₁ (her bir renk farklı türde atomları temsil etmektedir)	49
Şekil 4.1. Metallerde katılaşmanın ilerleyişinin şematik gösterimi	52
Şekil 4.2. Değişik hallerde atomların dizilişi: a) kristal, b) amorf katı, c) sıvı d) gaz.....	54

Şekil 4.3.	Sıvı-katı durum arasındaki ilişki ve cam dönüşümü.....	55
Şekil 4.4.	Bir amorf yapı içinde kısa-mesafe düzenine sahip yerel yapılar.....	57
Şekil 5.1.	Bir sıvıda yerel düzene sahip atomik topaklar	63
Şekil 5.2.	BYD parametrelerinin kristal topaklardaki dağılım fonksiyonları	64
Şekil 5.3.	FCC örgüsünün 300K de 5×10^5 MD adım bekletilerek elde edilen $\hat{W}_4 - Q_4$ parametrelerinin dağılım grafiği (kırmızı noktalar Cu, siyah noktalar Ni sistemini temsil etmektedir)	66
Şekil 5.4.	Q-W dağılımında belirlenen bölgelerin değer aralığına giren bir FCC topağına ait üç boyutlu şeklin gösterimi a) I. bölge değer aralığına giren bir FCC topağı b) III. bölge değer aralığına giren bir FCC topağı	68
Şekil 5.5.	Bir MD hücresi içindeki FCC birim hücresi	69
Şekil 5.6.	Üç farklı MD hücre eksen uzunluklarında alınan $\hat{W}_4 - Q_4$ dağılımı	70
Şekil 5.7.	C/A oranı farklı olacak şekilde FCC örgüde kurulan bir MD hücresinin 300K sıcaklıkta 5×10^4 MD adımı dengeletildikten sonra elde edilen MD hücrelerinin üç boyutta görüntüsü a) C/A oranı 1,1 olarak kurulan örgü b) C/A oranı 1,5 olarak kurulan örgü.....	71
Şekil 5.8.	Mono-atomik sistemler için ısıtma sürecinde atomik topakların sayısının zamana ve sıcaklığa karşı değişimi	74
Şekil 5.9.	Mono-atomik sistemler için ısıtma sürecindeki global BYD parametrelerinin zamana karşı değişimi	75
Şekil 5.10.	Mono-atomik sistemler için ısıtma sürecinde bağlı ve bağımsız çiftlerin sayısının zamana karşı değişimi	77
Şekil 5.11.	Mono-atomik sistemler için ısıtma sürecinde bağlı ve bağımsız çiftlerin sayısının zamana karşı değişimi	78
Şekil 5.12.	Mono-atomik sistemler için ısıtma sürecinde bağlı ve bağımsız çiftlerin sayısının zamana karşı değişimi	79

Şekil 5.13. Mono-atomik sistemler için soğutma sürecinde farklı sıcaklıklarda elde edilen RDF eğrileri.....	84
Şekil 5.14. Mono-atomik sistemler için amorf fazdan itibaren farklı zamanlarda elde edilen RDF eğrileri.....	85
Şekil 5.15. Mono-atomik sistemler için amorf fazdan kristal faza dönüşüm sürecinde kristal yapıları temsil eden çiftlerin sayısının zamana göre değişimi.....	87
Şekil 5.16. Her bir rengin ayrı bir atom türünü temsil ettiği süper örgülerdeki bağlı çiftlere ait kök çiftler a) $L1_0$ türü süper örgü b) $L1_2$ türü süper örgü c) B2 türü süper örgü (kalın düz çizgiler bağlı çiftlere ait kök çiftin farklı tür atomdan oluştuğu, kısa çizgili çizgiler ise aynı tür atomdan oluştuğunu göstermektedir)	93
Şekil 5.17. Model alaşım sistemlerinin süper örgü yapısında kurulup 5×10^4 MD adım bekletilmesi ile elde edilen bağlı çiftlerin sayısının zamana karşı değişimi (kırmızı eğriler kök çiftin farklı tür atom, mavi eğriler ise aynı tür atom durumunu gösterir).....	94
Şekil 5.18. Model alaşım sistemlerinin 300K de elde edilen RDF eğrileri (siyah eğriler CuNi, mavi eğriler NiAl alaşımını temsil eder).....	95
Şekil 5.19. Model alaşım sistemleri için soğutma sürecinde farklı sıcaklıklarda elde edilen RDF eğrileri.....	96
Şekil 5.20. Model alaşım sistemleri için amorf fazdan itibaren farklı zamanlarda elde edilen RDF eğrileri.....	97
Şekil 5.21. Model NiAl alaşım sistemi için amorf fazda (300K) farklı MD adımları bekletilerek elde edilen RDF eğrileri.....	98
Şekil 5.22. Cu-%10Ni kompozisyonlu model ikili alaşım sistemi için amorf fazdan itibaren bekletme sürecinde elde edilen bağlı çiftlerin sayısının zamana karşı değişimi (siyah eğriler kök çiftinin atom türünün Cu-Cu ve Ni-Ni, kırmızı eğriler ise Cu-Ni durumlarını temsil etmektedir)	100

Şekil 5.23. Ni-%50Al kompozisyonlu model ikili alaşım sistemi için amorf fazdan itibaren bekletme sürecinde elde edilen bağlı çiftlerin sayısının zamana karşı değişimi (siyah eğriler kök çiftinin atom türünün Ni-Ni ve Al-Al, kırmızı eğriler ise Ni-Al durumlarını temsil etmektedir)	102
Şekil 5.24. Cu-%10Ni kompozisyonlu model ikili alaşım sistemi için amorf fazdan itibaren bekletme sürecinde elde edilen bağımsız çiftlerin sayısının zamana karşı değişimi (siyah eğriler kök çiftinin atom türünün Cu-Cu ve Ni-Ni, kırmızı eğriler ise Cu-Ni durumlarını temsil etmektedir)	100
Şekil 5.25. Ni-%50Al kompozisyonlu model ikili alaşım sistemi için amorf fazdan itibaren bekletme sürecinde elde edilen bağımsız çiftlerin sayısının zamana karşı değişimi (siyah eğriler kök çiftinin atom türünün Ni-Ni ve Al-Al, kırmızı eğriler ise Ni-Al durumlarını temsil etmektedir)	104
Şekil 5.26. Cu-%10Ni kompozisyonlu model ikili alaşım sistemi için amorf fazdan itibaren bekletme sürecinde atomik topakların sayısının zamana karşı değişimi.....	105
Şekil 5.27. Ni-%50Al kompozisyonlu model ikili alaşım sistemi için amorf fazdan itibaren bekletme sürecinde atomik topakların sayısının zamana karşı değişimi.....	106
Şekil 5.28. Model üçlü alaşım sisteminin 500K sabit sıcaklıkta ilk 10000 MD adımı belirlenen bağlı çiftlerin sayısının ve BYD parametre değerlerini değişimi a) bağlı çiftlerde kök çiftin atom türünün Cu-Cu, Al-Al ve Ni-Ni olması b) bağlı çiftlerde kök çiftin atom türünün Cu-Al olması durumunu gösterir c) Q_4 BYD parametresi d) W_4 BYD parametre değerlerinin MD adımı ile değişimi	109
Şekil 5.29. Model alaşım sisteminin 500-1100K sıcaklık aralığında bazı bağlı çiftlerin sayısının zamana karşı değişimi (kırmızı eğriler kök çiftin aynı farklı tür atom, siyah eğriler ise aynı tür atom türü olduğunu gösterir)	110
Şekil 5.30. CuAlNi alaşımının belirli bir sıcaklık aralığında deneysel olarak belirlenen bazı faz yapılarına karşılık gelen pik şiddetleri	111

Şekil 5.31. Üçlü alaşım sistemi için uygulanan ısı işlemler sürecinde elde edilen RDF eğrileri	112
Şekil 5.32. Üçlü alaşım sistemi için uygulanan ısı işlemler sürecinde elde edilen RDF eğrileri	113
Şekil 5.33. Uygulanan ısı işlemler süreci ve 300K sıcaklıkta bekletilme ile elde edilen bazı bağlı çiftlerin sayısının zamana karşı değişimi (kök çiftin atom türü durumları için siyah eğriler Cu-Cu, Al-Al, Ni-Ni; kırmızı eğriler Cu-Al, mavi eğriler Cu-Ni; yeşil eğriler Al-Ni atom türlerini temsil etmektedir)	114
Şekil 5.34. Uygulanan ısı işlemler süreci ve 400K de elde edilen bazı bağlı çiftlerin sayısının zamana karşı değişimi (kök çiftin atom türü durumları için siyah eğriler Cu-Cu, Al-Al, Ni-Ni; kırmızı eğriler Cu-Al, mavi eğriler Cu-Ni; yeşil eğriler Al-Ni etkileşimlerini temsil etmektedir)	116
Şekil 5.35. Uygulanan ısı işlemler süreci ve 500K de elde edilen bazı bağlı çiftlerin sayısının zamana karşı değişimi (kök çiftin atom türü durumları için siyah eğriler Cu-Cu, Al-Al, Ni-Ni; kırmızı eğriler Cu-Al, mavi eğriler Cu-Ni; yeşil eğriler Al-Ni etkileşimlerini temsil etmektedir)	117
Şekil 5.36. 1421 bağlı çiftlerin sayısının a) belirli zaman aralığındaki b) belirli bir MD adımı aralığındaki değişimi (siyah eğriler kök çiftin Cu-Cu, Al-Al, Ni-Ni; kırmızı eğriler ise kök çiftin Cu-Al atom türünde olması durumu gösterir).....	118
Şekil 5.37. 2211 bağısız çiftlerin sayısının a) belirli zaman aralığındaki b) belirli bir MD adımı aralığındaki değişimi (siyah eğriler kök çiftin Cu-Cu, Al-Al, Ni-Ni; kırmızı eğriler ise kök çiftin Cu-Al atom türünde olması durumu gösterir).....	119
Şekil 5.38. Model üçlü alaşım sistemi için uygulanan ısı işlemler ve amorf fazdan itibaren farklı tavlama sıcaklıklarında atomik topakların sayısının zamana karşı grafiği a) 400K b) 500K tavlama sıcaklığı	121
Şekil 5.39. Model üçlü alaşım sisteminin amorf fazdan itibaren farklı tavlama sıcaklıklarında belirli zaman bekletilmesi ile elde edilen RDF eğrileri a) 400K ve b) 500K tavlama sıcaklıkları (Amorf faz (300K) başlangıç zamanı olarak alınmıştır).....	123

Şekil 5.40. Farklı atom sayılarında kurulan üçlü alaşım sistemindeki 1421 bağlı çiftlerin MD adımına karşı grafiği a) 400K ve b) 500K tavlama sıcaklıkları (siyah eğriler kök çiftin Cu-Cu, Al-Al, Ni-Ni; kırmızı eğriler ise kök çiftin Cu-Al atom türünde olması durumu gösterir).....	124
Şekil 5.41. 54000 atomlu model üçlü alaşım sistemi için ekstra 55×105 MD adımı bekletilerek elde edilen 1421 bağlı çiftlerin sayısının zamana karşı grafiği (siyah eğriler kök çiftin Cu-Cu, Al-Al, Ni-Ni; kırmızı eğriler ise kök çiftin Cu-Al atom türünde olması durumu gösterir).....	126
Şekil 5.42. 400K tavlama sıcaklığında amorf ve kristal yapıları temsil eden bağlı çiftlerin sayısının zamanla değişimi	127
Şekil 5.43. 500K tavlama sıcaklığında amorf ve kristal yapıları temsil eden bağlı çiftlerin sayısının zamanla değişimi	128
Şekil 5.44. Farklı tavlama sıcaklıklarında elde edilen $\ln[-\ln(1-x)]$ 'nin $\ln t$ 'ye göre değişiminin fit edilmiş doğru grafikleri.....	129
Şekil 5.45. 54000 atomlu model üçlü alaşım sisteminin amorf fazdan itibaren Q_6 BYD parametre değerlerinin zamana karşı değişimi.....	131
Şekil 5.46. 54000 atomlu model üçlü alaşım sisteminin 500K sıcaklıkta FCC tabanlı örgü yapısında kararlı kaldığı zaman sürecinde elde edilen Q W dağılımı (her bir renk ayrı bir topak yapısını temsil etmektedir. Siyah renkte gösterilen artı, çarpı ve kare simgeleri sırasıyla DHCP, BCC ve FCC topaklarının en ideal yapıdaki BYD parametre değerlerini göstermektedir)	132
Şekil 5.47. 500K tavlama sıcaklığında elde edilen kristal fazın son MD adımında Q - W dağılımı (her bir renk ayrı bir topak yapısını temsil etmektedir. Siyah renkte gösterilen artı, çarpı, kare, çokgen ve daire simgeleri sırasıyla HCP, DHCP, BCC, FCC ve ICOS topaklarının en ideal yapıdaki BYD parametre değerlerini göstermektedir; sarı daire noktalar tüm topakların Q_4 - W_4 dağılımını, açık mavi kare noktalar tüm topakların Q_6 - W_6 dağılımını gösterir)	133
Şekil 5.48. DO_3 süper örgü yapısını meydana getiren bağlı üçlüler	134
Şekil 5.49. Hekzagonal yapısını meydana getiren bağlı üçlüler	135

Şekil 5.50. Yüzey merkezli kübik yapısını meydana getiren bağlı üçlüler	136
Şekil 5.51. ICOS yapısını meydana getiren bağlı üçlüler	137
Şekil 5.52. Model üçlü alaşım sistemi için bağlı üçlülerin sayısal değişiminin zamana karşı grafiği.....	138
Şekil 5.53. Faz dönüşümleri süreçlerinde farklı örgülerde meydana gelen bağlı üçlülerin sayısının zamana karşı değişimi a) 500K den 1100K ne kadar ısıtma süreci b) ve c) amorf fazdan (300K) itibaren ısıtılarak kristal faza dönüşüm süreci.....	139

TABLolar LİSTESİ

Sayfa No

Tablo 3.1. Bir BCC topağına uygulanan ve $l=4$ için hesaplanan küresel harmonik değerleri	27
Tablo 3.2. Bir BCC topağına uygulanan ve farklı l sayıları için hesaplanan $\bar{Q}_{lm}(i)$ değerleri	29
Tablo 3.3. Bir FCC topağına uygulanan ve farklı l sayıları için hesaplanan $\bar{Q}_{lm}(i)$ değerleri.....	31
Tablo 3.4. En ideal yapıda bazı topaklar için Q_l ve $\hat{W}_l$ değerleri.....	36
Tablo 3.5. İdeal örgülerde belirli C/A oranlarına karşılık gelen bağlı çiftlerin sayısı	38
Tablo 3.6. Bir FCC topağında bağlı ve bağımsız çiftlerin tüm bağ yapan durumlar üzerinden normalize edilmiş değerleri.....	42
Tablo 3.7. Farklı yapıdaki topaklar ve bulk kristal örgüler içindeki bağlı çiftlerin normalize edilmiş değerleri.....	46
Tablo 3.8. Farklı yapıdaki topaklar ve bulk kristal örgüler içindeki bağımsız çiftlerin normalize edilmiş değerleri.....	47
Tablo 5.1. Cu sistemi için sıvı fazda 5 farklı MD integrasyon adımında bekletilerek soğulup, amorf fazdan kristal faza dönüşüm sürecinde son MD adımında hesaplanan bağlı ve bağımsız çiftlerin yüzdesi	81
Tablo 5.2. Ni sistemi için sıvı fazda 5 farklı MD integrasyon adımında bekletilerek soğulup, amorf fazdan kristal faza dönüşüm sürecinde son MD adımında hesaplanan bağlı ve bağımsız çiftlerin yüzdesi	82

Tablo 5.3. Ni-Al model alaşım sistemi için sıvı fazda beş farklı MD adımlarında (O:Onbin, E:Ellibin, Y:Yüzbin, Ü:Üçyüzbin, B:Beşyüzbin MD adımı) bekletilip soğutulan ve kristal fazda da son MD adımında elde edilmiş bağlı ve bağsız çiftlerin yüzdesel oranları (A-A kök çiftin aynı atom türleri (Ni-Ni ve Al-Al), A-B ise kök çiftin farklı atom türünü (Ni-Al) göstermektedir).....	90
---	----

Tablo 5.4. Cu-Ni model alaşım sistemi için sıvı fazda beş farklı MD adımlarında (O:Onbin, E:Ellibin, Y:Yüzbin, Ü:Üçyüzbin, B:Beşyüzbin MD adımı) bekletilip soğutulan ve kristal fazda da son MD adımında elde edilmiş bağlı ve bağsız çiftlerin yüzdesel oranları (A-A kök çiftin aynı atom türleri (Ni-Ni ve Cu-Cu), A-B ise kök çiftin farklı atom türünü (Cu-Ni) göstermektedir)	91
--	----

SEMBOLLER LİSTESİ

A, B, C	: Moleküler dinamik hücre vektörler
h	: Moleküler dinamik hücre şeklini tanımlayan matris
N	: Atom sayısı
r_{ij}	: i ve j atomları arası uzaklık
r_0	: En yakın atomlar arasındaki uzaklık
s_i	: i atomunun moleküler dinamik hücre eksenlerine göre konum vektörleri
G	: Metrik tensör
LPR	: Parrinello-Rahman tarafından önerilen Lagrange fonksiyonu
Ω	: Moleküler dinamik hücresinin hacmi
θ ve ϕ	: polar ve azimuthal açılar
$Y(\theta, \phi)$	: Küresel harmonik ifadesi
P_l^m	: Bağlı Legendre fonksiyonu
$\bar{Q}_{lm}(i)$	: Yerel bağ yönelim düzeni parametresi
Q_l	: İkinci mertebeden değişmezlik parametresi
$\hat{W}_1$	: İndirgenmiş değişmezlik parametresi
$g(r)$	: Radyal dağılım fonksiyonu
Δt	: İntegrasyon adım büyüklüğü
C ve A	: MD hücresinin eksen uzunlukları
n	: Avrami üsteli/katsayısı

KISALTMALAR LİSTESİ

AMFTPK	: Amorf Topak
BCC	: Cisim Merkezli Kübik Yapı
BYD	: Bağ Yönelim Düzeni
DEFTPK	: Defekte Olmuş Topak
DHCP	: Çift Hekzagonal Yapı
EAM	: Gömülmüş Atom Metodu
FCC	: Yüzey Merkezli Kübik Yapı
FCT	: Yüzey Merkezli Tetragonal Yapı
HA	: Honeycutt-Andersen
HCP	: Hekzagonal Sıkı Paket Yapı
ICOS	: Icosahedral Yapı
JMA	: Johnson-Mehl-Avrami
MD	: Moleküler Dinamik
PEF	: Potansiyel Enerji Fonksiyonu
PR	: Parinello-Rahman
RDF	: Radyal Dağılım Fonksiyonu
SC	: Sutton-Chen Fonksiyonu

1. GİRİŞ

20. yüzyılın başlarından günümüze kadar gelen sanayi ve teknolojiadaki çok hızlı ilerlemeler, modern teknoloji alanında birbirinden farklı pek çok fiziksel olayın anlaşılması yanı sıra teknolojiye kullanılan malzemelerin içyapısını meydana getiren atomik topakların (clusters) detaylı olarak incelenmesinde büyük rol oynamıştır. Topaklar, genellikle makroskopik katılar ile atom ya da moleküller gibi parçacıklar arasında bulunan bir faz biçimi olarak dikkate alınabilen ve katı fazda birbirleriyle farklı şartlar altında etkileşebilen atom gruplarıdır [1-4]. Topak gruplarını içeren maddeler topak bileşikleri olarak bilinirler ve bu maddelerin daha karışık kompozisyonları topak malzemeleri olarak adlandırılır. Topaklar karakteristik özelliklerinden dolayı, pek çok önemli kimyasal reaksiyonların oluşmasında, katalizör mekanizmasının temel özelliklerinin bilinmesinde, maddelerin elektronik, manyetik ve moleküler seviyede inorganik nano-kristal davranışlarının anlaşılmasında çok önemli bilgiler sağlamaktadır. Bu nedenle, bugün sadece fizikçiler değil, fen ve mühendislik bilim dallarında topaklar üzerine yapılan teorik çalışmalar maddelerin özelliklerini anlamada önemli rol oynamaktadır [5,6].

Atomik topaklarla ilgili literatürde önemli bir yere sahip çok sayıda bilimsel çalışma yapılmıştır. Bu çalışmaların önemli bir kısmını metal ve iyonik topaklar oluşturmaktadır. 1986'da Morse [7], geçiş metallerin küçük ve büyük heteronükleer (heteronuclear) ve homonükleer (homonuclear) topaklanmalarını incelemiş ve aynı zamanda iyonik topakların özellikleri ile ilgili çalışmalar yapmıştır. Aynı yıl Castlemen ve Keesee [8], iyonik topakların karakterizasyonu ve oluşumunu incelemiş, bu tür topakların kimyasal tepkilerini elektronik ve yapısal özellikleriyle karşılaştırmıştır. Yine bu yıllarda pek çok araştırmacı, metal topakların karmaşık yapılarını, geçiş özelliklerini, kimyasal ve elektronik durumlarını incelemişlerdir. Halıcıoğlu ve Bauschlicher [2], topaklar üzerinde yapılan deneyler ve teorik çalışmalar arasındaki benzerliklerin belirlenmesinin yanı sıra benzetim çalışmalarına dayalı değişik araştırma tekniklerinin sınırlamalarını tartışmışlardır. Potansiyel modeline dayanan benzetim tekniği ve “ab initio” metotları gözden geçirilmiş ve son zamanlardaki literatürlerden belirli örnekler verilmiştir.

Günümüzdeki mevcut gelişmiş teknolojik donanımlar, malzemelerin atomik boyutlarda mekanik ve termodinamik özelliklerini belirlemek için deneysel olarak istenilen seviyeye ulaşmada yetersiz kalmaktadır. Ancak, aynı durum teorik açıdan ele alındığında

,araştırmacılar bu eksikliği güçlü bilgisayar ortamında farklı yaklaşımlara dayanan metotlar kullanarak malzemelerin birçok özelliğini detaylı olarak inceleme ve kontrol altına alma fırsatı yakalamışlardır. Örneğin, Monte-Carlo (MC) ve Moleküler Dinamik (MD) benzetim (simulasyon) yöntemleri en çok kullanılanları olup maddelerin hem mekanik hem de termodinamik (sıcaklık, basınç gibi) zelliklerinin incelenmesinde deneysel çalışmalara ışık tutan veya öncülük yapan olumlu sonuçlar vermektedirler [9-11]. Bu iki metodun ortak özellikleri, klasik etkileşmeleri dikkate alarak bilgisayar üzerinde bir dizi hesap yaptıktan sonra sistemin makroskobik veya mikroskobik yapısı hakkında bilgiler sağlamaktır.

Metalik sistemlerin MD benzetimleri ile incelenmesinde kullanılan en önemli potansiyel enerji fonksiyonu (PEF) uygulamalarından birisi, Daw ve Baskes [12] tarafından geliştirilen Gömülmüş Atom Metodudur (EAM). Özellikle geçiş metallerinin modellenmesinde oldukça başarılı sonuçlar kaydetmiş olan EAM günümüze kadar birbirinden farklı pek çok uygulama alanı ile geliştirilmiştir. Bu gelişmeler genel olarak itici ve çekici etkileşme fonksiyonlarının yapısındaki değişikliği içermektedir. Bu fonksiyonların en sade biçimde kullanıldığı EAM yapısı Sutton ve Chen tarafından nerilen SC-EAM dur ve özellikle modellenen alaşım sistemlerinden başarılı sonuçlar elde edilmiştir [13].

Son zamanlarda MD benzetim yönteminin gelişimi ile birlikte topaklar üzerine ciddi çalışmalar yapılmış ve MD yöntemi yapısal analiz metotlarında kullanılmaya başlanmıştır. Bunlardan en önemli iki analiz tekniğinde; ilki Steinhart vd. [14] tarafından hızlı-soğutulmuş Lennard-Jones sıvılarına uygulanan ve sistemin yerel düzeninin incelenmesine olanak veren bağ yönelim düzeni parametreleridir (bond orientational order parameters). Bu parametreler özellikle üç boyutta tek atomlu metallere ve alaşımlarda kullanılmış, kristal ve ikosahedral (icosahedral) simetrilerin teorik olarak incelenmesinde önemli bir rol oynamıştır. İkincisi, Honeycutt ve Andersen [15] metodu olarak bilinen çift analiz (pair-analysis) metodu ile farklı soğutma şartlarında hazırlanmış alaşımlardaki kısa-mesafe düzenine sahip bağlı (bonded) ve bağsız (non-bonded) iftlerin yapısı araştırılmış ve böylece sistemde meydana gelen mikro-topakların yapısal faz dönüşümlerindeki etkileri analiz edilmiştir.

Metal ve alaşımların uygulanan farklı sıcaklık ve mekanik etkiler altında dikkat çekici özellikler sergilemesi sonucu teknolojik kullanımı ve araştırılması yıllar öncesinden günümüze taşınmıştır. Yapılan araştırmalarda maddelerin yapısını oluşturan atomik topakların, bu özelliklerin oluşum mekanizmasında çok önemli rol oynadığı belirlenmiştir

[4,16,17]. Teknolojik açıdan birçok alanda yeni gelişmelere ışık tutan metaller ve alaşımları üzerindeki temel çalışmalar, onların fiziksel özelliklerini belirlemeyi amaçlamaktadır. Bu metaller ve alaşımlar üzerinde yürütülen en önemli çalışmalardan biri malzemelerin ısı işlemler süreçlerindeki fiziksel davranışlarının incelenmesidir. Özellikle, sıcak ve soğuk olarak yapılan deformasyon işlemlerinde, malzemeler farklı davranışlar gösterir [18]. Bu davranışların incelenmesi gereken en önemli basamaklarından biri malzemelerin çekirdeklenme ve yeniden kristalleşme sürecidir.

Metal ve alaşımlarda meydana gelen toparlanma ve yeniden kristalleşme olayı, deformasyon miktarına, deformasyon sıcaklığına, ısı işlem zamanına, ilk tane boyutuna, malzemenin ilk doymuşluk oranına oldukça bağlı olduğu bilinmektedir [19,20]. Malzeme içerisinde küçük atomik grupların bulundukları bölgelerde birbirleriyle etkileşimlerinin çekirdeklenme ve büyüme hızı gibi kristalleşme kinetiklerini ne derecede etkilediği kristalleşme sürecinde bilinmesi gereken bir olgudur. Kristalleşme süreçleri boyunca beklenen fiziksel davranışların gerçekleşmesinde malzemelerin başlangıç fazının çok büyük bir önemi vardır. Sıvı fazdan itibaren yüksek soğutma hızıyla soğutulan malzemeler ilk önce amorf fazda katılaşır ve daha sonra birçok parametreye bağlı olarak amorf fazdan kristal faza dönüşüm gerçekleşir [21-23].

Amorf maddeler, hızlı katılaşma sürecini içeren değişik yöntemlerle elde edilir. Bu yöntemlerden biri, malzeme erime noktasında sıvı fazda iken hızlı soğutma yöntemidir. Hızlı bir şekilde meydana gelen katılaşma sırasında sıvı fazda çok hareketli olan atomlar dondurulmuş olur. Bu şekilde elde edilen metalik malzemelerin mikro yapıları düzensizdir ve yapısal olarak birbirinden farklı türde atomik topaklardan oluşur [24]. Bundan dolayı, yeni malzemeler üretmede ve malzeme özelliklerinin açıklanmasında, malzemeyi meydana getiren atomik topakların oluşum ve dönüşüm gibi mekanizmalarının bilinmesi önem kazanır. Farklı soğutma hızları kullanılarak elde edilen amorf malzemeler, kristal metaller ve alaşımlar gibi pek çok sistemin yapısal özelliklerini belirlemek bilimsel açıdan önemlidir. Özellikle, bu tür sistemlerin iç dinamiğini belirleyen atomik topaklar ve yerel düzen üzerine yapılan teorik ile deneysel çalışmalar hızla artmaktadır [25-27]. Bu sayede, endüstriyel amaçlı bol miktarda metalik alaşımlar üretilmektedir. Pek çok metalik alaşım yapısal özelliklerine bağlı olarak mekaniksel, elektriksel vs. gibi farklı fiziksel davranış sergilerler. Örneğin, amorf alaşımlar kristal yapıdaki demir ya da nikel alaşımlarından 2-3 kat daha fazla elektriksel ve aynı zamanda çok iyi korozyon direncine sahiptirler.

Bu tez çalışmasında, bakır bazlı CuAlNi üçlü model alaşım sisteminde amorf fazdan kristal faza dönüşüm sürecinde, deneysel olarak gözlenmesi oldukça zor olan mikro/nano boyutundaki atomik topakların yapısal özelliklerinde meydana gelen değişimler MD metodu kullanılarak bilgisayar ortamında modellenmesi yapılarak incelenmesi amaçlanmıştır. Bu amaçla, Parrinello-Rahman (PR) şekil ve hacimce değişebilir MD benzetim yöntemi ve SC-EAM potansiyel modeli kullanılarak 5324 atomlu Cu ve Ni mono-atomik (tek atomlu) sistemler, 5488 atomlu CuNi (Cu-%10 Ni) ile NiAl (Ni-%50Al) ikili alaşım sistemleri ve 5488 ve 54000 atomlu CuAlNi (Cu-%26,8Al-%2,5Ni) üçlü alaşım sistemi incelenmiştir. Amorf fazdan kristal faza dönüşüm sürecinde yapısal analizler Radyal Dağılım Fonksiyonları (RDF) ve atomik topakların yapısal özellikleri yerel bağ yönelim düzeni (BYD) parametreleri ile Honeycutt-Andersen (HA) metodu kullanılarak belirlenmeye çalışılmıştır. Amorf fazdan kristal faza dönüşüm sürecinde, HA metodu ile belirlenen kristal yapıyı temsil eden çiftlerin sayısının çekirdeklenme ve büyüme hızında önemli rol oynadığı tespit edilmiştir. Üçlü alaşım sistemi, amorf fazdan itibaren farklı tavlama sıcaklıklarından kristal faza dönüşümü belirlenmiştir. Bu sıcaklıklarda, farklı atom sayısına sahip MD hücresi ile yeniden kristalleşme sürecinin nasıl değiştiği gözlenmiştir. Bununla birlikte, deneysel ölçümlerden elde edilen sonuçlara göre belirlenen Johnson-Mehl-Avrami (JMA) analizindeki Avrami üsteli değeri MD yöntemle belirlenen kristal yapıyı temsil eden bağlı çiftlerin yüzdesel değişimi incelenerek hesaplanmıştır ve bu değere göre 500K tavlama sıcaklığında hacimsel çekirdeklenme ile iki boyutta büyüme meydana geldiği tespit edilmiştir. 54000 atomlu model üçlü alaşım sistemi için HA metodu ile belirlenen bağlı çiftler, literatürde bilinen mono-atomik ve ikili alaşım sistemlerine uygulanmasından farklı olarak üçlü alaşım sisteminde bağlı üçlüler şeklinde tanımlanmıştır. Bu bağlı üçlülerin temsil ettiği örgü yapılarının faz dönüşümleri sırasında yapısal özellikleri ve kararlılık durumları incelenmiştir. Benzetim çalışmaları için gerekli bilgisayar programları Fortran dilinde yazılmış ve çalışmalar Linux işletim sisteminde 4 çekirdekli yeni nesil işlemcilerde gerçekleştirilmiştir.

2. MATERYAL ve METOT

2.1. Moleküler Dinamik Benzetimi

Moleküler dinamik benzetim yöntemi, klasik etkileşimleri dikkate alarak bilgisayar üzerinde bir dizi hesaplama yaptıktan sonra sistemin mikroskobik veya makroskobik yapısı hakkında bilgiler sağlar [28]. Klasik MD yöntemi, sabit hacimli (V), sabit parçacık sayılı (N) ve sabit enerjili (E) sistemlere uygulanmaktadır. Bu yöntem de; kübik bir hesaplama hücresi (MD hücresi – MDH) içine yerleştirilen atomların birbirleri üzerindeki kuvvetleri, potansiyel enerji fonksiyonları yardımıyla hesaplanarak, sistemin hareket denklemleri sayısal olarak çözülür [9, 29]. Bununla birlikte MD yöntemi, 1981 yılında Parrinello ve Rahman tarafından sistemin hacim ve şekilce değişimi dikkate alınarak geliştirilmiştir [30]. Bir moleküler dinamik benzetimi genel olarak; hazırlık, integrasyon ve dengeleme, sonuçların alınması ve analizi olmak üzere üç adımda planlanır [11, 28]. *İlk adımda*, bir başlangıç değer problemi haline getirilmiş hareket denklemleri için; parçacıkların ilk konumları, ilk hızları tanımlanır ve sistemin başlangıç şartları oluşturulur. *İkinci adımda*, çözülmeye hazır hareket denklemleri, çeşitli sayısal integrasyon algoritmaları yardımıyla bilgisayarda çözülerek, sistemin başlangıçta tanımlanan termodinamik şartları için faz uzayında minimum enerjili noktaya hareket etmesi ve orada durulması sağlanır. *Son adımda* ise, dengeye yerleşmiş sistem üzerinde çeşitli ölçümler yapılarak veriler elde edilir.

2.2. Şekil ve Hacimce Değişebilir Moleküler Dinamik Yöntemi

Hacim değişimine bağlı madde özelliklerinin veya davranışlarının MD benzetimleri ile incelenmesi, ilk defa Andersen tarafından ileri sürülen izotropik hacim değişiminin sağlandığı MD yöntemi ile mümkün olmuştur [31]. Andersen, hacim değişiminin parçacık konumları üzerindeki etkisini dikkate alarak, kübik MD hücresi içindeki bir i parçacığının konumunu

$$\mathbf{r}_i = L\mathbf{s}_i = \Omega^{1/3}\mathbf{s}_i \quad (2.1)$$

şeklinde hücre kenarlarına lineer bağımlı olarak tanımlamıştır. Burada Ω , MD hücresinin hacmi ve $L = \Omega^{1/3}$ olup MD hücre kenarıdır. s_i , elemanları 0 ile 1 aralığında birimsiz sayılardan meydana gelen bir vektördür.

Parrinello ve Rahman MD hücre eksenlerini birbirinden bağımsız zamanın fonksiyonu olan $\mathbf{A}(t)$, $\mathbf{B}(t)$, $\mathbf{C}(t)$ şeklinde üç vektörle tanımlamışlardır [30]. MD hücresi içindeki bir parçacığın konumu;

$$\mathbf{r}_i = \mathbf{A}(t)\xi_i + \mathbf{B}(t)\eta_i + \mathbf{C}(t)\zeta_i \quad (2.2)$$

bağıntısı ile belirlenir. Burada $\mathbf{A}(t)$, $\mathbf{B}(t)$ ve $\mathbf{C}(t)$ vektörlerinin kartezyen koordinatlardaki bileşenleri $\mathbf{h} = (\mathbf{A}, \mathbf{B}, \mathbf{C})$ şeklinde ifade edilen bir matrisle tanımlanır ve

$$\mathbf{h} = \begin{pmatrix} A_x & B_x & C_x \\ A_y & B_y & C_y \\ A_z & B_z & C_z \end{pmatrix} \quad (2.3)$$

olarak yazılır. Sütun vektörleri $\mathbf{s}_i = (\xi_i, \eta_i, \zeta_i)$ olmak üzere $\mathbf{h}$ matrisi

$$\mathbf{r}_i = \mathbf{h}\mathbf{s}_i \quad (2.4)$$

dir. i ve j parçacıkları arasındaki uzaklığın karesi

$$\mathbf{r}_{ij}^2 = (\mathbf{s}_i - \mathbf{s}_j)^t \mathbf{G} (\mathbf{s}_i - \mathbf{s}_j) \quad (2.5)$$

ifadesi ile verilmektedir. Burada $\mathbf{G}$ metrik tensör olarak adlandırılır ve

$$\mathbf{G} = \mathbf{h}^t \mathbf{h} \quad (2.6)$$

olarak verilir. ^t vektör veya tensör transpozunu göstermektedir. MD hücresinin hacmi

$$\Omega = \|\mathbf{h}\| = \mathbf{A} (\mathbf{B} \wedge \mathbf{C}) \quad (2.7)$$

ile verilir. MD hücresinin yüzey büyüklükleri ve yönelimleri $\sigma = (\mathbf{B} \wedge \mathbf{C}, \mathbf{C} \wedge \mathbf{A}, \mathbf{A} \wedge \mathbf{B})$ şeklinde bir matris ile tanımlanır.

Şekil ve hacimce değişebilen (*NPH*) topluluğunun Lagranjiyeni

$$L_{PR} = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N m_i (\dot{\mathbf{s}}_i^t \mathbf{G} \dot{\mathbf{s}}_i) - \Phi(\mathbf{r}) + \frac{1}{2} W \text{Tr}(\dot{\mathbf{h}}^t \dot{\mathbf{h}}) - p_{\text{dış}} \Omega \quad (2.8)$$

şeklinde yazılabilir [30]. Burada $\text{Tr}(\dots)$ tensör izi olarak kullanılmıştır. W kütle boyutunda keyfî bir sabittir. Sistemin hareket denklemleri

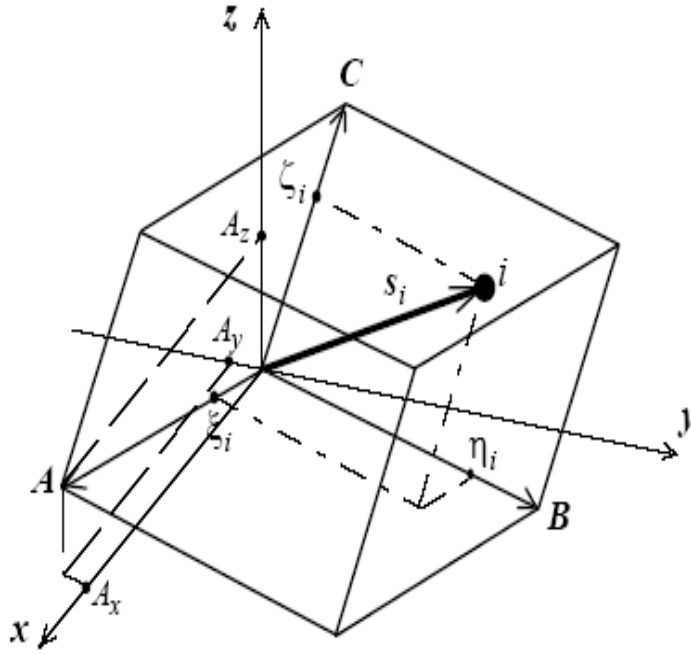
$$\ddot{\mathbf{s}}_i = - \sum_{j \neq i}^N m_i^{-1} \frac{d\phi(r_{ij})}{r_{ij} dr_{ij}} (\mathbf{s}_i - \mathbf{s}_j) - \mathbf{G}^{-1} \dot{\mathbf{G}} \dot{\mathbf{s}}_i \quad \text{ve} \quad \ddot{\mathbf{h}} = W^{-1} (\Pi - P) \sigma \quad (2.9)$$

olarak bulunur. Burada Π mikroskobik zor tensörü olarak adlandırılır ve diyadik formda,

$$\Pi = \Omega^{-1} \left[\sum_{i=1}^N m_i \mathbf{v}_i \mathbf{v}_i - \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{d\phi(r_{ij})}{r_{ij} dr_{ij}} \mathbf{r}_i \mathbf{r}_j \right] \quad (2.10)$$

şeklinde verilir [30].

PR yönteminde düşünülen MD hücresinin kartezyen koordinat sistemindeki üç boyutlu görüntüsü Şekil 2.1 de verilmiştir.



Şekil 2.1. MD hücresinin Kartezyen koordinat sistemindeki üç boyutlu görüntüsü [11].

2.3. İki Cisim Etkileşmeleri ve Potansiyel Enerji Fonksiyonları

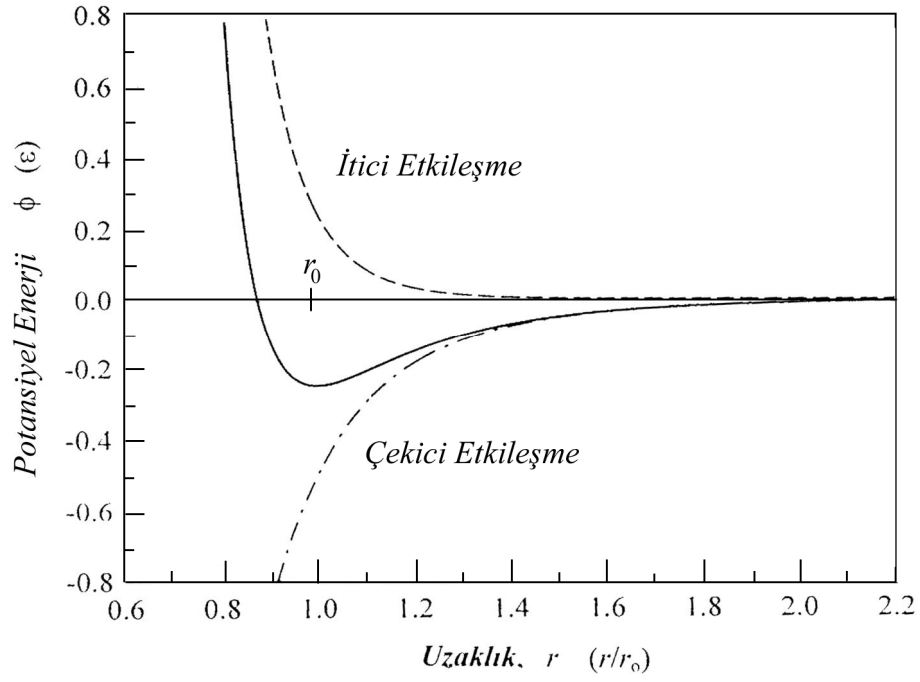
Maddelerin mikroskopik özelliklerini teorik olarak incelemeye, atomlar arası etkileşmelerin modellenmesi oldukça önemlidir. Maddelerin değişen dış şartlar altında sergiledikleri davranışları önceden tahmin etmek için yapılan teorik çalışmalar, bilgisayar benzetimlerinin geliştirilmesi ile farklı bir boyut kazanmıştır. Mikroskopik incelemeler için bilgisayar benzetim çalışmalarının gerçeğe uygun sonuçlar vermesinde anahtar faktör, atomlar arası etkileşmelerin matematiksel olarak doğru modellenmesidir. İki cisim veya çok cisim etkileşmelerini modellemek amacıyla kullanılan matematiksel ifadeler *Potansiyel Enerji Fonksiyonu* (PEF) denir. MD benzetimlerinden doğru sonuçların alınabilmesi, atomlar arasındaki fiziksel etkileşmeleri tanımlayan potansiyel enerji fonksiyonlarının gerçekçi tanımlanmasına bağlıdır. Bu nedenle, sade bir fonksiyon oluşturmak, fonksiyonun doğruluğunu arttırmak ve en az parametre ile maddeleri tanımlamak amacıyla günümüze kadar tanımlanmış pek çok PEF yaklaşımı bulunmaktadır [12,32].

Metalik ve Van Der Waals bağ kuvvetleri küresel simetri özelliği gösterir. Atomlar arasındaki uzaklığın artması halinde ise genellikle dipol-dipol etkileşmelerini temsil eden Van Der Waals kuvvetinden kaynaklanan çekici bir kuvvet doğar. Atomlar arasındaki

denge bağ uzunluğunu temsil eden r_0 değerinde itici ve çekici kuvvetler birbirlerine eşit olur. Düşük sıcaklıklarda küresel olmayan bir atom, yüksek sıcaklıklarda dönme hareketinin uyarılması sonucu dönmeye başlayarak küresel simetri kazanabilir. Bunun sonucunda, düşük sıcaklıktaki kristal yapı, sıcaklığın artmasıyla daha yüksek simetri özelliği gösteren farklı kristal yapılara dönüşebilir. Bütün bunlar dikkate alındığında, PEF için kesin çözümler yerine çeşitli yaklaşımlar kullanılır. Bu yaklaşımlar genel olarak, *Ampirik*, *Yarı-Ampirik* ve *Teorik* olarak sınıflara ayrılabilir. Merkezi olan ve merkezi olmayan etkileşimler sırasıyla *iki cisim etkileşmesi* ve *çok cisim etkileşmesi* şeklinde isimlendirilir.

Bununla birlikte, uzun zamandır kullanılan Born-Mayer, Mie, Morse, Lennard-Jones (LJ) ve Buckingham gibi ikili potansiyel enerji fonksiyonları da güncelliğini korumaktadır. Buraya kadar verilen potansiyel enerji fonksiyonları, katı-katı faz dönüşümlerinin açıklanmasında başarısız olmuştur. Çünkü tek minimumlu Morse ve LJ gibi fonksiyonlar, tek atomlu sistemler için yarı-kararlı bir örgü tanımlayamazlar [11]. Metalik sistemleri modellemek amacıyla kullanılan iki cisim etkileşme potansiyellerinin kolayca yorumlanabilme ve hızlı hesaplama avantajları yanında küresel simetrik etkileşmelere uygulanması gibi birtakım sınırlamalarının olması, araştırmacıları çok cisim potansiyellerini kullanmaya yöneltmiştir [11]. Bu nedenle son yıllarda birçok geçiş metalinin termodinamik ve yapısal özelliklerinin doğru olarak yeniden üretilmesi için deneysel ve yarı-deneysel çok cisim potansiyellerinin geliştirilmesinde önemli ilerlemeler sağlanmıştır. Gerçek atomik sistemlerin temel durum özelliklerini belirlemek amacıyla, gömülmüş atom metodu (EAM) geliştirilmiştir [33,34]. Bu metotta her bir atom sistemdeki diğer atomların oluşturduğu elektron gazına gömülmüş olarak düşünülmektedir.

Şekil 2.2 de görüldüğü gibi, bir r_0 noktasında PEF eğrisi bir ekstremum noktasına sahiptir. Bu noktada enerji, en küçük değerini almaktadır ki bu kararlı denge halidir. r_0 , denge bağ uzunluğu olarak ifade edilmektedir [35].



Şekil 2.2. İki atom arasındaki itici ve çekici etkileşme enerjisinin atomlar arası uzaklığa bağlı değişimi [35].

2.4. Gömülmüş Atom Metodu (Embedded Atom Method – EAM)

Daw ve Baskes tarafından orijinal olarak geliştirilen *Gömülmüş Atom Metodu*nda bir kristalin toplam enerjisi,

$$E_{top} = \frac{1}{2} \sum_{\substack{i,j \\ (i \neq j)}} \phi_{ij}(R_{ij}) + \sum_i F_i[\rho_i] \quad (2.11)$$

şeklinde ifade edilmektedir [12]. Bu eşitlikte ilk terim ϕ_{ij} , i ve j atomları arasındaki iki cisim etkileşme potansiyeli, ikinci terim $F_i[\rho_i]$, ρ_i yük yoğunluğuna bağlı gömme fonksiyoneli. Bir i atomunun bulunduğu konumdaki toplam yük yoğunluğu, sistemdeki diğer atomların yük yoğunluklarının katkısından oluşur [12].

$$\rho_i = \sum_{\substack{j=1 \\ (j \neq i)}}^N \rho_j(r_{ij}) \quad (2.12)$$

Yük yoğunluğuna bağlı gömme enerjisi, atomun iç kabuklarındaki elektronlara bağlı değildir. Sadece valans elektronlarının katkısıyla meydana gelir [12]. Gömülmüş atom modeli ile yapılan yaklaşımların geçerliliği, gömme enerjisi terimindeki yük yoğunluğunun tam olarak belirlenmesine bağlıdır. Yük yoğunluğunun belirlenmesinde çeşitli zorluklarla karşılaşılır. Bu yüzden birçok yoğunluk ifadesi tanımlanmıştır. Bazı fonksiyonlara göre yük yoğunluğu, elektron dalga fonksiyonlarından kuantum mekaniksel olarak da elde edilebilir [12,34].

Değişik araştırmacılar tarafından geliştirilen farklı türlerdeki EAM yapıları, farklı gömme enerji fonksiyonları, elektron yoğunlukları ve iki cisim etkileşme fonksiyonları içermektedir [36]. Bu farklı EAM yapıları arasında en önemlilerinden bir tanesi de Sutton-Chen (SC) çok cisim potansiyel fonksiyonları sayılabilir. Matematiksel olarak daha sade bir yapıya sahip olması ve oldukça uzun mesafeli etkileşimleri içermesinden dolayı SC potansiyeli bilgisayar benzetim çalışmalarında oldukça yaygın olarak kullanılır.

2.5. Benzetim Çalışmalarında Faz Analiz Yöntemleri

Katıların mikroskobik yapılarını, termodinamik parametrelerini ve mekanik özelliklerini belirlemek için çeşitli deneysel yöntemler bulunmaktadır. Bilgisayar benzetimlerinin gerçek deneylere benzer sonuçlar üretmesi, katıların yapısal özelliklerini teorik ifadelerle temsil etmek ve bunları gerçek deneyler ile karşılaştırmak için çeşitli yöntemler oluşturulmuştur [35].

Yapısal faz geçişlerinin MD benzetimleriyle incelenmesinde; *i)* Termodinamik analizler, *ii)* Atomik koordinatların izlenmesi, *iii)* Radyal dağılım fonksiyonu, *iv)* Kare ortalama yerdeğiştirmeler gibi teorik analiz işlemleri yapılmaktadır.

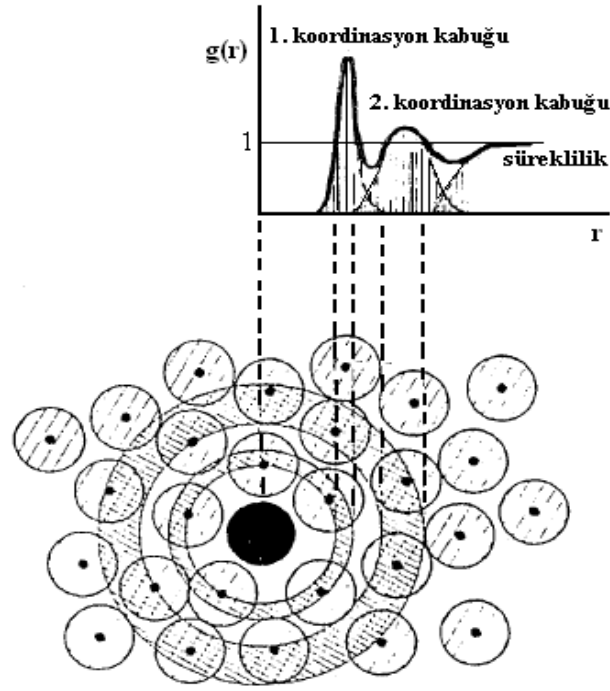
i) Termodinamik Analizler: Moleküler dinamik algoritmaları, verilen başlangıç şartlarını kullanarak sistemin zamana bağlı olarak faz uzayında minimum enerjili duruma doğru hareket etmesi sağlanır. Bu hareket, sistemin faz uzayındaki yörüngesi üzerinde gerçekleşir. İstatistik mekanik açısından bakıldığında sisteme ait herhangi bir A gözlenebilirliği, gerçekte faz uzayı hacmi üzerinden tanımlıdır ve bu tanımlama topluluk ortalaması olarak değerlendirilir. Ancak, bilgisayar benzetimleri ile tüm faz uzayı üzerinden bilgi sağlamak donanım yetersizliği nedeniyle mümkün değildir.

ii) *Atomik Koordinatların İzlenmesi:* Difüzyonsuz bir faz dönüşümünde dönüşüm kristalografisinin açıklanması için dönüşümle meydana gelen örgü distorsiyonunun (düzenin bozulması) tanımlanması zorunludur. Bu nedenle atomların, dönüşüm öncesi ve dönüşüm sonrası koordinatlarının bilinmesi dönüşümü tanımlayıcı parametrelerin tespitinde önemlidir. MD benzetimlerinde atomik koordinatların izlenmesi doğal bir çalışmadır ve algoritma içinde zorunlu olarak elde edilir. Bunun için yapılması gereken iş, her zaman adımında elde edilen atomik koordinatları bir grafik alt programı yardımıyla ekranda veya farklı bir dış ortamda işaretlemekten ibarettir.

iii) *Radyal Dağılım Fonksiyonları:* Maddelerin yapısal özelliklerinin belirlenmesinde büyük bir öneme sahip olan radyal dağılım fonksiyonunu madde fazları, atomların uzayda dizilişleri ve atomlar arasındaki uzaklık ilişkilerine bağlı olduğundan, çoğu zaman maddenin üç halini mukayese etmek amacıyla aynı şekil üzerinde bir arada vermek daha uygundur [11,35]. Orijinde bulunan atomların herhangi biri seçilerek, orijinden $r + dr$ kadar uzaklıkta bulunan r yarıçaplı çember içinde kalan atomların sayısına bakılır. Böylece Δr kalınlığında küresel bir hacim elemanı içindeki parçacık sayısı (koordinasyon sayısı) $n(r)$ olmak üzere radyal dağılım fonksiyonu,

$$g(r) = \frac{\Omega}{N^2} \left\langle \frac{\sum_i n_i(r)}{4\pi r^2 \Delta r} \right\rangle \quad (2.13)$$

şeklinde tanımlanır. Şekil 2.3 de 1., 2.,... n_i . komşu uzaklıklarına karşılık gelen radyal dağılım fonksiyonu eğrisi görülmektedir. Bir gaz sisteminde bulunan atom sayısı çok az olduğundan bu atomların dağılımı r uzaklığından bağımsızdır, yani komşu atomlar geometrik olarak örtüşmezler. Ancak, bu durum sıvı metaller ve amorf katılar için geçerli değildir, çünkü yoğunluk yüksektir. Sıvı metallerin ve amorf alaşımların en yakın komşu uzaklığında bir pik mevcut olup bu pik bu uzaklıkta atomların bulunma olasılığının yüksek olduğunu gösterir. Daha sonraki piklerin, r uzaklığı arttıkça, ikinci, üçüncü, komşu uzaklıklara bağlı olarak şiddetlerinde azalma olur ve sonunda ortalama yoğunluk bir noktada sabitleşir. Radyal dağılım fonksiyonları kullanılarak, iki ve daha fazla cins atom bulunduran sistemlerde, aynı cins atomlar arasındaki veya farklı cins atomlar arasındaki atom-atom korelasyonunun incelenmesi mümkündür.



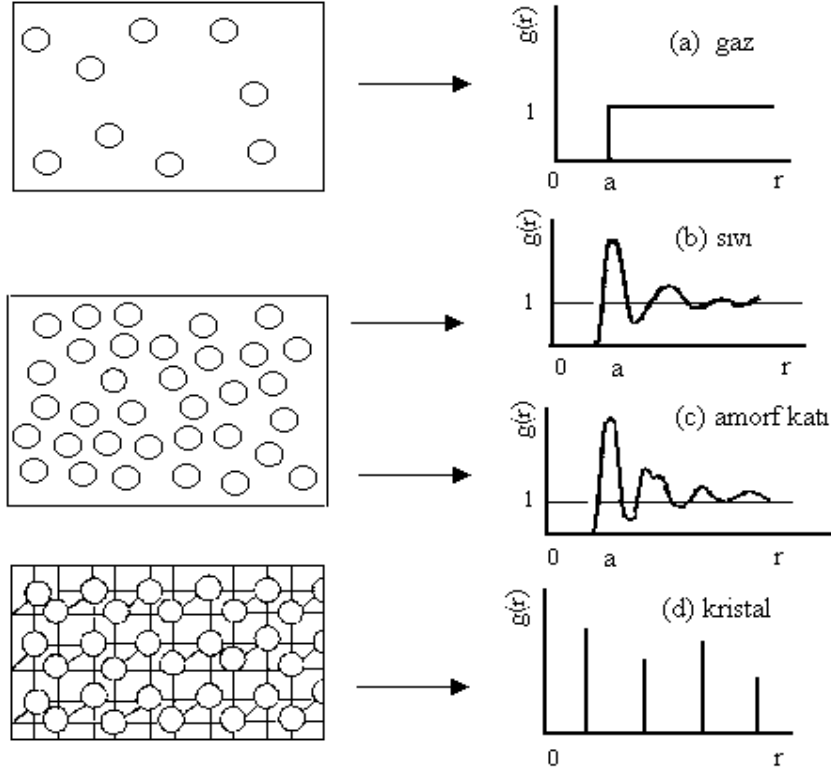
Şekil 2.3. Radyal dağılım fonksiyonunun iki boyutlu örgüde elde edilmesi [37].

İdeal bir FCC birim hücreli kristal için RDF eğrisi en yakın komşu atomlar arasındaki uzaklığın $1, \sqrt{2}, \sqrt{3}, \sqrt{4} \dots$ ve mükemmel bir BCC kristali için $1, \sqrt{4/3}, \sqrt{8/3}, \sqrt{11/3} \dots$ katlarındaki uzaklıklarında keskin piklere sahiptir. Atomik titreşim genliklerinin artması halinde piklerin keskinliği kaybolur [11]. Şekil 2.4 de sıvı metallerin ve amorf katıların, kristal ve bir gazın atomik dağılım fonksiyonu verilmiştir.

iv) Kare Ortalama Yerdeğiştirmeler: Difüzyonsuz faz dönüşümlerinde kristal yapının değişmesi, atomların kısa mesafeli yerdeğiştirmelerini gerektirir. Bu durum, ürün faza dönüşen madde atomlarının ana faz atomlarına göre daha fazla hareketli olmasına neden olacak ve sistem içindeki atomların ortalama yerdeğiştirmesini yükseltecektir. Atomların yerdeğiştirmelerindeki değişim,

$$\langle R^2 \rangle = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N [r_i(t) - r_i(0)]^2 \quad (2.14)$$

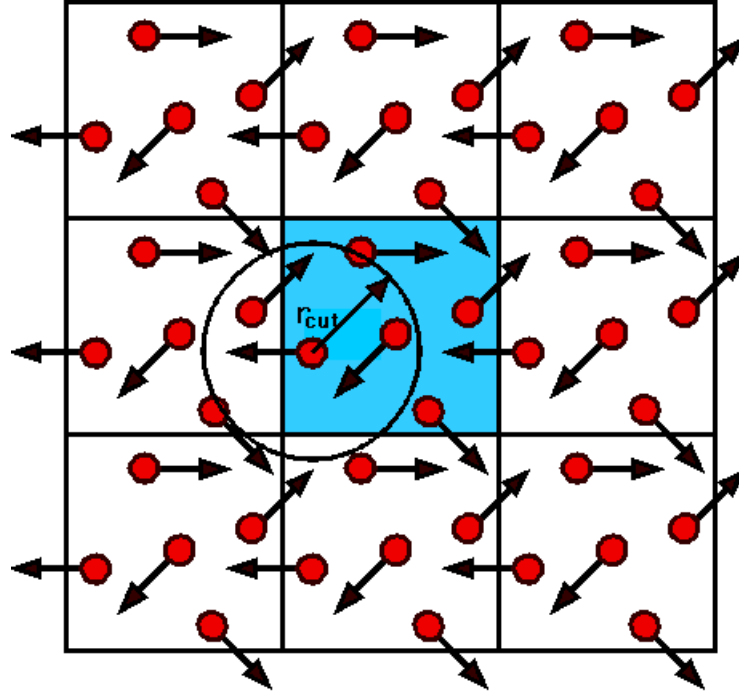
şeklinde tanımlanan kare ortalama yerdeğiştirme bağıntısı kullanılarak incelenebilir.



Şekil 2.4. Gaz, sıvı, amorf katı ve kristal için radyal dağılım fonksiyonları [38].

2.6. Periyodik Sınır Şartları

MD benzetim hesaplamalarında az sayıda parçacık kullanılması küçük hacim etkilerini de beraberinde getirir. Özellikle yüzey etkilerinin hakim olduğu bu tür uygulamalarda sistemin makroskobik özelliklerini tam olarak elde etmek mümkün değildir. Ancak, *MD* hücresinin uzayda periyodik tekrarlanmasını sağlayarak suni olarak sonsuz sayıda parçacık görüntüsü elde edilebilir. Periyodik sınır şartları olarak adlandırılan bu işlem, az sayıda parçacıkla çalışmanın getirdiği istenmeyen yüzey etkilerini ortadan kaldırır. Periyodik sınır şartlarının uygulandığı bir *MD* hücresi içindeki parçacıklar, hem hücre içindeki doğal parçacıklar ile hem de bunların sonsuz sayıdaki görüntüleri ile etkileşir. Bu nedenle periyodik sınır şartları, parçacıklar arasındaki etkileşim uzaklığının $r_c \leq L/2$ değerinde kesilmesi halinde geçerlidir. Burada L , kübik yapıli *MD* hücresinin kenar uzunluğudur. Bu şekilde uygulanan bir periyodik sınır şartının iki boyutlu hücre üzerindeki görüntüsü Şekil 2.5 de verilmiştir.



Şekil 2.5. Bir MD hücresinde periyodik sınır şartlarının gösterimi

2.7. Topakların Yapısı ve Sınıflandırılması

2.7.1. Topak Tanımı

Topaklar farklı şartlar altında bir arada tutulan atom ya da molekül topluluğu olmakla beraber, bulk (hacimli) maddeler ve küçük moleküller arasında bir köprü görevi yapan atom grupları şeklinde tanımlanabilir [2,3]. Temel olarak, bulk katılardan ve moleküllerden farklı olan özelliklerinden dolayı atomik topakların maddelerin fiziksel davranışlarının açıklanmasında önemli bir yere sahip olduğu belirlenmiştir. Son yıllarda topaklar üzerine yapılan çalışmalarda dikkate değer artış gözlenmiş ve pek çok bilim alanında topaklar üzerinde çalışmalar yapılmaya başlanmıştır. Elektronik, kataliz, kristal büyütme teknikleri, karbon kimyası mühendisliği, fotoğrafçılık ve bunun gibi birçok alanda yapılan çalışmalar buna örnek olarak verilebilir. Bununla beraber, ilerleyen teknolojiye paralel olarak, bilgisayar ve hesaplama tekniğindeki hızlı gelişmeler, topak dinamiğinin bilgisayar benzetimlerle incelenmeye başlanmasına olanak kılmıştır [39,40].

Topaklar kristal durum ve bulk durum özelliklerinden farklı özellikler sergilerler ve temek olarak üç farklı kısımda sınıflandırılabilirler:

i) Kompozisyona Bağlı Topaklar: Bu türdeki topaklar heteronükleer ve homonükleer olmak üzere iki kısımda incelenebilir. Homonükleer topaklar en basit katagoriyi oluştururlar ve mono-atomik (aynı cins atomlardan oluşan) sistemlerdir. Bu tür topaklar mikro-topakların genel davranışlarını anlamada önemli bir role sahip olduğundan sık olarak küçük topaklar grubunda adlandırılırlar. Diğer taraftan, heteronükleer topak moleküller ve alaşımların genel yapısını oluştururlar ve topak karakteristikleri için çok önemli olan özellikleri ihtiva ederler. Topağı oluşturan atom tipleri topağın özelliklerini belirleyen en önemli faktörlerdendir. [41].

ii) Çevreye Bağlı Topaklar: Çevresel etkiler topakların özellikleri üzerinde oldukça önemli olabilir ve bu tür topaklar “yalıtılmış” (isolated) ve “tuzaklanmış” (trapped) topaklar olmak üzere iki kategoride toplanabilir. Yalıtılmış topaklar, çevreden etkilenmeyen veya çevrenin etkisi ihmal edilebilecek kadar küçük olan topaklardır. Genellikle düşük basınç şartları altındaki gaz-fazı topakları bu gruba dahil edilebilir. Bu durumda topaklar ve gaz molekülleri arasındaki etkileşimlerin yanı sıra gaz fazındaki topaklar arasındaki kuvvet etkileşimleri ihmal edilebilir. Tuzaklanmış topaklar, yalıtılmış şartlara uygun olan topakların kimyasal ve fiziksel özelliklerini değiştirebilen pek çok başlangıç etkilerine (atomlar ve bunların komşu atomları arasındaki etkileşimleri) sahip topaklardır. Çözeltiler, polimerler tuzaklanmış topaklar örnek olarak verilebilir.

iii) Büyüklüğe Bağlı Topaklar: Topaklar için en genel sınıflandırma büyüklüklerine bağlı olarak yapılan sınıflandırmadır. Genel olarak, 2-10 atom ihtiva eden topaklar mikro-topaklar, 10^1 - 10^2 atom ihtiva eden topaklar küçük boy topaklar, 10^2 - 10^3 atom ihtiva eden topaklar orta boy topaklar, 10^3 - 10^4 atom ihtiva eden topaklar büyük topaklar ve 10^5 atomdan daha fazla atom ihtiva eden topaklar çok büyük topaklar olarak adlandırılır. Bu sınıflandırmadaki büyüklük sınırları keyfi ve atomik türlere bağlı olmasına rağmen, hem bir grubun diğer grup topaklarla olan özellikleriyle hem de onların hazırlanışı ve karakterizasyon teknikleri arasında çok farklılıklar vardır. Çok büyük topak gruplarının özellikleri katıların bulk özelliklerine benzerken, küçük ve mikro-topakların birçok özellikleri onların kristal yapı özelliklerinden oldukça farklı davranışlar gösterir.

Öte yandan atom tiplerine göre topaklar; *Metal topaklar*, *Yarıiletken topaklar*, *İyonik topaklar*, *Moleküler topaklar* şeklinde sınıflandırılırlar.

Topaklar, yoğun madde fiziği ve moleküler fizik arasında merkezi bir konumda olduklarından ve kendine has özelliklerinden dolayı temel bir ilgi alanı oluşturmuşlardır. Bunlar üzerine çalışmanın en önemli nedenlerinden biri, moleküler yapılardan mikro yapılara kadar çok geniş bir aralıkta kendisini göstermesidir ve aynı zamanda yeni bir madde tipi olan nano-parçacıkları muhafaza ederler [5,42]. Topakların kimyasal ve fiziksel özelliklerinin yanı sıra, geometrik yapıları üzerine yapılan çalışmalar topakların boyut olarak büyüdüğünde maddenin bulk özelliklerini belirlediğini göstermiştir. Topaklar sıcaklık, basınç, hacim gibi dış koşullar altında farklı yapılar gösterebilirler ve bazı özellikleri bilinen termodinamik kurallardan hesaplanmayabilir. Katı ve sıvı fazdaki davranışları ve fazlar arasındaki geçişlerle ilgili karakteristik özellikler gösterirler.

Topakların moleküllerden olduğu farklar vardır. Mesela, moleküller bileşenleriyle tanımlanarak karakterize edilirler ve pek çok durumda da yapıları belirlidir. Buna karşı topaklarda durum daha farklıdır. Bir silikon topağını ele alırsak, 3 atomlu bir topak olabileceği gibi 10, 100 ve çok daha fazla atomdan oluşan bir topak grubu olabilir [41]. Buda gösterir ki topaklar atom sayıları ile sınırlı değildir. Topakların özellikleri topağı oluşturan atom sayısına ve en kararlı yapısına bağlı olarak değişir. Burada kararlı yapı ifadesiyle topağın birden fazla konfigürasyonda ve bir yapısının diğer yapılardan daha kararlı olabileceği söylenebilir. Topakların büyük bir kısmı birkaç değişik sayıda kararlı yapıda bulunabilirler.

Topaklar bilinen moleküllerden bileşim ve yapı bakımından da farklıdır. En önemlisi moleküller sınırlı sayıda atomlar ve bileşimlere belirlenir, ayrıca hemen hemen her zaman tek bir yapıya sahiptirler. Topaklar ise herhangi bir sayıda N bileşenli parçacıktan oluşabilir ve topakların çoğunda parçacık sayısı arttığında elde edilebilen kararlı yapıların sayısı da artar. Bu son özellik bileşen atom sayıları ile kimyasal izomerlerin sayısındaki hızlı artışa karşılık gelir. [43].

3. BAĞ YÖNELİM DÜZENİ (BYD) PARAMETRELERİ

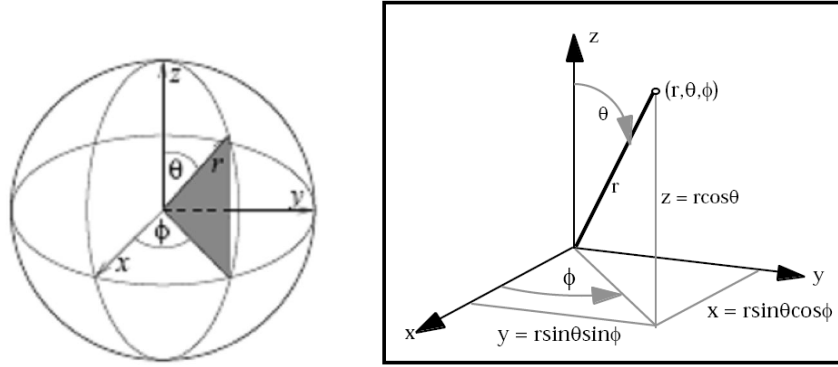
3.1. Küresel Harmonikler

Potansiyel teorisinin esas denklemi olan Laplace denkleminin çözümleri “Harmonik Fonksiyon” adı ile anılmaktadır. Bu fonksiyon, çok geniş bir kullanım alanına sahip olmakla beraber, reel bölgelerde genel çözümleri analitik olarak elde edilemeyen Laplace denkleminin amacına uygun olarak kısmi çözümlerini elde etmek için verilmiş pek çok özel yöntem bulunmaktadır. Küresel koordinat sisteminde Laplace denklemini sağlayan çözümlerin geniş bir sınıfı da küresel harmoniklerdir. Üç boyutlu uzayda bir küresel harmonik x,y,z değişkenlerinin homojen bir fonksiyonu olup, üç boyutlu Laplace denklemini doğrulaması açısından simetri problemlerinde önemli bir çözüm sunmaktadır [44].

Üç boyutlu uzay ve parçacıklar için sistem analizi yapmak kolay değildir ve bu nedenle sistemin sahip olduğu simetrilere dayanarak nitel fakat önemli sonuçlar elde edilebilir. Belirli bir simetriye sahip sistemlerle ilgili yapılacak en önemli şey sistemi bağlı bulunduğu simetriye en uygun koordinat sisteminde incelemektir. Bu durum için en yaygın kullanılan küresel simetrik potansiyeldir. Tek parçacıklı bir sistemin potansiyel enerji fonksiyonu $V(\mathbf{r})$ şeklinde ve küresel koordinatlardaki θ ve ϕ açılarından bağımsız olarak sadece merkezden uzaklığı belirleyen r ye bağlı ise küresel simetrik bir potansiyeldir. Fiziksel sistemlerde çok sık karşılaşılan bu durumda herhangi bir fonksiyon küresel simetri özelliğini gösteriyorsa,

$$V(\mathbf{r}) = V(r) \quad r = \sqrt{x^2 + y^2 + z^2} \quad (3.1)$$

olup sadece orijinde r uzaklığına bağlı bir fonksiyon olarak tanımlamak problemin çözümünü biraz daha kolaylaştırır. Küresel simetriyi en iyi ifade edebileceğimiz koordinat sistemi küresel koordinatlardır.



Şekil 3.1. Bir noktanın küresel koordinatları

Şekil 3.1 de bir noktanın küresel koordinat sistemi görülmektedir. Burada, r radyal uzaklık θ ve ϕ sırasıyla polar ve azimuthal açıları temsil etmektedir. Küresel koordinatların, (x,y,z) kartezyen koordinatlarla ilişkisi Denklem (3.2) de görüldüğü gibidir.

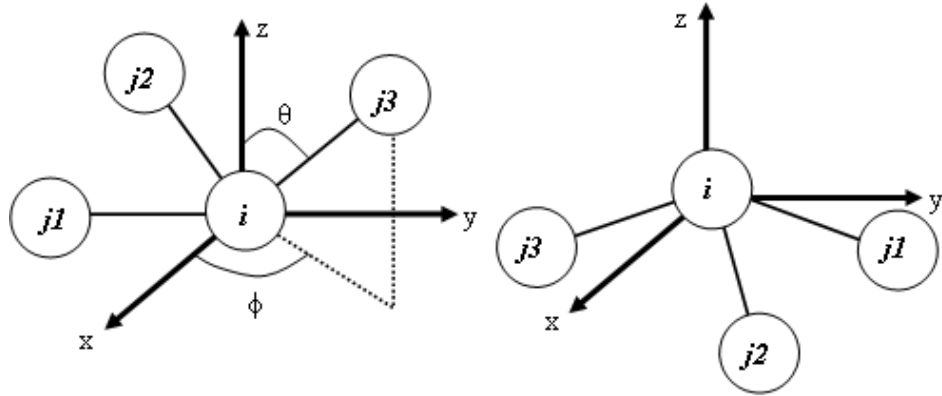
$$\begin{aligned} x &= r \sin \theta \cos \phi \\ y &= r \sin \theta \sin \phi \\ z &= r \cos \theta \end{aligned} \quad 0 < \theta < \pi \quad \text{ve} \quad 0 < \phi < 2\pi \quad (3.2)$$

Bu denklemden kartezyen ve küresel koordinatlar arasındaki bağıntılar çıkartılırsa polar ve azimuthal açılar,

$$\begin{aligned} r &= \sqrt{x^2 + y^2 + z^2} \\ \phi &= \cot\left(\frac{y}{x}\right) \\ \theta &= \arccos\left(\frac{z}{r}\right) \end{aligned} \quad (3.3)$$

şeklinde elde edilir. Küresel harmoniklerin belli bir polar ve azimuthal açısı altında belli kuantum sayıları için sayısal değerleri, atomik ve moleküler hesaplamalarda büyük önem taşımaktadır. Bu nedenle bu fonksiyonlar, atom ve molekül fiziğinin yanı sıra katıhal fiziğinde de önemli bir yer tutmaktadır. Herhangi bir parçacığın açısal konumu ve herhangi bir koordinat uzayında bulunma olasılıkları bu fonksiyonlarla verilmektedir. Bu fonksiyonlar, kartezyen koordinatlardaki basit fonksiyonlara benzer davranış gösterirler ve

bu nedenle kimyasal bağların yönelme (yönelim) ile ilgili özelliklerini ortaya koymak için uygundurlar [45,46]. Bununla beraber, koordinat sistemine bağlı olarak referans eksenini (genellikle z-ekseni) etrafında dönme ve öteleme gibi simetri dönüşümlerinde kullanıldıklarından, dinamik sistemlerde atomik topakların yerel (local) özelliklerini belirlemede önemli bir yere sahiptir (Şekil 3.2). Bu dönme ekseninde yapısal olarak herhangi bir değişime uğramamış topağın dönme eksenine göre değişim göstermeyen parametreleri küresel harmonikler yardımı ile belirlenebilir.



Şekil 3.2. Atomik topağın referans eksenini etrafında dönerken yapısal değişmezliği

3 boyutlu uzayda küresel simetrik bir problem için Laplace denklemi kutupsal koordinatlarda yazıldığında buna bağlı olan çözüm, biri r koordinatına bağlı, diğeri de (θ, ϕ) açısal koordinatlarına bağlı iki kısmi diferansiyel denkleme ayrışır. Yani,

$$Y(\theta, \phi) = \Theta(\theta) \Phi(\phi) \quad (3.4)$$

şeklinde değişken ayrımı tekniği ile yazılabilir. Θ ve Φ çözümleri bir araya getirilip bağlı Legendre fonksiyonlarının norm bağıntısı da göz önüne alınırsa küresel harmonikler,

$$Y_l^m(\theta, \phi) = (-1)^m \left[\frac{2l+1}{4\pi} \frac{(l-|m|)!}{(l+|m|)!} \right]^{1/2} P_l^m(x) e^{im\phi} \quad (3.5)$$

ile verilir. Burada, $x = \cos\theta$ dır ve P_l^m ise bağlı Legendre fonksiyonlarıdır. Boylam açısı ϕ nin değeri $[0, 2\pi]$ arasında değiştiğinden, Φ çözümünün tek değerli olabilmesi için, $(m = 0,$

$\pm 1, \pm 2, \pm 3, \dots$) şeklinde sıfır ya da tamsayı değerler alması gerekmektedir. Bağlı (assosiyе) Legendre fonksiyonları

$$p_l^m(x) = \frac{(-1)^m}{2^l l!} (1-x^2)^{m/2} \frac{d^{l+m}}{dx^{l+m}} (x^2-1)^l \quad (3.6)$$

şeklinde verilir. Küresel harmoniklerden ilk birkaçı,

$$Y_0^0 = \frac{1}{2} \frac{1}{\sqrt{\pi}}, \quad Y_1^{-1} = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{3}{2\pi}} \sin \theta e^{-i\phi}, \quad Y_1^1 = -\frac{1}{2} \sqrt{\frac{3}{2\pi}} \sin \theta e^{-i\phi}, \quad (3.7)$$

$$Y_2^{-2} = \frac{1}{4} \sqrt{\frac{15}{2\pi}} \sin^2 \theta e^{-2i\phi}, \quad Y_2^{-1} = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{15}{2\pi}} \sin \theta \cos \theta e^{-i\phi}, \quad Y_2^0 = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{5}{\pi}} \cos^2 \theta - \frac{1}{2} \sqrt{\frac{5}{\pi}},$$

şeklindedir.

Küresel harmoniklerin başlıca özelliklerinden çıkılarak temel birkaç sonuç aşağıdaki şekilde özetlenebilir [45].

- Kullanılan rotasyona göre, l indisi $l = 0, 1, 2, 3, \dots$ şeklinde kuantumlu sayı durumlarına karşılık gelmektedir.
- $|Y_l^m|^2$ olasılık yoğunluğu ϕ açısından bağımsızdır. Buna göre, verilen bir z eksenini etrafında dönme simetrisi her durumda vardır.
- $l=0$ için, bir parçacığın açısal konumu (θ, ϕ) den bağımsız olup her yönde aynıdır (izotropik).
- Belli bir l değeri için, bir parçacığın $\pm m$ durumlarında bulunma olasılıkları aynıdır.

3.2. Bağ Yönelim Düzeni Parametrelerinin Temel Bağıntıları

Bir sistemi meydana getiren atomik topakların yapısal ve simetrik özelliklerini belirlemede bağ yönelim düzeni parametrelerinden yararlanılabilir. Bunun için, parçacıkların yerel düzeni hakkında temel bilgilerin bilinmesi gerekmektedir. Özellikle küresel simetrik parçacıklar için bağ yönelim düzeni ve öteleme düzeni olmak üzere iki temel yapı düzeni mevcuttur. Bağ yönelim düzeni, merkezi bir parçacık ve onun en yakın komşuları arasındaki bağ açıları (seçilen referans eksenine göre) ile ilgili olan temel bağlantıları içerir. Her bir parçacığın en yakın komşuları, radyal dağılım fonksiyonu (RDF) nin birinci maksimum ve ikinci maksimum arasında kalan bir minimum bölgeye karşılık gelen kesim (cut-off) uzaklığı ile belirlenir. Merkez atomdan her biri bir $\mathbf{r}_{ij}$ uzaklıkta bulunan komşu atom bir bağ olarak tanımlanır ve bu bağ

$$Q_{lm}(\hat{\mathbf{r}}_{ij}) = Y_{lm}(\theta_{ij}(\hat{\mathbf{r}}), \phi_{ij}(\hat{\mathbf{r}})) \quad (3.8)$$

şeklinde bir ifade ile tanımlanır [47]. Burada Y_{lm} küresel harmonikler ve $\hat{\mathbf{r}}$ ise her bir bağa paralel olan birim vektördür. θ_{ij} ve ϕ_{ij} ise sırasıyla polar ve azimuthal açılardır. Bu açılar Denklem (3.3) de verilen küresel ve kartezyen koordinat sistemleri dönüşümünden bulunur. Merkezi atomun yerel çevresi yerel (*local*) bağ yönelim düzeni parametresiyle

$$\bar{Q}_{lm}(i) = \frac{1}{N_{kom}} \sum_{j=1}^{N_{kom}} Q_{lm}(\hat{\mathbf{r}}_{ij}) \quad (3.9)$$

ifade edilir. Burada, N_{kom} topak içindeki merkez atomunun kesim uzaklığı içinde kalan komşu sayısıdır. Diğer taraftan, her bir topağın $\bar{Q}_{lm}(i)$ değerlerinin toplanıp sistemde mevcut tüm N tane parçacık üzerinden ortalaması alındığında *global* bağ yönelim düzeni parametresi elde edilir ve bunun matematiksel ifadesi,

$$\bar{Q}_{lm} = \frac{\sum_{i=1}^N N_b(i) \bar{Q}_{lm}(i)}{\sum_{i=1}^N N_b(i)} \quad (3.10)$$

şeklindedir. İkinci mertebeden değişmezlik (second order invariant).

$$Q_l = \left[\frac{4\pi}{2l+1} \sum_{m=-l}^l |\bar{Q}_{lm}(i)|^2 \right]^{1/2} \quad (3.11)$$

şeklindedir. Üçüncü mertebeden değişmezlik (third order invariant)

$$W_l = \sum_{\substack{m_1, m_2, m_3 \\ m_1+m_2+m_3=0}} \begin{bmatrix} l & l & l \\ m_1 & m_2 & m_3 \end{bmatrix} \times \bar{Q}_{lm_1} \bar{Q}_{lm_2} \bar{Q}_{lm_3} \quad (3.12)$$

dir. Burada, $\begin{bmatrix} l & l & l \\ m_1 & m_2 & m_3 \end{bmatrix}$ Wigner 3j katsayılarıdır [14].

İndirgenmiş (reduced) değişmezlik ise,

$$\hat{W}_l = \frac{W_l}{\left[\sum_{m=-l}^l |\bar{Q}_{lm}(i)|^2 \right]^{3/2}} \quad (3.13)$$

şeklinde verilir.

Herhangi bir parçacık ya da çok parçacıklı bir sistemin konumlarını belirleyen kartezyen koordinat sisteminden onların küresel koordinat sisteminde açısall konumlarını belirlemek için küresel harmonikleri kullanmak yeterli olacaktır. Bu durumda, sistemin referans koordinat sistemine göre açısall durumlarını belirleyebilmek için sisteme ilişkin açısall işlemcileri bilinmelidir. Özellikle, bir koordinat sisteminden başka bir koordinat sistemine geçişi tanımlarken, tanımlanan vektör operatörlerinin dönme altında değişmez kalmasını sağlamak amacıyla Wigner (ya da Clebsch-Gordon) katsayıları kullanılır [48,49].

Bu katsayılar, Denklem (3.12) deki $\begin{bmatrix} l & l & l \\ m_1 & m_2 & m_3 \end{bmatrix} = \begin{pmatrix} j_1 & j_2 & j_3 \\ m_1 & m_2 & m_3 \end{pmatrix}$ şeklinde verilir.

Bu matris

$$\begin{pmatrix} j_1 & j_2 & j_3 \\ m_1 & m_2 & m_3 \end{pmatrix} = (-1)^{j_1 - j_2 - m_3} \sqrt{\frac{(j_1 + j_2 - j_3)!(j_2 + j_3 - j_1)!(j_3 + j_1 - j_2)!}{(j_1 + j_2 + j_3 + 1)!}} \cdot \sqrt{(j_1 + m_1)!(j_1 - m_1)!(j_2 + m_2)!(j_2 - m_2)!(j_3 + m_3)!(j_3 - m_3)!}. \quad (3.14)$$

$$\sum_{k=\max(j_2-j_3-m_1, j_1-j_3+m_2, 0)}^{k=\min(j_1-m_1, j_2+m_2)} \frac{(-1)^k}{k!} x$$

şeklinde matematiksel bir ifadeye çevrilebilir. Burada,

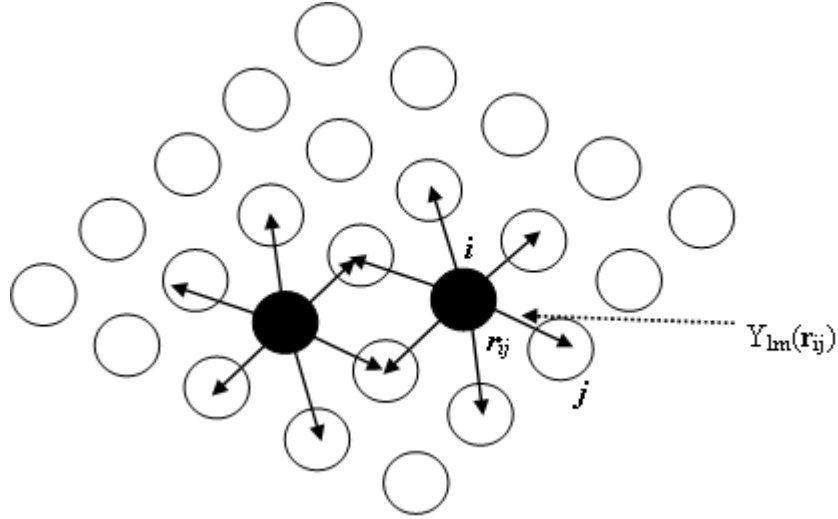
$$x = (j_3 - j_2 + m_1 + k)!(j_3 - j_1 - m_2 + k)!(j_1 - j_2 + j_3 + k)!(j_1 - m_1 - k)!(j_2 - m_2 - k)!$$

olmak üzere Wigner 3j katsayıları,

$$m_1 + m_2 + m_3 = 0 \text{ ve } |m_1| \leq j_1, \quad |m_2| \leq j_2, \quad |m_3| \leq j_3 \quad (3.15)$$

şartlarını sağlamadığı sürece sıfır değerini almaktadır

Üç boyutta bağ yönelim düzeni parametreleri ilk olarak Frank tarafından kullanılmış ve sonra Steinhardt vd. tarafından benzetim çalışmalarında kullanılmıştır [14]. Denklem (3.13) de görülen oran, farklı yönelim simetrilerine duyarlı olup, ikinci ve üçüncü mertebeden dönme değişmezlikleri ile birlikte katı, sıvı ve amorf sistemdeki topakların yapısal özellikleri belirlemede kullanılır [14,50]. Bir sistemdeki BYD nin şematik gösterimi Şekil 3.3 de gösterilmiştir. Burada, her bir bağ belirli bir koordinat sistemine göre küresel harmoniklerle ifade edilir.

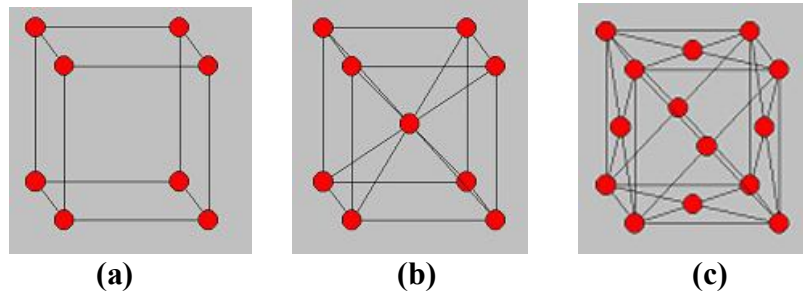


Şekil 3.3. Bir sistemdeki yerel bağ yönelim düzeninin sistematik gösterimi

3.3. BYD Parametrelerinin Farklı Atomik Topaklara Uygulanması

Bu bölümde, bağ yönelim düzeni (BYD) parametrelerinin temel bağıntıları kullanılarak atomik topakların yapısal farklılıkları anlatılmaya çalışılmıştır. Literatürde daha önceden FCC, BCC, HCP ve ICOS gibi atomik topaklara uygulanarak hesaplanmış BYD parametrelerinin sayısal sonuçları [14], bu bölümde daha ayrıntılı bir şekilde tekrar edilerek sonuçlar karşılaştırılmıştır. Ayrıca, bu parametreler daha önce hesaplanmamış olan DHCP topağına uygulanmış ve sonuçlar tartışılmıştır.

Kristal katılarda atom, molekül ya da iyonlar düzgün bir biçimde sıralanırlar ve bir örgü oluştururlar. Örgünün tekrarlanabilen en küçük birimine *birim hücre* denir. Birim hücre, en az sayıda atom içeren, en yüksek simetriye sahip ve tüm doğrultularda tekrarlandığında makroskobik bir kristali oluşturan yapı birimidir. Birim hücrenin temel parametreleri üç öteleme (a,b,c) ve üç açı (α , β , γ) dır. Bu parametrelerin farklı kombinasyonları ile 7 tane kristal sınıfı elde edilir. Her bir kristal sınıfında atomlar farklı şekilde düzenlenerek 14 tane Bravais (birim hücre) oluştururlar. Genellikle atomların konumu, koordinatları birim hücrenin eksen uzunlukları cinsinden verilen örgü noktaları ile tanımlanır. Örneğin, kübik kristal sınıfında üç tane Bravais örgüsü bulunur [51]. Bunlar, basit kübik (SC), cisim merkezli kübik (BCC) ve yüzey merkezli kübik (FCC) dür. Sıkı paketlenmiş yapılarda ise iki tür yapı elde edilir. Hekzagonal sıkı paket (HCP) ve kübik sıkı paket (CCP) dir. Bu tür birim hücreler kristal fazların temel yapı taşlarını oluştururlar. Şekil 3.4 de üç temel kübik örgü gösterilmektedir.

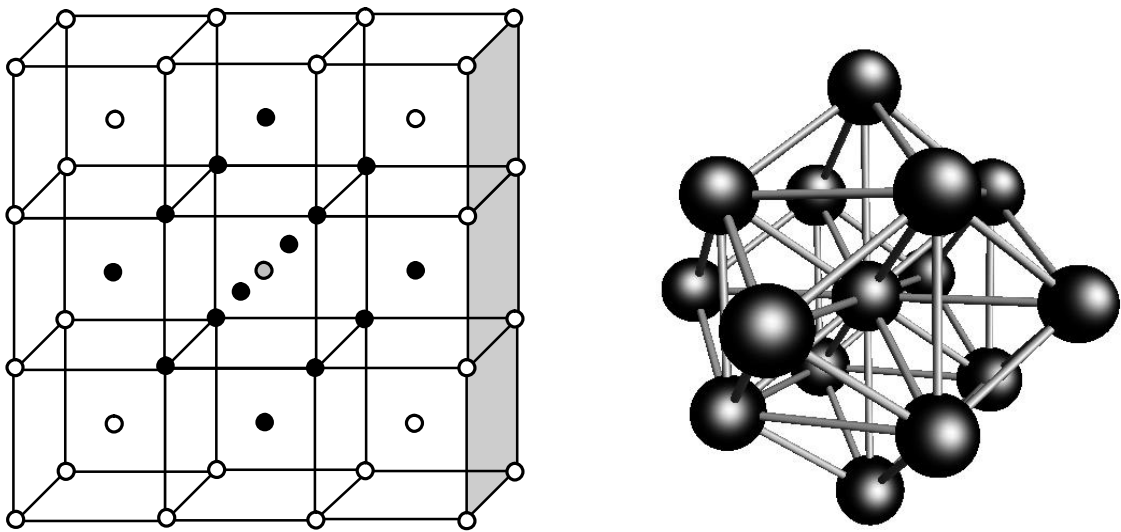


Şekil 3.4. Üç temel kübik örgünün gösterimi. **a)** basit **b)** cisim merkezli **c)** yüzey merkezli

Öte yandan, katı gibi görünen fakat kristal olmayan amorf maddelerde mevcuttur. Bu tür maddeler yarı kararlı olduklarından dışarıdan bir etki olmaksızın şekillerini değiştirmezler. İcosahedral (ICOS) türü topaklar amorf yapıların en temel atomik grubunu oluşturur.

3.3.1. Cisim Merkezli Kübik (BCC) Örgüsü

Cisim merkezli kübik örgüde birim hücre başına düşen atom sayısı (baz atomları) 2 dir. Köşe atomunun koordinatları $(0,0,0)$ ve cisim merkezi atomunun koordinatları $(1/2,1/2,1/2)$ dir. BCC örgüde en yakın komşu sayısı (koordinasyon sayısı) 8 dir ve bu sayı belirli bir atoma (merkezi atom) temas eden atomların sayısı olmakla birlikte atomların nasıl sıkı ve yoğun bir şekilde paklendiğini gösterir.



Şekil 3.5. Bir BCC örgüsünde 15 atomlu BCC topağının gösterimi

Şekil 3.5 de periyodik bir şekilde dizilmiş BCC örgüsündeki merkezi atom (gri atom) ve ona bağlı 14 en yakın komşu atom (siyah atomlar) dahil 15 atomlu atomik topağın (sıkı paket yapısı) ile bu atomik topağın üç boyutta görünümü verilmiştir.

Belirli bir koordinat sisteminde (x, y, z) atomik konumları bilinen BCC topağının Q_l ve $\hat{W}_l$ düzen parametrelerinin sayısal değerleri hesaplanabilir. Bu parametrelerden, $\hat{W}_l$ parametre değerleri topağın simetrisine oldukça duyarlı iken, Q_l parametre değerleri topağı oluşturan komşu atomların ve yüzey atomlarının sayısına duyarlıdır [14]. $\hat{W}_l$ ve Q_l parametrelerinin hesaplanması için ilk önce kartezyen koordinatlarda (x, y, z) konum vektörleri Denklem (3.2) de verilen küresel koordinatlara çevrilir ve bağların z -eksenine göre yaptığı polar ve azimuthal açılar bulunur. Hesaplanan kutupsal açılar, BYD parametreleri denklemlerinde yerine yazılarak merkezi atoma bağlı en yakın komşu sayısı üzerinden ortalama alınır ve yerel $\bar{Q}_{lm}(i)$ parametresi elde edilir. Daha sonra, $\bar{Q}_{lm}(i)$ gerekli yerlerde kullanılarak yerel $Q_l - \hat{W}_l$ BYD parametreleri hesaplanır. 15 atomlu ideal bir BCC topağı için Denklem (3.5) de hesaplanan Y_{lm} ($l=4, m = -l, \dots, +l$) değerleri Tablo 3.1 de verilmiştir.

Tablo 3.1. Bir BCC topağına uygulanan ve $l=4$ için hesaplanan küresel harmonik değerleri

m	θ	Y_{lm}	m	θ	Y_{lm}	m	θ	Y_{lm}	Köşegen bağları
-4	54,73561	-0,23241	-3	54,73561	-0,328671	-2	54,73561	0	
-4	125,2644	-0,23241	-3	125,2644	0,328671	-2	125,2644	0	
-4	54,73561	-0,23241	-3	54,73561	-0,328671	-2	54,73561	0	
-4	125,2644	-0,23241	-3	125,2644	0,328671	-2	125,2644	0	
-4	54,73561	-0,23241	-3	54,73561	-0,328671	-2	54,73561	0	
-4	125,2644	-0,23241	-3	125,2644	0,328671	-2	125,2644	0	
-4	54,73561	-0,23241	-3	54,73561	-0,328671	-2	54,73561	0	
m	θ	Y_{lm}	m	θ	Y_{lm}	m	θ	Y_{lm}	Eksen bağları
-4	180	0	-3	180	0	-2	180	0	
-4	180	0	-3	180	0	-2	180	0	
-4	90	0,522913	-3	90	0	-2	90	-0,395285	
-4	90	0,522913	-3	90	0	-2	90	0,395285	
-4	90	0,522913	-3	90	0	-2	90	-0,395285	
-4	90	0,522913	-3	90	0	-2	90	0,395285	

Tablo 3.1'in devamı

m	θ	Y_{lm}	m	θ	Y_{lm}	m	θ	Y_{lm}	
-1	54,73561	-0,124226	0	54,73561	-0,38889	1	54,73561	-0,124226	
-1	125,2644	0,124226	0	125,2644	-0,38889	1	125,2644	0,124226	
-1	54,73561	-0,124226	0	54,73561	-0,38889	1	54,73561	-0,124226	
-1	125,2644	0,124226	0	125,2644	-0,38889	1	125,2644	0,124226	
-1	54,73561	-0,124226	0	54,73561	-0,38889	1	54,73561	-0,124226	
-1	125,2644	0,124226	0	125,2644	-0,38889	1	125,2644	0,124226	
-1	54,73561	-0,124226	0	54,73561	-0,38889	1	54,73561	-0,124226	
-1	125,2644	0,124226	0	125,2644	-0,38889	1	125,2644	0,124226	
m	θ	Y_{lm}	m	θ	Y_{lm}	m	θ	Y_{lm}	
-1	180	0	0	180	1	1	180	0	
-1	180	0	0	180	1	1	180	0	
-1	90	-1,4E-10	0	90	0,375	1	90	-1,4E-10	
-1	90	-1,2E-20	0	90	0,375	1	90	-1,2E-20	
-1	90	-1,2E-20	0	90	0,375	1	90	-1,2E-20	
-1	90	-1,4E-10	0	90	0,375	1	90	-1,4E-10	

m	θ	Y_{lm}	m	θ	Y_{lm}	m	θ	Y_{lm}	
2	54,73561	0	3	54,73561	-0,328671	4	54,73561	-0,23241	
2	125,2644	0	3	125,2644	0,328671	4	125,2644	-0,23241	
2	54,73561	0	3	54,73561	-0,328671	4	54,73561	-0,23241	
2	125,2644	0	3	125,2644	0,328671	4	125,2644	-0,23241	
2	54,73561	0	3	54,73561	-0,328671	4	54,73561	-0,23241	
2	125,2644	0	3	125,2644	0,328671	4	125,2644	-0,23241	
2	54,73561	0	3	54,73561	-0,328671	4	54,73561	-0,23241	
2	125,2644	0	3	125,2644	0,328671	4	125,2644	-0,23241	
m	θ	Y_{lm}	m	θ	Y_{lm}	m	θ	Y_{lm}	
2	180	0	3	180	0	4	180	0	
2	180	0	3	180	0	4	180	0	
2	90	-0,395285	3	90	-3,2E-20	4	90	0,522913	
2	90	0,395285	3	90	-3,2E-20	4	90	0,522913	
2	90	-0,395285	3	90	1,25E-10	4	90	0,522913	
2	90	0,395285	3	90	1,25E-10	4	90	0,522913	

Burada BYD parametre değerlerinin en doğru şekilde belirlenebilmesi için kesim (cut-off) uzaklığının en doğru şekilde kullanılması gerekmektedir. Merkez atom ve onun en yakın komşu atomlarının sayısı bu kesim uzaklığı içinde kalır ve bu kesim uzaklığı RDF fonksiyonunun birinci ve ikinci maksimum pikleri arasında kalan bölgeye tekabül eder. Bu durumda, herhangi bir l durumları ve $m=\pm l$ değerleri için Y_{lm} değerlerinin toplamı alınıp merkez atomla bağ yapan komşu atom sayısı üzerinden ortalaması alınırsa, Denklem (3.9)

deki ifade hesaplanmış olur. Tablo 3.1 deki $l=4$ için hesaplanan Y_{lm} değerleri, $l=2$ ve $l=6$ sayıları içinde benzer şekilde kullanılarak $\bar{Q}_{lm}(i)$ yerel BYD parametresi değerleri hesaplanabilir.

İdeal bir BCC topağı için bu denklemin $l=2,4$ ve 6 sayıları çözümünden elde edilen $\bar{Q}_{lm}$ ifadesinin sonuçları Tablo 3.2 de verilmiştir. Tablo 3.2 de görüldüğü üzere, $l=4$ ve $l=6$ için Q_{40} ile $Q_{4\pm 4}$ ve Q_{60} ile $Q_{6\pm 4}$ değerleri dışındaki tüm küresel harmonik değerleri sıfırdır. BCC örgüde küp eksenleri boyunca 6 bağ mevcuttur ve bu bağları temsil eden atomlar için hesaplanan küresel harmonik değerleri pozitiftir. Küp köşegenleri boyunca ise 8 tane çift bağ vardır ve bu bağlardan hesaplanan küresel harmonik değerleri negatiftir (Tablo 3.1). Küresel harmoniklerin bu sayısal değerleri yerel simetri özelliklerine duyarlı Q_l ve $\hat{W}_l$ parametrelerinin değerini belirler.

Tablo 3.2. Bir BCC topağına uygulanan ve farklı l sayıları için hesaplanan $\bar{Q}_{lm}(i)$ değerleri

l	m	$\bar{Q}_{2m}$	l	m	$\bar{Q}_{6m}$
2	-2	0	6	-6	0
2	-1	0	6	-5	0
2	0	0	6	-4	0,337789
2	1	0	6	-3	0
2	2	0	6	-2	0
			6	-1	0
l	m	$\bar{Q}_{4m}$	6	0	0,180556
4	-4	0,0166	6	1	0
4	-3	0	6	2	0
4	-2	0	6	3	0
4	-1	0	6	4	0,337789
4	0	0,027778	6	5	0
4	1	0	6	6	0
4	2	0			
4	3	0			
4	4	0,0166			

$l=4$ ve 6 için belirli m sayılarının dışındaki tüm $\bar{Q}_{lm}$ değerleri sıfırdır. Sıfır olmayan bu m sayıları için oran alınırsa

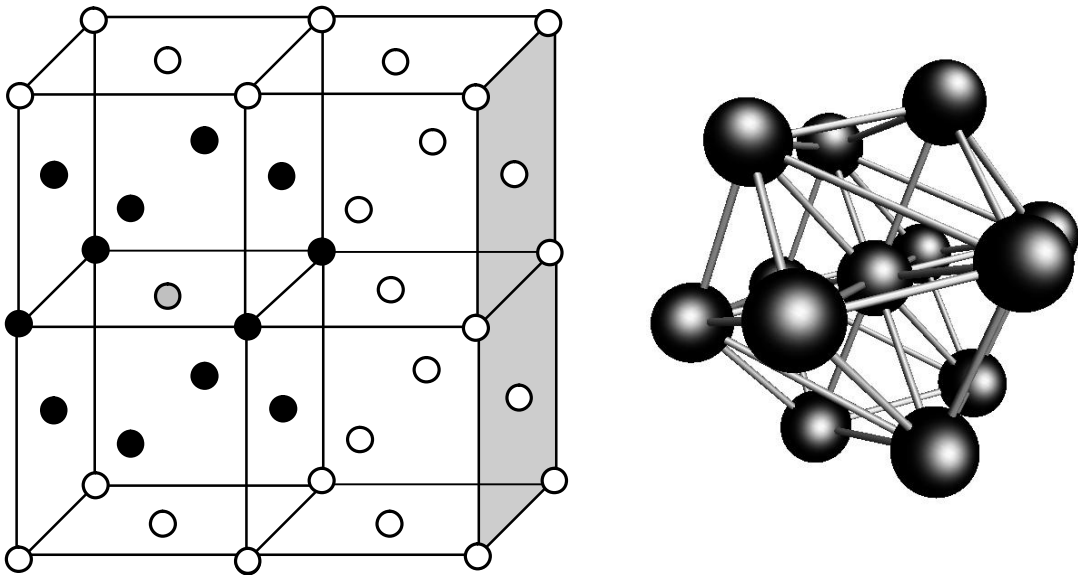
$$\frac{\bar{Q}_{40}}{\bar{Q}_{4\pm4}} = \frac{0,027778}{0,016600} = 1,6733 \quad \frac{\bar{Q}_{60}}{\bar{Q}_{6\pm4}} = \frac{0,180556}{0,337789} = 0,5345$$

şeklinde değerleri bulunur. İdeal bir BCC topağı için $\bar{Q}_{40}/\bar{Q}_{4\pm4}$ oranı 1,67 dir. Bu değer BCC topağının yapısı değişmediği sürece aynı kalır, fakat köşegen ve eksen atomlarının konumlarının değişmesiyle birlikte $\bar{Q}_{lm}$ parametresinin alacağı değerler bu ideal değerden sapacaktır [14].

3.3.2. Yüzey Merkezli Kübik (FCC) Örgüsü

Yüzey merkezli kübik örgüde hücre başına düşen örgü nokta sayısı (baz atomları) 4 tanedir. Köşe merkezlerinin koordinatları (0,0,0), yüzey merkezinin koordinatları ise (0,0,0), (0,1/2,1/2), (1/2,0,1/2), (1/2,1/2,0) dir. FCC örgüde en yakın komşu sayısı (koordinasyon sayısı) 12 dir ve en yakın komşu uzaklığı 0,707a dır (a örgü parametresi).

Şekil 3.6, periyodik bir şekilde dizilmiş bir FCC örgüsündeki merkezi atom dahil 13 atomlu bir FCC sıkı paket topağının ve bu atomik topağın üç boyutta görünümü verilmiştir.



Şekil 3.6. Bir FCC örgüsünde 13 atomlu FCC topağının gösterimi

İdeal bir FCC topağı için 3.9 denkleminin $l=2,4$ ve 6 sayıları çözümünden elde edilen sonuçlar ($\bar{Q}_{lm}(i)$) Tablo 3.3 de verilmiştir. Tablo 3.3 deki değerler kullanılarak farklı l değerleri için bir FCC topağını temsil eden $\bar{Q}_{lm}(i)$ oranları hesaplanabilir.

$$\frac{\bar{Q}_{40}}{\bar{Q}_{4\pm4}} = \frac{-0,145833}{0,087152} = -1,6733 \quad \frac{\bar{Q}_{60}}{\bar{Q}_{6\pm4}} = \frac{-0,203125}{0,380012} = -0,5345$$

şeklinde bulunur. İdeal bir BCC topağı ile ideal bir FCC topağı $\bar{Q}_{lm}(i)$ karşılaştırıldığında her iki topak için de $\bar{Q}_{40}$ ile $\bar{Q}_{4\pm4}$ değerleri ve $\bar{Q}_{60}$ ile $\bar{Q}_{6\pm4}$ dışındaki tüm $\bar{Q}_{lm}(i)$ değerlerinin sıfırdır. Buna karşın, bu iki topağın $\bar{Q}_{40}$ ile $\bar{Q}_{4\pm4}$ ve $\bar{Q}_{60}$ ile $\bar{Q}_{6\pm4}$ parametrenin oranları karşılaştırıldığında sayısal değer olarak aynı olduğu, fakat işaretlerinin farklı olduğu görülmektedir. Bu durum BYD parametrelerini kullanarak iki topak arasındaki yapısal farklılığın ayırt edilmesi açısından önemlidir. Küresel harmoniklerin sayısal hesaplamalarından belirlenen $\bar{Q}_{lm}(i)$ değerleri benzer şekilde diğer atomik topaklara uygulanarak hesaplanabilir.

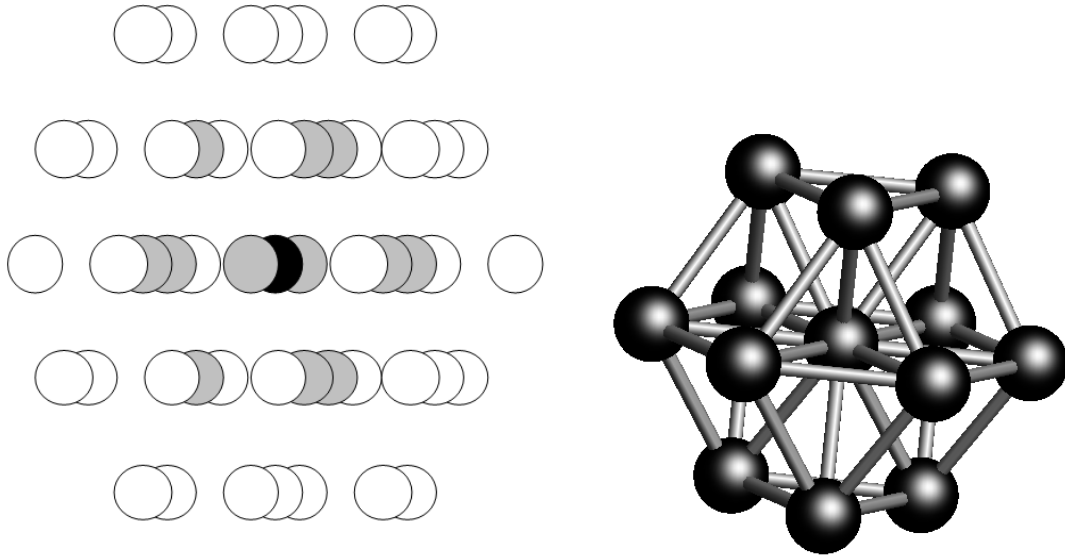
Tablo 3.3. Bir FCC topağına uygulanan ve farklı l sayıları için hesaplanan $\bar{Q}_{lm}(i)$ değerleri

l	m	$\bar{Q}_{2m}$	l	m	$\bar{Q}_{6m}$
2	-2	0	6	-6	0
2	-1	0	6	-5	0
2	0	0	6	-4	0,380012
2	1	0	6	-3	0
2	2	0	6	-2	0
			6	-1	0
l	m	$\bar{Q}_{4m}$	6	0	-0,203125
4	-4	0,087152	6	1	0
4	-3	0	6	2	0
4	-2	0	6	3	0
4	-1	0	6	4	0,380012
4	0	-0,145833	6	5	0
4	1	0	6	6	0
4	2	0			
4	3	0			
4	4	0,087152			

3.3.3. Hekzagonal Sıkı Paket (HCP)

Sıkı paketlenmiş yapılarda iki tür yapı mevcuttur: Hekzagonal sıkı paket yapı (HCP) ve kübik sıkı yapı (FCC ya da CCP). Sıkı paketlenmelerde üçüncü katman, kendi küreleri birinci katmanın küreleri ile aynı hizaya gelecek şekilde ikinci katmanın üzerine yerleşirse, ABAB... şeklinde tekrarlanan düzlemler oluşan hekzagonal (altıgen) yapı elde edilir. Üçüncü katman küreleri, birinci katmanın ikinci katman küreleri tarafından doldurulmayan küreler arası boşluğun hizasına gelecek şekilde ikinci katman üzerine yerleşirse, ABCABC... şeklinde tekrarlan düzlem tabakaları oluşur ve böylece kübik sıkı paket (FCC) yapısı elde edilir [52].

Hekzagonal birim hücresinde uzay örgüsü basit altıgen olup her örgü noktasında iki atomlu bir baz vardır. Bazın bir atomu orijinde $(0, 0, 0)$ diğeri ise $(2/3, 1/3, 1/2)$ konumundadır. Örgü eksenleri kübik yapıdan farklı olarak $a = b \neq c$ dir ve bundan dolayı C/A oranı 1 den büyüktür. Şekil 3.7 de, periyodik bir şekilde dizilmiş 51 atomlu bir HCP örgüsü, merkezi atom dahil 13 atomlu bir HCP sıkı paket topağı ve atomik topağın üç boyutta görünümü gösterilmektedir.

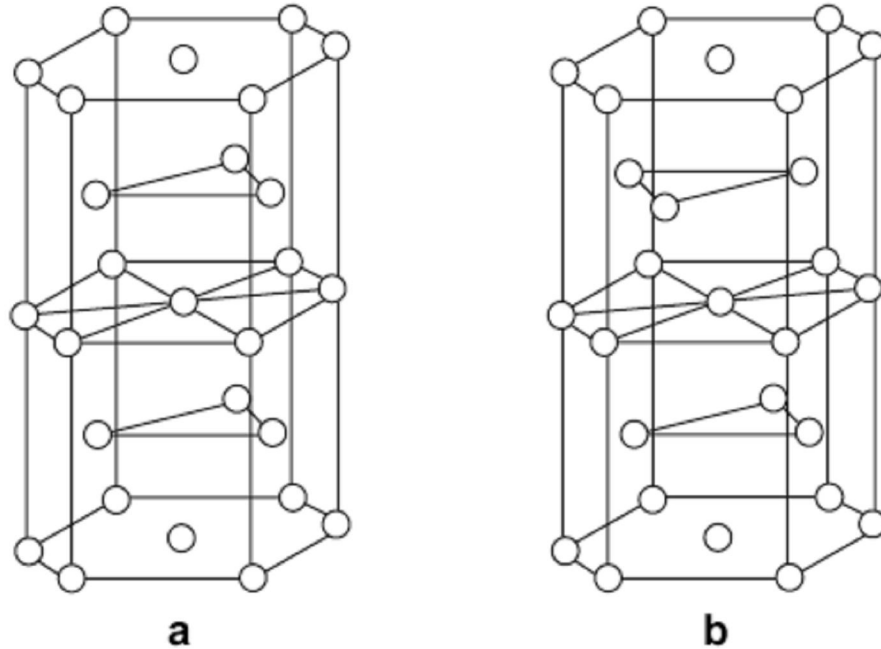


Şekil 3.7. Bir HCP örgüsünde 13 atomlu HCP topağının gösterimi

İdeal bir HCP topağı için $\bar{Q}_{lm}(i)$ parametre değerleri $l = 4$ için $\bar{Q}_{40}$ dışındaki tüm değerler sıfırdır. $l = 6$ için kübik örgünün aksine $\bar{Q}_{60}$ ile $\bar{Q}_{6\pm6}$ değerleri dışında tüm $\bar{Q}_{lm}(i)$ değerleri sıfırdır. Bu durum, hekzagonal ile kübik örgünün yapısal ve simetri özelliklerine bağlı olarak meydana gelen yapısal farklılıklarından kaynaklanmaktadır.

3.3.4. Çift (Double) Hekzagonal Sıkı Paket (DHCP) Örgüsü

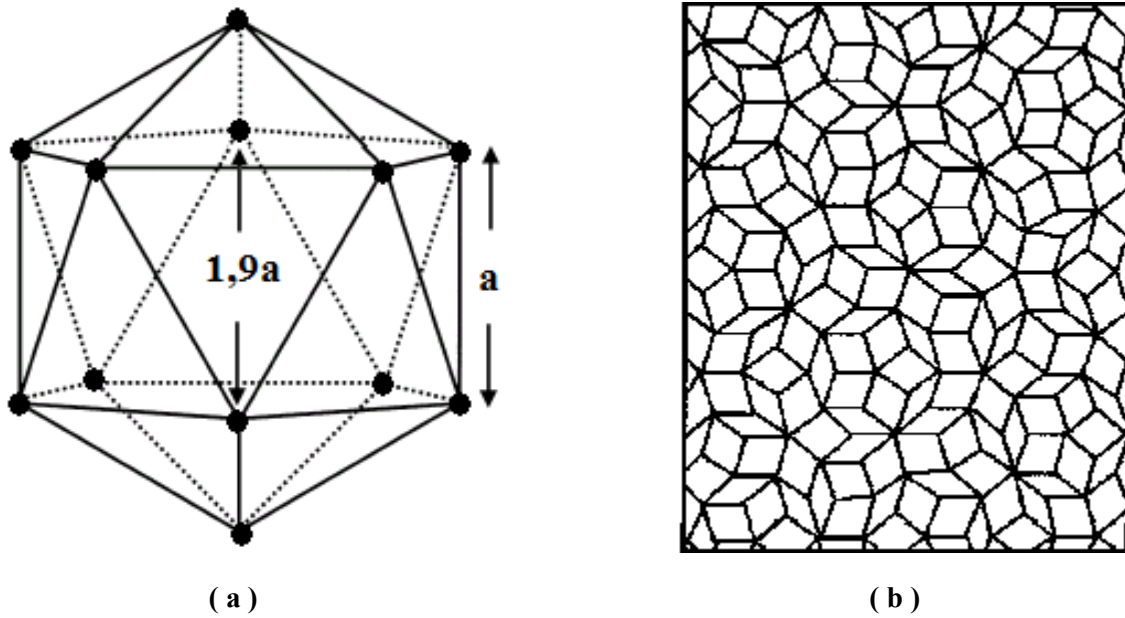
Yine hekzagonal örgü yapısında olan bir örgü türü de DHCP yapısıdır ve bir HCP yapısını oluşturan atomik paketlenme ABAB... şeklinde olurken bir DHCP yapısında ise ABAC.. şeklindedir. DHCP ile FCC birim hücreesine RDF fonksiyonunda karşılık gelen çoğu pikler üst üste geldiğinden bu fonksiyonla bu yapıları analiz etmek zordur. Bunun için özellikle MD sisteminde DHCP topaklarının olup olmadığını anlamak için BYD parametrelerini kullanmak daha yararlı olacaktır. HCP ve DHCP örgü yapılarının görüntüsü Şekil 3.8 de verilmiştir [53,54].



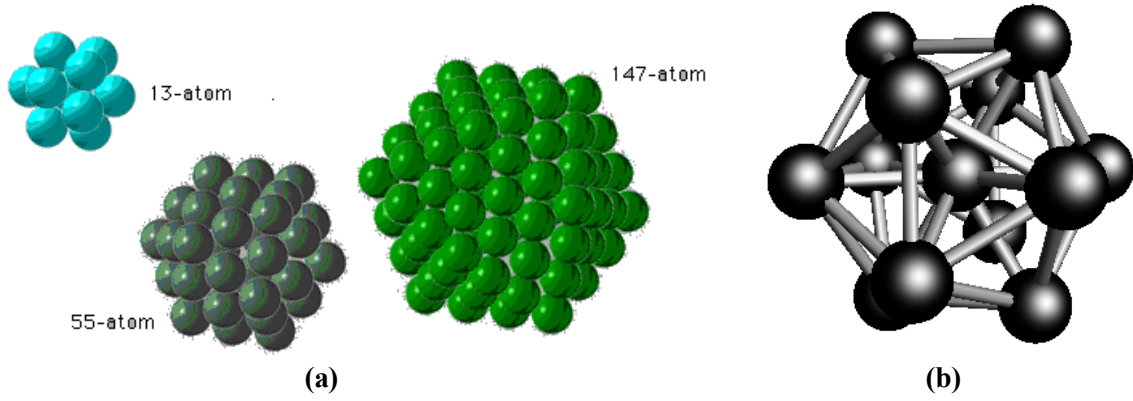
Şekil 3.8. HCP ve DHCP birim hücreleri a) HCP ve b) DHCP [54].

3.3.5. İkosahedral Yapı (ICOS)

Kristalografinin tarihindeki çok önemli olaylardan biri beş katlı simetri gösteren metalik alaşımların bir başka ifadeyle ikosahedral simetrinin keşfidir. Bu, ilk olarak 1984'te Shechtman vd. tarafından $Al_{86}Mn_{14}$ alaşımının hızlı bir şekilde soğutulması ile keşfedildi ve diğer ikili ve üçlü metalik alaşımlar daha sonra bulundu [55]. Bundan dolayı, ikosahedral simetri gösteren metalik alaşımlar, yani kuasikristalik (quasicrystalline) katılar yeni bir faz olarak nitelenirler. Sıvının hızlı bir şekilde katılaşma süreci ile hazırlanan ve bu nedenle kristal yapıda olmayan bu tür yapılar için yoğun madde fizikçileri kuasikristal ya da son zamanlarda ortaya atılmış bir kavram olan 'ikosahedral cam' kavramını kullanmayı tercih ederler. Yönelim düzeni çok iyi tanımlanmış, mükemmel bir uzun mesafe düzeni gösteren ve mükemmel periyodikliğe göre kuasiperiyodiklik gösteren böyle bir örgü iki-boyutta tanımlanan Penrose örgüsüdür. Şekil 3.9a da bir ikosahedral topak, Şekil 3.9b de ise Penrose örgüsü verilmiştir. Bir ikosahedron 12 tane beş katlı simetri eksen ve 20 tane üçgen şeklinde yüzey ile karakterize edilir [24,56].



Şekil 3.9. (a) İkosahedral yapı, (b) Penrose örgüsü



Şekil 3.10. a) 13-147 atomlu ICOS topakları b) 13 atomlu ICOS topağı

İdeal bir ikosahedronun koordinasyon sayısı 12 dir ve RDF eğrisinde en yakın komşular arasındaki uzaklığı a , $1.62a$ ve $1.9a$ uzaklıklarında piklere sahiptir. Şekil 3.10, periyodik bir şekilde dizilmiş bir 13, 55 ve 147 atomlu ICOS topakları, merkezi atom dahil 13 atomlu bir ICOS topağı ve bu atomik topağın üç boyutta görünümü verilmiştir.

İdeal bir ICOS topağı için hesaplanan $\bar{Q}_{lm}(i)$ değerleri incelendiğinde, kübik simetrisinin aksine ikosahedral simetride $l=4$ için tüm $\bar{Q}_{lm}(i)$ değerleri sıfırdır. Bununla birlikte, $l=6$ için $\bar{Q}_{60}$, $\bar{Q}_{6\pm 4}$ ve $\bar{Q}_{6\pm 6}$ küresel harmonik değerleri sıfır olmayan değerlerdir ve bu nedenle ICOS topağının diğer topaklardan yapısal olarak ayırt edebilmek için $l=6$ için hesaplanan $\bar{Q}_{lm}(i)$ değerleri kullanılır.

Tüm bu atomik topaklar için hesaplanan yerel $\bar{Q}_{lm}(i)$ parametresinin sayısal değerleri Denklem (3.11) ve (3.13) de verilen ifadelerde yerlerine yazılarak farklı l değerleri için quadratic (Q_l) ile indirgenmiş değişmezlik ($\hat{W}_l$) parametrelerinin sayısal değerleri hesaplanabilir ve böylece bu parametrelerden elde edilecek değerler topakların yapısal farklılıkları belirlemede kullanılır. Merkez atom hariç FCC, HCP, DHCP ve ICOS topakları 12 yakın komşuya sahiptir. Bu yapılar aynı komşu (koordinasyon) sayısına sahip yapılardır, fakat farklı yönelim düzenlerine sahip olduklarından farklı bağ yönelim düzeni parametreleri ($Q_l, \hat{W}_l$) değerleri verirler. Böylece, herhangi bir MD sistemini meydana getiren atomik topakların hangi yapıya ait olduğu bu parametrelerin sayısal değerleri yardımı ile bulunabilir. Tablo 3.4 de ideal topaklar için literatürde bilinen BYD parametrelerinin değerleri verilmiştir [14].

Tablo 3.4. En ideal yapıda bazı topaklar için Q_l ve $\hat{W}_l$ değerleri

topak	Q_2	Q_4	Q_6	Q_8	Q_{10}	Q_{12}
SC	0	0,7637626	0,3535534	0,7180703	0,4114254	0,6955027
BCC	0	0,0363696	0,5106882	0,4293225	0,1951912	0,4047992
FCC	0	0,1909407	0,5745243	0,4039146	0,0128570	0,6000830
HCP	0	0,0972222	0,4847617	0,3169925	0,0101690	0,5649791
DHCP	0	0,1522156	0,4961819	0,3437506	0,1038949	0,5783816
ICOS	0	0	0,6633251	0	0,3629509	0,5854229

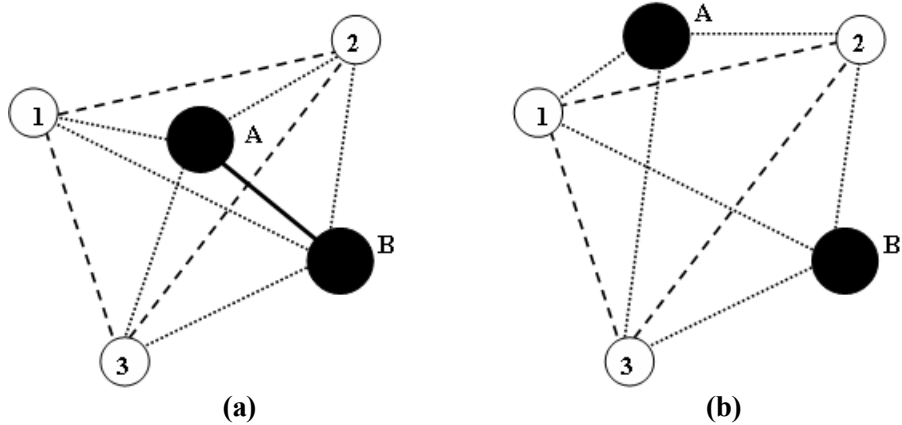
topak	$\hat{W}_2$	$\hat{W}_4$	$\hat{W}_6$	$\hat{W}_8$	$\hat{W}_{10}$	$\hat{W}_{12}$
SC	0,2195775	0,1593174	0,0131606	0,0584548	0,0901302	0,0239459
BCC	-0,1616913	0,1593174	0,0131606	0,0584548	-0,0901302	-0,0495736
FCC	0	-0,1593174	-0,0131606	0,0584548	-0,0901302	0,0873909
HCP	-0,1118759	0,1340970	-0,0124420	0,0512593	-0,0798509	0,0950650
DHCP	0	0,0349412	-0,0116025	0,0401966	-7,49E-005	0,0886083
ICOS	0	0,0277810	-0,1697539	0,0178153	-0,0939683	0,0990394

Literatürde bilinen farklı atomik topaklara ait BYD parametreleri değerlerinin [14] bizim elde ettiğimiz değerlerle aynı olduğu belirlenmiştir. BYD parametreleri, literatürde daha önceden Basit kübik (SC), FCC, BCC, HCP ve ICOS gibi atomik topakların yanı sıra, daha önce literatürde çalışmasına rastlanmamış DHCP topağına uygulanmıştır. Sonuç olarak, Atomik topakların yapısal farklılıkları bağ yönelim düzeni parametrelerinin temel bağıntıları kullanılarak anlatılmaya çalışılmıştır. Şimdiye kadar BYD parametreleri ideal (kusursuz) ikosahedral ve kristal topaklara uygulanarak, farklı l değerleri için hesaplanmıştır. Bu hesaplamalardan elde edilen en önemli sonuç; kübik, hekzagonal ve ikosahedral simetrilerin ayrımı için en uygun l değerlerinin 4 ve 6 olduğu BYD parametrelerinin kullanılmasıdır. $l=8,10,12$ için BYD parametreleri daha karmaşık simetriler içeren atomik topaklar için uygulanabilir.

3.4. Honeycutt-Andersen (HA) Metodu

Mikro-topaklar (micro-cluster) üzerinde son yıllarda yapılan çalışmalar bu tür topakların sistemlerin pek çok fiziksel özelliklerini belirlemede çok önemli bir yere sahip olduğunu göstermiştir. Bu nedenle, faz geçişleri, kristal büyüme ve kristalleşme gibi önemli fiziksel süreçlerde küçük topakların yapısal özelliklerinin bilinmesi önemli bir yere sahiptir [15]. Fakat, genellikle 2-7 atom sayısına sahip bu tür topakların mikroskobik ölçekte incelenmesi ve bunların farklı şartlardaki davranışlarının gözlenmesi oldukça zordur. Özellikle, uzun-mesafe düzeni göstermeyen camsı yapılarda ve sıvılarda bu tür topakların yapı analizini yapmak için Honeycutt ve Andersen tarafından geliştirilen bir yöntem mevcuttur. Bu yöntemde atomik topaktaki yerel yapı ($ijkl$) şeklinde dört temel indis ile tanımlanır (Şekil 3.11)

1. ilk i indisi, A-B (mono-atomik sistemde A-A) şeklinde bir atom çifti varsa ve bu atomlar arasında bağlanma varsa 1 bağlanma yok ise 2 değerini alacağını gösterir.
2. ikinci indis j , bu atom çifti tarafından paylaşılan yakın-komşu sayısıdır.
3. üçüncü indis k , yakın komşular arasında paylaşılan bağ sayısıdır.
4. dördüncü indis l , eğer ilk üç indis aynı fakat bağ geometrileri farklı ise bu durumlar arasındaki farklılığı (özel ayırt edici indis) belirtir.



Şekil 3.11. Honeycutt-Andersen metodunun gösterimi; kalın düz çizgi birbiriyle bağ yapan kök (root) çiftini, noktalı çizgi kök çiftle bağ yapan komşu atomları ve kesikli çizgi komşu atomların kendi arasında yaptığı bağları temsil etmektedir. **a)** 1331 bağlı (bonded) çifti ve **b)** 2331 bağısız (non-bonded) çifti

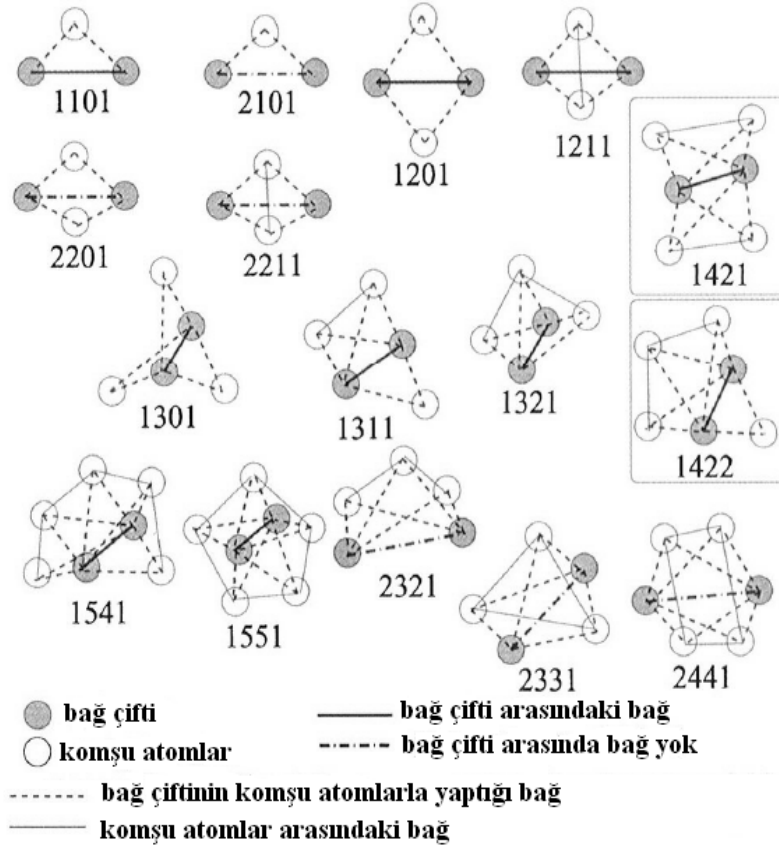
HA analizine göre, 1551 ve 2331 ideal ICOS yapısını, 1541 ve 1431 ise sıvı ve amorf fazlardaki defekte olmuş (ideal olmayan) ICOS düzeninin belirlenmesinde kullanılır. Bu çiftler, amorf fazın temel bağlı çiftleri olduğundan amorf yapıyı temsil eden çiftlerdir. 1421 ve 2211 karakteristik FCC (yüzey merkezli kübik) ve belirli bir eksen uzunluğuna göre FCT (yüzey merkezli tetragonal), 1422 ise hegzagonal (HCP) yapısı ile karakterize edilir. 1661, 1441 ve 2441 BCC (cisim merkezli kübik) ve BCT (cisim merkezli tetragonal) örgüleri temsil ederler. 1421, 1422, 1441 ve 1661 bağlı çiftler kristal örgülerin temel çiftleri olduğundan kristal yapıları temsil eden çiftler olarak adlandırılır. 1201, 1211, 1301, 1311, 1321, 1331 vb. yapılar ise kısa-mesafe düzene sahiptirler ve bu nedenle sıvı faz içindeki temel mikro-topaklarıdır. Burada önemli olan nokta, FCC ve FCT ve benzer şekilde BCC ve BCT örgüleri için MD hücresinin eksen uzunluklarının değişimi (C/A oranı) ile 1421 ve 1441–1661 gibi çiftlerin ne kadar bir yüzdelik oranda sayısını muhafaza edeceği sorusudur. Çünkü kritik bir C/A oranından sonra belirlenen kesim uzaklığı temel alındığında atomların birbirleriyle yaptığı bağlar kopacağından bu çiftlerin sayısı sıfır olacaktır. Bu çalışmada, ideal bir örgüde bu kritik C/A oranını belirlemek için kusursuz FCC ve BCC yapıda kurulan MD hücresinin C eksen uzunluğu statik durumda (herhangi bir dinamik çevrim olmadan) değiştirilmesi ile 1421 ve 1441 bağlı çiftlerin sayılarının yüzdesel değişimi incelenmiştir ve bu değişim Tablo 3.5 de verilmiştir. Bu oranlara karşılık gelen bağlı çiftlerin sayısı incelendiğinde, 1421 ve 1441 bağlı çiftlerinin FCC ile BCC örgülerinin yanı sıra kritik bir eksen uzunluklarına kadar FCT ile BCT örgülerini temsil ettiği görülmektedir.

Tablo 3.5. İdeal örgülerde belirli C/A oranlarına karşılık gelen bağlı çiftlerin sayısı

C/A	%1421	%1441	C/A	%1421	%1441
1	100	43	1,65	100	0
1,086	100	43	1,68	100	0
1,17	100	43	1,704	100	0
1,28	100	43	1,719	100	0
1,37	100	43	1,727	100	0
1,45	100	43	1,733	0	0
1,57	100	0	1,74	0	0

Sonuç olarak, HA metodu temel örgülerin düzenlilik-düzensizlik derecelerini belirlemeden ziyade, yüzey merkezli örgü↔cisim merkezli örgü gibi, temel örgü yapılarını

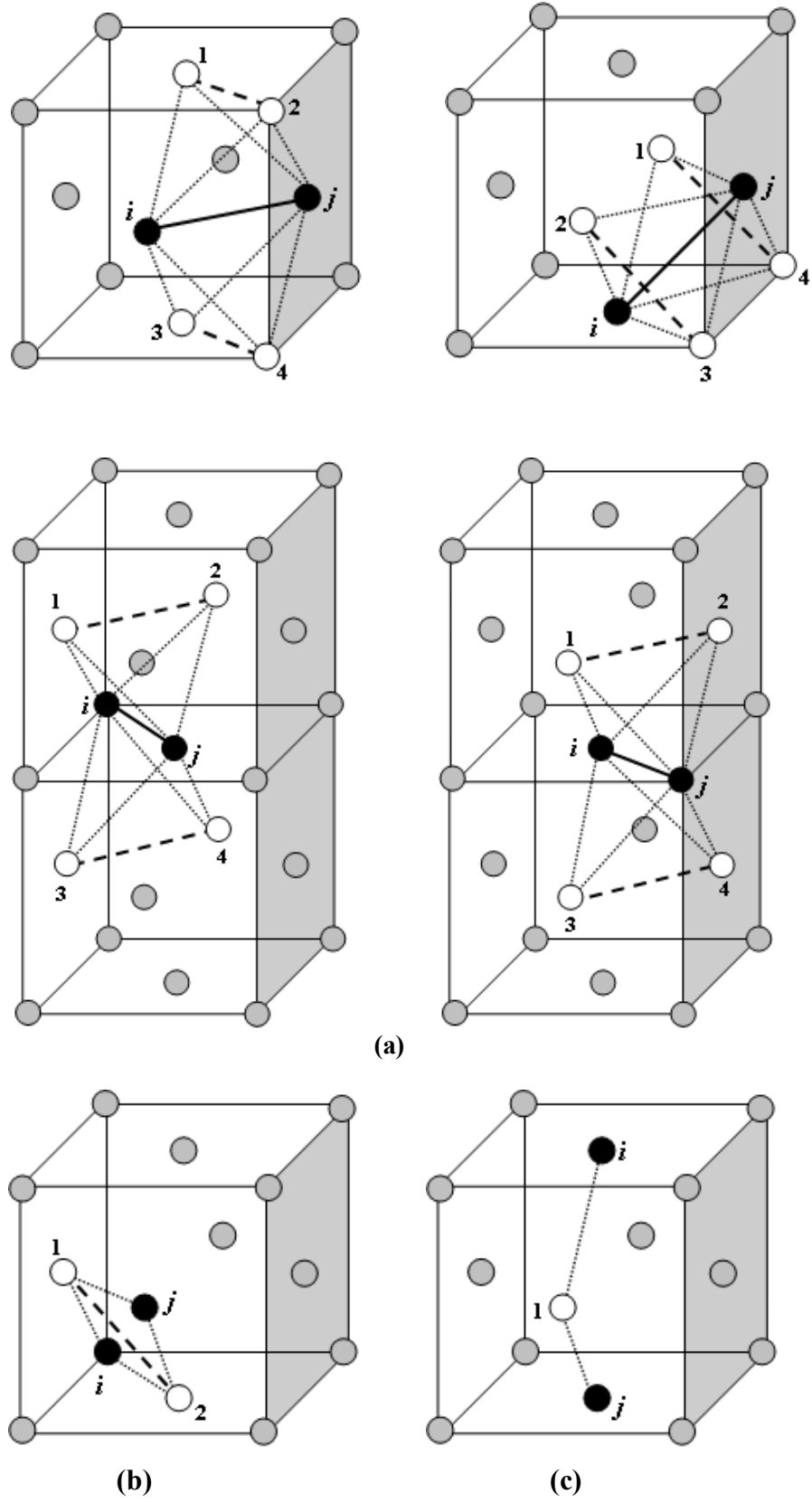
birbirinden ayırt edilmesinde kullanılan bir metottur. Tüm bu sınıflandırmalarda, iki atomun bağ yapıp yapmadığı ya da kök çift (root-pair) olması ve bu bağ yapan atomların komşu atomlarla olan ilişkisi, RDF nun birinci maksimum ve ikinci maksimum piklerinin arasında kalan bölgeye karşılık gelen kesim (cut-off) uzaklığı ile belirlenir. Bazı bağlı ve bağısız çiftlerin şematik şekilleri Şekil 3.12 de gösterilmektedir.



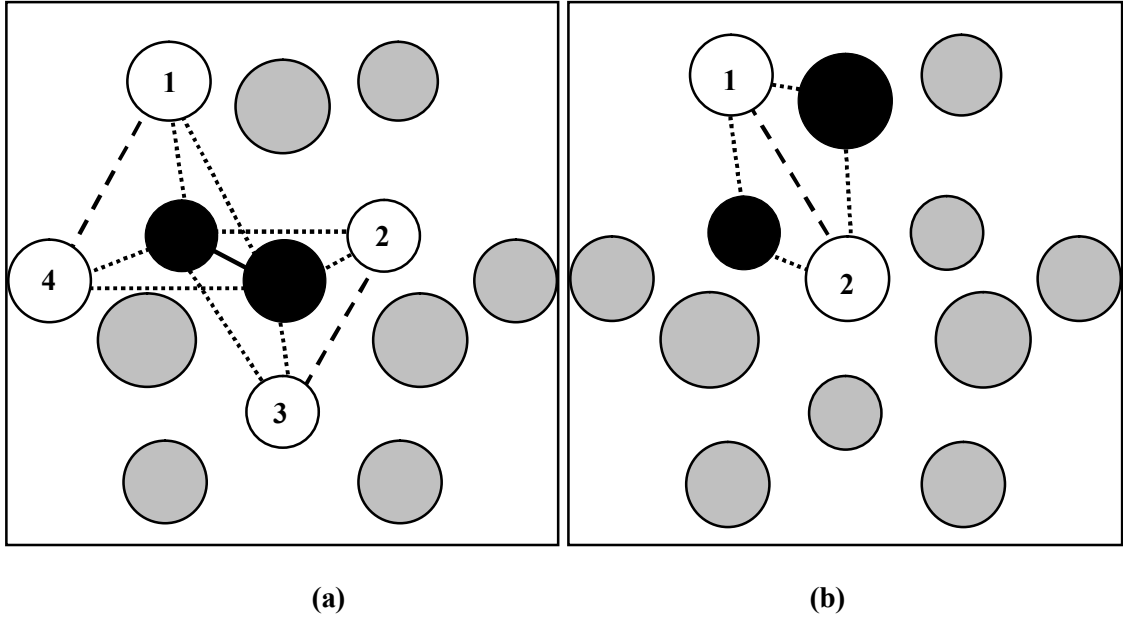
Şekil 3.12. Bazı bağlı ve bağısız çiftleri şematik gösterimi [57].

3.4.1. Honeycutt-Andersen Metodunun Topaklarda Gösterimi

i) FCC Topağı: Atomların diziliş sistemine göre köşelerde 8 ve yüzeylerinde ise 6 atom bulunduran birim hücrenin oluşturduğu yapı yüzey merkezli kübik (FCC) yapıdır. İdeal bir FCC örgüsü birçok bağlı ve bağısız çiftlerden meydana gelir. FCC örgüsünde örgüyü meydana getiren bu çiftler Şekil 3.13 de gösterilmiştir.



Şekil 3.13. Bir FCC örgüsünü oluşturan temel bağlı çiftler **a)** 1421 bağlı çiftleri **b)** 2211 ve **c)** 2101 bağımsız çiftleri (siyah atomlar kök çiftini, beyaz atomlar kök çiftle bağ yapan komşu atomları temsil etmektedir)



Şekil 3.14. 13 atomlu ideal bir FCC topağını meydana getiren temel bağlı çiftler **a)** 1421 ve **b)** 2211 (siyah atomlar kök çiftini, beyaz atomlar kök çiftle bağ yapan komşu atomları temsil etmektedir)

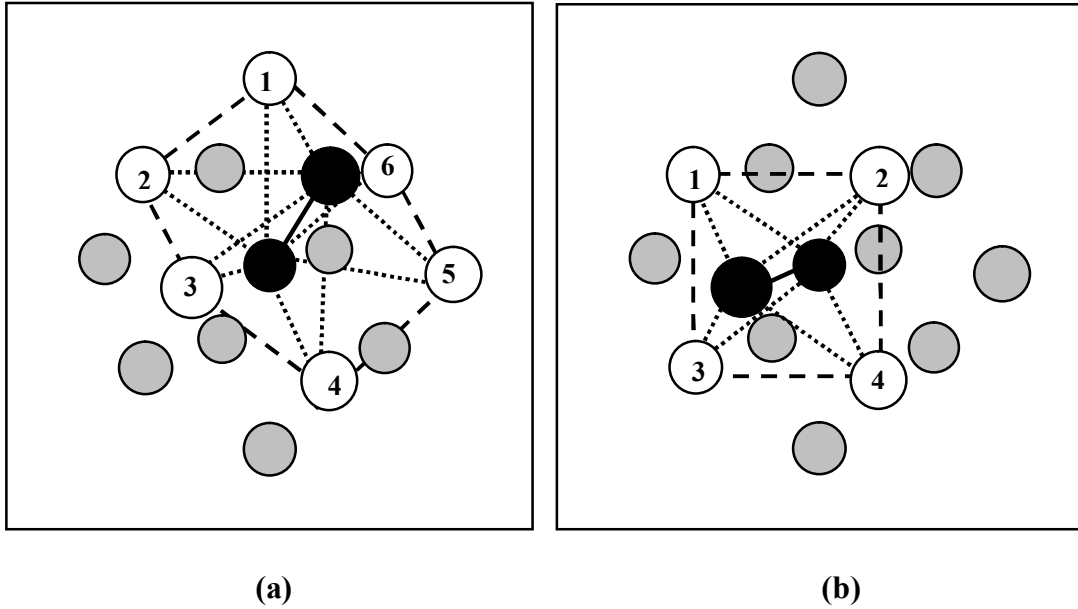
Koordinasyon sayısı 12 olacak şekilde paketlenmiş 13 atomlu bir FCC topağını oluşturan 1421 bağlı ve 2211 bağımsız çiftleri Şekil 3.14 de görülmektedir.

13 atomlu bir FCC topağında kesim uzaklığı içine giren ve her bir merkez atomla bağ yapan tüm komşu atomların sayısı veya bağ sayısı 36 dır. Bu durumda, bağlı ve bağımsız çiftlerin sayısı kesim uzaklığı içine giren bu komşu atomların sayısı üzerinden normalize edilirse topağı meydana getiren çiftlerin yüzdesi hesaplanabilir. Bu çiftlerin yüzdeleri Tablo 3.6 da verilmiştir. Tablodaki değerlerden görüldüğü gibi, 13 atomlu bir FCC topağında 12 tane 1421, 24 tane 1211 bağlı çiftler, 24 tane 2211 ve 6 tane 2101 bağımsız çifti mevcuttur. Fakat bu sayılar sistem bulk (hacimli) yapıda oldu zaman, yani periyodik sınır şartları uygulandığında yüzey atomlarının sisteme katılımı ile birlikte değişecektir.

Tablo 3.6. Bir FCC topağında bağlı ve bağımsız çiftlerin tüm bağ yapan durumlar üzerinden normalize edilmiş değerleri

Bağlı çiftler	1421	1422	1431	1441	1551	1541	1661		
<i>Bağlı çifti sayısı</i>	12	0	0	0	0	0	0		
<i>Normalize (sayı/36)</i>	0,33	0	0	0	0	0	0		
Bağlı çiftler	1301	1311	1321	1331	1201	1211	1101	1001	
<i>Bağlı çifti sayısı</i>	0	0	0	0	0	24	0	0	
<i>Normalize (sayı/36)</i>	0	0	0	0	0	0,67	0	0	
Bağımsız çiftler	2441	2331	2321	2311	2301	2211	2201	2101	2001
<i>Bağımsız çifti sayısı</i>	0	0	0	0	0	24	0	6	0
<i>Normalize (sayı/36)</i>	0	0	0	0	0	0,67	0	0,17	0

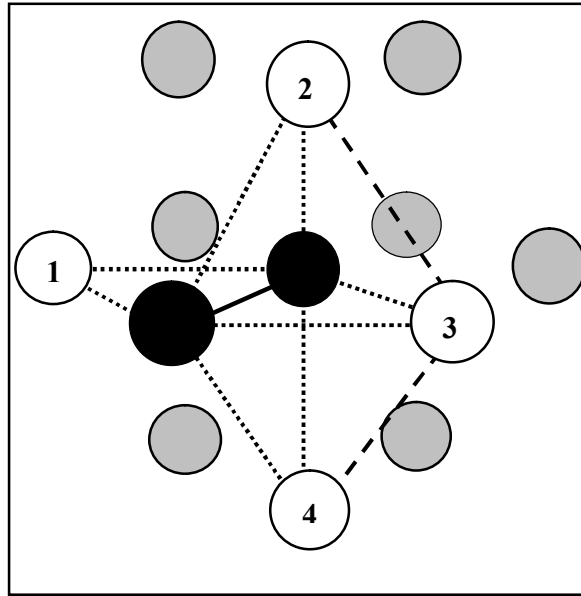
ii) BCC Topağı: İdeal bir BCC örgüsünde örgüyü meydana getiren 1661 ve 1441 bağlı çiftleri Şekil 3.15 de gösterilmiştir.



Şekil 3.15. 15 atomlu ideal bir BCC topağını meydana getiren temel bağlı çiftler **a)** 1661 **b)** 1441 (siyah atomlar kök çiftini, beyaz atomlar kök çiftle bağ yapan komşu atomları temsil etmektedir)

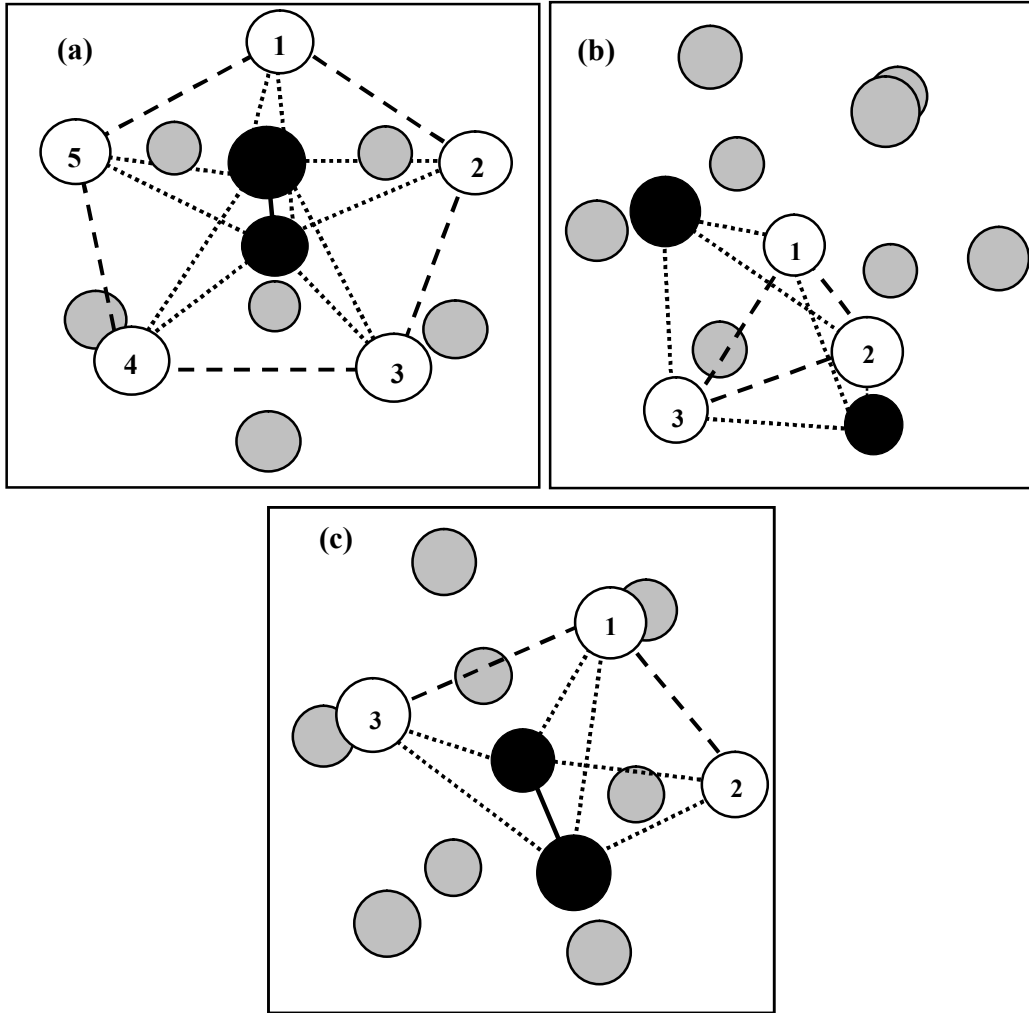
15 atomlu bir BCC topağında kesim uzaklığı içine giren ve merkez atomlarla bağ yapan tüm komşu atomların sayısı (ya da bağ sayısı) 50 dir. İdeal 15 atomlu bir BCC topağında 6 tane 1441, 8 tane 1661 bağ çifti mevcuttur. Başka bir ifade ile BCC topağını bu bağlı çiftler oluşturmaktadır. Bu durumda, bağlı ve bağımsız çiftlerin sayısı kesim uzaklığı içine giren bu komşu atomların bağ sayısı üzerinden normalize edilirse topağı meydana getiren çiftlerin yüzdesel oranları hesaplanabilir.

iii) HCP Topağı: HCP yapısı altıgen örgünün ilkel hücresini oluşturur ve iki atomlu bir baza sahiptir. HCP yapısının koordinasyon sayısı 12 dir. İdeal bir HCP topağında topağı meydana getiren 1442 bağlı çiftleri Şekil 3.16 de gösterilmiştir. 13 atomlu bir HCP topağında kesim uzaklığı içine giren ve merkez atomlarla bağ yapan tüm komşu atomların sayısı 36 dır. Bağlı ve bağımsız çiftlerin sayısı kesim uzaklığı içine giren bu komşu atomların sayısı üzerinden normalize edilirse topağı meydana getiren çiftlerin yüzdeleri hesaplanabilir.



Şekil 3.16. 13 atomlu ideal bir HCP topağını meydana getiren 1442 bağlı çifti

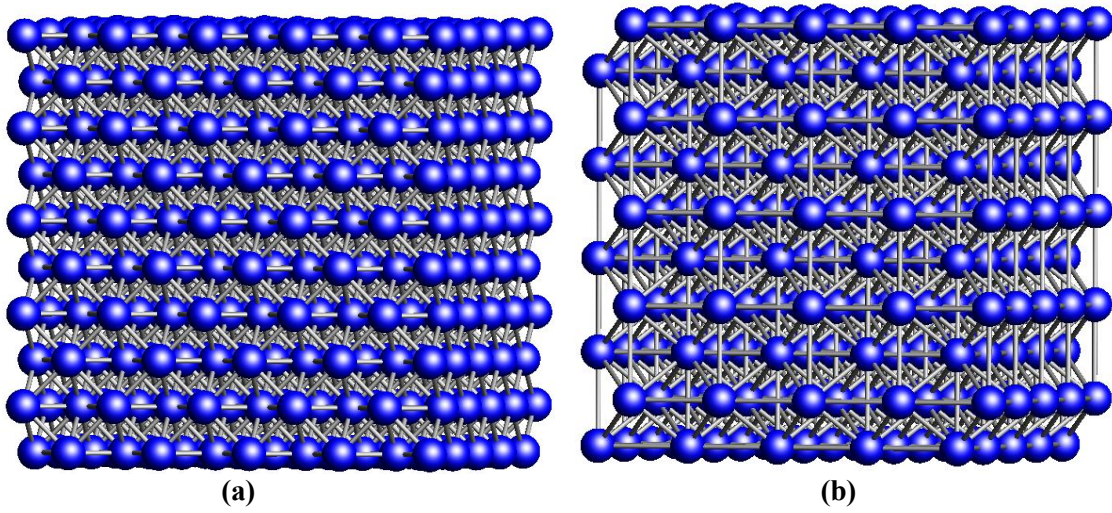
iv) ICOS Topağı: Düzenli bir ICOS topağının üçgen şeklinde 20 yüzü, 30 kenarı ve 12 köşesi mevcuttur. ICOS düzeni ise bir ikosahedronun merkezine bir atomun yerleşmesi ve bu merkezi atomun ikosahedronunun bütün köşelerini işgal eden komşu atomlarla çevrenmesi sonucu oluşur. Şekil 3.17 de, bir ideal ICOS hücrecini oluşturan temel bağ çiftlerinin 1551 ve 1321 bağlı çiftleri ile 2331 bağırsız çifti görölmektedir. 13 atomlu bir ICOS topağında kesim uzaklığı içine giren ve merkez atomlarla bağ yapan tüm komşu atomların sayısı 42 dir. 13 atomlu ideal bir ICOS topağında mevcut olan 12 tane 1551 bağlı çiftinin sayısı tüm komşu atomların (bağların) sayısına bölünürse normalize değeri 0,29 olarak bulunur.



Şekil 3.17. ICOS topağındaki bağ ve bağırsız çiftler a) 1551 b) 2331 ve c) 1321

3.4.2. HA Metodunun Bulk Sistemlere Uygulanması

HA metodu şimdiye kadar periyodik sınır şartları olmayan ideal yapıdaki temel atomik topaklara uygulandı. Bundan sonraki hesaplamalar atomik paketlenmesi mükemmel şekilde olan FCC, BCC, HCP örgülerin üzerine olacaktır. Öncelikle, **FCC ve BCC** örgüsüne uygulamasını yapmıştır.



Şekil 3.18. Kusursuz 500 ve 250 atomlu MD hücreleri a) FCC b) BCC

Şekil 3.18 de, 500 atomlu FCC ile 250 atomlu BCC örgüleri görülmektedir. Bu örgülerde periyodik sınır şartları uygulandığından cut-off uzaklığı içine giren ve dolayısıyla birbirleriyle bağ yapan çiftlerin sayısı, atomik topaklarla karşılaştırıldığında daha farklı olacaktır. 500 atomlu bir FCC örgüsünde, her bir merkez atomun komşu atomlarıyla yaptığı toplam bağ sayısı 3000 olacaktır. Bağlı ve bağımsız çiftlerin sayısı, kesim uzaklığı içine giren bu bağların sayısı üzerinden normalize edilirse, topağı meydana getiren çiftlerin yüzdesel değerleri hesaplanabilir. 250 atomlu bir BCC örgüsünde kesim uzaklığı içine giren ve merkez atomların komşu atomlarıyla yaptığı toplam bağ sayısı ise 1750 dir.

Periyodik sınır şartları uygulanmış mükemmel bir FCC örgüsünü oluşturan temel bağlı çifti 1421, bağımsız çiftleri ise 2211 ve 2101 dir. Kusursuz FCC örgüsünde, 1421 bağlı çiftinin sayısı 3000, 2211 bağlı çiftinin sayısı ise 6000 dir. Bu sayılar, tüm bağların sayısına bölündüğünde normalize değeri 1421 çifti için 1, 2211 çifti için 2 olacaktır [15]. Bu durumda 1421 bağlı çiftin sistem içinde bulunma yüzdesi %100 olur ve bu bağ çiftinin FCC örgüsünü oluşturan en temel bağlı çifti olduğunu gösterir. Periyodik sınır şartları

uygulanmış mükemmel bir BCC örgüsünü oluşturan temel bağlı çiftleri 1441 ve 1661, bağımsız çiftleri ise 2441 ve 2211 bağımsız çiftleridir. 2211, 2441 ve 2101 gibi bağımsız çiftlerin hemen hemen tüm örgülerde mevcuttur ve bu nedenle bir örgüyü yapısal olarak belirlerken bağımsız çiftleri tek başına kullanmak anlamsızdır. Bütün bu durumlar göz önüne alındığında, atomik topaklar ve bulk örgüler için hesaplanan bağlı ve bağımsız çiftlerin normalize edilmiş değerlerinin toplu bir şekilde gösterimi Tablo 3.7 ve Tablo 3.8 de verilmiştir.

Tablo 3.7. Farklı yapıdaki topaklar ve bulk kristal örgüler içindeki bağlı çiftlerin normalize edilmiş değerleri

	BAĞLI ÇİFTLER								
TOPAK	1421	1422	1431	1441	1551	1541	1661		
FCC_13	0,33	0	0	0	0	0	0		
HCP_13	0,17	0,17	0	0	0	0	0		
DHCP_13	0,33	0	0	0	0	0	0		
ICOS_13	0	0	0	0	0,29	0	0		
BCC_15	0	0	0	0,12	0	0	0,16		
	BAĞLI ÇİFTLER								
TOPAK	1301	1311	1321	1331	1201	1211	1101	1001	
FCC_13	0	0	0	0	0	0,67	0	0	
HCP_13	0	0	0,08	0	0	0,5	0,08	0	
DHCP_13	0	0	0	0	0	0,67	0	0	
ICOS_13	0	0	0,71	0	0	0	0	0	
BCC_15	0	0	0,72	0	0	0	0	0	
	BAĞLI ÇİFTLER								
ÖRGÜ	1421	1422	1431	1441	1551	1541	1661		
FCC (BULK)	1	0	0	0	0	0	0		
HCP (BULK)	0,5	0,5	0	0	0	0	0		
BCC(BULK)	0	0	0	0,43	0	0	0,57		

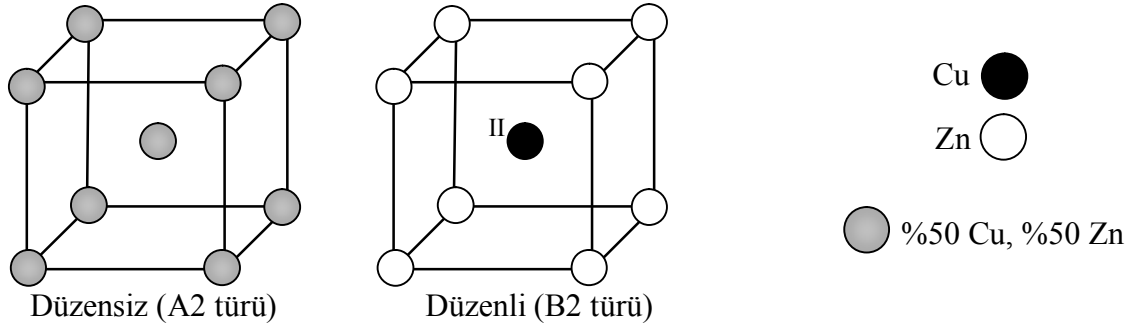
Tablo 3.8. Farklı yapıdaki topaklar ve bulk kristal örgüler içindeki bağımsız çiftlerin normalize edilmiş değerleri

	BAĞSIZ ÇİFTLER								
TOPAK	2441	2331	2321	2311	2301	2211	2201	2101	2001
FCC_13	0	0	0	0	0	0,67	0	0,17	0
HCP_13	0	0,08	0,33	0	0	0,5	0	0,25	0
DHCP_13	0	0	0,33	0	0	0,67	0	0,17	0
ICOS_13	0	0,71	0	0	0	0	0	0,14	0
BCC_15	0	0,24	0	0	0	0,48	0	0,14	0
ÖRGÜ	BAĞSIZ ÇİFTLER								
	2441	2331	2321	2311	2301	2211	2201	2101	2001
FCC (BULK)	0,5	0	0	0	0	2	0	1	0
HCP (BULK)	0,5	0,17	0	0	0	1,5	0	1,5	0
BCC(BULK)	0,86	0	0	0	0	1,71	0	0,57	0

3.5. Süper Örgü Türleri

Katı çözeltilerin pek çoğu düşük sıcaklıklarda düzenli yapılar meydana getirir. Bu yapıların oluşumu sırasında atomlar örgü noktalarına rasgele değil de belirli bir düzen içinde yerleşir. AB kompozisyonlu düzensiz bir alaşımda belirli bir atomik konuma ya A atomu ya da B atomu rasgele yerleşir. Kritik bir sıcaklıktan sonra rasgelelik hakimdir. Kritik sıcaklığın hemen üzerindeki yeterli kompozisyona sahip bölgelerde ne tam düzenlilik ne de tam düzensizlik mevcuttur. Bununla birlikte, düzensiz yapı içerisinde birinci komşuluk, ikinci komşuluk ve hatta üçüncü komşuluk sıralamasında bir düzen olabilir. Bu durum *kısa mesafeli düzen* olarak bilinir. Alaşımlarda uzun veya kısa mesafeli düzenliliğin olup olmadığı mekanik, ısısal, fiziksel özelliklerden ve x-ışınları, elektron veya nötron difraksiyonlarından tespit edilebilir [58].

Süper örgüler düşük sıcaklıklarda uzun mesafeli düzene sahiptirler ve genellikle kompozisyonları AB veya AB₃ gibi basit bir formül ile ifade edilir. Süper örgü türlerinin çoğu üç temel yapı ile tanımlanabilir. Bu yapılar FCC (A1), BCC (A2) ve HCP (A3) dir. Düzensiz A2 yapısıyla yakından ilişkili olan süper örgüler sırasıyla düzenli beta-brass CuZn (B2), düzenli Fe₃Al (DO₃) ve Heusler alaşımı olarak bilinen Cu₂MnAl (L2₁) türündeki süper örgülerdir

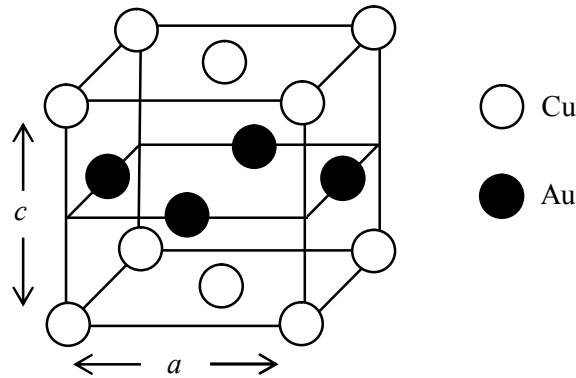


Şekil 3.19. Beta-brass türü süper örgü birim hücresi [58].

Beta-brass türü süper örgünün birim hücresi Şekil 3.19 da gösterilmiştir. Birim hücre, iç içe girmiş iki basit küp tarafından meydana getirilir. Düzensiz kristal, her bir örgü noktasına Cu ve Zn atomlarının yerleşme ihtimali eşit olan A2 (BCC) yapıdadır. Düzenli yapıda (B2) Cu atomları küp köşelerine, Zn atomları küp merkezine yerleşir.

3.5.1. L₁₀ (CuAuI) Türü Süper Örgüler

Cu–Au sisteminde %47–%63 atomik yüzde arasında yalnızca Au veya yalnızca Cu atomları (001) düzlemini dolduracak şekilde bir süper örgü oluşturabilir. Böylece, her bir atomun komşu (001) düzlemi Şekil 3.20 de görüldüğü gibi karşı cins 8 atomu ihtiva eder. Her bir atomun kendi düzleminde aynı tür 4 atom bulunur. Sonuç yapı, c/a oranı 0,93 olan bir tetragonal yapıdır. İkili alaşım kompozisyonlarda CuAu alaşımı 385⁰C altındaki sıcaklıklarda düzenli yapıya geçer [58]. L₁₀ türüne benzer bir örgü L₁₂ süper örgüsü olup L₁₀ türünün aksine yüzey örgü noktalarına daha çok atom yerleşir.



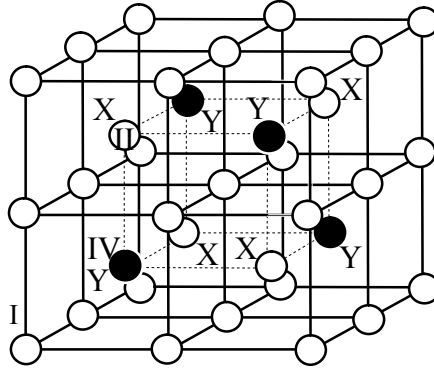
Şekil 3.20. L₁₀ türü süper örgü birim hücresi [58].

3.5.2. L₂₁ ve DO₃ Türü Süper Örgüler

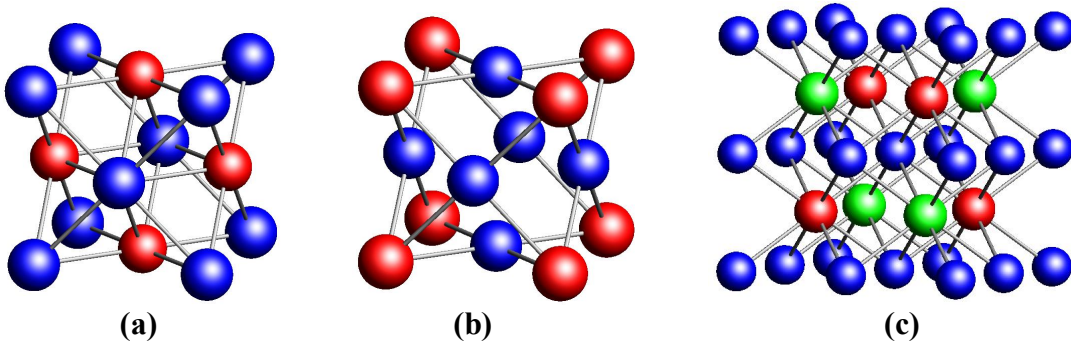
Şekil 3.21 de görülen X konumlarına Al atomları yerleşmeye başlar. %25–50 atomik yüzde arasında Al atomlarının sayısının artmasıyla, hem X hem de Y konumları Al atomlarıyla işgal edilerek FeAl alaşımı oluşur. Yapı β -brass daki düzenli yapıya benzer. Tamamen düzenli yapıda (Fe₃Al yapıda) her bir Al atomu sekiz demir atomu tarafından çevrilir. DO₃ türü süper örgülerin en tanınmış özelliği her bir atomun maksimum sayıda benzemeyen atom tarafından çevrilmiş olmasıdır.

Düzenli yapılar sadece ikili alaşımlarda değil, üçlü ve dördü alaşımlarda da meydana gelir. DO₃ türü süper örgüyle yakından ilgili olan diğer bir süper örgü A₂BC kompozisyonundaki L₂₁ yapıdır. En tanınmış örneği Cu₂MnAl formülüyle ifade edilen Heusler alaşımıdır. Şekil 3.21 de, Al atomları Y konumlarını, Mn atomları X konularını ve Cu atomları da kalan konumları işgal eder.

Bazı süper örgülerin üç boyutta gösterimi Şekil 3.22 de verilmiştir.



Şekil 3.21. Fe₃Al ve FeAl nin yapısı [58].



Şekil 3.22. Bazı süper örgü türlerinin üç boyutlu gösterimi a) L₁₀ b) L₁₂ c) DO₃ türü süper örgüyle yakından ilgili olan L₂₁ (her bir renk farklı türde atomları temsil etmektedir)

4. AMORF FAZDAN KRİSTALİZASYON MEKANİZMASI

4.1. Geçiş Metalleri

Periyodik tabloda, IIA ve IIIA grupları arasında kalan elementler geçiş metalleri (elementleri) olarak isimlendirilir. Her periyotta on tane olmak üzere 4. 5. ve 6. periyotlarda yer alan elementler temel geçiş elementlerini, periyodik tablonun altındaki ondörtlü iki sıra ise iç geçiş metallerini (Lantanit ve Aktinitler) oluştururlar. Periyodik tablodaki B (alt) gruplarının sıralanışı incelenecek olursa, IIIB - IVB gruplarından sonra üç düşey sıradan oluşan VIIB grubunun ve daha sonra da IB ve IIB gruplarının yer aldığı görülür. Grup numaraları, genellikle bir grupta yer alan metallerin sahip olabilecekleri en yüksek değerliğe karşılık gelir. VIIB grubunda, yatay benzerlikler düşey olanlardan daha fazladır. Örneğin Fe, Co ve Ni arasındaki benzerlikler, Ni, Pd ve Pt arasındaki benzerliklerden daha fazladır.

Geçiş elementlerinin sertlikleri ve erime dereceleri yüksektir (titanyum 1800°C de krom 1830°C de erir). Bu özellikler, normal metalsi bağ üstünde bulunan, d-düzeyi atom içi bağının ve s-düzeyi elektronlarının katkısıyla ortaya çıkmaktadır. Bakırın (ve ondan sonraki iki periyotta bulunan gümüş ve altının) erime noktasının yüksek olması, d-düzeyinin dolu bulunmasına karşılık, bağa büyük katkıda bulunan s düzeyi elektronlarıyla sıkı bir ilişkide bulunduklarını ortaya koymaktadır. Son geçiş dizisinde, daha yüksek erime noktalarına rastlanır.

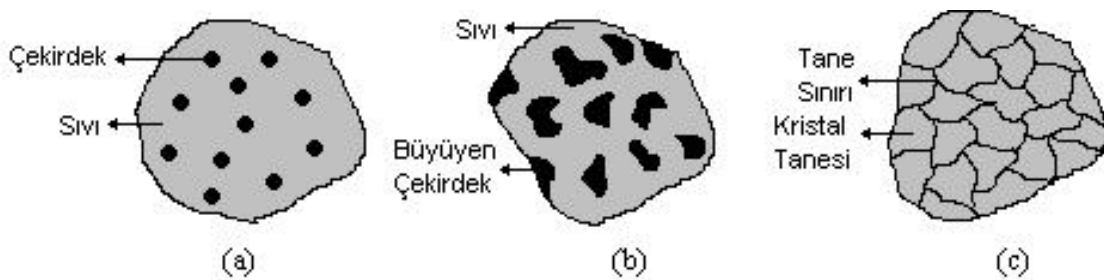
Ender toprak elementleri, az bulunmaları nedeniyle, tek başlarına yapı malzemesi olarak kullanılmazlar; ama çeşitli alaşımlara küçük miktarlarda katılırlar. Seryum ya da *karma metal* (birbirinden ayrılmamış ender toprak elementleri karışımı), demir içine katılırsa, küresel grafitin oluşmasını kolaylaştırır; sonuçta, daha değerli bir ürün elde edilmiş olur. Ayrıca, ender toprak elementleri, metal olmayan yabancı maddelerin zararlı etkilerini azaltırlar.

4.2. Metallerin Katılaşması

Metallerin çoğu eritilerek yarı bitmiş veya bitmiş parça şeklinde döküldüğünden dolayı metal ve alaşımların katılaşması önemli bir üretim şeklidir. Katılaşma sırasında atomik diziliş, en düzenli kısa mesafeli düzenden uzun mesafeli düzene yani kristal yapıya kadar değişir. Metalik eriyiklerin bazı özelliklerinden bahsedilecek olunursa atomları uzun mesafeli düzen yerine kısa mesafeli düzen sergiler, yoğunlukları hemen hemen kristallerinkine yakındır, atomlarının hareketliliği su moleküllerinin hareketliliği kadar yüksektir. Genel olarak katılaşma iki aşamada meydana gelir:

- a) Çekirdeklenme,
- b) Büyüme ve tane yapısının oluşumu.

Çekirdeklenme, küçük katı parçacıkların sıvıdan embriyolaşması (aynı moleküllerin bir araya gelerek oluşturduğu katıya benzer bir yapı) ile olur [20] ve bu embriyonun etrafında büyüme meydana gelerek madde katılaşır. Çekirdek kararlı olmadan önce minimum kritik yarıçapa gelmelidir. Katılaşma sırasında büyüme, sıvı içerisindeki atomların katı çekirdeklere difüzyonu ile meydana gelir ve bu durum sıvı bitene kadar devam eder. Şekil 4.1 de sıvı içerisindeki atomların çekirdeklenmesi sonucu son katının tane yapısının oluşumu şematik olarak gösterilmektedir.



Şekil 4.1. Metallerde katılaşmanın ilerleyişinin şematik gösterimi [20].

4.3. Sıvı Metallerde Kararlı Çekirdeklerin Oluşması

Sıvı metallerde kararlı çekirdeklerin oluşumu için belirli şartlara bağlı olarak iki ana mekanizma vardır:

A. Homojen Çekirdeklenme

Herhangi bir sıvı soğumaya bırakıldığı zaman katılaşma sıcaklığına ulaşıldığında hemen katılaşmaz. Sıvı, soğutma hızına bağlı olarak katılaşma sıcaklığının altındaki bir sıcaklıkta katılaşır. Bilindiği gibi katılaşmanın ilk aşaması sıvı içerisindeki atomların bir embriyo oluşturup çekirdeklenmesi ile başlar. Çekirdeklenme homojen ve heterojen olmak üzere iki çeşittir. Homojen çekirdeklenme, çekirdeklenmenin en basit durumudur ve içerisinde herhangi bir safsızlık olmayan saf sıvı malzemelerin çekirdeklenmesine denir [20,59]. Bu durum saf sıvı metalin, denge katılaşma sıcaklığının yeteri kadar altına soğutulduğu zaman yavaşlayan atomların birbirine bağlanması sonucu meydana gelir. Bundan dolayı alt soğuma, sıvı içerisindeki çekirdeğin kritik boyutu aşmasını sağlayacak kadar büyük olmalıdır. Denge katılaşma sıcaklığı ile gerçek katılaşma sıcaklığı arasındaki fark alt soğuma olarak tarif edilir. Sıvının erime veya katılaşma sıcaklığının altındaki bir sıcaklıkta katılaşmasının sebebi sıvının içerisinde yeni bir katı-sıvı arayüzeyinin oluşabilmesi için büyük miktarda enerjiye ihtiyaç duyulmasıdır. Bu enerji alt soğuma miktarından sağlanmaktadır. İkili bir alaşımda alt soğuma arayüzeyin eğriliğine, sıvının bileşimine ve atomların sıvıdan katıya geçmesi için gerekli olan enerji miktarına bağlıdır [20,60,61].

B. Heterojen Çekirdeklenme

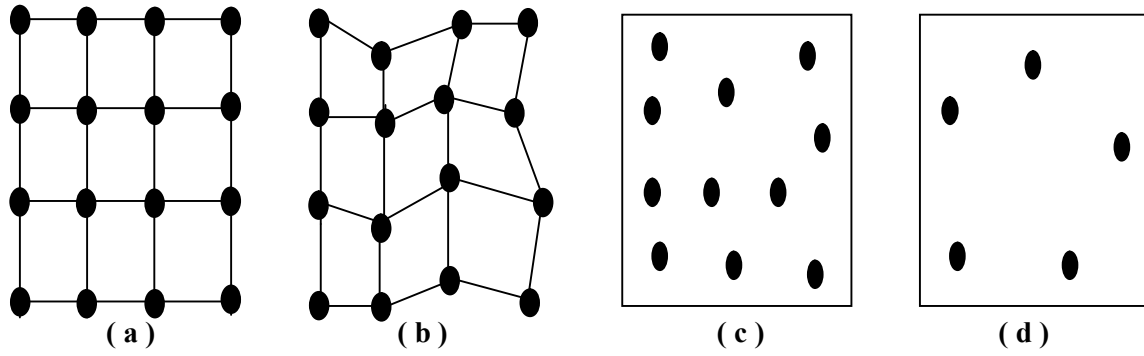
Heterojen çekirdeklenme tabiatı en çok gözlenen çekirdeklenmedir ve alışılmamış laboratuvar deneyleri dışında sıvı metal içinde homojen çekirdeklenme asla olmaz. Heterojen çekirdeklenme, homojen çekirdeklenmeye nazaran daha kısa süre içerisinde gerçekleşir ve sıvı metal içerisinde bulunan yabancı bir madde üzerinde şapka şeklinde bir çekirdekçiğin oluşması ile başlar. Bu yabancı maddeler çekirdeklenme için gereken alt soğuma miktarını düşürerek çekirdeklenmenin kolayca oluşmasını sağlar. Sıvı ile temas halinde bulunan kap duvarları, yabancı ve katkı maddeleri çekirdeklenme için uygun yüzey sağlayabilirler [20].

4.4. Amorf Maddeler ve Düzensiz Sistemler

Düzensizlik, kavram olarak düzenlilikten yoksun veya istatistiksel olarak gelişigüzel, önceden tahmin edilemeyen ve rastgelelik şeklinde tanımlanır [56]. En genel anlamıyla periyodiklik özelliği olmayan ve uzayda atomik düzenlenmenin gelişigüzel bir yapı oluşturduğu sistemlere düzensiz sistemler denir. Düzensiz sistemler içinde en yaygın olan yapı amorf maddelerdir. Bir tür amorf olan sıvılarda atomlar yine rasgele bir dağılım gösterirler. Zaman içinde, sıvıdaki atomlar bir yandan öte yana yüzerler, fakat onların rasgele dağılmış olmaları özelliği değişmez. Katılardaki atomlar yüzmeseler de, sıvı ile amorf katı arasında büyük benzerlikler vardır. Cam gibi katılara aşırı soğutulmuş sıvı denilmesinin sebebi budur. Amorf yapılara sıvı ve cam dışında; çelik alaşımları, amorf yarıiletkenler, sıvı metaller, fotovoltaik uygulamalarda kullanılan ince film aygıtları verilebilir [24].

Metaller ve metal alaşımları genellikle katı fazda kristal özelliği gösterir. Birçok katı madde, hazırlanış koşullarına göre ya kristal ya da amorf yapıda olabilirler [62]. Sıvı halden itibaren yavaşça soğutulan bir madde kristal yapıda katılaşır. Atomlar yavaş soğutma sırasında en düşük enerjili kristal konumlarına geçebilme olanağı bulurlar. Fakat aynı madde hızlı bir şekilde soğutulduğunda amorf yapıda katılaşır. Yani, maddelere sıvı fazdayken kristalleşmeye izin vermeyecek büyüklükte bir soğutma hızı uygulandığında sıvı metal içerisindeki atomlar düzenliliğin atomun sadece en yakın komşuluklarına kadar uzandığı kısa mesafe düzenine sahip atomik topaklar oluşturma eğiliminde olurlar. Pek çok metal ve metal alaşımına, hızlı soğutma teknikleri kullanılarak amorf özelliği kazandırılmakta ve bu şekilde üretilen malzemeler, kristal yapıli sistemlerden daha farklı fiziksel özelliklere sahip olmaktadır [11,63].

Düzensiz sistemler ile ilgili çeşitli model çizimleri literatürde mevcut olmakla beraber, Şekil 4.2 de gösterilen modeller bunlardan sadece birisini göstermektedir. Burada Şekil 4.2a ideal bir *kristali*, Şekil 4.2b atomların az çok düzenli bir örgüde fakat periyodik olmayan bir şekilde dizilişle oluşan *amorf katıyı*, Şekil 4.2c bir katı yeterince ısıtıldığında erimeye başlayan ve bu durumda atomlar birbirinin kuvvet alanı içinde olduğu halde artık düzgün bir örgü düzenini kaybeden bir *sıvıyı* ve Şekil 4.2d de ise daha da ısıtılan sıvının *gaz* haline dönüştüğü yapıyı göstermektedir. Gaz yapılarda atomlar arası uzaklık daha da büyük olup daha hızlı hareket ederler ve ancak birbirlerine çarptıklarında kısa bir süre etkileşirler.



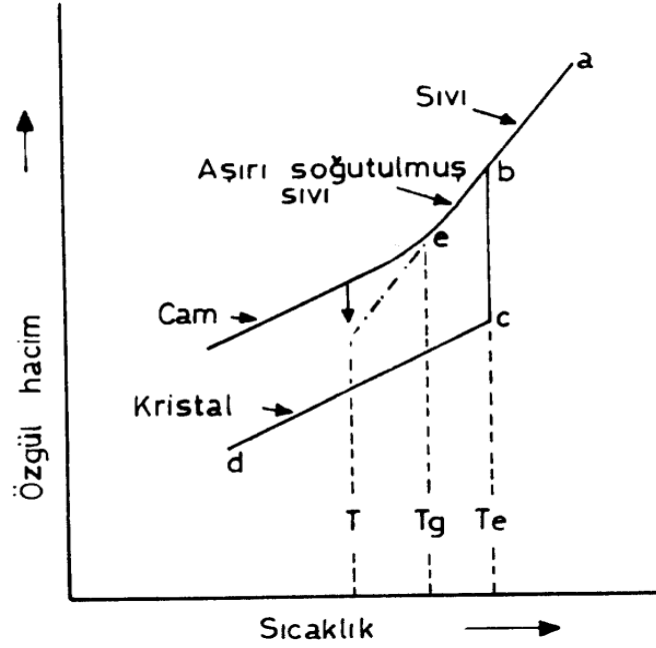
Şekil 4.2. Değişik hallerde atomların dizilişi: (a) Kristal, (b) Amorf katı, (c) Sıvı, (d) Gaz [64].

4.5. Cam Geçişi

Sıvı haldeyken soğumaya bırakılan cam oluşturan bir maddenin davranışını Şekil 4.3 de gösterilen hacim-sıcaklık eğrisi ile açıklayabiliriz. Eğer a noktasındaki bir sıvı, soğutma sırasında element ve bileşiklerde olduğu gibi kristalleşirse, buna bağlı olarak erime noktasında (T_e) hacminde önemli bir düşüş yoğunluğunda ise bir artış görülür. Eğer sıvı kristalleşmeden soğumaya devam ederse, hacminde böyle ani bir azalma görülmez ve hacim b çizgisi boyunca azalır. Maddenin b ve e noktaları arasındaki hali “aşırı soğutulmuş” (supercooled) olarak nitelenir. Bu durumda soğutma ile hacimdeki küçülme, kısmen atomdaki termal titreşim seviyelerindeki azalmadan, kısmen de yapısal değişimlerden kaynaklanır. Sıvının kristalleşmesi durumunda T_e sıcaklığında yapısal değişme çok hızlı gerçekleşir [65].

Normal olarak erime sıcaklığında cam oldukça viskoz bir sıvıdır. Genel bir ifade ile viskozitesi yüksek olan sıvıların, soğutuldukları zaman cam oluşturacağını söyleyebiliriz. Viskozitenin yüksek olması, yapısal yeniden düzenlemeleri güçleştirir. Sıcaklığın düşmesi ile bu durum daha güç hale gelir.

Eğimin değiştiği T_g sıcaklığı, camın dönüşüm sıcaklığı veya cam geçiş sıcaklığı olarak bilinir. Sadece T_g ’nin altındaki sıcaklıklarda malzemeyi cam olarak tanımlamak doğrudur. Bu sıcaklıklarda gerçekleştiği kabul edilen cam dönüşümü bir anda gerçekleşen bir olay olmadığı gibi, soğutma hızına da bağlıdır ve soğutma hızı azaldıkça T_g sıcaklığı da azalır.



Şekil 4.3. Sıvı-katı durum arasındaki ilişki ve cam dönüşümü [65].

Eğer cam T_g 'nin altındaki bir T sıcaklığında tutulursa hacmi, aşırı soğutulmuş sıvının hacim-sıcaklık eğrisinin bir uzantısı olan noktali-çizgi üzerinde bir değere ulaşana kadar yavaş yavaş azalacaktır. Noktali çizgiye yaklaştıkça, sıvı benzeri yapılara veya düzenlemelere göre daha düşük enerjiye sahiptir. Fakat bu madde içinde atom ve moleküllerin T sıcaklığında mümkün olan en düşük serbest enerjiye sahip oldukları anlamına gelmez, çünkü erime noktası T_e 'nin altında herhangi bir sıcaklıkta mümkün olan en düşük enerji düzenlenmesi maddenin kristal yapısına aittir [65].

4.6. Amorf Yapıların Kristalizasyonu

Herhangi bir yolla üretilmiş amorf yapılar yapısal dengede değildir, fakat daha düşük enerjili yarı kararlı amorf faza doğru homojen bir süreçle yavaşça gevşerler. Amorf yapılarda gevşemenin, kısa mesafe düzenlenmesi ve topolojik değişimler veya yapıdaki kusurların tavlama yoluyla meydana geldiği varsayılır. Amorf durum yarı kararlı bir faz olduğundan, daha kararlı bir faza yani kristal faza dönüşme eğiliminde olur. Bununla beraber, mükemmel manyetik davranış ve yüksek korozyon direnci gibi amorf yapıların en önemli özelliklerinin, kristalleşme sürecinde kayboldukları gözlenmiştir. Amorf yapıdan kristal yapıya geçiş kristalizasyon süreci esnasında değişecek olan elektriksel iletkenlik,

doyma manyetizasyonu vb. gibi fiziksel özelliklerinin birinin ya da daha fazlasının gözlenmesiyle yapılan birçok araştırmada incelenmiştir [66,67].

4.6.1. Nanokristalleşme

Nanometrik boyutta mikroyapısal özellikli malzemeler literatürde nanokristal malzemeler olarak adlandırılır. Bu kristaller son derece küçük boyutlarından dolayı ara yüzey sınırları ve tane sınırları gibi daha çok kusurlu bölgelerdeki atomların önemli bir kesrine sahiptirler. Nanokristal malzemeler çeşitli metotlar ve farklı fazlardan başlama durumlarına göre üretilirler. Amorf katılar termodinamik olarak kararsızdırlar ve uygun koşullarda daha kararlı durumlara geçiş yapmak isterler. Nano boyutta amorf katıların kristalleşmesi nanokristalleşme olarak adlandırılır. Metalik camdaki (aşırı soğutulmuş sıvı) nanokristal oluşumu iki adımda meydana gelir. *a)* sıvı alaşımının soğutulması ile amorf yapının oluşumu *b)* tavlama (annealing) ile amorf yapının kristalleşme sürecinin tamamlanması. Amorf faz içinde gömülmüş olarak bulunan nanokristallerin karışık bir yapıya sahip dört temel kriteri mevcuttur [68].

- 1) Çok kademeli kristalleşme süreci
- 2) Amorf fazda homojen çekirdeklerin varlığı
- 3) Nanokristal/Amorf arayüzeyinde düşük atomik difüzyonu ile çözünen elementin ayrışmasından kaynaklanan reaksiyon baskısı
- 4) Geriye kalan amorf fazın yüksek termal kararlılığı.

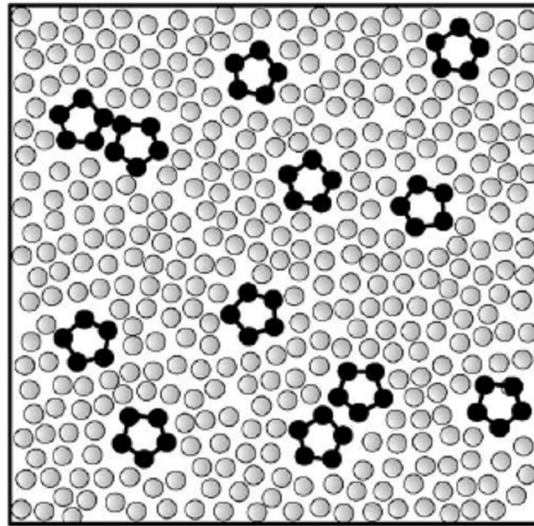
Amorf katıların kristalizasyonun temel prensibi; tavlama sıcaklığı ve zamanı, ısıtma hızı gibi ısı işlemlerin optimizasyonu ile kristalleşme kinetiklerinin kontrolüdür. Amorf fazı, kristalin büyüme hızını azaltmak amorf fazın temel çekirdek topaklarını arttırmak için güçlü bir potansiyele sahiptir. Bu potansiyele bağlı enerji engelini aşp çekirdeklenmenin başlayabilmesi için kristalleşme sürecindeki kuluçka zamanları önemli bir etkidir. Bu nedenle, kuluçka zamanlarına bağlı olarak meydana gelen faktörlerden bir tanesi çekirdeklenmenin oluşum ve kristal büyüme hızıdır.

Soğuma süresince viskozitesinin artması ve daha düşük sıcaklıklarda atomik hareketlerin (kinetik enerjiye bağlı olarak) yavaşlamasına bağlı olarak difüzyon olayının azalması ile birlikte çekirdeklenme ve büyümenin hızı artar. Burada küçük kristal

embriyolarının en fazla sayıda oluşumunu sağlamak için en yüksek çekirdeklenme hızının meydana geldiği sıcaklık önemli bir yer tutar. Amorf katıların kontrollü kristalleşmesinde çekirdeklenme kadar kristal büyüme de meydana gelir. Büyüme sürecinde düzensiz amorf yapıda gelişen ve kristal topakların yapısal özelliklerine bağlı olarak kurulan periyodik örgünün düzenlenme hızı ile amorf–kristal arayüzey ısı akış hızı önemli faktörlerdir [18, 20,68].

4.6.2. Kristalleşme Kinetikleri

Sıvılar genellikle kısa-mesafe bağ düzeni oluşturma eğilimine sahiptir ve böylece sıvının yapısı sıcaklığın azalması ile birlikte yerel olarak daha düzenli hale gelir [18,68,69]. Bir sıvı uzun mesafelerde düzensizlik içindedir, fakat yerel olarak kısa-mesafe bağ düzenine sahiptir. Bu kısa-mesafe bağ düzeni sıvı atomları arasında kendine özgü etkileşimlerden dolayı atomik simetri özelliklerine sahiptir. Bu etkileşimlerde bazı bölümler kristal oluşum için katkıda bulunurken, diğer etkileşimler farklı simetri ve kısa-mesafe bağ düzeni oluşturmaya katkıda bulunurlar [70,71]. Böylece yerel yapılar (bu çalışmada bağlı ve bağımsız çiftlerin yapısal özelliklerine göre belirlenmiştir) birbirleriyle çeşitli fiziksel bağlanma durumlarına göre düzenlenirler (Şekil 4.4).



Şekil 4.4. Bir amorf yapı içinde kısa-mesafe düzenine sahip yerel yapılar [70].

Homojen çekirdeklenmenin I frekansı süper-soğutulmuş durumun fiziksel karakteristik kararlılığının bir anahtarı olarak düşünülür. Bu durumda çekirdeklenme frekansı,

$$I = n^* \beta \quad (4.1)$$

şeklinde verilir. Burada β difüzyon sabitidir. Çekirdeklenme hızı yapı içindeki topakların kritik sayısına bağlıdır ve kritik sayı

$$n^* = N_0 \exp (-\Delta G / k_B T) \quad (4.2)$$

ile ifade edilir. Burada, ΔG çekirdeklenme için serbest enerji bariyeridir ve N_0 ise sistemdeki toplam atom sayısıdır. (4.2) denkleminde de görüleceği gibi, belirli bir değere ulaşan topakların sayısı serbest enerji engeline ve sıcaklığa bağlıdır.

Klasik çekirdeklenme teorisine göre, çekirdeklenme hızı çekirdeklenme enerji engeline, difüzyon katsayısına ve katı-sıvı arasındaki serbest enerjiye oldukça bağlıdır. Bütün bu kristalleşme kinetiklerinden çekirdeklenme hızının amorf yapının kararlılığında etkili faktörler olduğu anlaşılır. Bununla birlikte, amorf yapının kontrollü kristalleşmesinde çekirdeklenme kadar büyümenin de önemi vardır. Bu büyüme sürecinde yapısal dönüşümün ilk süreci ele alındığında, amorf fazdaki atoma karşılık gelen kristal fazındaki atomun serbest enerjisi kristalleşmenin ΔG serbest enerjisi kadar daha az enerjiye sahiptir. Amorf ve kristal fazları arasındaki arayüzeyi geçen atomun aktivasyon serbest enerjisi arayüzey enerji engelini yenmek zorundadır. Bütün bu kristalleşme kinetiklerinden, amorf fazda meydana gelen topakların kritik sayısının amorf yapının kararlılığında ve kristalleşme kinetiklerinde etkili faktörler olduğu anlaşılır [18,19,20,68,72].

4.6.3. Johnson-Mehl-Avrami (JMA) Kristalleşme Kinetikleri

Deneyssel olarak elde edilen çeşitli ölçümlerin sonuçları kullanılarak herhangi bir malzemenin aktivasyon enerjisi, reaksiyon hızı ve Avrami katsayısı (üsteli) gibi parametrelerin hesaplanması ve bu hesaplanan parametrelere göre bir malzemenin kristalleşme kinetiklerine bağlı olan özellikleri belirlenebilir [73]. Bu kristalleşme kinetikleri JMA üçlüsü tarafından tasarlanmış ve daha sonra farklı araştırmacılar tarafından geliştirilmiştir [74].

Sabit sıcaklıkta kristalleşme kinetikleri JMA denklemi ile ifade edilir:

$$-\ln(1-x) = (kt)^n \quad (4.3)$$

Burada x bir t süresinde dönüşüme uğrayan hacim kesri (volume fraction), n Avrami üsteli ve k ise çekirdeklenme ve büyüme sürecindeki reaksiyon hızıdır. Bu denklem logaritmik olarak,

$$\ln[-\ln(1-x)] = n \ln(k) + n \ln(t) \quad (4.4)$$

şeklinde yeniden yazılabilir. Hacim kesitindeki değişim göz önüne alındığında, $\ln[-\ln(1-x)]$ 'nin $\ln(t)$ 'ye göre grafiğinin eğimi alınırsa Avrami üsteli hesaplanabilir. Deneysel olarak elde edilen sonuçlara göre, Avrami üsteli (n) nin alacağı değerler 1 ile 4 arasında olup, genel anlamda şu şekilde yorumlanmaktadır [75]:

1. $n=1$; yüzeysel çekirdeklenme ve tek boyutta büyüme,
2. $n=2$; hacimsel çekirdeklenme ve tek boyutta büyüme,
3. $n=3$; hacimsel çekirdeklenme ve iki boyutta büyüme,
4. $n=4$; hacimsel çekirdeklenme ve üç boyutta büyüme.

5. BULGULAR

5.1. Bilgisayar Uygulamaları

Bu bölümde, mono-atomik sistemlerin ve model alaşım sistemlerinin MD yöntemle amorf fazdan kristal faza dönüşüm sırasında kristalleşme sürecine önemli derecede etki ettiği düşünülen nano boyutta atomik topakların yapısal özellikleri incelenmeye çalışılmıştır. Bu işlemler detaylı bir şekilde aşağıda açıklanmıştır.

Benzetim çalışmalarına başlamadan önce, kullanılacak PEF parametrelerinin modellenen sistemler için geçerlilik sınırları test edilmiştir. Hem mono-atomik sistemler hem de alaşım sistemleri SC-EAM yaklaşımı kullanılarak modellenmeye çalışılmıştır. Bu yaklaşımın PEF parametreleri yapılan çalışmalarda verilen analitik ifadelerle belirlenmiştir. Bu şekilde belirlenen parametrelerin CuNi ve NiAl alaşım sistemlerini modellemek amacıyla kullanılması sonucu 5324 atomlu B2 süper örgü yapısında Al-%50Ni alaşım modeli için 2662 Al ve 2662 Ni atomlu MD hücresi oluşturulmuştur. Aynı atom sayısında Cu-%10 Ni alaşım sistemi için elde edilen PEF parametreleri sistemin FCC örgü yapısında kararlı kaldığını göstermiştir. 5488 atomdan oluşan Cu-%26,8Al-%2,5Ni kompozisyonlu model sisteminde 3866 tane Cu, 1472 tane Al ve 150 tane Ni atomları BCC tabanlı DO₃ tipi süper örgü yapısının örgü noktalarına yerleştirilmiştir. Atomların ikili ve üçlü alaşım sistemlerinde kompozisyonlara bağlı olarak örgü noktalarına dağılım durumları ayrıntılı olarak bu alaşımlar üzerinde yapılan çalışmalardan incelenebilir [28]. MD benzetim çalışmalarında algoritma kararlılığı için en önemli faktörlerden birisi başlangıç şartlarıdır. Buna göre, PEF parametreleri ile tanımlanan yapının faz uzayı bölgesi dışında tanımlanacak algoritma başlangıç şartları, algoritmanın kararsızlık göstermesine neden olabilir. Bunu önlemek amacıyla model sistemlerin fiziksel özelliklerinden yararlanılarak başlangıç şartları oluşturulmuştur. Başlangıç atom hızlarının belirlenmesinde istenilen sıcaklığa uygun Maxwell hız dağılımı kullanılmıştır. MD yönteminde kullanılan birçok algoritma şartlı olarak karardır. Burada önemli olan nokta Δt integrasyon adımının seçimidir. Yapılan çalışmalarda kullandığımız 5. mertebeden öngörücü düzeltici Gear algoritması için bir integrasyon adım büyüklüğü $\Delta t = 0,002t$ olarak seçilmiştir. Burada t Einstein çarpışma periyodu olarak bilinmektedir [28,30].

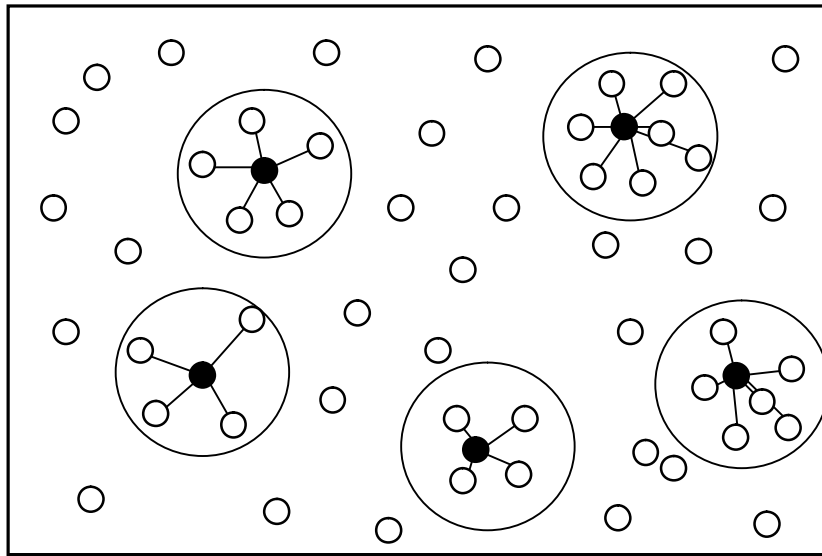
Model sistemlerin termodinamik özelliklerinin yanı sıra, bu sistemleri meydana getiren iç dinamikleri ve buna bağlı olarak meydana gelen yerel düzen ile atomik topakların yapısal özelliklerini MD yöntemle belirlemek için iki farklı yapı analiz tekniği kullanılmıştır. Hesaplamalarda, Cu ve Ni mono-atomik sistemler, NiAl ve CuNi ikili alaşımlar ve CuAlNi üçlü alaşım için katı fazdan (oda sıcaklığı) başlayarak deneysel olarak bilinen erime sıcaklıklarına kadar ısıtılmıştır. Böylece model sistemlerin erime sıcaklıkları da MD yöntemle belirlenmiş ve bu erime sıcaklıklarında yapıların sıvı fazda olduğu RDF ile tespit edilmiştir. Mono-atomik ve ikili alaşım model sistemleri, sıvı fazda 5 farklı MD dengeletme adımlarında (zaman) bekletilmiş ve sıvı fazdan itibaren yüksek soğutma hızı (10^{13} K/s) uygulanarak sistemlerin amorf faza dönüşümü sağlanmıştır. Amorf fazdan itibaren ise belirli bir MD adımı bekletilerek model sistemlerin kristal faza dönüşümleri araştırılmıştır. Tüm bu süreçlerde, model sistemlerin içyapılarında meydana gelen atomik topakların yapısal özellikleri ve düzen dereceleri yerel (local) BYD parametresi ile belirlenmiştir. Yine tüm model sistemleri için HA metodu kullanılarak atomik topakları meydana getiren bağlı ve bağımsız çiftlerin dönüşüm mekanizması belirlenmeye çalışılmıştır. Üçlü alaşım için, çekirdeklenme ile kristalleşme kinetiklerinin bağlı olduğu başlangıç şartlarına göre FCC tabanlı örgü yapısında kararlı kaldığı sıcaklıktan itibaren ısıtılarak sıvı faza dönüşümü sağlanmıştır. Sıvı fazdan itibaren yüksek soğutma hızı uygulanarak amorf faz elde edilmiştir. Amorf fazdan itibaren tavlama olarak adlandırılan daha yüksek sıcaklıklarda (dört farklı sıcaklık değerinde) bekletilerek kristalleşme sürecinde yerel düzen ve mikro/nano boyutunda topakların yapısal özellikleri incelenmiştir. Üçlü alaşım sistemi için kullanılan atom sayısı artırılarak amorf fazdan kristal faza dönüşüm sürecinde kristalleşme özelliklerine atom sayısının etkisi incelenmeye çalışılmıştır. Deneysel ölçümlerden elde edilen sonuçlara göre belirlenen Johnson-Mehl-Avrami (JMA) analizindeki Avrami üstelinin değeri, MD yöntemle belirlenen kristal yapıları temsil eden bağlı çiftlerin sayısındaki değişim incelenerek hesaplanmıştır. Bununla birlikte, model üçlü alaşım sistemi için HA metodu ile belirlenen bağlı çiftlerin literatürde bilinen mono-atomik ile ikili alaşım sistemlerine uygulanmasından farklı olarak bu çiftler, üçlü alaşım sisteminde meydana gelen ve örgünün yapısına bağlı olarak yapısal farklılıklar gösteren bağlı üçlüler şeklinde tanımlanmıştır. Yapılan tüm hesaplamalardaki veriler, sistemlerin faz uzayında dengeletilmesi için kullanılan ilk 5×10^3 MD adımından sonra alınmaya başlanmıştır.

Metal ve alaşımların sıvı fazdan itibaren uygulanan yüksek soğutma hızı ile amorf faza ve amorf fazdan belirli bir bekletilme süresi ile başlangıç yapısı olan kristal faza dönüşümü birbirini takip eden pek çok fiziksel süreci gerektirmektedir. Bu fiziksel süreçlerin birbirleriyle olan bağlantılarını anlamak için, metal ve alaşım sistemlerinin yapısal özelliklerini bilmek çok önemlidir. Özellikle, faz dönüşümleri sırasında dönüşüm mekanizmasının tam olarak açıklanması için sistemlerin içyapılarına bağlı olarak belirlenen yerel düzenlerinin bilinmesini önemlidir [76-78]. Bu yerel düzende, bir bulk sistemi meydana getiren ve birbirleriyle çok farklı etkileşimlerde bulunabilen atomik topakların yapısal özellikleri en etken parametredir. Bir sistemdeki atomların uzayda sıralanışı birbirleri arasındaki korelasyonları belirlemede RDF kullanılmaktadır. Fakat RDF ları, daha çok katı-sıvı ya da sıvı-katı geçişlerinde maddenin temel fazını belirler. Buna karşın, sistemin içindeki yerel düzen ve atomik topakların oluşum mekanizmasını açıklamada yetersiz kalmaktadır. Bunun temel nedeni, sistemin tüm konfigürasyonları üzerinden istatistiksel ortalama alındığından, pek çok yerel yapılar ihmal edilmektedir. Örneğin, bir sistemde FCC, HCP, ICOS gibi çok farklı atomik topakların sistemde bulunma yüzdeleri ve bu topakların yapısal olarak düzenlilik-düzensizlik derecelerini anlamak için farklı yapısal analiz yöntemleri gerekmektedir. Bunlardan en önemli iki analiz tekniğinde ilki Steinhardt tarafından sistemin yerel düzenin incelenmesini olanaklı kılan bağ yönelim düzeni (BYD) parametreleridir. İkincisi, Honeycutt-Andersen metodudur.

MD benzetim çalışmalarında kullanılan parçacık sayısı sistemin fiziksel özelliklerini gerçek sistemlerle karşılaştırma açısından çok büyük bir öneme sahiptir. Bu nedenle, özellikle üçlü alaşım sisteminde kullanılan atom sayısı fazla tutulmaya çalışılmıştır. Gerek algoritma kararlılığını etkilemesi, gerekse atom sayısının fazla olması durumunda hesaplamalara bağlı olarak çalışma süresinin uzun olması hesaplamaların yapıldığı bilgisayar yazılımı ve donanım özelliklerini önemli kılar. Çalışmalarımızda özellikle sıvı fazda ve daha sonra düşük sıcaklık fazında bekletme adımları oldukça uzundur ve bu durum iyi donanımlı bir bilgisayara ihtiyaç duyulmasını gerektirmiştir. Burada yapılan çalışmalarda kullanılan bilgisayar programı Fortran dilinde yazılmış ve donanım olarak 4 çekirdekli yeni nesil işlemcilerden yararlanılmıştır. Ayrıca, zamandan tasarruf etmek amacıyla işletim sistemi olarak Linux işletim sistemi kullanılmıştır.

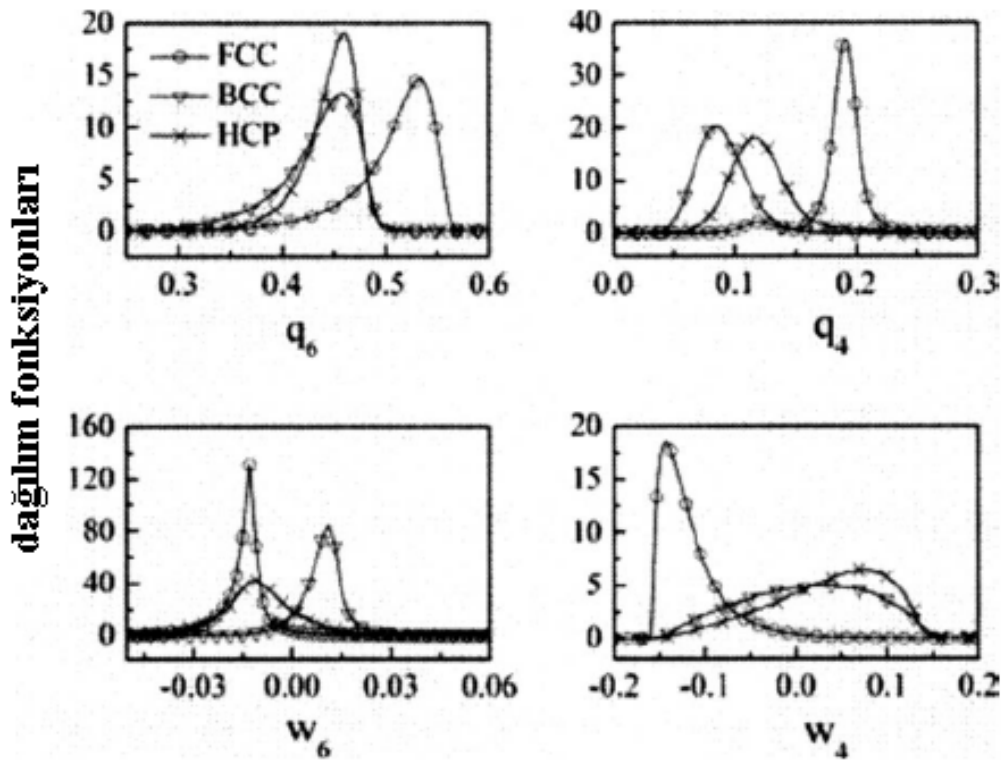
5.2. Atomik Topakların Yapısal Farklılıklarının Belirlenmesi

Bu bölümde model sistemleri meydana getiren atomik topakların (sıkı-paket yapıların) yapısal olarak birbirinden ayırt etmek amacı ile yerel BYD parametreleri kullanılmıştır. Bu amaçla, herhangi bir i parçacığın etrafındaki komşu atomlara bağlı olarak kendini gösteren yerel düzeni belirlemek gerekir. Yerel düzen yalnızca katıda değil aynı zamanda sıvı fazda da mevcuttur (Şekil 5.1). Bundan dolayı, hem sıvıda hem de katıda yerel BYD parametreleri sıfır değerini almazlar. Sıvı fazda, yalnızca yerel bağ yönelim düzeni mevcuttur, etkileşimler hızlı şekilde azalır ve bunun sonucunda BYD parametreleri değerleri daha küçüktür. Kristal fazda ise, komşu atomların düzeni artar ve dolayısıyla yerel BYD parametreleri daha büyük değerler alır. Yerel BYD parametrelerini kullanarak bir sistemde meydana gelen atomik topakları birbirinden ayırmak mümkün olmakla beraber, bu yapıların düzenlilik-düzensizlik dereceleri de belirlenebilir. Örneğin, FCC ve HCP topaklarının koordinasyon sayısı aynıdır fakat bu topakların yerel yapı simetrileri birbirlerinden farklıdır. Bu tür topakların yapısal olarak birbirinden ayırt edilebilmesi için literatürde yapılmış birçok çalışma mevcuttur [17,79-82].



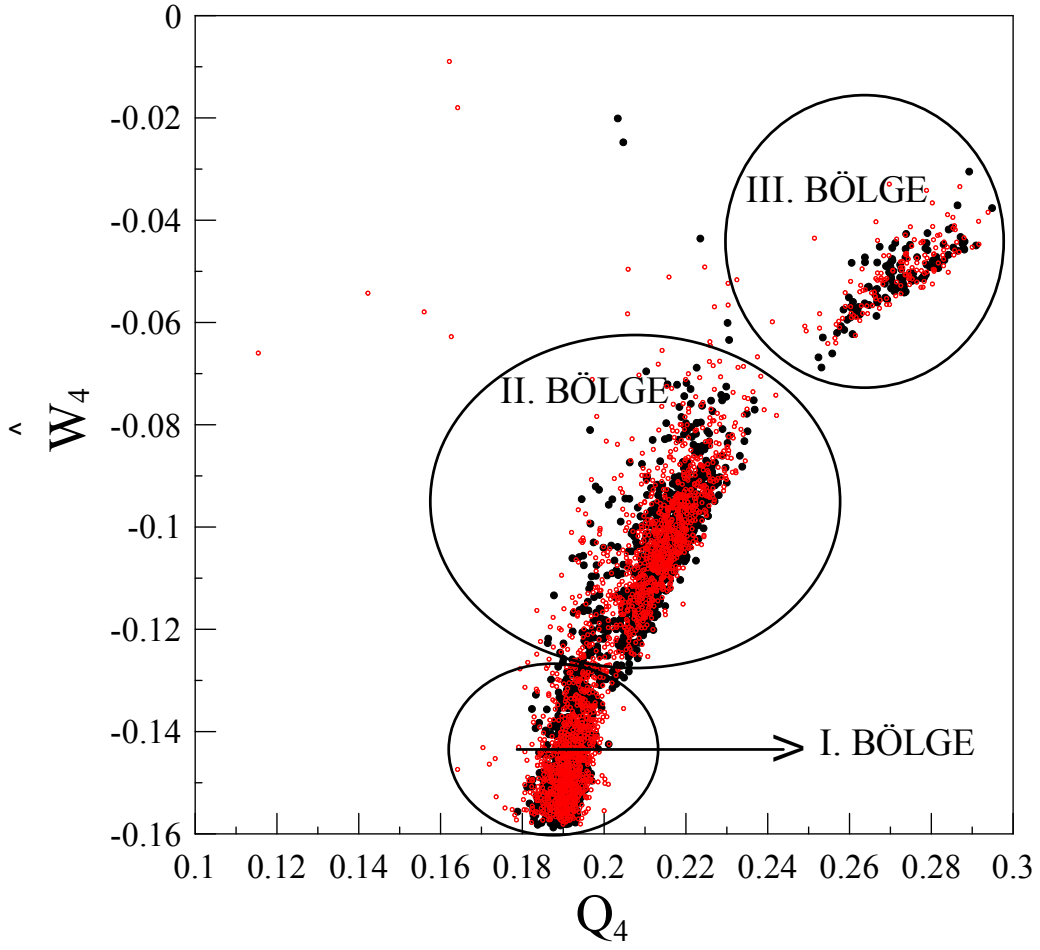
Şekil 5.1. Bir sıvıda yerel düzene sahip atomik topaklar

Dört temel BYD parametresinin FCC, BCC ve HCP gibi temel kristal topakların yapısal olarak birbirinden ayrılması amacıyla kullanılan BYD dağılım fonksiyonları Şekil 5.2 de verilmiştir. Şekilde görüldüğü gibi, FCC topağı için $\hat{W}_4$ değerlerinin negatif değerde olması ve Q_4 değerinin belli bir aralıkta belirgin bir şekilde diğerlerinden ayrılması bu topak için en iyi ayırım parametresidir. Burada en önemli nokta, dağılım fonksiyonun belli bir değerde keskin bir pik vermesidir ve bu değer en ideal kübik yapıya karşılık gelen değerdir (Tablo 3.4). Fakat bir kristalde atomlar örgü noktalarında devamlı titreşim hareketi yapmaktadır ve dolayısıyla bu titreşim hareketleri atomik topağın ideal yapısının bozulmasını sağlamaktadır. Q_l ve $\hat{W}_l$ parametre değerleri yerel düzen simetrisine oldukça hassastır ve bundan dolayı atomların örgü noktalarındaki hareketleri bu parametre değerlerinin değişmesine yol açar. Sonuçta, BYD parametrelerinin hesaplanan sayısal değerleri ideal değerlerden uzaklaşır ve bu durum parametre değerlerinin belirli bir aralıkta dağılım göstermesinden anlaşılabilir.



Şekil 5.2. BYD parametrelerinin kristal topaklardaki dağılım fonksiyonları [83].

BCC topağı için $\hat{W}_6$ parametresi yapısal ayırım için kullanılabilecek en ideal BYD parametresidir, çünkü diğer topakların $\hat{W}_6$ değeri negatifken, BCC topağı için bu parametre değerleri pozitif değerler almaktadır. Bölüm 3.3 de tartışıldığı üzere, ICOS topağı için $\hat{W}_6$ BYD parametresi kullanılır ve bu parametrenin değeri diğer topakların $\hat{W}_6$ değerleriyle karşılaştırıldığında çok büyük olduğundan kristal türü topaklardan kolayca ayırt edilebilir. 13 atomlu ideal bir ICOS topağı için $\hat{W}_6$ değeri -0,169754 dır [14]. Eğer bir faz dönüşümü sırasında, hesaplanan $\hat{W}_6$ değerlerinin ortalaması bu ideal ICOS topağı için bilinen değere doğru yaklaşırsa bu durum mevcut fazda ICOS düzeninin artışı anlamına gelir. Bu yapısal ayırım sürecinde, en zor durum HCP yapılarla CCP (kübik sıkı paket) yapıların birbirinden ayırt etme durumudur. Bununla birlikte, MD hücresinin eksen uzunluklarının değişimine bağlı olarak atomik topakların yapısal özelliklerinin BYD parametrelerini kullanılarak nasıl belirlendiğine bu çalışmada yer verilmiştir. Buna göre, sistemleri meydana getiren atomik topakların yapısal özelliklerini tespit etmek amacı ile, yerel BYD parametrelerinin değerlerine göre belirlenen Q - W dağılımı incelendi. Şekil 5.3, FCC örgüsünde kurulan sistemlerin 300K de 5×10^4 MD adımı bekletilip, 1×10^4 MD adımından sonra her 500 adımda bir alınmış $\hat{W}_4$ - Q_4 dağılımlarının ortalama değerlerini göstermektedir. Böylece, toplamda yaklaşık 100 farklı atomik konfigürasyon üzerinden ortalama değerler alınmıştır ve elde edilen sonuçların dağılım grafiği Şekil 5.3 de verilmiştir.



Şekil 5.3. FCC örgüsünün 300K de 5×10^5 MD adım bekletilerek elde edilen $\hat{W}_4 - Q_4$ parametrelerinin dağılım grafiği (kırmızı noktalar Cu, siyah noktalar Ni sistemini temsil etmektedir)

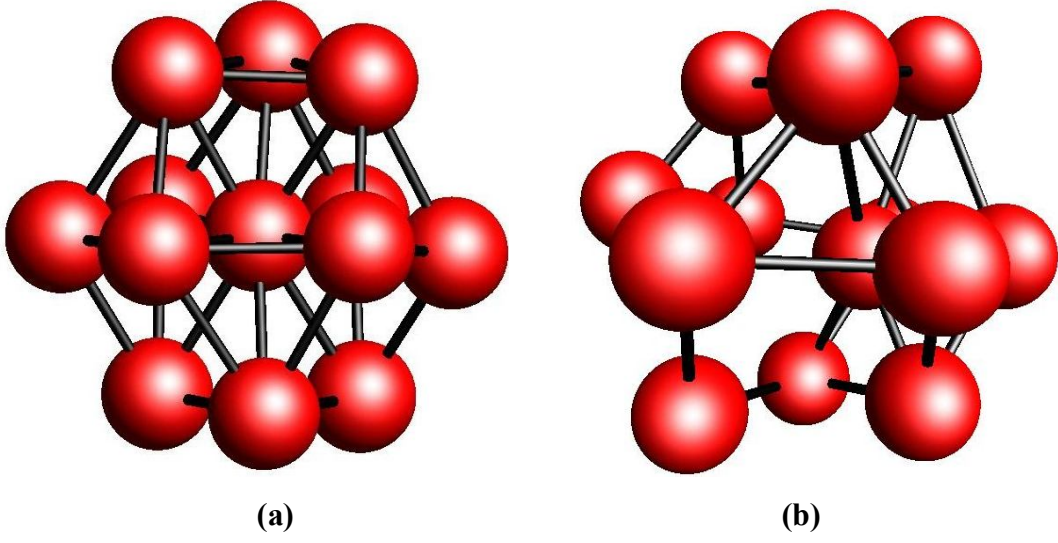
Burada, $\hat{W}_4 - Q_4$ parametrelerinin sayısal olarak aldığı değerlere göre dağılım grafiğini, başlangıç yapısı olan FCC örgüsünün düzenliliğini gösteren üç temel bölgeye ayırabiliriz. I. bölgeye giren değerler Tablo 3.4 de verilen ideal değerlere en yakın değerlerdir ve bu bölgedeki değerlere göre örgüyü oluşturan topaklar kusursuz yapıya en yakın derecede düzenlidir. MD hücresini meydana getiren atomik topaklar en ideal yapıda olup, topağı oluşturan atomlar çok büyük oranda FCC örgü noktalarına yerleşmiş durumdadır. II. bölgeye giren yerel BYD parametrelerden elde edilen değerlerde ise, örgü yine ideal kübik yapıdadır fakat atomlar örgü noktalarına tam olarak yerleşmemiştir. OK dışındaki tüm sıcaklıklarda sıcaklığın yükselmesiyle birlikte, atomlar bulundukları örgü noktasında devamlı titreşim hareketleri yaptığından, atomların en doğru biçimde örgü noktalarına yerleşmesi beklenilemez. Özellikle, $\hat{W}_4 - \hat{W}_6$ BYD parametre değerleri merkez atoma bağlı

komşu atomların konum durumlarına oldukça hassas olduğundan atomların kübik örgü noktalarından hafifçe sapmaları bile bu parametre değerlerinin bilinen (ideal) değerlerinden uzaklaşmasına neden olmaktadır. III. Bölge ise parametre değerlerinin ideal değerlerden tamamen uzaklaştığı değerleri temsil eden bir bölgedir ve buradaki değerlere göre FCC topağını meydana getiren atomlar örgü noktalarına daha çok rastgele yerleşmesiyle ya da örgü başına düşen atom sayısının azalmasıyla birlikte yüzey merkezli kübik örgünün düzensiz (deforme olmuş) olmasına neden olur. Buna benzer şekilde, diğer kristal sıkı-paket yapılarından hesaplanan BYD parametreleri belirlenen değer aralıklarına girmediği durumlarda, yapısal olarak düzensiz ve deforme olmuş örgüler olarak değerlendirilmiştir. Bu örgüler, deforme olmuş topaklar (DEFTPK) olarak adlandırılmıştır.

Tüm bu değerlendirmeler göz önüne alındığında, ideal 13 atomlu (koordinasyon sayısı 12) FCC topağını yapısal olarak diğer topaklardan ayırmak için yerel BYD parametrelerinin kullanımı Şekil 5.3 de verilen Q - W dağılımına göre yapılmıştır. Buna göre, herhangi bir sistemde bir FCC topağını belirlemek için $Q_4 \pm 0,05$ olacak şekilde öngörülmüştür ve Q parametresinin bu değer aralığı tüm kristal topaklar için kullanılmıştır. HCP topağı için belirlenen $\hat{W}_4 > 0,07$ HCP yapıyı temsil eden parametre değeri olarak bilinmektedir [84]. Simetrisi kristal topaklardan tamamen farklı olan ICOS topağı için literatürde bilinen ve bu topaklara uygulanan değer aralıkları kullanılmıştır [85]. Sonuçta, bütün bu atomik topaklar için Q - W parametrelerin aldığı sayısal değer aralığına göre belirlenen bu ayrımların literatürle uyumlu olduğu belirlenmiştir [86,87]. Atomik topaklar için,

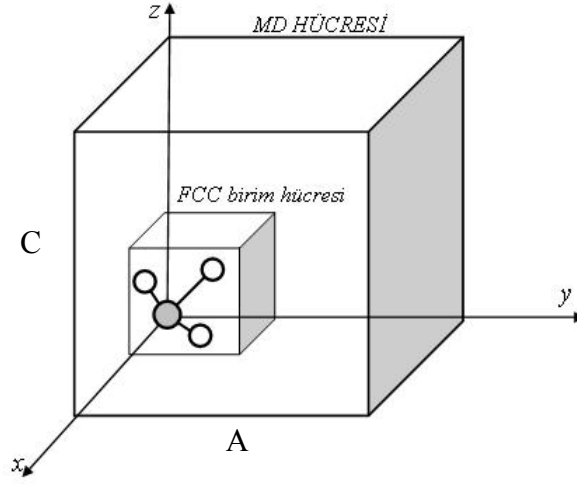
FCC ($Q_4 \rightarrow 0,1909 \pm 0,05$ ve $-0,16 < \hat{W}_4 < -0,06$), HCP için ($Q_4 \rightarrow 0,0972 \pm 0,05$ ve $\hat{W}_4 > 0,07$), DHCP için ($Q_4 \rightarrow 0,1522 \pm 0,05$ ve $\hat{W}_4 < 0,07$ ve $\hat{W}_4 > 0$), ICOS için ($Q_6 > 0,3$ ve $\hat{W}_6 < -0,025$) BCC için ($Q_6 \rightarrow 0,5106 \pm 0,05$ ve $0 < \hat{W}_6 < 0,03$) değer aralıkları kullanılmıştır.

Şekil 5.4a, Q - W dağılımında I. bölge değer aralığına giren bir FCC topağına ait üç boyutlu şeklini göstermektedir. ActiveMol üç boyutlu grafik programında çizilen görüntüye göre atomlar büyük oranda FCC örgü noktalarına yerleşmiştir ve yapı düzenlidir. Yerel BYD parametrelerinin topakların yapısına göre aldığı sayısal verilere göre, III. bölge değer aralığına giren bir FCC topağın üç boyutlu görüntüsü ise Şekil 5.4b de verilmiştir. Bu topağın ideal Q - W değerlerden saptığı bölgede olduğu düşünülürse, atomların FCC örgü noktalarına yapısal olarak daha düzensiz dağıldığı görülmektedir.



Şekil 5.4. Q - W dağılımında belirlenen bölgelerin değer aralığına giren bir FCC topağına ait üç boyutlu şeklin gösterimi **a)** I. bölge değer aralığına giren bir FCC topağı **b)** III. bölge değer aralığına giren bir FCC topağı

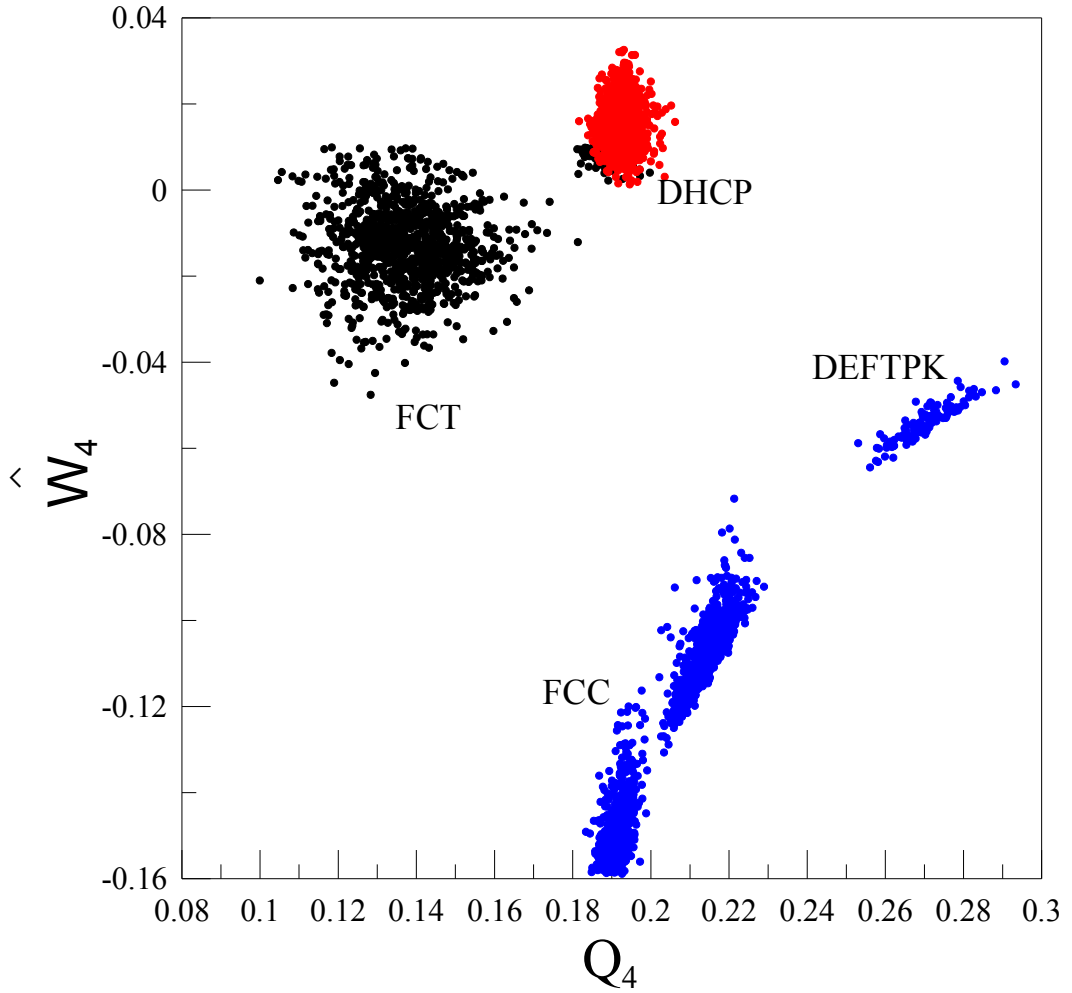
Burada dikkat edilmesi gereken bir durum, MD eksen hücresinin uzunluklarının değişimiyle birlikte meydana gelen yapısal değişimleri ve buna bağlı olarak değişen BYD parametrelerinin sayısal değerlerini belirleme sürecidir. Mesela, FCC için belirlenen Q - W değer aralığı MD eksen uzunluklarının birbirine eşit olduğu durumda (C/A oranı 1) belirlenmiştir. Bununla birlikte, MD hücresinin eksenlerinin uzunluklarının değişmesiyle birlikte MD hücreyi meydana getiren atomik topakların alacağı Q - W değer aralıkları bu çalışmada incelenmiştir. Şekil 5.5 de bir MD hücresi içindeki FCC birim hücresi gösterilmiştir. MD hücresinin uygulanan zor ile eksenlerin zorlanması halinde, MD hücresinin meydana getiren birim hücrelerin ve dolayısı ile atomik topakların yapısal olarak değişmesi beklenir.



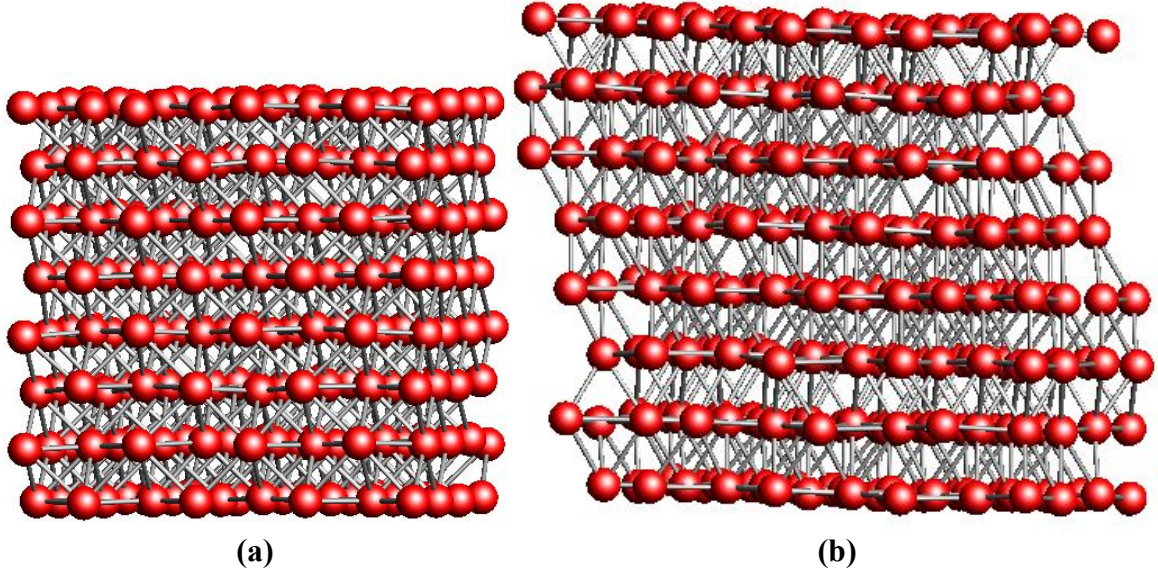
Şekil 5.5. Bir MD hücresi içindeki FCC birim hücresi

FCC örgüsünde kurulan fakat MD hücresinin eksen uzunluklarının oranı (C/A) 1 den farklı olacak şekilde değiştirilmesiyle $Q_4 - \hat{W}_4$ parametrelerinin değer aralığının nasıl değiştiği Şekil 5.6 da gözlenmiştir. Burada, sistemin başlangıç yapısı farklı MD eksenlere sahip yüzey merkezli örgüde kurulmuş ve daha sonra dinamik olarak 300K sıcaklıkta 5×10^4 MD adımı dengeletilmiştir. Bütün değerler, yaklaşık 100 farklı atomik konfigürasyon üzerinden ortalama alınarak elde edilmiştir. MD hücresini eksen uzunluklarından C/A oranı 1,1 olacak şekilde seçilip, BYD parametrelerinin aldığı değer aralığı incelenirse örgünün büyük oranda kübik yapıda kararlı kaldığı görülmektedir (Mavi renkli noktalar). MD ekseninin tetragonal distorsiyona uğraması için C/A oranı artırılıp $1,4 \pm 0,1$ değerlerine çıkarıldığında, örgünün tetragonal distorsiyona uğrayarak sistem içinde FCC topaklarının büyük oranda yüzey merkezli tetragonal (FCT) topaklarına dönüştüğü tespit edilmiştir. Buna göre, FCT topağı için ($Q_4 < 0,18 < 0,1$ ve $-0,06 < \hat{W}_4 < 0$) değer aralığı belirlenmiştir (siyah noktalar). Benzer şekilde, C/A oranı $1,7 \pm 0,1$ değerlerine çıkarıldığında, DHCP topağını belirleyen $\hat{W}_4$ değerlerinin sıfırdan büyük fakat değer olarak küçük ($\hat{W}_4 < 0,07$ ve $\hat{W}_4 > 0$) pozitif değerlere doğru bir değişim gösterdiği tespit edilmiştir (kırmızı noktalar). Bu değer aralığı bir DHCP topağı için belirlenen BYD değer aralığına girmektedir ve bu sonuç MD eksen uzunluklarının değişmesiyle örgü simetrisinde farklılaşmalara bağlı olarak FCT topağının DHCP topağına dönüştüğü şeklinde yorumlanmıştır. $\hat{W}_4 > 0,07$ değeri bir HCP topağını temsil ettiğinden, yapısal değişimlere

paralel olarak DHCP topağı, FCC-FCT ile HCP topakları arasında bir geçiş topağı olarak belirlenmiştir. Bununla birlikte, belirlenen BYD parametreleri değeri aralığına girmeyen ve koordinasyon sayısı (12 den çok küçük veya çok büyük) herhangi bir sıkı-paket yapıyı temsil etmeyen atomik topaklar ise sıvı ile amorf fazlarda mevcut olan topaklar şeklinde değerlendirilmiştir. Bu topaklar, sistem içinde yapısal olarak düzensiz bir şekilde dağılırlar ve yukarıda belirtilen herhangi bir kristal yapıyı oluşturan atomik topağı temsil etmezler. Bu nedenle, düzensiz yapıların mevcut olduğu fazlarda görüldüğünden, ICOS ve kristal türü topaklardan yapısal olarak ayırt edilebilmesi için amorf topaklar (AMFTPK) olarak adlandırılmıştır.



Şekil 5.6. Üç farklı MD hücre eksen uzunluklarında alınan $\hat{W}_4 - Q_4$ dağılımı



Şekil 5.7. C/A oranı farklı olacak şekilde yüzey merkezli örgüde kurulan bir MD hücrenin 300K sıcaklıkta 5×10^4 MD adımı dengeletildikten sonra elde edilen MD hücrelerinin üç boyutta görüntüsü **a)** C/A oranı 1,1 olarak kurulan örgü **b)** C/A oranı 1,5 olarak kurulan örgü

Şekil 5.7, MD hücre eksenlerinin farklı eksen uzunluklarında kurulup 300K de 5×10^4 MD adımı dengeletildikten sonra elde edilen MD hücrelerinin üç boyutta görüntüsünü göstermektedir. Şekil 5.6 da siyah noktalara karşılık gelen $Q-W$ değer aralığı, örgünün FCT topaklarının çoğunlukta olduğu yapıya karşılık gelmektedir. C/A oranı 1,5 olacak şekilde kurulan yüzey merkezli MD hücresi, 300K de 5×10^4 MD adımı dengeletildikten sonra FCT topaklarının oluşturduğu hücre şeklini korumaktadır (Şekil 5.7b). Şekil 5.7a daki C/A oranı 1,1 olan bir MD hücre ile karşılaştırıldığında, C/A oranı 1,5 olan hücrenin yapısı, tetragonal değişime bağlı olarak bozulmakta ve MD hücresini meydana getiren atomik topaklar FCT örgü yapısını oluşturmaktadır. Bu FCT topaklarından hesaplanan BYD parametrelerinin gösterdiği $Q-W$ değer aralığı ise Şekil 5.6 da gösterilen siyah noktalara karşılık gelir.

Sonuç olarak, $\hat{W}_4$ parametre değerlerinin negatiften pozitif değerlere doğru gitmesi yüzey merkezli örgüdeki atomik topakların kübik yapıdan tetragonal yapıya doğru dönüşüme uğraması anlamına gelir. Özellikle, bu durum sistem içinde DHCP gibi farklı yapıda topakların oluşumunu sağlamaktadır. Global BYD parametreleri, bu topaklardan hesaplanan yerel BYD parametre değerlerinin toplamı üzerinden ortalama alınarak elde edilir ve bundan dolayı bir sistem içerisinde birbirinden yapısal olarak farklı pek çok topakların bulunması global BYD parametre değerlerinin ideal değerlerden uzaklaşmasına

neden olur. FCC ve FCT/DHCP topaklarını oluşturan atomların örgü noktalarına yerleşimi aynıdır. Fakat MD hücresinin eksenindeki değişimlere bağlı olarak bu topakların oluşturduğu örgünün eksen uzunlukları birbirinden farklıdır. Dolayısıyla, bir sistemde RDF eğrisinin belirli atomik uzaklıklarda genişlemesi ve piklerin üst üste binmesinden dolayı bu örgüleri RDF eğrilerinden ayırmak oldukça zordur.

5.3. Mono-Atomik Sistemlerin İncelenmesi

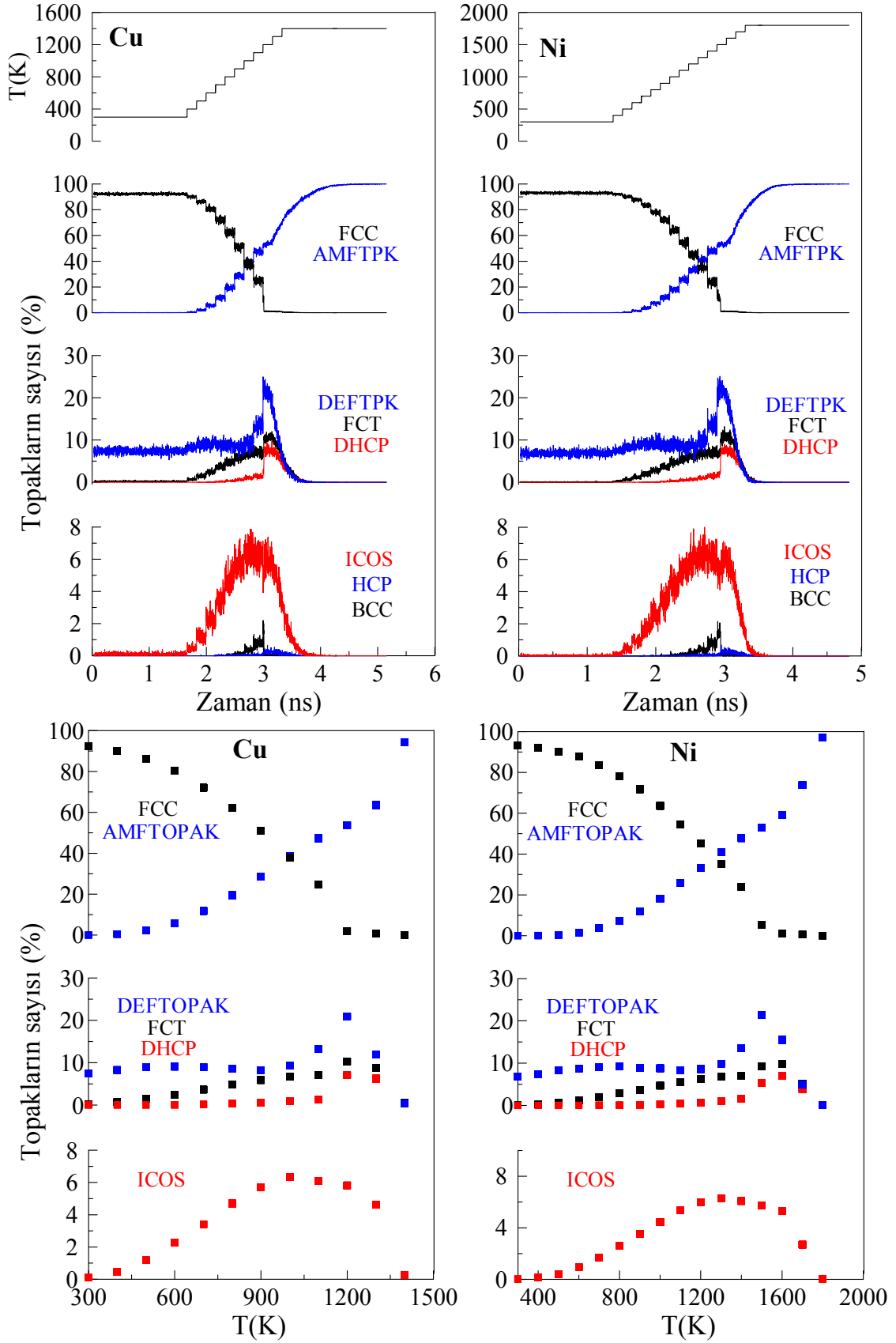
5.3.1. Isıtma Sürecinde Yapısal Özelliklerin İncelenmesi

Bu bölümde, geçiş metallerinden 5324 atomlu Cu ve Ni elementlerinin amorf fazdan kristal faza dönüşüm sürecindeki yapısal özellikleri MD yöntemi kullanılarak incelenmiştir. Model sistemler ilk önce 300K sıcaklıkta 5×10^5 MD integrasyon adımı bekletilmiştir. Cu sistemi için 1 MD adımı 3,32fs ve Ni sistemi için 1 MD adımı 2,75fs olarak belirlenmiştir. Model sistemler, her bir sıcaklık aralığında 5×10^4 integrasyon adımı bekletilerek 300K sıcaklıktan sistemlerin deneysel erime sıcaklıkları olan değerlere kadar ısıtılmıştır. Böylelikle MD benzetim metodu yolu ile metallerin erime noktaları belirlenmiştir. Erime sıcaklıkları Cu metali için 1200K ve Ni metali için ise 1500K olarak belirlenmiştir. MD yöntemle bulunan bu erime sıcaklıkları değerlerindeki hata payının farklı çalışmalarda bulunan değerler ile uyumlu olduğu tespit edilmiştir [28]. Mono-atomik sistemler belirlenen erime noktası sıcaklığında ekstra 5×10^5 MD integrasyon adımı daha bekletilerek yerel BYD parametrelerden yapısal olarak ayırt edilen atomik topakların ve HA metodu ile belirlenen bağlı ve bağısız çiftlerin zamanla değişimi incelenmiştir.

Şekil 5.8a ve Şekil 5.8c, ısıtma süreci içinde mono-atomik sistemlerin yapısını oluşturan başlıca atomik topakların zamana karşı yüzde olarak değişimini göstermektedir. Ni ve Cu metalleri FCC birim hücrelerine sahip yapılardır ve başlangıç MD hücresi FCC örgüsünde kurulmuştur. 300K sıcaklıkta model sistemlerde FCC topaklarının çok büyük bir yüzde ile bulunması atomların büyük oranda FCC örgü noktalarına yerleştiğinin göstergesidir. Yaklaşık %8 oranında DEFTPK mevcut olması, atomik titreşimlere bağlı olarak atomların örgü noktasına tam olarak yerleşmediği ve dolayısıyla düzensiz yapılarının oluştuğu anlamına gelir. Sıcaklığın artması ile birlikte FCC topaklarının sayısında azalma gözlenirken ICOS, FCT/DHCP, HCP ve BCC topaklarının sayısı artmıştır. Sıvı fazda DEFTPK ların sayısının artış göstermesi, sıvı fazdaki atomik

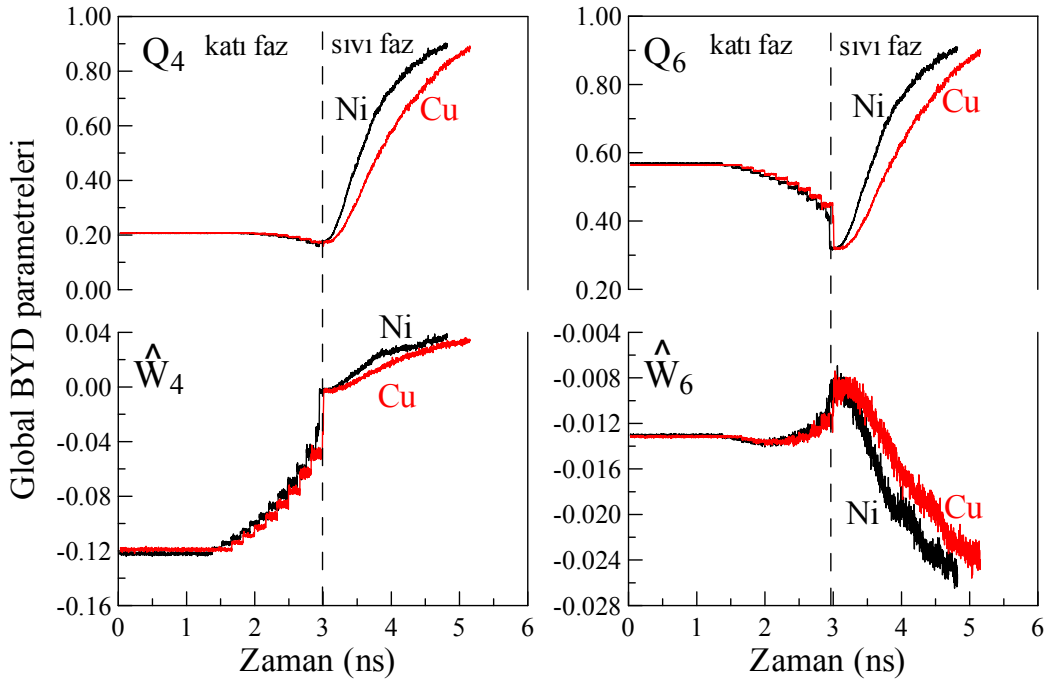
hareketliliklerin düzensizliği göz önüne alındığında oldukça doğaldır. Model sistemlerin erime noktası sıcaklıklarında, ICOS türü topaklar ile hekzagonal topakların sayısında bir artış gözlenmiştir. Erime sıcaklığı bölgesinde zamanın ilerlemesi ile birlikte atomlar bulundukları örgü noktası çevresinde daha geniş bir alanda titreşmeye başlamıştır ve artık tamamıyla rastgele yönlerde hareket etmeye başlamışlardır. Bu durum, kristal yapıdaki topakların sayısının ani bir şekilde düşmesi ve erime noktasında bekletmeyle birlikte sayılarının sıfır değerine doğru yaklaşması ile birlikte açıkça görülebilir. Kristal yapıdaki topakların tamamen kaybolması, AMFTPK olarak adlandırılan ve atomları bir arada tutan bağların kopması sonucunda merkezi atomun etrafındaki komşu atomların sayısının azalıp gelişigüzel dağılım sergilediği, yapısal olarak düzensiz atomik topakların oluşumu anlamına gelir. Bu topakların koordinasyon sayıları sıkı-paket oluşturacak yeterlikte değildir ve sıcaklığın artması ile birlikte kısa-mesafe düzeninin hakim olduğu fazlarda kendilerini gösterirler.

Şekil 5.8b ve Şekil 5.8d mono-atomik sistemler için ısıtma sürecinde her bir sıcaklık aralığında belirli bir MD integrasyon adımı boyunca bekletilerek yapısal olarak ayırt edilen atomik topakların sayısının her bir sıcaklık için ortalama değerlerini göstermektedir. Cu metali için 1200K sıcaklıkta FCC topaklarının sayısı aniden sıfır değerine düşerken, bu sıcaklıkta DEFTPK ların ve ICOS topaklarının sayısının maksimum olması katı fazdan sıvı faza dönüşüm sürecinin önemli bir göstergesidir. 1400K sıcaklıkta bekleme ile birlikte AMFTPK ların dışındaki tüm topakların ortalama sayısı sıfıra doğru gitmiştir. Benzer bir süreç Ni metali içinde söylenebilir. 1500K de FCC topaklarının sayısının aniden düşmesi ile birlikte sıvı faza dönüşüm süreci başlamış ve 1800K de uzun süre bekleme sonunda benzer şekilde AMFTPK ların dışındaki tüm topakların ortalama sayısı sıfır değerine gitmiştir. Sonuç olarak, yerel BYD parametrelerini kullanarak yapısal olarak birbirinden ayırt edilen atomik topakların sayılarının ani değişimler gösterdiği sıcaklıklar göz önüne alındığında, erime sıcaklıkları Cu metali için 1200K ve Ni metali için ise 1500K olarak belirlenmiştir.



Şekil 5.8. Mono-atomik sistemler için ısıtma sürecinde atomik topakların sayısının zamana ve sıcaklığa karşı değişimi

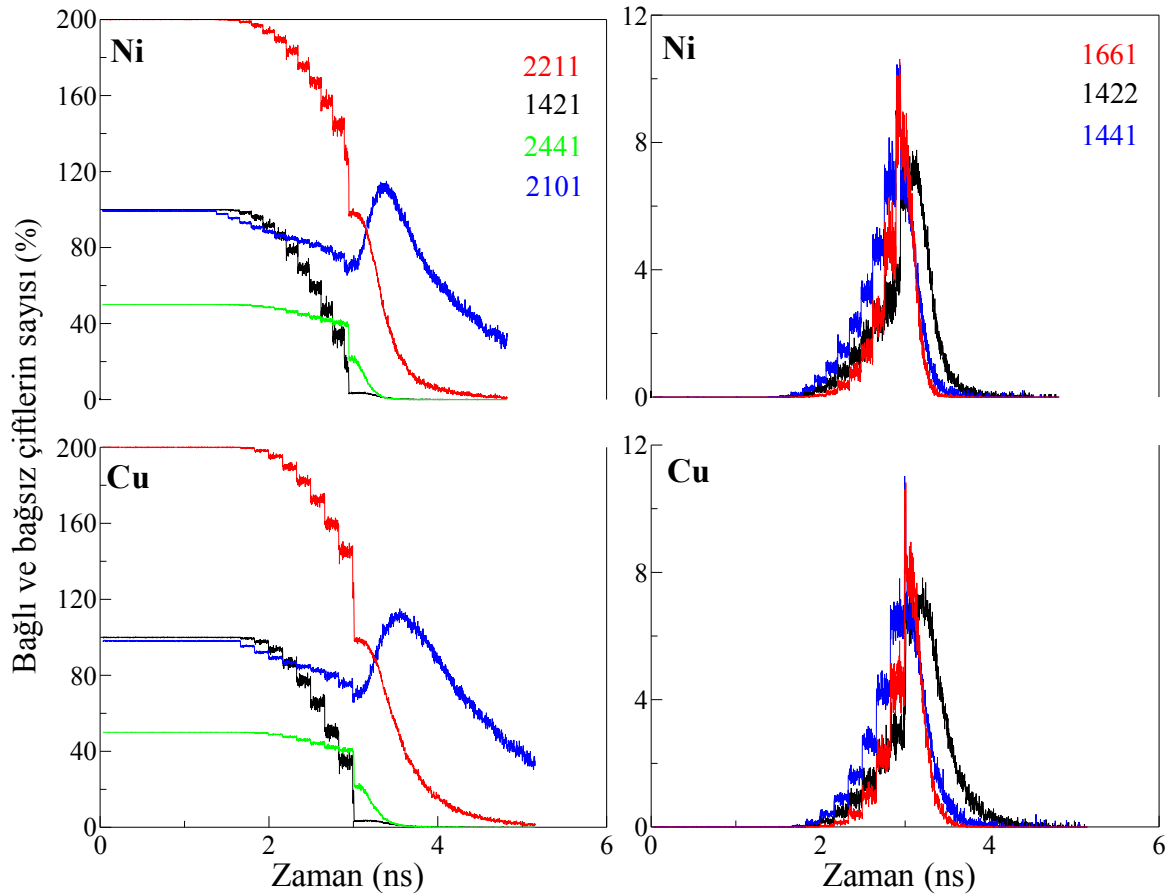
Şekil 5.9, mono-atomik sistemler için 300K sıcaklıkta 5×10^5 MD adımı bekletildikten sonra, deneysel olarak belirlenmiş erime sıcaklıklarına kadar ısıtma ve erime sıcaklıklarında 5×10^5 MD integrasyon adımı bekletilme sürecinde global BYD parametrelerinin zamana karşı değişimini göstermektedir. Global BYD parametreleri değerleri, yerel BYD parametre değerlerinin toplanıp tüm topakların sayısı üzerinden ortalama alınmasıyla hesaplanır. Global BYD parametre değerlerinin sabit (kararlı) kaldığı bölge sistemin 300K de sistemin katı fazda kararlı kaldığını göstermektedir. 300K sıcaklıkta başlangıç örgü yapısına ait BYD parametre değerleri, ideal FCC topağına ait değerlere yakındır. Bu sonuç, başlangıç MD hücre yapısının büyük oranda FCC örgüsünde kurulduğunu göstermesi bakımından önemlidir. DEFTPK ların sistem içinde mevcut olması global BYD parametre değerlerinin bir FCC örgüsünün ideal değerlerine yaklaşmasını engellemiştir. Sıcaklığın artması ile Q_4 ve $\hat{W}_4$ değerlerinde görülen ani bir artış model sistemin katı fazdan sıvı faza dönüşümüne işaret etmektedir. Burada dikkate değer nokta, Q_6 değerlerinin kritik bir zamanda bir artış ve bunun tam aksine $\hat{W}_6$ değerlerinde ise azalış gözlenmiştir. Bu durum sıvı fazda uzun süre bekletilme sonucu sıvı fazdaki atomların herhangi bir örgü noktasına bağlı kalmamasının ve atomik etkileşimlerin azalmasına bağlanabilir.



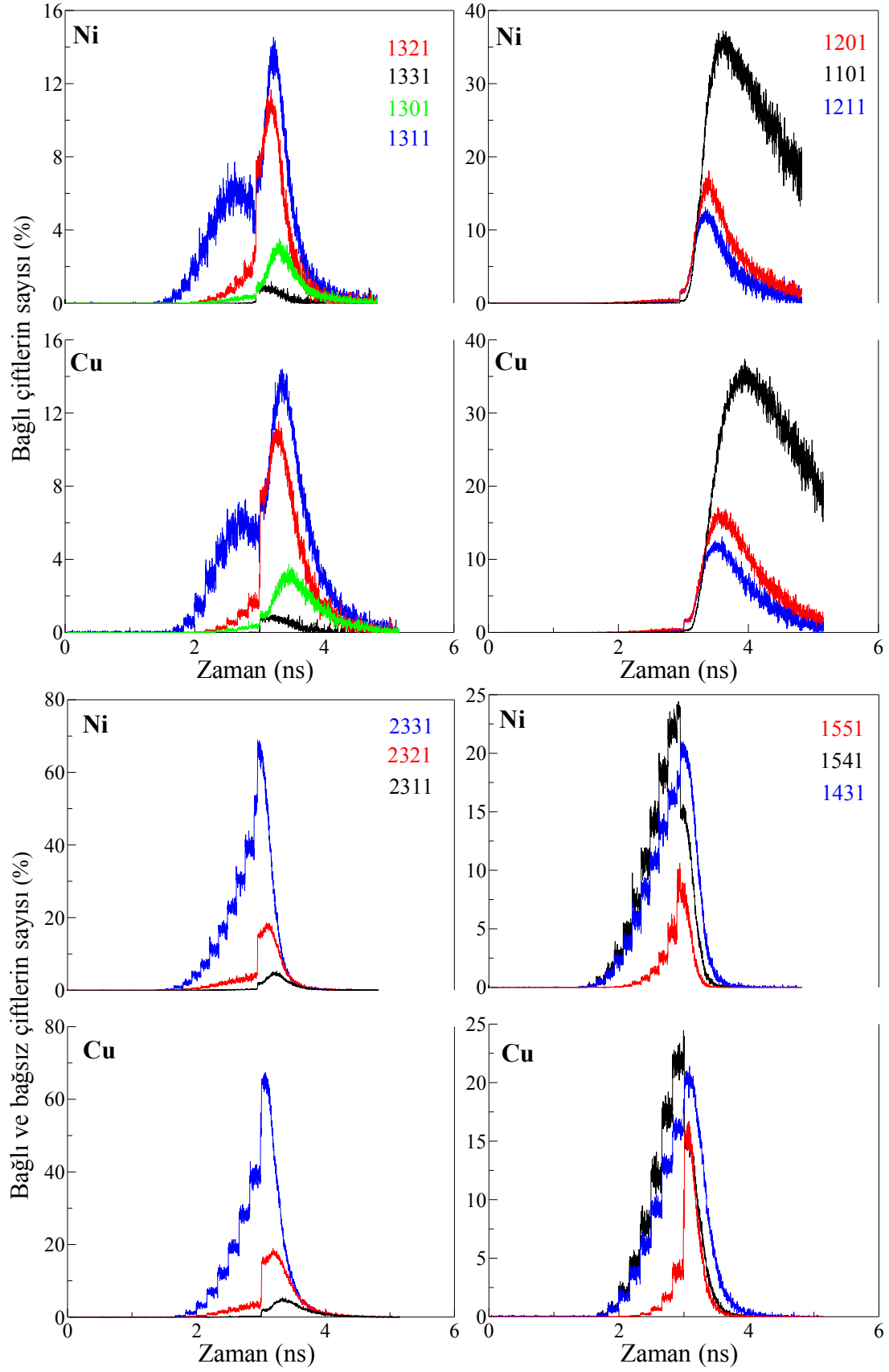
Şekil 5.9. Mono-atomik sistemler için ısıtma sürecinde global BYD parametrelerinin zamana karşı değişimi

Şekil 5.10-5.12, mono-atomik sistemler için 300K sıcaklıkta 5×10^5 MD integrasyon adımı bekletildikten sonra deneysel olarak bilinen erime sıcaklıklarına kadar ısıtma ve erime sıcaklıklarında 5×10^5 MD adımı bekletilme sürecinde HA metoduna göre belirlenen bağlı ve bağımsız çiftlerin sistem içinde bulunma yüzdelerinin zamana karşı değişimini göstermektedir. 300K sıcaklıkta BYD parametreleri kullanılarak, model sistemlerin FCC ve DEFTPK topaklarının sistemlerde bulunma yüzdesinin %100 olduğu Şekil 5.8 de gösterilmiştir. Bu topakları meydana getiren 1421, 2441, 2211 ve 2441 çiftlerinin FCC ve DEFTPK ile kritik bir C/A oranına kadar FCT/DHCP topaklarını meydana getiren temel bağlı ve bağımsız çiftler olduğu söylenebilir. Her iki sistem için de sıcaklığın artması ile birlikte yüzey merkezli örgünün temel bağlı çiftlerinin (1421) sayısı azalırken, diğer çiftlerin sayısında artmalar başlamıştır. Özellikle, sıcaklığın artması ile birlikte FCC örgüsünde bulunmayan 1661, 1441 ve 1422 gibi bağlı çiftlerin sayısının artmaya başlaması bu tür kristal yapıları temsil eden bağlı çiftlerin (birim hücrelerin) sıvı fazda kararlı kaldığı anlamına gelmektedir. Şekil 5.8 de görüldüğü üzere, yerel BYD parametrelerinden belirlenen HCP ve BCC topaklarının sayısının sıvı fazda yok denecek kadar az olmasına rağmen, bu yapıları temsil eden 1661, 1441 ve 1422 bağlı çiftlerinin sayısının önemli derecede fazla olduğu görülür. Bunun temel nedeni, bağlı ve bağımsız çiftlerin sadece temsil ettiği topağın yapısında bulunmayışıdır. AMFTPK olarak adlandırılan ve düzensiz yapıları oluşturan topakların da içyapısında meydana gelebilirler. Mesela, 1422 bağlı çifti bir HCP örgüsünü meydana getiren bağlı çifti olmasına rağmen, bu örgünün birim hücresini temsil edecek şekilde sıvı ve amorf fazlarda da oldukça çok görülür [88]. 1321, 1331, 1301 ve 1311 bağlı çiftlerinde kök çiftlerle bağ yapan komşu sayısının az olmasına bağlı olarak kısa-mesafe düzenin hakim olduğu sıvı fazda oluşan bağlı çiftlerdir. Şekil 5.11 de görüldüğü gibi, sıvı fazda bekleme ile birlikte, merkezi kök çiftle etkileşen komşu atomlarının sayısının azalması, bu bağlı çiftlerin sayısının sıfıra doğru gitmesine neden olur. Benzer şekilde, 1201, 1211 ve 1101 bağlı çiftleri de katı fazda bulunmazlar ve sistemin sıcaklığı arttıkça oluşmaya başlarlar. 1551, 1541 ve 1431 bağlı çiftler ise ICOS ve defekte olmuş ICOS (DEFICOS) türü topakları temsil ederler. Özellikle, 1551 ve 2331 çiftleri ideal ICOS topağının temel çiftleridir ve kristal fazda oluşum eğilimi göstermezler. Sıcaklığın artması ile erime sıcaklıklarına yakın sıcaklıklarda kendilerini gösterirler ve hızlı soğutulmuş sıvılarda (amorf yapılarda) bu tür çiftlerin sayısı hızla artar [88]. 2331 bağımsız çiftinin sayısının 1551 bağlı çiftinin sayısından çok daha fazla olması, 13 atomlu bir ICOS topağında 2331 bağımsız çiftlerinin sayısının daha fazla olmasından kaynaklanır (Tablo

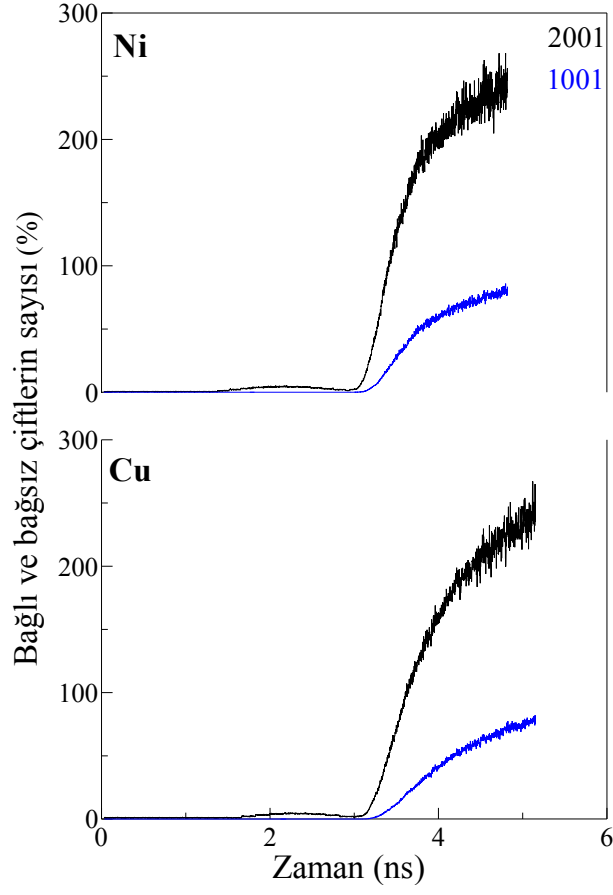
3.8). Gerek Ni gerekse Cu model sistemleri için, başlangıç örgü yapısının temel çiftlerini temsil etmeyen tüm bağlı ve bağısız çiftleri sıvı fazda belirli bir dağılım göstermiştir ve erime sıcaklıklarında zamanla birlikte tüm çiftlerin sayısının sıfıra doğru gittiği görülmektedir. Fakat beklenildiği üzere bu durum, başka tür çiftlerin sayısının artmasına neden olmaktadır. Bu çiftler Şekil 5.12 de görüldüğü gibi 2001 ve 1001 bağlı ve bağısız çiftleridir. Erime sıcaklığında uzun süre bekleme, zamanla atomlar arasındaki etkileşimlerin azalmasına neden olmuş ve buna bağlı olarak temel kök çiftleri meydana getiren bağların koparak kök çiftler ile komşu atomlar arası mesafelerin artması bu durumun temel nedeni olarak düşünülmüştür.



Şekil 5.10. Mono-atomik sistemler için ısıtma sürecinde bağlı ve bağısız çiftlerin sayısının zamana karşı değişimi



Şekil 5.11. Mono-atomik sistemler için ısıtma sürecinde bağlı ve bağırsız çiftlerin sayısının zamana karşı değişimi



Şekil 5.12. Mono-atomik sistemler için ısıtma sürecinde bağlı ve bağırsız çiftlerin sayısının zamana karşı değişimi

5.3.2. Amorf Fazdan Kristal Faza Dönüşüm Sürecinin İncelenmesi

Bu bölümde model mono-atomik sistemler için MD yöntemle belirlenen erime sıcaklıklarından itibaren yüksek soğutma hızı uygulanarak amorf faza ve amorf fazdan itibaren 5×10^5 MD adımı (Cu için yaklaşık 1,66ns ve Ni için yaklaşık 1,38ns) bekletilerek kristal faza dönüşüm süreci incelenmiştir. Bu dönüşümler sürecinde sistemlerin yapısal özellikleri RDF ve HA metoduyla belirlenen bağlı/bağırsız çiftler ile açıklanmaya çalışılmıştır.

Katı fazdan itibaren ısıtma sürecinde gerek yerel BYD parametreleri kullanılarak belirlenen atomik topakların gerekse HA metodundan belirlenen kristal yapıdaki topakları oluşturan bağlı/bağırsız çiftlerinin sayılarının erime sıcaklıklarında (sıvı fazda) 5×10^5 MD adımı bekletildikten sonra sıfıra doğru gittiği belirlenmiştir. Amorf fazın meydana gelebilmesi için sıvı fazdan yüksek soğutma hızı uygulanması gerektiği düşünülürse sıvı

fazda uzun süre beklenerek soğutmanın, amorf fazdan kristal faza dönüşüm sürecinde atomların kristal örgü noktalarına tekrar yerleşmesi için gerekli zamanı arttırdığını tespit edilmiştir. Sıvı fazda uzun bir süre dengeletildikten sonra soğutma işlemi uygulanmasının, merkezi atomun çevresinde özellikle 1. koordinasyon kabuğunda en yakın komşu düzeninin bozulmasına neden olduğu düşünülmüştür. Sıvı fazda uzun süre bekleme, soğutma, amorf fazın oluşumu ve amorf fazda bekleme ile oluşan kristalleşme sürecinde, komşu atomların merkez atomla kısa bir sürede sıkı bağ yapmasına olanak kılmadığı şeklinde yorumlanabilir. Tüm bu durumlar göz önüne alındığında, amorf fazdan kristal faza dönüşüm sürecinde atomik topakların yapısal özelliklerini anlayabilmek için sıvı fazda bekleme (dengeletme) süresinin kısa tutulması gerektiği sonucuna varılmıştır. Bu durum, Ni ve Al model mono-atomik sistemleri için erime noktalarında beş farklı MD adımında bekletilip daha sonra amorf faza dönüşüm ve amorf fazdan itibaren 5×10^5 MD adımı bekletilme sürecinde oluşan kristal fazda elde edilen bağlı/bağısız çiftlerin sayısı incelenerek daha iyi anlaşılabilir.

Tablo 5.1 ve 5.2 iki mono-atomik sistem için bu süreçler sonucu meydana gelen kristal fazda son MD adımında alınan bağlı ve bağısız çiftlerin sistemler içinde bulunma yüzdelerini göstermektedir. Sıvı fazda 1×10^4 MD adımı (Cu için 0,033ns ve Ni için 0,028 ns) bekletilerek soğutulup elde edilen kristal fazda 1421, 2441 ve 2211 gibi yüzey merkezli kristal örgü yapısını temsil eden bağlı ve bağısız çiftlerin sayısı en fazla değerdedir. Sıvı fazda bekletme zamanı arttıkça, amorf fazda bekleme ile oluşan kristal fazda bu çiftlerin sayısı azalmaya başlamıştır. Bununla beraber, 1441, 1661 ve 1422 bağlı çiftlerin sayısı sıvıda bekletme zamanı arttıkça çok küçük değerlere doğru gitmektedir. 1551, 2331, 1431 ve 1541 gibi bağlı çiftler ise bütün bekletme adımlarında hızlı soğutma sürecinde kararsız kalmışlar ve kristal fazda başka tür çiftlere dönüşmüşlerdir. Sıvıda en fazla bekleme adımı olan 5×10^5 MD adımından itibaren soğutulup amorf fazda aynı süre bekletilerek elde edilen kristal fazda hemen hemen tüm çiftlerin sayısı sıfıra yaklaşmaktadır. Buna karşın, aynı süreçte oluşan kristal fazda 1101, 1001, 2101 ve 2001 gibi bağlı ve bağısız çiftlerin sayısı maksimum değerlerini almaktadır. Bu sonuç, yüksek sıcaklıkta bekletilen sistemdeki atomik hareketliliğin oldukça artığı ve bu hareketliliğin atomlar arası bağları kopararak merkezi atomdan uzaklaşmaları şeklinde yorumlanabilir. Amorf fazdan kristal faza dönüşüm sürecinde sistemlerin içyapılarını meydana getiren atomik topakların oluşum mekanizmasında sıvı fazda bekletme zamanının çok önemli bir rol oynadığı görülmektedir. Amorf fazdan kristal faza dönüşüm sürecinde, en ideal ve kararlı kristal yapıyı elde etmek

için kristal topakların yapısal temelini oluşturan bağlı ve bağısız çiftlerin sayısı fazla olmalıdır. Bunun için de sıvı fazda dengeletme süresinin kısa tutulması gerektiği sonucuna varılmıştır.

Tablo 5.1. Cu sistemi için sıvı fazda 5 farklı MD integrasyon adımında bekletilerek soğulup, amorf fazdan kristal faza dönüşüm sürecinde son MD adımında hesaplanan bağlı ve bağısız çiftlerin yüzdesi

Cu									
Bağlı çiftler (%)	1421	1422	1431	1441	1551	1541	1661		
<i>onbin</i>	71,87	13,63	2,67	0,22	0,18	2,56	0,098		
<i>ellibin</i>	63,35	0,30	0,035	0,0	0,0	0,043	0		
<i>yüzbin</i>	18,30	2,39	0,010	0,01	0	0	0		
<i>üçyüzbin</i>	0,53	0	0	0	0	0	0		
<i>beşyüzbin</i>	0	0	0	0	0	0	0		
Bağlı çiftler (%)	1301	1311	1321	1331	1211	1201	1101	1001	
<i>onbin</i>	0,69	5,67	0,79	0	0,39	0,43	0,032	0,0081	
<i>ellibin</i>	0,43	21,37	0,069	0	2,55	4,93	2,26	0,634	
<i>yüzbin</i>	3,22	28,97	0,79	0	7,75	16,16	12,70	5,10	
<i>üçyüzbin</i>	1,18	4,38	0	0	6,49	12,65	36,25	38,21	
<i>beşyüzbin</i>	0,45	1,11	0	0	2,54	6,23	38,25	57,32	
Bağısız çiftler (%)	2441	2331	2321	2311	2301	2211	2201	2101	2001
<i>onbin</i>	44,68	9,59	3,31	0,33	0,033	174,43	0,75	115,63	6,50
<i>ellibin</i>	32,32	0,17	10,36	0,37	0,026	164,05	5,42	117,93	13,45
<i>yüzbin</i>	11,08	1,20	15,18	2,06	0,27	96,82	12,05	150,55	56,22
<i>üçyüzbin</i>	0,301	0	2,239	1,23	0,43	18,81	7,72	117,05	193,48
<i>beşyüzbin</i>	0	0	0,37	0,29	0,12	7,80	3,61	82,56	253,34

Tablo 5.2. Ni sistemi için sıvı fazda 5 farklı MD integrasyon adımında bekletilerek soğulup, amorf fazdan kristal faza dönüşüm sürecinde son MD adımında hesaplanan bağlı ve bağısız çiftlerin yüzdesi

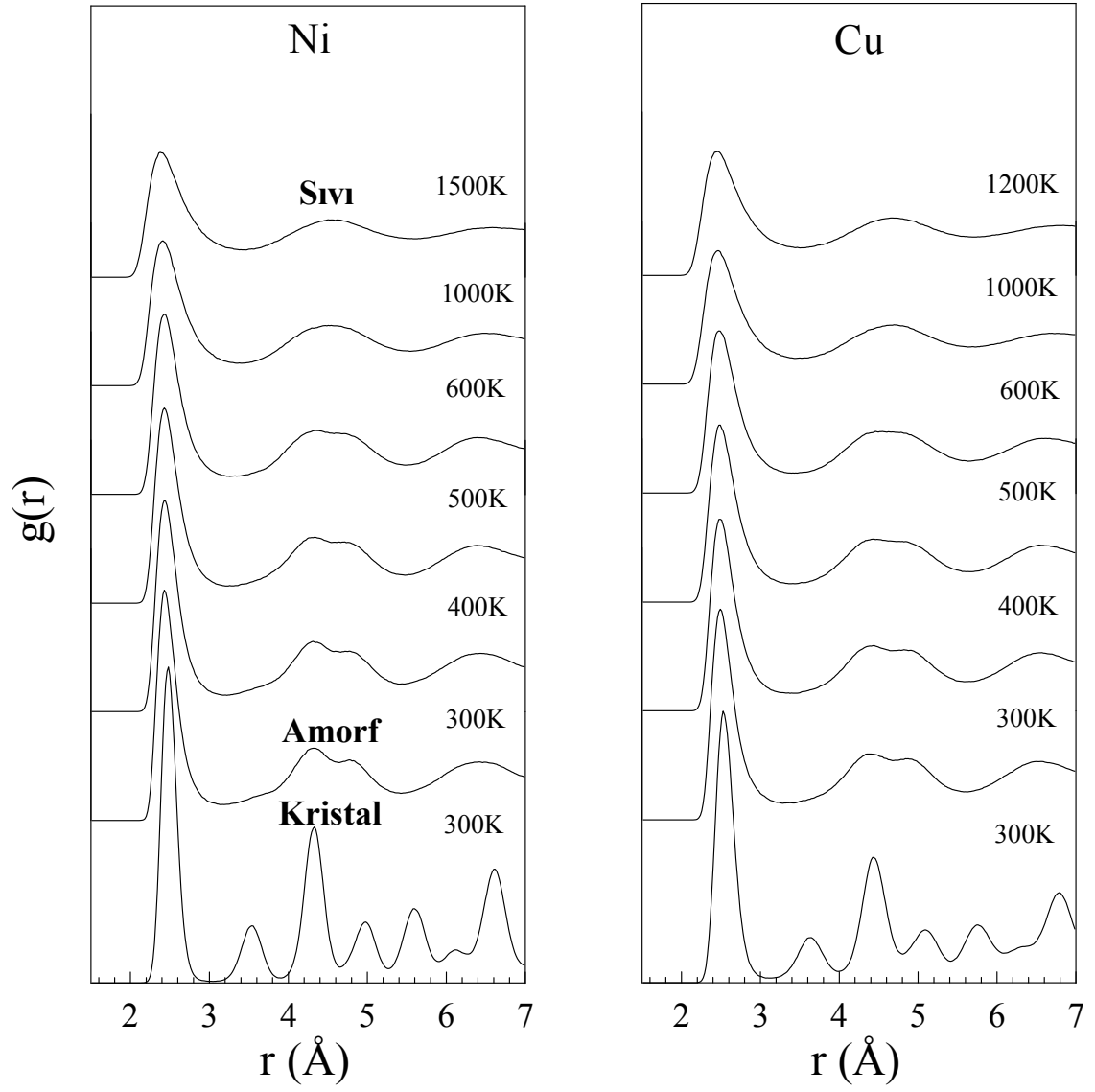
<i>Ni</i>									
Bağlı çiftler (%)	1421	1422	1431	1441	1551	1541	1661		
<i>onbin</i>	81,05	10,77	1,39	0,033	0,0081	0,71	0,040		
<i>ellibin</i>	45,24	9,46	0,93	0,123	0	1,19	0,088		
<i>yüzbin</i>	19,58	3,70	0,73	0,030	0	0,46	0,040		
<i>üçyüzbin</i>	0,31	0,09	0,09	0	0	0,022	0		
<i>beşyüzbin</i>	0,04	0,119	0	0	0	0	0		
Bağlı çiftler (%)	1301	1311	1321	1331	1211	1201	1101	1001	
<i>onbin</i>	0,25	4,53	0,31	0	0,26	0,45	0,11	0,016	
<i>ellibin</i>	1,73	20,98	1,61	0	3,09	6,44	3,32	0,923	
<i>yüzbin</i>	3,66	26,83	1,69	0	7,38	14,99	11,62	4,204	
<i>üçyüzbin</i>	1,57	5,04	0,158	0	5,40	15,61	37,08	34,11	
<i>beşyüzbin</i>	0,669	1,53	0,079	0	2,68	7,12	31,75	56,02	
Bağısız çiftler (%)	2441	2331	2321	2311	2301	2211	2201	2101	2001
<i>onbin</i>	46,07	5,19	2,79	0,15	0,016	182,68	0,508	112,08	4,288
<i>ellibin</i>	28,45	6,11	12,07	0,76	0,070	143,49	5,87	133,45	21,28
<i>yüzbin</i>	12,21	3,09	15,54	1,98	0,287	100,96	12,19	151,32	52,92
<i>üçyüzbin</i>	0,27	0,18	2,81	0,922	0,315	22,02	9,338	126,10	191,08
<i>beşyüzbin</i>	0	0,079	0,826	0,354	0,039	8,103	4,051	83,95	244,37

Cu ve Ni mono-atomik sistemlerinin MD yöntemle belirlenen erime sıcaklıklarında 1×10^4 MD adım bekletilerek bu sıcaklıklardan itibaren 300K sıcaklığına kadar soğutma sürecinde farklı sıcaklıklarda elde edilmiş ve RDF eğrileri Şekil 5.13 de gösterilmiştir. 300K sıcaklıkta amorf fazdan itibaren 5×10^5 MD adım bekletilerek (amorf faz başlangıç adımı olarak kabul edilmiştir) kristal faza dönüşüm sürecinde farklı zamanlarda elde edilen RDF eğrileri Şekil 5.14 de gösterilmiştir.

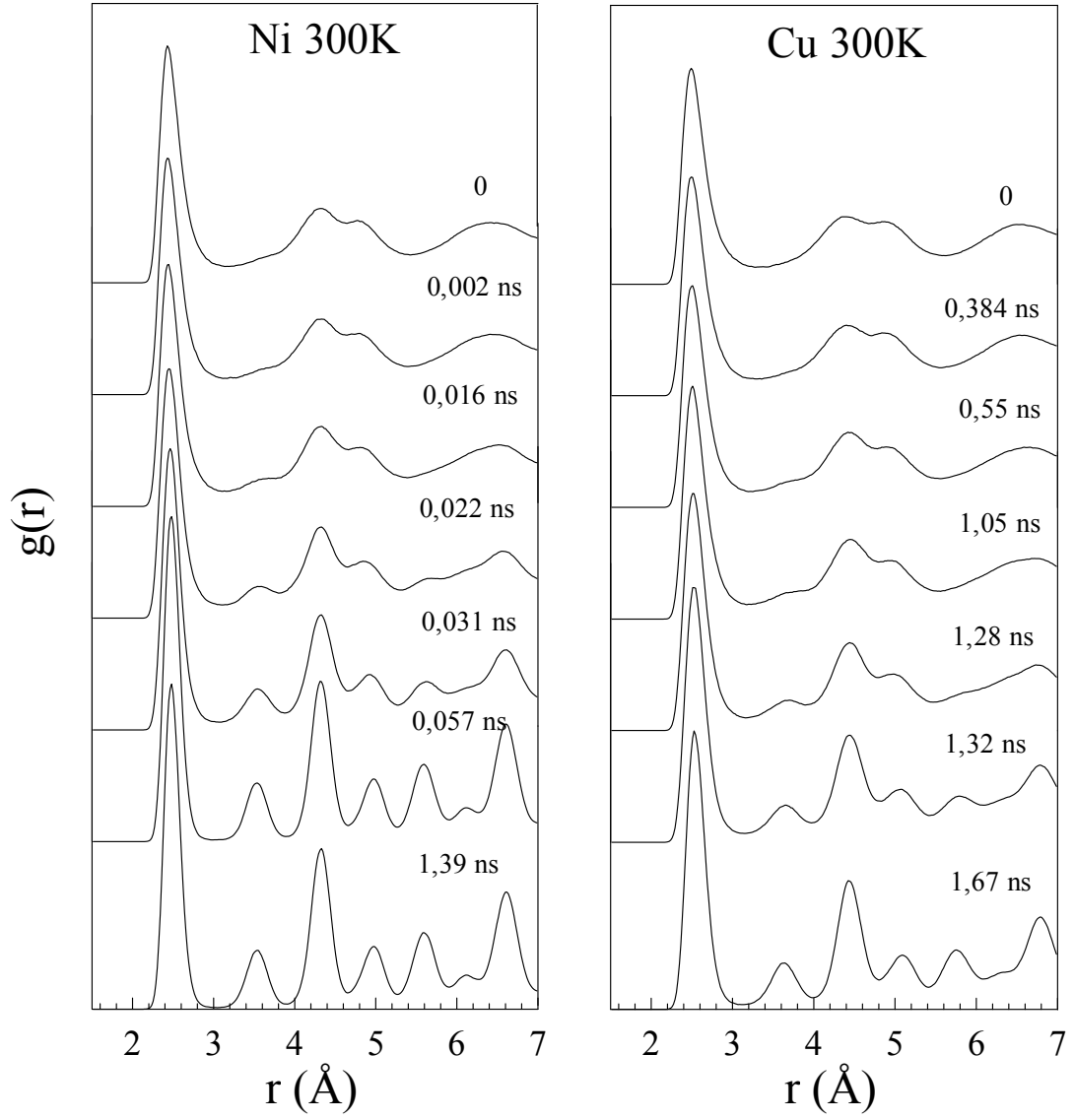
RDF nun ilk pik konumu, atomlar arasındaki en yakın komşu uzaklıklarını gösterir ve bu pikin şiddeti, merkezi atoma bağlı atomların sayısının bir ölçüsü olarak değerlendirilebilir. Sıvı fazda atomik etkileşimler azaldığından atomik yerleşimler periyodik özellik göstermez ve bu nedenle kısa-mesafe düzeni içinde RDF da keskin pikler bulundurmaz. Sıcaklığın azalması ile birlikte, RDF nun ilk pik şiddetinde artma ve özellikle ikinci pikindeki yarıma açıkça görülmektedir. İkinci pikteki bu yarıma amorf

maddenin genel bir özelliği olarak bilinmektedir ve sıvı içinde bulunan kısa-mesafe düzeni gösteren pek çok topakların sayısında artış meydana geldiği söylenebilir. 300K de ilk MD adımında sistemler amorf fazda iken 5×10^5 MD adımının sonunda ise kristal fazdadır. Amorf fazda bekletme pek çok atomun kristal örgü noktalarına tekrar yerleşmesi için gerekli olan zamanı bulmasını sağlamıştır. Sıvı fazda bulunan kristal çekirdeklerinin sıcaklığın azalmasıyla çoğalması ve bunların büyümesi RDF nun ilk pikindeki şiddetin artmasına tekabül eder. Bu artışla beraber kristal büyümesini gerçekleştirerek ikinci, üçüncü,... yakın komşu uzaklıklarında da piklerin oluşmasına neden olduğu sonucuna varılmıştır. Bu süreçte sistemi oluşturan atomik topakların yapısı ve özellikle sıvı içinde bulunan kristal çekirdeklerinin büyüyerek kristal fazı oluşturma mekanizmasını anlayabilmek önemlidir.

Amorf fazdan (300K) başlayarak kristalleşme süreci incelendiğinde Ni model sisteminin Cu model sistemine göre çok daha erken kristalleşmeye başladığı açık bir şekilde görülmektedir. Ni sistemi için amorf faz başlangıç zamanı olarak kabul edildiğinde kristal piklerinin belirgin olmaya başladığı zaman yaklaşık 0,016ns dir. Kristal piklerinin belirli atomik uzaklıklarda şiddetlerinin artarak kararlı kristal fazı oluşturma zamanı 0,057 ns olarak belirlenmiştir. Cu sistemi için kristal piklerinin belirgin olmaya başladığı zaman 1,05ns ve kararlı kristal fazı oluşturma zamanı 1,32ns dir. Bu zamanlar karşılaştırıldığında Ni sisteminde amorf fazdan kristal faza dönüşüm sürecinde çekirdeklenme ve büyüme hızının Cu sistemine göre oldukça yüksek olduğu sonucuna varılmıştır. Bu durumda, model sistemlerin sıvı fazdan hızlı soğutma boyunca çekirdeklenme ve kristalleşme kinetiklerinin bağlı olduğu fiziksel faktörlerin etkilerinin bu sistemler için birbirinden farklı olduğu düşünülmüştür.



Şekil 5.13. Mono-atomik sistemler için soğutma sürecinde farklı sıcaklıklarda elde edilen RDF eğrileri

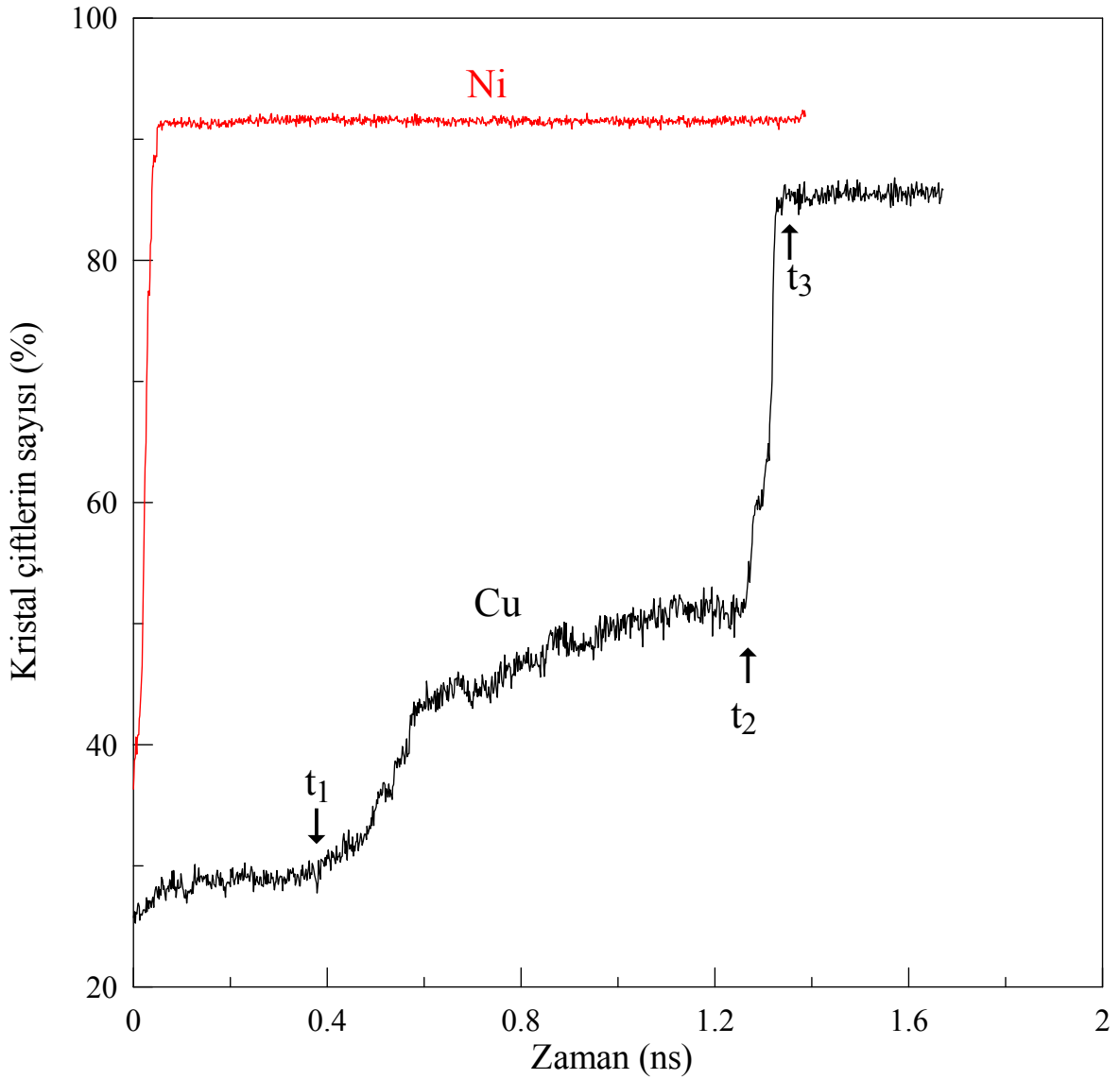


Şekil 5.14. Mono-atomik sistemler için amorf fazdan itibaren farklı zamanlarda elde edilen RDF eğrileri

Mono-atomik model sistemler için amorf fazdan itibaren elde edilen RDF eğrileri Ni sisteminin Cu sistemine göre çok daha erken kristalleşmeye başladığını göstermektedir. Bu durum amorf fazdan kristal faza dönüşüm sürecinde bağlı çiftlerin sayısındaki değişime bakılarak çok daha iyi anlaşılabilir. Şekil 5.15, 300K sıcaklıkta amorf fazdan kristal faza dönüşüm süresince 1421, 1422, 1441 ve 1661 bağlı çiftlerin toplam sayısının zamana karşı değişimini göstermektedir. Amorf fazda bu çiftler farklı bölgelerde dağılım gösterirler ve bu çalışmada bunlar küçük katı parçacıklar olarak bilinen embriyolar olarak tanımlanmıştır. Bekletme sürecinde, bu embriyolar bir araya gelirler ve sayıları artarak kristal çekirdekleri meydana getirirler. Daha sonra bu çekirdeklerin sayısının hızlı bir şekilde artması ile büyüme gerçekleşir ve kararlı kristal faz meydana gelir. Bu bağlamda, amorf fazdan itibaren kristalleşme süreçleri üç farklı aşamada incelenebilir. Birinci aşamada, başlangıç zamanından t_1 zamanına kadar olan aşama amorf fazda yapısal gevşemenin başlaması ve kristal yapıları temsil eden embriyoların (bağlı çiftler) amorf fazda farklı bölgelerde dağılım göstermesidir. Bu zaman aşamasında kristal fazı meydana getirecek yeterli sayıda topak mevcut değildir. İkinci aşamada, t_1 den t_2 ye kadar olan süreçte amorf fazdaki bu embriyoların birleşerek sayısının artması ile kararlı kristal çekirdekler meydana gelir. Üçüncü aşama ise, t_2 den t_3 'e kadar olan süreçte kristal çekirdeklerin sayısının artması ile hızlı bir şekilde büyümenin gerçekleşmesi ve kararlı kristal fazın meydana gelmesi şeklinde yorumlanmıştır.

300K sıcaklıkta amorf faz başlangıç zamanı kabul edildiğinde bu zamanda Ni için kristal yapıları temsil eden çiftlerin yüzdesi %36 iken, Cu için %25 dir. Ni sisteminde embriyoların kristal çekirdekleri oluşturma aşamasının sıvı fazdan soğutma sürecinde daha yüksek sıcaklıklarda meydana geldiği ve bundan dolayı amorf fazda daha fazla sayıda olan çekirdeklerin çok kısa zamanda büyüyerek kristal fazı oluşturduğu şeklinde değerlendirilmiştir. Bu durum, amorf fazdaki RDF pikleri incelenerek de değerlendirilebilir. Şekil 5.14 de, başlangıç zamanındaki (0ns) RDF pikleri incelendiğinde Ni sisteminde ikinci pikteki yarılmanın daha fazla olduğu ve pik şiddetlerinin Cu sistemi ile karşılaştırıldığında daha fazla olduğu görülebilir. Ni sisteminde ikinci pikin şiddetinin fazla olması kristal yapıları temsil eden bağlı çiftlerin (embriyoların) sayısının amorf fazda daha fazla olmasından kaynaklandığı düşünülmüştür. Buna benzer şekilde, saf Ni ve Cu metallerinin çok farklı fiziksel davranışlar sergilemesi bu metaller üzerinde yapılan pek çok çalışmada belirtilmiştir [89-91]. Bu çalışmalarda, Ni ve Cu metallerinin çeşitli fiziksel etkiler altında farklı davranışlar göstermesi, bu metallerin yoğunluk, erime sıcaklıkları,

kohefif enerji gibi fiziksel özelliklerindeki farklılıklardan kaynaklandığı belirlenmiştir. Bununla birlikte, Cu ile kıyaslandığında yığılma/paketlenme kusur enerjisinin Ni metalinde oldukça yüksek olduğu bilinmektedir [90, 91-93]. Bu durum, kristalleşme süresince tane sınırları gibi paketlenme davranışlarına göre oluşan yerel bölgelerin varlığı anlamına gelmektedir. Ni sisteminde amorf fazda kristal yapıları temsil eden bağı çiftlerin sayısının çok fazla olması, yerel bölgelerde kristal yapıları temsil eden çiftlerin etkileşmelerinin fazla olması anlamına gelir ve bu yüzey sınırlarında oluşan çekirdeklenmelerin artmasına bağıli olarak büyüme hızı artmış, böylece bu durumun kristalleşme zamanının azalmasına neden olduğu düşünülmüştür.



Şekil 5.15. Mono-atomik sistemler için amorf fazdan kristal faza dönüşüm sürecinde kristal yapıları temsil eden çiftlerin sayısının zamana göre değişimi

5.4. İkili Alaşım Sistemlerinin Kristalleşme Süreci

Bu bölümde, 5488 atomdan meydana gelen CuNi ve NiAl model ikili alaşım sistemlerinin mono-atomik sistemlerde incelendiği gibi ilk olarak sıvı fazda beş farklı MD adımı bekletilip 10^{13} K/s lik soğutma hızı uygulanarak amorf faza ve daha sonra amorf fazda 5×10^5 MD adımı beklenerek kristal faza dönüşümleri incelenmiştir. Sistemleri meydana getiren atomik topakların yapısal özellikleri ve bu topakların bünyesinde barındırdığı mikro/nano mertebesindeki bağlı/bağısız çiftlerin bu süreçlerdeki dönüşüm mekanizmaları belirlenmeye çalışılmıştır. Bu çalışmada kullanılan Cu-%10 Ni ve Ni-%50Al (atomik%) kompozisyon bölgesinde seçilmiştir. Düşük sıcaklıkta tavlama işlemine uygun olmasının yanında uygun korozyon direnci, mükemmel yakın elektriksel ve termal iletkenliklerinden dolayı CuNi alaşımları üzerinde yapılmış pek çok çalışma mevcuttur [94,95]. Bununla birlikte, CuNi alaşımlarının düşük sıcaklıklarda tavlama işlemlerinde Cu elementinin konsantrasyonunun arttıkça tane boyutlarının azaldığı deneysel olarak bilinmektedir [96]. Tane boyutlarının azalması çekirdeklenme için favori yerler olan tane sınırlarının sayısını arttıracak için bu çalışmada Cu elementinin konsantrasyonu yüksek tutulmuştur. NiAl alaşımlarının ise şekil hatırlama karakteristiklerinin dışında, yüksek erime sıcaklığından dolayı önemli fiziksel özelliklerinin yüksek sıcaklık bölgesinde incelendiği görülmektedir [97]. Özellikle B2 süper örgü yapısına sahip Ni-%50Al alaışımının kristalleşme ve tane büyüme gibi mikro yapısal davranışlarının oda sıcaklığının üstünde daha yüksek sıcaklıklarda incelendiği belirlenmiştir [98]. Bu çalışmada, oda sıcaklığında amorf fazdan itibaren bekletilerek kristalleşme süreci, atomik topakların yapısal özellikleri kullanılarak belirlenmeye çalışılmıştır. Bu atomik topakların kristalleşme sürecindeki etkilerini belirlemek ve daha iyi anlamak amacı ile oda sıcaklığında (yaklaşık 300K) bekleme ile kristalleşme özelliği gösteren ve göstermeyen alaşımları birlikte incelemenin önemli olacağı düşünülmüştür.

Bununla birlikte, ikili model alaşım sistemlerinin kompozisyonlarına bağlı olarak atomların MD hücresine yerleşimi ve modelleme çalışmalarında kullanılan PEF parametreleri literatürden alınmıştır [28]. CuNi alaşımı için 1 MD adımı 6,65fs ve NiAl alaşımı için 1 MD adımı 5,5fs olarak belirlenmiştir. Her iki model sistem için MD yöntemle belirlenen erime sıcaklıklarından itibaren (NiAl için 1300K ve CuNi için 1200K) 10^{13} K/s lik soğutma hızı uygulanarak 300K sıcaklığına kadar 100K aralıklarla sıcaklık azaltılmıştır ve sistemlerin amorf faza dönüşümü sağlanmıştır. Amorf fazda 5×10^5 MD

adımı beklenerek sistemlerin kristal faza geçip geçmediği incelenmiştir. İkili alaşım sistemleri, mono-atomik sistemlerde incelendiği gibi, kristalleşme sürecinde önemli bir faktör olduğu düşünülen sıvı fazda bekleme sürelerinin önemi dikkate alınarak farklı dengeleme süreleri kullanılmıştır. Sıvı fazdan itibaren 10^{13} K/s lik soğutma hızı uygulanarak amorf faza dönüşüm ve amorf fazda bekletileme sürecinde en son MD adımında bağlı ve bağımsız çiftlerin bulunma yüzdeleri hesaplanmıştır. Tablo 5.3 ve 5.4 de görüldüğü gibi, kristalleşme sürecinde etkili olan ve kristal örgüyü temsil eden bağlı ve bağımsız çiftler sayısı olarak en fazla sıvı fazda 1×10^4 MD adım bekletildiğinde elde edilmiştir. NiAl alaşım sistemi 300K sıcaklıkta amorf fazda kararlı kaldığından amorf fazı oluşturan çiftlerin sayısının çok daha fazla olduğu görülmektedir. Sonuç olarak, model alaşım sistemleri 1×10^4 MD adımı süresince sıvı fazda dengeletilmiş ve sıvı fazdan itibaren 10^{13} K/s lik soğutma hızı uygulanarak amorf faza dönüşüm sağlanmıştır. Bundan sonra amorf fazdan kristal faza dönüşüm sürecinde kristalleşme özelliklerini belirlediği düşünülen fiziksel etkenler tartışılmıştır.

Tablo 5.3. Ni-Al model alaşım sistemi için sıvı fazda beş farklı MD adımlarında (O:Onbin, E:Ellibin, Y:Yüzbin, Ü:Üçyüzbin, B:Beşyüzbin MD adımı) bekletilip soğutulan ve amor fazdan kristal fazda dönüşüm sürecinde son MD adımında elde edilmiş bağlı ve bağsız çiftlerin yüzdesel oranları (A-A kök çiftin aynı atom türleri (Ni-Ni ve Al-Al), A-B ise kök çiftin farklı atom türünü (Ni-Al) göstermektedir)

<i>NiAl</i>	A-A	A-B	A-A	A-B	A-A	A-B	A-A	A-B	A-A	A-B
Bağlı iftler (%)	<i>O</i>	<i>O</i>	<i>E</i>	<i>E</i>	<i>Y</i>	<i>Y</i>	<i>Ü</i>	<i>Ü</i>	<i>B</i>	<i>B</i>
<i>1421</i>	1,26	2,03	0,60	0,83	0,14	0,28	0	0	0	0
<i>1422</i>	2,46	3,96	1,72	2,26	0,22	0,50	0	0	0	0
<i>1431</i>	10,18	10,62	2,56	3,26	0,48	0,59	0	0	0	0
<i>1441</i>	3,37	1,787	0,33	0,17	0,081	0,04	0	0	0	0
<i>1551</i>	9,31	10,71	0,39	0,58	0,040	0,081	0	0	0	0
<i>1541</i>	6,30	11,99	0,62	1,14	0,101	0,183	0	0	0	0
<i>1661</i>	1,85	4,67	0,088	0,16	0	0	0	0	0	0
<i>1301</i>	0,27	0,30	1,11	1,86	0,570	0,85	0	0,16	0	0
<i>1311</i>	2,56	3,38	5,13	7,28	2,58	3,60	0,081	0,081	0	0
<i>1321</i>	2,78	2,83	4,21	4,43	1,34	1,38	0,48	0,244	0	0
<i>1331</i>	0,11	0,015	0,05	0,06	0,06	0,061	0	0	0	0
<i>1211</i>	0,79	0,76	5,57	6,162	4,56	5,78	0,97	1,95	0	0
<i>1201</i>	0,63	0,71	7,02	8,29	6,17	8,02	1,54	0,97	0,38	0
<i>1101</i>	0,26	0,36	8,93	10,96	14,36	18,25	8,05	11,22	5,16	5,927
<i>1001</i>	0,05	0,094	4,44	5,67	12,59	15,81	31,89	42,06	39,19	49,33
Bağsız iftler (%)										
<i>2441</i>	11,80	8,48	1,42	1,06	0,14	0,081	0	0	0	0
<i>2331</i>	41,80	35,23	6,98	6,06	1,63	1,08	0,081	0	0	0
<i>2321</i>	5,604	4,57	4,39	3,55	1,10	1,05	0	0	0	0
<i>2311</i>	0,634	0,501	1,58	1,55	0,73	0,46	0,081	0	0	0
<i>2301</i>	0,015	0,015	0,16	0,17	0,14	0,04	0	0	0	0
<i>2211</i>	42,74	43,30	29,80	27,87	15,01	12,06	1,38	1,13	0	0
<i>2201</i>	0,807	0,86	5,37	4,57	4,07	3,60	0,24	0,24	0	0
<i>2101</i>	29,87	28,51	53,03	48,03	50,47	46,46	19,03	18,22	6,3	6,69
<i>2001</i>	1,32	1,30	31,88	30,57	64,47	58,65	112,12	101,46	132,12	118,16

Tablo 5.4. Cu-Ni model alaşım sistemi için sıvı fazda beş farklı MD adımlarında (O:Onbin, E:Ellibin, Y:Yüzbin, Ü:Üçyüzbin, B:Beşyüzbin MD adımı) bekletilip soğutulan ve amorf fazdan kristal fazda dönüşüm sürecinde son MD adımımda elde edilmiş bağlı ve bağsız çiftlerin yüzdesel oranları (A-A kök çiftin aynı atom türleri (Ni-Ni ve Cu-Cu), A-B ise kök çiftin farklı atom türünü (Cu-Ni) göstermektedir)

<i>CuNi</i>	A-A	A-B	A-A	A-B	A-A	A-B	A-A	A-B	A-A	A-B
Bağlı iftler(%)	<i>O</i>	<i>O</i>	<i>E</i>	<i>E</i>	<i>Y</i>	<i>Y</i>	<i>Ü</i>	<i>Ü</i>	<i>B</i>	<i>B</i>
<i>1421</i>	71,27	16,11	17,77	3,85	3,50	0,86	0,087	0	0	0
<i>1422</i>	3,86	0,79	2,31	0,78	0	0	0	0	0	0
<i>1431</i>	0,53	0,15	1,20	0,28	0	0	0	0	0	0
<i>1441</i>	0,008	0,008	0,11	0,010	0	0	0	0	0	0
<i>1551</i>	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
<i>1541</i>	0,37	0,11	0,60	0,25	0	0	0	0	0	0
<i>1661</i>	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
<i>1301</i>	0,042	0,033	2,21	0,44	1,93	0,49	0,21	0,04	0,084	0
<i>1311</i>	4,57	0,73	23,65	4,86	13,89	3,21	1,39	0,13	0,16	0,25
<i>1321</i>	0,19	0,03	1,31	0,36	0	0	0	0	0	0
<i>1331</i>	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
<i>1211</i>	0,22	0,042	5,79	1,46	7,60	1,73	2,49	0,6	0,50	0,25
<i>1201</i>	0,32	0,025	11,56	2,33	17,26	4,11	5,15	1,22	1,42	0,42
<i>1101</i>	0	0	8,62	1,84	22,83	5,29	24,03	5,02	13,78	5,29
<i>1001</i>	0,06	0	3,12	0,72	12,93	2,47	48,42	10,92	63,94	13,86
Bağsız iftler(%)										
<i>2441</i>	37,82	8,33	10,40	2,46	1,93	0,48	0	0	0	0
<i>2331</i>	2,160	0,49	2,786	0,84	0	0	0	0	0	0
<i>2321</i>	2,50	0,35	12,68	2,73	7,19	1,85	0,48	0,087	0	0
<i>2311</i>	0,117	0,025	1,70	0,21	1,61	0,30	0,39	0,087	0	0
<i>2301</i>	0	0	0,20	0,020	0,45	0,07	0,13	0	0	0
<i>2211</i>	155,09	34,36	85,78	18,85	41,70	10,0	7,473	1,26	1,51	0,42
<i>2201</i>	0,56	0,084	9,18	2,07	10,21	2,16	3,36	0,91	1,09	0,25
<i>2101</i>	86,10	19,05	120,46	26,0	121,16	26,04	62,32	14,24	35,54	10,16
<i>2001</i>	4,72	0,89	42,83	9,90	95,73	19,99	211,10	47,98	238,82	50,92

5.4.1. HA Metodunun Süper Örgülerde Gösterimi

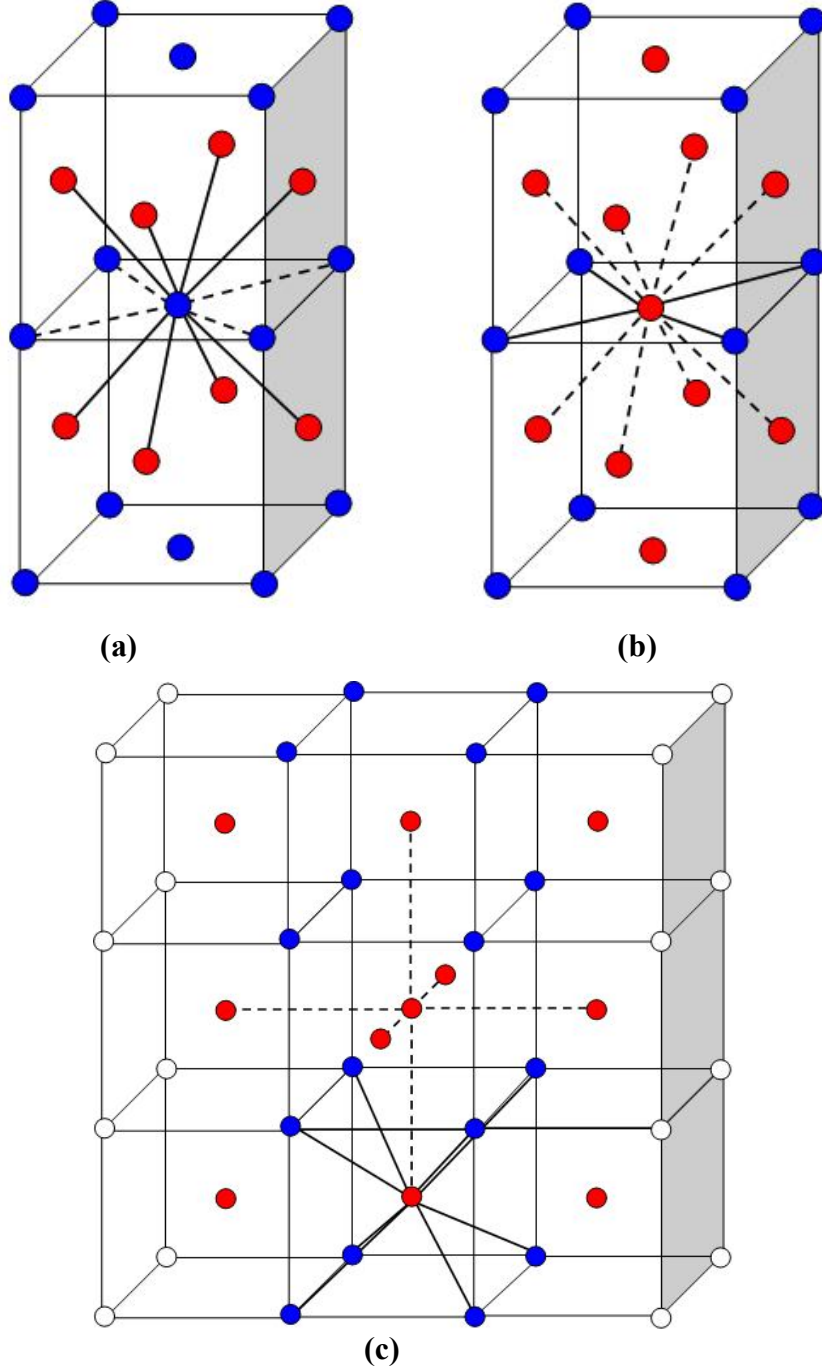
Bu bölümde HA metodunun özel süper örgülü alaşımlara uygulanması gösterilmiştir. HA metodunu kullanarak bir alaşımın süper örgü yapısı hakkında da bilgiler edinilebilir. Tüm atomların aynı tür olduğu bir FCC örgüsünde 13 atomlu sıkı-paket FCC topağı 12 tane 1421 bağlı çiftine sahiptir. Eğer örgü ikili bir alaşım ise, süper örgünün türüne göre kök çiftin aynı tür ya da farklı tür atomdan oluşması süper örgüyü oluşturan 1421 bağlı çiftlerinin sayısını değiştirecektir. Bu tanımlamalara göre, $L1_0$ süper örgüsünde kök çiftin farklı tür atom olduğu 8 ve kök çiftin aynı tür atom olduğu 4 olmak üzere toplamda 12 tane 1421 bağlı çiftine sahip sıkı paket topağı oluşacaktır. $L1_2$ süper örgüsünde ise, örgüsünde kök çiftin farklı tür atom olduğu 4 ve kök çiftin aynı olduğu 8 tane 1421 bağlı çiftine sahip FCC sıkı paket topağı oluşacaktır.

Benzer şekilde, aynı tür atomlardan oluşan bir BCC sıkı-paket topağını meydana getiren 1441 ve 1661 bağlı çiftlerinin sayısı sırasıyla 6 ve 8 dir. B2 süper örgüsünde ise kök çiftin aynı tür atom olması yalnızca 1441 bağlı çiftinde olup, kök çiftin farklı tür atom türünde olması ise yalnızca 1661 bağlı çiftinde görülmektedir. Şekil 5.16, bu tür süper örgülerde oluşan kök çiftin farklı ve aynı tür atomlu olduğu bağlı çiftleri göstermektedir.

DO_3 türü süper örgüyle yakından ilgili olan bir süper örgü olan $L2_1$ örgüsü içinde farklı türde üç atom bulunduğundan bu tür süper örgü üçlü alaşımların yapısını oluşturabilir. Bu nedenle, üçlü alaşımlarda bu tür süper örgüyü meydana getiren bağlı çiftlerin tanımlanması daha farklı olmalıdır. Bu tür bağlı çiftlerin üçlü alaşımlarda farklı şekilde tanımlanarak yapısal farklılıkların gösterimi bu çalışmada kullanılan CuAlNi üçlü alaşımında açıklanmaya çalışılmıştır. Sonuç olarak, bu tür süper örgüleri veya daha farklı yapıdaki diğer süper örgüleri meydana getiren bağlı çiftlere ait kök çiftin atom tiplerinin belirlenerek süper örgülerin yapısal özellikleri belirlenebilir.

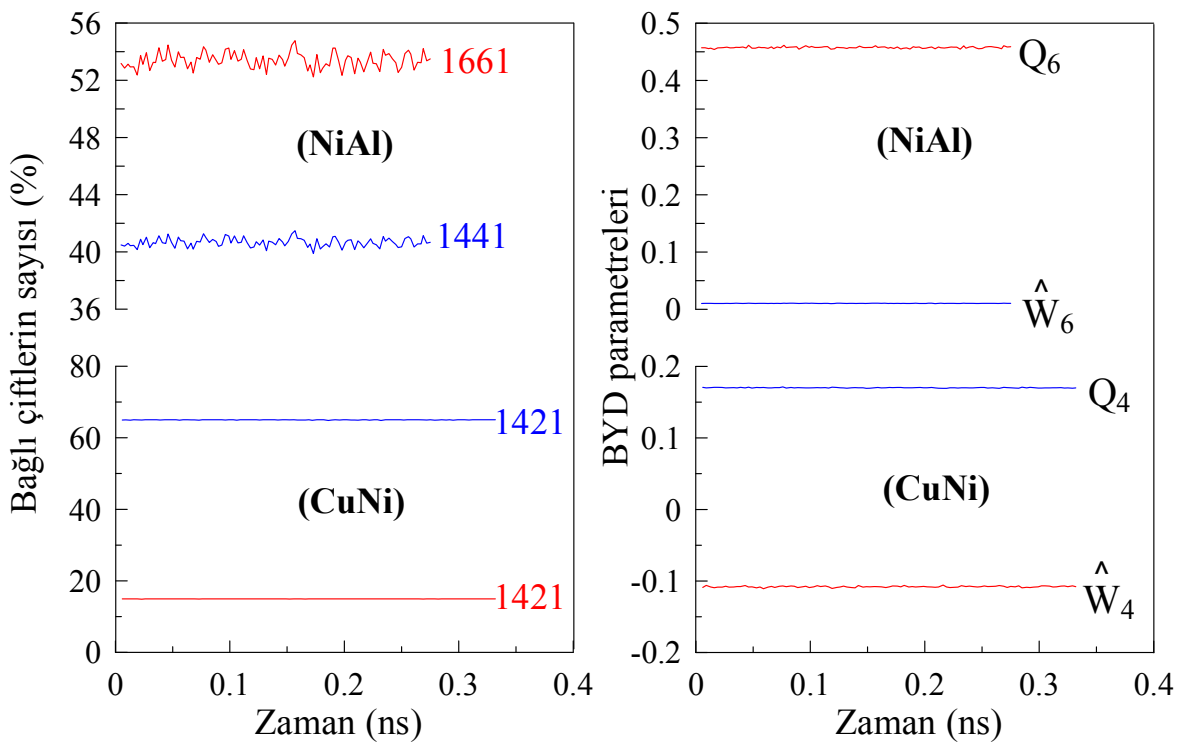
Şekil 5.17, 300K sıcaklıkta CuNi ve 500K sıcaklıkta NiAl model alaşım sistemlerinin süper örgü yapılarında kurulup 5×10^4 MD adım bekletilmesi ile elde edilen bağlı çiftlerin sayısının ve global BYD parametre değerlerinin zamana karşı değişimini göstermektedir. Ni%50Al alaşım sistemi BCC tabanlı B2 süper örgü yapısı, küp köşelerine Ni ve aynı sayıdaki Al atomları ise küp merkezlerine yerleştirilerek kurulmuştur. Eşit kompozisyonlu B2 süper örgüsünde bağlı çifti oluşturan kök çiftin aynı tür atomlu olması 1441 bağlı çiftinde, farklı tür atomlu olması ise 1661 bağlı çiftinde mümkün olmaktadır. Şekilde görüldüğü gibi, 1441 bağlı çiftleri ancak kök çiftin aynı tür atom ve 1661 bağlı çiftleri ise

kök çiftin farklı tür atom olması durumunda gerçekleşmiştir. NiAl alaşım sistemini oluşturan 1441 ve 1661 bağı çiftlerinin kök çiftini oluşturan atom türüne ve yüzdesine bakılarak, alaşımın BCC tabanlı B2 süper örgüsü yapısında olduğunu söylenebilir.

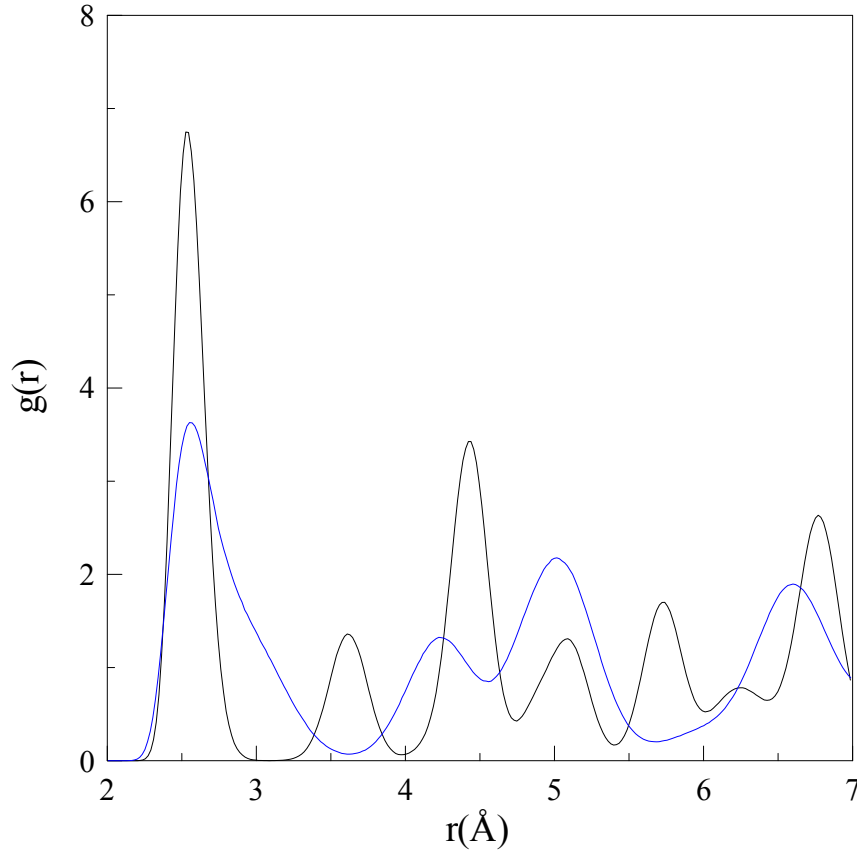


Şekil 5.16. Süper örgülerdeki bağı çiftlere ait kök çiftler **a)** $L1_0$ türü süper örgü **b)** $L1_2$ türü süper örgü **c)** B_2 türü süper örgü (kalın düz çizgiler bağı çiftlere ait kök çiftin farklı tür atomdan oluştuğu, kısa çizgili çizgiler ise aynı tür atomdan oluştuğunu göstermektedir)

Bunun yanı sıra, NiAl alaşımını gösteren BYD parametre değerleri bekletme sürecinde sabit kalmaktadır ve sistemin BCC örgüde kurulduğu göstermektedir. Cu%10Ni model alaşım sisteminde ise kök çiftin aynı tür atom olduğu 1421 bağlı çiftlerin sayısı fazla olduğundan, aynı tür atomların büyük oranda örgünün köşe ve yüzeylere yerleştiği FCC tabanlı süper örgüde kurulduğunu göstermektedir. Ni elementinin bileşeninin yüzdesinin çok az olması, 1421 bağlı çiftin kök çift atom türünün Cu-Ni olacak şekilde düzenlenme ihtimalini azaltmıştır. Aynı zamanda BYD parametre değerleri bekletme sürecinde sabit kalmaktadır ve sistemin FCC örgüde kurulduğu göstermektedir.



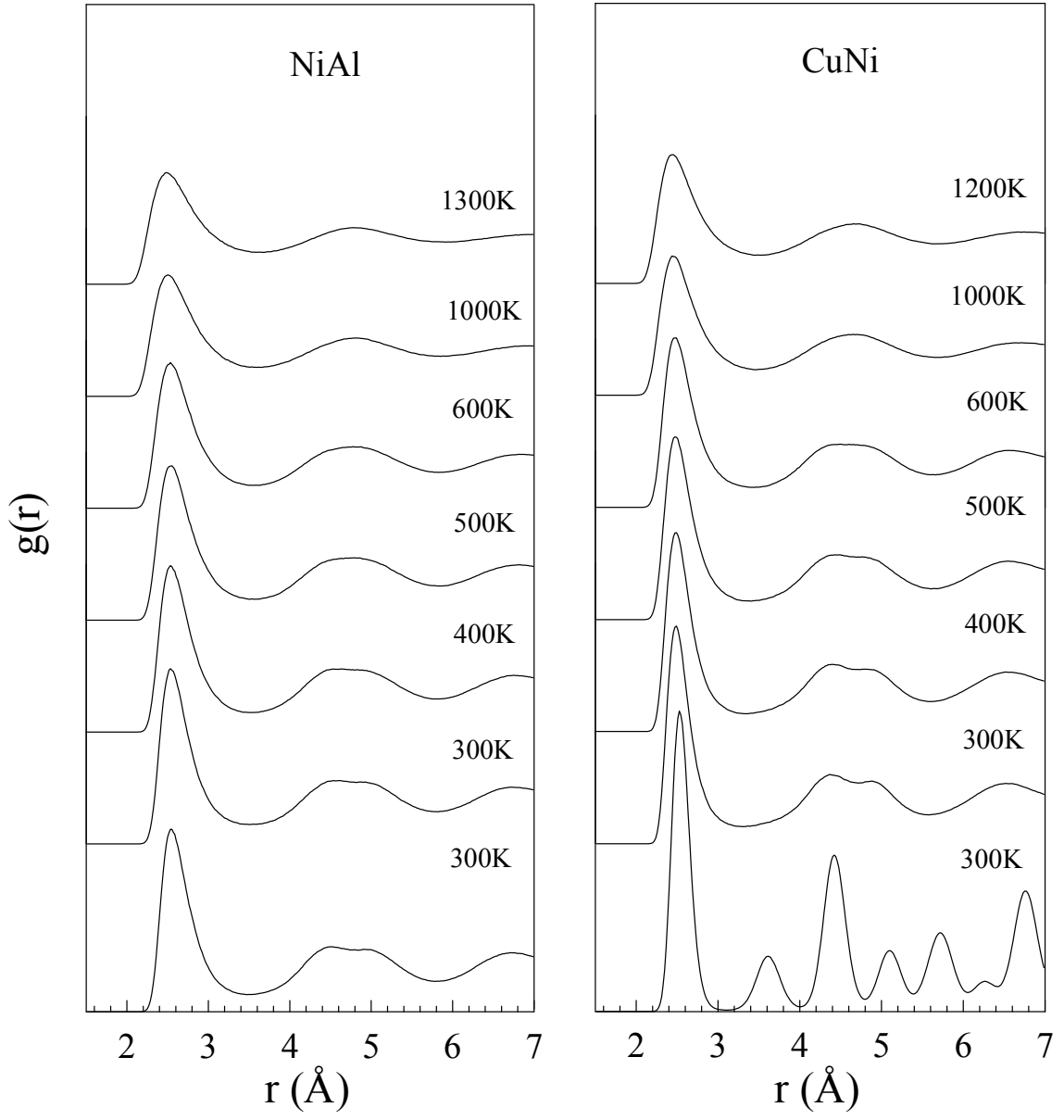
Şekil 5.17. Model alaşım sistemlerinin süper örgü yapısında kurulup 5×10^4 MD adım bekletilmesi ile elde edilen bağlı çiftlerin sayısının zamana karşı değişimini (kırmızı eğriler kök çiftin farklı tür atom, mavi eğriler ise aynı tür atom durumunu gösterir)



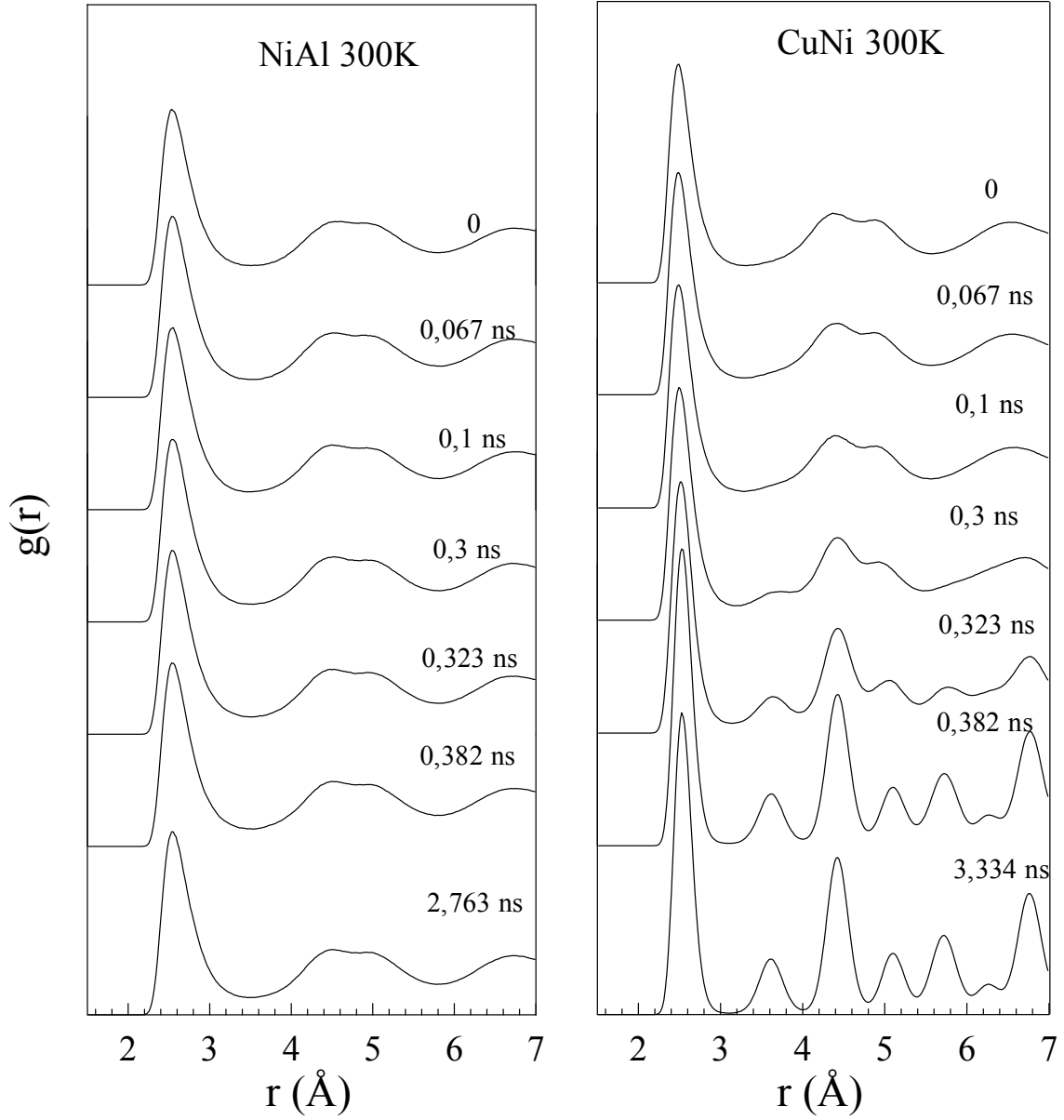
Şekil 5.18. Model alaşım sistemlerinin 300K de elde edilen RDF eğrileri (siyah eğriler CuNi, mavi eğriler NiAl alaşımını temsil eder)

Şekil 5.18 de verilen RDF eğrileri ise model alaşım sistemlerinin 5×10^4 MD adım bekletilmesi sonucunda NiAl alaşımının BCC tabanlı B2 ve CuNi alaşımının yüzey merkezli tabanlı süper örgü yapısında kararlı kaldığını göstermektedir. Model alaşım sistemleri bu süper örgü yapısında kurulduktan sonra MD yöntemle belirlenen erime sıcaklıklarına kadar ısıtılmış ve sıvı fazda dengeletildikten sonra sıvı fazdan itibaren yüksek bir soğutma hızı ile amorf faza dönüşüm gerçekleştirilmiştir.

Şekil 5.19, model alaşım sistemleri için sıvı fazda 1×10^4 MD adımı bekletilerek soğutma sürecinde farklı sıcaklıklarda ve Şekil 5.20 ise 300K sıcaklıkta amorf fazda belirli zamanlarda alınan RDF eğrilerini göstermektedir. Model alaşım sistemlerin kristalleşme süreçleri incelendiğinde Ni-%50Al alaşımının 300K de kristal faza dönüşmediği, buna karşın Cu-%10Ni alaşımının ise kristal faza dönüştüğü tespit edilmiştir. CuNi alaşımı için amorf fazda 5×10^5 MD adımı beklenildiği göz önüne alınırsa belirli bir zamandan sonra RDF eğrisinden kristal piklerinin belirmeye başladığı ve zamanla bu piklerin belirli atomik uzaklıklarda şiddetleri artarak kararlı kristal fazın meydana geldiği görülmüştür. Fakat aynı süreçlerde NiAl alaşım sisteminde herhangi bir kristal piki gözlenmemiştir.

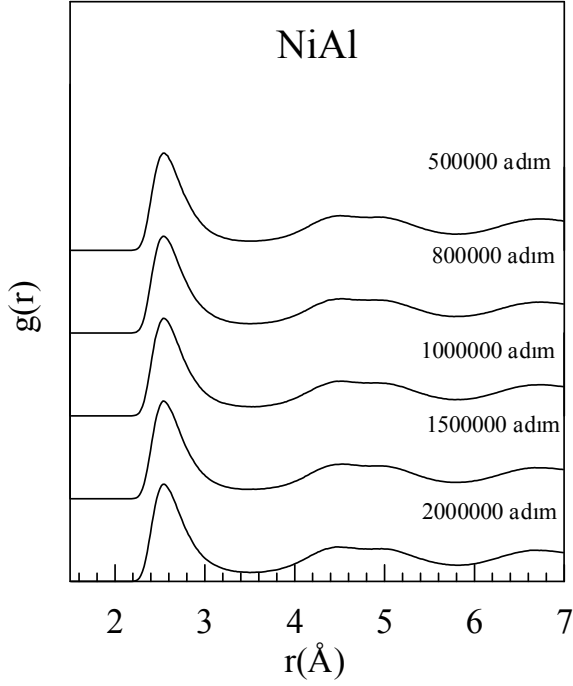


Şekil 5.19. Model alaşım sistemleri için soğutma sürecinde farklı sıcaklıklarda elde edilen RDF eğrileri



Şekil 5.20. Model alaşım sistemleri için amorf fazdan itibaren farklı zamanlarda elde edilen RDF eğrileri

Ni mono-atomik sistemin düşük sıcaklıkta amorf fazda bekletilerek kristalleşmesi ve buna karşın NiAl alaşım sisteminin aynı sıcaklıkta ve süreçte kristalleşmemesi, saf metallerin alaşımları ile karşılaştırıldığında daha düşük yeniden kristalleşme sıcaklığına sahip olduğunu gösterir. Bu sonucun deneysel çalışmalarla uyumlu olduğu tespit edilmiştir [18,20]. Metal ve alaşımlarının yeniden kristalleşme üzerindeki önemli etkenlerden birisinin de amorf fazda bekleme zamanı olarak bilinmektedir [21,69]. Bu etkenden dolayı model alaşım sistemi 300K sıcaklıkta ve amorf fazda 5 farklı MD adımı bekletilerek yeniden kristalleşme durumuna bakılmıştır ve Şekil 5.21 de RDF eğrileri incelendiğinde çok uzun bir bekleme zamanında bile sistemin amorf fazda kaldığı tespit edilmiştir.



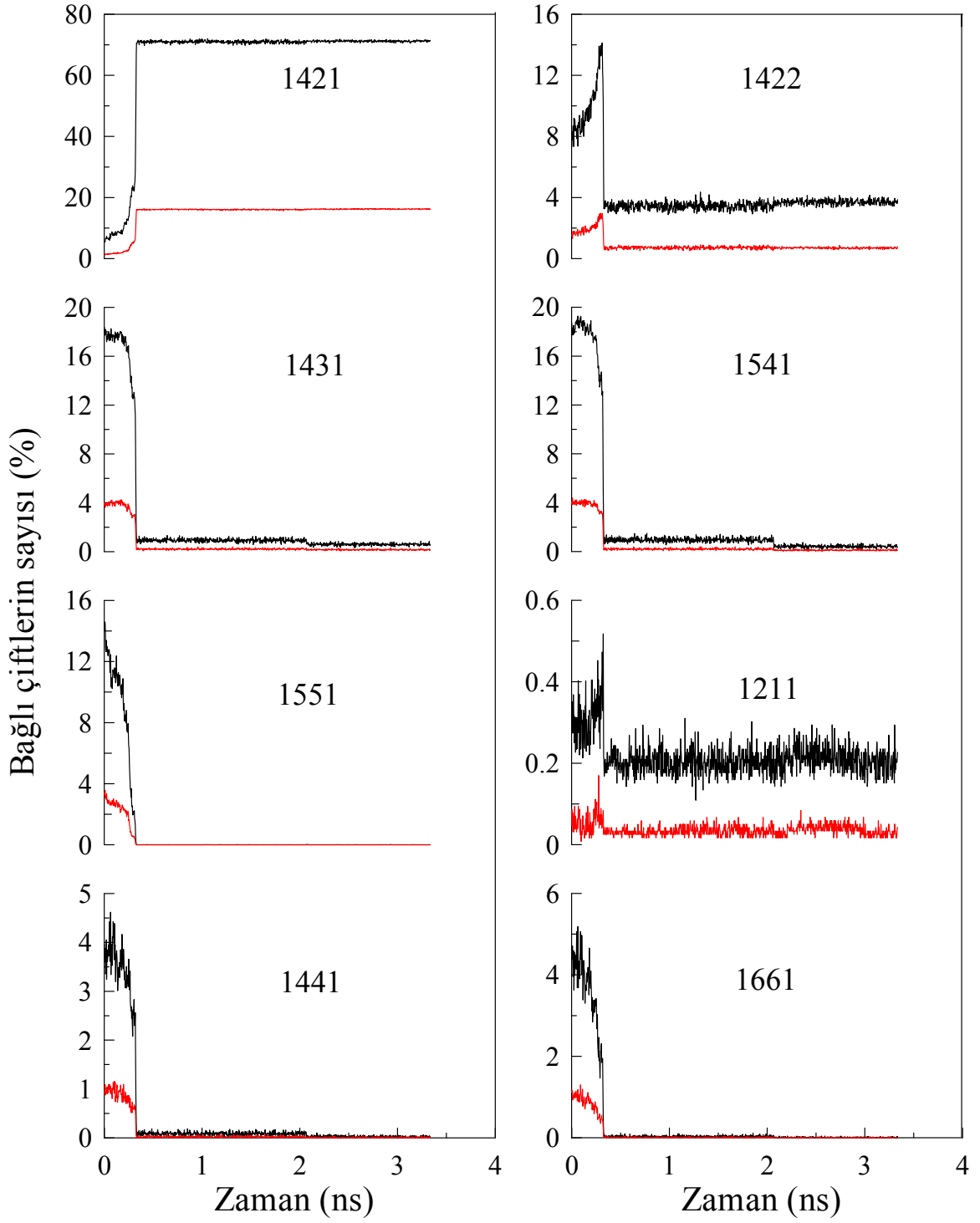
Şekil 5.21. Model NiAl alaşım sistemi için amorf fazda (300K) farklı MD adımları bekletilerek elde edilen RDF eğrileri

CuNi alaşım sisteminin aynı şartlar altında NiAl alaşım sistemi ile karşılaştırıldığında amorf fazdan itibaren kristalleşme özellikleri sergilemesinin temel nedenlerinin belirlenmesi için bazı kristalleşme kinetiklerinin açıklanması gerektiği düşünülmüştür.

Bir metal veya alaşımının sıvı fazında katılaşma sıcaklığının altına soğutulduğu zaman katılaşması beklenir, çünkü katının kristal yapısı ve kristal fazındaki enerjisi sıvının enerjisinden daha azdır. Sistemin sıcaklığının azalması ile birlikte çekirdeklenmenin başlaması için katı ile sıvıyı ayıran bir ara yüzeyin oluşturulması gerekmektedir. Bu ara yüzey oluşturan atomik topaklar burada önemli hale gelmektedir. Bu atomik topaklar (gruplar) amorf fazda henüz birer embriyo durumundadır ve birden fazla embriyonun bir araya gelip çekirdekleri oluşturması için bu kristal ara yüzeylerin çok daha fazla oluşumu kaçınılmaz olmaktadır [67-69]. Çekirdeklenmelerin başlaması ve büyümenin gerçekleşmesi için, embriyoların yapısal özelliklerine ve sistem içinde bulunma sayılarına bağlı olan kritik sayıya ulaşması çok önemli hale gelir. NiAl model alaşımında katılaşma sırasında amorf fazda bulunan kristal embriyoların kristalleşmenin ilk adımını oluşturacak kritik sayılara gelemediği öngörülmüştür. Kritik sayıya ulaşamayarak gerekli büyümeyi sağlayamayan embriyolar, yapının amorf fazda kararlı kalmasını sağlamıştır. Boyut olarak çok küçük olan bu embriyoların hangi yapıyı temsil ettiği ve sistem içindeki sayısını

belirlemek için atomik topakları incelemek gereklidir. Bunun içinde HA metodu ile belirlenen kristal yapıları temsil eden bağlı çiftlerin bu embriyoların temel yapısını oluşturduğu düşünülmüş ve her iki model sistem için de kristalleşme sürecini nasıl etkilediği tartışılmıştır.

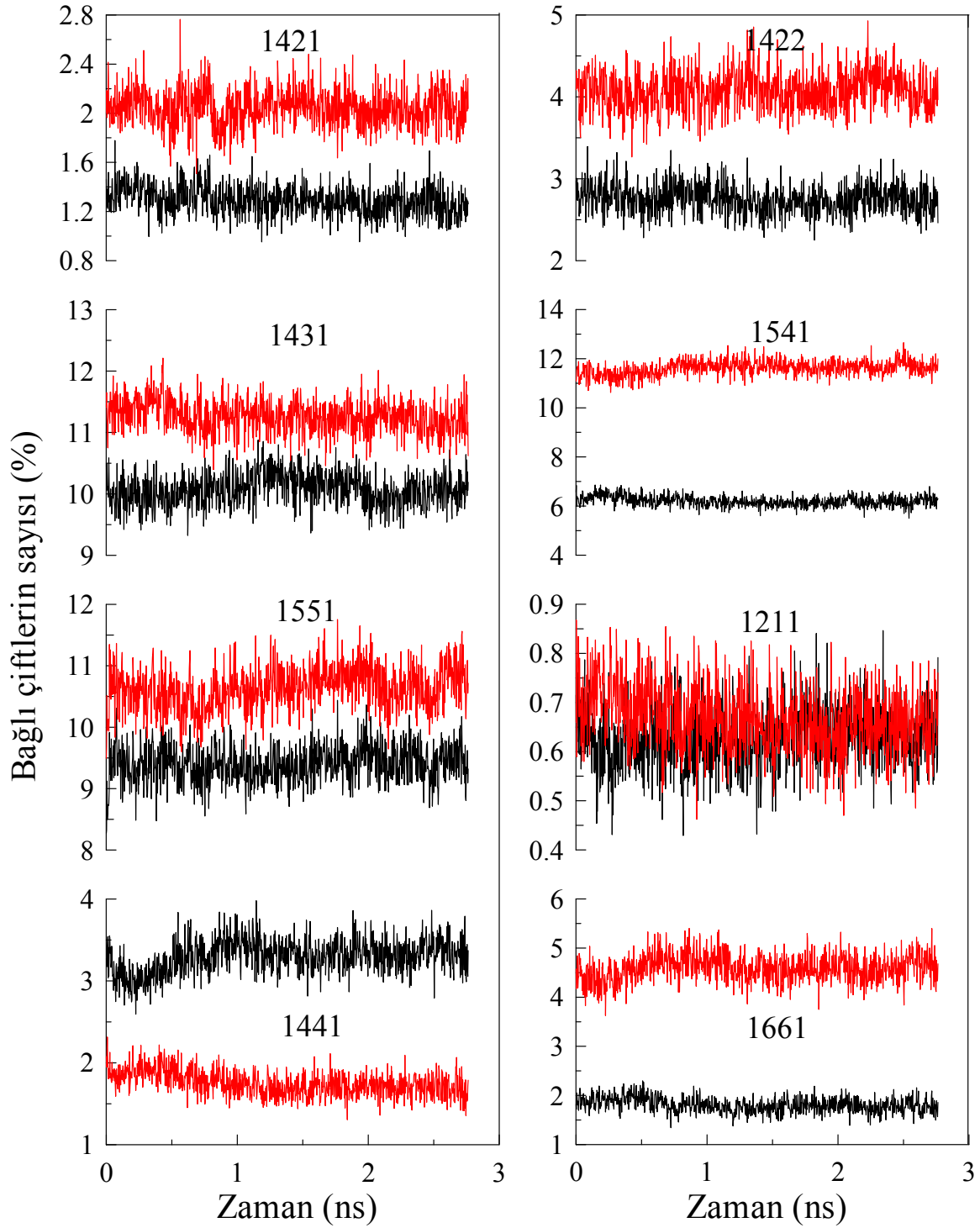
Şekil 5.22, Cu-%10Ni kompozisyonlu model ikili alaşım sistemleri için amorf fazdan itibaren (amorf faz başlangıç zamanı olarak belirlendi) bekletilme sürecinde elde edilen bağlı çiftlerin sistemler içinde bulunma yüzdelerini göstermektedir. Bu çiftlerin sayısındaki değişim, mono-atomik sistemlerde anlatıldığı gibi amorf fazdan kristal faza dönüşüm sürecinde farklı aşamalarında gerçekleşmiştir. Amorf fazda zamanla 1431, 1551 ve 1541 bağlı çiftlerin sayısı artmıştır, fakat kritik bir zamandan sonra 1421 bağlı çiftlerinin dışındaki diğer tüm çiftlerin sayısı azalmaktadır. Bu kritik zaman, amorf fazdan kristal faza dönüşümün başlangıç zamanı olarak değerlendirilebilir. Bu sonuç, amorf faz içinde kristal fazdan kalan ve yapısal olarak birbirinden farklı bazı atomik topakları bünyesinde barındırdığını gösterir. Bu atomik topaklar küçük kristal parçacıklar şeklinde amorf faz içinde mevcuttur ve bunlar birer embriyo gibi düşünülebilir. Daha sonra, bu embriyolar uygun şartlarda bir araya gelerek kristalleşme sürecinde önemli bir yer tutan çekirdeklere dönüşmektedir. Bu dönüşüm ne kadar hızlı olursa, çekirdeklerin kararlılığını etkileyecek kritik çekirdek sayısına ulaşmak o kadar kolay olur ve çekirdeklerin kritik sayıyı aşarak büyümesi ile kristal yapıya dönüşüm gerçekleşir. Kritik bir zamandan sonra, 1551, 1541 ve özellikle 1431 gibi bağlı çiftlerin 1421 bağlı çiftleri oluşturacak şekilde yeniden düzenlendiği tespit edilmiştir. Bu durum, diğer bağlı çiftlerinin 1421 bağlı çiftlerine dönüşümüne kadar devam etmiştir. Bu bağlı çiftlerin bir araya gelerek kristal örgüyü meydana getirmesi ile birlikte kararlı kristal fazı oluşturacak büyüme tamamlanmıştır. Kristal fazda büyük oranda 1421 ve çok az oranda 1422 bağlı çiftlerinin mevcut olması kristal yapıda yüzey merkezli ve hekzagonal birim hücreli topakların ağırlıklı olduğunu gösterir.



Şekil 5.22. Cu-%10Ni kompozisyonlu model ikili alaşım sistemi için amorf fazdan itibaren bekletme sürecinde elde edilen bağlı çiftlerin sayısının zamana karşı değişimi (siyah eğriler kök çiftinin atom türünün Cu-Cu ve Ni-Ni, kırmızı eğriler ise Cu-Ni durumlarını temsil etmektedir)

Şekil 5.23, Ni-%50Al kompozisyonlu model ikili alaşım sistemi için amorf fazdan itibaren bekletme sürecinde elde edilen bağlı çiftlerin sistemler içinde bulunma yüzdelerini göstermektedir. Tüm bağlı çiftlerin sayısının zamana karşı değişimi incelendiğinde, bu değişimlerin zamanla çok kararlı olmadığı ve dalgalanmalar gösterdiği görülmektedir. Sayısal olarak bu düzensiz değişimlerin sebebinin amorf fazın termodinamiksel olarak kararsızlığı olduğu düşünülmüştür. NiAl alaşım sisteminde amorf fazdan kristal faza dönüşüm gerçekleşmediğinden 1421 bağlı çiftlerin sayısı sistem içinde oldukça düşüktür. Bununla birlikte, amorf fazda oldukça çok görülen 1431, 1541 ve 1551 gibi çiftlerin sayısı 1421 bağlı çiftlerinin sayısına göre oldukça fazladır. 1661 ve 1441 gibi kristal yapıları temsil eden bağlı çiftleri de yapısal kararlılığını korumuştur. Amorf fazın temel bağlı çiftlerinin sayısının kristal yapıları temsil eden bağlı çiftlerinin sayısından fazla olması NiAl sisteminde düşük sıcaklıklarda amorf fazda bekletme ile kristal fazın meydana gelmediği anlamına gelir. NiAl ve CuNi alaşımlarının amorf fazda 0 ile 0,448ns zaman arasındaki RDF eğrileri incelenirse, NiAl 0,448ns de amorf fazda olmasına karşın aynı zamanda CuNi alaşımında kristal piklerinin kendini belli etmeye başladığı görülür. 0,249ns de RDF eğrisinin ikinci pikinde yarılma CuNi alaşımında daha belirgindir. İkinci pikteki bu yarılmanın daha belirgin olması, amorf faz içinde bulunan kısa-mesafe düzeni gösteren pek çok kristal çekirdeklerin sayısında artış anlamına gelmektedir. Bu durum, amorf fazda kristal piklerinin belirgin olmadığı belirli zaman aralığında alınan ($\Delta t=0,25ns$) kristal yapıları temsil eden bağlı çiftlerin ortalama sayılarının (bağlı çiftlere ait kök çiftin aynı tür atom ile farklı cins atom olma durumlarının toplamı) incelenmesiyle anlaşılabilir. Bu zaman aralığında CuNi alaşımında kristal yapıları temsil eden bağlı çiftlerin (1421, 1422, 1441 ve 1661) toplam bulunma yüzdesi %31,1 olarak hesaplanmıştır. Buna karşın NiAl alaşımında aynı zaman aralığında bu çiftlerinin toplamı 21,5 olarak hesaplanmıştır. Özellikle NiAl için amorf fazda kristal yapıları temsil eden çiftlerin (embriyoların) CuNi deki çiftlerle karşılaştırılırsa çok daha az sayıda olduğu tespit edilmiştir. Amorf faz içinde kararlı kristal çekirdeklerin oluşumu için kristal türü yapıları temsil eden bağlı çiftlerin kritik bir sayıya ve bu sayıya bağlı olarak kritik boyutlara ulaşması gerekmektedir. NiAl alaşımında kristal yapıları temsil eden bağlı çiftlerin sayısındaki yetersizlik, amorf fazda kritik sayıya ulaşımı engellemiş ve böylece buna bağlı olarak çekirdeklerin sayısı büyümeyi gerçekleştirecek sayıya ulaşamamıştır. Bununla birlikte, farklı fiziksel parametreler kullanılarak, mono-atomik ile alaşım sistemleri için kristalleşme sürecinde

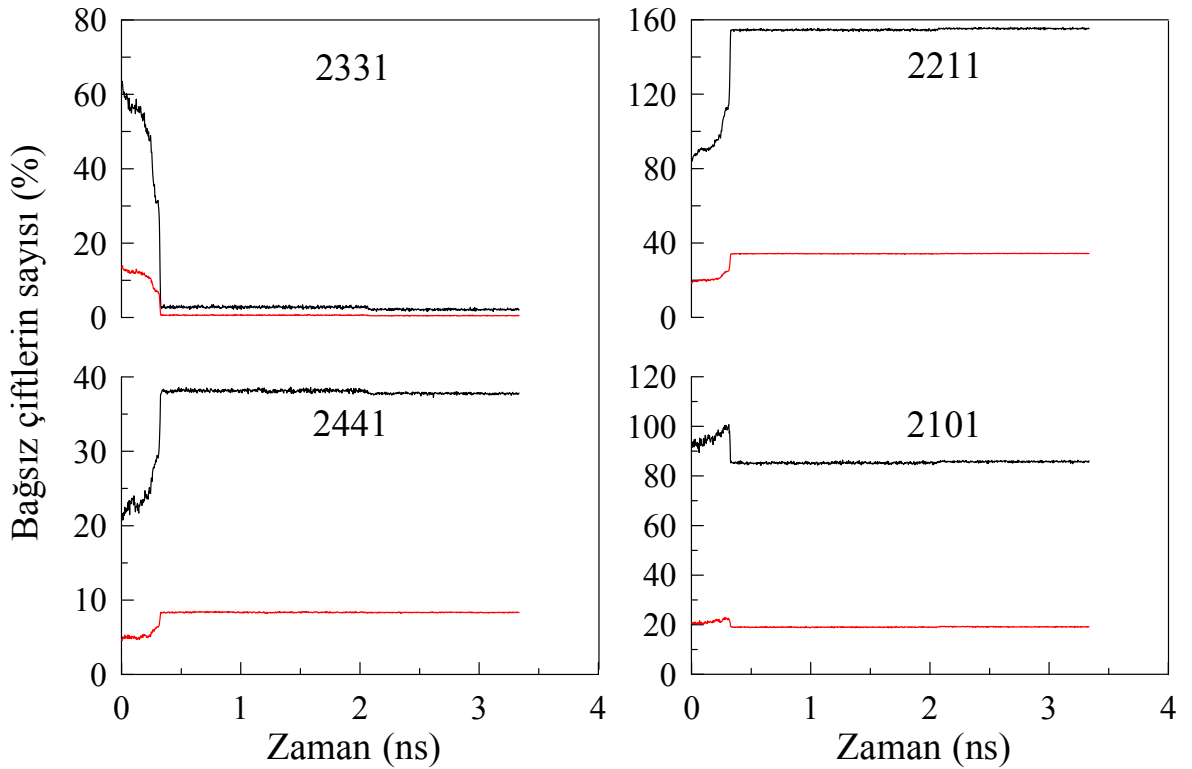
farklı oranda kritik sayılar ve buna bağlı kritik boyutlar sergilediği yapılan diğer çalışmalardan bilinmektedir [99-101].



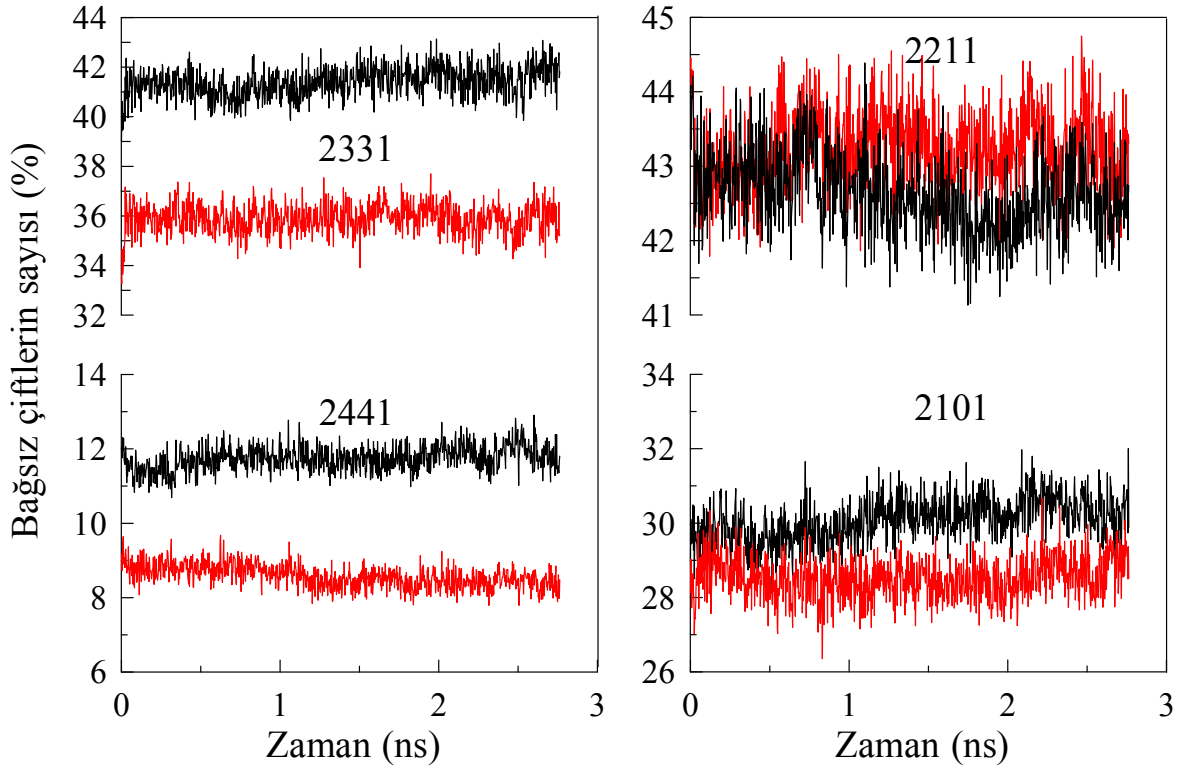
Şekil 5.23. Ni-%50Al kompozisyonlu model ikili alaşım sistemi için amorf fazdan itibaren bekletme sürecinde elde edilen bağlı çiftlerin sayısının zamana karşı değişimi (siyah eğriler kök çiftinin atom türünün Ni-Ni ve Al-Al, kırmızı eğriler ise Ni-Al durumlarını temsil etmektedir)

Buna benzer bir durum Şekil 5.24 ve 5.25 de görüldüğü gibi bağısız çiftlerin sayısındaki değişim içinde geçerlidir. Bağlı çiftlerde incelendiği gibi amorf fazda belirlenen zaman aralığında 2211, 2101 ve 2441 gibi çekirdeklenme sürecinde etkili olabilecek bağısız çiftlerin ortalama yüzdesi incelenmiştir. CuNi alaşımı için 2211 bağ çiftlerinin yüzdesi yaklaşık %115 iken, NiAl alaşımında bu oran yaklaşık %82 dir. 2101 bağısız çiftinin yüzdesi NiAl de %58 iken, bu oran CuNi de %117 dedir. Diğer bağısız çiftlerin yüzdeleri birbirlerine daha yakındır. Bu sonuçta kristalleşme için gerekli olan çekirdeklerin kritik sayıya ulaşmamasında 2211 ve 2101 gibi bağısız çiftlerin NiAl alaşımında yetersiz sayıda olmasının etkisi açık bir şekilde görülmektedir.

Sonuç olarak, kristal yapıları temsil eden bağlı çiftlerin ya da embriyoların amorf fazda oluşumu çekirdeklenme ve daha sonra bu çekirdeklerin büyümesi üzerinde önemli bir etken olduğu belirlenmiştir.



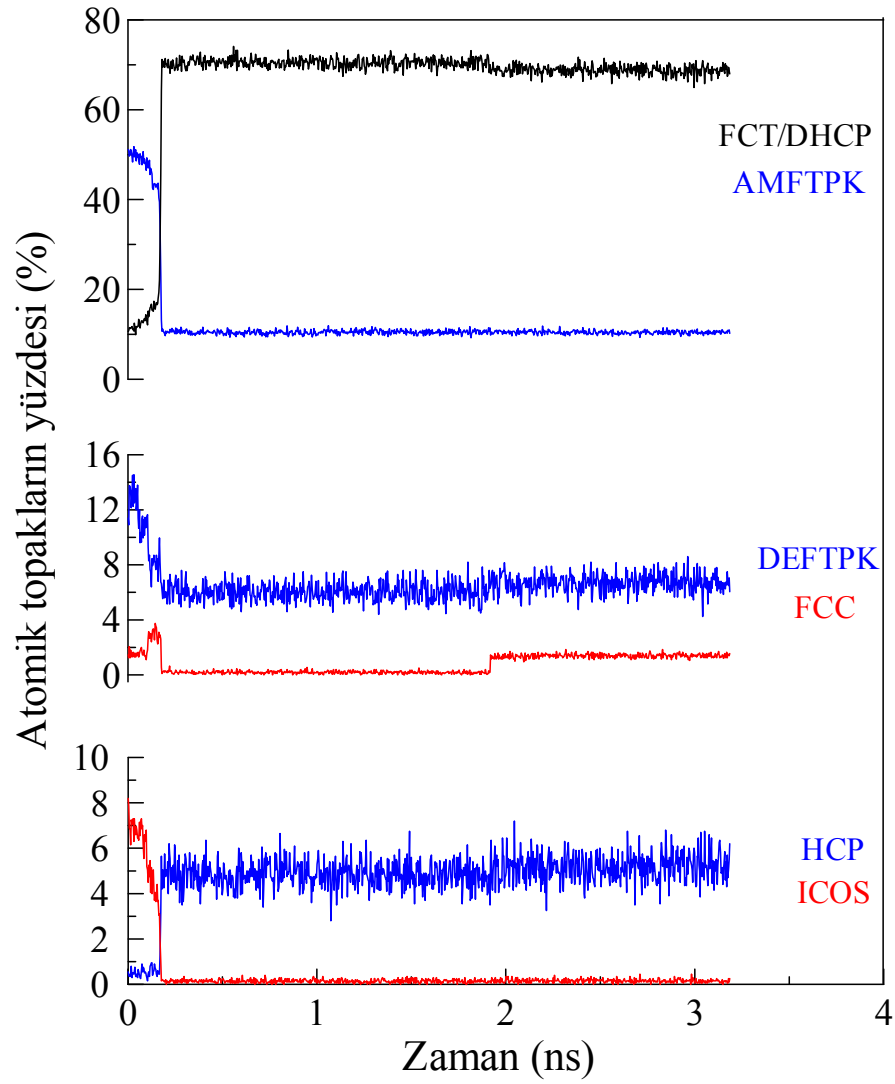
Şekil 5.24. Cu-%10Ni kompozisyonlu model ikili alaşım sistemi için amorf fazdan itibaren bekletme sürecinde elde edilen bağısız çiftlerin sayısının zamana karşı değişimi (siyah eğriler kök çiftinin atom türünün Cu-Cu ve Ni-Ni, kırmızı eğriler ise Cu-Ni durumlarını temsil etmektedir)



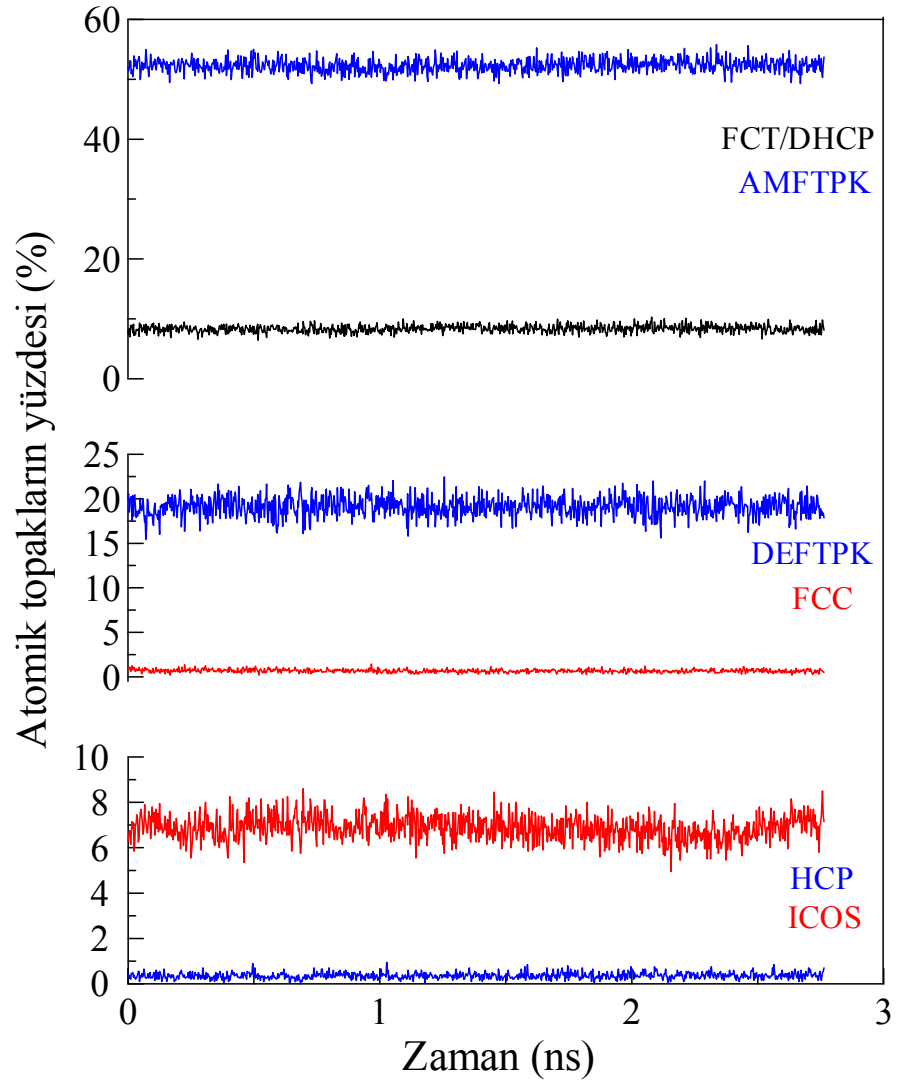
Şekil 5.25. Ni-%50Al kompozisyonlu model ikili alaşım sistemi için amorf fazdan itibaren bekletme sürecinde elde edilen bağımsız çiftlerin sayısının zamana karşı değişimi (siyah eğriler kök çiftinin atom türünün Ni-Ni ve Al-Al, kırmızı eğriler ise Ni-Al durumlarını temsil etmektedir)

Şekil 5.26 ve Şekil 5.27, amorf fazdan itibaren bekletilme sürecinde model alaşım sistemlerinin yapısını oluşturan ve yerel BYD parametrelerinden belirlenen başlıca atomik topakların sayısının zamana karşı değişimini göstermektedir. CuNi model alaşım sisteminde amorf fazda mevcut AMFTP K ve DEFTP K topaklarının sayısı oldukça fazladır. Zamanla birlikte amorf faz yapısal olarak kararsız kalarak kristalleşme süreci başlamıştır. Kritik zamandan sonra, kristal fazda FCT/DHCP, HCP gibi kristal yapıların sayısı ani bir şekilde artmıştır. Bu kritik zaman, HA metoduyla belirlenen bağıli çiftlerin sayısındaki artışa tekabül eden zaman ile uyumludur. Kristal fazda FCC topaklarının sayısının çok az olduğu belirlenmiştir. Bu durum, amorf fazdan bekletme ile meydana gelen kristal fazın MD hücrenin başlangıç MD hücresi ile karşılaştırıldığında hücre eksenlerinde değişmeye bağıli olarak tetragonal distorsiyona uğradığı anlamına gelmektedir. NiAl model alaşım sisteminde amorf fazdan itibaren herhangi bir kristalleşme gözlenmemiş ve sistem amorf fazda kararlı kalmıştır. NiAl için amorf fazı oluşturan AMFTP K ların ve ICOS topaklarının yapısal olarak kararlı kalması, buna karşın kristal örgüleri oluşturan topakların sayısının yeterli olmaması, amorf fazdan kristal faza

dönüşümün gerçekleşmediğinin göstergesidir. Bununla birlikte, NiAl sisteminde HA metoduyla belirlenen 1551, 1431, 1541 gibi bağlı çiftlerin yanı sıra, 2331 bağısız çiftinin sayısının amorf fazda oldukça fazla olması sistemin amorf fazda kararlı kalması sonucu ile uyumludur.



Şekil 5.26. Cu-%10Ni kompozisyonlu model ikili alaşım sistemi için 300K de amorf fazdan itibaren bekletme sürecinde atomik topakların sayısının zamana karşı değişimi



Şekil 5.27. Ni-%50Al kompozisyonlu model ikili alaşım sistemi için 300K de amorf fazdan itibaren bekletme sürecinde atomik topakların sayısının zamana karşı değişimi

5.5. Üçlü Model Alaşım Sisteminin Yapısal Özelliklerinin Belirlenmesi

Bakır bazlı alaşımlar, düşük maliyetleri ve nispeten daha kolay üretimlerinden dolayı günümüzde oldukça ilgi çeken alaşımlardır. Bununla birlikte, büyük tane hacminden dolayı tane yapısal kusurları, faz kararlılığı, çekirdeklenme, kristal büyütme ve örgü kusurlarının etkileri gibi birçok probleme sahiptir. Bu tür problemler üzerinde günümüzde birçok çalışma yapılmış ve özellikle çekirdeklenme ile kristalleşme kinetikleri üzerinde gerek deneysel gerekse teorik çalışmalarda başarılı sonuçlar elde edilmiştir [22,23,58]. Fakat başlangıç şartlarının etkileri göz önünde bulundurmak koşulu ile üçlü alaşımın katı fazdan erime noktasına kadar ısıtılması, sıvı fazdan soğutulup sistemin amorf faza dönüşümü ve amorf fazdan itibaren sisteme uygulanan farklı ısı işlem ile kristal faza dönüşüm süreci ilgili çalışmaların henüz istenilen seviyede olmadığı görülmüştür. Tüm bu dönüşüm süreçleri boyunca sistemin yapısal özelliklerini çok önemli derecede belirleyen yerel düzen ve mikro/nano-topak karakteristiklerini deneysel olarak incelemek oldukça zordur. Bütün bunlar göz önüne alındığında, malzemelerin fiziksel davranışları üzerinde belirleyici etkisi olan bu tür dönüşümlerin iç dinamiksel özelliklerini belirlemek için güçlü bir benzetim çalışmalarının olması gerekmektedir. Özellikle mono-atomik ve ikili alaşım sistemlerinde HA metodu ile belirlenen bağlı çiftlerin, üçlü sistemde bağlı üçlüler şeklinde tanımlanması ve dönüşüm sürecinde bu üçlülerin yapısal olarak hangi yapıları temsil ettiği bu çalışmanın çözülmesi gereken en temel problemi olarak ön plana çıkmıştır.

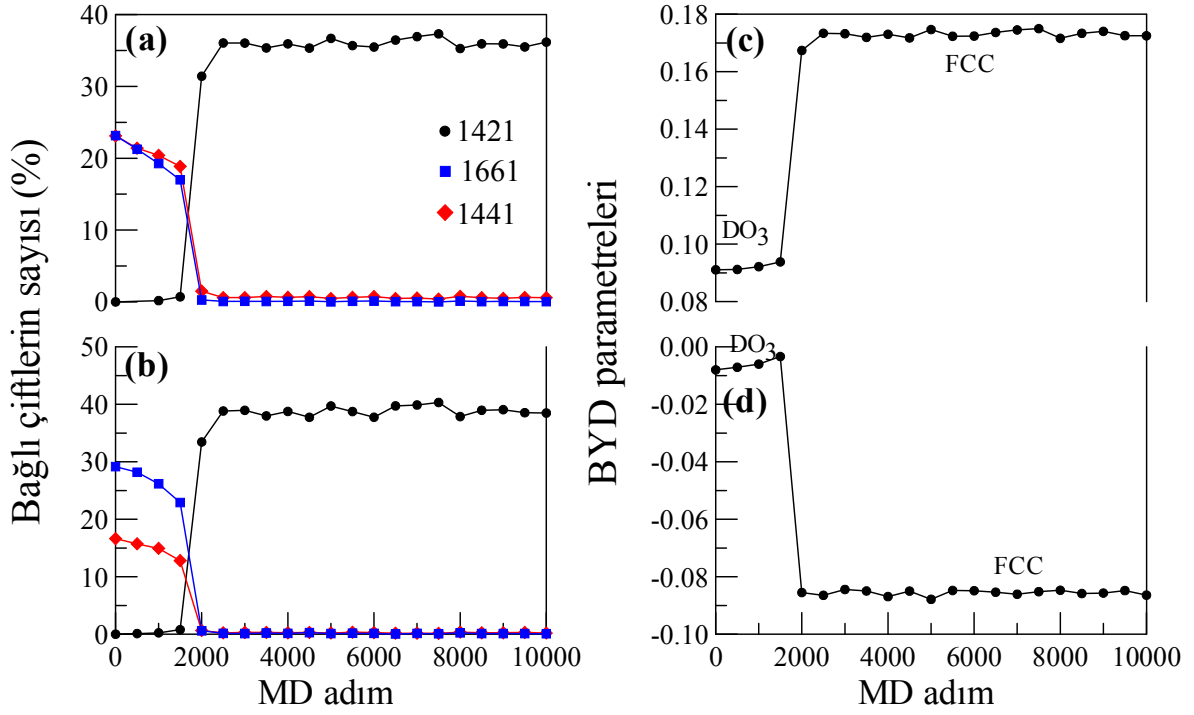
Bu çalışmada modellenen Cu-%26,8Al-%2,5Ni üçlü alaşım sistemi (bundan sonra model üçlü alaşım sistemi olarak adlandırılacak) DO₃ yapıda bir süper örgü olup tam düzenli bir kristal yapı içinde A, B ve C türü atomlar uzun mesafelerde aynı tür yerleri doldururlar. Süper örgüler düşük sıcaklıklarda uzun mesafe düzenine sahiptir ve belirli bir kritik sıcaklıktan sonra rastgelelik hakimdir. Süper örgülerin çoğu üç temel kristal yapı ile tanımlanabilir ve bu tür yapılar FCC, BCC ve HCP tabanlıdır.

MD yöntem ile modellenen üçlü alaşım sistemin potansiyel enerji fonksiyonlarının belirlenmesi, atomların deneysel olarak bilinen faz bölgesindeki BCC tabanlı DO₃ tipi süper örgü yapısının örgü noktasına yerleştirilmesi, alaşımın kompozisyonuna bağlı olarak belirli bir atom sayısı için MD hesaplama hücresinin oluşturularak bu atomların Cu, Al ve Ni atomlarını temsil edecek şekilde farklı numaralandırılmış alt örgü noktalarına yerleştirilmesi işlemleri daha önce yapılan çalışmalardan referans alınarak yapılmıştır [28].

5.5.1. Kristalleşme Özelliklerinin Belirlenmesi

Bu bölümde, ilk olarak model alaşım sistemine katı fazdan itibaren ısıtma-sıvı fazdan itibaren soğutma işlemi uygulanmış ve amorf fazdan kristal faza dönüşüm süreci incelenmeye çalışılmıştır. Bu amaçla, ilk olarak model sistemin atomları DO_3 süper örgü noktalarına yerleştirilmiştir. Model alaşım sistemine uygulanan sıcaklık değişim programı uygulanmış ve basınç tüm çalışma boyunca 0 GPa değerinde sabit tutulmuştur. Sistemin sıcaklığı 500K den başlayarak MD yöntemle belirlenen erime sıcaklığına (1100K) kadar 100K aralıklarla ısıtılmıştır ve sıvı fazda 1×10^4 MD adımı bekletilmiştir. Üçlü model alaşım sistemi için 1MD adımı 6,65fs olarak belirlenmiştir. Daha sonra, amorf fazın meydana gelebilmesi için 300K sıcaklığına kadar yine 100K aralıklarla hızlı soğutma uygulanarak (1×10^{13} K/s) sistem soğutulmuştur. 300K de sırasıyla 5×10^5 ve 1×10^6 MD adımı bekleterek sistemin kristal faza dönüşüp dönüşmediği incelenmiştir. Tüm bu bekletme zamanlarında sistemin amorf fazda kararlı kaldığı ve kristal faza dönüşümün gerçekleşmediği görülmüştür.

Sistemin başlangıç durumunda 500K lik sabit sıcaklıkta 5488 atomlu BCC örgü tabanlı DO_3 süper örgüdeki model alaşım sisteminin, belirli bir MD adımından sonra kararsız bir başka örgüye sürüklenerek sonunda büyük oranda FCC topaklarının mevcut olduğu yapıya dönüşmüştür. Bu durum, 1×10^4 MD adımı boyunca HA metoduyla belirlenen bağlı çiftlerin değişimiyle ispatlanabilir.

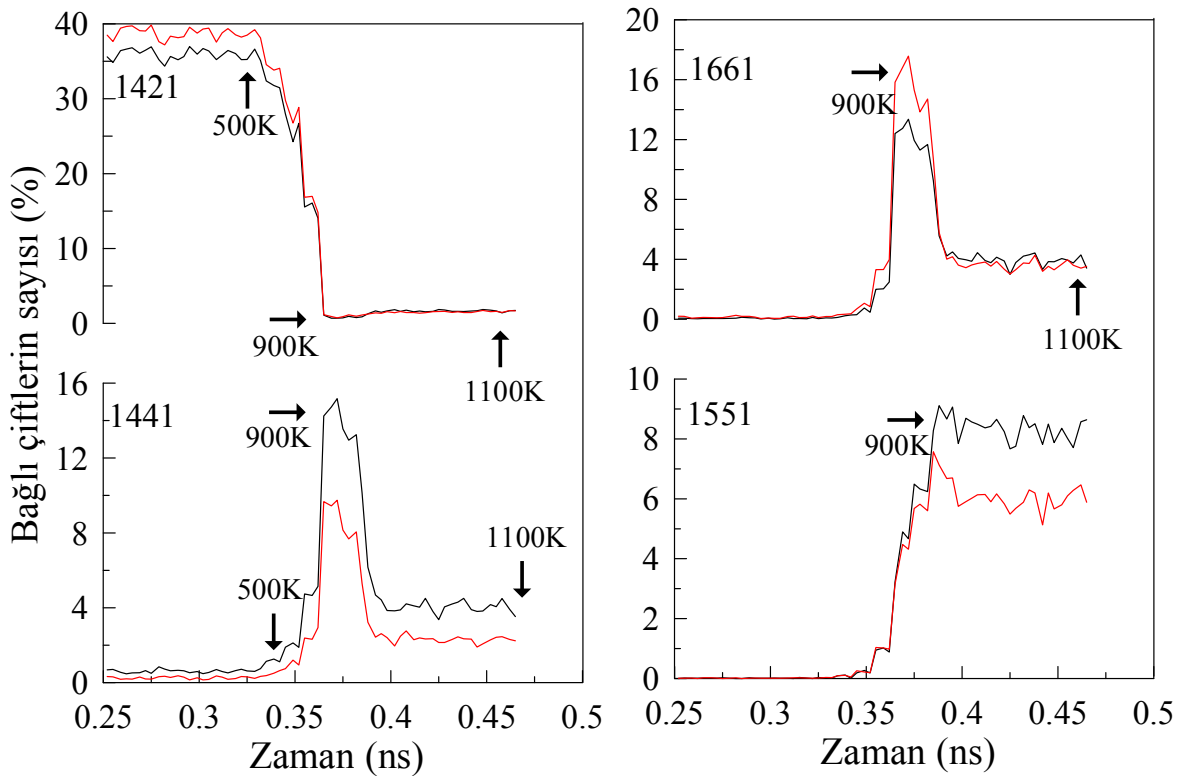


Şekil 5.28. Model üçlü alaşım sisteminin 500K sabit sıcaklıkta ilk 10000 MD adımında belirlenen bağlı çiftlerin sayısının ve BYD parametre değerlerini değişimini **a)** bağlı çiftlerde kök çiftin atom türünün Cu-Cu, Al-Al ve Ni-Ni olması **b)** bağlı çiftlerde kök çiftin atom türünün Cu-Al olması durumunu gösterir **c)** Q_4 BYD parametresi **d)** $\hat{W}_4$ BYD parametre değerlerinin MD adımı ile değişimi

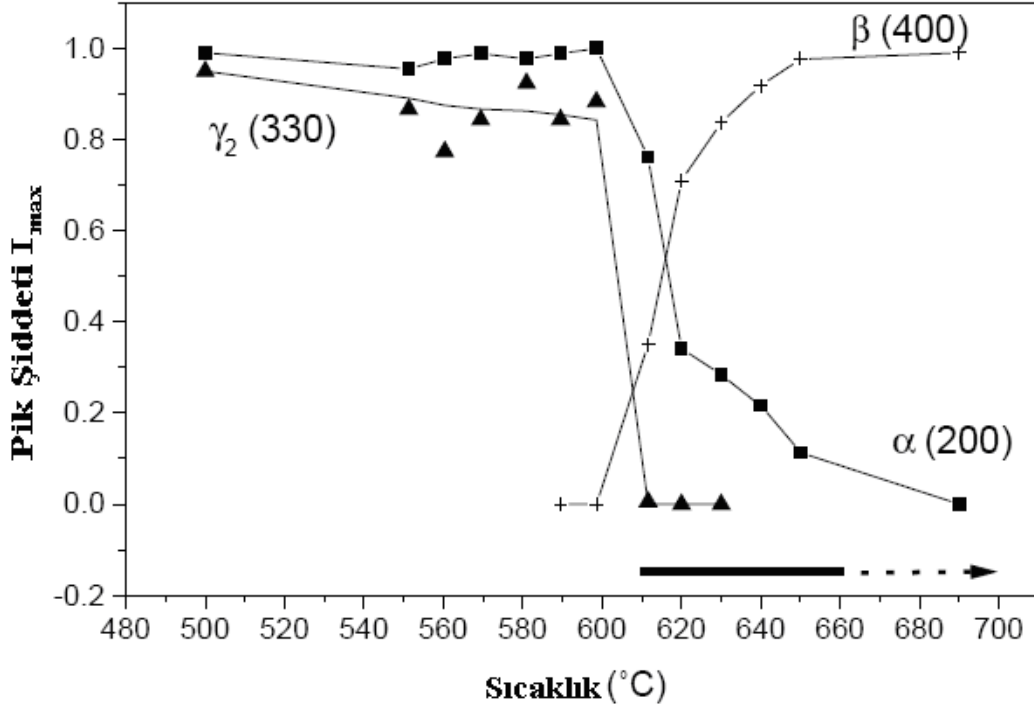
Şekil 5.28 de görüldüğü gibi yaklaşık 2000 MD adımından sonra 1661 ve 1441 bağlı çiftlerinin sayısı azalıp, 1421 bağlı çiftlerinin sayısı artmıştır. Bu durum, DO_3 örgü yapısının kararsız kalıp FCC örgüsüne dönüşümünün bir göstergesidir. Bununla birlikte, Q_4 - $\hat{W}_4$ parametrelerin değerleri aynı MD adımından sonra FCC örgü yapısını temsil eden değerlerine gitmektedir. Model alaşım sisteminin başlangıç durumunda sahip olduğu BCC yapıdan ağırlıklı olarak FCC yapıya dönüşümünün kaynağı olarak, sıcaklık etkisiyle ortaya çıkan örgü içi zor alanları ve FCC tabanlı örgü potansiyeli altında bulunan bir BCC tabanlı örgünün kararsızlığı olduğu belirlenmiştir [28].

Şekil 5.29 da model üçlü alaşım sisteminin ısıtma sürecinde 500K den 1100K ne kadar değişen sıcaklık aralığındaki bazı bağlı çiftlerin sayısının zamana göre değişimini göstermektedir. Sıcaklığın artmasıyla birlikte 1421 bağlı çiftlerinin sayısında azalış ve buna karşın 1441 ile 1661 bağlı çiftlerinde bir artış görülmektedir. Bu durum sistemin FCC tabanlı örgüden BCC tabanlı örgüye doğru gittiğini gösterir. 900K civarında 1421 bağlı çiftlerin sayısı sıfıra gitmiş, buna karşın 1441 ile 1661 bağlı çiftlerinin sayısı maksimum

değerine çıkmıştır. Bu dönüşümün CuAlNi alaşımasının termoelastik dönüşüm karakterinden dolayı gerçekleştiği ve dönüşümün bitiş sıcaklığının 900K sıcaklıkta gerçekleştiği tespit edilmiştir. Aynı sıcaklık aralığında 1551 bağlı çiftlerinin sayısı oldukça azdır. İdeal ICOS türü atomik topağı temsil eden bu çiftlerin sayısı erime sıcaklığına yakın sıcaklıklarda ve aşırı soğutulmuş sıvılarda daha çok artmaktadır. CuAlNi alaşımı tanımlanan kompozisyon bölgesinde ve 600°C den düşük sıcaklıklarda FCC tabanlı hücreye sahip α fazından oluşmaktadır. Bu nedenle, DO₃ yapıda kurulan MD hücresi, kısa sürede FCC birim hücreli α faz yapısına dönüşmektedir. Sıcaklık 600°C nin üzerine çıkarıldığında α fazının BCC tabanlı DO₃ veya B2 gibi örgülerin oluşturduğu β fazına dönüştüğü de literatürden bilinmektedir [28,102]. Şekil 5.29 da görüldüğü gibi, 500K sıcaklığından sonra 1421 bağlı çiftlerinin sayısal olarak azalması ve 1441 ile 1661 bağlı çiftlerinin sayısının artması bu süreci göstermektedir.



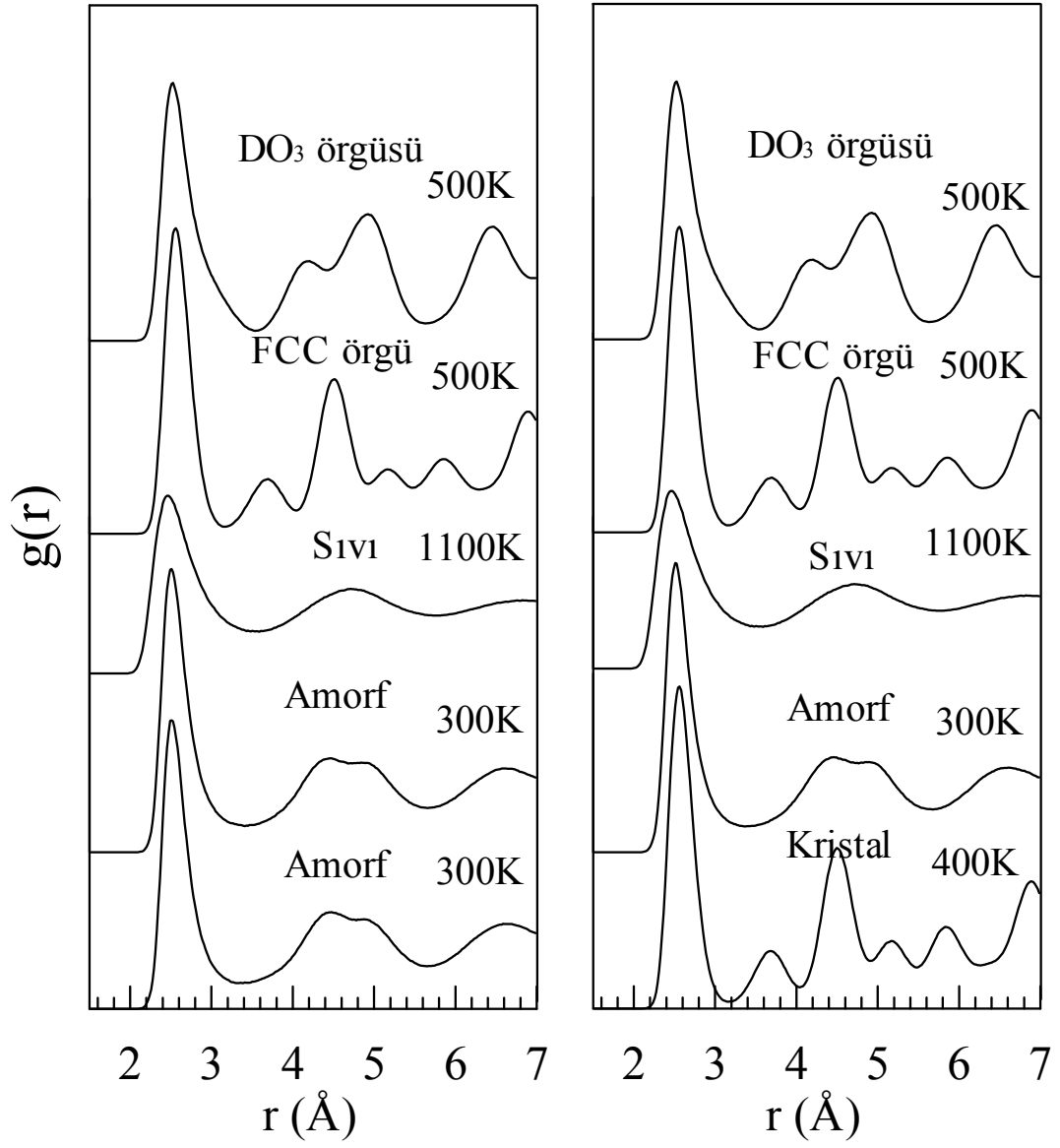
Şekil 5.29. Üçlü alaşım sisteminin 500-1100K sıcaklık aralığında bazı bağlı çiftlerin sayısının zamana karşı değişimi (kırmızı eğriler kök çiftin farklı tür atom, siyah eğriler ise aynı tür atom türü durumunu gösterir)



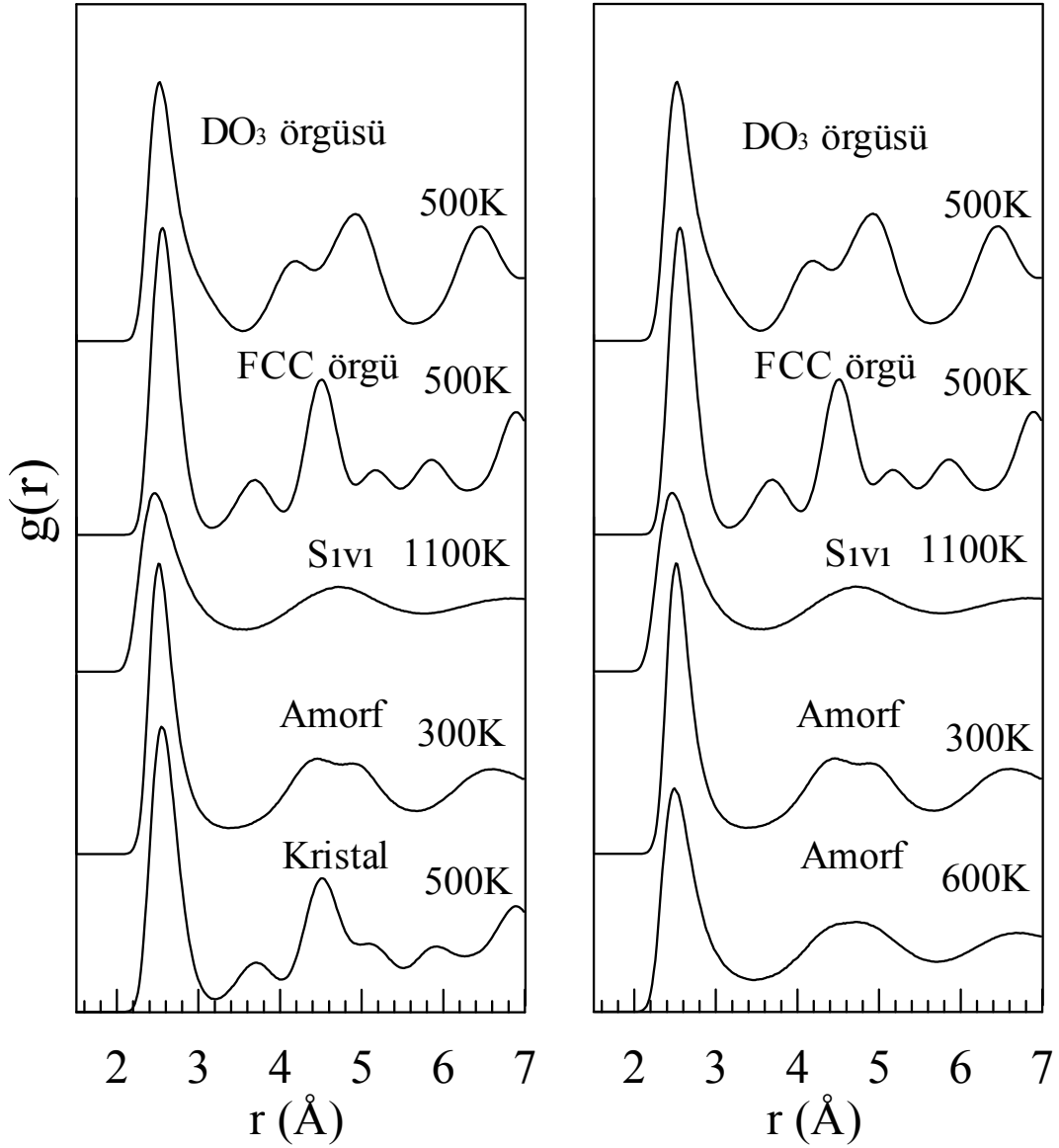
Şekil 5.30. CuAlNi alaşımasının belirli bir sıcaklık aralığında deneysel olarak belirlenen bazı faz yapılarına karşılık gelen pik şiddetleri [102].

Şekil 5.30, CuAlNi alaşımasının deneysel olarak üretilip yaklaşık 500°C den 700 °C ye kadar ısıtma sürecinde meydana gelen fazlara ait belirli düzlemlere karşılık gelen pik şiddetlerinin sıcaklıkla değişimini göstermektedir. Şekilde görüldüğü gibi, kritik bir sıcaklıkta (690 °C=963K) α fazı tamamıyla β fazına dönüşmüştür ve bu sıcaklığın MD yöntemle belirlenen dönüşüm sıcaklığına (900K) yakın bir sıcaklık olduğu belirlenmiştir.

Bu çalışmada, ilk olarak 5488 atomlu üçlü alaşım model sistemi için, amorf yapıdan kristalleşmenin temel prensiplerinden biri olarak düşünülen tavlama sıcaklığının kristalleşmeye olan etkisi üzerinde durulacaktır. Bu amaçla, model sistem ilk 5000 MD adımı dengeletildikten sonra 1100K sıcaklığa kadar ısıtılmış ve sıvı fazdan itibaren soğutulularak 300K de amorf yapıya dönüşümü sağlanmıştır. Model alaşım sistem amorf fazda 5×10^4 MD (CuAlNi alaşımı için 1MD adımı 6,65fs) adımı bekletildikten sonra sırasıyla 400K, 500K ve 600K sıcaklıklarına kadar ısıtılmıştır. Bu ısıt işlemlerin sonucunda elde edilen RDF eğrilerinin değişimleri Şekil 5.31 ve Şekil 5.32 de gösterilmiştir.



Şekil 5.31. Üçlü alaşım sistemi için uygulanan ısıtma süreçlerinde elde edilen RDF eğrileri

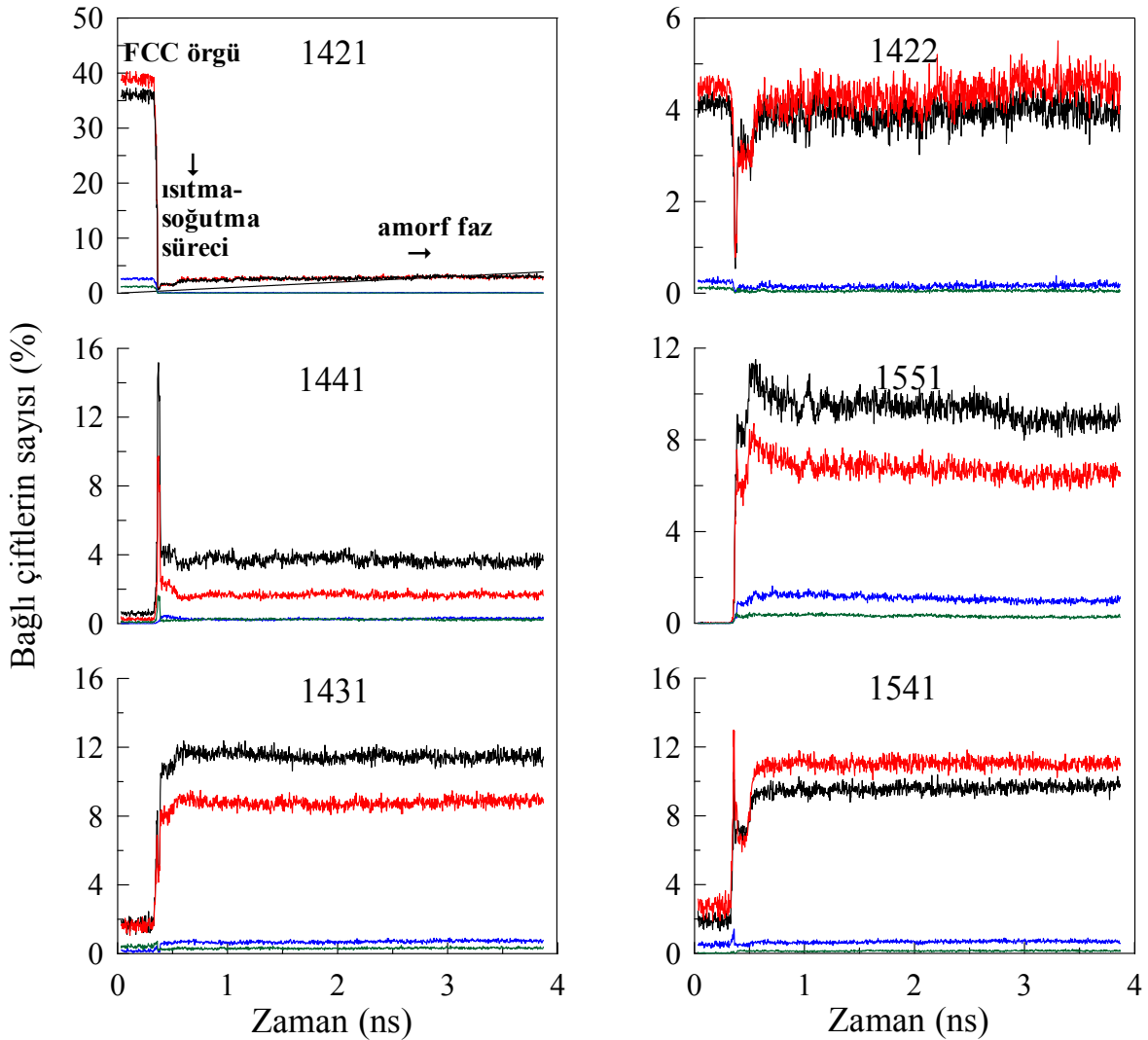


Şekil 5.32. Üçlü alaşım sistemi için uygulanan ısıtma işlem süreçlerinde elde edilen RDF eğrileri

RDF eğrileri incelendiğinde, model üçlü alaşım amorf fazdan itibaren 400K ve 500K sıcaklıklarına ısıtıldığında kristalleşmenin meydana geldiği görülmektedir. 600K de ise amorf fazda kararlı kaldığı tespit edilmiştir.

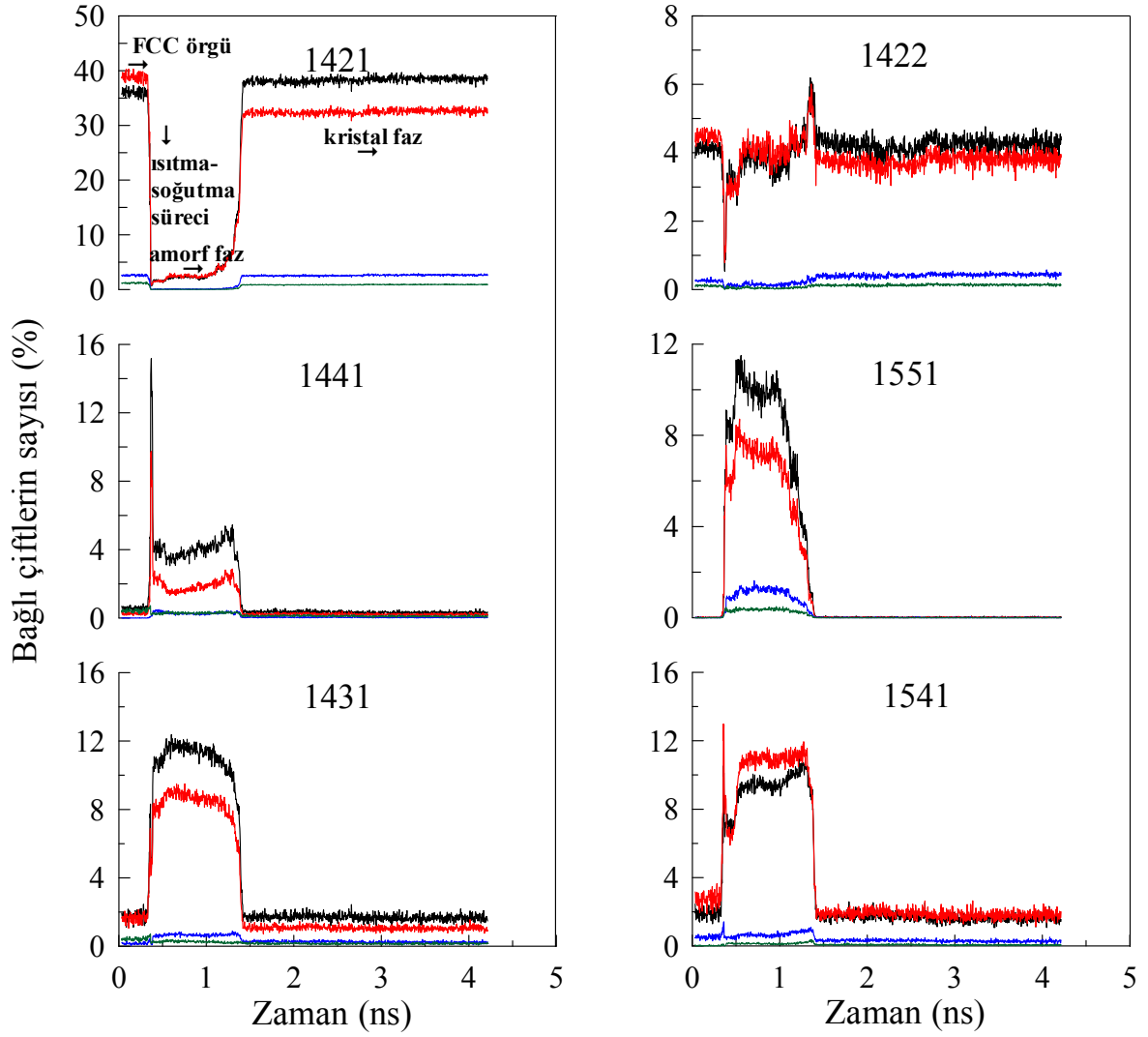
5488 atomlu model üçlü alaşım sistemine, 500K sıcaklıkta kararlı kaldığı FCC tabanlı örgü yapısından itibaren sırasıyla erime noktasına kadar ısıtma, erime noktasından soğutma, soğutma sonucu oluşan amorf fazdan itibaren üç farklı tavlama sıcaklığında bekletme gibi ısıtma işlem süreçleri uygulanmıştır. Bu işlemler sürecinde, meydana gelen bağlı ve bağımsız çiftlerin sistem içinde bulunma sayısının zamana karşı değişimini incelemek dönüşüm sürecindeki yapısal değişimleri anlamak için önemlidir. Şekil 5.33,

uygulanan ısıtma-soğutma sürecinde ve amorf fazda 300K de bekleme sonucu meydana gelen bazı bağı çiftlerin sayısının zamana karşı değişimini göstermektedir. Sistemde meydana gelen 1421 bağı çiftlerin sayısındaki azalma amorf faza dönüşümün bir göstergesidir. Model alaşım sistemi amorf fazda 300K sıcaklıkta bekletildiğinde amorf fazdan kristal faza dönüşüm gözlenmemiştir. Bu nedenle, amorf fazı meydana getiren 1431, 1551 ve 1541 gibi bağı çiftlerin sayısı oldukça fazladır. 1441 bağı çiftlerin sayısı sıvı fazda ani bir artış sergilemiş ve sistemin soğumasıyla birlikte yapısal olarak kararlı kalmıştır. 1422 bağı çiftler sayısı ısıtma-soğutma sürecinde ani şekilde azalmış ve amorf fazda ise tekrar artmaya başlamıştır.



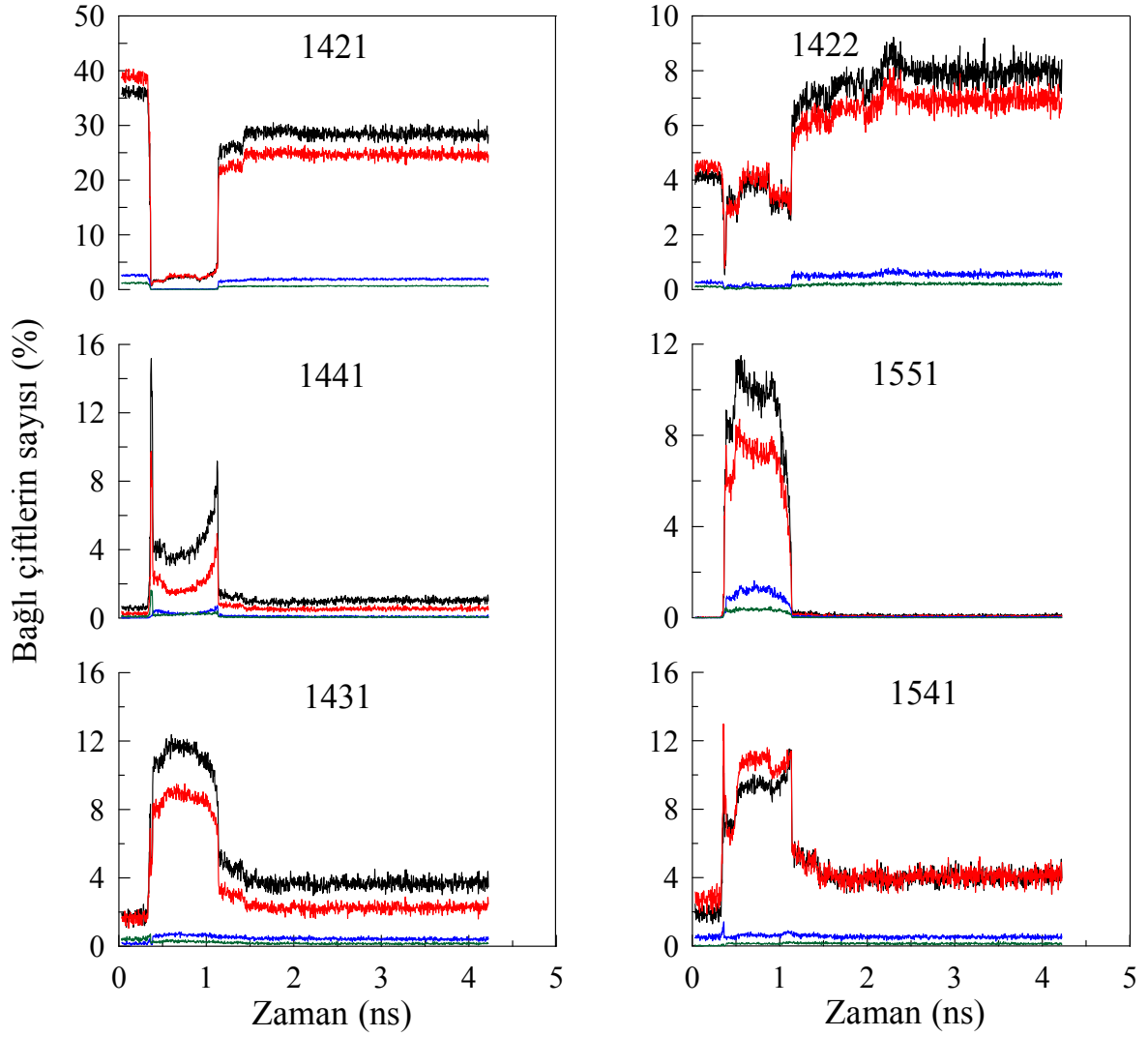
Şekil 5.33. Uygulanan ısıtma-soğutma süreci ve 300K sıcaklıkta bekletilme ile elde edilen bazı bağı çiftlerin sayısının zamana karşı değişimi (kök çiftin atom türü durumları için siyah eğriler Cu-Cu, Al-Al, Ni-Ni; kırmızı eğriler Cu-Al, mavi eğriler Cu-Ni; yeşil eğriler Al-Ni atom türlerini temsil etmektedir)

Şekil 5.34, uygulanan ısı işlem süreçleri ve amorf fazdan itibaren sistemin sıcaklığını 400K ne çıkartıp bu sıcaklıkta bekletme sürecinde bazı bağlı çiftlerin zamana karşı grafiğini göstermektedir. Tavlama sıcaklığı 400K sıcaklığa çıkarıldığında RDF eğrilerinden de görüleceği gibi model alaşım sisteminin amorf fazdan kristal faza dönüşümü sağlanmıştır. Amorf fazdan kristal faza dönüşüm sürecinde 1551, 1541, 1431 gibi amorf fazın temel bağlı çiftlerinin sayısının azalması ve 1421 bağlı çiftlerinin sayısında görülen artış bu dönüşüm sürecinde paralel şekilde gerçekleşmiştir. Amorf fazdan elde edilen kristal fazda 1421 bağlı çiftleri oluşturan kök çiftlerinin aynı tür atomları içermesi farklı tür atomları içermesinden daha fazladır. Bu durum, dönüşümden sonra aynı tür atomların daha büyük oranda yüzeylere yerleştiğini gösterir. 1551 bağlı çiftlerinin kristal fazda görülmemesi ideal ICOS topaklarının kristal fazda oluşmaması anlamına gelir. 1541 ve 1431 gibi DEFICOS türü topakları temsil eden ve amorf fazda çok görülen bu çiftler 400K tavlama sıcaklığında elde edilen kristal fazda belirli bir oranda mevcut olduğu belirlenmiştir. Bu çiftlerin kristal fazda görülmeleri amorf fazdan kristal faza dönüşüm sürecinde bazı yapısal kusurları barındırdığı anlamına gelir.



Şekil 5.34. Uygulanan ısı işlemler süreci ve 400K de bekleme ile elde edilen bazı bağlı çiftlerin sayısının zamana karşı değişimi (kök çiftin atom türü durumları için siyah eğriler Cu-Cu, Al-Al, Ni-Ni; kırmızı eğriler Cu-Al, mavi eğriler Cu-Ni; yeşil eğriler Al-Ni etkileşimlerini temsil etmektedir)

Şekil 5.35, uygulanan ısı işlemler süreçleri ve amorf fazdan itibaren sistemin sıcaklığını 500K ne çıkartıp bu sıcaklıkta bekletme sürecinde bazı bağlı çiftlerin zamana karşı grafiğini göstermektedir.

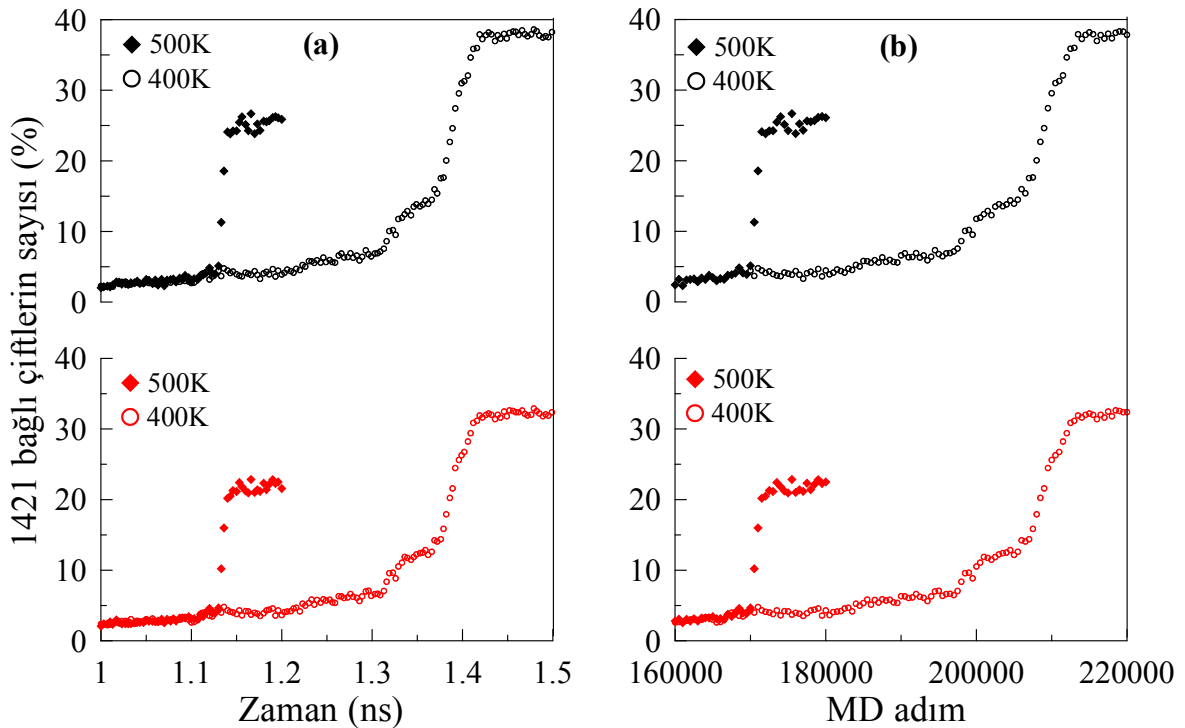


Şekil 5.35. Uygulanan ısı işlemleri süreci ve 500K'de bekleme ile elde edilen bazı bağlı çiftlerin sayısının zamana karşı değişimi (kök çiftin atom türü durumları için siyah eğriler Cu-Cu, Al-Al, Ni-Ni; kırmızı eğriler Cu-Al, mavi eğriler Cu-Ni; yeşil eğriler Al-Ni etkileşimlerini temsil etmektedir)

400K tavlama sıcaklığı ile 500K tavlama sıcaklığı karşılaştırıldığında, bağlı çiftlerin temel dönüşüm sürecinde benzer davranışlar göstermesine rağmen kristal fazın oluşum sürecinde önemli farklılıklar olduğu tespit edilmiştir. Bunlardan birincisi, 400K sıcaklıkta tavlama sırasında, 1421 bağlı çiftlerinin başlangıç örgüsündeki sayılarına büyük bir oranda ulaşmış olmasıdır. 500K sıcaklıkta tavlama sırasında ise kristal fazda 1431, 1321 ve 1541 gibi bağlı çiftlerin önemli oranda mevcut olması 1421 bağlı çiftlerin sayısının başlangıç değerlerine ulaşmasına engel olmuştur. Amorf fazın temel çiftleri, daha çok kristal yapıları temsil eden çiftlerin oluşturduğu sınırlarına yerleşerek yüksek sıcaklıkta kristal yapıları temsil eden çiftlerin sayısının artmasına engel olmuştur. RDF eğrileri incelenirse, 500K

tavlama sıcaklığında kristal fazda piklerin şiddetlerinin 400K dekine göre daha az olması, amorf yapıyı temsil eden çiftlerinin sayısındaki bu fazlalığa bağlı olduğu düşünülmüştür.

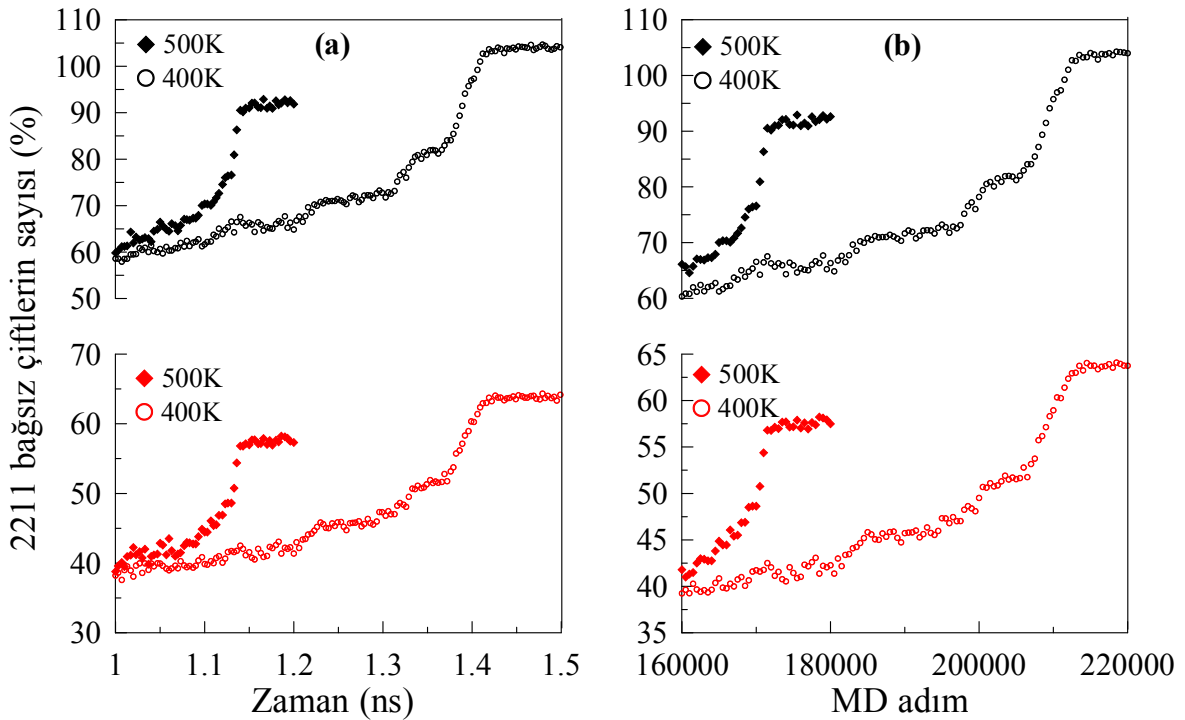
İkinci ise, büyüme hızı ve yeniden kristalleşmeye başlama zamanıdır. Şekil 5.36 da 5488 atomlu model üçlü alaşım sistemi için amorf fazda oluşan 1421 bağlı çiftlerin sayısının artması ile büyüyen kararlı kristal yapıya ulaştığı MD adım aralığını ve bu adım aralığına karşılık gelen zaman aralığını göstermektedir. 500K sıcaklıkta tavlama 1421 bağlı çiftlerin sayısının %9,77 den %44,3 değerine hızlı bir şekilde arttığı MD adım aralığı 170500–171500 olarak belirlenmiştir. Bu MD aralığına karşılık gelen zaman değişimi ise 0,01 ns dir. 400K tavlama sıcaklığında ise, 1421 bağlı çiftlerin sayısı kademeli bir şekilde artarak %9,99 dan %46,2 değerine 184000–209000 MD adım aralığında ulaşılmıştır. Bu MD aralığına karşılık gelen zaman değişimi 0,166ns dir. Bu sonuca göre, çekirdeklenme ve buna bağlı olarak büyüme, yüksek sıcaklıkta tavlama daha hızlı gerçekleşmiştir. Böylelikle, tavlama sıcaklığı arttıkça yeniden kristalleşmenin tamamlanması için gerekli zamanın azaldığı belirlenmiştir. Elde edilen bu sonucun deneysel verilerden elde edilen sonuçlarla uyumlu olduğu sonucuna varılmıştır [18,22,75].



Şekil 5.36. 1421 bağlı çiftlerin sayısının **a)** belirli zaman aralığındaki **b)** belirli bir MD adımı aralığındaki değişimi (siyah eğriler kök çiftin Cu-Cu, Al-Al, Ni-Ni; kırmızı eğriler ise kök çiftin Cu-Al atom türünde olması durumu gösterir)

5488 atomlu model üçlü alaşım sisteminin amorf fazdan kristal faza dönüşüm sürecinde kristalleşme kinetiklerinde önemli yer tutan tavlama sıcaklığı ile yeniden kristalleşme zamanı arasındaki ilişkinin anlaşılması için bağlı çiftlerin yanı sıra bağımsız çiftlerin sayısını değişimi de kullanılabilir. Şekil 5.37, model üçlü alaşım sistemi için amorf fazdan kristal faza dönüşüm sürecinde 2211 bağımsız çiftlerin sayısının belirli bir zaman aralığında ve bu zaman aralığına tekabül eden MD adımına karşı değişimi göstermektedir. Şekilde görüldüğü gibi, 2211 bağımsız çiftlerinin sayısındaki değişim incelenerek tavlama sıcaklığı artması ile birlikte yeniden kristalleşme zamanının azaldığı tespit edilmiştir.

Tavlama işlemi sırasında amorf fazdan kristal faza dönüşüm sürecinde hesaplanan bağlı-bağımsız çiftlerin sayısı ve yapıları model alaşım sisteminin büyük oranda yüzey merkezli örgü yapısında kristalleştiğini göstermektedir. Fakat 1421 bağlı çiftleri sadece yüzey merkezli yapıda meydana gelmeyebilir. Bölüm 5.2 de tartışıldığı üzere yüzey merkezli örgüde MD hacminin eksenlerinin değişimine bağlı olarak, FCT/DHCP topaklarının oluşumu BYD parametreleri kullanılarak belirlenmiştir ve bu tür topaklarda kritik bir C/A oranına kadar 1421 bağlı çiftler yapısını korumaktadır.

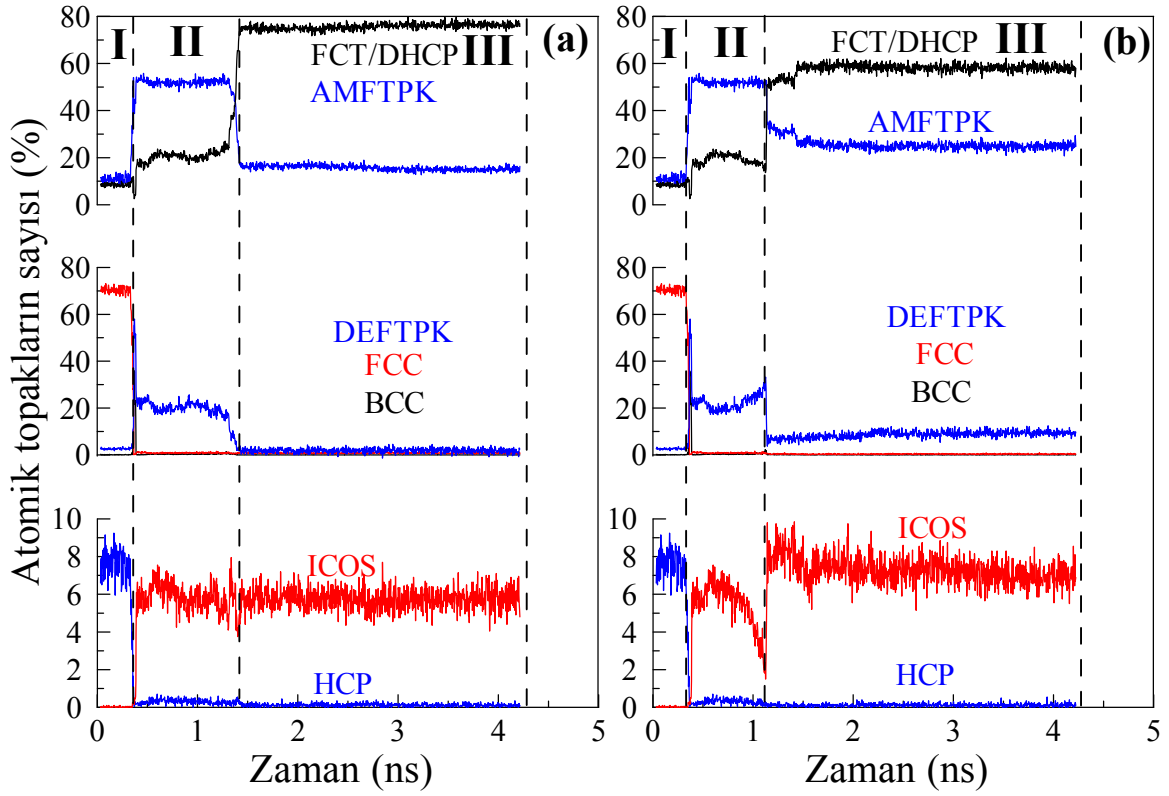


Şekil 5.37. 2211 bağımsız çiftlerin sayısının **a)** belirli zaman aralığındaki **b)** belirli bir MD adımı aralığındaki değişimi (siyah eğriler kök çiftin Cu-Cu, Al-Al, Ni-Ni; kırmızı eğriler ise kök çiftin Cu-Al atom türünde olması durumu gösterir)

Bununla birlikte, koordinasyon sayısı 12 den farklı olan AMFTPK larda 1421 ve diğer çiftlerin olması mümkündür. Bu nedenle, HA metodunun yanı sıra, BYD parametrelerini de kullanarak model üçlü alaşım sisteminin MD hücresinin eksenlerinin değişimlerine göre meydana gelen sıkı-paket topakların yapısal olarak birbirinden ayırmak gerekmektedir. Şekil 5.38, 5488 atomlu model alaşım sisteminin ısıtma-soğutma ve sırasıyla 400K ile 500K sıcaklıklarında tavlama gibi ısı işlem süreçlerinde yerel BYD parametreleri kullanarak elde edilen farklı yapılardaki atomik topakların zamana karşı grafiğini göstermektedir. Tüm bu ısı işlemler sürecinde atomik topakların yapısal özelliklerine göre, fazlar arası dönüşüm bölgelerini belirleyen zaman aralıkları şekilde görüldüğü gibi üç farklı zaman aşamasında tanımlanmıştır. I. aşamada, model sistemi oluşturan atomlar büyük oranda FCC örgü noktalarına yerleşmiştir. II. aşamada, soğutma işlemi sonucunda 300K de amorf faz meydana gelmiştir. III. aşamada ise, amorf fazdan iken sistemin sıcaklığı artırılıp iki farklı sıcaklıkta bekleme sonucu elde edilen kararlı kristal fazının oluşmuştur.

Başlangıç örgüsü DO_3 yapısında kararsız kalıp FCC yapısına dönüştüğünden model alaşım sistem büyük oranda FCC topaklardan (yaklaşık %70) meydana geldiği görülmektedir. HA metodundan bulunan 1421 bağlı çiftlerin büyük bir kısmı bu FCC topaklarına ait olduğu düşünülmüştür. Bu topakların yanı sıra, HCP ve Amorf yapıyı temsil eden AMFTPK türü topaklarda sistem içinde mevcuttur. 1422 bağlı çiftlerin başlangıç sisteminde mevcut olması bu topakların varlığının bir göstergesidir. Amorf yapıyı oluşturan diğer topakların da başlangıç örgüsünde bulunması 1431, 1541 ve 1321 gibi bağlı çiftlerin varlığı ile paralel bir durumdur. Bu durum, başlangıç örgüsünde meydana gelen zorlanmalara bağlı olarak meydana gelen yerel düzensizliklere bağlanabilir. Sıvı faza ve sistemin soğutulması ile birlikte amorf faza dönüşüm sürecinde düzensizliğin artmasına bağlı olarak diğer topaklar ve DEFTPK ların sayısında önemli bir artış gözlenmiştir. Başlangıç örgüsündeki FCC topakları, tavlama sonucu ile meydana gelen kristal fazda FCT/DHCP topaklarına dönüşmüştür. ICOS topakları başlangıç örgüsünde meydana gelmemiştir fakat amorf yapıdan tavlama ile kristalleşme sürecinde yapısını koruyarak ortalama %6 oranda kristal yapıda kararlı kalmıştır. Bu ICOS topakları en ideal yapıda değildir, çünkü ideal ICOS yapısını temsil eden 1551 bağlı çiftlerinin sayısı sıvı ve amorf fazda maksimum değerdeyken kristal faza dönüşümde sıfıra gitmiştir. Bu ICOS topaklarının yapısını büyük çoğunlukla 1541 ve 1431 bağlı çiftleri oluşturmaktadır. 500K tavlama sıcaklığında ise, 400K tavlama sıcaklığı ile karşılaştırıldığında tavlama ile

meydana gelen kristal faz bölgesinde FCT/DHCP topaklarının azaldığı ve AMFTPK ile DEFTPK lar ve ICOS düzeninin arttığı belirlenmiştir. HA analizi ile belirlenen 1431, 1321, 1541 gibi düzensiz topakları temsil eden çiftlerin sayısının yüksek tavlama sıcaklığında daha fazla olması bu sonuç ile uyumludur.

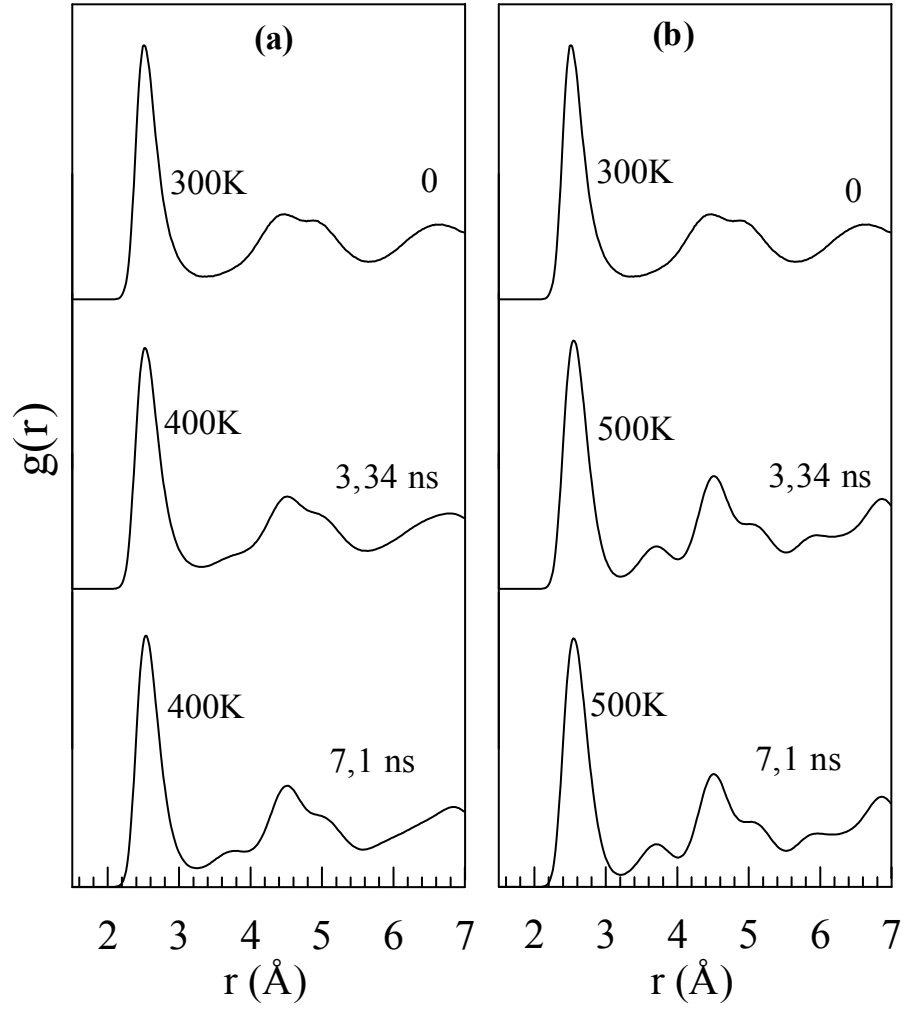


Şekil 5.38. Model üçlü alaşım sistemi için uygulanan ısıt işlemler ve amorf fazdan itibaren farklı tavlama sıcaklıklarında atomik topakların sayısının zamana karşı grafiği **a)** 400K **b)** 500K tavlama sıcaklığı

5.5.2. Atom Sayısının Kristalleşme Kinetikleri Üzerine Etkisi

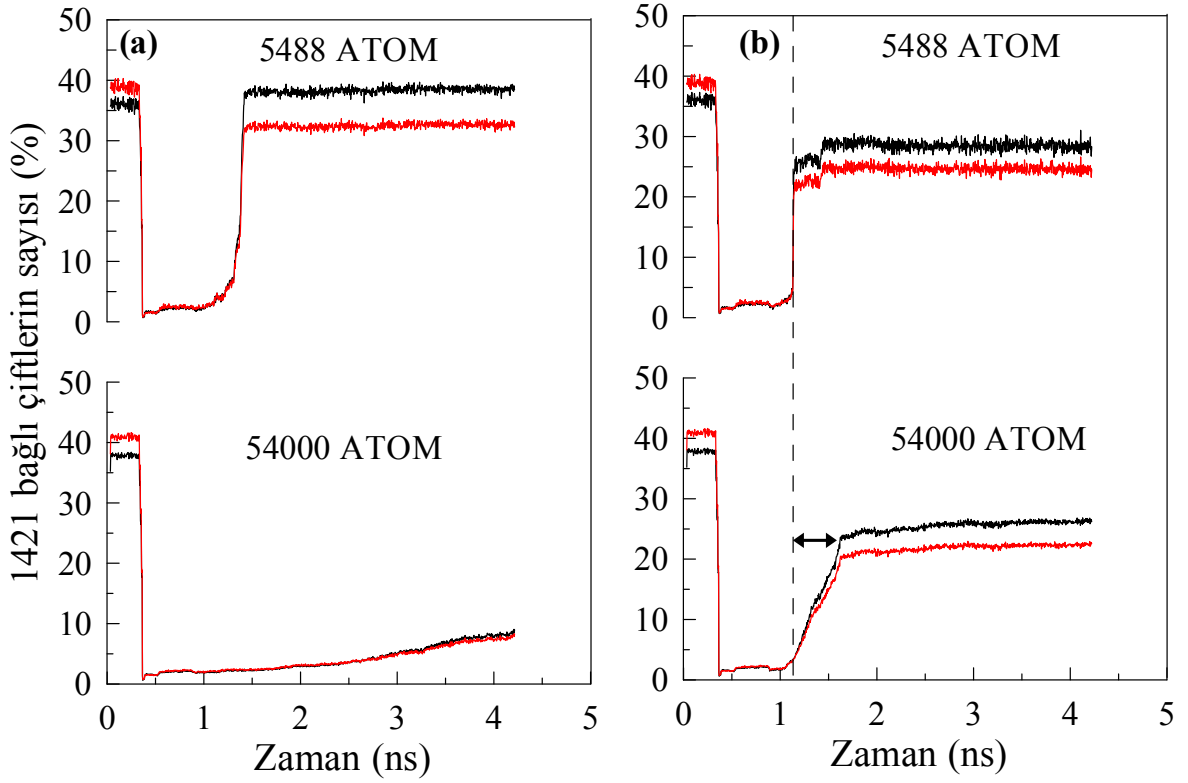
Bu bölümde, model üçlü alaşım sistemi için örgü noktalarına yerleştirilen atom sayısı artırılarak 54000 atoma çıkartılmıştır. Kullanılan atom sayısının artmasının amorf fazdan kristal faza dönüşüm sürecinde yeniden kristalleşme zamanına etkileri araştırılmıştır. Şekil 5.39, 54000 atomlu model sistemin farklı sıcaklıklarda elde edilen RDF eğrilerini göstermektedir. Sistem 300K de amorf fazda iken tavlama ile sıcaklık 400K e yükseltildiğinde ve bu sıcaklıkta 5×10^5 MD adımı (yaklaşık 3,34ns) bekletildiğinde kristal piklerinin keskinliğinin az olması kararlı bir kristal fazının meydana gelmediği şeklinde yorumlanmıştır. Özellikle, 5488 atomlu 400K tavlama sıcaklığındaki RDF eğrileriyle karşılaştırıldığında düşük tavlama sıcaklığında atom sayısının artması ile birlikte büyüme için gerekli zamanının arttığı belirlenmiştir. Bu nedenle, model sistem 400K de 55×10^5 MD adımı (3,76ns) daha bekletilmiş fakat RDF eğrilerinden kristal piklerinin biraz daha belirgin olmasına rağmen kararlı kristal fazı meydana gelmemiştir. Daha fazla atom sayılı model alaşım sisteminin düşük tavlama sıcaklığında kararlı kristal fazın oluşabilmesi için tavlama zamanının oldukça uzun tutulması gerektiği sonucuna varılmıştır. Atom sayısının artması ile birlikte, sistem içinde yığılma kusurları, iç zorlanmalar gibi kusurların arttığı ve bundan dolayı daha fazla miktarda kusurlu bölgelerin meydana geldiği düşünülmüştür. Bu kusurlu bölgelere bağlı olarak amorf yapıyı temsil eden çiftlerin sayısı artmış ve bu durum kristal yapıları temsil eden çiftlerin kritik sayıya ulaşmasına engel olmuştur. Bu nedenle, çekirdeklenme daha yavaş gerçekleşmiş ve buna bağlı olarak yeniden kristalleşme zamanı azalmıştır. Bu zorlanmaların azaltılarak, kristal çekirdeklerin sayısının artması ve kararlı kristal fazın oluşumu ile birlikte yeniden kristalleşmenin meydana gelmesi için tavlama sıcaklığının artırılmasının kaçınılmaz olduğu anlaşılmıştır.

Bu bağlamda, 54000 atomlu model alaşım sistemi için tavlama sıcaklığı 500K e çıkarıldıktan sonra elde edilen RDF eğrileri Şekil 5.39b de gösterilmiştir. 400K tavlama sıcaklığı ile karşılaştırıldığında 500K tavlama sıcaklığında RDF eğrilerindeki belirli atomik mesafelere karşılık gelen kristal pik şiddetlerinin arttığı ve kararlı kristal fazın meydana geldiği görülmüştür. Sıcaklık arttıkça yeniden kristalleşme için gerekli zaman oldukça azalmıştır.



Şekil 5.39. Model üçlü alaşım sisteminin amorf fazdan itibaren farklı tavlama sıcaklıklarında belirli zaman bekletilmesi ile elde edilen RDF eğrileri **a)** 400K ve **b)** 500K tavlama sıcaklıkları (Amorf faz (300K) başlangıç zamanı olarak alınmıştır)

Elde edilen bu sonuçlar çekirdeklenme ve büyüme hızının artmasında önemli rol oynayan kristal çekirdeklerden 1421 bağlı çiftlerin sayısının değişimi incelenerek de yorumlanabilir. Şekil 5.40, model sisteme uygulanan ısı işlem süreçlerinde ve farklı tavlama sıcaklıklarında sistemin atom sayısının artışının 1421 bağlı çiftlerin sayısına olan etkisini göstermektedir.



Şekil 5.40. Farklı atom sayılarında kurulan üçlü alaşım sistemindeki 1421 bağlı çiftlerin zamana karşı grafiği **a)** 400K ve **b)** 500K tavlama sıcaklıkları (siyah eğriler kök çiftin Cu-Cu, Al-Al, Ni-Ni; kırmızı eğriler ise kök çiftin Cu-Al atom türünde olması durumu gösterir)

Şekil 5.40 incelendiğinde, 400K tavlama sıcaklığında elde edilen RDF eğrileri ile karşılaştırıldığında sonuçların uyumlu olduğu tespit edilmiştir. Atom sayısının artması ile düşük tavlama sıcaklığında yeniden kristalleşmenin tam olarak meydana gelmediği 1421 bağlı çiftlerinin sayısının oldukça az olması ile açıklanabilir. Bu durum, amorf fazı meydana getiren diğer bağlı çiftlerin sistemde daha çok olduğu anlamına gelmektedir. Tavlama sıcaklığı artırıldığında sistemde 1421 bağlı çiftlerin sayısında artma gözlenmiştir. Bu artış, daha kararlı bir kristal fazın meydana geldiğini gösterir. 500K tavlama sıcaklığında ise 5488 atomlu sistem ile karşılaştırıldığında, 1421 bağlı çiftlerin sayısının sistemde daha az olduğu belirlenmiştir. Bu durum, atom sayısının artmasıyla amorf fazdan kristal faza dönüşüm sürecinde düzensiz veya kusurlu bölgelerin artması ile açıklanabilir.

Amorf fazın termodinamik olarak kararsızlığı ve içinde farklı türde kusurları barındırması kristalleşme sürecine olumsuz etki ettiği bilinmektedir. Model üçlü alaşım sistemi için, 300K de hızlı soğutma koşullarında oluşup amorf fazda mevcut olan iç zorlanmalar ile kusurların çok fazla olduğu ve bu durumun kristalleşmeyi engellediği düşünülmüştür. Bu durum, 300K sıcaklıkta amorf fazda 5×10^4 MD adımı bekletilme

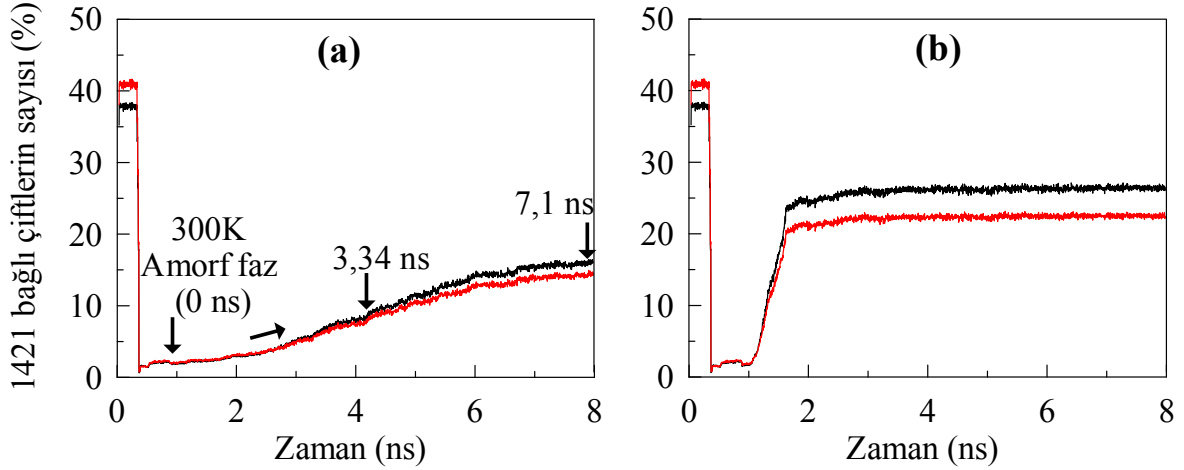
sürecinde mevcut olan kristal ve amorf yapıyı temsil eden çiftlerin sayısının belirlenmesi ile daha iyi anlaşılabilir. 300K sıcaklıkta, amorf fazın başlangıç durumundan 5×10^4 MD adımı sürecinde kristal yapıları temsil eden çiftlerin ortalama sayısı yaklaşık %24,3 iken, amorf yapıyı temsil eden çiftlerin ortalama sayısı %75,7 dir. Amorf yapıyı temsil eden bağlı çiftlerin sayısının çok fazla olması, amorf fazda meydana gelen kusurlu bölgelerin varlığını göstermektedir.

Model üçlü alaşım sistemi, amorf fazdan itibaren daha yüksek sıcaklarda ısıtılarak, amorf faz meydana gelen iç zorlanmalar/gerilmeler ve kusurları azaltacak bir yeniden yapılanma süreci meydana gelmiştir. Bu yeniden yapılanma, çekirdeklenme için önemli olan embriyoların bir araya gelerek kritik sayısına ulaşılmasıdır. Bu durum 400K ve 500K tavlama sıcaklıklarındaki belirli bir zaman aralığındaki kristal yapıları temsil eden bağlı çiftlerin sayısı incelenerek yorumlanabilir. 400K sıcaklıkta Δt 0,5ns lik bir zaman aralığındaki kristal yapıları temsil eden bağlı çiftlerin ortalama sayısı %26,1 dir. 500K sıcaklıkta ise aynı zaman aralığındaki bu çiftlerin ortalama sayısı ise %32,7 olarak hesaplanmıştır. Tavlama sıcaklığının artması ile kristal yapıları temsil eden bağlı çiftlerin (1421, 1422, 1441, 1661) sayısının artması ve buna bağlı olarak amorf yapıyı temsil eden bağlı çiftlerin (1541, 1551, 1431) sayısının azalması, sistem içinde iç zorlanmalardan meydana gelen kusurlar azaldığının bir göstergesidir. Böylelikle, birim hacme düşen kristal yapıları temsil eden bağlı çiftlerin sayısı artmıştır ve bu artış çekirdeklerin sayısını arttırarak daha kısa zamanda büyümenin gerçekleşmesini sağlamıştır. Sonuç olarak, tavlama sıcaklığının artması ile yeniden kristalleşme zamanının azaldığı belirlenmiştir.

Şekil 5.40b de görüldüğü üzere, 1421 bağlı çiftlerinin sayısındaki değişim göz önüne alındığında, 500K tavlama sıcaklığında 5488 atomlu sistemde ani bir şekilde büyüme gerçekleşirken, 54000 atom sayılı sistemde bu büyüme belirli bir zaman aralığında gerçekleşmiştir. Atom sayısının artması daha önce açıklanan nedenlere birlikte iç zorlanmaların ve kusurlu bölgelerin artmasına sebep olmuş, böylece atom sayısı fazla olan sistemde yeniden kristalleşme daha uzun zamanda gerçekleşmiştir.

Yeniden kristalleşme sürecine tavlama zamanının etkisini görmek için, 54000 atomlu model alaşım sistemi 400K ve 500K tavlama sıcaklıklarında amorf fazdan itibaren 5×10^5 MD adımı (yaklaşık 3,34ns) bekletildikten sonra ekstra 55×10^5 MD adımı (3,76ns) daha bekletilmiştir. Bu bekletme süresine bağlı olarak 1421 bağlı çiftlerin sayısındaki değişim Şekil 5.41 de gösterilmiştir. 3,4ns sonunda 1421 bağlı çiftlerin sayısı (kök çiftin Cu-Cu, Al-Al ve Ni-Ni atom türü ve Cu-Al atom türü olması durumlarının toplamı) yaklaşık %20

iken 7,1 ns sonunda ise bu oranın yaklaşık %30 a çıktığı belirlenmiştir. Yaklaşık 2 kat arttırılan tavlama zamanının düşük tavlama sıcaklığında 1421 bağı çiftlerin sayısının artma miktarında azda olsa etkili olduğu görülmüştür. Atom sayısının artması ile birlikte, düşük tavlama sıcaklığında 1421 bağı çiftlerinin sayısının çok daha fazla artarak kararlı kristal fazının oluşması için tavlama zamanının oldukça uzun tutulması gerekmektedir.

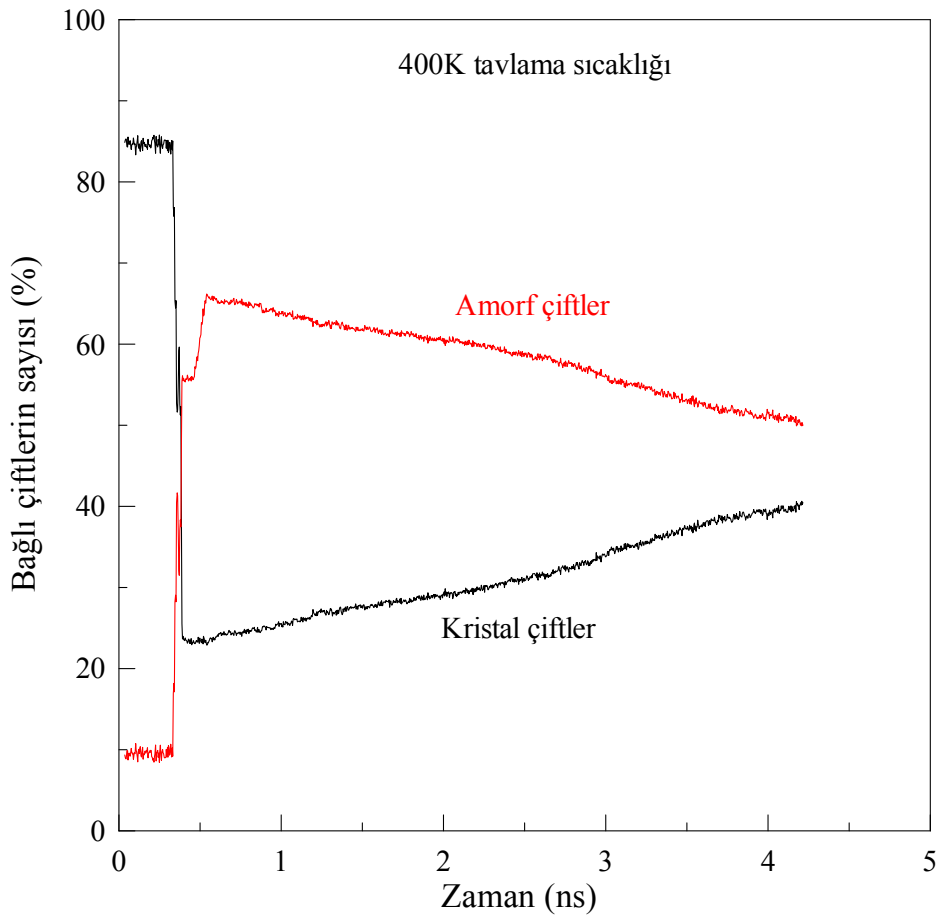


Şekil 5.41. 54000 atomlu model üçlü alaşım sistemi için ekstra 55×10^5 MD adımı bekletilerek elde edilen 1421 bağı çiftlerin sayısının zamana karşı grafiği **a)** 400K ve **b)** 500K tavlama sıcaklıkları (siyah eğriler kök çiftin Cu-Cu, Al-Al, Ni-Ni; kırmızı eğriler ise kök çiftin Cu-Al atom türünde olması durumu gösterir)

5.5.3. MD Yöntemle Avrami Katsayılarının Belirlenmesi

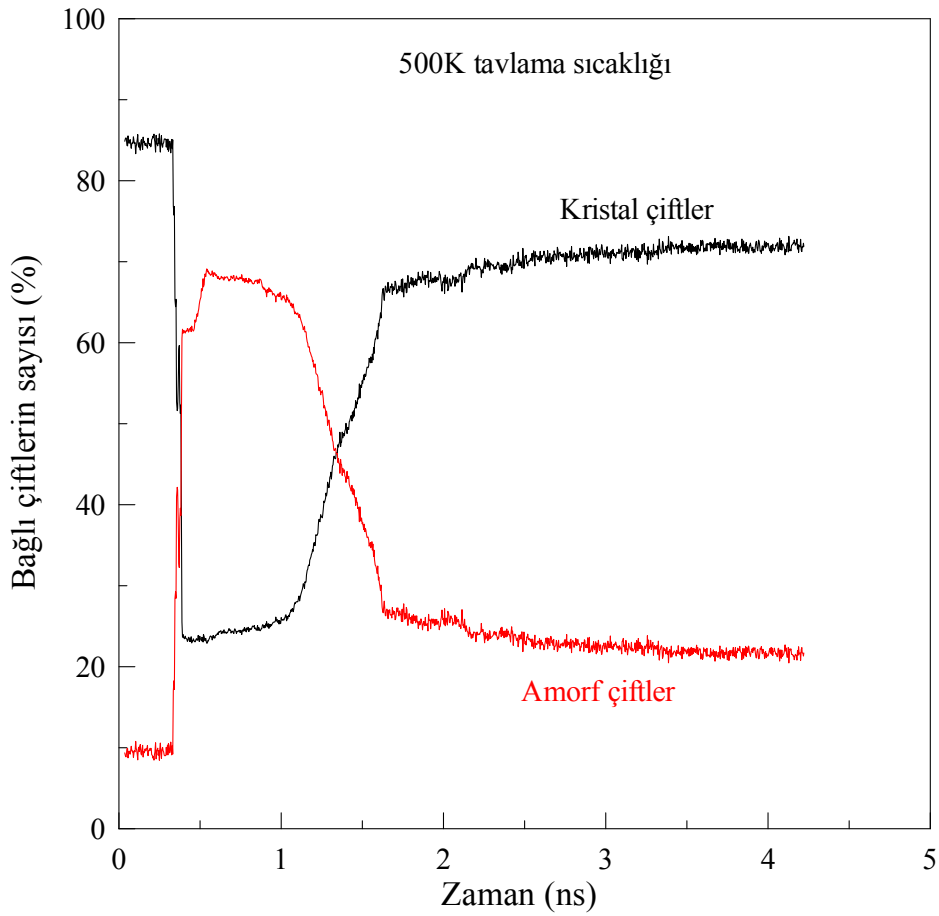
Farklı fiziksel parametrelerin incelenmesi ile büyüme sürecini belirleyen çekirdeklenme hızı, kritik çekirdek boyutunu belirleme gibi kristalleşme sürecinde önemli yer tutan faktörleri belirleyebilmek önemlidir. Çekirdeklenme ve büyüme kinetikleri ile ilgili en çok bilinen ifadelerden biri Johnson-Mehl-Avrami (JMA) kinetikleridir. Denklem 4.4 den elde edilen Avrami üsteli ya da katsayıları, herhangi bir sıcaklıkta faz dönüşüm mekanizmalarının anlaşılması ve açıklanması için kolaylıklar sağlar. Bu dönüşüm mekanizmasında çekirdeklenme ve büyüme önemli yer tutmaktadır. Bu çalışmada, MD yöntemi ile belirlenen kristal yapıları temsil eden bağı çiftlerin sayısının çekirdeklenme ve büyüme sürecine etkisi incelenmiştir. Bu incelemenin sonucunda, bir sistemi meydana getiren bağı çiftlerin sistem içinde bulunma yüzdeleri belirlenerek, bu yüzdesel değişimin JMA denklemlerindeki Avrami üstelini hesaplamada kullanılabileceği öngörülmüştür. Bu bağlamda, 54000 atomlu model alaşım sistemindeki kristal yapıları temsil eden bağı

çiftlerin (1421, 1422, 1441, 1661) sayılarının toplamı ile amorf fazı meydana getiren bağlı çiftlerin (1541, 1551, 1431) sayısının toplamı belirlenmiştir. Üçlü alaşımdaki Ni konsantrasyonu az olduğundan, toplamda kök çiftin atom türünün Cu-Cu, Al-Al-ve Ni-Ni ve Cu-Al olma durumları göz önünde bulundurulmuştur. Model sistemin katı fazdan ısıtma ile sıvı faza dönüşümü, sıvı fazdan soğutma ve amorf fazdan kristal faza dönüşüm sürecinde farklı tavlama sıcaklıklarında kristal yapıları temsil eden bağlı çiftlerin toplam sayısı ile amorf yapıyı oluşturan bağlı çiftlerin toplam sayısının zamana karşı değişimi Şekil 5.42 ve Şekil 5.43 de gösterilmiştir. 400K tavlama sıcaklığında sistemin amorf fazda 5×10^5 MD adımı bekletilmesi sonucunda kararlı kristal fazının meydana gelmediği ve bunun gerçekleşmesi için uzun bir tavlama zamanına ihtiyaç olduğu belirlenmiştir. Amorf yapıyı temsil eden çiftlerin kristal yapıları temsil eden çiftlere oranla sistemde daha çok bulunması kararlı kristal fazının meydana gelmediği anlamına gelmektedir.

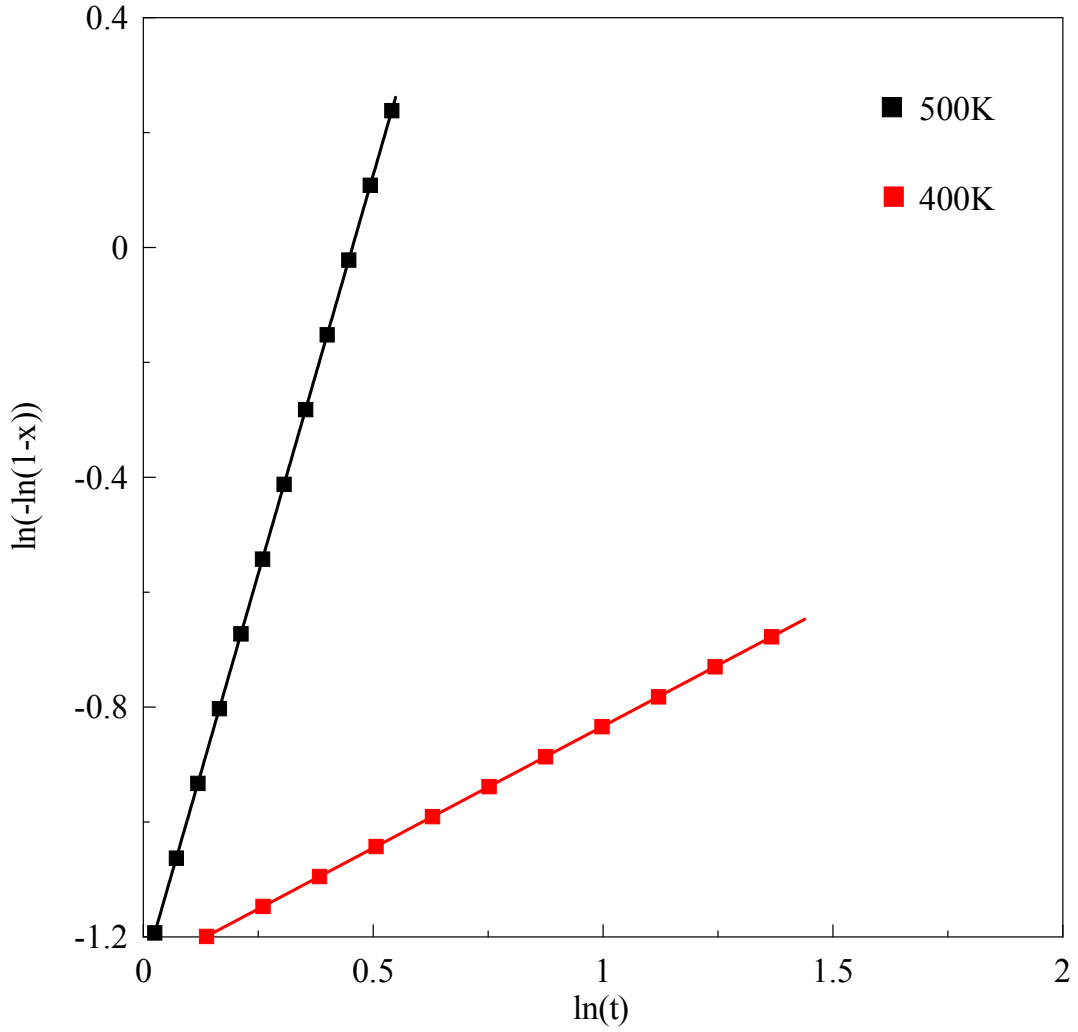


Şekil 5.42. 400K tavlama sıcaklığında amorf ve kristal yapıları temsil eden çiftlerin sayısının zamanla değişimi

Şekil 5.43, 54000 atomlu model üçlü alaşım sistemi için uygulanan ısı işlem ve amorf fazdan itibaren 500K tavlama sıcaklığında bekletme süreçlerinde elde edilen amorf ve kristal yapıları temsil eden bağlı çiftlerin sayısının zamana göre değişimini göstermektedir. Tavlama sıcaklığının artırılması ile kristal yapıları temsil eden çiftlerin toplam sayısının amorf yapıyı temsil eden çiftlerin toplam sayısını geçtiği belirlenmiştir. Bu sonuç, yüksek tavlama sıcaklığında daha kararlı kristal fazın meydana geldiğinin göstergesidir.



Şekil 5.43. 500K tavlama sıcaklığında amorf ve kristal yapıları temsil eden bağlı çiftlerin sayısının zamanla değişimi



Şekil 5.44. Farklı tavlama sıcaklıklarında elde edilen $\ln[-\ln(1-x)]$ 'nin $\ln t$ 'ye göre değişiminin fit edilmiş doğru grafikleri

Avrami katsayılarını belirlemek amacı ile kristal yapıları temsil eden bağlı çiftlerin hızlı büyümeye başladığı ve büyümesini tamamladığı zaman aralığındaki yüzdelik değişim göz önüne alınmıştır. $\ln[-\ln(1-x)]$ 'nin $\ln(t)$ 'ye (burada x yüzdelik değişime karşılık gelir) grafiği fit edildiğinde hesaplanan eğim bize Avrami katsayısını verecektir

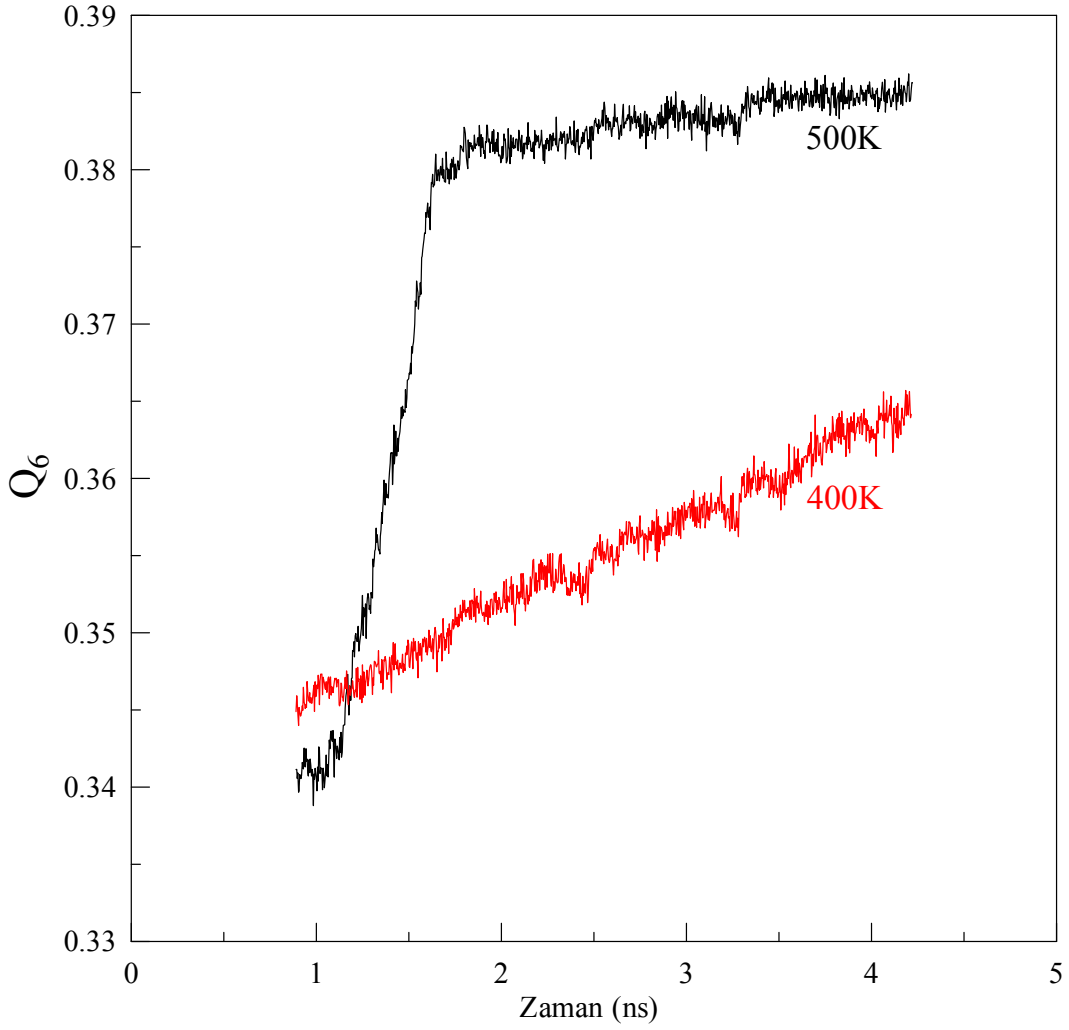
Şekil 5.44, farklı tavlama sıcaklıklarında kristal yapıları temsil eden bağlı çiftlerin yüzdesel değişimi kullanılarak elde edilen $\ln[-\ln(1-x)]$ 'nin $\ln(t)$ 'ye göre fit edilmiş doğru grafiklerini göstermektedir. Bu doğruların eğimi Avrami üsteli (n) değerini verecektir. 400K tavlama sıcaklığında Avrami üstelinin değeri 0,43 olarak bulunmuştur. Bu değer, bu tavlama sıcaklığında büyümenin gerçekleşmediği, sadece yüzeysel bir çekirdeklenmenin mevcut olduğu gösterir. 500K tavlama sıcaklığında ise, Avrami üstelinin değeri 2,78 olarak bulunmuştur ve bu değer 3'e yakın olan bir değer olduğundan alaşım sisteminde tavlama

sıcaklığının artması ile birlikte hacimsel bir çekirdeklenmenin meydana geldiği ve iki boyutta büyümenin gerçekleştiği sonucunu verir (Bölüm 4.6). Sistemin üç boyutta bir büyüme süreci göstermemesi Şekil 5.43 de gösterildiği gibi, yaklaşık %20 oranında bulunan amorf yapıyı oluşturan bağlı çiftlerinin varlığından kaynaklandığı düşünülmüştür. Bu tavlama sıcaklıklarının yanı sıra model üçlü alaşım sistemine 450K ve 550K sıcaklıklarında iki farklı tavlama daha uygulanmış, 550K sıcaklıkta sistemin yeniden amorf fazda kararlı kaldığı belirlenmiş, 450K sıcaklıkta tavlama ise 400K sıcaklıkta elde edilen Avrami üstelinin değerine yakın bir değer bulunmuştur. Sonuç olarak, benzetim metodu ile 54000 atomlu Cu-%26,8Al-%2,5Ni kompozisyonlu model alaşım sistemi için amorf fazdan kristal faza dönüşüm sürecinde en ideal yeniden kristalleşme sıcaklığı 500K olarak tespit edilmiştir.

5.5.4. BYD Parametreleri ile Kristalleşme Özelliklerinin Belirlenmesi

Amorf fazdan kristal faza dönüşüm sürecinde atomların sistem içinde yeniden düzenlenmesi global BYD parametresindeki değişim incelenerek değerlendirilebilir. Herhangi bir faz dönüşümü sırasında global BYD parametrelerinin değerleri dikkate değer bir değişim göstermektedir. Özellikle, Q_6 BYD parametresinin değerlerinin kristalleşme esmasında ani ve önemli ölçüde artış göstermesi kristal faza dönüşümün bir göstergesi olduğu bilinmektedir [17,86,102]. Bu doğrultuda, 54000 atomlu model üçlü alaşım sisteminin 400 ve 500K sıcaklıklardaki tavlama süresinde elde edilen Q_6 global BYD parametre değerlerinin zaman karşı değişimi Şekil 5.45 de verilmiştir.

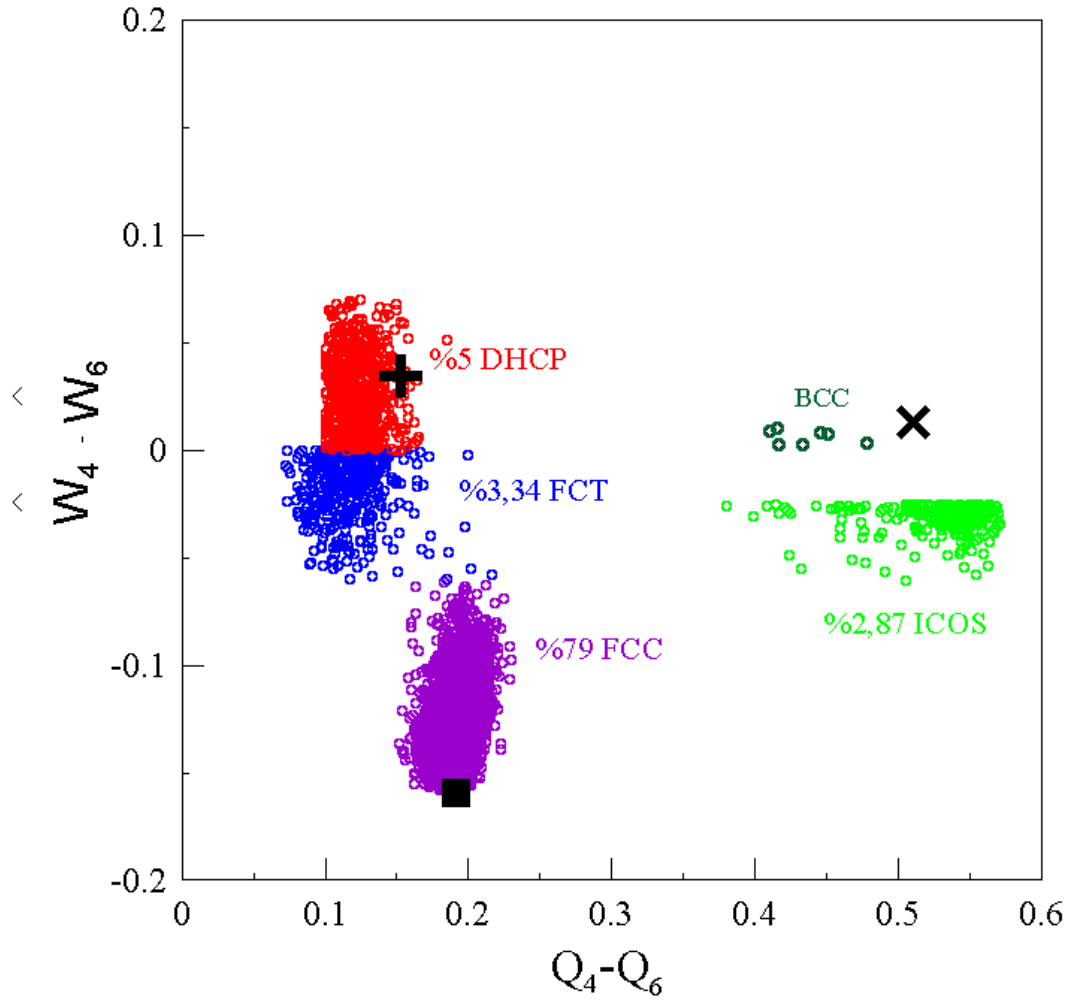
Şekil 5.45 de görüldüğü üzere, 500K tavlama sıcaklığında amorf fazdan itibaren Q_6 parametresinin değerlerinde hızlı değişim ve sayısal olarak daha büyük değerlere gitme söz konusudur. 400K sıcaklıkta tavlama ise parametre değerlerinde ani bir değişim gözlenmemiştir. Bu durum, model üçlü alaşım sisteminin yüksek tavlama sıcaklığında çok daha iyi bir kristalleşme ve büyüme süreci geçirdiğini göstermektedir.



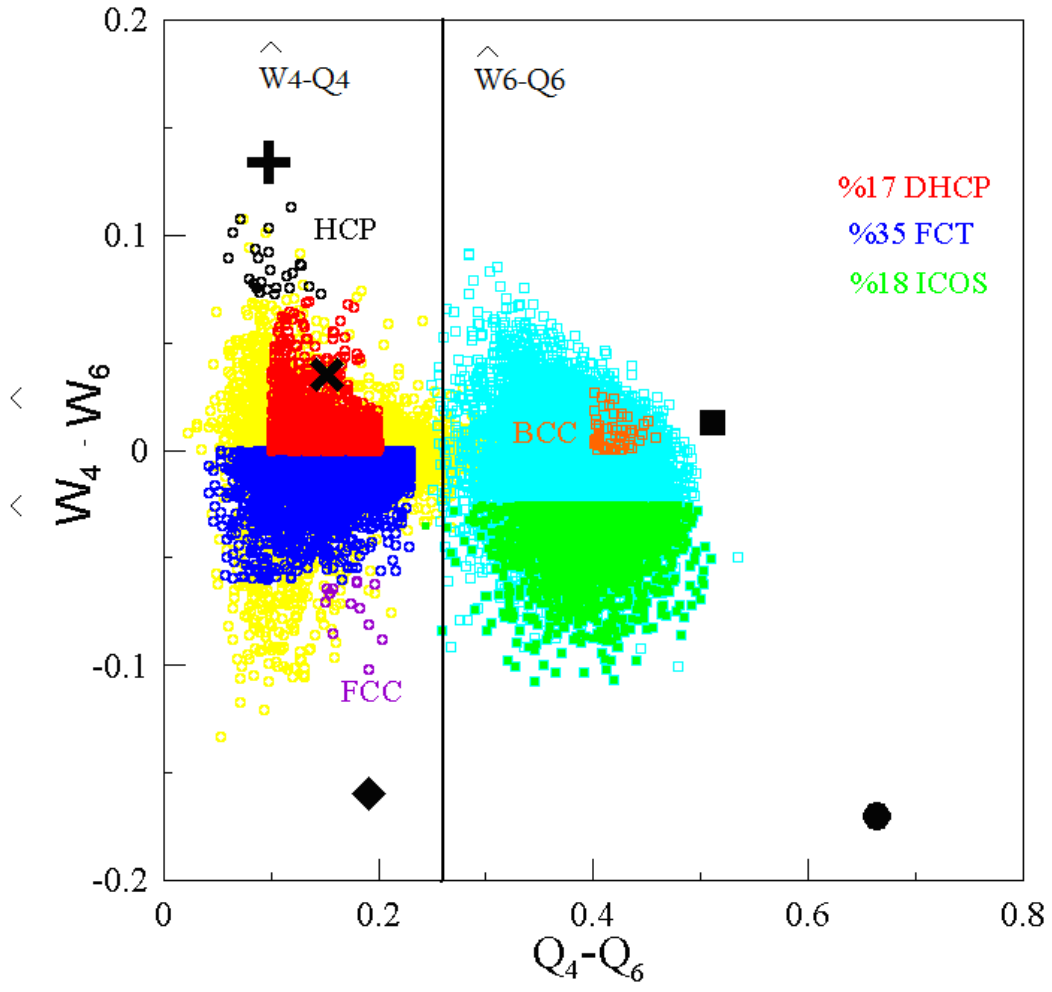
Şekil 5.45. 54000 atomlu model üçlü alaşım sisteminin amorf fazdan itibaren Q_6 BYD parametre değerlerinin zamana karşı değişimi

Şekil 5.46, 54000 atomlu model üçlü alaşım sistemi için 500K sıcaklıkta FCC tabanlı örgü yapısında kararlı kaldığı zaman sürecinde elde edilen $Q-W$ dağılımını göstermektedir. Buna göre $Q-W$ dağılımında sistemde yaklaşık %80 oranında FCC topakları mevcuttur. FCT/DHCP topaklarının sayısının oldukça az olması MD hücre örgü yapısının FCC yapısında kararlı kaldığını gösterir. Bu topakların ideal değerlerle karşılaştırıldığında BYD parametre değerlerinin topaklar için ideal değerlere yakın bölgede dağılım göstermektedir. Oda sıcaklığından daha yüksek sıcaklıkta sistem kurulduğundan atomların titreşim hareketleri ve örgü düzensizlikleri bu dağılımların ideal değere tam olarak ulaşmamasına neden olmuştur. Bununla birlikte, ICOS topaklarının sayısının oldukça az olması, sistemin ideal kristal fazda dengede kaldığı şeklinde yorumlanmıştır. Şekil 5.47 ise, amorf fazdan ısıtılıp 500K tavlama sıcaklığında elde edilen kristal fazın $Q-W$ dağılımını göstermektedir.

Kullanılan atom sayının fazla olması nedeniyle, daha fazla meydana gelen kusurlu bölgeler kristal yapıları temsil eden atomik topakların oluşumunu engellemiştir. Q - W dağılımından elde edilen topakların yapısal özellikleri incelendiğinde FCC topaklarının büyük oranda FCT/DHCP topaklarına dönüşmesi ve başlangıç kristal fazıyla karşılaştırıldığında sistemde ICOS yüzdesinin yaklaşık %18'e çıkması bu iç zorlanmaların ve kusurlu bölgelerin varlığının bir sonucu olarak değerlendirilmiştir. Amorf fazdan tavlama yolu ile oluşan kristal fazda farklı türlerde kristal topakları meydana gelmiştir. Dönüşüm sürecinde bu farklı kristal yapılara sahip topaklar alaşımın çok kristalli (polycrystal) bir alaşım olmasını sağlamıştır.



Şekil 5.46. 54000 atomlu model üçlü alaşım sisteminin 500K sıcaklıkta FCC tabanlı örgü yapısında kararlı kaldığı zaman sürecinde elde edilen Q - W dağılımı (her bir renk ayrı bir topak yapısını temsil etmektedir. Siyah renkte gösterilen artı, çarpı ve kare simgeleri sırasıyla DHCP, BCC ve FCC topaklarının en ideal yapıdaki BYD parametre değerlerini göstermektedir)

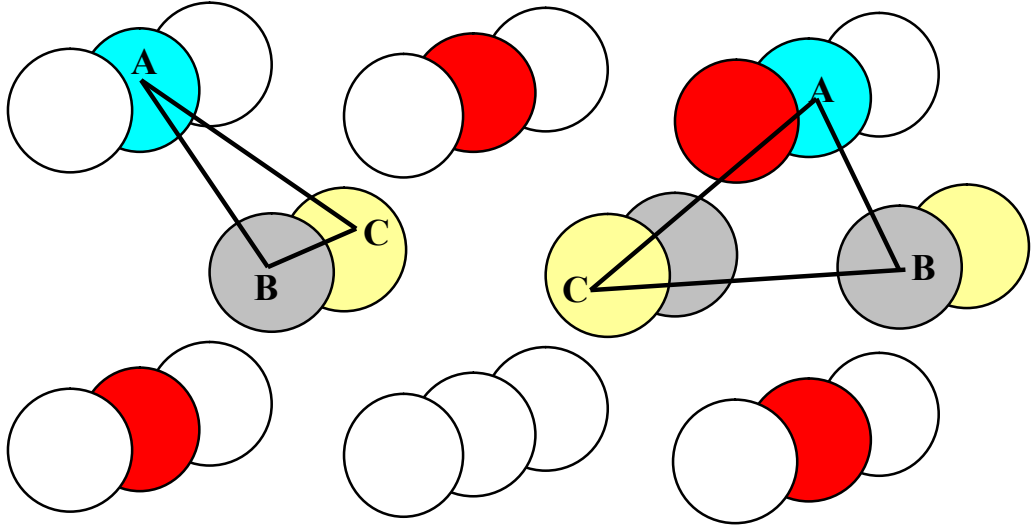


Şekil 5.47. 500K tavlama sıcaklığında elde edilen kristal fazın son MD adımında Q - W dağılımı (her bir renk ayrı bir topak yapısını temsil etmektedir. Siyah renkte gösterilen artı, çarpı, kare, çokgen ve daire simgeleri sırasıyla HCP, DHCP, BCC, FCC ve ICOS topaklarının en ideal yapıdaki BYD parametre değerlerini göstermektedir; sarı daire noktalar tüm topakların Q_4 - W_4 dağılımını, açık mavi kare noktalar tüm topakların Q_6 - W_6 dağılımını gösterir)

5.6. Üçlü Alaşım Sisteminde Bağlı Üçlülerin Belirlenmesi

Yeniden kristalleşme sürecini belirlemede önemli faktörlerden biri olarak değerlendirilen amorf fazdaki embriyoların farklı bölgelerde bir araya gelerek çekirdekleri meydana getirmesi kristalleşme kinetiklerini etkileyen bir faktördür. Özellikle amorf faz içinde düzenli ve düzensiz bölgeleri temsil eden atomik topakların birbirleriyle olan etkileşimleri, bölgelerin temas noktasında hangi cins atomların etkileştiği (A-A, A-B ya da A-C gibi) kristalleşme mekanizmasını anlamak için bilinmelidir. Amorf fazdan kristal faza dönüşüm boyunca kristal yapıları temsil eden bağlı çiftlerin oluşumunun çekirdeklenme ve büyümeye mekanizmasına etkisi daha önceki bölümlerde tartışıldı. Üçlü bir alaşımda bağlı çiftlerin yanı sıra, alaşımın kompozisyonuna göre sayısal olarak değişecek bağlı üçlülerin belirlenmesi için bu üçlülerin yapısal olarak hangi örgüleri temsil edebileceğini incelemek gerekir. Bu amaçla, farklı tür atom türündeki bağlı üçlüler çeşitli örgülerde tanımlanarak yapısal olarak birbirinden ayırt edilmeye çalışılmıştır.

Şekil 5.48, üçlü alaşımdaki bir DO_3 süper örgü yapısını meydana getiren bağlı üçlülerini göstermektedir.

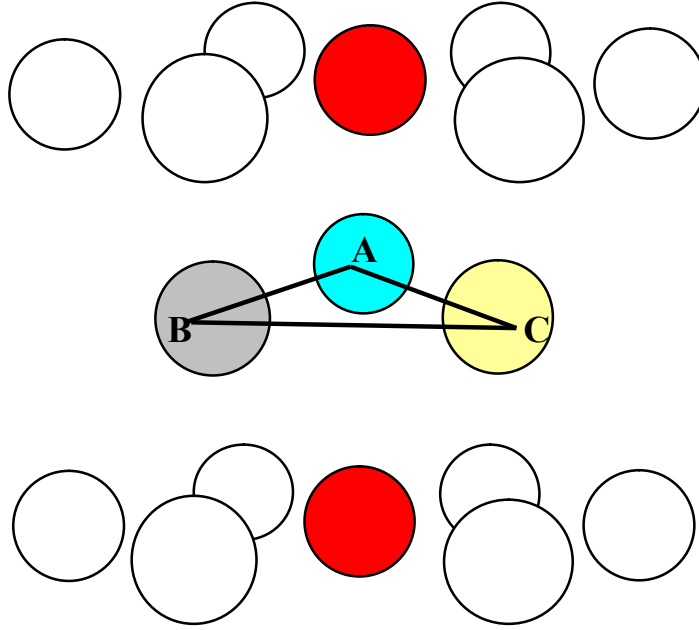


Şekil 5.48. DO_3 süper örgü yapısını meydana getiren bağlı üçlüler

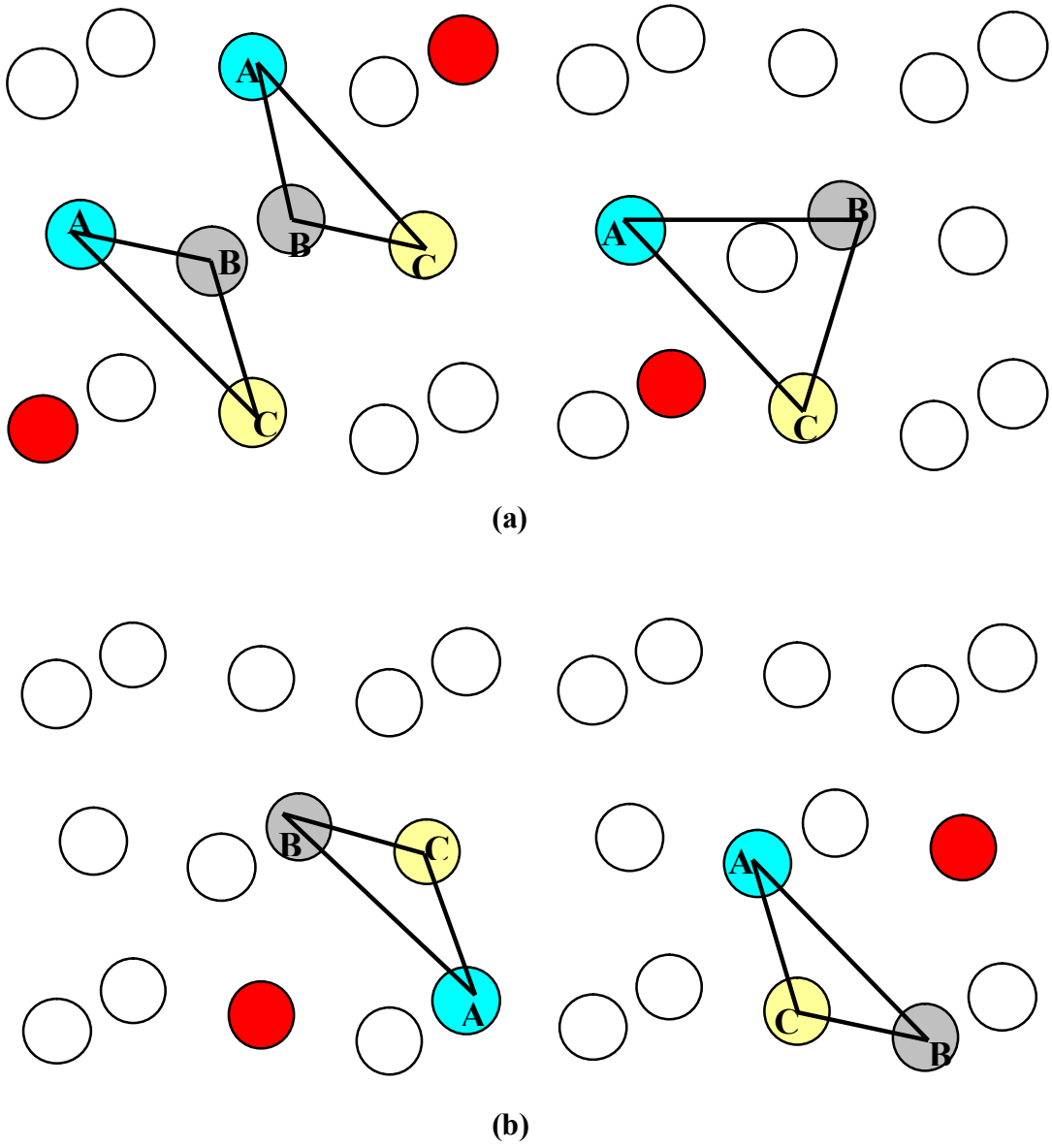
Şekilde görüldüğü üzere, cisim merkezli kübik tabanlı DO_3 süper örgüsünde A-B-C atom üçlüsü ile bağ yapacak atom sayısı 2 dir (kırmızı atomlar) ve bu komşu atomlar her zaman köşe atomları olurlar. Bağlı üçlülerle bağ yapan komşu atomlar kendi aralarında hiçbir zaman bağ yapmazlar ve birbirlerine göre çapraz konumdadırlar.

Şekil 5.49 da bir hekzagonal yapıda süper örgüye sahip üçlü alaşım sistemindeki atomik dizilişler görülmektedir. Hekzagonal yapıdaki bir süper örgüde bağlı üçlülerle bağ yapan komşu atom sayısı 2 dir ve bu komşular kendi aralarında bağ yapmazlar ama DO_3 süper örgüsünün aksine karşılıklı düzlemde sıralanırlar.

Şekil 5.50, yüzey merkezli yapıda süper örgülü bir üçlü alaşımın üçlü bağlılarının atomik dizilişini göstermektedir.

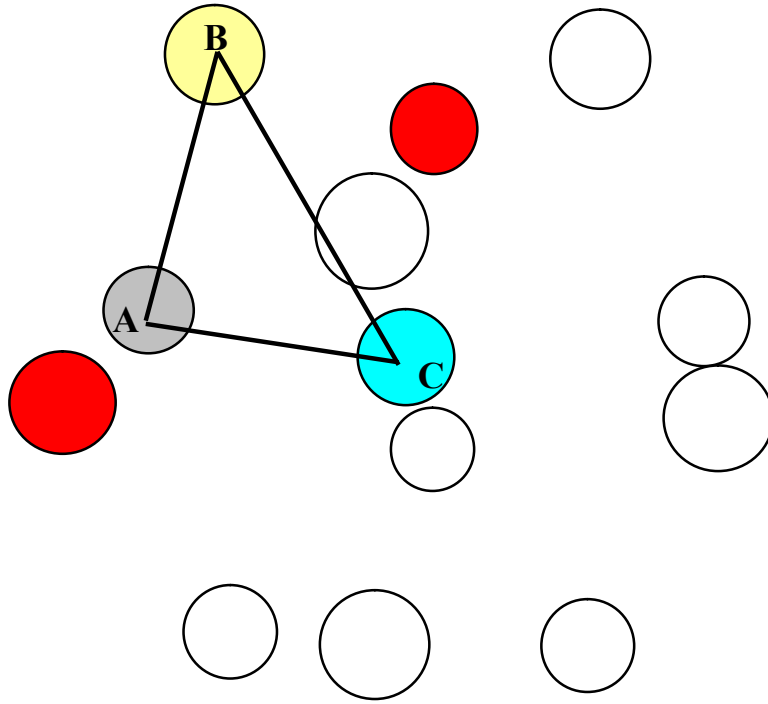


Şekil 5.49. Hekzagonal yapısını meydana getiren bağlı üçlüler



Şekil 5.50. Yüzey merkezli kübik yapısını meydana getiren bağlı üçlüler

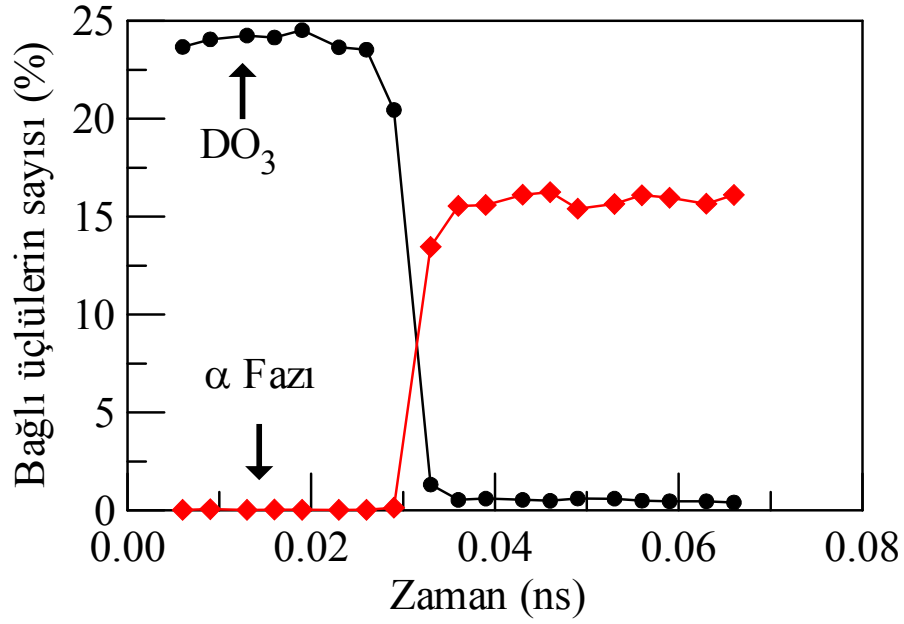
Yüzey merkezli tabanlı bir süper örgüde bağlı üçlülerle bağ yapan atom sayısı sadece 1 dir. Eğer bağlı üçlülerini oluşturan atomlar, birim hücrenin yüzeyine yerleşirse komşu atomlar kesinlikle köşe atomları olmaktadır. (Şekil 5.50a). Bağlı üçlülerin atomlarının köşede olması durumunda yalnızca bir atom köşe ve diğer iki atom yüzey atomu olmak durumunda üçlü bağ yapabilirler. Bu durumda bağlı üçlülerle bağ yapan komşu atom her zaman yüzey atomu olur. (Şekil 5.50b).



Şekil 5.51. ICOS yapısını meydana getiren bağlı üçlüler

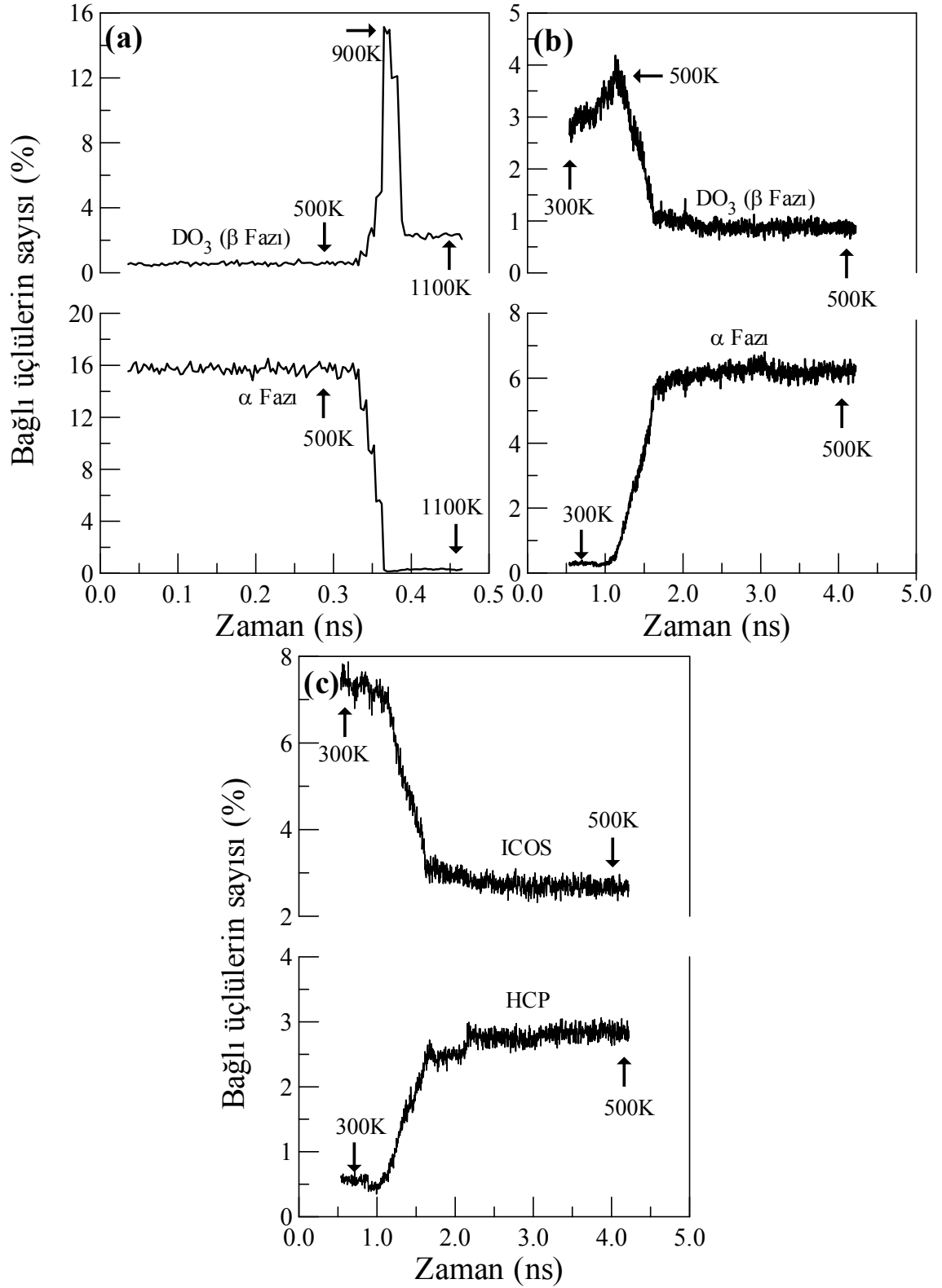
Bir ICOS topağında bağlı üçlülerin örgü noktalarına dizilişi Şekil 5.51 de gösterilmiştir. Bir ICOS topağında bağlı üçlülerle bağ yapan komşu atom sayısı 2 dir ve bu atomlar ICOS örgüsünde her zaman beşli atom grubunun içinde olurlar.

Bir üçlü alaşım için farklı örgü yapılarında tanımlanan bağlı üçlülerin bir faz dönüşümü boyunca yapısal değişimini belirlemek için DO_3 örgü yapısında kurulan fakat Şekil 5.28 de de gösterildiği üzere, belirli bir MD adımından sonra FCC yapılı α fazına dönüşümün gerçekleştiği zaman aralığını incelemek gereklidir. Bu amaçla Şekil 5.52, 54000 atomlu model üçlü alaşım sistemi için DO_3 yapıda kurulup belirli bir zaman sonra FCC tabanlı faza dönüştüğü zaman aralığını göstermektedir. Başlangıç örgüsü DO_3 örgüsü olduğu düşünülürse, belirli bir sayıda bağlı üçlülerin mevcut olması bu üçlülerin DO_3 örgüsünde başarılı bir şekilde belirlendiğinin bir göstergesidir. Daha sonra belirli bir zamanda DO_3 örgüsü kararsız kalmakta ve sistem FCC tabanlı bağlı üçlülerin hakim olduğu yapıya gitmektedir.



Şekil 5.52. Model üçlü alaşım sistemi için bağlı üçlülerin sayısal değişiminin zamana karşı grafiği

Şekil 5.53a, 54000 atomlu model üçlü alaşım sisteminin 500K sıcaklıktan 1100K ne kadar ısıtılma sürecindeki bağlı üçlülerin sistem içinde bulunma yüzdesini göstermektedir. bağlı üçlülerin sayısının değişiminden 500K sıcaklıkta kararlı kalan FCC yapılı α fazının sıcaklığın arttırılması ile yaklaşık 900K sıcaklıkta BCC tabanlı DO₃ örgüye dönüştüğü görülmektedir. Bu durum, CuAlNi alaşımının termoelastik faz dönüşümü özeliği göstermesi ile uyumlu bir sonuçtur. Şekil 5.53b ise, 54000 atomlu model üçlü alaşım sisteminin 300K sıcaklıkta elde edilen amorf fazdan itibaren 500K sıcaklıktaki kristalleşme sürecindeki bağlı üçlülerin sayısının zamana göre değişimini göstermektedir. Amorf fazda zamanla DO₃ örgü yapısı düzeni artarken tavlama ile sistemin sıcaklığı artmasına bağlı olarak kritik bir zamandan sonra DO₃ örgü yapısı düzeni bozularak FCC tabanlı bir örgü yapısına dönüşüm olmuştur. FCC tabanlı örgüyü temsil eden bağlı üçlülerin zamanla artış eğilimi göstermesi Şekil 5.40 verilen 1421 bağlı çiftlerin artış eğilime benzemektedir ve bu durum sistemi meydana getiren bağlı atomik çiftlerin amorf fazdan kristal faza dönüşüm sürecinde yüzey merkezli yapıyı oluşturacak şekilde büyüdüğü sonucu ile uyumludur. Şekil 5.53c ise amorf fazdan kristal faza dönüşüm sürecinde bir ICOS ve HCP yapılarında meydana gelen bağlı üçlülerin zamanla değişimini göstermektedir. Amorf fazda yapısal olarak kararlı olan ICOS topaklarındaki bağlı üçlülerin kristal faza dönüşüm sürecinde sayısı azalmaktadır. Bununla birlikte, kristal faza dönüşüm sürecinde HCP yapısına ait bağlı üçlülerin meydana gelmesi kristal fazda oluşan farklı türde fazların bir göstergesidir.



Şekil 5.53. Faz dönüşümleri süreçlerinde farklı örgülerde meydana gelen bağlı üçlülerin sayısının zamana karşı değişimi **a)** 500K den 1100K ne kadar ısıtma süreci **b)** ve **c)** amorf fazdan (300K) itibaren ısıtılarak kristal faza dönüşüm süreci

6. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

Metal ve alaşımların sıvı fazdan itibaren uygulanan yüksek bir soğutma hızı ile amorf faza ve amorf fazdan belirli bir bekletilme süresi ile başlangıç yapısı olan kristal faza dönüşümü birbirini takip eden pek çok fiziksel süreci gerektirmektedir. Bu fiziksel süreçlerin birbirleriyle olan bağlantılarını anlamak için, metal ve alaşım sistemlerinin özelliklerini bilmek çok önemlidir. Bu özellikleri belirleyen en önemli temel yapıtaşı ise sistemleri meydana getiren ve çeşitli fiziksel süreçlerde büyük rol oynayan atomik topakların yapısal özelliklerinin bilinmesidir. Atomik ölçekte deneysel incelemeler yapmak oldukça zor olduğundan, bu ölçekteki incelemeler genellikle bilgisayar benzetimleri yardımı ile yapılabilmektedir.

Bu tez çalışmasının en önemli kısmı MD benzetim yöntemi ile modellenen üçlü alaşım sisteminin amorf fazdan kristal faza dönüşüm sürecinde BYD parametreleri kullanılarak belirlenen atomik topakların yapısını oluşturan bağlı-bağısız çiftlerin ve bağlı üçlülerin rolleri incelenmiştir. Bu amaçla, ilk önce Cu ve Ni tek atomlu sistemler ve sonra CuNi ile NiAl ikili alaşım sistemleri Gömülmüş Atom Metodu kullanılarak modellenmeye çalışılmıştır. Gerek BYD parametreleri ile belirlenen atomik topakların gerekse HA metodu ile belirlenen bağlı çiftler ve bağlı üçlülerin üçlü alaşım sisteminde kristalleşme sürecinde etkilerini anlamak amacı ile CuAlNi üçlü alaşım sistemi modellenmiştir.

Genel hatları yukarıda verilen çalışmanın sonuçları aşağıda sıralanmıştır:

A-Mono-atomik model sistemler

- 1) Modellenen sistemler için atomik topakların (sıkı-paket yapılar) yapısal olarak birbirinden ayırt etmek için yerel BYD parametrelerinin sayısal değerleri kullanılarak $W-Q$ dağılımları incelendi. Bu dağılım ile kristal ve kristal yapıda olmayan temel atomik topakların yapısal farklılıkları belirlendi. Bu atomik topakların yapısını oluşturan bağlı-bağısız çiftler HA metoduna göre tanımlandı.
- 2) Mono-atomik sistemlerin başlangıç örgü yapısından itibaren ısıtılarak MD yöntemle erime noktaları tespit edildi. Daha sonra sıvı fazda beş farklı MD adımı bekletilerek hızlı bir soğutma hızı uygulandı. Sonuçta, sıvı fazda daha az süre bekletme ile amorf fazdan kristal faza dönüşüm sürecinde çok daha kararlı sıkı-

paket topakların ve kristal yapılı bağı çiftlerin meydana getirdiği gözlemlendi. Tüm bu dönüşümlerde yapısal analizler RDF ve global BYD parametresi kullanılarak yapıldı.

- 3) Her iki mono-atomik sistem için sıvı fazda kısa süre bekletilerek soğutulan ve daha sonra amorf fazda 300K sıcaklıkta bekletilmesiyle kristal faza dönüşümün meydana geldiği belirlendi. Gerek RDF piklerinin keskinliğinden, gerekse 1421 bağı çiftleri ile 2211 bağı çiftlerinin sayısı incelendiğinde Ni sisteminin Cu sistemine göre çok daha iyi bir şekilde kristalleşme gösterdiği tespit edildi.
- 4) Amorf fazdan itibaren 5×10^5 MD adımlık bekletme sürecinde Ni sisteminin Cu sistemine göre oldukça erken kristalleştiği belirlendi.

B- İkili model alaşım sistemleri

- 1) 5488 atomlu CuNi (Cu-%10 Ni) ile NiAl (Ni-%50Al) ikili alaşım sistemleri SC-EAM potansiyel fonksiyonu kullanılarak modellendi.
- 2) İkili alaşım sistemleri oda sıcaklığından itibaren deneysel olarak bilinen erime sıcaklıklarına kadar ısıtılarak erime sıcaklıkları MD yöntemle belirlenmeye çalışıldı. Bu erime sıcaklıklarında mono-atomik sistemlerde olduğu gibi beş farklı MD adımı bekletilerek soğutulup amorf faza dönüşümü gerçekleştirildi. Aynı şekilde amorf fazda 5×10^5 MD adımı bekletilerek sistemlerin kristal faza dönüşüp dönüşmediği incelendi.
- 3) Amorf fazda 5×10^5 MD adımı bekletilme sonucunda CuNi model alaşım sisteminin yeniden kristalleştiği, buna rağmen NiAl model alaşım sisteminin ise herhangi bir kristal faza dönüşüme uğramadığı RDF ile analiz edildi.
- 4) Amorf fazda belirli zaman aralığı arasında alınan bağı çiftlerin (embriyoların) ortalama sayılarının incelenmesiyle CuNi kristal yapıları temsil eden bağı çiftlerinin bulunma yüzdesi toplam %31,1, NiAl alaşımında ise %21,5 olarak hesaplandı. NiAl alaşımında kristal yapıları temsil eden bağı çiftlerinin sayısındaki yetersizlik amorf yapıda çeşitli bölgelerde çekirdeklerin kritik sayıya ulaşımını engellediği ve böylece çekirdeklenmenin amorf fazda kristal oluşumunu sağlayacak seviyeye ulaşamadığı şeklinde yorumlandı. Benzer şekilde NiAl sisteminde 2211 bağı çiftlerinde de kritik boyutu oluşturacak sayıya ulaşamadığı belirlendi.
- 5) Model alaşım sistemlerin yapısını oluşturan temel atomik topakların yapısal özellikleri yerel BYD parametrelerinden belirlendi. CuNi sistemi için, amorf fazdan

kristal faza dönüşüm sürecinde kritik bir zamandan sonra kristal fazda FCT/DHCP, HCP gibi kristal yapıların sayısı ani bir şekilde artmıştır. Tetragonal yapıda kristal örgülerin sistemde mevcut olması, başlangıç MD hücresi ile karşılaştırıldığında hücre eksenlerinde değişmeye bağlı olarak tetragonal distorsiyona uğradığı sonucunu vermektedir. NiAl sisteminde ise diğer topaklar olarak adlandırılan amorf fazı oluşturan temel atomik topakların sayısının yüksek oranda bulunması ve deforme olmuş kristal topakların (DEFTPK) yüzdesinin %20 civarında olması model sistemin amorf yapıda kararlı kaldığı sonucu ile uyumlu olduğu tespit edildi.

- 6) CuNi alaşımının 300K de amorf fazdan kristalleşme sürecinde zamanın ilerlemesiyle birlikte amorf fazda 1421, 1422, 1431, 1551 ve 1541 bağlı çiftlerin sayısı arttığı, fakat kritik zamandan sonra kristalleşme ile birlikte 1421 bağlı çiftlerinin dışındaki diğer çiftlerin sayısı azaldığı belirlendi.

C- Üçlü model alaşım sistemi (Ternary alloy)

- 1) DO₃ süper örgü yapısında kurulan fakat ilk 2000 MD adımından sonra yapısal olarak kararsız kalıp FCC tabanlı süper örgüye dönüşen üçlü alaşım sistemi MD yöntemle belirlenen erime noktasından 300K sıcaklığına soğutulup amorf yapı edildi. Amorf yapıda farklı MD adımlarında bekletilmesine rağmen kristal faza dönüşüm gözlenmedi.
- 2) Kristalleşmenin görülmemesi üzerine 5488 atomlu üçlü alaşım sisteminin sıcaklığı tavlama olarak bilinen amorf fazdan itibaren daha yüksek sıcaklıklara çıkartıldı. 400K ve 500K de tavlama sıcaklıklarında kristalleşmenin meydana geldiği RDF, bağlı ve bağımsız çiftlerin yapısındaki değişimler ile yerel BYD parametrelerinden elde edilen atomik topakların yapıları karşılaştırılarak belirlendi. 600K sıcaklıkta tavlama ise sistemin sıvı fazda kararlı kaldığı RDF fonksiyonları ile belirlendi.
- 3) 5488 atomlu üçlü alaşım sisteminde 1421 ve 2211 çiftlerin amorf fazdan kristal faza dönüşüm sürecindeki yüzdeleri incelendiğinde, tavlama sıcaklığı arttıkça yeniden kristalleşme sıcaklığı arttığı ve yeniden kristalleşmenin tamamlanması için gerekli zamanın azaldığı belirlendi. Bu durum tavlama sıcaklığı ile çekirdeklenme ve kristal çekirdeklerin büyüme hızının doğru orantılı bir şekilde değiştiği şeklinde yorumlandı.

- 4) 5488 atomlu üçlü alaşım sisteminde kristal fazda HA metodundan elde edilen 1421 bağlı çiftlerinin sayısının 500K tavlama sıcaklığında daha az olması ve bununla beraber BYD parametrelerinden elde edilen amorf fazı oluşturan diğer topaklar, DEFTPK ile ICOS türü atomik topakların 500K sıcaklıkta sistem içinde daha çok mevcut olması yüksek sıcaklıkta tavlama oluşturan kristal fazda daha çok kusurlu bölgelerin meydana geldiği şeklinde yorumlandı.
- 5) Üçlü model sistemin atom sayısı arttırıldığında 400K tavlama sıcaklığında kararlı kristal fazın meydana gelmediği ve kararlı kristal fazın oluşabilmesi için tavlama zamanının oldukça uzun tutulması gerektiği tespit edildi. Bununla birlikte, 500K sıcaklıkta tavlama 5488 atomlu sistemle karşılaştırıldığında atom sayısının artması ile birlikte yeniden kristalleşme zamanının arttığı gözlemlendi. Bu sonuç, atom sayısının artması ile birlikte yığılma kusurlarına bağlı olarak iç zorlanmalar ve kusurlu bölgelerin artmasına sebep olmuş, böylece yeniden kristalleşme zamanını artmıştır.
- 6) Kristal yapıları temsil eden çiftlerin sayısındaki değişim kullanılarak farklı tavlama sıcaklıklarında $\ln[-\ln(1-x)]$ 'nin $\ln(t)$ ye göre değişiminin fit edilmiş doğru grafiği elde edildi. Bu doğruların eğimi Avrami üsteli (n) değerini verecektir. 400K tavlama sıcaklığında Avrami üstelinin değeri 0,43 olarak hesaplandı. Bu değer, bu tavlama sıcaklığında büyümenin gerçekleşmediği, sadece yüzeysel bir çekirdeklenmenin mevcut olduğu şeklinde yorumlanmıştır. 500K tavlama sıcaklığında ise, Avrami üstelinin değeri 2,78 olarak hesaplandı ve bu değer, alaşım sisteminde tavlama sıcaklığının artması ile birlikte hacimsel bir çekirdeklenmenin meydana geldiği ve iki boyutta büyümenin gerçekleştiği sonucunu verir.
- 7) Üçlü bir alaşımda bağlı çiftlerin yanı sıra alaşımın kompozisyonuna göre değişecek bağlı üçlülerin belirlendi ve bu üçlülerin yapısal olarak hangi örgüleri temsil edebileceğini incelendi. Bu amaçla, farklı tür atom türündeki bağlı üçlüler çeşitli örgülerde tanımlanarak yapısal olarak birbirinden ayırt edilmeye çalışıldı.
- 8) 54000 atomlu model üçlü alaşım sisteminin 500K sıcaklıktan 1100K ne kadar ısıtılma sürecindeki bağlı üçlülerin sistem içinde bulunma yüzdesi hesaplandı. Bağlı üçlülerin sistem içinde bulunma yüzdesinden 500K sıcaklıkta kararlı kalan FCC yapılı α fazının sıcaklığın arttırılması ile yaklaşık 900K sıcaklıkta BCC tabanlı DO_3 örgüye dönüştüğü görüldü. Bu durum, CuAlNi alaşımının termoelastik faz dönüşümü özeliği göstermesi ile uyumlu bir sonuç olduğu tespit edildi.

- 9) Amorf fazdan itibaren 500K sıcaklıktaki kristalleşme sürecindeki bağlı üçlülerin sayısının zamana göre değişimi incelendi. Amorf fazda zamanla DO₃ örgü yapısı düzeni artarken sistemin sıcaklığı artmasına bağlı olarak kritik bir zamandan sonra DO₃ örgü yapısı düzeni bozularak FCC tabanlı bir örgü yapısına dönüşümün meydana geldiği belirlendi.

8. ÖNERİLER

- 1) Tüm model sistemler için amorf fazdan kristal faza geçiş sürecine uygulanan hidrostatik basıncın etkisinin belirlenmesi.
- 2) Kristalizasyon sürecinde ikili ve üçlü alaşım sistemleri için belirlenen bağlı-bağısız çiftlerin sayısının alaşımların farklı kompozisyonları için tekrar belirlenmesi.
- 3) Gömülmüş Atom Metodunun farklı fonksiyon ve özellikle kuantum mekaniksel potansiyel fonksiyonları kullanılarak çalışmaları sonuçlarının tutarlılığının incelenmesi.
- 4) Yeniden kristalleşme zamanını etkilediği belirlenen MD hesaplama hücresindeki atom sayısının çok daha fazla arttırılarak sonuçların karşılaştırılması.
- 5) Amorf fazdan kristal faza dönüşüm sürecinde kristalleşme kinetiklerini etkileyen parametrelerin farklı türde ikili-üçlü ve hatta daha fazla bileşenli alaşımlar için tespit edilmesi.
- 6) Amorf fazdan kristal faza dönüşüm sürecinde kristal yapıları temsil eden bağlı çiftler ile amorf bağlı çiftlerin enerji parametrelerinin belirlenerek, bu parametrelerin çekirdeklerin kritik boyutunun uzunluk mertebesinde belirlenmesinde kullanılması.

9. KAYNAKLAR

- [1] **Haberland, H.**, 1994. Clusters of Atoms and Molecules I, Springer Verlag Berlin.
- [2] **Halicioğlu, T. and Bauschlicher, C.W.**, 1988. Physics of microcluster, *Rep.Prog.Phys.*, **51**, 883-921.
- [3] **Eryürek, M.**, 1996. Moleküler dinamik simülasyonları ile Ni_n ($N=4,5,6$) kümelerinin katı-sıvı faz geçişleri, *Yüksek Lisans Tezi*, Zonguldak Karaelmas Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Zonguldak.
- [4] **Johnston, R.L.**, 2002. Atomic and molecular clusters, Taylor & Francis, London.
- [5] **Kawazoe Y., Kondow, T. and Ohno, K.**, 2002. Clusters and nanomaterials, Springer Verlag Berlin Heidelberg, New York.
- [6] **Claridge, S.A., Castleman Jr, A.W., Khanna, S.N., Murray, C.B., Sen, A. and Weiss, P.S.**, 2009. Cluster-Assembled materials, *Acs Nano*, **3**, 244-255.
- [7] **Morse, M. D.**, 1986. Clusters of transition-metal atoms, *Chem Rev.*, **86**, 1049-1109.
- [8] **Castleman, A.W. and Keesee, R.G.**, 1986. Ionic clusters, *Chem Rev.*, **86**, 589-618.
- [9] **Haile, J.M.**, 1992. Molecular dynamics simulation, elementary methods, John Wiley & Sons, Inc., Canada.
- [10] **Heermann D.W.**, 1986. Computer simulation methods in theoretical physics, Springer-Verlag, Berlin.
- [11] **Özgen, S.**, 1997. Sayısal hesaplama yöntemlerinin şekil hatırlamalı alaşımlarda difüzyonsuz faz dönüşümlerine uygulanması, *Doktora Tezi*, Fırat Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Elazığ.

- [12] **Daw, S. and Baskes, M.L.**, 1984. Embedded-atom method: derivation and application to impurities, surfaces and other defects in metals, *Phys. Rev. B.*, **29**, 6443-6453.
- [13] **Sutton, A. P. and Chen, J.**, 1990. Long-range Finnis-Sinclair potentials, *J. Philosophical Magazine Letter*, **61**, 139-146.
- [14] **Steinhardt, P.J., Nelson, D.R. and Ronchetti, M.**, 1983. Bond orientational order in liquids and glasses, *Phys. Rev. B.*, **28** 784-804.
- [15] **Honeycutt, J.D. and Andersen, H.C.**, 1987. Molecular dynamics study of melting and freezing of small Lennard-Jones clusters, *J. Phys. Chem.*, **91**, 4950-4963.
- [16] **Chang, K.K., Sunghak, L., Seung, Y.S. and Do H.K.**, 2008. Effects of consolidation temperature and pressure on microstructures and mechanical properties of Cu-based bulk amorphous alloys consolidated by spark plasma sintering, *Journal of Alloys and Compounds*, **453**, 108–114.
- [17] **Celik, F.A., Kazanc, S., Yildiz, A.K. and Ozgen S.**, 2008. Pressure effect on the structural properties of amorphous Ag during isothermal annealing, *Intermetallics*, **16**, 793-800.
- [18] **Avner, S.H.**, 1997. Introduction to physical metallurgy, McGraw-Hill Publishers, USA.
- [19] **Humphreys, F.J. and Hatherly, M.**, 2004. Recrystallization and related annealing phenomena, The Boulevard, Langford Lane Kidlington, Oxford, UK.
- [20] **Smith W.F.**, 2001. Malzeme bilimi ve mühendisliği, çeviri: **Kımıkoğlu, N.G.**, üçüncü basımdan çeviri, İstanbul.
- [21] **Herlach, M. D.**, 2004. Solidification and crystallization, Wiley-VCH Verlag, Weinheim, Germany.

- [22] **Liu, L., Wu, Z.F. and Zhang, J.**, 2002. Crystallization kinetics of $Zr_{55} Cu_{30} Al_{10} Ni_5$ bulk amorphous alloy, *Journal of Alloys and Compounds*, **339**, 90–95.
- [23] **Kim, Y.C., Lee, J.C., Cha, P.R., Ahn, J.P. and Fleury, E.**, 2006. Enhanced glass forming ability and mechanical properties of new Cu-based bulk metallic glasses, *Materials Science and Engineering A*, **437**, 248–253.
- [24] **Duruk, E.**, 2004. Amorf alaşımlarda kümeli yapıların moleküler dinamik benzetimi, *Yüksek Lisans Tezi*, Fırat Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Elazığ.
- [25] **Qi, Y., Cagin T., Kimura, Y. and Goddard, III W.A.**, 1999. Molecular-dynamics simulations of glass formation and crystallization in binary liquid metals: Cu-Ag and Cu-Ni. *Phys. Rev. B.*, **59**, 3527-3533.
- [26] **Sommer, F.**, 1994. Thermodynamics properties of undercooled liquid metals: experiments and models, *Materials Science and Engineering A*, **178**, 51-54.
- [27] **Desré, P.J., Cini, E. and Vinet, B.**, 2001. Homophase-fluctuation-mediated mechanism of nucleation in multicomponent liquid alloys and glass-forming ability, *J. Non-Crys. Sol.*, **288**, 210-217.
- [28] **Kazanç, S.**, 2004. Bakır bazlı alaşımlarda termoelastik dönüşümlerin moleküler dinamik benzetimi, *Doktora Tezi*, Fırat Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Elazığ.
- [29] **Rapaport, D.C.**, 1997. The art of molecular dynamics simulation, Cambridge, Chambridge University Press, England.
- [30] **Parrinello, M. and Rahman, A.**, 1980. Crystal structure and pair potentials: a molecular-dynamics study, *Phys. Rev. Lett.*, **45**, 1196-1199.
- [31] **Andersen, H.C.**, 1980. Molecular dynamics simulations at constant pressure and temperature, *J. Chem. Phys.*, **72**, 2384.
- [32] **Özgen, S., Kazanç, S. ve Adıgüzel O.**, 1998. İkili ve çok cisim etkileşimleri için potansiyel enerji fonksiyonları, 2. Uluslararası Kızılırmak Fen Bilimleri Kongresi, Kırıkkale, 169-175.

- [33] **Johnson R.A.**, 1989. Alloy models with the embedded-atom method, *Phys. Rev. B.*, **39**, 12554-12559.
- [34] **Kuiying, C., Xianwei, S., Xiumu, Z. and Yiyi, L.**, 1996. Rapid solidification of Cu-25 at.%Ni alloy: molecular dynamics simulations using embedded atom method, *Materials Science and Engineering*, **A214**, 139-145.
- [35] **Kazanç, S.**, 2000. Zor etkili difüzyonsuz faz dönüşümlerinin bilgisayar benzetimi ile incelenmesi, *Yüksek Lisans Tezi*, Fırat Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Elazığ.
- [36] **Singh, G. and Rathore, R.P.S.**, 1994. Generalised morse potential for bcc complex Metals, *Phys. Stat. Sol.*, **135**, 135-513.
- [37] **Janot, C.**, 1992. Quasicrystals, Claredon Press. Oxford, UK.
- [38] **Mizutani, U.**, 2001. Introduction to The Electron Theory of Metals, Cambridge University Press.
- [39] **Belyakova, O.A. and Slovokhotov, L.**, 2003. Structures of large transition metal clusters, *Russian Chemical Bulletin*, **52**, 2299-2327.
- [40] **Erkoc, S.**, 1998. Physics of clusters, *ARI*, **51**, 11-14.
- [41] **Özdoğan, C.**, 1996. Molecular-dynamics computer simulation of copper clusters: structural stability, energetics, and melting, *Doktora Tezi*, ODTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
- [42] **Proykova, A. and Berry, R.S.**, 2006. Insights into phase transitions from phase changes of clusters, *J. Phys. B: At.Mol. Opt. Phys.*, **39**, 167-202.
- [43] **Zuheir Subhi El-bayyari.**, 1993. Molecular-dynamics computer simulation of aluminum bulk, surface, and cluster properties, *Doktora Tezi*, ODTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
- [44] **Taşdelen, F.**, 1989. Küresel harmonikler ve homogen poliharmonik fonksiyonlar, *Yüksek Lisans Tezi*, Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.

- [45] **Karaoğlu, B.**, 2008. Kuantum mekaniğine giriş, Bilgi Tek Yayıncılık, İstanbul.
- [46] **Bransden, B.H. and Joachain C.J.**, 1999. Atom ve moleköl fiziğı, çeviri: **Köksal, F. ve Gümüş, H.**, Bilim Yayıncılık, Ankara.
- [47] **Nelson, D.R. and Toner J.**, 1981. Bond-orientational order, dislocation loops, and melting of solids and smectic-a liquid crystals, *Phys. Rev. B.*, **24**, 363-387
- [48] **Dereli, T. and Verçin A.**, 2000. Kuantum mekaniğı, METU Press, Ankara.
- [49] **Sakurai, J.J.**, 1994. Modern quantum mechanics, revised edition, Addison-Wesley publishing, USA.
- [50] **Nelson, D.R.**, 1983. Order, frustration and defects in liquids and glasses, *Phys. Rev. B.*, **28**, 5515-5535.
- [51] **Kittel C.**, 1996. Introduction to solid state physics, 7th ed., John Wiley & Sons Inc., New York.
- [52] **Dikici M.**, 1993. Katıhal fiziğıne giriş, Ondokuz Mayıs Üniversitesi Basımevi, 23-24, Samsun.
- [53] **Mujica, A., Rubio, A., Munoz, A. and Needs, R. J.**, 2003. High-pressure phases of group-IV, III-V, and II-IV compounds. *Rev. Mod. Phys.*, **75**, 863-912.
- [54] **Prem, M., Krexner, G. and Blaschko, O.**, 1999. Investigation of the two martensitic phase transitions hcp-dhcp and dhcp-fcc in Co-0.85at%Fe by neutron scattering. *Materials Science and Engineering A*, **491**, 273-275.
- [55] **Sringo, F.**, 1996. On the conductivity of topologically disordered systems, *J. Phys. Condes. Matter*, **8**, 1169.
- [56] **Yıldız, A.**, 1995. A new technique to calculate the electronic structure of disordered and quasicrystals in two dimensions, *Doktora Tezi*, University of Leicester, England.

- [57] **Hui, L., Guanghou, W., Jijun, Z. and Xiufang, B.,** 2002. Clusters structures and dynamics of liquid aluminum under cooling conditions, *American Institute of Physics*, **18**, 491-498.
- [58] **Porter, D.A. and Easterling, K.E.,** 1982. Phase transformations in metals and alloys, Second edition, Chapman&Hall. T.J. Press (Padstow) Ltd, UK.
- [59] **Savaşkan, T.,** 2000. Malzeme bilgisi ve muayenesi, Eser ofset, Trabzon.
- [60] **Baret, C. and Massalski, T.B.,** 1982. Structure of metals, Pergemon press, Oxford, UK.
- [61] **Mullin, J.W.,** 2001. Crystallization, Fourth edition, Linacre House, Jordon Hill, Oxford UK.
- [62] **Palumbo, M., Cacciamani, G., Bosco, E. and Baricco, M.,** 2002. Thermodynamic analysis of glass formation in Fe-B system, *Calphad.*, **25**, 625–637.
- [63] **Elliott, S.R.,** 1990. Physics of amorphous materials, University of Cambridge, John Wiley & Sons, Inc., New York.
- [64] **Taylor, J.R. and Zafaritos, C.,** 1996. Fizik ve mühendislikte modern fizik, Güven Yayıncılık, İstanbul.
- [65] **Kocabağ, D.,** Cam kimyası, özellikleri, uygulamaları, Birsen Yayınevi, İstanbul.
- [66] **Güven, A.,** 2000. Metalik camların kristalizasyon koşullarının incelenmesi, *Yüksek Lisans Tezi*, Osmangazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir.
- [67] **Schuh, C.A., Hufnagel, T. C. and Ramamurty, U.,** 2007. Mechanical behavior of amorphous alloys, *Acta Materialia*, **55**, 4067-4109.
- [68] **Lu, K.,** 1996. Nanocrystalline metals crystallized from amorphous solids: nonocrystallization, structure, and properties, *Materials Science and Engineering*, **R16**, 161-221.

- [69] **Schmelzer, J.W.P.**, 2005. Nucleation theory and applications, Wiley –Vch Verlag GmbH&Co., Weinheim.
- [70] **Tanaka, H.**, 2005. Relationship among glass-forming ability, fragility, and short-range bond ordering of liquids, *J. Non-Cryst. Solids*, **351**, 678-690.
- [71] **Yu W., Xiu-xi, W. and Hai-long W.**, 2006. Atomic simulation on evolution of nano-crystallization in amorphous metals, *Tran. Nonferrous Met .Soc. China*, **16**, 327-331.
- [72] **Zhu, X. and Chen, K.**, 2005. Molecular dynamics simulation of homogeneous nucleation of KBr cluster, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, **66**, 1732-1738.
- [73] **Avrami, M.**, 1939. Kinetics of Phase Change. I. General Theory, *J.Chem Phys.*, **7**, 1103-1112.
- [74] **Johnson, W.A. and Mehl, K.F.**, 1939. *Trans Am. Inst. Min. Met. Eng.*, **135**, 419.
- [75] **Xie, X. and Gao, H.**, 1998. Calorimetric studies on the crystallization of $\text{Li}_2\text{S-B}_2\text{O}_3$ glasses, *J .Non-Cryst. Solids*, **240**, 166-176.
- [76] **Wang, Y. and Dellago, C.**, 2003. Structural and morphological transitions in gold nanorods: A computer simulation study. *J. Phys. Chem. B.*, **107**, 9214-9219.
- [77] **Ozgen, S. and Duruk. E.**, 2004, Molecular Dynamics Simulation of Solidification Kinetics of Aluminium Using Sutton-Chen Version of EAM. *Materials Letters*, **58**, 1071-1075 .
- [78] **Qi, Y., Cağın, T., Johnson, W.L. and Goddard III. W.A.**, 2001. Melting and crystallization in Ni nanoclusters: The mesoscale regime. *J. Chem. Phys.*, **115**, 385-394.
- [79] **Celik, F.A., Özgen, S. and Yildiz A.K.**, 2006. A molecular dynamics study on intermediate structures during transition from amorphous to crystalline state, *Molecular Simulation*, **32**, 443-449.

- [80] **Ten Wolde, P. R., Ruiz-Montero, M. J. and Frenkel, D.,** 1996. Numerical calculation of the rate of crystal nucleation in a Lennard-Jones system at moderate undercooling nucleus. *J. Chem. Phys.*, **104**, 9932-9947.
- [81] **Wang, Y., Teitel, S., Dellago, C.,** 2004. Melting of icosahedral gold nanoclusters from molecular dynamics simulations, *The Journal of Chemical Phys.*, **122**, 1-14.
- [82] **Kazanc, S., Celik, F.A., Yildiz A.K and Ozgen, S.,** 2007. Pressure effect on intermediate structures during transition from amorphous to crystalline states of copper, *Computational Materials Science*, **40**, 179-185.
- [83] **Yu, Da-Qi., Chen, M. and Han, Xiu-Jun.,** 2005. Structure analysis methods for crystalline solids and supercooled liquids, *Physical Review E*, **72**, 051202-1.
- [84] **Wang, Y. and Dellago. C.,** 2003. Structural and morphological transitions in gold nanorods: A computer simulation study, *J. Phys. Chem. B*, **107**, 9214-9219.
- [85] **Gasser, U., Schofield, A. and Weitz, D. A.,** 2003. Local order in a supercooled colloidal fluid observed by confocal microscopy. *J. Phys.: Condens. Matter.*, **15**, S375 –S380.
- [86] **Aste., T., Saadatfar, M. and Senden T.J.,** 2005. Geometrical structure of disordered sphere packings, *Physical Review E*, **71**, 061302.
- [87] **Lechner, W. and Dellago. C.,** 2008. Accurate determinations of crystal strctures based on averaged local bond order parameters, *J. Chem. Phys.*, **129**, 114707.
- [88] **Lee, H.J., Cagin, T., Johnson, W.L. and Goddard III. W.A.,** 2003. Criteria for formation of metallic glasses: The role of atomic size ratio, *J. Chem. Phys.*, **119**, 9858-9870.
- [89] **Zhang Y.B., Godfrey, A., Liu, Q., Liu, W. and Jensen, D.J.,** 2009. Analysis of the growth of individual grains during recrystallization in pure nickel, *Acta Materialia*, **57**, 2631-2639.

- [90] **Swygenhoven, H., Spaczer, M. and Caro, A.,** 1999. Microscopic description of plasticity in computer generated metallic nanophase samples: a comparison between Cu and Ni, *Acta Materialia*, **47**, 3117-3126.
- [91] **Kumar, K.S., Swygenhoven, H. and Suresh, S.,** 2003. Mechanical behavior of nanocrystalline metals and alloys, *Acta Materialia*, **51**, 5743-5774.
- [92] **Brandstetter, S., Zhang, K., Escudro, A., Weertman, J.R. and Swygenhoven, H.,** 2008. Grain coarsening during compression of bulk nanocrystalline nickel and copper, *Scripta Materialia*, **58**, 61-64.
- [93] **Neishi, K., Horita, Z. and Langdon T.G.,** 2002. Grain refinement of pure nickel using equal-channel angular pressing, *Materials Science and Engineering A*, **325**, 54-58.
- [94] **Mao, X., Fang, F., Yang, F., Jiang, J. and Tan, R.,** 2009. Effect of annealing on microstructure and properties of CuNi alloy tube, *Journal of Materials Processing Technology*, **209**, 2145-2151.
- [95] **Kazanc, S.,** 2007. Molecular dynamics study of pressure effect on crystallization behavior of amorphous CuNi alloy during isothermal annealing, *Physics Letters A*, **365**, 473-477.
- [96] **Li, J.F., Liu, Y.C., Lu, Y.L., Yang, G.C. and Zhou, Y.H.,** 1998. Structural evolution of undercooled Ni-Cu alloys, *Journal of Crystal Growth*, **192**, 462-470.
- [97] **Zhou, L.Z., Guo, J.T., Li, G.S., Xiong, L.Y., Wang, S.H. and Li, C.G.,** 1999. Investigation of annealing behavior of nanocrystalline NiAl, *Materials & Design*, **18**, 373-377.
- [98] **Bystrzycki, J., Varin, R.A., Nowell, M. and Kurzydowski, K.J.,** 2000. Grain boundary character distribution in B2 intermetallics, *Intermetallics*, **8**, 1049-1059.
- [99] **Desgranges, C. and Delhommelle, J.,** 2009. Molecular simulation of the nucleation and growth of gold nanoparticles, *J. Phys. Chem*, **113**, 3607- 3611.

- [100] **Desgranges, C. and Delhommelle, J.**, 2007. Molecular simulation of cross nucleation between polymorps, *J. Phys. Chem.*, **111**, 1465- 1469.
- [101] **Pei, Q X., Lu, C. and Lee, H.P.**, 2005. Crystallization of amorphous alloy during isothermal annealing: a molecular dynamics study, *J. Phys.: Condens. Matter.*, **17**, 1493–1504.
- [102] **Pelosin, V. and Riviere, A.**, 2004. High temperature structural evolution of a CuAlNi alloy studied by in situ x-ray diffraction and isothermal mechanical spectroscopy, *Material Science and Engineering A*, **370**, 477-480.
- [103] **Richard, P., Oger, L., Troadec, J.P. and Gervois, A.**, 1999. Geometrical characterization of hard-sphere systems, *Physical Review E*, **60**, 4551-4558.

ÖZGEÇMİŞ

Arş. Gör. Fatih Ahmet ÇELİK

Kişisel Bilgiler:

Doğum Tarihi: 1979

Doğum Yeri: Elazığ

Uyruğu: T.C.

Medeni Hali: Bekar

Eğitim:

İlköğretim:

Elazığ Namık Kemal İlköğretim Okulu

Ortaöğretim:

Elazığ Mezre Orta Okulu

Lise:

Elazığ Atatürk Lisesi

Lisans: (1997-2001)

Fırat Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Fizik Bölümü (Elazığ)

Yüksek Lisans: (2001-2004)

Fırat Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü (Elazığ)

Tez Konusu: **Düzensiz Alaşımların Elektronik Yapılarının İncelenmesi**

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Abdulkadir YILDIZ (Fırat Üniversitesi)