

T. C.
FIRAT ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

*SAYISAL HESAPLAMA YÖNTEMLERİNİN ŞEKİL HATIRLAMALI
ALAŞIMLARDA DİFÜZYONSUZ DÖNÜŞÜMLERE UYGULANMASI*

Soner ÖZGEN

DOKTORA TEZİ
FİZİK ANABİLİM DALI

ELAZIĞ
1997

T. C.
FIRAT ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

SAYISAL HESAPLAMA YÖNTEMLERİNİN ŞEKİL HATIRLAMALI
ALAŞIMLARDA DİFÜZYONSUZ DÖNÜŞÜMLERE UYGULANMASI

Soner ÖZGEN

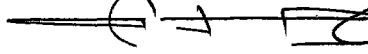
DOKTORA TEZİ
FİZİK ANABİLİM DALI

Bu Tez, ~~05/12/1997~~ Tarihinde, Aşağıda Belirtilen Jüri Tarafından Oybirliği / Oyçokluğu ile Başarılı / ~~Başarısız~~ Olarak Değerlendirilmiştir.

Danışman
Prof. Dr. Osman ADIGÜZEL



Prof. Dr. Mehmet
GÜNDÜZ



Prof. Dr. Mehmet
CEYLAN



Sevgili Eşim Ayla'ya
ve
Biricik Kızım Elif Begüm'e



Ö Z E T

Doktora Tezi

SAYISAL HESAPLAMA YÖNTEMLERİNİN ŞEKİL HATIRLAMALI ALAŞIMLARDA DİFÜZYONSUZ DÖNÜŞÜMLERE UYGULANMASI

Soner ÖZGEN

*Fırat Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Fizik Anabilim Dalı*

1997, sayfa : xvii+145

Şekil hatırlama olayının açıklanmasında temel teşkil eden difüzyonsuz katı-katı faz dönüşümlerinin atomik modelleri, şekil ve hacimce değişebilir bir moleküler dinamik simülasyonu ile incelendi. Bu amaçla; şekil hatırlamalı Ni-%37,5Al, Ni-%50Ti ve Cu-%28Al ikili alaşımlarının atomik etkileşimleri, Lennard-Jones potansiyel enerji fonksiyonu ile temsil edildi. Potansiyel fonksiyonu parametrelerinin belirlenmesinde, teorik yöntemlerin yanısıra optimizasyon yöntemi de kullanıldı. Her bir parametre takımı ile yapılan incelemeler sonucunda, %50 den farklı atomik kompozisyonlu ikili alaşımlar için optimize edilen parametrelerin daha gerçekçi sonuçlar verdiği belirlendi. Optimize parametreler kullanılarak yapılan simülasyon çalışmaları termodinamik ve yapısal bakımdan incelendi. Yapısal analizlerde; atomik konumlar, kısmi çift korelasyon fonksiyonları ve difraksiyon desenleri kullanıldı.

Austenit fazın kompozisyonel düzen durumuna bağlı olarak yapılan termodinamik hesaplamalar sonucunda; işgal atomlarının yapı içinde düzenli dağılması halinde alaşımların daha kararlı, daha sert (rijit) ve daha küçük termal genleşmeye, işgal atomlarının kümelenmesi halinde ise kararsız bir yapıya, daha yumuşak ve daha büyük termal genleşmeye sahip olduğu belirlendi.

Ni-%37,5Al alaşımının hızlı soğutulmasından sonra difüzyonsuz bir faz dönüşümünün olduğu gözlemlendi. Elde edilen martensit fazının yapısal incelemeleri sonucunda ikizlenme benzeri bir örgü kusuru ile atomik düzlemlerde yığılma kusurlarının bulunduğu belirlendi. Daha sonra, aynı alaşım üzerinde soğutma-ısıtma çevrimi yapıldı ve tersinir difüzyonsuz faz dönüşümünün gerçekleştiği görüldü. Sıcaklık çevrimi içinde, ileri ve geri dönüşüm başlama sıcaklıkları arasında bir histerisiz tespit edildi.

Anahtar Kelimeler: Şekil hatırlama olayı, yapısal faz dönüşümleri, potansiyel enerji fonksiyonları, moleküler dinamik simülasyonu, difraksiyon deseni.

SUMMARY

Ph. D. Thesis

APPLICATION OF NUMERICAL CALCULATION METHODS TO THE DIFFUSIONLESS TRANSFORMATIONS IN SHAPE MEMORY ALLOYS

Soner ÖZGEN

Fırat University

Graduate School of Natural and Applied Sciences

Department of Physics

1997, page : xvii+145

The atomic models of solid-solid diffusionless phase transformations which are essential at the explanation of shape memory effect were investigated by a molecular dynamics simulation technique which allows the system to vary in size and shape. For this purpose, the atomic interactions of binary shape memory Ni-%37.5Al, Ni-%50Ti and Cu-%28Al alloys were represented by Lennard-Jones potential energy function. For the determination of the parameters of potential energy function, optimisation method was used as well as the theoretical methods. We have reached the following results by the examinations carried out by each set of parameters; the optimised parameters for the binary alloys with different compositions from 50% give more realistic results than the theoretical parameters. Simulation studies carried out using the optimised parameters were investigated from the thermodynamical and structural points of view. At the structural analysis; atomic sites, partially pair correlation functions and diffraction patterns were employed.

By the thermodynamic calculations performed depending on the compositional configuration of the austenite phase we have determined that the alloy is more stable and harder, and has a small thermal expansion coefficient in the compositional ordered case whereas it is soft and has an unstable structure and a big thermal expansion coefficient in the clusteral case.

A diffusionless phase transformation was observed at Ni-37.5Al alloy after the quench. By the structural investigations on the martensite phase it was determined that the martensite phase has a twin-like lattice defect and stacking faults at the atomic planes. Heating-cooling cycle was performed on the same alloy and it was observed that diffusionless reversible phase transformation which has a hysteresis between forward and reverse transformation start temperatures has occurred

Keywords: Shape memory effect, structural phase transformations, potential energy functions, molecular dynamics simulation, diffraction patterns.

TEŞEKKÜR

Şekil hatırlamalı alaşımların günümüzdeki teknolojik uygulamaları her ne kadar yaygın değil ise de gelecekte pek çok uygulamada vazgeçilmez malzemeler arasında yer alacağı açıktır. Bu kadar önemli ve üzerinde çalışması oldukça eğlenceli olan bu alaşımların fiziksel özelliklerini, günümüz teorik fizikçilerinin *O'nsuz olmaz!* şeklinde değerlendirdikleri bilgisayarlar yardımıyla çalışma fırsatını veren, çalışmalarım süresince konu üzerinde yaptığımız tartışmalarda ufkumu genişleten danışman hocam Prof. Dr. Osman ADIGÜZEL Bey' e çok teşekkür ederim.

Zor ve uzun süren çalışmalarda çalışma ortamındaki huzur, mesai arkadaşları arasındaki birlik ve beraberlik başarıyı etkileyen önemli bir faktördür. Bunların sağlanmasında gayretlerini esirgemeyen öncelikle Bölüm Başkanımız Prof. Dr. Mehmet CEYLAN Bey' e, tüm hocalarıma ve mesai arkadaşlarıma şükranlarımı sunarım.

Katıhal fiziğinin önemli problemlerinden biri olan ve oldukça geniş bir alana yayılan *Yapısal Faz Dönüşümleri* üzerine elde ettiğim sonuçların değerlendirilmesinde ve yaptığım bilgisayar deneylerinin planlanmasında emeği geçen, maddi ve manevi destekleri ile hep yanımda bulduğum değerli hocalarım Yrd. Doç. Dr. Nejdet KAYALI' ya ve Yrd. Doç. Dr. Veysel KUZUCU' ya da teşekkür ederim.

Ayrıca, çalışmalarımı yaptığım bilgisayar programının yazımında çıkan problemlerin çözülmesinde yardımcı olan değerli arkadaşlarım Arş. Gör. İzzet KARA'ya ve A. Birkan SELÇUK'a da teşekkür ederim.

Lisansüstü eğitim yapmamı çok isteyen ve bu nedenle bu tezin oluşumunda en önemli katkıyı sağlayan, beni yetiştiren, doğduğum günden bugünlere kadar daima yanımda olan Anneme, çalışmalarına onunla başlayıp onsuz tamamladığım Babama, çalışmalarım boyunca benimle beraber aynı zorlukları çeken, maddi ve manevi bütün desteğini veren Sevgili Eşim Ayla' ya da sonsuz teşekkür ederim.

Soner ÖZGEN

İÇİNDEKİLER

ÖZET	iv
SUMMARY	v
TEŞEKKÜR	vi
İÇİNDEKİLER	vii
ŞEKİLLER LİSTESİ	ix
TABLOLAR LİSTESİ	xiv
SİMGELER LİSTESİ	xv
1. GİRİŞ	1
2. METAL VE ALAŞIMLARDA DİFÜZYONSUZ FAZ DÖNÜŞÜMLERİ ...	6
2.1. Martensitik Faz Dönüşümleri	7
2.1.1. Termoelastik martensitik faz dönüşümleri	10
2.2. β - Faz Alaşımlarında Şekil Hatırlama Olayı	12
2.2.1. β - Faz alaşımlarının kristal yapıları	14
2.3. Tipik Şekil Hatırlamalı Alaşımların Faz Diyagramları	15
3. DİFÜZYONSUZ DÖNÜŞÜMLERİN KRİSTALOGRAFİSİ	17
3.1. Saf Örgü Distorsiyonu (Bain Distorsiyonu)	20
3.2. Martensit Kristal Yapıları	23
4. BİLGİSAYARLA HESAPLAMA YÖNTEMLERİ	26
4.1. Standart Moleküler Dinamik Yöntemi	27
4.2. Hacimce Değişebilir Moleküler Dinamik Yöntemi ((NpH) topluluğu)	28
4.3. Şekil ve Hacimce Değişebilir Moleküler Dinamik Yöntemi	29
4.4. Hareket Denklemlerinin Sayısal Çözümü (Algoritmalar)	32
4.5. Bilgisayarla Hesaplama Yöntemlerinde Katı Faz Analiz Teknikleri	38
4.5.1. Termodinamik analizler	38
4.5.2. Atomik koordinatların izlenmesi	39
4.5.3. Radyal dağılım fonksiyonları	40
4.5.4. Kare ortalama yerdeğiştirmeler	42
4.5.5. Yapı faktörünün hesaplanması	43
5. ATOMİK ETKİLEŞMELER	44
5.1. Potansiyel Enerji Fonksiyonları ile Faz Diyagramlarının İlişkisi	46
5.2. Potansiyel Enerji Fonksiyonları	49
5.2.1. İki cisim etkileşimleri	49
5.2.2. Çok cisim etkileşimleri	55
6. BİLGİSAYAR UYGULAMALARI	58
6.1. Algoritma	58
6.2. Başlangıç Şartlarının Hazırlanması	61

6.2.1. Atom konumlarının belirlenmesi	62
6.2.2. Atom hızlarının belirlenmesi	66
6.2.3. Başlangıç hacminin belirlenmesi	67
6.3. Programın Bilgisayar Üzerinde Test Edilmesi	68
6.4. Numunelerin Tanımlanması	69
6.5. Birim Sisteminin Belirlenmesi ve Algoritma Parametreleri	75
7. BULGULAR ve TARTIŞMA	76
7.1. Model Potansiyel Enerji Fonksiyonu ve Statik Örgü Enerjileri	77
7.1.1. Teorik hesaplanan parametreler ve sonuçları	78
7.1.2. Optimize parametrelerin sonuçları	83
7.2. Austenit Faz Özelliklerinin Düzen Durumuna Bağlı İncelenmesi	88
7.2.1. Termodinamik analizler	90
7.2.2. Yapısal analizler	94
7.3. Martensit Fazın Üretilmesi	99
7.3.1. bcc örgünün kararsızlığı ve bcc → martensit dönüşümünün incelenmesi	99
7.3.2. Hızlı soğutma ile martensit fazın elde edilmesi	104
7.3.3. Martensit fazın termodinamik analizi	106
7.3.4. Martensit fazın kristalografik analizi	108
7.4. Sıcaklık Etkili Difüzyonsuz Faz Dönüşümleri	117
8. SONUÇLAR	121
İLERİ ÇALIŞMALAR İÇİN ÖNERİLER	127
KAYNAKLAR	128
EKLER	141

ŞEKİLLER LİSTESİ

Sayfa

- Şekil 1.1:** Martensitin atomik, mezoskopik ve makroskopik yapılarını karakterize eden şematik görüntü. 4
- Şekil 2.1:** Atomik konfigürasyona bağlı olarak Gibbs serbest enerjisinin tipik değişimi. 6
- Şekil 2.2:** Austenit ve martensit faz serbest enerjilerinin sıcaklıkla tipik bir değişimi [Nishiyama, 1978]. 7
- Şekil 2.3:** Termoelastik (Au-Cd) ve termoelastik olmayan (Fe-Ni) tarzda dönüşüm sergileyen alaşımlarda ileri ve geri martensitik dönüşüm karakteristiği [Wechsler, 1985]... 10
- Şekil 2.4:** Tek ve çift yönlü şekil hatırlama olayının makroskopik gösterimi. 13
- Şekil 2.5:** (a) DO_3 ve (b) $B2$ süperörgü yapıları. Buradaki A_1 ve B_1 , DO_3 süperörgüsünün, A_2 ile B_2 de $B2$ süperörgüsünün $[110]$ doğrultusundaki ardışık iki düzlemini göstermektedir [Warlimont ve Delaey, 1974]. 15
- Şekil 2.6:** Yaygın olarak kullanılan ikili alaşımların faz diyagramları. (a) Cu-Zn, (b) Cu-Al [Miyazaki ve Otsuka, 1989], (c) Ti-Ni [Porter ve Easterling, 1992] ve (d) Ni-Al [Miracle, 1993]. 16
- Şekil 3.1:** Martensit dönüşümünün difüzyonsuz tabiatına bağlı düzlem ve doğrultulardaki değişim. **A** ve **M** harfleri sırasıyla austenit ve martensit bölgelerini gösterir. Martensit bölge üzerindeki oklar, dönüşümü sağlayan ve habit düzlemine paralel olan kesme zorlarını temsil eder [Porter ve Easterling, 1992; Çakmak, 1992]. 18
- Şekil 3.2:** Düzlemi değiştirmeyen deformasyon şartının üç boyutlu idealize edilmiş gösterimi. **s**, **ABCD** düzlemine paralel basit kesmeyi, **V** ise **s** kesmesine dik hacim değişimini temsil eder [Christian, 1994]. 19
- Şekil 3.3:** (a) Ana örgü, (b) örgü zorlanması (şekil zorlanması), (c) örgüyü değiştirmeyen şekil zorlanması ve (d) toplam şekil deformasyonunu minimuma indiren (yaklaşık sıfır), örgü zorlanması ve örgüyü değiştirmeyen zorlanmanın birleşimi. Toplam şekil deformasyonunun ikizlenmeyle meydana gelmesi halinde (e) ve (f) de görülen deformasyon tipleri gözlenir. **A** ve **B** harfleriyle gösterilen bölgeler birbirleriyle ikiz ilişkilidir [Barret ve Massalski, 1982; Wayman, 1994]. 19
- Şekil 3.4:** fcc $\rightarrow$ bcc dönüşümünü sağlayan Bain distorsiyonu. (a) γ fazındaki demirin bitişik iki fcc birim hücresi ve sadece koordinat seçimiyle gösterilen bct hücre (kalın çizgi), (b) α demirin bcc birim hücresi. Burada a_0 fcc örgünün örgü parametresidir. 21
- Şekil 3.5:** bcc $\rightarrow$ fcc dönüşümünü sağlayan saf örgü deformasyonu. (a) Dört adet bcc birim hücresi içinde koordinat seçimiyle gösterilebilen fct birim hücresi (kalın çizgili), (b) fct hücresinin kendi eksen sistemiyle gösterimi ve (c) fct birim hücresine Bain distorsiyonu uygulandıktan sonra elde edilen fcc birim hücresi. 22

- Şekil 3.6:** (a) B2 tipi süperörgünün (110) sıkı paket düzlemi ve (b) hekzagonal distorsiyonla fcc örgünün ideal (111) sıkı paket düzlemine dönüşmesi. 22
- Şekil 3.7:** B2 süperörgülü β_2 ana fazından ortaya çıkan periyodik yığılımlı martensit yapısının sıkı paket düzlemleri üzerindeki üç tip atomik yerleşim [Miyazaki ve Otsuka, 1989]. 23
- Şekil 3.8:** (a) B2 süper örgünün $(0\bar{1}1)$ düzlemindeki yığılım düzeni, (b) 3R (ABC), (c) 3R (ACB), (d) 9R (ABCBCACAB), (e) 9R (ACBCBABAC), (f) 2H (AB) [Saburi vd., 1979]. 25
- Şekil 4.1:** PR teorisinde düşünülen MD hücresinin Kartezyen koordinat sistemindeki görüntüsü. Şeklin daha fazla karışmasını önlemek için B ve C vektörlerinin x , y , z bileşenleri gösterilmemiştir. 31
- Şekil 4.2:** İki boyutlu kare örgüde periyodik sınır şartlarının uygulanması. MD hücresi kenarları kalın çizgi ile belirtilmiştir. i parçacığının minimum görüntü hücresi (- - - -) çizgisi ile gösterilmiştir [Evans ve Morriss, 1984]. 38
- Şekil 4.3:** NiAl alaşımındaki martensit faz dönüşümünün MD yöntemiyle incelenmesi [Shao vd., 1996]. 40
- Şekil 4.4:** $g(r)$ radyal dağılım fonksiyonunun iki boyutlu kare örgüde elde edilişi. 41
- Şekil 4.5:** (a) 500 atomlu fcc ve (b) 432 atomlu bcc ideal yapılarının radyal dağılım fonksiyonları. Burada r_0 en yakın komşu atom uzaklığıdır. 41
- Şekil 4.6:** Saf alüminyumun radyal dağılım fonksiyonu. (a) sıvı, (b) amorf ve (c) kristal [Lu ve Szpunar, 1993]. 42
- Şekil 5.1:** İki atom arasındaki ikili etkileşme potansiyelinin atomlararası uzaklığa bağlı olarak tipik bir değişimi. Potansiyelin minimum değer aldığı r_0 uzaklığı atomlar arasındaki denge bağ uzunluğudur. 45
- Şekil 5.2:** İkili katı çözeltinin şematik yapısı ve atomlar arasındaki bağlar. 46
- Şekil 5.3:** Katı çözeltilerin muhtemel yapılarının şematik görüntüsü. (a) Düzenli katı çözelti, (b) kümelenme. 48
- Şekil 5.4:** Nikel parametreleri için Morse fonksiyonunun r ye karşı değişimi. 51
- Şekil 5.5:** Cu-Y parametreleri için Lennard-Jones fonksiyonunun r ye karşı değişimi. 52
- Şekil 5.6:** Yarı-kararlı örgü verecek şekilde düzeltilmiş Lennard-Jones potansiyel fonksiyonları. (a) (5.15) bağıntısıyla düzeltilmiş LJ fonksiyonu. Böyle bir düzeltme ile ikiden fazla minimum elde edilmektedir. (b) (5.16) bağıntısıyla düzeltilmiş LJ fonksiyonu. Burada r_0 bir fcc örgü için, r_1 ise bcc örgü için denge bağ uzunluğudur. 55
- Şekil 6.1:** bcc birim hücreye sahip B2 süperörgülü 128 atomdan oluşan kübik bir MD hücresinin başlangıç atom yerleşimi. Şeklin anlaşılmasını kolaylaştırmak için ön tarafta bulunan birim hücreler çizilmemiştir. x işaretli örgü noktaları periyodik sınır şartlarını

sağlaması için boş bırakılır. Böylece, MD hücresinin periyodik olarak uzayı doldurması sağlanır. 64

Şekil 6.2: Birim hücresi bcc olan A-%37,5B kompozisyonlu 1024 atomdan oluşan bir MD hücresinin (110) düzlemindeki işgal atomları (a) düzensiz, (b) kümelenme ve (c) düzenli dağılımı. İçi dolu büyük daireler α tipi, küçükler β tipi ve kareler de işgal atomlarını göstermektedir. 65

Şekil 6.3: Ksenonun erime sıcaklığı civarında konfigürasyonel potansiyel enerjisinin sıcaklıkla değişimi. Değişim, fcc yapılu MD hücresindeki 32, 108, 256 ve 500 atom için incelenmiştir. $\epsilon=0,0191\text{eV}$ dur. Ksenonun deneysel erime sıcaklığı 161,39K dir ve hesaplarda yapılan hata ~%6 dır [Özgen vd., 1996c]. 68

Şekil 6.4: 1024 atomlu A-1 numunesinin katı→sıvı faz geçişi bölgesinde potansiyel enerjinin (b), tüm örgü üzerinden elde edilen kare ortalama yerdeğiştirmesinin (c), iç basıncının (d) değişimleri. 73

Şekil 6.5: A-1 numunesinin katı-sıvı faz geçişi bölgesinde birim hücre örgü parametresindeki değişim. Uygulanan sıcaklık değişim programı Şekil 7.1 deki ile aynıdır. 74

Şekil 6.6: 1024 atomlu A-1 numunesi için katı-sıvı faz geçişi öncesi ve sonrası kısmi çift korelasyon fonksiyonlarında meydana gelen değişimler. 74

Şekil 7.1: Teorik hesaplanan PEF parametreleri ile elde edilen, atomlararası uzaklığa bağlı potansiyel enerji değişimleri. (a) A-1, (b) A-2 ve (c) A-3 numuneleri için. 79

Şekil 7.2: (a) NiAl, (b) NiTi ve (c) CuAl numunelerinin, teorik hesaplanan PEF parametreleri ile elde edilen, farklı kompozisyonları için potansiyel enerjilerinin C/A oranına bağlı değişimleri. Kompozisyon, birinci elementin atomik yüzdesi olarak eğriler üzerinde belirtilmiştir. Her üç grafikte de C/A nın 1,0 değeri bcc örgüye karşılık gelmektedir. 80

Şekil 7.3: (a) A-1, (b) A-2 ve (c) A-3 numunelerinin, teorik hesaplanan PEF parametreleri ile elde edilen, orijinal kompozisyonları ve minimum örgü enerjisi veren sabit hacim değerleri için potansiyel enerjilerinin C/A oranına bağlı değişimleri. 82

Şekil 7.4: Optimize parametreler kullanılarak elde edilen, ikili atomik etkileşme enerjilerinin atomlararası uzaklığa bağlı değişimleri. (a) A-1, (b) A-2 ve (c) A-3 numuneleri için. 84

Şekil 7.5: Optimize parametreler kullanılarak elde edilen, numunelerin farklı kompozisyonları için sabit hacimde potansiyel enerjilerinin C/A oranına bağlı değişimleri. (a) NiAl, (b) NiTi ve (c) CuAl alaşımları için. 85

Şekil 7.6: Optimize PEF parametreleri kullanılarak elde edilen, sabit hacimde potansiyel enerjinin C/A oranına bağlı değişimleri. (a) A-1, (b) A-2 ve (c) A-3 numuneleri için. 86

Şekil 7.7 : 1024 atomlu A-1 numunesinin 1273K de 10000 integrasyon adımı (39,6ps) boyunca zamana bağlı kararlılığı. (a) Düzenli, düzensiz ve kümeli yapılar için atom başına potansiyel enerjideki dalgalanmalar, (b) düzenli yapı için iç basınçtaki dalgalanmalar, (c) üç farklı düzen durumu için atomik hacimdeki dalgalanmalar, (d) düzenli yapı için kare ortalama yerdeğiştirmedeki dalgalanmalar. Açık tonlu kalın çizgiler, doğrusal eğri denkleştirme yöntemiyle elde edilen ortalamalardır. 89

Şekil 7.8: 432 atomlu düzenli austenit fazın sıfır basınç altında sıcaklığa bağlı tepkisi. (a) Sıcaklığın zamanla (integrasyon adımıyla, $\Delta t=3,96\text{fs}$ dir) değişimi, (b) atom başına potansiyel enerji, (c) atomik hacim, (d) basınç. 91

Şekil 7.9: 432 atomlu düzenli austenit fazın 1273K de basınca bağlı tepkisi. (a) Basıncın zamanla (integrasyon adımıyla, $\Delta t=3,96\text{fs}$ dir) değişimi, (b) atom başına potansiyel enerji, (c) atomik hacim, (d) sıcaklık. 92

Şekil 7.10: 1024 atomlu düzensiz B2 süperörgüye sahip A-1 numunesinin 1273K de 10000 integrasyon adımı yaşlandırıldıktan sonraki atomik konumları. Şekiller atomların tamamı kullanılarak çizilmiştir. Yani, ardışık düzlemlerin hepsi üst üste çizilmiştir. (a) (u00), (b) (0v0) ve (c) (00w) düzleminden (veya sırasıyla [100], [010] ve [001] doğrultularından) bakış. α ve β sırasıyla Ni ve Al altörgülerinin örgü noktalarını göstermektedir. 95

Şekil 7.11: 1273K de 10000 integrasyon adımı yaşlandırılan 1024 atomlu düzensiz B2 süperörgüsüne sahip A-1 numunesinin kısmi çift korelasyon fonksiyonları. Radyal uzaklıklar, potansiyel enerjinin $5,64\text{\AA}$ ($r_c=2,5\sigma$, Verlet liste kesimi ile birlikte $r_L=2,5\sigma+0,3\sigma=6,32\text{\AA}$) uzaklığında kesilmesinden dolayı kısa tutulmuştur. 96

Şekil 7.12: 1273K de 10000 integrasyon adımı yaşlandırılan 1024 atomlu düzensiz B2 süperörgüsüne sahip A-1 numunesinin difraksiyon deseni. (a) Gerçek deneysel sonuçlar ile benzerliği vurgulamak için siyah fon kullanılarak çizilen desen, (b) sadece kontur halkaları ile çizilen desen. 97

Şekil 7.13: fcc örgü potansiyeli alanında bulunan bir bcc örgünün kararsızlığı. (a) atom başına potansiyel enerjinin, (b) kare ortalama yerdeğiştirmenin, (c) MD hücre eksen boylarının zamanla değişimleri. 100

Şekil 7.14: (a) bcc örgünün (110) düzlemi üzerinde bulunan atomların konumları. (b) ve (c) aynı atomların bcc $\rightarrow$ martensit dönüşümünden sonra farklı görüntü açıları altında bilgisayar ekranından alınan konumları. x eksenı sayfa normaline paralel, z eksenı sayfa düzlemi içindedir. 101

Şekil 7.15: bcc yapının martensit yapıya dönüşümünden sonra elde edilen radyal dağılım fonksiyonu. 102

Şekil 7.16: (a) bcc $\rightarrow$ martensit yapısal dönüşümü çalışmasının 100. integrasyon adımındaki (0,399ps sonra) atomik yapının, (b) 1600. adımıdaki atomik yapının tüm atom

konumları kullanılarak elde edilen difraksiyon desenleri. (b) deki h ve k eksenleri üzerindeki değerler bcc örgüye göre verilmiştir. 103

Şekil 7.17: Austenit fazda bulunan 1024 atomlu A-1 numunesinin, (a) daki sıcaklık değişim programı uygulanarak hızlı soğutulması sonucu elde edilen; (b) atom başına potansiyel enerjisi, (c) iç basıncı, (d) atomik hacmi, (e) bütün atomlar üzerinden alınan kare ortalama yerdeğiştirmesi. 105

Şekil 7.18: A-1 numunesinin termodinamik parametrelerinin belirlenmesinde kullanılan 432 atomlu MD hücresinin, (a) sıcaklık değişim programı, (b) basınç değişim programı, (c) atom başına potansiyel enerjisi, (d) atomik hacmi, (e) eksen oranları (şekil faktörü), (f) eksen uzunlukları. Açık tonlu kalın düşey çizginin sol tarafında bulunan eğriler sıcaklık değişimine, sağ tarafındakiler ise basınç değişimine aittir. 107

Şekil 7.19: Hızlı soğutma esnasında MD hücresinin örgü parametrelerinde meydana gelen değişimler. (a) Şekil faktörü, (b) MD hücresinin eksen uzunlukları, (c) MD hücre eksenleri arasındaki açılar. 109

Şekil 7.20: $B2 \rightarrow$ martensit dönüşümü boyunca atomların izlediği yollar. Çizimde 1024 atomun tamamı kullanılmıştır. A ve B dönüşümden önceki eksenleri, A' ve B' dönüşümden sonraki eksenleri göstermektedir. 111

Şekil 7.21: Hızlı soğutma ile elde edilen martensit fazın ve dönüşüm öncesi $(110)_{B2}$ düzleminde bulunan atomların yerleşim düzeni. (a), (c) ve (e) dönüşüm öncesi, (b), (d) ve (f) dönüşüm sonrası $(110)_{B2}$ düzleminde bulunan atomların farklı açılardan görünüşü. Sayfa düzlemi $y - z$ düzlemine paraleldir. 112

Şekil 7.22: Martensit fazdaki MD hücresinin $[001]$ MD hücresi doğrultusundaki ilk üç düzleminde bulunan atom konumlarının bir bölümüne ait üç boyutlu görünümü ve buradan çıkarılan birim hücre modeli. 114

Şekil 7.23: 1024 atomlu A-1 numunesinin hızlı soğutulması sonunda oluşan martensit yapıya ait kısmi çift korelasyon fonksiyonları. 115

Şekil 7.24: Hızlı soğutulmuş 1024 atomlu A-1 numunesinin martensit yapısından alınan; (a) difraksiyon deseni, (b) difraksiyon desenindeki şiddetleri vurgulamak için çizilen üç boyutlu ortogonal şiddet grafiği. 116

Şekil 7.25: 432 atomlu A-1 numunesine uygulanan soğutma-ısıtma çevrimi. (a) sisteme uygulanan sıcaklık programı, (b) atom başına potansiyel enerji, (c) atomik hacim, (d) kare ortalama yerdeğiştirme, (e) şekil faktörü, (f) MD hücresinin eksen uzunlukları. Soğutma ve ısıtmada sıcaklık değişim hızı $0,375K/5\Delta t$ dir. 118

Şekil 7.26: 432 atomlu A-1 numunesinin soğutma-ısıtma çevriminden elde edilen histerisizler. 120

TABLolar LİSTESİ

Sayfa

Tablo 2.1: Martensitik dönüşümlerin kinetik karakteristikleri.	 9
Tablo 2.2: Termoelastik martensitik dönüşüm gösteren bazı alaşımlar [Miyazaki ve Otsuka, 1989].	 11
Tablo 3.1: β faz alaşımlarının austenit ve martensit yapılarının özellikleri ve notasyonları [Delaey ve Chandrasekaran, 1995].	 24
Tablo 5.1: Morse fonksiyonu parametrelerinin çeşitli elementler için değerleri.	 50
Tablo 5.2: Lennard-Jones fonksiyonu parametrelerinin çeşitli maddeler için değerleri.	 52
Tablo 5.3: Çeşitli maddeler için Buckingham fonksiyonunun parametreleri.	 53
Tablo 6.1: bcc veya fcc birim hücreye sahip kübik MD hücresine yerleştirilebilecek atom sayıları. Baz atom sayısı bcc için 2, fcc için 4 tür.	 64
Tablo 6.2: Ni, Ti, Cu, Al, A-1, A-2 ve A-3 numunelerinin literatürdeki erime sıcaklıkları (T_m), kristal özellikleri ve örgü parametreleri, en yakın atomlararası uzaklıkları (r_0), 0K ve latm basınçtaki bağlanma enerjileri (E_B), hacim modülleri (B_m) ve lineer termal genleşme katsayıları (α_l).	 70
Tablo 6.3: Ni, Ti, Cu, Al, A-1, A-2 ve A-3 numunelerinin teorik hesaplanan LJ potansiyel parametreleri. Alaşımlar için aynı cins atomlar arasındaki potansiyel parametreleri ($\alpha\alpha$, $\beta\beta$) saf element parametreleri ile aynıdır.	 70
Tablo 6.4: Numunelerin, teorik olarak belirlenen potansiyel parametreleri kullanılarak elde edilen erime sıcaklıkları (T_m) ve en yakın komşu atom uzaklıkları (r_0). A-1 ve A-3 numuneleri için işgal atomları, düzensiz bir örgü sağlayacak şekilde, her iki alaşım sistemi için de aynı gelişigüzel sayılar dizisi kullanılarak dağıtılmıştır. Parantez içinde verilen değerler % olarak Tablo 6.2 deki literatür değerlerinden sapmaları göstermektedir.	 71
Tablo 6.5: Ni, Ti, Cu, Al, A-1, A-2 ve A-3 numunelerinin, bilgisayar deneyleri yardımıyla optimize edilen LJ potansiyel parametreleri.	 71
Tablo 6.6: Optimize PEF parametreleri kullanılarak elde edilen numune özellikleri. Parantez içinde verilen değerler % olarak literatür değerinden sapmaları göstermektedir.	... 72
Tablo 6.7: İndirgenmiş niceliklerin birimsel değerleri.	... 75
Tablo 7.1: 432 atomlu düzenli, düzensiz ve kümeli yapıların bazı termodinamik parametrelerinin sıcaklıkla değişimi. Değerler sıfır basınç için hesaplanmıştır.	 90
Tablo 7.2: 432 atomlu düzenli, düzensiz ve kümelenme durumları için nicelik ortalamalarının basınca bağlı değişimleri. Sıcaklık 1273K de sabit tutulmuştur.	 93

SİMGELER LİSTESİ

a, b, c	: Birim hücre parametreleri.
$\mathbf{a}, \mathbf{b}, \mathbf{c}$	: Birim hücre vektörleri.
a_f	: fcc örgü parametresi.
a_β	: bcc örgü parametresi.
A, B, C	: Moleküler dinamik hücresinin eksen uzunlukları.
$\mathbf{A}, \mathbf{B}, \mathbf{C}$	: Moleküler dinamik hücresinin vektörleri.
A_f	: Martensit $\rightarrow$ Austenit ters dönüşümünün tamamlanma sıcaklığı.
A_s	: Martensit $\rightarrow$ Austenit ters dönüşümünün başlama sıcaklığı.
bcc	: Cisim merkezli kübik örgü.
bct	: Cisim merkezli tetragonal örgü.
B_m	: Hacim esnekliği modülü.
D	: Morse fonksiyonu için çözülme enerjisi parametresi.
E	: Toplam enerji.
E_c	: Kohesif enerji.
e/a	: elektron / atom oranı.
fcc	: Yüzey merkezli kübik örgü.
fct	: Yüzey merkezli tetragonal örgü.
$\mathbf{F}_i$	: i atomuna etkiyen kuvvet.
f_j	: j atomunun atomik saçma faktörü.
f_{ij}	: i ve j atomları arasındaki kuvvetin büyüklüğü.
$\mathbf{G}$	: Metrik tensör ($\mathbf{G}=\mathbf{h}^t\mathbf{h}$).
$g(r)$	: Radyal dağılım fonksiyonu.
$\mathbf{h}$	: Moleküler dinamik hücre şeklini tanımlayan 3x3 lük bir matris.
H	: Entalpi.
k_B	: Boltzmann sabiti.
$\mathbf{k}$	: Ters örgü üzerinde bir vektör.
L_A	: Andersen tarafından önerilen, hacimce değişebilir moleküler dinamik hücresinin Lagranj ifadesi.
L_{PR}	: Parrinello ve Rahman tarafından önerilen, hacim ve şekilce değişebilir moleküler dinamik hücresinin Lagranj ifadesi.
L_s	: İzozor şartını sağlayan istatistiksel mekanik topluluğun Lagranj ifadesi.
L	: Kübik MD hücresinin kenar uzunluğu.
$L1_0$	: Cu_3Au -I tipi birim hücre.
m_i	: i atomunun kütlesi.
M_f	: Austenit $\rightarrow$ martensit ileri dönüşümünün tamamlanma sıcaklığı.
M_s	: Austenit $\rightarrow$ martensit ileri dönüşümünün başlama sıcaklığı.
n	: İntegrasyon adımı sayısı.

$n(r)$	: Koordinasyon sayısı.
N	: Atom sayısı.
p	: Basınç.
$P(r)$	: Düzeltme fonksiyonu.
r_{ij}	: i ve j atomları arasındaki uzaklık.
r_c	: Potansiyel kesim uzaklığı.
r_o	: En yakın atomlar arasındaki uzaklık
$r_{\alpha\beta}$	: İki atomlu sistemlerde $A(\alpha)$ ve $B(\beta)$ tipi atomlar arasındaki uzaklık.
$\hat{r}_{ij}$	: i ve j atomları arasındaki vektörün birim vektörü.
$\dot{r}_i$	: i atomunun hızı.
R	: Atomik yerdeğiştirme.
s_i	: i atomunun moleküler dinamik hücre eksenlerine göre konum vektörü.
$S(k)$	: Statik yapı faktörü.
S	: Sistem üzerine etkiyen dış zor.
t	: Zaman.
t	: Germe (tension).
T	: Sıcaklık.
$\text{Tr}(X)$	: X matrisinin veya tensörünün izi.
T_m	: Erime sıcaklığı.
u	: Yerdeğiştirme.
U/N	: Atom başına potansiyel enerji.
V	: Hacim.
W	: Parrinello-Rahman teorisinde kütle boyutlu bir sabit.
X^t	: X matris veya tensörünün transpoz.
$\ddot{X}$	: X niceliğinin zamana göre ikinci türevi, ivme.
α_L	: Lineer termal genleşme katsayısı.
β_V	: Hacimce termal genleşme katsayısı.
Δt	: İntegrasyon adımı büyüklüğü.
ΔT	: Sıcaklık histerisizi.
$\epsilon_{\alpha\beta}$	: Lennard-Jones potansiyel fonksiyonunun iki atomlu sistemler için enerji parametresi.
$\phi_{\alpha\beta}$	: İki atomlu sistemler için $A(\alpha)$ ve $B(\beta)$ tipi atomlar arasındaki potansiyel enerji fonksiyonu.
Ω	: Moleküler dinamik hücresinin hacmi.
$\dot{\Omega}$	: Moleküler dinamik hücresinin hacim değişim hızı.
Π	: Mikroskopik zor tensörü.
$\sigma_{\alpha\beta}$	: Lennard-Jones potansiyel fonksiyonunun iki atomlu sistemler için uzunluk parametresi.
σ	: Moleküler dinamik hücresinin yüzeylerini tanımlayan yüzey tensörü.

- ξ_i : i atomunun moleküler dinamik hücre eksenlerine göre konum bileşeni, x.
 η_i : i atomunun moleküler dinamik hücre eksenlerine göre konum bileşeni, y.
 ζ_i : i atomunun moleküler dinamik hücre eksenlerine göre konum bileşeni, z.

Kısaltmalar

- A-1 : Ni-%37,5Al numunesi.
A-2 : Ni-%50Ti numunesi.
A-3 : Cu-%28Al numunesi.
EXAFS : İnce yapıda geniş spektrumlu X-ışını absorpsiyonu (Extended X-ray Absorption Fine Structure).
ICOMAT: International Conference on the Martensitic Transformations.
IPS : Düzlemi değiştirmeyen zorlanma (Invariant Plane Strain).
LIS : Örgüyü değiştirmeyen zorlanma (Lattice Invariant Strain).
LJ : Lennard - Jones.
MD : Moleküler Dinamik.
MC : Monte Carlo.
OWME : Tek yönlü hatırlama olayı (One Way Memory Effect).
PE : Kauçuk benzeri esneklik (Pseudo-Elasticity).
PEF : Potansiyel Enerji Fonksiyonu.
PR : Parrinello - Rahman.
SMA : Şekil hatırlamalı alaşım (Shape Memory Alloy).
SME : Şekil hatırlama olayı (Shape Memory Effect).
TWME : Çift yönlü hatırlama olayı (Two Way Memory Effect).

Düzenli : Kompozisyonun %50 den farklı olması halinde, zengin olan elementin fazla atomlarının (işgal atomları) karşı cins atomların örgü noktalarına belirli bir düzenle homojen olarak yerleşmesi durumu.

Düzensiz: İşgal atomlarının karşı cins atomların örgü noktalarına gelişigüzel yerleşmesi durumu.

Kümelenme: İşgal atomlarının karşı cins atomların örgü noktalarına kümelenerek dağılması durumu.

1. GİRİŞ

Tarihte bir çağa adını veren *Tunç*'un keşfedilmesi ve işlenerek insanlığın hizmetine sunulması ile başlayan metal ve alaşımların önemi, içinde bulunduğumuz *Bilgi Çağı*'nda da devam etmektedir. Metal ve alaşımların, çeşitli mekanik ve termodinamik şartlar altında sergilediği birçok şaşırtıcı özelliği, *Modern Bilim ve Yüksek Teknolojiye* rağmen henüz tam olarak anlaşılamamıştır. Özellikle sıcaklık, basınç, zor veya bunların farklı kombinezonları gibi etkilere maruz kalan bazı metal ve alaşımlarda görülen olağanüstü mikroyapısal değişimler ve bunun sonucunda oluşan makroskobik şekil değişimlerinin atomik boyuttaki nedenleri henüz açıkça ortaya konamamıştır.

Günümüzde erime, donma, süperiletkenlik, süperakışkanlık, ferroelektriklik, ferromagnetiklik gibi birçok faz dönüşümü tek bir cümle ile tanımlanabilir ve bir ya da en fazla iki farklı deneyle kesin olarak belirlenebilirken, daha çok metal ve alaşımlarda görülen difüzyonsuz faz dönüşümlerinin mekanizması tam olarak açıklanamamakta ve deneysel tespitinde çeşitli problemlerle karşılaşmaktadır. Bununla beraber, difüzyonsuz faz dönüşümleri en genel şekilde; yüksek sıcaklık fazında belirli bir kristal yapıda bulunan numunenin sıcaklık, basınç, zor veya bunların farklı kombinezonlarının etkisiyle, daha küçük serbest enerjili düşük sıcaklık fazındaki farklı bir kristal yapıyı tercih etmesi şeklinde bilinir ve difüzyon olmadığı için dönüşüm öncesi atomik komşuluklar dönüşümden sonra da aynı kalır [Çakmak, 1992; Kayalı, 1993]. Bu dönüşümlerde yüksek sıcaklık fazına *Ana Faz*, düşük sıcaklık fazına ise *Ürün Faz* adı verilir.

Difüzyonsuz faz dönüşümlerinin ilk gözlemleri 1864 de Sorby, 1866 da Tschernoff ve 1878 de Martens tarafından demir bazlı alaşımlarda yapılmıştır. Bununla birlikte, 1895 yılında Osmond, Martens'in tarifine uygun bir gözlem yapmış ve elde ettiği ürün faza *Martensit* (Martensite), bunun yüksek sıcaklık fazına *Austenit* (Austenite) ve bu dönüşüme de *Martensitik Faz Dönüşümü* adını vermiştir [Clapp, 1995]. Bu dönüşümdeki genel izlenim; austenit fazda bulunan numunenin soğutulması sırasında M_s ile temsil edilen bir sıcaklıkta martensit yapının oluşmaya başlaması ve M_f sıcaklığında numunenin büyük bir bölümünün martensit faza dönüşmesi şeklindedir. Martensit fazdaki numunenin ısıtılması halinde ise, A_s sıcaklığında austenit oluşumunun başlaması ve A_f sıcaklığında numunenin hemen hemen tamamının austenit yapıya dönüşmesi, ters dönüşüm gösteren maddelerde beklenen bir sonuçtur. İleri ve ters yönlü olarak gerçekleşen dönüşümde, numunenin özelliklerine bağlı olarak, çeşitli histerisiz etkileri gözlenir. Histerisizin oluşması, ileri yönlü dönüşüm için gereken enerjinin ters dönüşüm için gereken enerji ile aynı olmadığını gösterir [Gotthardt ve Stoiber, 1989; Picornell vd., 1994]. Bu sonuç, martensit yapısında ikizlenmeler, yığılma kusurları ve dislokasyonlar gibi birçok örgü kusurunun bulunmasını destekler [Guénin, 1989; Otsuka ve Shimizu, 1986; Malarria ve Sade, 1994; Cingolani vd., 1995; Kainuma vd., 1996].

Martens'in gözlemlerinden sonra yapılan pekçok araştırma, demir bazlı alaşımların yanı sıra birçok soy metal bazlı alaşımlarda ve hatta metalik özellik taşımayan bazı maddelerde de difüzyonsuz dönüşümlerin olabileceğini göstermiştir [Durlu, 1979; Artunç, 1988]. Ancak, bugüne kadar martensit dönüşümleri üzerine yapılan çalışmalar içinde en büyük ilgiyi, ilk defa 1951 yılında Chang ve Read tarafından AuCd alaşımında ve sonra 1953 de Burkart ve Read tarafından InTl alaşımında gözlenen **Şekil Hatırlama Olayı** (Shape Memory Effect - SME) çekmiştir. Bu etki; austenit fazda belirli bir şekle sahip numunenin, martensit faz sıcaklığına kadar soğutulup plastik deformasyonla şekli değiştirildikten sonra tekrar austenit faz sıcaklığına kadar ısıtılması halinde, ilk şeklini kazanması olarak tarif edilir ve bu tek yönlü şekil hatırlama çevrimi tekrarlanabilir [Guénin, 1989; Buchheit vd., 1995; Buchheit ve Wert, 1996]. Şekil hatırlama etkisinin teknolojik uygulamalarda kullanılması ise, 1963 yılında Buehler ve arkadaşları tarafından NiTi alaşımında da SME'nin gözlenmesiyle başlamış ve 1989 yılına kadar konuyla ilgili 4000 civarında patent alınmıştır. Bununla birlikte, NiTi alaşımındaki martensit dönüşümünün karmaşık tabiatı ve tek kristalden oluşan alaşımın hazırlanmasındaki güçlükler araştırmacıları farklı alaşımlar aramaya zorlamıştır. Bunun sonucunda, 1964 yılında CuAlNi üçlü alaşımının da şekil hatırlama etkisi gösterdiği Abuzova ve Khandros tarafından bulunmuş ve bu etkinin termoelastik martensit dönüşümü ile yakından ilişkili olduğu gösterilmiştir [Miyazaki ve Otsuka, 1989]. Daha sonra 1970'li yıllarda bakır bazlı alaşımlar için şekil hatırlama mekanizması ve zor etkili termoelastik martensit dönüşümünün kristalografisi açıklanmıştır. Bununla birlikte, bakır bazlı alaşımların polikristal durumda gevrek olmaları teknolojik uygulamalarda kullanılmalarını zorlaştırmakta ve ortaya çıkan güçlükler günümüzde de çözülmeye çalışılmaktadır [Kainuma vd., 1996].

Şekil hatırlama olayı, belirli sayıda alaşım ve kompozisyonlarıyla sınırlı olmayıp, termoelastik dönüşüm gösteren sistemlerin yanı sıra termoelastik olmayan martensit dönüşümlerinde, martensit benzeri dönüşümlerde ve ikinci dereceden faz geçişleri gösteren maddelerde de gözlenmiştir [Humbeeck ve Delaey, 1989]. Bu maddelere endüstriyel uygulamalar açısından bakıldığında ücret/kalite oranı nedeniyle sadece birkaç alaşım sistemi daha çok ilgi çekmiştir. Bu konuda en önemli üç materyal sistemi NiTi, Cu bazlı ve Fe bazlı alaşımlardır. Bu alaşımların fiziksel ve mekanik özelliklerinin araştırılması sıcaklık, basınç, zor, çevrimleme sayısı ve kompozisyon aralığı gibi geniş bir alana yayılmıştır. Ayrıca, işlenme zamanının kısaltılması ve üretim maliyetinin azaltılması çalışmaları da devam etmektedir [Kajiwara ve Kikuchi, 1990; Kayalı, 1993; Kayalı vd., 1997].

Şekil hatırlama olayı gösteren termoelastik martensit yapılarında, belirli bir periyodik yığılma sahip atomik düzlemlerden oluşan varyantların birbirleriyle uyumlu tarzda yapılandıkları bilinir [Adachi vd., 1986; Chen vd., 1993; Madangopal vd., 1991; Çakmak vd., 1993; Srivastava vd., 1993]. Bu yapılanmada varyantlar, herbiri dört varyanttan oluşan altı grupla karakterize edilir ve herbir gruptaki ortalama şekil zorlanması sıfırdır.

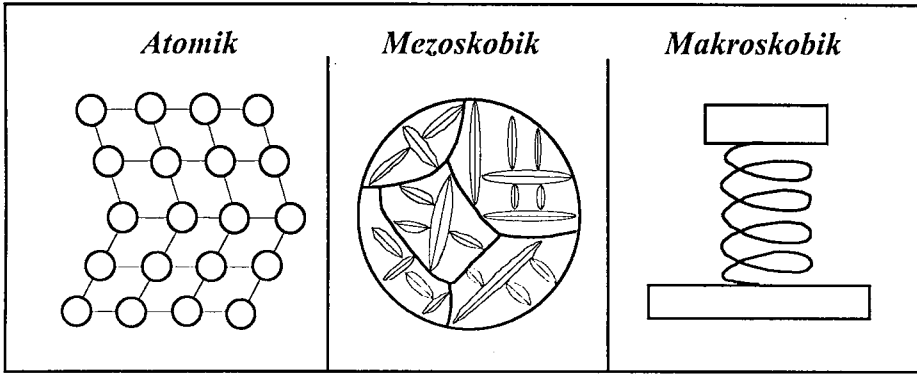
Ayrıca herbir martensit varyantı tek kristaldir [Çakmak, 1992; Christian, 1994]. Termoelastik martensit yapısının bu doğası dikkate alındığında, şekil hatırlama etkisinin detaylı olarak açıklanmasında, varyantların iç yapılarına ait bilgilerin sağlanması ve atomik ölçekte gözlemlerin yapılabilmesi büyük önem taşır.

Yirmi yılı aşkın bir süredir özellikle katıhal fizikçilerinin deneysel ve teorik çalışmaları martensitin anlaşılmasında, yeni bilgiler ile farklı bakış açıları kazanılmasında önemli olmuştur. Bu çalışmalar, martensitin temel problemlerinden olan örgü uygunlukları, yerleşme düzlemi (habit plane), mezoskopik yapıları, çekirdeklenme ve örgü kusurlarının etkileri gibi konuların atomik ölçekte incelenmesi üzerine yoğunlaşmıştır. Günümüz fizikçileri, 25-30 yıl öncesine kadar yapılamayan ve martensitik dönüşümleri incelemek için kesinlikle gerekli olan pekçok yeni deneysel ve teorik imkanlara sahiptir. Bu konuda son 15 yıl içinde meydana gelen gelişmeler şöyle sıralanabilir [Krumhansl ve Barsch, 1993; Shimizu, 1993]:

1. Atomik yapıları ve dinamik davranışlarını incelemek için *Elastik ve İn elastik Nötron Saçılma* deneylerini yapacak yüksek teknoloji araçlarının geliştirilmesi,
2. X-ışınları ve elektron difraksiyonu duyarlılıklarındaki gelişmelere paralel olarak yüksek çözme gücüne sahip *Elektron Mikroskopisi* nin geliştirilmesi,
3. Mikroyapısal ve kompozisyonel analizler için *Rezonans, Spektroskopi, Auger, EXAFS* metotlarının keşfi,
4. Bilgisayar donanımlarındaki gelişmeler ve bunu izleyen *Bilgisayar Simülasyonları*,
5. Elektronik yapı belirleme çalışmaları için *İlk Prensipler* (First Principles) olarak bilinen hesaplama yönteminin gelişimi,
6. Faz dönüşümlerinin yeni genel teorileri,
7. Yapısal geçişlerin klasik (phenomenological, Ginzburg-Landau) modellerine, çok cisim etkileşmelerini sadeleştiren yeni *Çok Cisim Teorileri* nin uygulanması,
8. Lineer olmayan (nonlinear) bilim metotlarının gelişimi ve bunların alışımlara uygulanması.

Bu gelişmeler sonucunda elde edilen bulgular, martensit özelliklerinin nanometre, mikrometre ve makroskobik ölçek olmak üzere üç farklı bölgede incelenmesi gerektiğini ortaya koyar. Bu bölgeler, sırasıyla atomik, mezoskopik ve makroskobik yapı değerlendirmesi şeklinde ele alınır (Şekil 1.1) [Krumhansl, 1995].

Teknolojik problemler nedeniyle atomik boyutlarda deneysel çalışma yapamayan araştırmacılar, yirminci yüzyılın ortalarında bu açığı teorik olarak bilgisayarla kapatmayı denemişlerdir [Alder ve Wainwright, 1959; Rahman, 1964; Verlet, 1967]. Başlangıçta katı ve sıvıların basit problemlerini çözmek için kullanılan bilgisayarla hesaplama yöntemleri (bilgisayar simülasyonları - bilgisayar benzetimi), günümüzde katıhal fiziğinin en zor problemlerinde dahi başarıyla kullanılmaktadır. Fiziksel sistemlerin statik ve dinamik özelliklerini atomik ölçekte çalışmak için birkaç farklı bilgisayar simülasyon yöntemi kullanılmaktadır.



Şekil 1.1: Martensitin atomik, mezoskopik ve makroskopik yapılarını karakterize eden şematik görüntü.

Bu yöntemler içinde yer alan *Moleküler Dinamik* (MD) ve *Monte Carlo* (MC) tekniklerinin diğerlerine göre bazı üstünlükleri vardır. Bu üstünlükler; düşük sıcaklık, uzun zaman ve küçük deformasyon genlikleri gibi sınırlamalar olmadan atomik seviyede denge ve denge dışı özellikleri belirleyebilme kapasitesi dahilindedir. MD ve MC simülasyonları özellikle, analitik teorilerle incelenmesi zor olan erime, kristal büyütme, difüzyon kinetikleri ve maddelerde çatlak yayılımı gibi lineer olmayan işlemlerde etkilidir. MD ve MC arasındaki farklılık ise; MD simülasyonlarında sistemin faz uzayındaki yörüngesi Hamiltonyen dinamiği ile belirlenirken, MC simülasyonlarında sistemin stokastik dinamiğe uygun olarak geliştirilmesidir. Böylece, MC simülasyonları sistemin sadece statik özelliklerini inceler, MD ise statik ve dinamik davranışlarını inceleyebilir. Her iki yöntemde de sistemin enerjisi aynı Hamiltonyen ile tanımlanır [Yip, 1986].

MD simülasyonlarının iyi bir teori test aracı olması ve iyi tasarlanmış teorileri kullanarak maddelerin termodinamik ve mekanik özelliklerini nicel olarak hesaplama özelliği nedeniyle, 70'li yılların başından itibaren difüzyonsuz katı-katı faz dönüşümlerinin atomik modelleri üzerine yapılan çalışmalarda kullanılmaya başlanmıştır [Schneider ve Stoll, 1973; Schneider ve Stoll, 1976; Clapp ve McLaughlin, 1979; Suzuki, 1976; Suzuki, 1978]. Ancak, MD teorisinin 80'li yıllara kadar herhangi bir gelişme göstermemesi, katıhal fiziğindeki uygulamalarını sınırlamıştır. 1980 yılında Andersen, sabit sıcaklık, sabit basınç ve her ikisinin de sabit kaldığı ve böylece parçacıklar topluluğunun (hesaplama hücresi) hacimce değişimine izin verildiği yeni bir MD simülasyonu ileri sürmüştür [Andersen, 1980]. Bu yöntem yine aynı yıl Parrinello ve Rahman (PR) tarafından, hesaplama hücresinin şekil değişimi de dikkate alınarak geliştirilmiştir [Parrinello ve Rahman, 1980]. PR teorisi, özellikle anizotropik kristal yapıların farklı mekanik ve termodinamik şartlar altındaki davranışlarını incelemeye oldukça başarılı olmuştur [Lu ve Szpunar, 1993; Landman vd., 1988; Chaplot ve Sikka, 1993; Clapp ve Rifkin, 1984; Kerr vd., 1992; Nosé ve Klein, 1983; Kinugawa, 1993]. Daha sonra

Parrinello ve Rahman, aynı teoriyi klasik elastiklik teorisi ile birleştirerek izozor (izostress) şartını sağlayan MD yöntemini elde etmişlerdir [Parrinello ve Rahman, 1981]. Bu teoriyi kullanarak metal ve alaşımlardaki yapısal faz dönüşümlerini inceleyen bazı araştırmacılar deneylerle uyumlu sonuçlar yayınlamışlardır [Lee ve Ray, 1989; Tse ve Klug, 1992; Shao vd., 1996]. Ancak, Parrinello ve Rahman'ın anizotropik hacim değişimini sağlayan matematiksel bağıntılarının izotropik şartlarda Andersen teorisini vermediği Ray (1983) tarafından ispatlanmıştır. Andersen ve PR teorileri arasındaki bu uyumsuzluğun, PR teorisinde kullanılan kütle boyutlu keyfi bir sabitten kaynaklandığını gösteren Ray, PR denklemlerine göre daha karmaşık ve fiziksel yorumu zor olan ifadeler önermiştir [Ray ve Rahman, 1985]. Ray'ın önerdiği matematiksel ifadelerin karmaşıklığı ve PR teorisindeki kütle boyutlu keyfi sabitin sistemin denge özelliklerini etkilememesi nedeniyle uygulamalarda çoğunlukla PR denklemleri kullanılmaktadır.

Moleküler dinamik simülasyonlarının başarıya ulaşmasında anahtar faktör, madde atomlarını bir arada tutan ve herhangi bir şart altında atomlar arasındaki etkileşimleri temsil edecek olan *Potansiyel Enerji Fonksiyonu* nun (PEF) seçimidir. Bir kristal yapıdan başka bir kristal yapıya birinci dereceden bir faz geçişini modellemek için gereken PEF yarı-kararlı bir kristal örgü üretmelidir. Bu tür çalışmalarda Morse ve Lennard-Jones gibi parçacığın (atomun veya molekülün) kütle merkezi hareketini dikkate alan potansiyel enerji fonksiyonları kullanılabilir. Fakat bunlar, yarı-kararlı bir örgü verecek tarzda yeniden düzenlenmeli ve parametrize edilmelidir [Clapp ve Rifkin, 1982; Clapp ve Rifkin, 1984; Lee ve Ray, 1989]. Ancak, daha gerçekçi yaklaşımların yapılabilmesi için madde özelliklerinin, doğrudan görülmese de, elektronik yapılarıyla ilişkili olduğunu gözardı etmeden, bütün madde fazlarında elektronik yapıları doğru hesaplamak ve bunun üzerine kurulu potansiyel enerji fonksiyonları türetmek gereklidir.

Bu tezde, şekil hatırlama etkisinin açıklanmasında bir baz teşkil eden difüzyonsuz katı-katı faz dönüşümlerinin metal ve alaşımlardaki atomik modelleri, moleküler dinamik simülasyonu ile incelenmiştir. Bu amaçla; NiAl (Ni-%37,5Al), NiTi (Ni-%50Ti) ve CuAl (Cu-%28Al) şekil hatırlamalı ikili alaşımlarının atomik etkileşimleri, Lennard-Jones potansiyel enerji fonksiyonu ile temsil edilmiştir. Potansiyel fonksiyonu parametrelerinin belirlenmesinde, alışılmış hesaplama yönteminin yanısıra moleküler dinamik simülasyonu ile optimizasyon yöntemi de kullanılmıştır. Her iki parametre takımları ile yapılan termodinamik ve statik örgü enerjisi hesaplamaları sonucunda, optimize edilen parametrelerin daha güvenli sonuçlar verdiği belirlenmiştir. Optimize parametreler kullanılarak, Ni-%37,5Al alaşımının hızlı soğutulması sonucunda difüzyonsuz faz dönüşümüne uğradığı gözlenmiştir. Elde edilen martensit fazı, hem termodinamik hem de yapısal bakımdan incelenmiştir. Daha sonra, aynı alaşım üzerinde soğutma-ısıtma çevrimi yapılarak, tersinir difüzyonsuz yapısal faz dönüşümünün gerçekleştiği ve bu sıcaklık çevrimi içinde, ileri ve geri dönüşüm başlama sıcaklıkları arasında bir histerisiz belirlenmiştir.

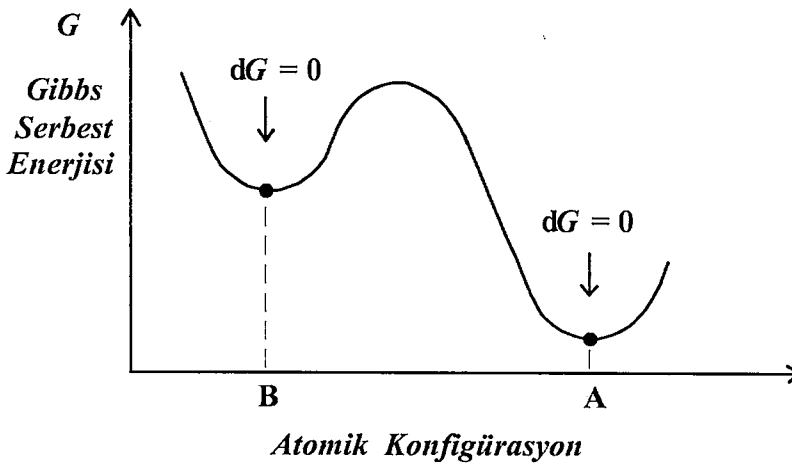
2. METAL VE ALAŞIMLARDA DİFÜZYONSUZ FAZ DÖNÜŞÜMLERİ

Bir madde, bağ kuvvetleri etkisinde denge halinde bulunan atomlar topluluğundan oluşur. Özellikleri ve kompozisyonu homojen olan ve maddenin (sistemin) diğer bölgelerinden fiziksel olarak ayırt edilebilen parçası ise *Faz* şeklinde tanımlanır. Sistem üzerindeki çevre şartlarının değişmesi atomlararası bağ kuvvetlerinin değişmesine yol açar. Böylece, denge halindeki atomik düzen bozulur ve atomlar, daha kararlı bir atomik konfigürasyon oluşturacak şekilde hareket ederler. Bu fiziksel olay *Faz Dönüşümü* veya *Faz Geçişi* olarak tanımlanır. Bir fazdan diğer bir faza dönüşümün olabilmesi için sistemin son faza göre kararsız olması gerekir. Sabit sıcaklık ve basınçta sistemin kararlılığı

$$G = H - TS \quad (2.1)$$

şeklinde tanımlanan **Gibbs Serbest Enerjisi**'nin minimizasyonu ile belirlenir. Burada H entalpi ($H=E+PV$), T mutlak sıcaklık, S sistemin entropisi, E sistemin iç enerjisi, P basınç ve V hacimdir. İç enerji, sistem içindeki atomların kinetik ve potansiyel enerjileri toplamıdır.

Bir sistemin en kararlı durumu *Denge Hali* olarak ifade edilir. Düşük sıcaklık katı fazları, güçlü atomik bağlanmaya ve böylece en düşük iç enerjiye (entalpiye) sahip olduğu için en kararlı fazları teşkil ederler. Sistem üzerindeki şartların değişmesi, sistemin en düşük iç enerjili atomik konfigürasyonu tercih etmesine neden olur. A ve B gibi iki farklı atomik konfigürasyonda kararlı olan bir sistemin tipik Gibbs serbest enerjisi Şekil 2.1 de görülmektedir. Şekil 2.1 e göre, B atomik konfigürasyonu en düşük enerjiye sahip değildir ve bu nedenle B konfigürasyonlu sistem *yarı-kararlı* olarak nitelendirilir. Yarı-kararlı bir sistem yeterli enerji sağlandığında kararlı yapıya geçiş eğilimi gösterir. A ile B arasında ise sistem *kararsız* dır [Porter ve Easterling, 1992].



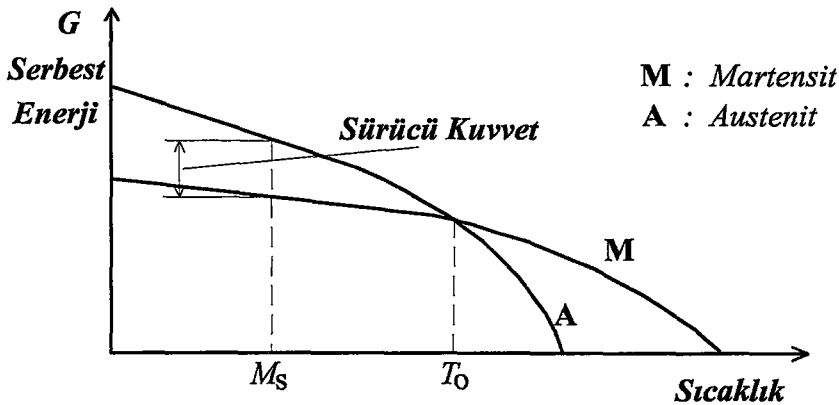
Şekil 2.1: Atomik konfigürasyona bağlı olarak Gibbs serbest enerjisinin tipik değişimi.

2.1. Martensitik Faz Dönüşümleri

Martensit fazı, austenit fazda bulunan numunenin çökelti fazlarına izin vermeyecek bir soğutma hızıyla soğutulması halinde M_s sıcaklığında başlayıp M_f sıcaklığında tamamlanan bir düşük sıcaklık fazıdır. Alaşımlar için bu dönüşüm, soğutma hızına, atomik yüzdelere ve alaşıma önceden uygulanan ısı ve mekanik işlemlere bağlıdır. Belirli bir alaşım için martensitik dönüşümün başlama sıcaklığı M_s , austenit içindeki örgü kusurlarının sayısına ve tipine bağlı olarak değişir [Warlimont ve Delaey, 1974]. Bu alaşımlar tekrar ısıtıldıklarında, genellikle austenit fazdaki kristal yapılarını yeniden kazanırlar.

Martensitik faz dönüşümü, madde sıcaklığının hızla düşürülmesi veya austenit yapıya dışarıdan mekanik bir zor uygulanması, ya da her iki etkinin birlikte uygulanmasıyla gerçekleştirilebilir. Termal etkili dönüşüm, başlangıçta T_0 üzerindeki sıcaklıklarda dengede bulunan austenit faz sıcaklığının hızla düşürülmesiyle, M_s sıcaklığından sonra austenit yapı içinde martensit yapının oluşmaya başlamasıyla gerçekleşir. Dönüşüm için, her iki fazın serbest enerji farkı dışında, yüzey enerjisi ve dönüşüm zorlanma enerjisi gibi ek bir enerjiye gerek vardır. Bundan dolayı, her iki fazın serbest enerjilerinin eşit olduğu T_0 sıcaklığında dönüşüm başlamaz. $T_0 - M_s$ sıcaklık farkı nedeniyle açığa çıkan enerji ise *Kimyasal Serbest Enerji* veya *Kimyasal Sürücü Enerji* olarak adlandırılır. Bu enerji, dönüşüm için gereken sürücü kuvveti doğurur (Şekil 2.2) [Nishiyama, 1978]. Bununla birlikte, dışarıdan uygulanacak mekanik bir zor, sürücü kuvvete ek bir katkı yapacağı için dönüşme oranını artırır.

Cohen, Olson ve Clapp (1979) tarafından yapılan bir sınıflandırmada martensitik dönüşüm, geniş bir alanı kapsayan yer değiştirme (displacive) dönüşümlerinin bir alt grubu olarak tanımlanmıştır. Fakat, daha sonraki teorik ve deneysel çalışmalar [Enomoto, 1994; Howe, 1994; Christian, 1993], bu sınıflandırmanın yeniden gözden geçirilerek düzeltilmesine neden olmuştur [Christian vd., 1995].



Şekil 2.2: Austenit ve martensit faz serbest enerjilerinin sıcaklıkla tipik bir değişimi [Nishiyama, 1978].

Buna göre; atomik sürüklenmelerin hakim olduğu yerdeğiştirme dönüşümleri sınıflandırmadan çıkartılarak, kesme zorlanmalarından kaynaklanan örgü distorsiyonlarının oluşturduğu yapılar martensit olarak kabul edilmiştir. Ayrıca, makroskobik gözlemlerden elde edilen kinematik ve morfolojik bilgileri vurgulamak yerine, bir martensitik reaksiyonun başlıca karakteristiğinin çekirdeklenme olduğu kabul edilmiştir. Böylece bir martensitik dönüşüm, *kesmenin hakim olduğu (shear dominant), örgüyü bozucu (distortive), çekirdeklenme ve büyüme ile oluşan difüzyonsuz bir faz dönüşümü* olarak tarif edilmiştir [Christian vd., 1995].

Literatürde martensitik faz dönüşümlerinin birçok farklı tarifi yapılmaktadır. Bu tariflerden bazıları ana hatlarıyla aşağıda verilmiştir [Clapp, 1995]:

Khachaturyan: "Martensitik dönüşümler, martensitik faz adacıklarının austenit kristali (matriks) içinde difüzyonsuz düzenlenmesiyle gerçekleşir. İki fazın kristal örgülerinin birbirlerinden farklı olması nedeniyle, bunları birbirlerine uygunlaştırmak için elastik zorlanma oluşturan atomik yerdeğiştirmeler gereklidir. Elastik zorlanma ile birlikte ana ve ürün faz kristal örgülerinin koherent birleşimi, kinetikler ve morfoloji bakımından martensit fazın anahtar özellikleridir."

Porter ve Easterling: "Martensit, herhangi bir difüzyonsuz dönüşüm ürününü tanımlamak için fiziksel metalurjide kullanılan bir terimdir. Difüzyonsuz dönüşümün anlamı, dönüşümün başlangıcından tamamlanmasına kadar bireysel atomik hareketlerin atomlararası uzaklıktan daha küçük olmasıdır. Bu nedenle martensitik dönüşümler metal ve metalik olmayan kristallerde, minerallerde ve alaşımların birçoğunda meydana gelebilir. Bununla birlikte bu teorik öngörüü deneysel olarak belirlemek çok zordur."

Lieberman: "Martensitik dönüşümlerin kristalografik açıdan karakteristik özellikleri aşağıdaki gibi sıralanabilir:

i- Ana fazın parlatılmış bir referans yüzeyinde yüzey kabartıları ile sonuçlanan bir *şekil deformasyonu* nun varlığı dönüşümün, bozulmamış bir düzlem üzerinde bir kesme ve buna dik bir hacim değişiminden, yani *düzlemi değıştirmeyen zorlanma* dan meydana geldiğini gösterir.

ii- Kısmen dönüşmüş bir kristalde ana ve ürün yapılarını ayıran arayüzey, diğer adıyla *yerleşme düzlemi* bozulmamıştır.

iii- Ana yapının birim hücresi ile ürün yapının birim hücresi arasında bir örgü uygunluğu vardır. Her iki fazdaki temel doğrultu ve düzlemler arasında belirli bir *yönelim bağıntısı* bulunur.

iv- Dönüşüm esnasında örgü sabiti gibi bazı parametrelerde süreksiz değişim vardır.

v- Atomlar genellikle atomlararası uzaklıktan daha az hareket eder ve böylece, kristal yapı değişimi esnasında *atomik komşuluklar korunur*. Böylece, kompozisyonda bir değişim görülmez, fakat doğal olarak kristal simetrisi değişir.

vi- Dönüşümden sonra ana ve ürün yapılarda, örgüyü değıştirmeyen kayma veya ikizlenme gibi örgü kusurları sıkça görülür. Bu, *örgüyü değıştirmeyen kesme* dir.

vii- Genellikle bir sıcaklık histerisizi vardır ve dönüşüm *polimorfik* tir."

Lieberman ayrıca, alaşımı oluşturan element atomlarından en az birinin atomlararası uzaklığa göre hareketlerini bir kriter olarak değerlendirmiş ve martensitik dönüşüme farklı sıfatlar vererek sınıflandırmayı zenginleştirmiştir. Buna göre;

a) Atomlararası uzaklıktan daha fazla hareket eden atom yoksa dönüşüm *ortomartensitik*,

b) Bazı atomlar atomlararası mesafeler kadar hareket edebiliyor ve aynı zamanda kompozisyon değişmiyorsa (çok kısa mesafeli difüzyon) dönüşüm *paramartensitik*,

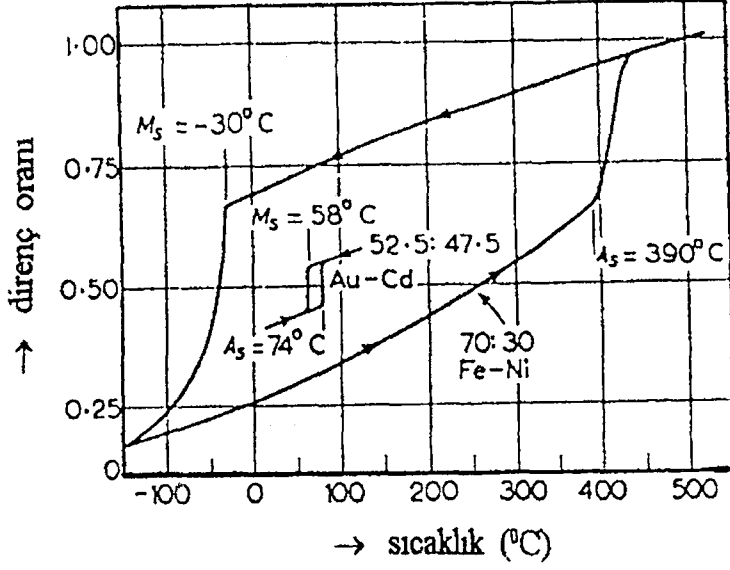
c) Atom cinslerinden en az biri uzun mesafelere hareket edebiliyor ve bir kompozisyon değişimi üretecek uzun mesafeli difüzyon meydana getiriyorsa dönüşüm *martensit benzeri* (quasi-martensitic) adını alır.

Clapp: Bir martensitik dönüşüm, şekil değişimine neden olan bir arayüzey boyunca bir grup atomun ortak hareketini ve bir sesi ihtiva eder. Ayrıca, yüzey kabartıları, düzlemi değiştirmeyen zorlanma, heterojen karakter, yerleşme düzlemi ve bir yönelim bağıntısının varlığı, gizli ısı (latent heat), histerisiz vb. gözlemler yoluyla martensitik dönüşümler teşhis edilebilir [Clapp, 1995].

Martensitik dönüşümler kinetik davranışlarına bağlı olarak kendi içlerinde alt gruplara ayrılmıştır. Bunlar sırasıyla; *i-* Hızlı soğutma etkisiyle patlama reaksiyonu (Quench-induced burst martensite), *ii-* Zor etkisiyle patlama reaksiyonu (Stress-induced burst martensite), *iii-* Termoelastik martensit, *iv-* Zor etkisiyle elastik martensit büyümesi ve *v-* Sıcaklık ve zorun birleşik etkisiyle elastik büyüme şeklinde tanımlanır. Bu dönüşüm türlerinin genel özellikleri Tablo 2.1 ve Şekil 2.3 de görülmektedir. Termoelastik olmayanlarda dönüşüm, soğutma esnasında ani bir patlama (burst) reaksiyonuyla atermal olarak ve ana faz içinde yayılarak gerçekleşir. Bunlarda oluşan martensit yapı sıcaklığın azalmasıyla büyümmez, fakat yeni martensit plakaları oluşur. Elastik dönüşümle oluşan martensit yapılar ise sıcaklık veya zor ile orantılı büyüyerek bir süreklilik gösterir [Warlimont ve Delaey, 1974].

Tablo 2.1: Martensitik dönüşümlerin kinetik karakteristikleri.

<i>Dönüşüm Tipi</i>	<i>Çekirdeklenme</i>	<i>Büyüme</i>	<i>Yapı Kusurları</i>
Patlama reaksiyonu	Soğutmanın ani etkisi	Ani ve hızlı, soğutma hızından bağımsız	Dönüşüm etkili ve plastik deformasyonla
Termoelastik	Soğutma etkisi ile	Sıcaklık azalmasıyla orantılı	Dönüşüm etkili
Zora bağımlı	Zor etkisi ile	Zor artışıyla orantılı	-----



Şekil 2.3: Termoelastik (Au-Cd) ve termoelastik olmayan (Fe-Ni) tarzda dönüşüm sergileyen alaşımlarda ileri ve geri martensitik dönüşüm karakteristiği [Wechsler, 1985].

2.1.1. Termoelastik martensit dönüşümleri

1948 yılında Kurdjumov, bir martensit plakasının büyümesi esnasında austenit ve martensit örgüleri içinde depolanan zorlanma serbest enerjisinin *elastik martensit kristallerinin* oluşmasına neden olacağını öngörmüştür. Bundan bir yıl sonra Kurdjumov ve Khandros Cu-Zn alaşımında bu tip termoelastik martensit kristallerinin varlığını gözlemişlerdir. Bu kristallerin dar, paralel kenarlı tek plakalar ve bazı plaka çiftlerinin kama biçimli yerleşimlere sahip olduğunu da belirlemişlerdir. Ayrıca, alaşımın ısıtılması halinde bu plakaların, son düzenlenen plakadan başlamak üzere küçülerek gözden kaybolduklarını ve ters dönüşümde histerisiz oluşmadığını gözlemişlerdir [Warlimont ve Delaey, 1974].

Karakteristik bir termoelastik martensit dönüşümü, M_s sıcaklığında martensit plakalarının çekirdeklenmesiyle başlar ve sıcaklık azaldıkça mevcut plaka çekirdekleri büyüdüğü gibi bunlara yenileri eklenerek, martensit dönüşümünün tamamlandığı M_f sıcaklığına kadar devam eder. Martensit dönüşümü tamamlandıktan sonra numune tekrar ısıtılırsa, A_s sıcaklığında, en son oluşan martensit plakasından başlamak üzere ters dönüşüm başlar ve A_f sıcaklığında tamamlanarak austenit yapı elde edilir. İleri ve geri dönüşüm histerisizi alaşımın cinsine ve kompozisyonuna bağlı olarak değişir [Kayalı, 1993]. Termoelastik martensitik dönüşüm gösteren bazı demir bazlı ve demirsiz alaşımlar Tablo 2.2 de verilmiştir [Miyazaki ve Otsuka, 1989].

Termoelastik dönüşümler, Tablo 2.2 de görülen Au-Cd, Cu-Zn, Cu-Al-Ni gibi birçok β -faz alaşımları ve demir bazlı olmayan In-Tl, Mn-Cu gibi diğer alaşımlar için de detaylı olarak incelenmiş ve bu tip alaşımların karakteristik özellikleri aşağıdaki gibi belirlenmiştir [Murakami, 1972]:

i- Dönüşümde sıcaklık histerisizi $\Delta T = A_s - M_s$ oldukça küçüktür ve dönüşüm tersinirdir. Dönüşüm, ısıtma esnasında A_s ve soğutma esnasında M_s sıcaklığında başlar.

ii- Geçiş sıcaklığı civarında geniş bir elastik anizotropi görülür. Özellikle yüksek sıcaklık fazlarının kesme sabiti ($C' = (C_{11} - C_{12})/2$), M_s sıcaklığı civarında pozitif bir sıcaklık bağımlılığı gösterir ($dC'/dT > 0$).

iii- Hatırlama etkisi çerçevesinde kauçuk benzeri (pseudoelastic) davranışlar gözlenir.

Tablo 2.2: Termoelastik martensitik dönüşüm gösteren bazı alaşımlar [Miyazaki ve Otsuka, 1989].

<i>Alaşım</i>	<i>Kompozisyon</i> (atomik %)	<i>Yapı değişimi</i>	<i>Sıcaklık</i> <i>histerisizi (K)</i>	<i>Düzen</i>
Ag-Cd	44 ~ 49 Cd	B2 $\rightarrow$ 2H	~ 15	Düzenli
Au-Cd	46,5 ~ 50 Cd	B2 $\rightarrow$ 2H	~ 15	Düzenli
Cu-Zn	38,5 ~ 41,5 Zn	B2 $\rightarrow$ 9R Rombohedral $\rightarrow$ M9R	~ 10	Düzenli
Cu-Zn-X (X = Si, Sn, Al, Ga)	% Birkaç X	B2(DO ₃) $\rightarrow$ 9R, M9R (18R, M18R)	~ 10	Düzenli
Cu-Al-Ni	28 ~ 29 Al 3 ~ 4,5 Ni	DO ₃ $\rightarrow$ 2H	~ 35	Düzenli
Cu-Sn	~ 15 Sn	DO ₃ $\rightarrow$ 2H, 18R	---	Düzenli
Cu-Au-Zn	23 ~ 28 Au 45 ~ 47 Zn	Heusler $\rightarrow$ 18R	~ 6	Düzenli
Ni-Al	36 ~ 38 Al	B2 $\rightarrow$ 3R	~ 10	Düzenli
Ti-Ni	49 ~ 51 Ni	B2 $\rightarrow$ Monoklinik B2 $\rightarrow$ Rombohedral	20 ~ 100 1 ~ 2	Düzenli
In-Tl	18 ~ 23 Tl	fcc $\rightarrow$ fct	~ 4	Düzensiz
In-Cd	4 ~ 5 Cd	fcc $\rightarrow$ fct	~ 3	Düzensiz
Mn-Cu	5 ~ 35 Cu	fcc $\rightarrow$ fct	---	Düzensiz
Fe-Pt	~ 25 Pt	L1 ₁ $\rightarrow$ düzenli bct	Küçük	Düzenli
Fe-Pd	~ 30 Pd	fcc $\rightarrow$ fct	Küçük	Düzensiz

2.2. β - Faz Alaşımlarında Şekil Hatırlama Olayı

Teorik olarak şekil hatırlama olayı, herhangi bir difüzyonsuz faz dönüşümünde ileri ve geri dönüşüm yolunu sınırlayarak, dönüşümün mikroskobik tabiatında bulunan şekil zorlanmasını makroskobik şekil zorlanmasına dönüştürmek suretiyle elde edilebilir. Bu düşünceden yararlanılarak, çeşitli şekil hatırlama olayları arasındaki benzerlikler kolayca gösterilebilir [Humbeeck vd., 1993].

Şekil hatırlama olayı en genel biçimde, maddenin martensitik fazda (düşük sıcaklıkta) deforme edilmesine rağmen ısıtıldığında austenit fazdaki (yüksek sıcaklıktaki) ilk şeklini yeniden kazanması olarak bilinir. Bu olay Şekil 2.4 de görüldüğü gibi tek ve çift yönlü olarak gerçekleşebilir [Cingolani vd., 1995; Buchheit ve Wert, 1996; Contardo ve Guénin, 1990; Stalmans vd., 1992; Saburi vd., 1979].

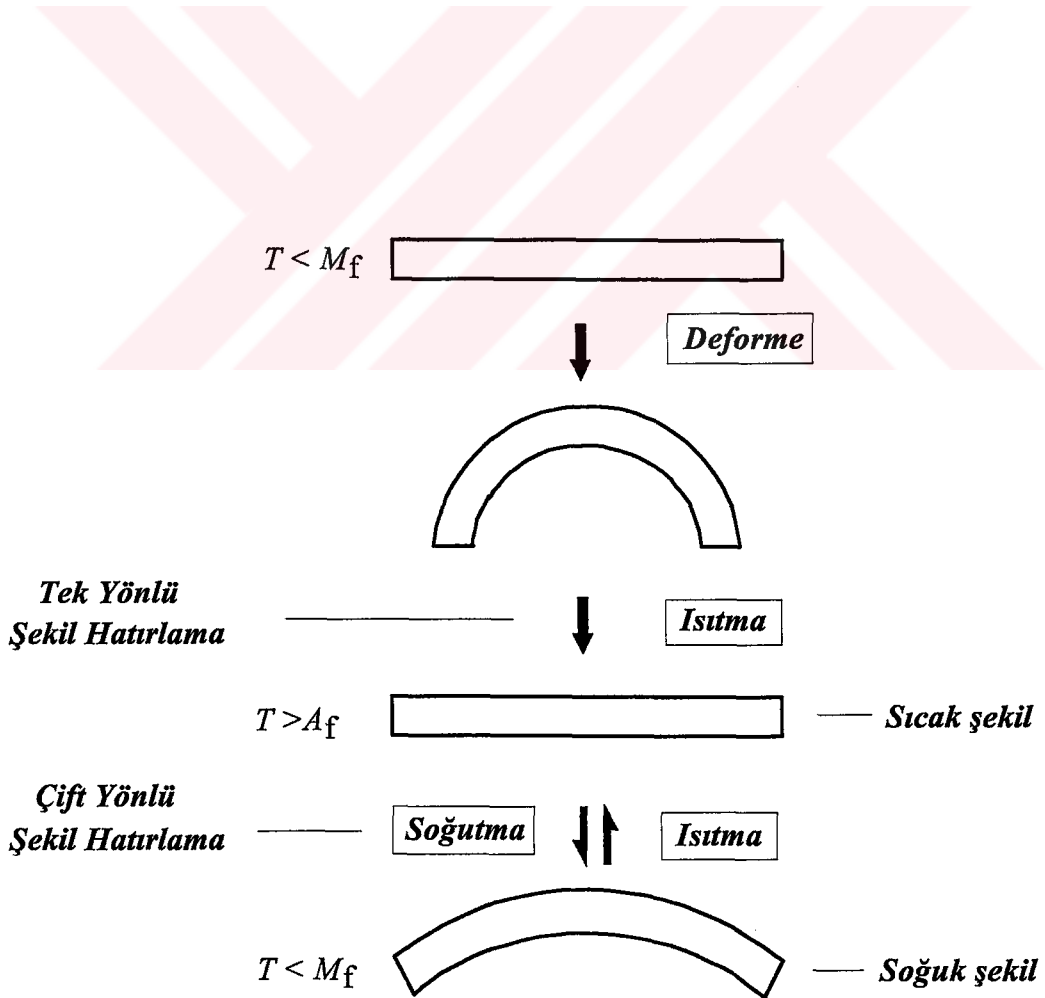
Özellikle termoelastik martensitik dönüşümlerde yaygın olarak gözlenen elastik martensit varyantlarının hem kristalografi hem de enerji bakımından tercihli yönelimi, tek yönlü şekil hatırlama etkisinin temel nedeni olarak kabul edilmektedir [Picornell vd., 1994; Kainuma vd., 1996; Sittner vd., 1995]. Elastik varyantların tercihli yönelimi, ya martensitik fazda martensit yeniden yönelimini oluşturacak biçimde bir dış zorun uygulanmasıyla ya da austenit yapıyı M_f nin altına soğuturken martensitin tercihli oluşumunu sağlayacak şekilde gerçekleştirilir. Ters dönüşüm yolunu sınırlamanın fiziksel temeli termoelastik martensitik dönüşümün kristalografik tersinirliğidir. Bunun bir sonucu olarak, tercihli yönelmiş bir martensit morfolojisi (deformasyonlu martensit makroyapısı) A_f sıcaklığının üzerine ısıtıldığında orijinal yüksek sıcaklık yapısına ve şekline geri dönecektir (tek yönlü hatırlama etkisi - OWME). Benzer şekilde, A_f sıcaklığının üzerinde bulunan austenit yapı bir dış yük ile yüklenerek (pseudoelastik - PE - deformasyon) tercihli martensit oluşumu sağlanabilir ve daha sonra yük kaldırılarak orijinal yüksek sıcaklık yapısını yeniden kazanacak şekilde bir PE etki planlanabilir. Tek yönlü SME ve PE termoelastik martensitik dönüşümlerin özünde bulunan bir özelliktir [Humbeeck vd., 1993; Buchheit ve Wert, 1996].

Tek yönlü SME (ve PE) ile çift yönlü SME arasındaki en önemli fark, ileri dönüşüm esnasında ($A \rightarrow M$) dış zordan bağımsız şekil değişimidir, yani tercihli varyantların *kendiliğinden* oluşmasıdır. Böylece ileri dönüşüm yolunun sınırlandırılması, yüksek sıcaklık fazının mikroyapısına tercihli asimetrisinin girilmesini (çift yönlü SME nin kaynağı) ve ayrıca martensit oluşumunun bu tercihli mikroyapısal asimetri ile etkilendirilmesini (çift yönlü SME nin mekanizması) gerektirir [Stalmans vd., 1992; Humbeeck vd., 1993; Cingolani vd., 1995; Buchheit vd., 1995; Buchheit ve Wert, 1996].

İleri ve geri yönlü bir elastik martensitik dönüşümle ilişkili olan çift yönlü hatırlama olayı (Two Way Memory Effect - TWME), ana fazdaki bir *sıcak şekil* ile martensit fazdaki *soğuk şekil* arasındaki tersinir şekil değişimi olarak tanımlanır. Bu şekil değişimi, herhangi bir dış zor uygulanmaksızın martensitik dönüşüm bölgesi içinde soğutma ve ısıtma çevrimi esnasında üretilir. TWME, şekil hatırlamalı alaşımların doğal bir

karakteristiği olmayıp sadece özel termo-mekanik işlemlerin uygulanmasından sonra etkin olabilir. Termo-mekanik işlemler, genellikle dönüşüm bölgesi içinde termo-mekanik çevrimlerin tekrarlanması üzerine kuruludur ve *alıştırma işlemleri* (training) olarak bilinir. Bu işlemler, ardışık termal çevrimler esnasında tercihli martensit varyantlarının oluşmasını sağlayacak, austenit içinde birkaç çeşit mikroyapısal asimetri üretmeyi amaçlar. Mikroyapısal asimetrielerin ve TWME ile ilişkisinin kesin doğası veya başka bir ifade ile TWME'nin mekanizması henüz tam olarak açıklanamamıştır [Buchheit ve Wert, 1996].

Şekil hatırlama olayı için kullanılan β faz alaşımlarındaki martensit yapıları, A_f nin üzerinde kararsızlık eğilimi göstererek derhal austenit yapıya dönüşürler. Bu nedenle, A_f üzerinde zor etkisiyle üretilen martensit yapısı zorun kaldırılmasıyla derhal austenit yapısına döner. β faz alaşımlarında yaygın olarak görülen bu özellik β faz alaşımlarının iyi bir PE etkisi göstermesine neden olur. Zor etkisiyle austenit $\rightarrow$ martensit dönüşümü sonrasında meydana gelen ardışık martensit $\rightarrow$ martensit dönüşümleri, PE nin daha etkin olarak gözlenmesine neden olur.



Şekil 2.4: Tek ve çift yönlü şekil hatırlama olayının makroskobik gösterimi.

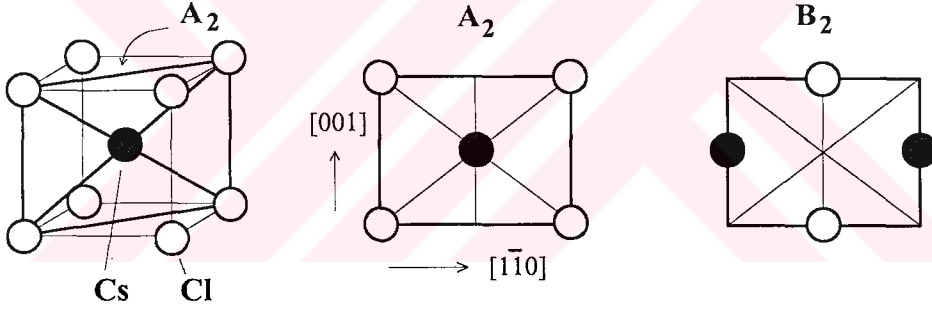
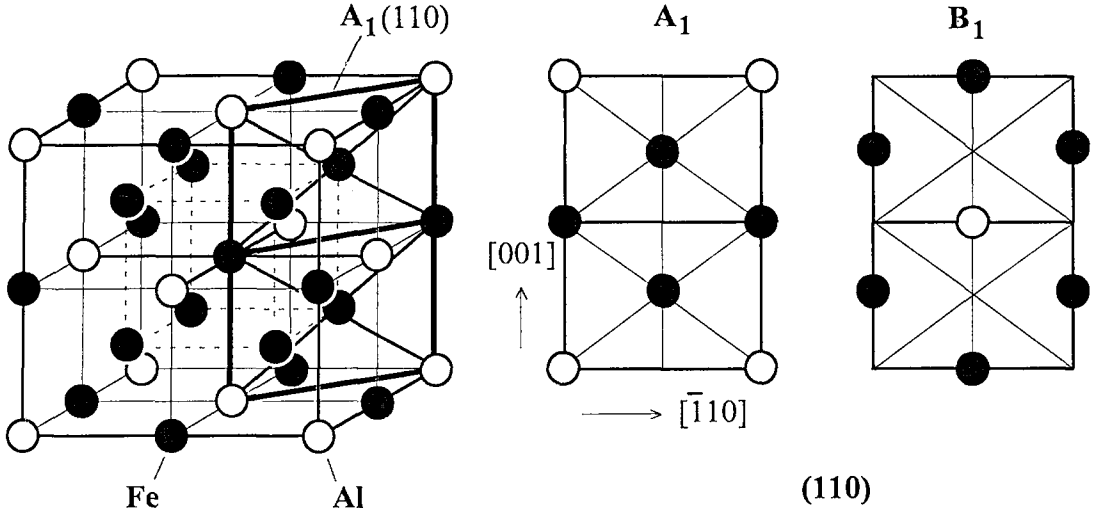
2.2.1. β - faz alaşımlarının kristal yapıları

Alaşımlardaki β fazları sıcaklığın azalmasıyla $\{110\}\langle 1\bar{1}0\rangle$ kesme sistemlerine göre örgü kararsızlığı göstererek martensit faza dönüşürler. β fazlarının elastik anizotropisi normal metal ve alaşımlara göre çok daha yüksektir ve martensitik dönüşüme yaklaştıkça daha da artar. β faz ile karşılaştırıldığında martensit yapıların düşük simetriye sahip olması, β fazın tane (grain) veya tek kristali içinde birçok farklı yönelime sahip martensit plakalarının veya varyantlarının düzenlenmesine neden olur [Çakmak, 1992]. Bu özellik, SME için gerekli olan tercihli varyant oluşturma işlemini kolaylaştırır.

Şekil hatırlama olayının ve martensit plakalarının termoelastik davranışının açıklanmasında hem austenit hem de martensit kristal yapılarının belirlenmesi önemlidir [Shimizu, 1993]. Deneysel çalışmaların bir sonucu olarak, şekil hatırlama olayını gözlemek için seçilen alaşımların kompozisyon aralığı genellikle β faz bölgesi içinde bulunmaktadır [Humbrecht vd., 1993]. Ancak, bu durumun kesin bir sonuç olmadığı Tablo 2.2 den görülmektedir.

Ana fazları bcc yapıya bağlı olarak süperörgüye sahip olan alaşımlardan elektron / atom (e/a) oranı 1,5 civarında olanlar β Faz Alaşımları olarak adlandırılır. β faz alaşımlarının martensitik fazları da ana fazdan kaynaklanan süperörgülere sahiptir. Ancak, düşük sıcaklıklarda β fazın kararlılığı azalır ve β faz sınırında kompozisyondaki değişimler nedeniyle difüzyonel bir ayrışma (decomposition) görülür. Fakat, alaşım β faz bölgesinden yeterince hızlı soğutulursa yarıkararlı bir β faz üretilerek difüzyonel ayrışma önlenir [Kayalı, 1993]. Bununla birlikte, birçok şekil hatırlamalı alaşımda ana faz, kompozisyon ve sıcaklığa bağlı olarak düzenli veya düzensiz bir bcc yapıya sahip olabilir. β fazın kararlı süperörgü yapıları; *i-* düzensiz A2, *ii-* AB stokiyometrik kompozisyonuna sahip düzenli B2 (CsCl, faz sembolü β_2), *iii-* A₃B stokiyometrik kompozisyonuna sahip düzenli DO₃ (Fe₃Al, faz sembolü β_1) olmak üzere üç tipte bulunabilir. DO₃ ve B2 süperörgü yapıları Şekil 2.5 de görülmektedir.

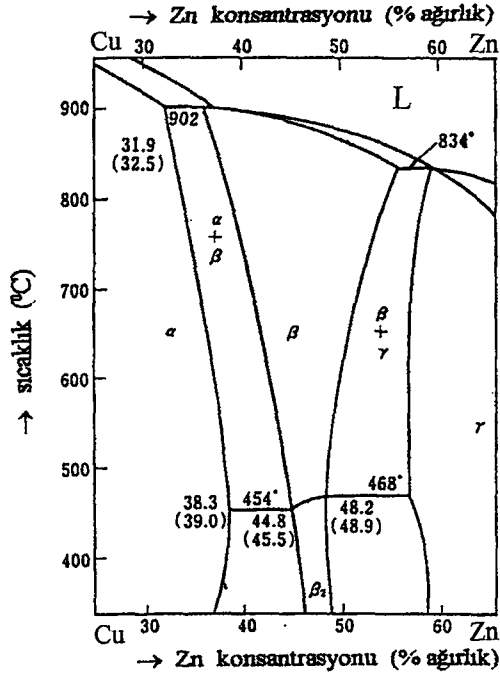
Stokiyometrik kompozisyonun kararlılığı atomlar arasındaki bağlanma tipine göre değişir. Buna göre, atomlar arasında metalik bağlanma hakim ise stokiyometrik kompozisyon kararlı olamaz. Stokiyometrik kompozisyon, daha çok iyonik karakterli bir bağlanmanın bulunması halinde kararlılık eğilimi gösterir. Atomlar arasındaki bağlanmanın karakteri alaşıma üçüncü bir elementin eklenmesiyle değiştirilebilir. Böylece, stokiyometrik kompozisyonun kararlılığı genellikle üçüncü element katkısıyla kontrol edilir [Warlimont ve Delaey, 1974]. Bu nedenle, β faz alaşımlarında elektronik yapının bilinmesi SME nin kontrollü olarak gerçekleştirilmesinde önemlidir.



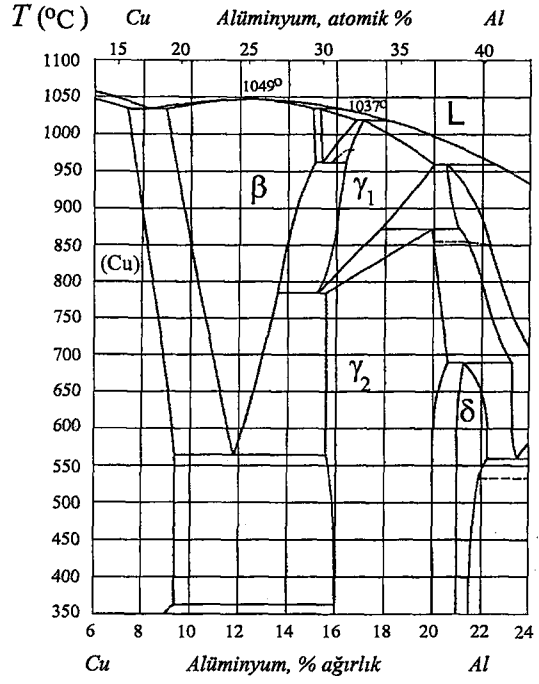
Şekil 2.5: (a) DO_3 ve (b) B_2 süperörgü yapıları. Buradaki A_1 ve B_1 , DO_3 süperörgüsünün, A_2 ile B_2 de B_2 süperörgüsünün $[110]$ doğrultusundaki ardışık iki düzlemini göstermektedir [Warlimont ve Delaey, 1974].

2.3. Şekil Hatırlamalı Alaşımların Faz Diyagramları

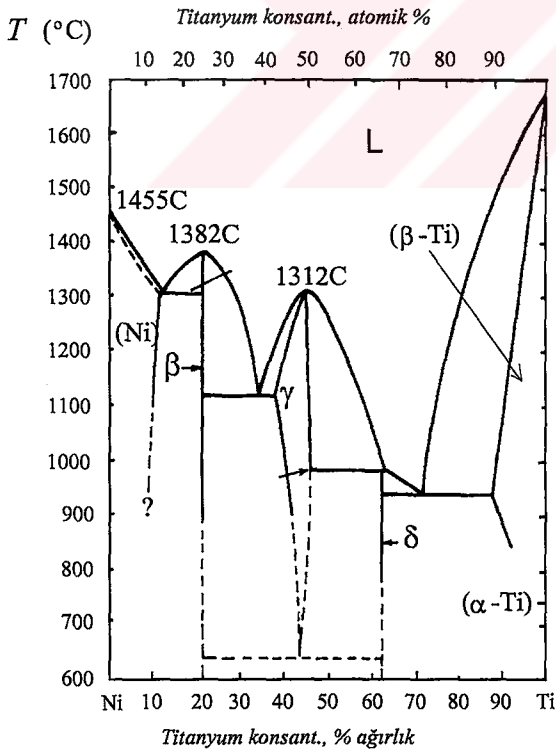
Ana fazın makroskobik ve mikroskobik yapısı alaşımların kompozisyonuna, sıcaklığa, basınca ve termal geçmişine bağlıdır. Bu nedenle, SME için seçilecek alaşımların faz diyagramlarının bilinmesi önemlidir. Uygulamada en çok kullanılan ikili şekil hatırlamalı alaşımların faz diyagramları Şekil 2.6 da verilmiştir.



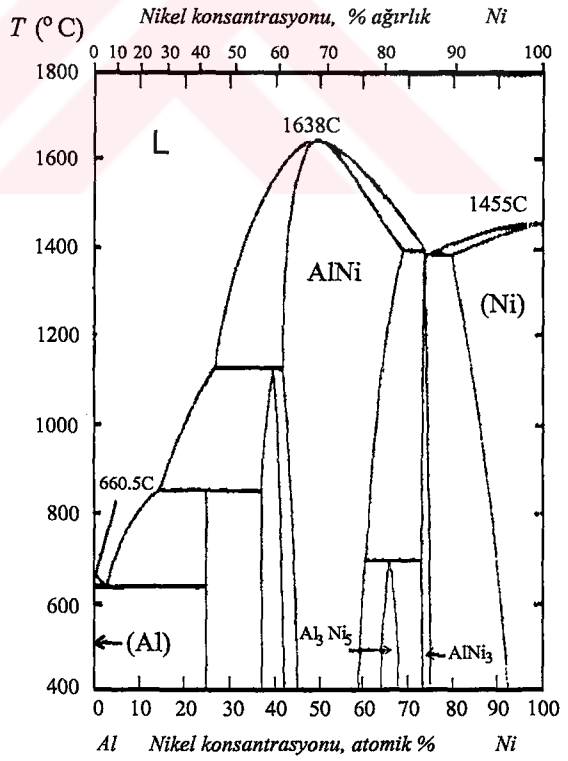
(a)



(b)



(c)



(d)

Şekil 2.6: Yaygın olarak kullanılan ikili alaşımların faz diyagramları. (a) Cu-Zn, (b) Cu-Al [Miyazaki ve Otsuka, 1989], (c) Ti-Ni [Porter ve Easterling, 1992] ve (d) Ni-Al [Miracle, 1993].

3. MARTENSİT DÖNÜŞÜMLERİNİN KRİSTALOGRAFİSİ

Parlatılmış bir alaşım yüzeyinde oluşan martensit kristalleri, çeşitli geometrik özelliklere sahip *yüzey kabartıları* şeklinde gözlenir. Optik mikroskop yardımıyla gözlenebilen bu yüzey kabartıları gelişigüzel geometrilerde olmamakla birlikte, yüzey üzerindeki çıkıntı eğimleri kristal yönelimine bağlı belirli değerler almaktadır. Bu nedenle yüzey kabartıları, martensitik dönüşümün kristalografik tabiatını ortaya koyan en belirgin özelliklerinden biridir [Nishiyama, 1978; Howe, 1994; Hall ve Aaronson, 1994].

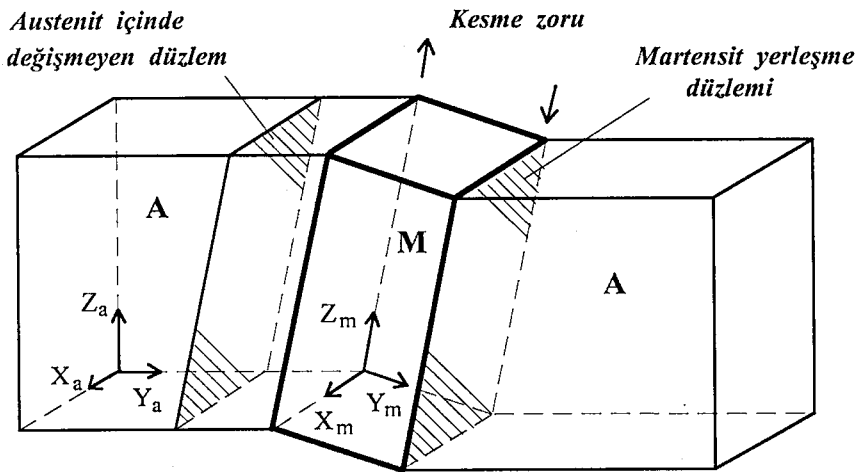
Yüzey kabartıları, yapısal dönüşüme eşlik eden zorlanma enerjisini minimuma indirecek şekilde, martensit ile ana faz arasındaki arayüzeyin distorsiyona uğramadan ve dönmeden kalmasını sağlayacak şekilde oluşur [Miyazaki ve Otsuka, 1989]. Bu arayüzey, *Yerleşme Düzlemi* olarak adlandırılır. Ayrıca, austenit yapıdaki doğrultular martensit yapıdaki farklı doğrultulara ve benzer şekilde düzlemler de farklı düzlemlere dönüşür (Şekil 3.1). Bu nedenle, dönüşümden sonra mevcut iki yapı arasında belirli bir dönme bağıntısı olmalıdır. Bu dönme bağıntısı, her iki yapının birim hücre eksenleri arasındaki açısal ilişki ile belirlenir. Şekil 3.1 deki (X_a , Y_a , Z_a) eksen sistemi austenit birim hücre eksenlerini, (X_m , Y_m , Z_m) eksen sistemi de martensit birim hücre eksenlerini tanımlar [Çakmak, 1992; Christian, 1994].

Genel olarak, bir martensitik dönüşüm esnasında kristal yapıda meydana gelen şekil değişimi Şekil 3.2 de görüldüğü gibi düşünülür. Bir martensitik dönüşüm sonunda görülen makroskobik şekil deformasyonu, birden fazla deformasyon bileşenine sahip olduğu için *Toplam Şekil Deformasyonu* olarak adlandırılır. Toplam şekil deformasyonunun açıklanması *Düzlemi Değiştirmeyen Zorlanma*'nın (Invariant Plane Strain - IPS) tanımlanmasına bağlıdır. Düzlemi değiştirmeyen deformasyon şartını, habit düzlemine paralel uygulanan basit kesme ve bunun etkisiyle ortaya çıkan hacim değişimi sağlar [Çakmak, 1992]. IPS şartını sağlayan üç boyutlu şematik gösterim Şekil 3.2 de görülmektedir.

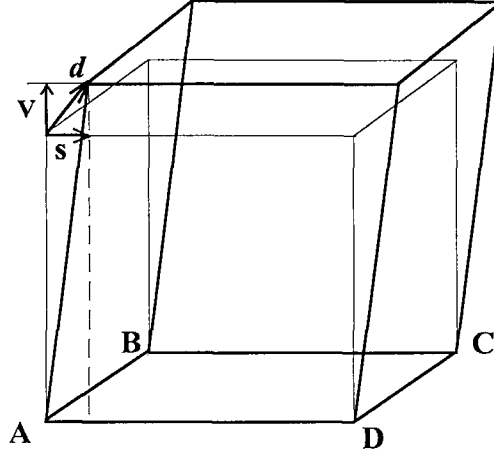
Toplam şekil deformasyonunu açıklamak için ileri sürülen teorilerde iki temel zorlanma kabul edilir. Birinci zorlanma, birim hücre şeklini ve dolayısıyla örgüyü değiştirdiği için *Örgü Zorlanması* veya *Şekil Zorlanması* olarak adlandırılır. Bu zorlanma esnasında austenit kristal örgüsü (matriks), dönüşüme uğrayan bölge üzerine zıt yönlü (dönüşümü engelleyici) tepki zorları uygular. Zıt yönlü zorların şekil değişimini sınırlaması ve elastik zorlanmaların bu zorları karşılayacak büyüklükte olmaması nedeniyle, dönüşüme uğrayan bölge plastik deformasyonla etkilenir. Plastik deformasyon sonucu zor ile zorlanma arasında mekanik bir denge kurulur ve böylece dönüşüm işlemi tamamlanır. Bu nedenle ikinci zorlanma *Tamamlayıcı Deformasyon* olarak adlandırılır. Tamamlayıcı deformasyon, standart plastik deformasyon işleminde olduğu gibi, yapı içinde yığılım kusurları, kayma ve ikizlenme gibi bir takım dislokasyonların oluşmasıyla üretilir. Bu tip kusurlar, örgü zorlanmasıyla oluşan austenit fazın şekil deformasyonunu

büyük ölçüde azalttıkları için **Örgüyü Değiştirmeyen Zorlanma** (Lattice Invariant Strain - LIS) olarak tanımlanırlar [Barrett ve Massalski, 1982; Haasen, 1992; Christian, 1994]. Örgü zorlanması ve örgüyü değiştirmeyen zorlanmanın sembolik görüntüleri Şekil 3.3 de verilmiştir. İkinci zorlanmanın varlığını gösteren örgü kusurları çeşitli martensitler içinde elektron mikroskobu ile gözlenmiştir. Bu gözlemler aynı zamanda, martensit kristallerinin, ortak atomik hareketler sonucu meydana geldiğini göstermesi açısından önemlidir. Bu nedenlerle, belirli dislokasyonların varlığı martensitlerin önemli karakteristiklerinden birini oluşturur [Nishiyama, 1978]. Şekil hatırlamalı alaşımlarda görülen örgüyü değiştirmeyen zorlanma genellikle kristalografik olarak tersinir ikizlenmelerden kaynaklanır [Miyazaki ve Otsuka, 1989].

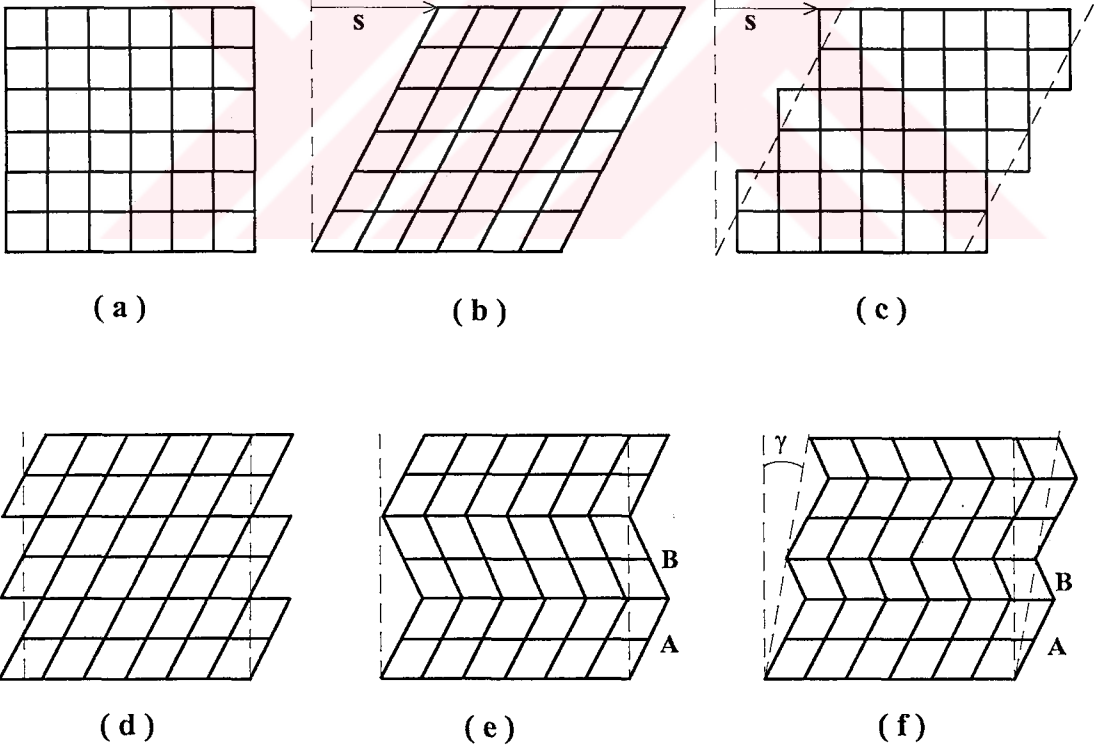
Bir martensitik dönüşümle oluşan yığılma kusurlarına ve ikizlenmelere ek olarak nokta kusurları da meydana gelebilir. Bunlardan birisi arayüz atomlarının oluşmasıdır, fakat hızlı soğutulmuş numunelerde boşluk kusurları daha önemli bir rol oynar [Nishiyama, 1978]. Çünkü, yüksek sıcaklıklarda materyal içinde kümelenmiş boşluk kusurları, hızlı soğutma esnasında dağılmadan ve yapı itibarıyla korunarak düşük sıcaklık fazına miras kalır. Kümelenmiş bu boşluk kusurları, düşük sıcaklık yapısında dislokasyon gruplarının oluşmasına sebep olmakta ve böylece faz dönüşümünün kinetiklerini etkilemektedir [Porter ve Easterling, 1992; Kayalı vd., 1995].



Şekil 3.1: Martensit dönüşümünün difüzyonsuz tabiatına bağlı düzlem ve doğrultulardaki değişim. Şekildeki A ve M harfleri sırasıyla austenit ve martensit bölgelerini göstermektedir. Martensit bölge üzerindeki oklar, dönüşümü sağlayan ve habit düzlemine paralel olan kesme zorlarını gösterir [Porter ve Easterling, 1992; Çakmak, 1992].



Şekil 3.2: Düzlemi değiştirmeyen deformasyon şartının üç boyutlu idealize edilmiş gösterimi. ABCD düzlemi d yerdeğiştirmesinden etkilenmemiştir. Burada s , ABCD düzlemine paralel basit kesmeyi, V ise s kesmesine dik hacim değişimini temsil eder [Christian, 1994].

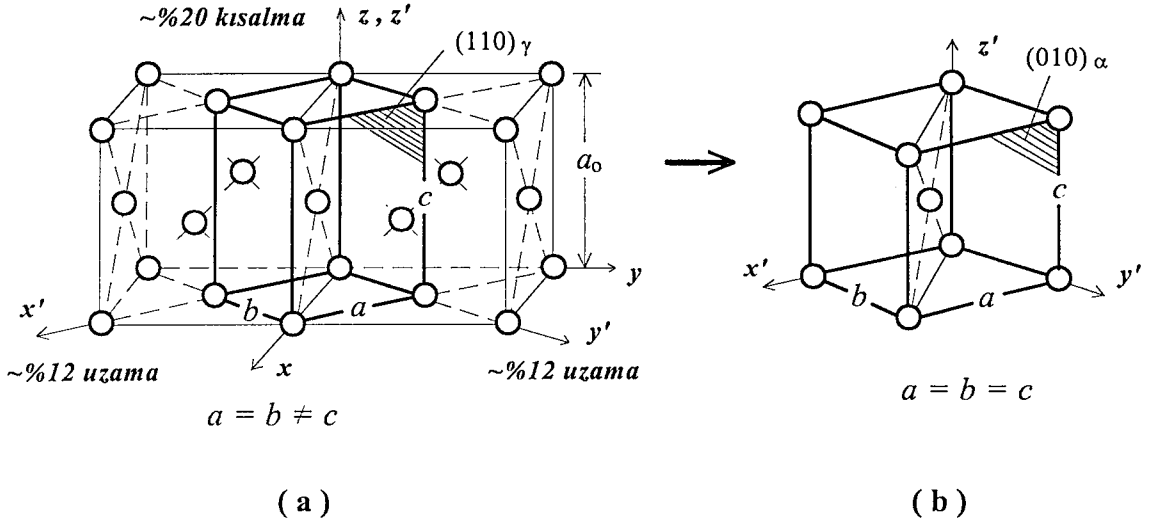


Şekil 3.3: (a) Ana örgü, (b) örgü zorlanması (şekil zorlanması), (c) örgüyü değiştirmeyen şekil zorlanması, (d) toplam şekil deformasyonunu minimuma indiren (yaklaşık sıfır), örgü zorlanması ve örgüyü değiştirmeyen zorlanmanın birleşimi. Toplam şekil deformasyonunun ikizlenmeyle meydana gelmesi halinde (e) ve (f) de görülen deformasyon tipleri gözlenir. A ve B harfleriyle gösterilen bölgeler birbirleriyle ikiz ilişkilidir [Barret ve Massalski, 1982; Wayman, 1994].

3.1. Saf Örgü Deformasyonu (Bain Distorsiyonu)

Bütün martensitik dönüşümler, martensit içindeki örgü noktalarını ana faz örgü noktaları ile ilişkilendiren bir örgü uygunluğu doğurur. Bu düşünce ilk defa Bain tarafından 1924 yılında ortaya atılmıştır. Bain'in demirdeki $\gamma \rightarrow \alpha$ yapısal dönüşümünü açıklamak üzere ileri sürdüğü örgü uygunluğu (Bain uygunluğu), bitişik iki yüz merkezli kübik (fcc) birim hücre içindeki varlığı sadece koordinat seçimiyle gösterilebilen bir cisim merkezli tetragonal (bct) hücrenin α -demirin cisim merkezli kübik (bcc) birim hücresiyle olan ilişkisidir. Bu ilişki fcc örgüden bcc örgü üretmenin basit bir kurgusudur. Şekil 3.4 de görülen bu kurguya göre, fcc örgüsünün z' eksenı boyunca $\sim 20\%$ kısalma ve x' ile y' eksenı boyunca $\sim 12\%$ genişleme önerilir, fakat birçok fcc $\rightarrow$ bcc örgü uygunluğunun bulunması mümkündür. Bununla birlikte, Bain uygunluğu matematiksel olarak en küçük temel zorlanmalara sahiptir. Bu nedenle Bain zorlanması fcc $\rightarrow$ bcc dönüşümleri için genel bir model olarak kabul edilir ve farklı kristal yapıları ve uygunlukları kapsayan diğer alaşım sistemlerindeki yapısal değişimlere eşlik eden *Saf Örgü Zorlanması*, *Bain Zorlanması* olarak adlandırılır [Haasen, 1992; Wayman, 1994]. Ayrıca, Bain'in tetragonal distorsiyonuna göre; eksen uzunlukları birbirlerine eşit ($a=b=c$) ise bcc, $a=b$ ve $c=\sqrt{2}a$ ise fcc birim hücreleri tanımlanabilir. Böylece, fcc $\rightarrow$ bcc dönüşümü sadece fcc hücrenin c/a oranındaki değişimle gösterilebilir. Buna göre, $c/a=\sqrt{2}$ durumu fcc yapıyı, $c/a=1$ durumu da bcc yapıyı karakterize edecektir [Schwarz vd, 1995].

Şekil 3.4 den de görülebileceği gibi Bain distorsiyonu oluştuktan sonra bazı düzlem ve doğrultular distorsiyon öncesi düzlem ve doğrultulara paralel kalacaklardır. Bunlara, $[001]_A \parallel [001]_M$, $[110]_A \parallel [010]_M$, $[1\bar{1}0]_A \parallel [100]_M$, $(001)_A \parallel (001)_M$, $(110)_A \parallel (010)_M$ gibi doğrultu ve düzlemlerin paralelliği örnek gösterilebilir. Dönüşümün bu basit distorsiyonla gerçekleştiği ve sadece bu örgü uygunluğuyla tanımlanabileceği birkaç yıl itirazsız kabul edilmiş, çok genel ve basit bir yaklaşım olduğu ispatlanamamıştır. Ancak, 1930 da Kurdjumov ve Sachs, 1934 yılında da Nishiyama x-ışını difraksiyonunu kullanarak belirli düzlem ve doğrultuların gerçekte tam paralel olmadığını ve bazı durumlarda birkaç dereceden daha fazla sapmaların bulunduğunu belirlemişlerdir. Bu deneysel sonuçlardan, martensit ve austenit içindeki uygunluk hücrelerinin birbirlerine göre dönmüş olduğu belirlenmiştir. Bununla birlikte, $(111)_A \parallel (110)_M$ gibi bazı düzlemlerin ve bu düzlemler üzerindeki doğrultuların ($[1\bar{1}0]_A \parallel [1\bar{1}1]_M$ gibi) paralelliğini koruduğu da belirlenmiştir [Barrett ve Massalski, 1982; Haasen, 1992]. Böylece, örgü zorlanmasının sadece Bain zorlanması gibi saf örgü zorlanmasından meydana gelmediği, bununla birlikte bir dönme bağıntısının da örgü zorlanmasına katkıda bulunduğu anlaşılmıştır. Bu nedenle, sadece saf örgü zorlanmasıyla gerçek dönüşümleri açıklamak mümkün değildir ve Bain distorsiyonuyla fcc $\rightarrow$ bcc dönüşümü dışındaki martensitik dönüşümler açıklanamaz [Artunç, 1988; Çakmak, 1992].



Şekil 3.4: fcc → bcc dönüşümünü sağlayan Bain distorsiyonu. (a) γ fazındaki demirin bitişik iki fcc birim hücresi ve sadece koordinat seçimiyle gösterilen bct hücre (kalın çizgi), (b) α demirin bcc birim hücresi. Burada a_0 fcc örgüsünün örgü parametresidir.

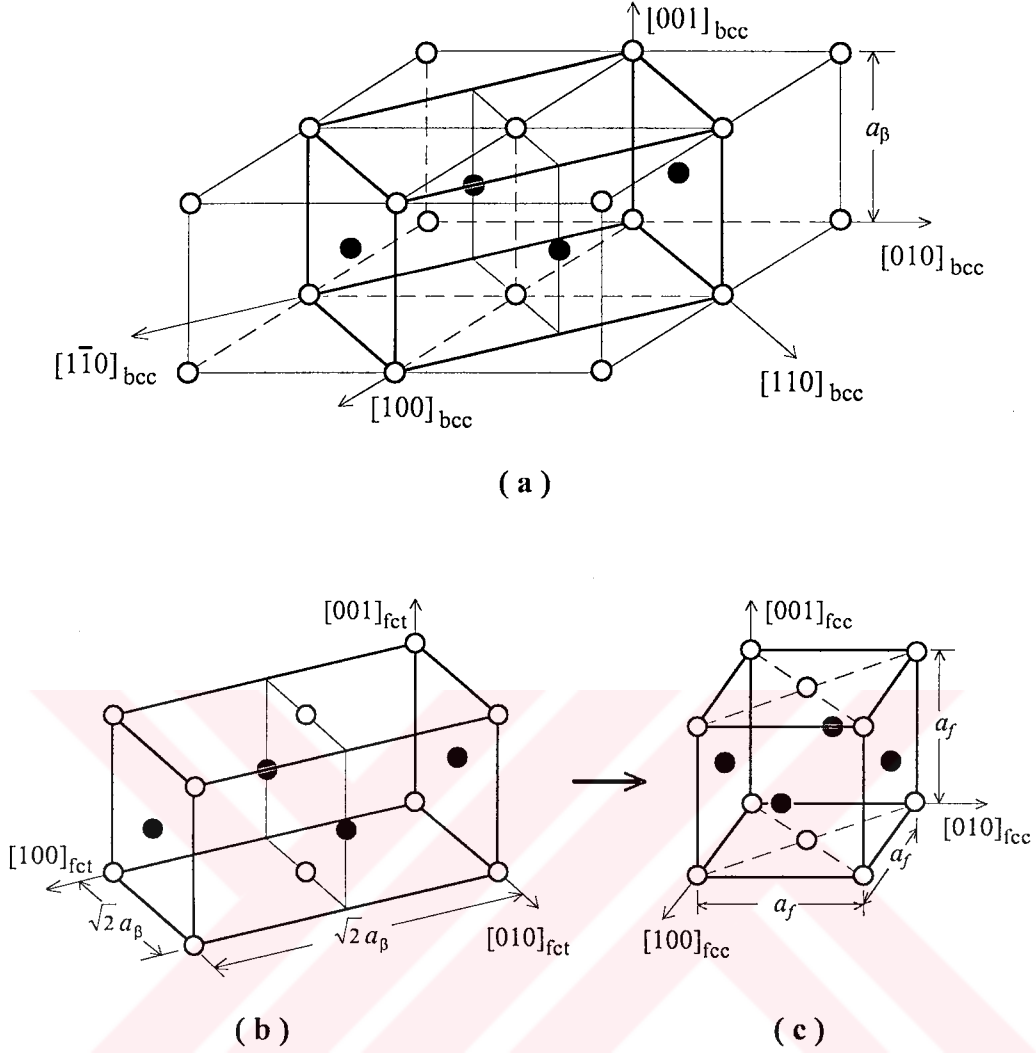
Saf örgü zorlanması, temel distorsiyon eksenlerinin son ve ilk uzunlukları oranını ifade eden η_i temel zorlanmalarıyla tanımlanır. bcc → fcc dönüşümü için saf örgü deformasyonu, bcc örgüdeki iki $\sqrt{2}a_\beta$ yüzey köşegeninin ve bir a_β küp ekseninin fcc örgüdeki a_f eksenine dönüşmesidir. Böylece temel distorsiyonlar için

$$\eta_1 = \eta_2 = a_f / \sqrt{2} a_\beta \quad \text{ve} \quad \eta_3 = a_f / a_\beta \quad (3.1)$$

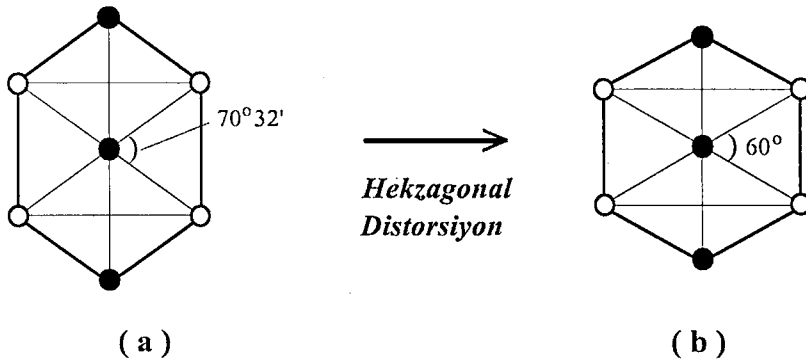
elde edilir. Eğer ana ve ürün örgüde atomik hacmin değişmediği kabul edilirse, Şekil 3.5 de görüldüğü gibi bcc örgünün $[110]_{\text{bcc}}$ ve $[1\bar{1}0]_{\text{bcc}}$ eksenlerinde yaklaşık %11 daralma, $[001]_{\text{bcc}}$ ekseninde ise %26 genişleme olur. Böylece, Bain distorsiyon matrisi bcc hücrenin $[100]$, $[010]$ ve $[001]$ eksen sistemine göre yazılabilir:

$$\mathbf{B} = \begin{pmatrix} \eta_1 & 0 & 0 \\ 0 & \eta_2 & 0 \\ 0 & 0 & \eta_3 \end{pmatrix} \quad (3.2)$$

Böyle bir saf örgü zorlanması ile $(110)_{\text{bcc}}$ sıkı paket düzleminde oluşan yapısal değişim Şekil 3.6 da görülmektedir. *Hekzagonal Distorsiyon* olarak adlandırılan bu saf örgü zorlanması sonucunda yapı fcc örgüye dönüşür. Bu fcc yapıya uygulanacak zıt $\{110\}\langle 110 \rangle$ kesme sistemleriyle farklı martensit yapıları elde edilebilir.



Şekil 3.5: bcc $\rightarrow$ fcc dönüşümünü sağlayan saf örgü deformasyonu. (a) Dört adet bcc birim hücresi içinde koordinat seçimiyle gösterilebilen fct birim hücresi (kalın çizgili), (b) fct hücresinin kendi eksen sistemiyle gösterimi, (c) fct birim hücresine Bain distorsiyonu uygulandıktan sonra elde edilen fcc birim hücresi.



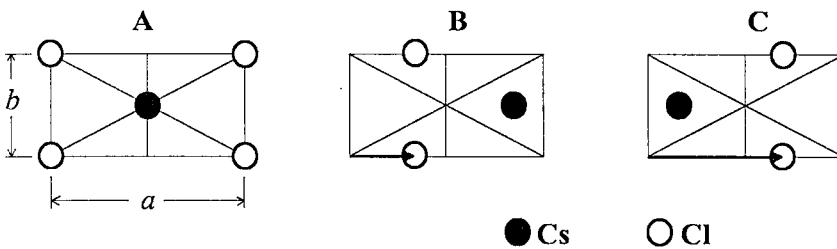
Şekil 3.6: (a) B2 tipi süperörgünün (110) sıkı paket düzlemi, (b) hekzagonal distorsiyonla fcc örgünün ideal (111) sıkı paket düzlemine dönüşmesi.

3.2. Martensit Kristal Yapıları

Şekil hatırlama olayı gösteren β faz alaşımlarında ana fazın (110) düzlemi hekzagonal distorsiyon sonucu bozulur ve bir kesme yardımıyla [110] doğrultusuna dik kaydırma yapılırsa, düzlemdeki atomlar martensit fazındaki kararlı denge konumlarına yerleşirler. Böylece, $(110)_{bcc}$ düzlemi üzerindeki atomik konumlar Şekil 3.7 de görüldüğü gibi değişir. Bu değişim sonucunda elde edilen martensit yapısı, Şekil 3.7 deki 3 tip (A, B, C) atomik düzlemin [110] doğrultusundaki farklı yığılım düzeniyle temsil edilir. Bu tür yığılım düzenleriyle temsil edilebilen bütün martensit yapıları ve özellikleri Tablo 3.1 de listelenmiştir.

Martensit yapıların farklı periyodikliğe sahip yığılım düzenleri Zhdanov ve Ramsdell notasyonlarıyla tanımlanabilir (Tablo 3.1). Ramsdell notasyonundaki H ve R harfleri, sırasıyla hekzagonal ve rombohedral simetri için kullanılır. H ve R harflerinin önündeki rakamlar ise, aynı periyodikliğe sahip tabakaların sayısını ifade eder. Zhdanov notasyonu yığılım düzenini, Ramsdell notasyonu ise periyodikliği vurgular.

B2 süperörgülü austenit fazdan elde edilebilecek periyodik yığılımlı martensit yapılar Şekil 3.8 de görülmektedir. Austenit yapının $(0\bar{1}1)_{B2}$ düzlemine göre yığılım düzeni Şekil 3.8a da görülmektedir. Eğer iki komşu düzlem arasındaki bağıl yerdeğiştirme $a/3$ veya $2a/3$ oluncaya kadar $[0\bar{1}\bar{1}]_{B2}$ doğrultusunda bir kesme uygulanırsa kristal yapı Şekil 3.8b deki 3R yapısına dönüşür. Kesmeler $[011]_{B2}$ doğrultusunda uygulanırsa Şekil 3.8b de gösterilen yapıyla ikiz ilişkili ve kristalografik olarak eşdeğer bir yapı elde edilir (Şekil 3.8c). Gerçekte, iki komşu düzlem arasındaki yerdeğiştirme $a/6$ veya $-a/6$ dır. Bu yerdeğiştirmeleri sağlayan kesmeler 2 ye 1 düzeninde $((\bar{2}1)_3)$ uygulanırsa Şekil 3.8d deki 9R(ABCBCACAB) yapısı, 1 e 2 düzeninde $((\bar{1}2)_3)$ uygulanırsa 9R(ACBCBABAC) yapısı elde edilir (Şekil 3.8e). Bu yapı, Şekil 3.8d deki 9R yapıyla kristalografik açıdan eşdeğer olup ortak bazal düzlemine göre ikiz ilişkilidir.

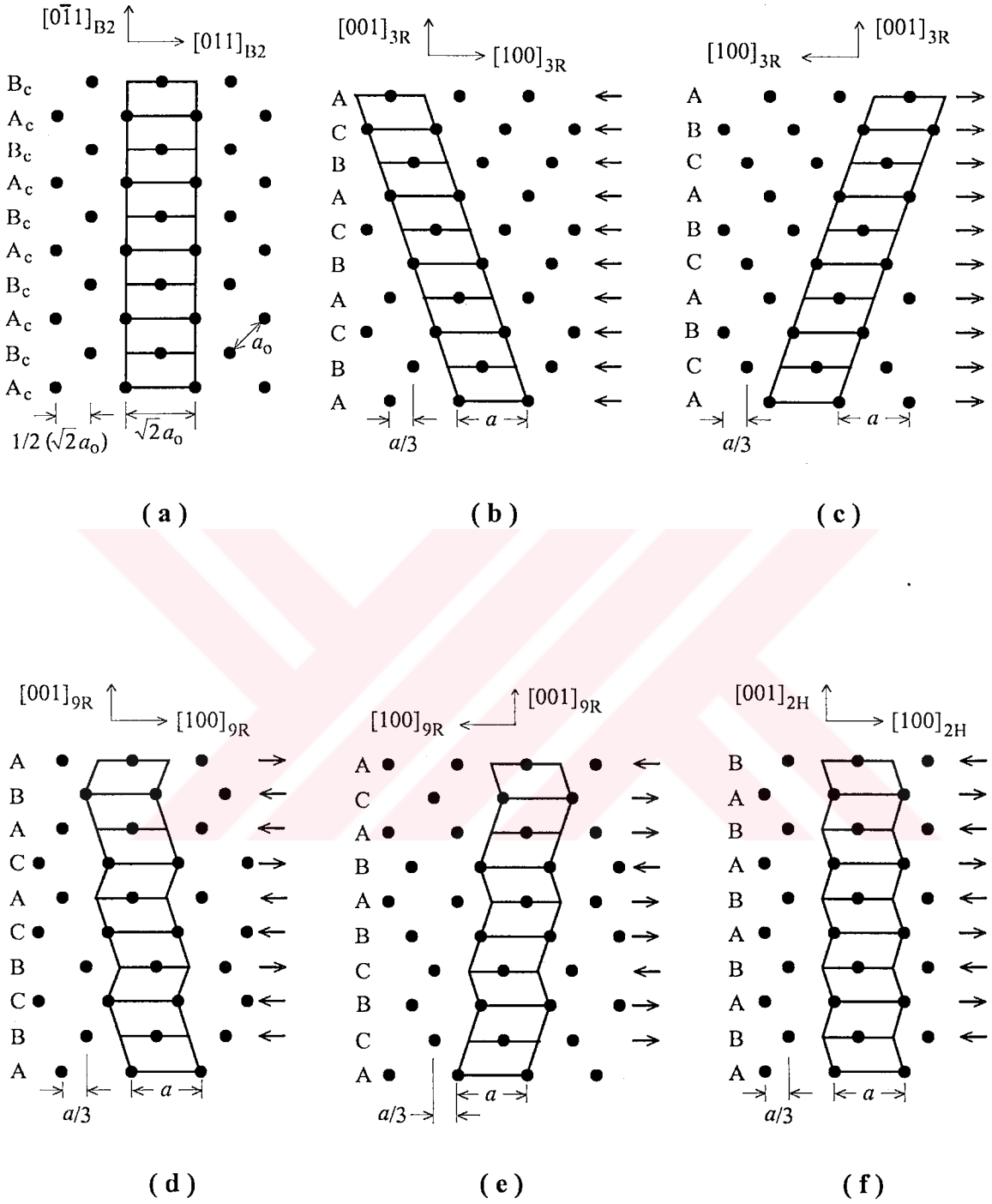


Şekil 3.7: B2 süperörgülü β_2 ana fazından ortaya çıkan periyodik yığılımlı martensit yapısının sıkı paket düzlemleri üzerindeki üç tip atomik yerleşim [Miyazaki ve Otsuka, 1989].

Tablo 3.1: β faz alaşımlarının austenit ve martensit yapılarının özellikleri ve gösterimleri [Delaey ve Chandrasekaran, 1995].

Faz Sembolü		Yığılım Düzeni		Kristal Yapı		
Austenit	Martensit	Ramsdell	Zhdanov	Kristal Tipi	Uzay Grubu N M	Kristal Sistemi N M
β	α' β' γ' γ''	3R 9R 2H 4H	(1) ₃ (21) ₃ (11) (22)	A2 A1 A3	Im3m Fm3m R3m P6 ₃ /mmc P6 ₃ /mmc	kübik kübik trigonal hekzagonal hekzagonal
β_1	α'_1 β'_1 β''_1 γ'_1 γ''_1	6R 7R 18R1 18R2 18R+2H 2H(N/M) 4H	(1) ₆ (61) ₂ (21) ₆ (1131) ₃ (11) (22)	DO ₃	Fm3m I2/m P2/m I2/m I2/m Pnmm Pnmm	kübik monoklinik monoklinik monoklinik monoklinik ortorombik ortorombik
β_2	α'_2 α''_2 β'_2 β''_1 γ'_2	3R (M) 3R (N) 9R (M) 9R (N) 2H(N/M)	(1) ₃ (1) ₃ (21) ₃ (21) ₃ (11)	B2	Pm3m P2/m P4/mmm P2/m P2/m Pmma	kübik monoklinik tetragonal monoklinik monoklinik
β_3	α'_3 β'_3 γ'_3	6R 18R 2H(N/M)	(1) ₆ (21) ₆ (11)	L2 ₁	Fm3m I2/m I2/m Pnmm	kübik monoklinik monoklinik ortorombik

Austenit yapının (110) düzlemi farklı hacimli atomlardan oluşmuş ise, hekzagonal distorsiyon sonucu bu düzlem üzerinde ideal bir hekzagon elde edilemez. Bu durumda, martensit yapısındaki (001) yığılım düzlemlerinin ideal $a/3$ (veya $2a/3$) yerdeğiştirme değerlerinde küçük sapmalar görülür. Bu sapmalar, martensit birim hücresinde ortorombik $\rightarrow$ monoklinik şeklinde bir düzeltme yapılmasına neden olur. Monoklinik birim hücreye sahip martensitler, ortorombik birim hücreli N9R veya N18R yerine M9R veya M18R olarak temsil edilir (buradaki N ve M harfleri *Normal* ve *Modifiye* anlamındadır). Böylece, monoklinik açısı β nın alaşımlardaki düzen derecesi ile değişmesi beklenir [Shimizu, 1993; Delaey ve Chandrasekaran, 1995; Otsuka vd., 1993]. Bununla birlikte, martensit yapıdaki uzun mesafe düzen derecesi de, martensit bazal düzlemindeki atomik konumların ideal hekzagondan sapmalarına neden olur. Martensit yapıdaki düzen derecesi, soğutma hızı veya soğutma işlemlerine bağlı olarak değişmektedir [Adıgüzel, 1995; Kayalı vd., 1995]. Sonuçta, örgü parametreleri (veya β açısı) ve martensit kristal yapısı sadece austenit fazın atomik kompozisyonuna bağlı kalmayıp, alaşımların termal geçmişi ile martensit oluşturma yöntemlerine de sıkı sıkıya bağlı olacaktır [Delaey ve Chandrasekaran, 1994; Delaey ve Chandrasekaran, 1995].



Şekil 3.8: (a) B2 süper örgüsünün $(0\bar{1}1)$ düzlemindeki yığılım düzeni, (b) 3R (ABC), (c) 3R (ACB), (d) 9R (ABCBCACAB), (e) 9R (ACBCBABAC), (f) 2H (AB) [Saburi vd., 1979].

4. BİLGİSAYARLA HESAPLAMA YÖNTEMLERİ

Bilgisayarla hesaplama yöntemleri (bilgisayar simülasyonları), genellikle analitik çözümü tam olarak yapılamayan problemlerin sayısal çözümlerini elde etmeyi ve belirli sistemler için kurulan modellerin deneyler ile karşılaştırılması gibi bilimsel çalışmalarda kullanılmaktadır. Ayrıca, iyi kurulmuş modellerden yararlanarak, deneysel olarak gözlenmesi zor veya imkansız olan sistem davranışlarını ve parametrelerini belirlemeyi de amaçlar [Heermann, 1986].

Harmonik yaklaşımlar üzerine kurulu klasik katıhal teorileri maddelerin düşük sıcaklıklarda gözlenen özelliklerini açıklar. Doğadaki birçok sistem ise anharmonik davranışlar sergiler. Yapısal faz geçişleri de anharmonik doğaya güzel bir örnektir ve bilgisayar simülasyonları yardımıyla güvenle çalışılabilir [Parrinello, 1986].

Bilgisayar simülasyonlarında yaygın olarak kullanılan üç temel metot bulunmaktadır. Bunlar, Enerji Minimizasyonu (EM), Monte Carlo (MC) ve Moleküler Dinamik (MD) isimleriyle tanınmaktadır. Bu metotların ortak özelliği, klasik etkileşimleri dikkate alarak bilgisayar üzerinde bir dizi hesaplama yaptıktan sonra sistemin mikroskobik veya makroskobik yapısı hakkında bilgi sağlamaktır [Catlow, 1990]. Ancak son yıllarda, kuantum etkileşimlerini de dikkate alan birleşik metotlar geliştirilmiştir [Car ve Parrinello, 1985; Ray, 1990; Payne vd., 1992; Tuckerman ve Parrinello, 1994].

Moleküler dinamik metodu, bir Potansiyel Enerji Fonksiyonu (PEF) ile etkileşimleri temsil edilebilen parçacıklar topluluğunun Lagrange veya Hamilton fonksiyonlarından elde edilen hareket denklemlerinin sayısal çözümünden ibarettir. Bu nedenle, sistemin zamana bağlı parametreleri ve davranışı incelenebilir.

Moleküler dinamik simülasyonları 1980 yılına kadar sadece, sabit V hacmi içinde bulunan N parçacıklı ve sabit E enerjili sistemler (EVN istatistik topluluğu) için yapılabilmıştır. Bu nedenle, yapısal faz dönüşümlerinin MD simülasyonlarıyla çalışılması 1980 li yıllara kadar sınırlı olarak gerçekleştirilmiştir [Schneider ve Stoll, 1973; Schneider ve Stoll, 1976; Suzuki, 1976; Suzuki, 1978; Clapp ve McLaughlin, 1979]. Ancak, son 15 yıl içinde çeşitli istatistik topluluklara uygulanabilen yeni MD yöntemleri geliştirilmiştir. İzobarik - izoentalpik (NpH), izobarik - izotermik (NpT), izoentalpik-izogerme (HtN) ve izotermik - izogerme (TtN) gibi istatistik topluluklara uygulanabilen yeni MD yöntemleri; hızlı soğutulmuş alüminyum [Lu ve Szpunar, 1993; Lu ve Szpunar, 1995], silisyumun epitaksiyal (epitaxial) kristal büyüme işlemi [Landman vd., 1988], α - demirdeki zor etkili martensitik dönüşümün incelenmesi [Cheung vd., 1992], basınç etkili kristal-amorf geçişleri [Chaplot ve Sikka, 1993], birinci dereceden yapısal faz geçişleri [Clapp ve Rifkin, 1984; Kerr vd., 1992], katı ve sıvı karbon tetraflörürün (CF_4) incelenmesi [Nosé ve Klein, 1983], NiAl alaşımında martensit faz dönüşümü [Shao vd., 1996] ve yüksek basınçta ksenon'un hacimsel (bulk) özellikleri [Özgen vd., 1997] gibi birçok katıhal fiziği alanında kullanılmıştır.

4.1. Standart Moleküler Dinamik Yöntemi

Sabit V hacmi içinde bulunan N parçacıklı sabit E enerjili bir sistemin (EVN topluluğu) atom konumlarına bağlı konfigürasyonel iç enerjisi $\Phi(\mathbf{r})$, ikili, üçlü, ... atom etkileşmelerini temsil eden potansiyel enerji fonksiyonlarının toplamı olarak ifade edilebilir:

$$\Phi(\mathbf{r}) = \sum_{i < j} \phi_2(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j) + \sum_{i < j < k} \phi_3(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j, \mathbf{r}_k) + \dots \quad (4.1)$$

Burada ϕ_2 ve ϕ_3 terimleri ikili ve üçlü etkileşmeleri temsil etmektedir. Sadece ikili etkileşmeler dikkate alınırsa, i ve j parçacıkları arasındaki uzaklık $r_{ij} = |\mathbf{r}_{ij}| = |\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|$ olmak üzere, parçacıklar arasındaki potansiyel enerji fonksiyonu $\phi(r_{ij})$ ile gösterilebilir. Potansiyel alanının korunumlu olduğu düşünülerek i parçacığı üzerine etkiyen net kuvvet

$$\mathbf{F}_i = - \sum_{j \neq i}^N \frac{\partial \phi(r_{ij})}{\partial \mathbf{r}_i} \hat{\mathbf{r}}_{ij} \quad (4.2)$$

ifadesinden hesaplanır. Böylece, (EVN) topluluğunun Newton hareket denklemi

$$m_i \ddot{\mathbf{r}}_i = \mathbf{F}_i = - \sum_{j \neq i}^N \frac{\partial \phi(r_{ij})}{\partial \mathbf{r}_i} \hat{\mathbf{r}}_{ij} \quad (4.3)$$

şeklinde yazılır. Burada m_i ve $\ddot{\mathbf{r}}_i$ i parçacığının sırasıyla kütlesi ve ivmesi, $\hat{\mathbf{r}}_{ij}$ ise $\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j$ vektörünün birim vektörüdür.

Gerçek sistemlerin hareket denklemleri genellikle daha karmaşıktır. Bu nedenle sistemlerin önce Lagranj veya Hamilton fonksiyonlarının kurulması ve daha sonra bu fonksiyonlardan hareket denklemlerinin türetilmesi tercih edilen bir yoldur. (EVN) topluluğunun Lagranj fonksiyonu ise

$$L = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N m_i \dot{\mathbf{r}}_i^2 + \sum_{j>i}^N \phi(r_{ij}) \quad (4.4)$$

ile tanımlanır. Burada $\dot{\mathbf{r}}_i$ i parçacığının hızıdır.

MD simülasyonu ile incelenecek sistemin hareket denklemleri elde edildikten sonra bu hareket denklemleri uygun bir sayısal integrasyon yöntemiyle çözülerek, sistemin faz uzayında minimum enerjili konfigürasyona doğru hareket etmesi sağlanır. Sayısal çözümler, MD simülasyonlarında yaygın olarak kullanılan Verlet algoritması veya Gear algoritması (beşinci dereceden öngörücü - düzeltici (predictor - corrector)) ile yapılabilir [Verlet, 1967; Evans ve Morriss, 1984; Brooks vd., 1988].

4.2. Hacimce Değişebilir Moleküler Dinamik Yöntemi ((NpH) topluluğu)

Hacim değişimine bağlı madde parametrelerinin veya davranışlarının MD simülasyonları ile incelenmesi, ilk defa Andersen (1980) tarafından ileri sürülen izotropik hacim değişiminin sağlandığı MD yöntemi ile mümkün olmuştur. Basıncın (p) sabit tutulduğu bu yöntemde, yalıtılmış N parçacıklı sistem için enerji (E) ve MD hücre hacmi (Ω) bağımsız değişkenler olarak alınır ve hacim dalgalanmasına izin verilir. Daha sonra, kötü bir yalıtım ve dış ortam ile enerji alışverişinin adyabatik olduğu bir durum dikkate alınır. Basıncın ve parçacık sayısının sabit olduğu böyle bir sistemde toplam iç enerji korunmaz. Burada korunumlu nicelik $H = E + p_{\text{dış}}\Omega$ şeklinde tanımlanan entalpidir. $p_{\text{dış}}$ sistem üzerine etkiyen dış basınçtır ve MD hücresi mekanik dengede ise iç basınç dış basınca eşit olur. Bu sistem izobarik - izoentalpik (NpH) topluluğu olarak bilinir. Böyle bir topluluğun Lagranj fonksiyonu

$$L = \frac{1}{2} \sum_i^N m_i \dot{r}_i^2 - \Phi(r) + \frac{1}{2} M \dot{\Omega}^2(t) - p_{\text{dış}}\Omega(t) \quad (4.5)$$

şeklinde tanımlanır. Buradaki $(1/2)M\dot{\Omega}^2$ ve $p_{\text{dış}}\Omega(t)$ terimleri sırasıyla hacim değişimi nedeniyle oluşan kinetik etkileri ve termodinamik işi temsil ederler. M ise, kütle boyutlu keyfi bir sabittir. Klasik istatistik mekanikte sistemin denge özellikleri parçacık kütlelerinden bağımsız olduğu için M parametresinin keyfi seçiminde bir sakınca yoktur.

Andersen, hacim değişiminin parçacık konumları üzerindeki etkisini dikkate alarak, kübik MD hücresi içindeki bir i parçacığının konumunu

$$r_i = L s_i = \Omega^{1/3} s_i \quad (4.6)$$

şeklinde hücre kenarlarına lineer bağımlı olarak tanımlamıştır. Burada $L = \Omega^{1/3}$ MD hücre kenarıdır ve s_i elemanları 0 ile 1 aralığında ($0 \leq \xi_i, \eta_i, \zeta_i \leq 1$) birimsiz sayılardan meydana gelen bir vektördür. Böylece, (NpH) topluluğu için MD hücresinin Lagranj fonksiyonu

$$L_A = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N m_i (L^2 \dot{s}_i^2) - \Phi(Ls) + \frac{1}{2} M \dot{\Omega}^2 - p_{\text{dış}}\Omega \quad (4.7)$$

şeklinde tanımlanır [Andersen, 1980]. Burada $\dot{r}_i = L \dot{s}_i$ ifadesi belirlenirken hacmin çok yavaş değiştiği kabul edilir. Sistemin hareket denklemleri ise (4.7) bağıntısından

$$\ddot{s}_i = \frac{F_i}{m_i L} - \frac{2}{3} \dot{s}_i \frac{\dot{\Omega}}{\Omega} \quad (4.8)$$

$$\ddot{\Omega} = (p - p_{\text{dış}}) / M \quad (4.9)$$

olarak bulunur. Burada p sistemin iç basıncıdır ve *Virial Teoremi*nden hesaplanır:

$$p = \frac{1}{3L} \left(\sum_{i=1}^N m_i \dot{s}_i^2 + \sum_{j>i}^N f_{ij} r_{ij} \right) \quad (4.10)$$

Burada f_{ij} i ve j parçacıkları arasındaki kuvvetin şiddetidir. (4.9) denkleminde de görüldüğü gibi, MD hücresinin mekanik dengede kalabilmesi için iç ve dış basıncın eşit olması gerekir. Ayrıca, (4.8), (4.9) ve (4.10) denklemlerinin sabit bir basınç ortalaması üreteceği açıktır. (4.8) ve (4.9) da verilen hareket denklemleri, Verlet algoritması üzerinde yapılacak küçük değişikliklerle sayısal olarak çözülebilir [Heermann, 1986].

Andersen'in önerdiği (4.8) ve (4.9) hareket denklemleri, MD hücresinin sadece izotropik hacim değişimini sağlar ve hücre şeklinin kübik formda korunmasına neden olur. Ancak, yapısal faz geçişlerinin gerçeğe uygun olarak incelenmesi için MD hücre hacminin anizotropik değişmesi gerekir. Bu tür çalışmalar, Andersen'den kısa bir süre sonra, Parrinello ve Rahman'ın (1980) anizotropik hacim değişimini de dikkate alarak geliştirdikleri (NpH) MD yöntemi ile daha gerçekçi şekilde yapılabilir.

4.3. Şekil ve Hacimce Değişebilir Moleküler Dinamik Yöntemi

Parrinello ve Rahman (1980) MD hücre kenarlarını birbirlerinden lineer bağımsız ve zamanın fonksiyonu olan $A(t)$, $B(t)$ ve $C(t)$ şeklinde üç vektörle tanımlamışlardır. Ayrıca (4.6) bağıntısında Andersen'in yaptığı gibi, parçacık konumlarını hücre kenarlarına lineer bağımlı olarak göstermişlerdir. Böylece, Parrinello-Rahman (PR) MD yönteminde parçacık konumları

$$\mathbf{r}_i = A(t)\xi_i + B(t)\eta_i + C(t)\zeta_i \quad (4.11)$$

olarak tanımlanır. Burada $A(t)$, $B(t)$ ve $C(t)$ vektörlerinin Kartezyen koordinat sistemindeki bileşenleri $\mathbf{h} = (A, B, C)$ şeklinde bir matris ile tanımlanır:

$$\mathbf{h} = \begin{pmatrix} A_x & B_x & C_x \\ A_y & B_y & C_y \\ A_z & B_z & C_z \end{pmatrix} \quad (4.12)$$

(4.12) ifadesi ve $s_i^t = (\xi_i \ \eta_i \ \zeta_i)$ sütun vektörü gözönüne alınarak parçacık konumları

$$r_i = h s_i \quad (4.13)$$

matris formunda kısaca yazılır. Böylece $r_i = h s_i$ ve $r_j = h s_j$ konumlarında bulunan iki parçacık arasındaki uzaklık

$$(r_i - r_j)^2 = (s_i - s_j)^t h^t h (s_i - s_j) = (s_i - s_j)^t G (s_i - s_j) \quad (4.14)$$

ifadesinden hesaplanır. Burada t vektör veya tensör transpozu ve $G = h^t h$ şeklinde bir metrik tensör olarak kullanılır. Böylece, MD hücresinin hacmi $\Omega = A \cdot (B \wedge C) = \det(h)$ ve ters örgü uzayındaki eksenleri

$$A^* = \frac{2\pi}{\Omega} (B \wedge C), \quad B^* = \frac{2\pi}{\Omega} (C \wedge A), \quad C^* = \frac{2\pi}{\Omega} (A \wedge B) \quad (4.15)$$

ile verilir. (4.15) bağıntılarıyla verilen ters örgü vektörlerinden MD hücresinin yüzey büyüklükleri ve yönelimleri $\sigma = (B \wedge C, C \wedge A, A \wedge B)$ şeklinde bir matris ile tanımlanır:

$$\sigma = \Omega (h^t)^{-1} = \begin{pmatrix} (B_y C_z - B_z C_y) & (A_z C_y - A_y C_z) & (A_y B_z - A_z B_y) \\ (B_z C_x - B_x C_z) & (A_x C_z - A_z C_x) & (A_z B_x - A_x B_z) \\ (B_x C_y - B_y C_x) & (A_y C_x - A_x C_y) & (A_x B_y - A_y B_x) \end{pmatrix} \quad (4.16)$$

$A(t)$, $B(t)$ ve $C(t)$ vektörlerinin zamana bağlı olarak dalgalanması, h matrisinin de zamana bağlı bir değişken olmasını gerektirir. Böylece, PR MD yönteminde şekil ve hacimce değişebilen (NpH) topluluğunun Lagranjiyeni

$$L_{PR} = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N m_i (\dot{s}_i^t G \dot{s}_i) - \Phi(r) + \frac{1}{2} W \text{Tr}(\dot{h}^t \dot{h}) - p_{dış} \Omega \quad (4.17)$$

ile verilir. Burada $\text{Tr}(\dots)$ tensör izi anlamında kullanılmıştır. W ise (4.5) denkleminde kullanılan kütle boyutlu M keyfi sabiti ile eş anlamlıdır. (4.17) bağıntısı ile tanımlanan bir sistemin toplam serbestlik derecesi $3N+9$ olacaktır. Sistemin hareket denklemleri ise

$$\ddot{s}_i = - \sum_{j \neq i}^N m_i^{-1} \frac{d\phi(r_{ij})}{r_{ij} dr_{ij}} (s_i - s_j) - G^{-1} \dot{G} \dot{s}_i \quad (4.18)$$

$$\ddot{h} = W^{-1} (\Pi - p) \sigma \quad (4.19)$$

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

$$\Pi = W^{-1} \left[\sum_{i=1}^N m_i \mathbf{v}_i \mathbf{v}_i - \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{d\phi(r_{ij})}{r_{ij} dr_{ij}} \mathbf{r}_i \mathbf{r}_i \right] \quad (4.20)$$

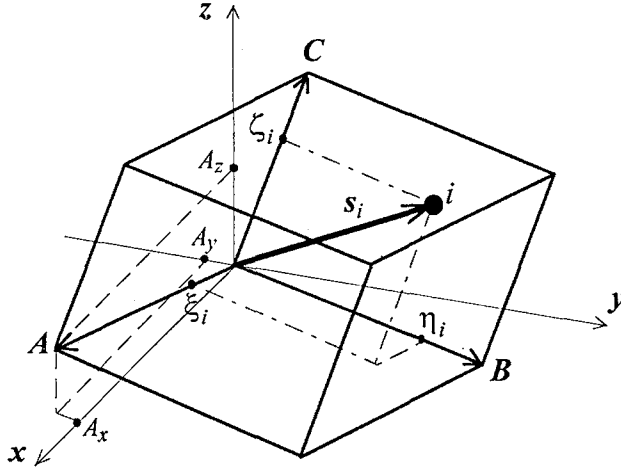
şeklinde verilir. (4.20) bağıntısındaki diyadik terimler $\mathbf{v}_i = \mathbf{h} \dot{\mathbf{s}}_i$ olmak üzere

$$\mathbf{v}_i \mathbf{v}_i = \begin{pmatrix} v_i^x \\ v_i^y \\ v_i^z \end{pmatrix} \begin{pmatrix} v_i^x & v_i^y & v_i^z \end{pmatrix}, \quad \mathbf{r}_i \mathbf{r}_i = \begin{pmatrix} r_i^x \\ r_i^y \\ r_i^z \end{pmatrix} \begin{pmatrix} r_i^x & r_i^y & r_i^z \end{pmatrix} \quad (4.21)$$

şeklinde hesaplanır.

(4.18) ve (4.19) bağıntılarıyla verilen hareket denklemleri elde edilirken sadece ikili etkileşmeler dikkate alınmıştır. Eğer üçlü etkileşme terimleri de işleme katılacaksa bu hareket denklemlerinin düzeltilmesi gerekir [Landman vd., 1988; Ray, 1988].

PR yönteminde düşünülen MD hücresinin Kartezyen koordinat sistemindeki görüntüsü Şekil 4.1 de verilmiştir.



Şekil 4.1: PR teorisinde düşünülen MD hücresinin Kartezyen koordinat sistemindeki görüntüsü. Şeklin daha fazla karışmasını önlemek için $\mathbf{B}$ ve $\mathbf{C}$ vektörlerinin x, y, z bileşenleri gösterilmemiştir.

Parrinello-Rahman tarafından ileri sürülen şekil ve hacimce değişebilir MD yöntemi daha sonra aynı araştırmacılar tarafından sonlu esneklik teorisi ile birleştirilerek genelleştirilmiştir [Parrinello ve Rahman, 1981]. MD simülasyonlarındaki bu gelişme, anizotropik zorların etkisi altında bulunan sistemlerin teorik olarak incelenmesini sağlamıştır [Ray ve Rahman, 1988; Lee ve Ray, 1989; Shao vd., 1996]. Gerçekte esneklik teorisi, zorlanmayı $\mathbf{G}$ metrik tensörünün değişimine bağlar. Ancak, zorlanma bir referans duruma göre tanımlanmalıdır. Buna göre zorlanmanın referans durumu $\mathbf{h}_0$ matrisi ve $\Omega_0 = \det(\mathbf{h}_0)$ hacmine dayanılarak yapılabilir. Böylece, eksenleri Kartezyen koordinat sisteminin eksenleri ile çakışık küp şeklinde bir MD hücresinin distorsiyon sonrası hacim matrisi $\mathbf{h} = \mathbf{h}_0 + \Delta\mathbf{h}$ ile tanımlanarak metrik tensör

$$\mathbf{G} = \Delta\mathbf{h}^t \mathbf{h}_0 + \mathbf{h}_0^t \Delta\mathbf{h} + \mathbf{h}_0^t \mathbf{h}_0 \quad (4.22)$$

şeklinde yazılır. Sonuçta izozor şartını sağlayan MD hücresinin Lagranj fonksiyonu

$$L_s = L_{PR} - (1/2) \text{Tr}(\Sigma \mathbf{G}) \quad (4.23)$$

şeklinde elde edilir [Parrinello ve Rahman, 1981]. Burada

$$\Sigma = \mathbf{h}_0^{-1} (\mathbf{S} + p) \mathbf{h}_0^{t-1} \Omega_0 \quad (4.24)$$

ifadesi tanımlıdır ve $\mathbf{S}$ sistem üzerine etkiyen dış zordur. (4.23) bağıntısıyla verilen Lagranjiyen kullanılarak (NSH) MD hücresinin hareket denklemi

$$\ddot{\mathbf{h}} = \mathcal{W}^{-1} (\Pi - p) \sigma - \mathbf{h} \Sigma \quad (4.25)$$

şeklinde elde edilir. Sistemdeki parçacıkların hareket denklemleri ise (4.18) denkleminde verildiği gibidir.

4.4. Hareket Denklemlerinin Sayısal Çözümü (Algoritmalar)

Moleküler dinamik simülasyonlarında hareket denklemlerinin çözümü için çeşitli algoritmalar kullanılmaktadır [Verlet, 1967; Beeman, 1976; Toxvaerd, 1982; Brown ve Clarke, 1984; Gupta, 1992; Wentzcovitch ve Martins, 1991; Holian vd., 1990]. Bunlardan en yaygın kullanılanlar Verlet, Beeman ve Gear algoritmalarıdır [Brooks vd., 1988]. Ancak, Gear algoritması sayısal bakımdan diğerlerine göre daha kararlı olmakla beraber daha fazla bilgisayar hafızasına ihtiyaç duyar ve bu nedenle, düşük kapasiteli bilgisayarlar

için sınırlı kullanım alanına sahiptir. Bu gerekçeyle, düşük kapasiteli bilgisayarlarda yapılan çalışmalarda daha ziyade Verlet ve Beeman algoritmaları tercih edilir [Evans ve Morriss, 1984; Brooks vd., 1988]. Bu algoritmaların ortak bir özelliği, öncelikle hareket denklemlerinin süreksiz formlara dönüştürülmesidir. Bu işlem genellikle Taylor açılımıyla yapılır ve buna göre birinci mertebeden bir diferansiyel denklem

$$\frac{du(t)}{dt} = [u(t+\Delta t) - u(t-\Delta t)] / 2\Delta t + O[(\Delta t)^2] \quad (4.26)$$

ve ikinci mertebeden bir diferansiyel denklem

$$\frac{d^2u(t)}{dt^2} = [u(t+\Delta t) - 2u(t) + u(t-\Delta t)] / (\Delta t)^2 + O[(\Delta t)^4] \quad (4.27)$$

olarak ifade edilir. Burada Δt integrasyon adımını ve $O[\dots]$ terimleri hata fonksiyonunu temsil eder ve Verlet algoritmasının ikinci mertebeden diferansiyel denklemler için hata değeri $(\Delta t)^4$ ile belirtilir [Payne vd., 1992]. (4.27) denkleminde göre $\ddot{r}_i = F_i(t) / m_i$ şeklinde verilen ikinci mertebeden bir diferansiyel denklem

$$\frac{F_i(t)}{m_i} = [r_i(t+\Delta t) - 2r_i(t) + r_i(t-\Delta t)] / (\Delta t)^2 \quad (4.28)$$

olarak süreksiz formda yazılır. Bu denklem, ardışık $t-\Delta t$ ve t zaman adımlarında parçacık konumlarını ve t anında parçacıklar üzerine etkiyen kuvvetleri kullanarak $t+\Delta t$ anında parçacık konumlarını elde etmeyi amaçlar. Buna göre $t+\Delta t$ anında parçacık konumları

$$r_i(t+\Delta t) = 2r_i(t) - r_i(t-\Delta t) + \frac{(\Delta t)^2}{m_i} F_i(t) \quad (4.29)$$

denklemleriyle hesaplanır [Verlet, 1967; Brooks vd., 1988].

(4.29) bağıntısı, zaman adımı sayısı n ile gösterilmek üzere

$$t_n = n\Delta t, \quad r_i^n = r_i(t_n), \quad F_i^n = F_i(t_n) \quad (4.30)$$

değişkenleri kullanılarak daha algoritmik bir formda

$$r_i^{n+1} = 2r_i^n - r_i^{n-1} + \frac{(\Delta t)^2}{m_i} F_i^n \quad (4.31)$$

olarak yazılır. Parçacıkların n . zaman adımındaki hızları ise



$$v_i^n = [r_i^{n+1} - r_i^{n-1}] / 2 \Delta t \quad (4.32)$$

ile tanımlanır [Swope ve Andersen, 1982]. (4.32) bağıntısından görüldüğü gibi, $n+1$ zaman adımında hesaplanan parçacık hızları gerçekte n . zaman adımına ait hızlar olacaktır. Bu nedenle kinetik enerji, potansiyel enerji hesaplandıktan sonra hesaplanır. (4.31) ve (4.32) bağıntıları Verlet algoritmasının *Toplama Formu* olarak bilinir. Bu algoritmik denklemlerin çözülebilmesi için sadece başlangıç konumları değil, ayrıca bir zaman adımı sonraki konumların da verilmesi gerekir.

Verlet algoritması sayısal açıdan daha kararlı olacak şekilde yeniden düzenlenebilir. Bu düzenleme, $(1/2)\Delta t$ zamanındaki hızı

$$z_i^n = [r_i^{n+1} - r_i^n] / \Delta t \quad (4.33)$$

ile tanımlayıp matematiksel olarak (4.31) bağıntısına eşit ifadeler türetmekten ibarettir:

$$r_i^n = r_i^{n-1} + \Delta t \ z_i^{n-1} \quad (4.34)$$

$$z_i^n = z_i^{n-1} + \frac{\Delta t}{m_i} F_i^n \quad (4.35)$$

(4.34) ve (4.35) denklemlerine bağlı olarak n . adımdaki hızlar

$$v_i^n = (z_i^n + z_i^{n-1}) / 2 \quad (4.36)$$

ifadesinden elde edilir. Böylece, (4.31) ve (4.32) denklemlerinin matematiksel eşdeğerleri

$$r_i^{n+1} = r_i^n + \Delta t v_i^n + \frac{(\Delta t)^2}{2 m_i} F_i^n \quad (4.37)$$

$$v_i^{n+1} = v_i^n + \frac{\Delta t}{2 m_i} [F_i^{n+1} + F_i^n] \quad (4.38)$$

şeklinde elde edilir. (4.37) ve (4.38) ifadeleri Verlet algoritmasının *Hız Formu* olarak adlandırılır [Heermann, 1986; Swope ve Andersen, 1982].

(NpH) MD hücresinin (4.8) ve (4.9) ile verilen hareket denklemlerinin sayısal çözümü Verlet algoritmasının hız formu kullanılarak yapılabilir. Bu durumda, Verlet algoritmasının birinci mertebeden diferansiyel denklemler için de yeterli kararlılığa sahip olduğu kabul edilir. Böylece, $(n+1)$ inci zaman adımında parçacık konumları ve hacim

$$s_i^{n+1} = s_i^n + \Delta t \dot{s}_i^n + \frac{(\Delta t)^2}{2m_i} \frac{F_i^n}{L^n} - \frac{(\Delta t)^2}{3} \dot{s}_i^n \frac{\dot{\Omega}^n}{\Omega^n} \quad (4.39)$$

$$\Omega^{n+1} = \Omega^n + \Delta t \dot{\Omega}^n + \frac{(\Delta t)^2}{2M} (p^n - p_{dış}) \quad (4.40)$$

ifadeleriyle hesaplanır. Parçacık hızlarını ve hacim değişim hızını hesaplamak için önce kısmi hızlar

$$\Delta t \dot{s}_i'^{n+1} = \Delta t \dot{s}_i^n + \frac{(\Delta t)^2}{2m_i} \frac{F_i^n}{L^n} - \frac{(\Delta t)^2}{3} \dot{s}_i^n \frac{\dot{\Omega}^n}{\Omega^n} \quad (4.41)$$

$$\Delta t \dot{\Omega}'^{n+1} = \Delta t \dot{\Omega}^n + \frac{(\Delta t)^2}{2M} (p^n - p_{dış}) \quad (4.42)$$

ifadelerinden hesaplanır. Bu noktada F^{n+1} teriminin ve virial ifadesinin hesaplanması gereklidir. Bunun için kısmi hızlar kullanılarak bir ekstrapolasyon yapılır ve ilk olarak $(n+1)$ inci zaman adımındaki hacim ve daha sonra parçacık konumları

$$\Delta t \dot{\Omega}^{n+1} = \Delta t \dot{\Omega}'^{n+1} + \frac{(\Delta t)^2}{2M} (p^{n+1} - p_{dış}) \quad (4.43)$$

$$\Delta t \dot{s}_i^{n+1} = \Delta t \dot{s}_i'^{n+1} + \frac{(\Delta t)^2}{2m_i} \frac{F_i^{n+1}}{L^{n+1}} - \frac{(\Delta t)^2}{3} \dot{s}_i'^{n+1} \frac{\dot{\Omega}^{n+1}}{\Omega^{n+1}} \quad (4.44)$$

ifadelerinden hesaplanır [Heermann, 1986].

Genel olarak MD simülasyonlarında $(n+1)$ inci zaman adımındaki parçacık hızları belirlendikten sonra, sistemin toplam kinetik enerjisi

$$E_k = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N m_i |\mathbf{v}_i|^2 \quad (4.45)$$

olmak üzere,

$$T(t) = \frac{1}{(3N-n)k_B} \sum_{i=1}^N m_i |\mathbf{v}_i|^2 \quad (4.46)$$

ifadesi kullanılarak sistemin t anındaki sıcaklığı belirlenir. Burada $|\mathbf{v}_i|$ i parçacığının t anındaki hızının şiddeti, $(3N-n)$ sistemin toplam serbestlik derecesi ve k_B Boltzmann

sabitidir. Hesaplanan sistem sıcaklığı istenilen sıcaklığa eşit değilse, istenilen sıcaklık ve sistem sıcaklığı oranıyla ilişkili ($\sqrt{T'/T(t)}$) bir β katsayısı ile parçacık hızları çarpılarak sistem sıcaklığının istenilen değere ulaşması sağlanır [Brooks vd., 1988]. *Hızların Skalalandırılması* olarak bilinen bu işlemin her zaman adımında tekrarlanması halinde sıcaklık değişmeyeceği için sistem sabit sıcaklık topluluğu (TVN , TpN , TtN gibi) olarak düşünülür [Woodcock, 1971; Nosé, 1984]. Sistem sıcaklığını sabit tutmanın başka bir yolu da, sisteme fazladan bir serbestlik derecesi kazandıran Nosé (1984) termostat işlemini uygulamaktır. Yapılacak simülasyon çalışmasının özel durumları gözönünde bulundurularak her iki yöntem de kullanılabilir.

Buraya kadar matematiksel ifadeleri verilen MD algoritmasının işlem basamakları şöyle sıralanır [Heermann, 1986]:

1. Parçacıkların başlangıç ($n=0$) konumlarını ve hızlarını tanımla, s^0 ve $\dot{s}^0$.
2. Sistemin yoğunluğuna uygun bir başlangıç ($n=0$) hacmi tanımla, Ω .
3. Hacmin başlangıç değişim hızını tanımla (örnek: $\dot{\Omega}=0$).
4. (4.39) ve (4.40) denklemlerinden s^{n+1} ve Ω^{n+1} ifadelerini hesapla.
5. (4.41) ve (4.42) denklemlerinden parçacıkların ve hacmin kısmi hızlarını hesapla.
6. Virial ifadesinin potansiyel kısmını ((4.10) denkleminde) ve kuvvetleri hesapla.
7. Kısmi hızları kullanarak p^{n+1} basıncını hesapla.
8. (4.43) ifadesini kullanarak hacim değişim hızını hesapla.
9. (4.44) ifadesini ve kısmi hızları kullanarak parçacık hızlarını hesapla.
10. (4.46) denklemini kullanarak kinetik enerjiyi ve β katsayısını hesapla.
11. $v_i^{n+1} \Leftarrow \beta \cdot v_i^{n+1}$ işlemi ile hızları skalalandır.
12. $n = n + 1$ alarak 4. işlem basamağına geri dön.

Parçacık sayısı fazla olan simülasyonlarda konumların ayrı ayrı verilmesi zahmetli bir iştir. Bununla birlikte konumlar her zaman tam olarak bilinmeyebilir. Ayrıca, başlangıç şartı olarak parçacık hızlarının kesin tespiti de genellikle mümkün değildir. Bu gibi durumlarda parçacıklar, sistemin muhtemel yapısı gözönüne alınarak, uygun bir kristal örgünün örgü noktalarına yerleştirilir. Bu işlem, yardımcı bir bilgisayar programı ile gerçekleştirilebilir. Başlangıç şartı olarak verilen parçacık hızları ise sistem sıcaklığına uygun bir Maxwell hız dağılımından elde edilir. Bu şekilde verilen başlangıç şartlarının denge halindeki bir sistemi temsil etmesi beklenemez. Sistem, algoritmaya ve simülasyon parametrelerine (W , Ω , Δt , parçacıkların başlangıç konumları vb.) bağlı olarak birkaç yüz veya birkaç bin integrasyon adımı (zaman adımı - Δt) sonra denge halini kazanır ve bu süreye *Durulma Zamanı* denir. İncelenen sistem denge haline ulaştıktan sonra, integrasyon işlemine birkaç bin veya birkaç onbin zaman adımı daha devam edilerek sistemin gözlenebilir nicelikleri hakkında bilgi sağlanır.

Hareket denklemlerinin sayısal olarak hesaplanmasında en fazla zaman alıcı kısım parçacıklar üzerine etkiyen kuvvetlerin hesaplanmasıdır. Çünkü, potansiyel enerji

fonksiyonunun sadece ikili etkileşmelerden oluşması halinde $N(N-1)/2$ sayıda kuvvetin hesaplanması gerekir. Ancak, potansiyel enerji fonksiyonu kısa mesafeli etkileşmeleri kapsıyor ise etkileşme enerjisi r_c gibi bir kesim uzaklığından sonra ihmal edilebilir. Böylece her parçacığın, kendi konumunu merkez alan r_c yarıçaplı bir küre içindeki parçacıklarla etkileştiği kabul edilir.

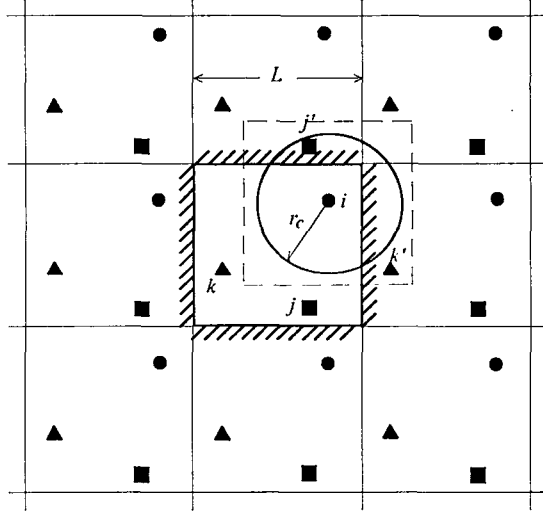
Hesaplama işlemlerinin süresi, bilgisayar donanımına ve özellikle parçacık sayısına bağlı olduğundan MD simülasyonlarında kullanılan parçacık sayısı oldukça sınırlıdır. Son yıllarda süper bilgisayarlar kullanılarak yapılan MD çalışmalarında parçacık sayısı yaklaşık 10^5 dir [Horiuchi vd., 1995; Belonoshko ve Dubrovinsky, 1996]. Ancak, bu değer 10^{23} olan Avogadro sayısına göre çok küçüktür. Bununla birlikte, üçlü etkileşmeleri dikkate alarak silisyumun elastik sabitlerinin hesaplanması ile ilgili bir MD çalışmasında 216 ve 1728 parçacıklı sistemlerin, 150000 integrasyon adımından sonra elde edilen sonuçları arasında önemli bir fark bulunmadığı bildirilmiştir [Ray, 1988]. Sonuç olarak, simülasyonda kullanılacak parçacık sayısı, incelenecek sistemin özel durumu ve istenilen hesaplama hassasiyeti gözönüne alınarak belirlenmelidir.

Hesaplamalarda 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 tekrarlanması sağlanarak 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. Prensip, 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 etkileşme uzaklığının $r_c \leq L/2$ değerinde kesilmesi halinde geçerlidir. Burada L , kübik yapı bir MD hücresinin kenar uzunluğudur [Parrinello, 1986]. Bu şekilde uygulanan bir periyodik sınır şartının iki boyutlu hücre üzerindeki görüntüsü Şekil 4.2 de verilmiştir. Periyodik sınır şartlarının algoritma içindeki uygulaması ise

$$r_{ij}^x > \frac{L}{2} \Rightarrow r_{ij}^x \leftarrow r_{ij}^x - L \quad (4.47)$$

$$r_{ij}^x < -\frac{L}{2} \Rightarrow r_{ij}^x \leftarrow r_{ij}^x + L \quad (4.48)$$

şeklinde. Burada r_{ij}^x i ve j parçacıkları arasındaki uzaklığın x bileşenidir. PR MD yönteminde ise r_{ij}^x yerine ξ_{ij} düşünülmelidir ($\xi_{ij} = \xi_i - \xi_j$) ve s_{ij} elemanlarının 0-1 aralığında değiştiği gözönüne alınırsa L yerine 1 alınmalıdır. (4.47) ve (4.48) bağıntıları, parçacıklar arasındaki uzaklığın bütün bileşenlerine uygulanmalıdır.



Şekil 4.2: İki boyutlu kare örgüde periyodik sınır şartlarının uygulanması. Burada MD hücresi kenarları işaretlenmiş ve kalın çizgi ile belirtilmiş hücredir. i parçacığının minimum görüntü hücresi (---) çizgisi ile gösterilmiştir [Evans ve Morriss, 1984].

4.5. Bilgisayarla Hesaplama Yöntemlerinde Katı Faz Analiz Teknikleri

Katıların mikroskobik yapılarını, termodinamik parametrelerini ve mekanik özelliklerini belirlemek için çeşitli deneysel yöntemler bulunmaktadır. Bilgisayar simülasyonlarının da gerçek deneylere benzer sonuçlar üretmesi, katıların yapısal özelliklerini teorik ifadelerle temsil etmek ve bunları gerçek deneyler ile karşılaştırmak için çeşitli yöntemlerin oluşturulmasını sağlamıştır.

Yapısal faz geçişlerinin MD simülasyonlarıyla incelenmesinde; *i.* Termodinamik analizler, *ii.* Atomik koordinatların izlenmesi, *iii.* Radyal dağılım fonksiyonu, *iv.* Kare ortalama yerdeğştirmeler, *v.* Statik yapı faktörü gibi teorik analiz işlemleri yapılabilir.

4.5.1. Termodinamik analizler

Moleküler dinamik algoritmaları, verilen başlangıç şartlarını ($\mathbf{r}^N(0)$, $\mathbf{v}^N(0)$; $\Omega(0)$) kullanarak sistemin zamana bağlı olarak faz uzayında minimum enerjili bir duruma doğru hareket etmesini sağlar. 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 simülasyonlarıyla tüm faz uzayı üzerinden bilgi sağlamak donanım yetersizliği nedeniyle mümkün değildir. Bunun yerine, herhangi bir A gözlenebilirliği, parçacıkların faz uzayındaki yörüngeleri boyunca hesaplanır ve hesaplama süresi $(n\Delta t)$ üzerinden zaman ortalamaları alınır. Faz uzayındaki yolun yeterince uzun tutulması halinde topluluk ortalaması ile zaman ortalaması yaklaşık eşit kabul edilir. Buna göre (NpH) topluluğu için bir A gözlenebilirliğinin ortalama değeri

$$\langle A \rangle_{NpH} = \lim_{t' \rightarrow \infty} (t' - t_0)^{-1} \int_{t_0}^{t'} A(\mathbf{r}^N(t), \mathbf{v}^N(t); \Omega(t)) dt \quad (4.49)$$

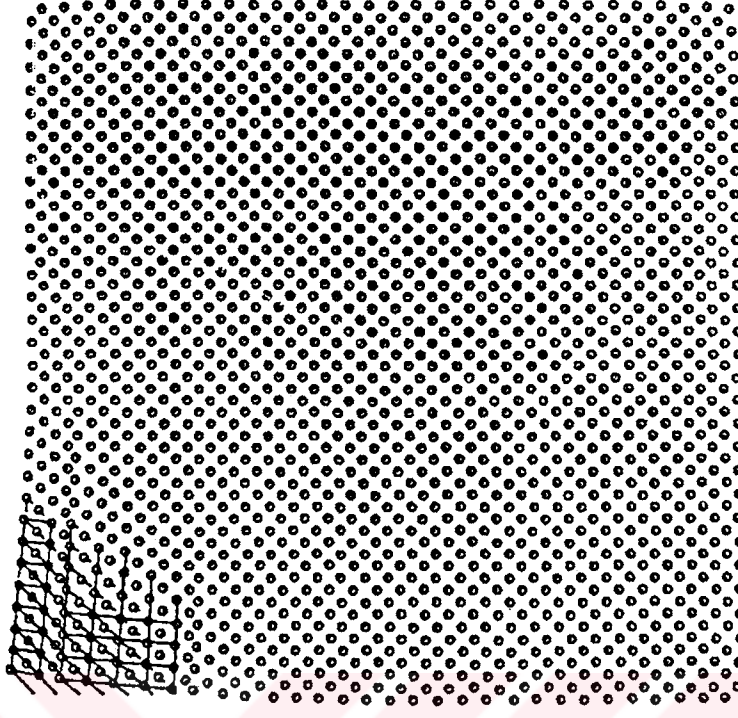
ile verilir [Andersen, 1980; Heermann, 1986]. Böylece, hesaplanacak termodinamik nicelikler, (4.49) bağıntısına uygun olarak elde edilen sistem gözlenebilirlikleri kullanılarak belirlenir.

4.5.2. Atomik koordinatların izlenmesi

Şekil hatırlama etkisi gösteren alaşımlarda difüzyonsuz faz dönüşümünün açıklanması, büyük ölçüde sıkı paket düzlemleri üzerinde bulunan atomların dönüşüm esnasındaki davranışlarının belirlenmesine bağlıdır. Ayrıca, dönüşüm kristalografisinin açıklanması için dönüşümle meydana gelen örgü distorsiyonunun tanımlanması zorunludur. Bu nedenle atomların, dönüşüm öncesi ve dönüşüm sonrası koordinatlarının bilinmesi dönüşümü tanımlayıcı parametrelerin tespitinde önemlidir.

Yapısal faz geçişlerinin kristalografik özelliklerini açıklamak üzere ilk defa Bain tarafından başlatılan ve sonra çeşitli araştırmacıların geliştirdiği kristalografi teorilerini, atomlararası etkileşimlere bağlı olarak göstermek için MD simülasyonları kullanılabilir. Son yıllarda yapılan bu tür çalışmalar bunun en güzel örneklerini vermektedir [Lee ve Ray, 1989; Tse ve Klug, 1992; Shao vd., 1996]. Shao ve arkadaşları, NiAl alaşımındaki martensit faz dönüşümü ile ilişkili yapısal değişimi MD simülasyonunu kullanarak göstermişlerdir (Şekil 4.3).

MD simülasyonlarında atomik koordinatların izlenmesi doğal bir çalışmadır ve algoritma içinde zorunlu olarak elde edilir. Bunun için yapılması gereken tek iş, her zaman adımında elde edilen atomik koordinatları bir grafik altprogramı yardımıyla ekranda veya farklı bir dış ortamda işaretlemekten ibarettir.



Şekil 4.3: NiAl alaşımındaki martensit faz dönüşümünün MD yöntemiyle incelenmesi [Shao vd., 1996].

4.5.3. Radyal dağılım fonksiyonları

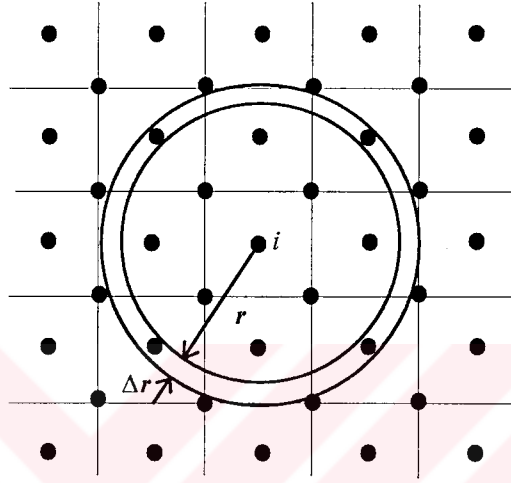
Maddelerin fazları, büyük ölçüde atomlarının uzayda sıralanışı ve birbirleri arasındaki korelasyonlar ile belirlenebilir. Kristal yapıları katıların atomları uzayda periyodik olarak dizilmiştir. Böyle bir katının herhangi bir atomu radyal doğrultularda periyodik uzaklıklı komşulara sahiptir. Referans noktası olarak seçilen bir atomdan r kadar uzakta ve Δr kalınlığında küresel bir hacim elemanı içindeki parçacık sayısı $n(r)$ (koordinasyon sayısı) ile gösterilmek üzere, $g(r)$ radyal dağılım fonksiyonu

$$g(r) = \frac{V}{N} \frac{n(r)}{4\pi r^2 \Delta r} \quad (4.50)$$

şeklinde tanımlanır [Rahman, 1964]. Burada V sistem hacmi, N sistemdeki parçacık sayısıdır. Bu fonksiyonun iki boyutlu bir hücre üzerindeki tanımı Şekil 4.4 de verilmiştir.

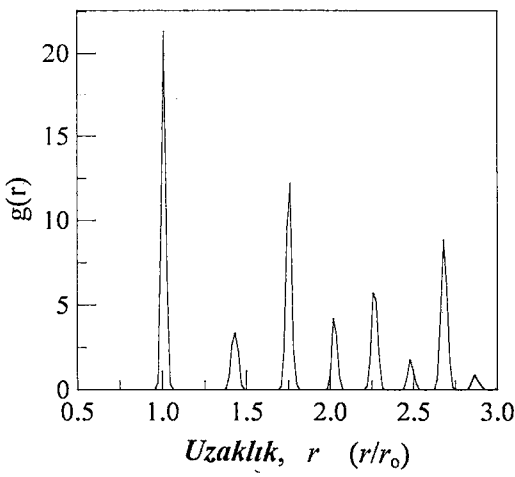
(4.50) eşitliğiyle verilen radyal dağılım fonksiyonu ideal bir fcc yapı için $1, \sqrt{2}, \sqrt{3}, \sqrt{4}, \dots$ uzaklıklarda ve ideal bir bcc yapı için ise $1, \sqrt{4/3}, \sqrt{8/3}, \sqrt{11/3}, \dots$ uzaklıklarda keskin piklere sahiptir [Parrinello ve Rahman, 1980]. Atomik titreşim

genliklerinin artması halinde piklerin keskinliği kaybolur. Bu durum, atomik koordinatlardaki belirsizliğin artması anlamına gelir. 500 ve 432 atomlu ideal fcc ve bcc kristal örgüleri için alınan radyal dağılım fonksiyonlarının uzaklığa karşı değişimleri Şekil 4.5(a ve b) de verilmiştir. Ayrıca, katı, sıvı ve amorf alüminyumun radyal dağılım fonksiyonları da Şekil 4.6 dan incelenebilir.

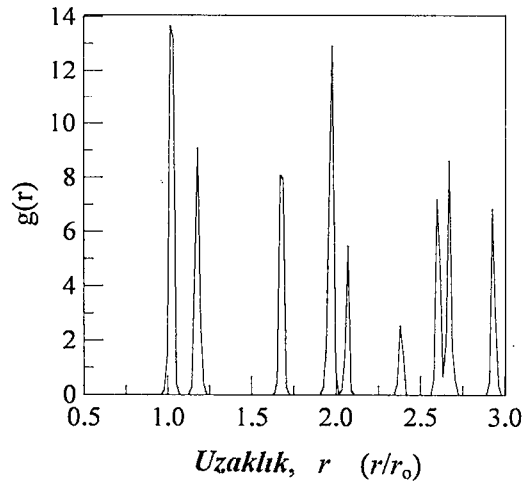


Şekil için $n(r) = 4$

Şekil 4.4: $g(r)$ radyal dağılım fonksiyonunun iki boyutlu kare örgüde elde edilişi.

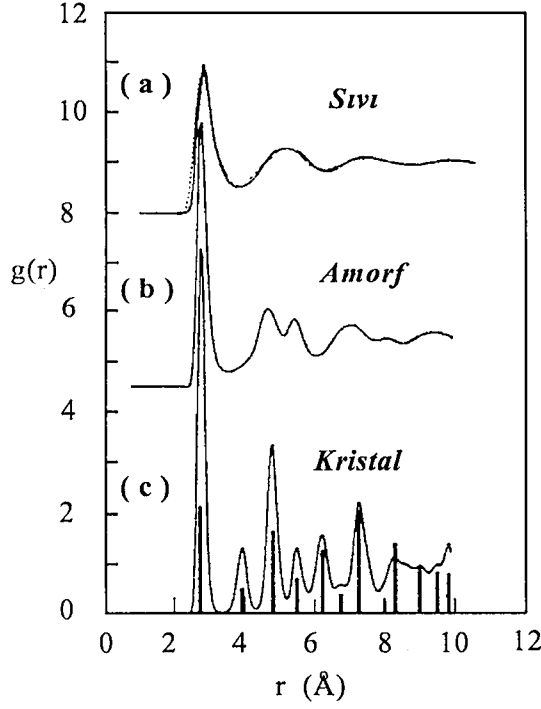


(a)



(b)

Şekil 4.5: (a) 500 atomlu fcc ve (b) 432 atomlu bcc ideal yapılarının radyal dağılım fonksiyonları. Burada r_0 en yakın komşu atom uzaklığıdır.



Şekil 4.6: Saf alüminyumun radyal dağılım fonksiyonu. (a) sıvı, (b) amorf ve (c) kristal [Lu ve Szpunar, 1993].

Radyal dağılım fonksiyonları bütün sistem hacmi üzerinden elde edilebileceği gibi yerel sistem özelliklerinin incelenmesinde de kullanılabilir. Ayrıca, iki ve daha fazla farklı cins atom bulunduran sistemlerde, aynı cins atomlar arasındaki veya farklı cins atomlar arasındaki atom - atom korelasyonunun incelenmesi de mümkündür [Rigby vd., 1986]. Bu nedenle, atom - atom korelasyon fonksiyonu özellikle alaşım yapılarının incelenmesinde ve süperörgü belirlenmesinde oldukça güvenilir bir analiz tekniğidir.

4.5.4. Kare ortalama yerdeğiştirmeler

Difüzyonsuz faz dönüşümlerinde dönüşüm öncesi atomik komşuluklar dönüşümden sonra da korunur. Ancak böyle bir dönüşümde kristal yapının değişmesi, atomların kısa mesafeli yer değiştirmelerini 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 değişimin incelenmesinde, daha etkin bir ifade olan ve

$$\langle R^2 \rangle = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N [r_i(t) - r_i(0)]^2 \quad (4.51)$$

şeklinde tanımlanan kare ortalama yerdeğiştirme bağıntısı kullanılmaktadır [Rahman, 1964]. Burada $r_i(0)$ ve $r_i(t)$ sırasıyla i atomunun dönüşüm öncesi ve sonrası konum vektörleridir. (4.51) de verilen bağıntı tüm sistem üzerinden düşünülmüştür. Fakat, uygulamaya bağlı olarak yerel atomik hareketlerin incelenmesinde de kullanılabilir.

Kare ortalama yerdeğiştirmeler kullanılarak bir maddede meydana gelebilecek birçok faz dönüşümünü incelemek mümkündür. Bunlara, silisyumda katı-sıvı faz geçişi [Stillinger ve Weber, 1985], (TiN) topluluğunda yapısal faz geçişi [Ray ve Rahman, 1985] ve hızlı soğutulmuş rubidyumda kristal çekirdeklenmesi [Hsu ve Rahman, 1979] çalışmaları örnek gösterilebilir.

4.5.5. Yapı faktörünün hesaplanması

Katıların atomik yerleşim düzenini teorik olarak belirleme yollarından biri de geometrik yapı faktörünü hesaplamaktır. Bir kristal örgüde geometrik yapı faktörü, kristal düzlemlerinden olabilecek muhtemel x-ışını yansımalarını tanımlar. Bu nedenle, teorik olarak bilgisayar üzerinde elde edilen bir kristal yapının deneysel veriler ile karşılaştırılmasında önemli bir analiz yöntemidir. Kristal yapıya sahip sistemlerde statik geometrik yapı faktörünün şiddeti

$$|S(k)|^2 = \left[\frac{1}{N} \sum_j^N f_j \cos(k \cdot r_j) \right]^2 + \left[\frac{1}{N} \sum_j^N f_j \sin(k \cdot r_j) \right]^2 \quad (4.52)$$

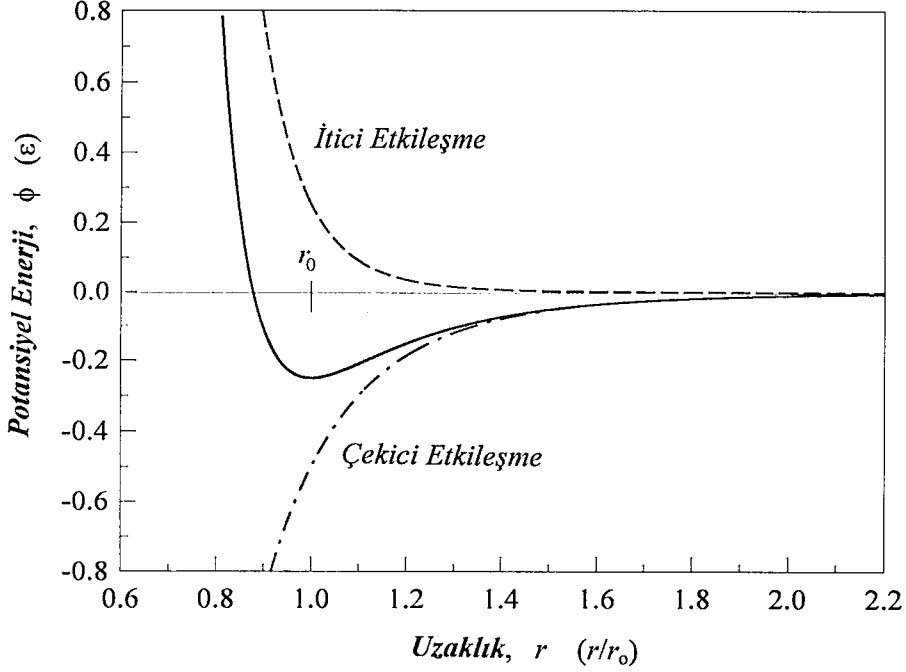
ifadesi ile verilir [Lutsko vd., 1988]. Burada k ters örgü uzayında bir vektördür ve $k = k_1 A^* + k_2 B^* + k_3 C^*$ ile tanımlanır. k_1, k_2 ve k_3 tamsayılarıdır ve A^*, B^*, C^* vektörleri MD hücresinin (4.15) bağıntılarıyla tanımlanan ters örgü uzayındaki eksenleridir. f_j ise, atomik saçma faktörüdür. Bu hesaplamada MD hücresi Bravais hücresi olarak dikkate alınır ve MD hücresi içindeki parçacıkların tamamı işleme katılır. Uygulamaya bağlı olarak, MD hücresi içindeki bir bölge üzerinden de hesaplama yapılabilir [Hsu ve Rahman, 1979; Moody vd., 1987].

5. ATOMİK ETKİLEŞMELER

Metalik, van der Waals ve iyonik kristallerdeki bağ kuvvetleri belirli bir yönelime sahip değildir. Dolayısıyla bu tür kristallerde bağ kuvvetleri küresel simetri özelliği gösterir. İyonik kristallerde buna ek olarak elektronötrallik şartı vardır. Metalik ve van der Waals bağ tiplerinde böyle bir özellik bulunmadığı için atomik istiflenme daha ziyade geometrik şartlara bağlıdır. Bazı durumlarda ise kristali oluşturan atomlar küresel olmayabilir. Ayrıca, düşük sıcaklıklarda küresel olmayan bir atom, yüksek sıcaklıklarda dönme hareketinin uyarılması sonucu dönmeye başlayarak küresel simetri kazanabilir. Bunun sonucunda, yüksek sıcaklıktaki kristal yapı daha yüksek simetri özelliği gösterir. Buna benzer şekilde, kristal içinde belirli bölgelerde bulunan atomların elektron bulutları birbirleriyle etkileşerek polarize olabilir. Kovalent kristallerde ise bağlar ancak belirli yönlerde oluşabilir ve bu nedenle atomik istiflenme sınırlanır [Şenvar ve Alpaut, 1980].

Difüzyonsuz faz dönüşümlerinin atomik mekanizmasını detaylarıyla açıklayabilmek için atomlar arasındaki etkileşme kuvvetlerinin ve bağ tipinin tam olarak bilinmesi gerekir. Bununla birlikte, saf bir metal kristali içindeki bir atom üzerine etkiyen toplam kuvvetin birçok bileşene sahip olduğu bilinmektedir. Bu nedenle, kesin çözümler yerine çeşitli yaklaşımlar kullanılmaktadır. Bu yaklaşımlar genel olarak *Empirik*, *Yarı-Empirik* ve *Teorik* sınıflara ayrılır [Hoinkes, 1980; Najafabadi ve Kalonji, 1988]. Pertürbasyon nedeniyle gerçekte çok karmaşık olan bir kristalin çok cisim problemi Born-Oppenheimer tarafından nükleer ve elektronik olmak üzere iki kısma ayrılmıştır. Bununla birlikte, Coulomb ve van der Waals etkileşimleri gibi, sadece nükleer koordinatlar boyunca etkiyen kuvvetler (merkezi etkileşme kuvvetleri) dikkate alınarak yapılan yaklaşımlar da problemin karmaşık doğasını sadeleştirmiştir [Bucher, 1984]. Merkezi olan ve merkezi olmayan etkileşmeler sırasıyla *İki Cisim Etkileşmesi* (Two-body interactions) ve *Çok Cisim Etkileşmesi* (Many-body interactions) şeklinde isimlendirilir. Bu etkileşmeleri modellemek için kullanılan matematiksel ifadelerle de genel olarak *Potansiyel Enerji Fonksiyonu* (PEF) adı verilir.

İki cisim etkileşme modeli ile birarada tutulan molekül, sıvı veya katı içindeki iki atom arasındaki potansiyel enerjinin atomlararası uzaklığa göre tipik değişimi Şekil 5.1 de görülmektedir. Atomlar üzerine etkiyen toplam kuvvet, Şekil 5.1'deki potansiyel fonksiyonunun gradyentinden elde edilebilir. Buna göre, atomlar arasındaki uzaklığın azalması halinde itici bir kuvvetin, artması halinde de çekici bir kuvvetin etkin olacağı görülür. Atomlar arasındaki denge bağ uzunluğunu temsil eden r_0 değerinde ise itici ve çekici kuvvetler birbirlerini dengeler. Buradaki itici kuvvetlerin kaynağı, birbirlerine yaklaşan atomların dış elektron kabuklarının üstüste binmesi sonucu doğan Pauli etkileşmeleridir. Çekici kuvvetlerin kaynağı ise, genellikle dipol-dipol etkileşmelerini temsil eden van der Waals kuvvetleridir.



Şekil 5.1: İki atom arasındaki ikili etkileşme potansiyelinin atomlararası uzaklığa bağlı olarak tipik bir değişimi. Potansiyelin minimum değer aldığı r_0 uzaklığı atomlar arasındaki denge bağ uzunluğudur.

Alaşım sistemlerinin neden özel kristal yapılaraya sahip olduğunu açıklamak, öncelikle saf metallerin kristalografik yapılarını fiziksel temellere dayalı olarak açıklamayı gerektirir. Fakat bu konu, basit metaller için dahi henüz tam olarak çözülememiş olan *metallerin elektron teorisi* için bir problemdir. Bu problemin tam olarak çözülememesinin en büyük nedeni ise, bir metalin E_0 bağlanma enerjisinin, kristalografik yapısından hemen hemen bağımsız olmasıdır. Buna örnek olarak, 36K de bcc $\rightarrow$ hcp dönüşümü gösteren sodyumun dönüşüm enerjisinin sadece $E_0/1000$ civarında olması verilebilir. Bu nedenle, çok iyi tasarlanmış modeller ve doğru hesaplamalar gerekmektedir [Haasen, 1992; Phillips vd., 1994]. Saf metallerin ve alaşımların kristalografik yapıları ile potansiyel enerjileri arasındaki ilişkinin kurulmasında, ikili etkileşme modellerinden ve bunlar üzerine kurulu *N*-cisim etkileşmelerinden yararlanıldığı gibi [Stillinger ve Weber, 1985; Barojas ve Levesque, 1986; Halıcıoğlu vd., 1989; Erkoç, 1992] **Sıkı Bağlanma Metodu** (Tight-Binding Method - TBM) [Paxton ve Sutton, 1989; Hausleitner ve Hafner, 1993; Phuong vd., 1993a; Phuong vd., 1993b], **Gömülmüş Atom Metodu** (Embedded-Atom Method - EAM) [Wolf, 1989; Cheung vd., 1992; Najafabadi vd., 1993; Grujicic ve Zhou, 1995; Farkas vd., 1996] ve **Suni-Potansiyel Metodu** (Pseudopotential Method - PM) [Kruisman vd., 1988; Ihm, 1988; Dalgıç ve Tomak, 1994] gibi çeşitli çok cisim etkileşme modellerinden de yararlanılmaktadır.

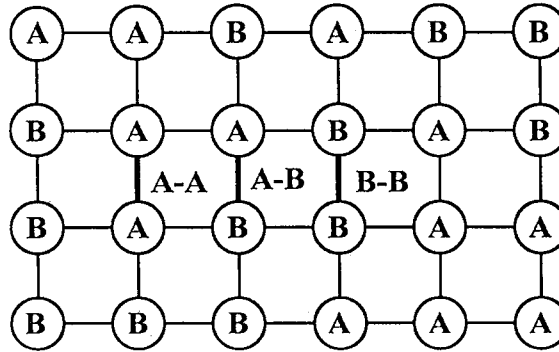
5.1. Potansiyel Enerji Fonksiyonları ile Faz Diyagramlarının İlişkisi

Alaşımların sabit sıcaklık ve sabit basınçtaki Gibbs serbest enerjileri, büyük ölçüde sistemin iç enerjisi ile ilişkilidir. Sistemin iç enerjisi ise, sistemi oluşturan parçacıkların (atomlar ve elektronlar) birbirleriyle etkileşim enerjilerinin toplamı olarak ifade edilebilir. Katı çözeltiler için bu düşünceyi kullanarak yapılabilecek en basit yaklaşımlardan birisi; kristal enerjisinin, en yakın komşu atomlar arasındaki ikili etkileşme enerjilerinin toplamı olarak ifade edildiği bir modeldir. Böyle bir modelin gerçekte kaba bir yaklaşım olduğu iyi bilinmesine rağmen, metal ve alaşımlar için daha güvenilir bir modelin olmaması nedeniyle kullanılmaya devam edilmektedir [Gao vd., 1989; Ray vd., 1989; Ray ve Vashishta, 1989; Numakura vd., 1995; Tadaka vd., 1995].

Bir katı çözeltideki atomlararası kuvvetler, saf metallerdeki gibi kısa mesafeli karakterdedir ve bu nedenle en yaygın kullanılan modeller, sadece en yakın komşu etkileşimleri dikkate alarak kurulmaktadır. **Yarı-Kimyasal Yaklaşım** olarak bilinen böyle bir modelde, A ve B gibi iki elementli bir kristalin enerjisi A-A, B-B ve A-B komşu atom çiftlerinin etkileşme enerjilerinin toplamı olarak tanımlanır [Porter ve Easterling, 1992; Kozubski, 1993]. Bu yaklaşım, genellikle *Ising Modeli* olarak belirtilir ise de, Ising bu modelin magnetik benzerliğini incelemiştir. Bu model ilk defa Bethe tarafından alaşımlara uygulanmıştır [Christian, 1975].

En yakın komşu modelinin katı çözeltilere uygulanması %50 atomik kompozisyon durumunda geçerlidir. Atom çiftleri arasındaki kuvvetlerin ikili etkileşmelerden türetilmesi, katı çözeltilinin bütün özelliklerinin ve faz diyagramının tek bir parametreye bağlı olarak tanımlanabilmesi açısından ilgi çekicidir [Christian, 1975].

İki elementli bir katı çözeltilinin yapısı Şekil 5.2 de şematik olarak görülmektedir.



Şekil 5.2: İkili katı çözeltilinin şematik yapısı ve atomlar arasındaki bağlar.

Böyle bir katı çözültide bulunabilecek atomlararası bağlar:

- i. ϵ_{AA} enerjisine sahip A-A bağları
- ii. ϵ_{BB} enerjisine sahip B-B bağları
- iii. ϵ_{AB} enerjisine sahip A-B bağları

şeklinde tanımlanır. Buradaki ϵ_{AA} , ϵ_{BB} ve ϵ_{AB} enerjileri negatif niceliklerdir ve bağların güçlenmesi halinde daha negatif olacak şekilde değerleri artar, atomların sonsuz uzaklıkta bulunması halinde ise sıfır olarak kabul edilirler. Böylece çözültinin iç enerjisi E ; P_{AA} , P_{BB} ve P_{AB} bağ tipi sayılarına bağlı olarak

$$E = P_{AA} \epsilon_{AA} + P_{BB} \epsilon_{BB} + P_{AB} \epsilon_{AB} \quad (5.1)$$

şeklinde ifade edilir.

Karışımdan önce saf A ve B elementlerinin sırasıyla sadece A-A ve B-B bağları bulundurduğu ve çözülti halinde P_{AA} , P_{BB} ve P_{AB} bağ sayıları arasındaki ilişkiler dikkate alınarak karışım sonucu iç enerjideki değişim

$$\Delta H_{kar} = P_{AB} \epsilon \quad (5.2)$$

olarak verilir [Porter ve Easterling, 1992]. Burada

$$\epsilon = \epsilon_{AB} - 1/2 (\epsilon_{AA} + \epsilon_{BB}) \quad (5.3)$$

şeklinde tanımlıdır. Buna göre ϵ , karışımdaki A-B bağ enerjisi ile karışım öncesi saf elementlerin A-A ve B-B bağ enerjilerinin ortalaması arasındaki farktır ve kimyasal değiş-tokuş (exchange) enerjisi olarak da bilinir [Haasen, 1992]. Karışım sonucu oluşan yeni maddenin termodinamik ve yapısal özellikleri böyle bir fark enerjisi ile ilişkilendirilir. Bu ilişki $\epsilon < 0$, $\epsilon = 0$ ve $\epsilon > 0$ şartları dikkate alınarak kurulur [Christian, 1975; Barret ve Massalski, 1982; Porter ve Easterling, 1992]. Buna göre;

1. $\epsilon < 0$ olması halinde çözültideki atomlar karşı cins atomlar tarafından kuşatılma eğilimindedir ve P_{AB} değeri büyüktür. Böylece, sistemin iç enerjisi A-B bağ sayısının artmasıyla minimuma düşer. Bu şartı sağlayan çözülti türleri genellikle **Düzenli** (ordered) **Çözülti**ler olarak bilinir ve atomik yapılarının şematik görüntüsü Şekil 5.3a daki gibidir. Bu tür katı çözülti türlerinde, karşı cins atomlar arasındaki çekim kuvvetleri aynı cins atomlar arasındakinden büyüktür ve bu nedenle erime sıcaklıkları saf bileşenlerinkinden yüksektir.

2. $\epsilon = 0$ durumunda (5.2) bağıntısıyla verilen karışım entalpisinin değeri sıfırdır ve çözülti **İdeal** olarak tarif edilir. Bu şart için atomlar tamamen gelişigüzel dağılır.

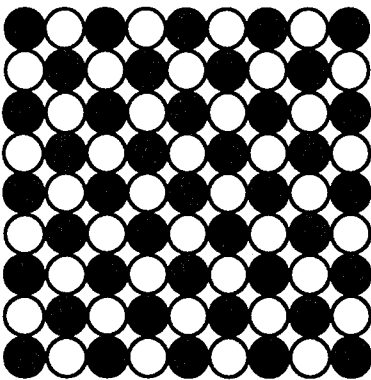
3. $\epsilon > 0$ olması halinde sistemin iç enerjisi A-A ve B-B bağ sayılarının artması sonucu minimum değerine ulaşır. Böylece atomlar A-zengin ve B-zengin gruplarda kümelenme eğilimi gösterirler (Şekil 5.3b). Bu durum, aynı cins atomlar arasındaki çekici kuvvetlerin

karşı cins atomlar arasındaki çekici kuvvetlerden daha büyük olmasının bir sonucudur. Dolayısıyla bu tür katı çözeltilerin erime sıcaklıkları saf bileşenlerinkinden düşüktür.

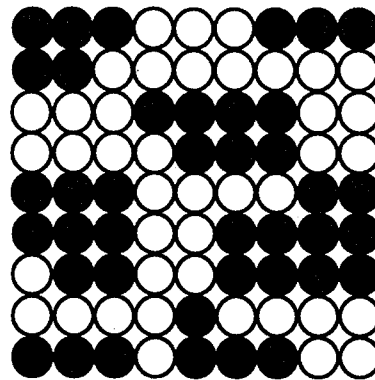
Katı çözeltilerdeki düzenliliğin veya kümelenmenin derecesi, sıcaklık artışıyla azalır, çünkü yüksek sıcaklıklarda entropi terimi hakimdir. Bu nedenle katı çözeltiler, yüksek sıcaklıklarda yüksek entropiye sahip gelişigüzel bir atomik yapılanma eğilimindedirler. Bunun sonucunda, düşük sıcaklıklarda düzenli yapılara sahip olan katı çözeltiler, sıcaklığın yükselmesiyle birlikte düzenli $\rightarrow$ düzensiz (order $\rightarrow$ disorder) bir faz dönüşümü ile serbest enerjilerini azaltırlar.

Etkileşme enerjisinin yukarıda açıklanan özellikleri nedeniyle, iki saf metalin karıştırılarak alaşım haline getirilmesi sonucu oluşan minimum serbest enerjili atomik konfigürasyonun, saf bileşenlerin kristal yapılarıyla aynı yapıya sahip olması beklenemez. Bu gibi durumlarda oluşan yeni yapıya *Ara Faz* denir. Ara fazlar genellikle minimum serbest enerjiye sahip ideal atom oranı üzerine kurulur. İdealden sapan kompozisyonlar için serbest enerji eğrisi U görünümünü kazanır. Belirli bir faz için serbest enerji eğrisi üzerindeki kompozisyon aralığı, fazın yapısına ve atomlar arasındaki metalik, iyonik veya kovalent türü bağlanmaya bağlıdır. Kompozisyonadaki küçük değişimlerin serbest enerjide hızlı yükselmelere neden olduğu fazlar *Metallerarası* (intermetallic) *Bileşikler* olarak adlandırılır ve bu fazlar stokiyometrik kompozisyonludur, yani m ve n tam sayılar olmak üzere A_mB_n formülüne sahiptirler [Şenvar ve Alpaut, 1980].

Bir alaşım, yüksek sıcaklıklarda gerçek bir katı çözelti özelliği gösterebilir ve düzenli bir süperörgü haline geldiği düşük sıcaklıklarda ise bir bileşiğe benzeyebilir [Barret ve Massalski, 1982]. Şekil hatırlamalı β tipi alaşımların austenit fazlarının stokiyometrik kompozisyonlu düzenli B2 veya DO_3 süperörgülere sahip olduğu hatırlanırsa, bunların da metallerarası bileşikler ile benzer karakterlere sahip olacağı sonucu çıkartılabilir.



(a)



(b)

Şekil 5.3: Katı çözeltilerin muhtemel yapılarının şematik görüntüsü. (a) Düzenli katı çözelti, (b) kümelenme.

5.2. Potansiyel Enerji Fonksiyonları

Yoğun madde fiziğinde kullanılmak üzere son yıllarda ileri sürülen çok cisim etkileşme modellerinin bilgisayar simülasyonlarındaki hesaplama sürelerinin uzun olması, araştırmacıları iki cisim etkileşme modellerini iyileştirme yoluna sevk etmiştir [Richardson ve Clancy, 1992; Erkoç, 1994]. Bununla birlikte, uzun zamandır kullanılan Born - Mayer, Mie, Lennard - Jones, Morse ve Buckingham gibi ikili potansiyel enerji fonksiyonları da güncelliğini korumaktadır [Clapp ve McLaughlin, 1979; Doan, 1982; Purton ve Catlow, 1990; Duffy vd., 1995; Tütüncü ve Çolakoğlu, 1996; Stein ve Spera, 1996; Özgen vd., 1996; Özgen vd., 1997]. Bu tür potansiyel enerji fonksiyonlarının, özellikle yarı-kararlı saf metallerin çalışılmasına yönelik iyileştirilmiş şekilleri [Clapp ve Rifkin, 1982; Clapp ve Rifkin, 1984; Lee ve Ray, 1989] ve fiziksel metalurji ile fiziksel mineraloji gibi alanlarda yarı-kimyasal yaklaşımla birlikte kullanılması oldukça ilgi çekmektedir [Frattoni ve DellaValle, 1994; Akgün ve Ansari, 1994; Numakura vd., 1995; Belonoshko ve Dubrovinsky, 1996].

Genel olarak bir kristalin kohesif enerjisi, hemen hemen bağımsız birkaç enerji katkısının toplamı ile tanımlanabilir. Bu katkılar; a) Coulomb enerjisi, van der Waals ve bağlı elektronlara göre atomun değiş-tokuş (exchange) enerjisi, b) durum enerjisi, kinetik (Fermi) ve band elektronlarının değiş-tokuş korelasyon enerjisi şeklinde sıralanabilir. (a) ve (b) şıklarında tanımlanan terimler sırasıyla iki cisim ve çok cisim (merkezi olmayan) etkileşmelerine karşılık gelir [MacDonald, 1979; Ogorodnikov ve Pokropivny, 1991].

5.2.1. İki cisim etkileşmeleri

N parçacıklı bir sistemin toplam potansiyel enerjisi (Φ) çekirdek koordinatlarının fonksiyonu olarak tanımlanabilir ($\Phi = \Phi(r_i, \dots, r_N)$). Uygulamada Φ potansiyeli

$$\Phi(r^N) = \sum_{ij} ' \Phi(r_i, r_j) + \sum_{ijk} ' \Phi(r_i, r_j, r_k) + \sum_{ijkl} ' \Phi(r_i, r_j, r_k, r_l) \quad (5.4)$$

şeklinde seri toplam ile ifade edilir [Catlow, 1990]. Burada ilk terim bütün atom çiftleri üzerinden, ikinci terim bütün üçlü atom grupları üzerinden, üçüncü terim ise bütün dörtlü atom grupları üzerinden toplamı temsil eder. Teorik olarak bu toplam N -cisim terimlerine kadar devam eder. Toplamlar üzerindeki (') işareti eşdeğer terimlerin (ij ile ji gibi) birden fazla sayılmayacağı anlamındadır.

Simülasyon çalışmalarında kullanılan potansiyel yaklaşımlarında, Φ yi ikili potansiyel terimleri ile sadeleştirmek gelenek haline gelmiştir. Buna göre potansiyel

$$\Phi(r_i r_j) = \frac{q_i q_j}{r_{ij}} + \phi(r_{ij}) \quad (5.5)$$

ile tanımlanır. Buradaki ilk terim, aralarında r_{ij} uzaklığı bulunan q_i ve q_j elektrik yüklü bir atom çifti arasındaki Coulomb potansiyelini temsil eder. $\phi(r_{ij})$ ise atomlar arasındaki *kısa mesafeli* potansiyeldir. Kısa mesafeli bu potansiyel kovalent, bağımsız itici (yani, çekirdekler arasındaki kompleks itici, elektron-elektron arasındaki Coulomb ve değiş-tokuş enerjisi türlerini kapsayan bir terim) ve dispersiyon gibi birçok etkileşmeyi ihtiva eder [Catlow, 1990]. $\phi(r_{ij})$ enerjisini modellemek için birkaç çeşit analitik fonksiyon kullanılmaktadır.

Atomlar arasındaki etkileşmeleri genel olarak bağılı ve bağımsız şeklinde iki gruba ayırmak etkileşme potansiyellerini açıklamakta kolaylık sağlar. Bağılı etkileşmelerde yaygın olarak kullanılan en basit yaklaşım **Harmonik Bağ Fonksiyonu**dur ve

$$\phi(r) = \frac{1}{2} K(r - r_0)^2 \quad (5.6)$$

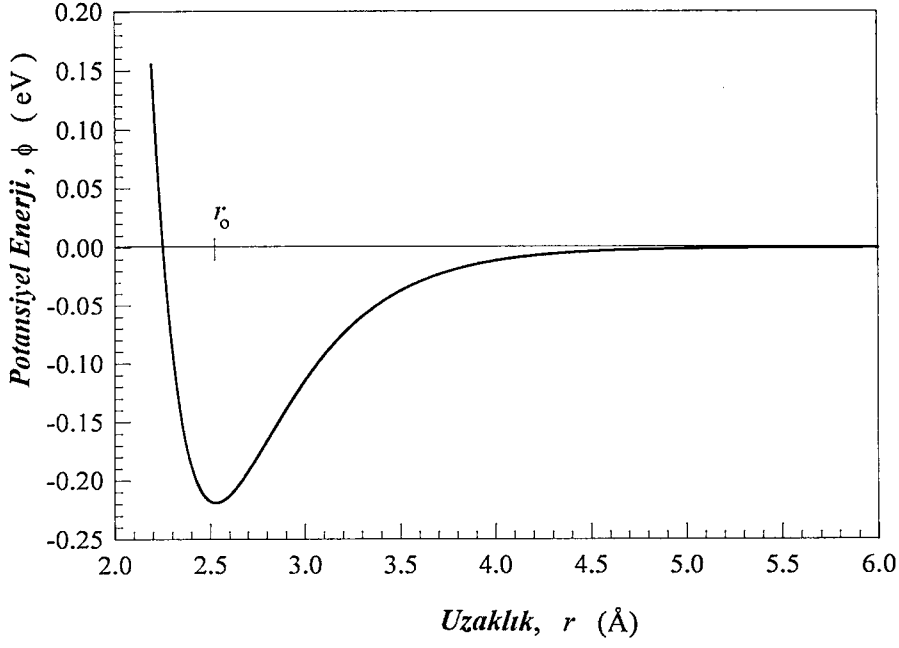
ile verilir. Burada r_0 denge bağ uzunluğu ve K bağın kuvvet sabitidir. Bu tip fonksiyonlar r_{ij} nin r_0 a yakın olması halinde oldukça tutarlı sonuçlar verir. Atomlar arasındaki uzaklığın büyük olması durumunda **Morse Fonksiyonu** daha gerçekçi bir yaklaşımdır. Özellikle metalik bağlar için kullanılan Morse fonksiyonu

$$\phi(r) = D \{ \exp[-2\alpha(r - r_0)] - 2 \exp[-\alpha(r - r_0)] \} \quad (5.7)$$

şeklinde tanımlanır [Parrinello ve Rahman, 1981; Moody vd., 1987; Ohkawa vd., 1993]. Burada D bağın çözülme (Dissociation) enerjisi, r_0 denge bağ uzunluğu ve α spektroskopik verilerden elde edilen bir parametredir. Bu parametrelerin çeşitli elementler için literatürdeki değerleri Tablo 5.1 de verilmiştir. Tablo 5.1 deki nikel parametreleri için Morse fonksiyonunun r ye karşı değişimi Şekil 5.4 de görülmektedir.

Tablo 5.1: Morse fonksiyonu parametrelerinin çeşitli elementler için değerleri.

Madde	D (eV)	r_0 (Å)	α (Å ⁻¹)	Kaynak
Cu	0,179940	2,570636	2,327429	Yamamoto, 1982
Ni	0,218845	2,5275	2,4877	Moody vd., 1986
Al	0,308921	3,716836	0,550443	Tütüncü ve Çolakoğlu, 1996
Fe	0,230461	2,9760	0,6520	Akgün ve Ansari, 1994



Şekil 5.4: Nikel parametreleri için Morse fonksiyonunun r ye karşı değişimi.

Bağırsız (non-bonded) etkileşmeler için de çeşitli fonksiyonlar kullanılmaktadır. Bu fonksiyonlardan en yaygın kullanılanlar,

$$\Phi_{\text{Mie}}(r) = \frac{\epsilon}{m-n} \left[n \left(\frac{r_0}{r} \right)^m - m \left(\frac{r_0}{r} \right)^n \right] \quad (5.8)$$

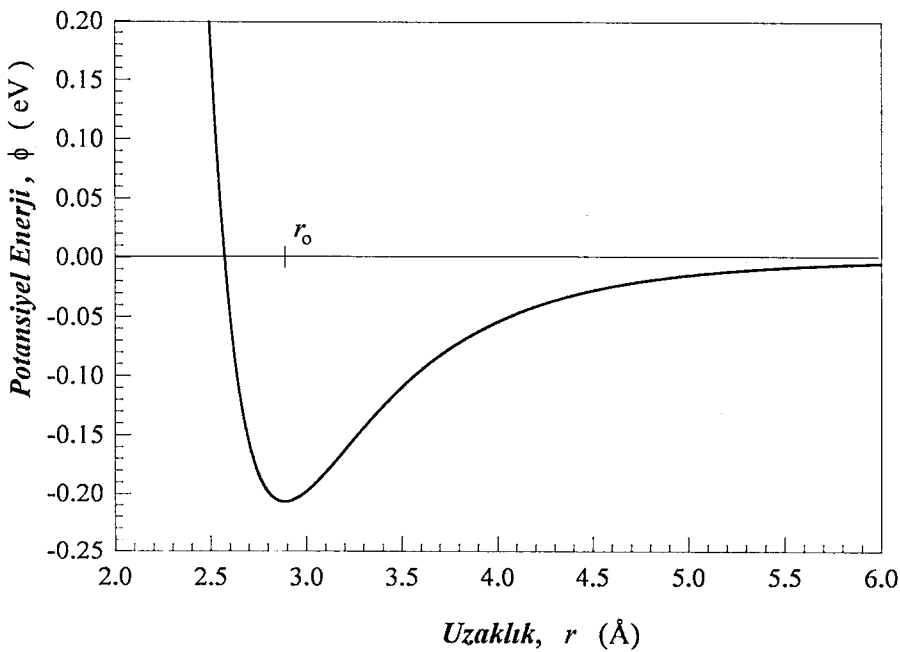
şeklinde verilen **Mie Fonksiyonunda** farklı m ve n değerleri seçilerek elde edilir [Pearson vd., 1985]. En çok kullanılan m ve n değerleri sırasıyla 12 ve 6 dır. Bu değerler için Mie fonksiyonu **Lennard-Jones (LJ) Fonksiyonu** adını alır [DellaValle vd., 1993; Kob ve Andersen, 1994; Packard ve Webb, 1988] :

$$\Phi_{\text{LJ}}(r) = 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right] \quad (5.9)$$

LJ fonksiyonunda bağırsız itici etkileşmeler r^{-12} terimiyle, çekici etkileşmeler ise r^{-6} terimiyle tanımlanır. Burada ϵ fonksiyonun minimum değeri (atomlar arasındaki uzaklığa bağlı olarak), σ ise, yaklaşık atomik yarıçap olarak yorumlanabilen uzunluk boyutunda bir sabittir ($\sigma = r_0 / 2^{1/6}$). Bu parametrelerin çeşitli maddeler için literatürdeki değerleri Tablo 5.2 de verilmiştir. Tablodaki Cu-Y parametreleri için LJ fonksiyonunun r ye karşı değişimi Şekil 5.5 de görülmektedir.

Tablo 5.2: Lennard-Jones fonksiyonu parametrelerinin çeşitli maddeler için değerleri.

Madde	ϵ (eV)	σ (Å)	Kaynak
Cu	0,167	2,315	Lutsko vd., 1988
	0,14095	2,280	Maddelerin erime sıcaklıkları ve 273K deki örgü parametreleri kullanılarak yapılan hesaplama sonuçları.
Al	0,09689	2,547	
Ni	0,17936	2,218	
Ti	0,20198	2,574	
	0,20154	2,639	Yamamoto, 1982
Mg	0,09580	2,876	Imafuku vd., 1982
SiF ₄	0,01270	5,647	Davis, 1996
Ni-Ni	-	2,634	(Ni ₃₃ Y ₆₇ metalik cam sistemi için) DellaValle vd., 1993
Ni-Y	-	2,538	
Y-Y	-	3,400	
Cu-Cu	0,05366	2,367	(Cu ₃₃ Y ₆₇ metalik cam sistemi için) Fratini ve DellaValle, 1994
Cu-Y	0,20674	2,571	
Y-Y	0,06960	3,435	
Cu-Cu	0,58436	1,412	(Cu ₇₅ Au ₂₅ sistemi (5.8) denkleminde $m = 8$ ve $n = 4$ değerleri için) Horiuchi vd., 1995
Cu-Au	0,64783	1,495	
Au-Au	0,63090	1,593	

**Şekil 5.5:** Cu-Y parametreleri için Lennard-Jones fonksiyonunun r ye karşı değişimi.

Lennard-Jones potansiyel fonksiyonu ikili alaşım veya bileşikler için

$$\Phi(r_{\alpha\beta}) = 4\varepsilon_{\alpha\beta} \left[\left(\frac{\sigma_{\alpha\beta}}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{\alpha\beta}}{r} \right)^6 \right] \quad (5.10)$$

şeklinde verilir [Nosé ve Klein, 1983]. Burada α ve β indisleri atom cinsini tanımlar. Böylece potansiyel, $\alpha\alpha$ veya $\beta\beta$ durumunda aynı cins atomlar arasındaki değerlerini alır. Buradaki $\varepsilon_{\alpha\beta}$ ve $\sigma_{\alpha\beta}$ parametreleri

$$\varepsilon_{\alpha\beta} = (\varepsilon_{\alpha\alpha} \cdot \varepsilon_{\beta\beta})^{1/2} \quad \text{ve} \quad \sigma_{\alpha\beta} = (\sigma_{\alpha\alpha} + \sigma_{\beta\beta}) / 2 \quad (5.11)$$

şeklinde verilen Lorentz - Berthelet karışım kuralından veya elementlerin gaz hali için ikinci virial katsayıları ile kristalin bağlanma enerjisi dikkate alınarak da belirlenebilir [Nosé ve Klein, 1983; Rigby vd., 1986; Davis, 1996]. Bunların dışında, bilgisayar simülasyonları yardımıyla parametre optimizasyonu da mümkündür [DellaValle vd., 1993].

Özellikle bileşikleri modellemek amacıyla kullanılan başsız etkileşme fonksiyonu **Buckingham Fonksiyonu** dur. Bu fonksiyonda, LJ potansiyelindeki itici terim yerine üssel bir terim kullanılır. Böylece Buckingham potansiyeli ikili sistemler için

$$\Phi_B(r_{\alpha\beta}) = A_{\alpha\beta} \exp[-r_{\alpha\beta}/\rho_{\alpha\beta}] - C_{\alpha\beta} r_{\alpha\beta}^{-6} \quad (5.12)$$

şeklini alır. Burada $A_{\alpha\beta}$ etkileşme şiddetini temsil eden bir sabit, $\rho_{\alpha\beta}$ ise sertlik parametresidir. Gerçekte Buckingham potansiyeli (5.12) bağıntısındaki ilk terimle gösterilir ve ikinci terim van der Waals etkileşmelerini temsil eder [Bucher, 1984; Catlow, 1990]. Ag-Br ikili sistemi için Buckingham potansiyel parametreleri Tablo 5.3 de verilmiştir.

Morse, Mie, Lennard-Jones ve Buckingham potansiyel fonksiyonlarının parametreleri, uygulanacak sistemin deneysel olarak ölçülmüş örgü parametresi, hacim modülü, erime sıcaklığı, erime ısısı ve elastik sabitleri gibi termodinamik ve mekanik parametreleri kullanılarak belirlenebilir.

Tablo 5.3: Çeşitli maddeler için Buckingham fonksiyonunun parametreleri.

Madde	A_{ij} (eV)	ρ_{ij} (Å)	C_{ij} (eV/Å ⁶)	Kaynak
Ag-Ag	16528,0	0,2370	224,0	Baetzold vd., 1988
Ag-Br	3019,1	0,3290	238,1	
Br-Br	2948,2	0,3320	124,7	

Buna göre, Morse fonksiyonunun parametreleri

$$\phi(r_0) = -D \quad (5.13a)$$

$$\left. \frac{d\phi(r)}{dr} \right|_{r=r_0} = 0 \quad (5.13b)$$

$$\left. \frac{d^2\phi(r)}{dr^2} \right|_{r=r_0} = 9 C r_0 B_m \quad (5.13c)$$

ifadelerinden hesaplanılır. Burada C kristal tipine bağlı geometrik bir sabit (fcc için $C=2$), B_m hacim modülüdür. Buna benzer yaklaşımlar diğer fonksiyonlar için de yapılabilir. Bununla birlikte, LJ fonksiyonundaki ϵ parametresi

$$\epsilon = 1,205 k_B T_m \quad (5.14)$$

ifadesinden kolayca hesaplanabilir [Imafuku vd., 1982; Yamamoto, 1982]. Burada k_B Boltzmann sabiti, T_m erime sıcaklığıdır.

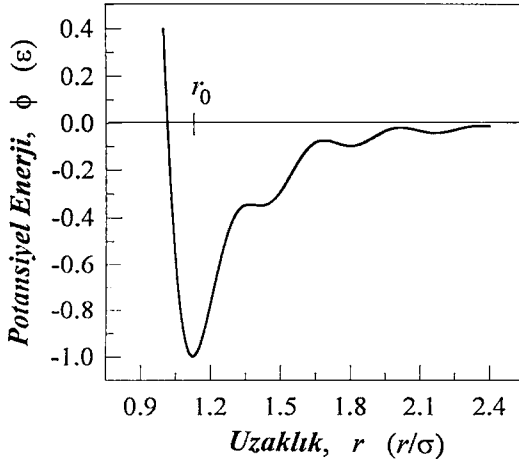
Buraya kadar özellikleri verilen potansiyel enerji fonksiyonları, saf maddelerde de gözlenen katı-katı faz dönüşümlerinin açıklanmasında başarısız olmuştur. Bunun sebebi olarak, fonksiyonların sadece tek minimum değere sahip olması gösterilebilir (Şekil 5.4 ve 5.5). Çünkü, tek minimuma sahip Morse ve LJ gibi potansiyel fonksiyonları, tek atomlu sistemler için yarı-kararlı bir örgü tanımlayamazlar. Bununla birlikte, bu fonksiyonlar, iki veya daha fazla sayıda minimum verecek şekilde çeşitli fonksiyonlar ile toplanarak düzeltiler. Böyle bir düzeltme işlemi

$$P(r) = A \frac{\cos(ar)}{r^3} + B \frac{\sin(br)}{r^4} \quad (5.15)$$

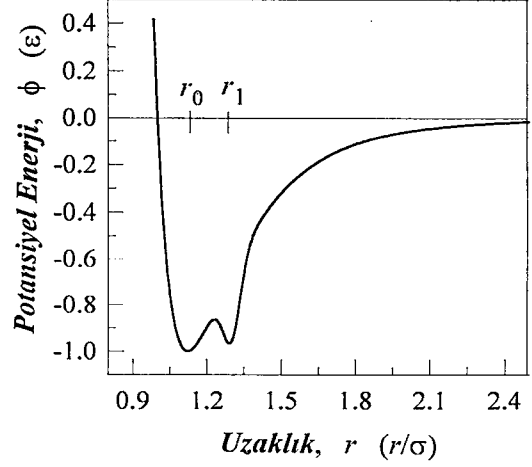
şeklinde bir trigonometrik fonksiyon ile [Clapp ve Rifkin, 1982 ve 1984] veya

$$P(r) = -A \exp\{-(r-a)/b\}^2 \quad (5.16)$$

gibi bir dağılım fonksiyonu ile [Lee ve Ray, 1989] yapılabilir. (5.15) ve (5.16) düzeltme fonksiyonlarının LJ potansiyel fonksiyonuna uygulanması sonucu elde edilen değişimler Şekil 5.6 da görülmektedir. Düzeltilmiş potansiyel fonksiyonlarının parametreleri (5.13) bağıntılarıyla tekrar belirlenmelidir.



(a)



(b)

Şekil 5.6: Yarı-kararlı örgü verecek şekilde düzeltilmiş Lennard-Jones potansiyel fonksiyonları. (a) (5.15) bağıntısıyla düzeltilmiş LJ fonksiyonu. (b) (5.16) bağıntısıyla düzeltilmiş LJ fonksiyonu. Burada r_0 bir fcc örgü için, r_1 ise bcc örgü için denge bağ uzunluğudur.

5.2.2. Çok cisim etkileşimleri

Metalik sistemleri modellemek amacıyla kullanılan merkezi etkileşme potansiyellerinin kolayca yorumlanabilme ve hızlı hesaplanma gibi avantajları yanında, küresel simetrik etkileşmelere uygulanması gibi bir takım sınırlamaları da vardır. Bununla birlikte, Morse ve LJ gibi ikili merkezi etkileşme potansiyelleri temel alınarak kurulan, fakat merkezi olmayan empirik ve teorik çok cisim potansiyelleri ile bu sınırlamalar azaltılmaktadır. Merkezi olmayan empirik çok cisim potansiyelleri, genellikle (5.4) bağıntısındaki ikili ve üçlü etkileşme terimleri dikkate alınarak tasarlanmaktadır. Teorik çok cisim potansiyelleri ise kuantum mekaniği kurallarıyla üretilmektedir [Cheung vd., 1992].

Üçlü etkileşimleri temsil etmek için kullanılan en basit fonksiyonlar, üçlü atom grubunun oluşturduğu üçgenin köşe açıları kullanılarak türetilir. Buna göre, üçlü atom grubunun bağ açısına bağlı enerjisi $V(\theta)$,

$$V(\theta) = (1/2) K (\theta - \theta_0)^2 \quad (5.17)$$

ile verilir [Catlow, 1990]. Burada K bağ açısı kuvvet sabiti, θ_0 denge bağ açısıdır. Buna benzer şekilde bağ açılarından yararlanılarak üç cisim etkileşme potansiyellerinin türetilmesinde en çok kullanılan fonksiyon *Axilrod - Teller fonksiyonu* (AT) dur [Erkoç, 1989; Katircioğlu ve Erkoç, 1989; Halıcıoğlu vd., 1989] :

$$\Phi_{AT}(r_i r_j r_k) = Z \frac{(1 + 3 \cos\theta_i \cos\theta_j \cos\theta_k)}{(r_{ij} r_{ik} r_{jk})^3} \quad (5.18)$$

Burada $\theta_i, \theta_j, \theta_k$ değişkenleri i, j ve k parçacıklarının oluşturduğu üçgenin açıları ve r_{ij}, r_{ik}, r_{jk} değişkenleri de bu üçgenin kenar uzunluklarıdır. (5.18) fonksiyonundaki Z ise üçlü etkileşme şiddetini temsil eden bir parametredir. Böylece, AT fonksiyonu ile LJ gibi bir potansiyelin toplanmasıyla elde edilen PEF, bir takım yönelim kuvvetlerini de kapsar. Bu nedenle, özellikle kovalent kristallerin belirli yönetime sahip bağ kuvvetlerini temsil etmek için, bağlar arasındaki açıların fonksiyonu olan etkileşme potansiyelleri kullanılır [Stillinger ve Weber, 1985; Abraham ve Broughton, 1986; Kluge vd., 1987; Catlow, 1990].

Küresel simetriye sahip olmayan sistemleri gerçeğe daha yakın modellemek amacıyla yapılan son yıllardaki çalışmalarda Born - Oppenheimer teoreminden yararlanılmaktadır. Bu teoreme göre sistemin dalga fonksiyonu (Ψ_{AB}), Ξ_{AB} elektronik dalga fonksiyonu ile χ_{AB} nükleer dalga fonksiyonunun çarpımına eşittir [Cebeci, 1991]. Buna benzer bir düşünceyle bir kristalin kohesif enerjisi (E_c), çekirdekler arasındaki karşılıklı merkezi etkileşmeleri temsil eden iki cisim potansiyeli ile elektronik etkileşmeleri temsil eden hacme bağlı bir terimin toplamı olarak tanımlanabilir:

$$E_c = E_c^\phi + E_c^V \quad (5.19)$$

Bu yaklaşımda, sıfır titreşim enerjisi çok küçük katkıda ($\sim 0,03\text{eV}$) bulunduğu için ihmal edilir. Çekirdekler arasındaki potansiyel $\phi(r)$ gibi bir merkezi iki cisim PEF ile tanımlanarak, ikili etkileşmelerin kohesif enerjiye katkısı

$$E_c^\phi = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^n \phi(r_i) \quad (5.20)$$

şeklinde belirlenir. Burada $\phi(r_i)$ fonksiyonu Morse ve LJ gibi bir kısa mesafeli PEF dur. Bu nedenle n , hesaplamaya dahil edilecek yakın komşu sayısı kadar seçilir. (5.19) bağıntısında çok cisim terimi olarak kullanılan E_c^V fonksiyonu; durum enerjisi, kinetik (Fermi) enerjiler ve band elektronlarının değiş-tokuş korelasyon enerjileri gibi kuantum mekaniksel terimler bulundurulur. Bu terimlerin hesaplanamadığı durumlarda ise deneysel verilerden türetilmiş fonksiyonlar kullanılır [Ogorodnikov ve Pokropivny, 1991].

(5.19) bağıntısıyla yapılan PEF yaklaşımlarından birisi *Gömülmüş Atom Metodu* (EAM) dur [Daw ve Baskes, 1983]. Bu metotta bir atomlar sisteminin konfigürasyonel enerjisi, kor-kor itici etkileşme enerjisi ile bir atomu diğer atomlar tarafından oluşturulan elektron bulutu içine gömmek için gereken enerjinin toplamı olarak tanımlanır [Daw ve Baskes, 1984] :

$$E_c = \frac{1}{2} \sum_{\substack{i,j \\ i \neq j}} \varphi(r_{ij}) + \sum_i F_i [\sum_j \rho_j(r_{ij})] \quad (5.21)$$

Burada $\varphi(r_{ij})$ i ve j atomları arasındaki Morse veya LJ tipinde kısa mesafeli bir PEF dur. F_i ise, merkezi j noktalarında bulunan yük yoğunluklarının i noktasında oluşturduğu toplam elektron yoğunluğuna bağlı gömme terimidir. Atomik elektron yoğunlukları genel olarak Hartree-Fock teorisi ile belirlenmektedir [Grujicic ve Zhou, 1995]. EAM ile yapılan yaklaşımın doğruluğu $\rho_j(r_{ij})$ yük yoğunluğunun belirlenmesine bağlıdır ve bu noktada çeşitli zorluklarla karşılaşılır. Çünkü, özellikle geçiş metalleri için d -kabuk durumları keskin rezonanslar verir. Bununla birlikte yük yoğunluğunun belirlenmesinde

$$\rho_j(r_{ij}) = r_{ij}^6 \{ \exp[-v r_{ij}] + 512 \exp[-2 v r_{ij}] \} \quad (5.22)$$

şeklinde verilen empirik ifade kullanılabilir. Burada v üssel bir skala faktörüdür [Cheung vd., 1992; Chen, 1992]. EAM birçok simülasyon çalışmasında başarıyla kullanılmıştır [Gao vd., 1989; Wolf, 1989; Najafabadi vd., 1993; Grujicic ve Owen, 1995; Midden, 1993; Shao vd., 1996; Farkas vd., 1996; Rubia vd., 1993; Liu ve Adams, 1992; Farkas, 1994; Kuiying vd., 1996]. Bununla birlikte, bu metotla yapılan hesaplamalar için harcanan bilgisayar zamanı, LJ fonksiyonuna göre zaman adımı başına yaklaşık beş kat daha fazladır [Richardson ve Clancy, 1992].

6. BİLGİSAYAR UYGULAMALARI

Gerçek bir deneyde olduğu gibi bilgisayar deneylerinin yapılmasında da bir takım deney öncesi hazırlıklar gereklidir. Bu hazırlıklar aşağıdaki gibi sıralanabilir:

- Hareket denklemlerini sayısal olarak bilgisayar üzerinde çözecek algoritmanın oluşturulması ve bu algoritmanın bir bilgisayar dili ile programlamaya uygun akış diyagramının çizilmesi.
- Algoritma için gerekli başlangıç şartlarının hazırlanması.
- Algoritma ve programın bilgisayar üzerinde test edilmesi.
- Numunelerin tanımlanması.

Bu işlem basamaklarından sonra, numunenin gerçek laboratuvar şartlarında olduğu düşünülerek deneyler planlanır.

Buradaki bilgisayar deneylerinde, Parrinello-Rahman tarafından geliştirilen (*NSH*) ve (*NST*) MD yöntemleri kullanılmıştır.

6.1. Algoritma

Bu çalışmada gerçekleştirilen bilgisayar deneylerinin tamamında Verlet algoritması kullanılmış ve bu algoritma Kısım 4.5 de detaylı olarak açıklanmıştır. Bununla birlikte, buradaki çalışmalarda sistemin hareket denklemleri, parçacıklar için (4.18) ve hücre için (4.25) bağıntılarındaki gibi alınmıştır. Bu nedenle, Kısım 4.5 de tanımlanan algoritmanın (4.39) - (4.44) sayısal integrasyon denklemlerinde basit düzeltmeler yapılmıştır. Bu düzeltmeler sonucunda sayısal integrasyon denklemleri, parçacık konumları için açık şekilde

$$\xi_i^{n+1} = \xi_i^n + \Delta t \dot{\xi}_i^n + \frac{(\Delta t)^2}{2} \left\{ - \sum_{j \neq i}^N \left(\frac{\partial \phi_{\alpha\beta}(r_{ij})}{r_{ij}^n \partial r_{ij}^n} \right) (\xi_i^n - \xi_j^n) - \psi_1^n \right\} \quad (6.1a)$$

$$\eta_i^{n+1} = \eta_i^n + \Delta t \dot{\eta}_i^n + \frac{(\Delta t)^2}{2} \left\{ - \sum_{j \neq i}^N \left(\frac{\partial \phi_{\alpha\beta}(r_{ij})}{r_{ij}^n \partial r_{ij}^n} \right) (\eta_i^n - \eta_j^n) - \psi_2^n \right\} \quad (6.1b)$$

$$\zeta_i^{n+1} = \zeta_i^n + \Delta t \dot{\zeta}_i^n + \frac{(\Delta t)^2}{2} \left\{ - \sum_{j \neq i}^N \left(\frac{\partial \phi_{\alpha\beta}(r_{ij})}{r_{ij}^n \partial r_{ij}^n} \right) (\zeta_i^n - \zeta_j^n) - \psi_3^n \right\} \quad (6.1c)$$

olarak ve hücre hareket denklemleri için matris notasyonu kullanılarak

$$\mathbf{h}^{n+1} = \mathbf{h}^n + \Delta t \dot{\mathbf{h}}^n + \frac{(\Delta t)^2}{2W} \left[(\Pi^n - \mathbf{I}P_{\text{dış}}) \boldsymbol{\sigma}^n - \mathbf{h}^n \Sigma^n \right] \quad (6.2)$$

şeklinde elde edilmiştir. Denklem (6.1a-c) deki ψ_1 , ψ_2 ve ψ_3 terimleri, $\mathbf{G}^{-1n} \dot{\mathbf{G}}^n \dot{\mathbf{s}}_i^n$ çarpım işlemiyle bulunan sütun vektörün sırasıyla 1., 2. ve 3. bileşenlerini temsil etmektedir. Ayrıca, $\phi_{\alpha\beta}(r_{ij})$ ikili etkileşme potansiyel enerji fonksiyonunun $\alpha\beta$ indisleri alaşım sistemindeki farklı atom cinslerini tanımlamak üzere yazılmıştır. (6.2) denklemiyle verilen hücre matrisinin integrasyon ifadesinde gerekli matris işlemleri yapılarak, $AX, AY, AZ, BX, BY, BZ, CX, CY, CZ$ hücre matrisi elemanlarının değerleri belirlenir. $\mathbf{I}$ ise 3x3 lük birim matristir, Π diyadiği (4.20) bağıntısıyla ve σ yüzey tensörü de (4.16) bağıntısıyla belirlenir.

(n+1) inci zaman adımında parçacık hızlarını ve hücre değişim hızını hesaplamak için gerekli olan kısmi hızlar sırasıyla,

$$\Delta t \dot{\xi}_i'^{n+1} = \Delta t \dot{\xi}_i^n + \frac{(\Delta t)^2}{2} \left\{ - \sum_{j \neq i}^N \left(\frac{\partial \phi_{\alpha\beta}(r_{ij})}{r_{ij}^n \partial r_{ij}^n} \right) (\xi_i^n - \xi_j^n) - \psi_1^n \right\} \quad (6.3a)$$

$$\Delta t \dot{\eta}_i'^{n+1} = \Delta t \dot{\eta}_i^n + \frac{(\Delta t)^2}{2} \left\{ - \sum_{j \neq i}^N \left(\frac{\partial \phi_{\alpha\beta}(r_{ij})}{r_{ij}^n \partial r_{ij}^n} \right) (\eta_i^n - \eta_j^n) - \psi_2^n \right\} \quad (6.3b)$$

$$\Delta t \dot{\zeta}_i'^{n+1} = \Delta t \dot{\zeta}_i^n + \frac{(\Delta t)^2}{2} \left\{ - \sum_{j \neq i}^N \left(\frac{\partial \phi_{\alpha\beta}(r_{ij})}{r_{ij}^n \partial r_{ij}^n} \right) (\zeta_i^n - \zeta_j^n) - \psi_3^n \right\} \quad (6.3c)$$

ve

$$\Delta t \dot{\mathbf{h}}'^{n+1} = \Delta t \dot{\mathbf{h}}^n + \frac{(\Delta t)^2}{2 \mathcal{W}} \left[(\Pi^n - \mathbf{I} p_{\text{dış}}) \sigma^n - \mathbf{h}^n \Sigma^n \right] \quad (6.4)$$

şeklinde düzeltilmiştir. (n+1) inci zaman adımındaki hücre değişim hızı ve parçacık hızları ise sırasıyla,

$$\Delta t \dot{\mathbf{h}}^{n+1} = \Delta t \dot{\mathbf{h}}^n + \frac{(\Delta t)^2}{2 \mathcal{W}} \left[(\Pi^n - \mathbf{I} p_{\text{dış}}) \sigma^n - \mathbf{h}^n \Sigma^n \right] \quad (6.5)$$

ve

$$\Delta t \dot{\xi}_i^{n+1} = \Delta t \dot{\xi}_i^n + \frac{(\Delta t)^2}{2} \left\{ - \sum_{j \neq i}^N \left(\frac{\partial \phi_{\alpha\beta}(r_{ij})}{r_{ij}^n \partial r_{ij}^n} \right) (\xi_i^n - \xi_j^n) - \psi_1^n \right\} \quad (6.6a)$$

$$\Delta t \dot{\eta}_i^{n+1} = \Delta t \dot{\eta}_i^n + \frac{(\Delta t)^2}{2} \left\{ - \sum_{j \neq i}^N \left(\frac{\partial \phi_{\alpha\beta}(r_{ij})}{r_{ij}^n \partial r_{ij}^n} \right) (\eta_i^n - \eta_j^n) - \psi_2^n \right\} \quad (6.6b)$$

$$\Delta t \dot{\zeta}_i^{n+1} = \Delta t \dot{\zeta}_i^n + \frac{(\Delta t)^2}{2} \left\{ - \sum_{j \neq i}^N \left(\frac{\partial \phi_{\alpha\beta}(r_{ij})}{r_{ij}^n \partial r_{ij}^n} \right) (\zeta_i^n - \zeta_j^n) - \psi_3^n \right\} \quad (6.6c)$$

olarak değiştirilmiştir.

Sayısal integrasyon bağıntılarındaki bu düzeltmelerden sonra bilgisayar deneylerinde kullanılan *Algoritma* aşağıdaki gibi belirlenmiştir:

Algoritma

(Sayısal İntegrasyon Algoritması)

1. Parçacıkların başlangıç ($n=0$) konumlarını ve hızlarını tanımla:

$$\begin{array}{ll} \xi_i^0 = ? & \dot{\xi}_i^0 = ? \\ \eta_i^0 = ? & \dot{\eta}_i^0 = ? \\ \zeta_i^0 = ? & \dot{\zeta}_i^0 = ? \end{array}$$

2. Sistemin yoğunluğuna veya kristal örgü parametresine uygun bir başlangıç ($n=0$) hacmi tanımla:

$$\Omega^0 = \det(\mathbf{h}^0) \Rightarrow AX^0, AY^0, AZ^0, BX^0, BY^0, BZ^0, CX^0, CY^0, CZ^0 = ?$$

3. Hücrenin başlangıç şekil değişim hızını tanımla: $d\mathbf{h}^0/dt = 0$.

4. Sistem üzerine uygulanacak basıncı ($p_{dış}$) ve zor tensörünü (Σ) tanımla.

5. (6.1a-c) ve (6.2) denklemlerinden (ξ, η, ζ) $^{n+1}$ ve $\mathbf{h}^{n+1}$ ifadelerini hesapla.

6. (6.3a-c) ve (6.4) denklemlerinden parçacıkların ve hacmin kısmi hızlarını hesapla.

7. (4.20) ile verilen Π mikroskopik zor tensörünün potansiyel kısmını hesapla.

8. 6. basamakta hesaplanan parçacıkların kısmi hızlarını kullanarak Π^{n+1} mikroskopik zor tensörünün kinetik kısmını hesapla ve 7. basamakta hesaplanan potansiyel kısmı ile topla.

9. (6.5) ifadesini kullanarak ($n+1$) inci adım için hücre değişim hızını hesapla.

10. 9. basamakta hesaplanan hücre değişim hızını ve 6. basamakta hesaplanan parçacık kısmi hızlarını (6.6a-c) ifadelerinde yerine yazarak ($n+1$) inci adım için parçacık hızlarını hesapla.

11. (4.45) denklemini kullanarak kinetik enerjiyi ve (4.46) denkleminde ($n+1$) inci adım için sistem sıcaklığını hesapla. İstenilen sıcaklık ile sistem sıcaklığı oranının karekökünden β skalalandırma katsayısını hesapla.

12. Hızların skalalandırılması isteniyor ise $\mathbf{v}_i^{n+1} \Leftarrow \beta \cdot \mathbf{v}_i^{n+1}$ işlemi ile hızları skalalandır.

13. $n = n + 1$ alarak 5. işlem basamağına geri dön.

Algoritma, sadece sistemin hareket denklemlerinin sayısal integrasyonunu içermektedir. Bu nedenle algoritma içinde, başlangıç şartlarının hazırlanması ve numune analizi ile ilgili herhangi bir işlem basamağı bulunmamaktadır. Başlangıç şartlarının

hazırlanması Kısım 6.2 de detaylı olarak açıklanacaktır. Numune analizleri ile ilgili detaylar ise Kısım 4.6 da verilmiş olup herbiri basit matematiksel ifadelerden oluşmaktadır. Başlangıç şartlarının ve numune analizlerinin bilgisayar programı içinde yönlendirilmesi EK-1 de verilen akış diyagramında görülmektedir. Bu algoritmanın 11. basamağında (4.46) denklemi hesaplanırken sistemin toplam serbestlik derecesi $3N+9$ olarak alınmıştır. Çünkü, parçacıkların toplam serbestlik derecesi $3N$ ile ifade edilirken, hücre matrisi elemanlarından kaynaklanan toplam 9 serbestlik derecesi daha bulunmaktadır. Bununla birlikte, büyük N değerleri için hücre serbestlik derecesi ihmal edilebilir.

Analiz teknikleri içinde bulunan ve buradaki bilgisayar deneylerinde de yararlanılan *atom koordinatlarının izlenmesi* yönteminin, simülasyon esnasında bilgisayar ekranından çalışılmasının istenmesi halinde, bilgisayar programının grafik fonksiyonlar içeren bir bilgisayar dili ile yazılması gerekir. Bu amaçla, bilgisayar programının yazılmasında, *Microsoft* firmasının grafik fonksiyonları ekleyerek geliştirdiği bir *Fortran* dili kullanılmıştır. Programın makina kodlarına aktarılmasında ise *MicroSoft* (MS) *Fortran* derleyicisinden (compiler) yararlanılmıştır.

6.2. Başlangıç Şartlarının Hazırlanması

Verlet algoritmasının sayısal integrasyona başlayabilmesi için; atomların başlangıç konumlarının, başlangıç hızlarının, MD hücresinin başlangıç yapısının ve şekil değişim hızının başlangıç şartları olarak hazırlanması/tanımlanması gerekir. Bu şartları hazırlamanın pekçok yolu bulunabilir. Özellikle atom sayısının birkaç tane olduğu çalışmalarda başlangıç şartları birer veri olarak hazırlanıp programa girilebilir. Ancak, çok sayıda atomun bulunduğu çalışmalarda, atom konumları ve hızları için $3N+3N=6N$ (1024 atom için 6144) tane verinin bilgisayara aktarılması gerekir. Bu nedenle, başlangıç şartlarının hazırlanması ve programa aktarılması için genellikle altprogramlardan yararlanır.

Burada atomların başlangıç konumları olarak, numunelerin yüksek sıcaklık fazlarının kristal örgü noktaları seçilmiştir. Bununla birlikte, oran olarak zengin elementin fazla atomlarının (işgal atomlarının) kristal örgü içine düzenli, düzensiz veya kümeli dağılmaları da sağlanmıştır. Bu işlemler anaprogram (main) dışında bir altprogram (subroutine) ile gerçekleştirilmiştir. Atomların başlangıç hızları, yüksek bir sıcaklık değeri için Maxwell hız dağılımından türetilmiş ve bu işlem için de bir altprogram kullanılmıştır. MD hücresinin başlangıç şekli, bütün bilgisayar deneylerinde küp olarak seçilmiştir. Böylece, hücre matrisinin diyagonal dışı elemanları sıfır, diyagonal elemanları (AX, BY, CZ) ise numunenin örgü parametresi ve MD hücresinde bulunan birim hücre sayısı dikkate alınarak belirlenmiştir. MD hücresinin başlangıç şekil değişim hızı ise sıfır alınmıştır ($\partial \mathbf{h}^0 / \partial t = 0$).

6.2.1. Atom konumlarının belirlenmesi

Şekil ve hacimce değişebilir bir MD hücresinde atom konumları Kısım 4.2 de açıklandığı gibi

$$r_i = \begin{pmatrix} AX & BX & CX \\ AY & BY & CY \\ AZ & BZ & CZ \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \xi_i \\ \eta_i \\ \zeta_i \end{pmatrix} \quad (6.7)$$

şeklinde verilmektedir. Burada ξ_i , η_i ve ζ_i elemanlı sütun vektör (s_i), atomların MD hücre eksenlerine (A , B , C) göre konum vektörüdür, 3x3 lük matris de bu konum vektörünü Kartezyen koordinatlara dönüştüren bir dönüşüm matrisi olup MD hücresinin boyutlarını ve şeklini tanımlar (bu koordinat dönüşümü Şekil 4.1 de görülebilir). MD hücre boyutlarının başlangıç şartı olarak verilmesi nedeniyle, başlangıç atom koordinatlarının s_i sütun vektörü ile tanımlanması kolaylık sağlar.

Burada yapılan bilgisayar deneylerinin tamamında atomların başlangıç koordinatları olarak, B2 süperörgüsünün örgü noktaları alınmıştır. Bu örgünün birim hücresi Şekil 2.5b de görüldüğü gibi bcc yapıdadır. Kübik örgü sistemleri için MD hücresi içine yerleştirilebilecek parçacık sayısı

$$N = (M+1)^3 \times \text{Baz Atom Sayısı} \quad (6.8)$$

ifadesinden hesaplanabilir. Burada M , MD hücresinin A , B veya C eksenine doğrultusundaki birim hücre sayısıdır. Buna göre bcc veya fcc birim hücreli kübik MD hücresine yerleştirilebilecek atom sayıları Tablo 6.1 de verilmiştir. B2 süperörgüsüne sahip 128 atomdan oluşan bir MD hücresinin başlangıç atom yerleşimi ise Şekil 6.1 de görülmektedir.

Şekil 6.1 de görülen B2 süperörgülü MD hücresinin birim hücresi bcc olduğu için baz atomları $(0, 0, 0)$ ve $(1/2, 1/2, 1/2)$ birim hücre koordinatlarına sahiptir. MD hücresi içindeki bir birim hücrenin boyu, MD hücresinin kenar uzunluğu A olmak üzere $A/(M+1)$ ifadesiyle belirlenir ($A=B=C$). Böylece, MD hücresi içindeki atom konumları baz atomlarının $A/(M+1)$ ötelemesi ile elde edilebilir. Burada I , 1 ile M arasında değişebilen bir tamsayıdır. Buna göre, başlangıç atom koordinatlarını MD hücre eksenlerine göre (s_i sütun vektörü olarak) belirlemenin yarı algoritmik şekli

$$\xi_i = (I + \text{Baz2}) / (M+1) \quad , \quad I=0, 1, 2, 3, \dots, M \quad (6.9a)$$

$$\eta_i = (J + \text{Baz2}) / (M+1) \quad , \quad J=0, 1, 2, 3, \dots, M \quad (6.9b)$$

$$\zeta_i = (K + \text{Baz2}) / (M+1) \quad , \quad K=0, 1, 2, 3, \dots, M \quad (6.9c)$$

olarak verilebilir. Burada I , J , K değerlerinin her değişiminde i bir artırılır ve Baz2 nin değeri, i nin tek tamsayı olması halinde 0, çift tamsayı olması halinde 0,5 olarak

değiştirilir. Böylece, N atomlu bir MD hücresi içindeki her bir atoma 1- N arasında tamsayı numaralar verilerek, tek numaralı atomlar köşe örgü noktalarına ve çift numaralı atomlar cisim merkezi noktalarına yerleştirilir. Sonuçta başlangıç atom konumları, MD hücresinin A , B ve C eksenleri doğrultusunda 0-1 aralığında bir reel sayılar dizisi ile tanımlanmış olur. Atom konumlarının tanımlandığı reel sayılar dizisi gerçekte örgü noktaları dizisidir. Atom cinsleri, bu örgü noktalarının dizi içindeki sıra numaraları ile belirlenir. Buna göre, tek sıra numaralı örgü noktalarında α tipi, çift sıra numaralı örgü noktalarında β tipi atom bulunur. Başlangıç atom konumlarının (örgü noktalarının) belirlenmesi ve bir diziye aktarılması amacıyla yazılan altprogram EK-2 de SUBROUTINE ATKONUM(...) adıyla verilmiştir.

İkili alaşımlarda atomik yüzdenin %50 den farklı olması halinde, (6.9a-c) bağıntılarına uygun olarak bütün örgü noktaları belirlendikten sonra işgal atomları, alaşımda istenilen düzenli, düzensiz veya kümelenme durumları gözönüne alınarak yerleştirilir. Her üç dağılımda da, işgal atomlarının örgü noktaları dizisindeki sıra numaraları *İşgal Atomları Dizisine* aktarılır. Böylece, atomlar arasındaki etkileşme potansiyelleri ve kuvvetler hesaplanırken, örgü noktaları dizisi ile işgal atomları dizisi karşılaştırılarak atom tipleri belirlenir.

İşgal atomlarının karşı tip örgü noktalarına dağıtılmasında, önce işgal atomları sayısı (*işgal sayısı*) belirlenir ve sonra işgal dağılımı türüne bağlı olarak yerleştirilir:

A. Gelişigüzel dağılım için, örgü noktaları dizisinde bulunan çift numaralı sayılardan işgal atomu sayısı kadar gelişigüzel sayılar seçilerek işgal atomları dizisine aktarılır. Böyle bir işlem sonunda elde edilen 1024 atomlu bir MD hücresindeki işgal atomlarının (110) düzlemindeki dağılımı Şekil 6.2a da görülmektedir.

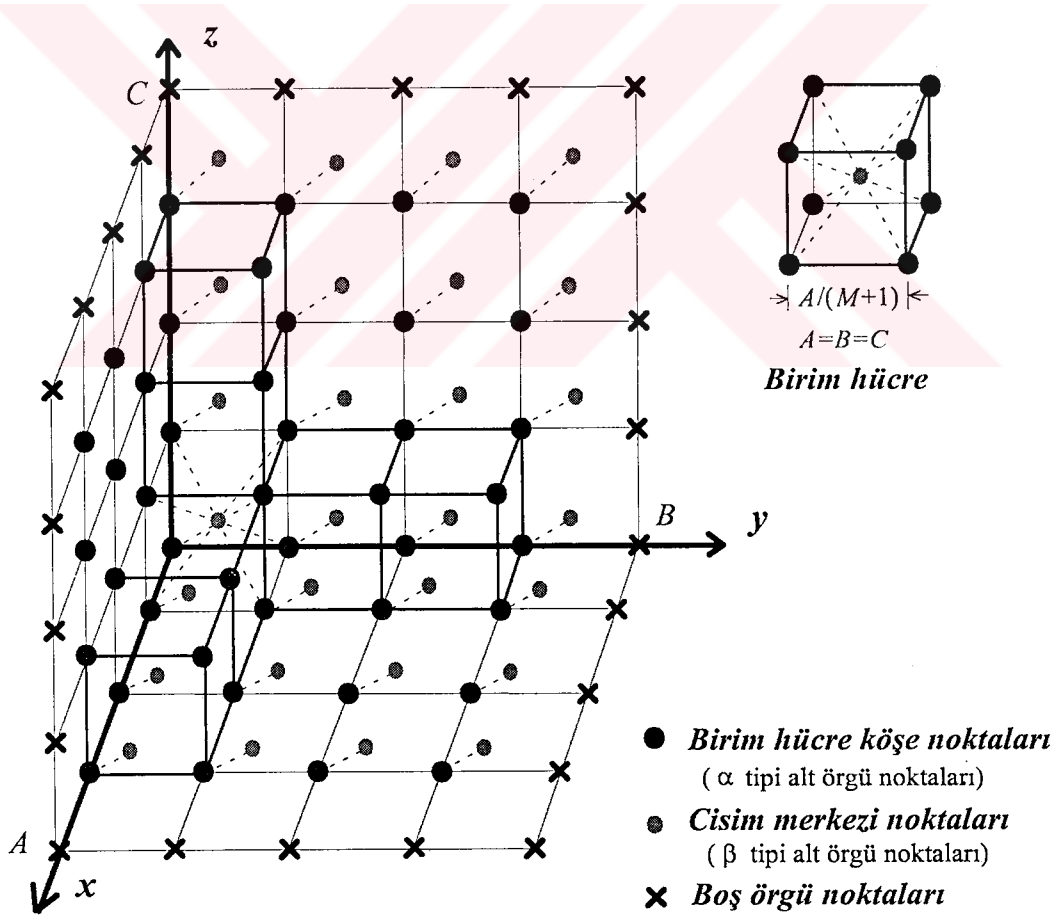
B. Kümeli dağılım için, önce ilk kümenin merkezini tanımlayacak bir vektör belirlemek amacıyla 0-1 aralığında üç gelişigüzel sayı ve bu küme içindeki atom sayısını belirlemek amacıyla da 1 ile (*işgal sayısı*)/ n aralığında gelişigüzel bir tamsayı üretilir. Sonra, küme içine yerleştirilecek işgal atomu sayısı tamamlanıncaya kadar, küme merkezinden itibaren radyal uzaklıklardaki en yakın çift numaralı örgü noktaları işgal atomları dizisine aktarılır. Daha sonra, yeni bir küme için gelişigüzel bir vektör belirlenerek aynı işlem tekrarlanır. Bu işleme, toplam işgal sayısına ulaşıncaya kadar devam edilir. İşgal atomlarının kümeli olarak dağıtıldığı 1024 atomlu bir MD hücresinin (110) düzlemi Şekil 6.2b de verilmiştir.

C. Düzenli dağılım için, çift numaralı örgü noktalarının oluşturduğu uzay örgüsünden (β tipi alt örgü noktaları üzerinde) toplam işgal sayısı kadar, $2A/(M+1)$ periyotlu örgü noktaları seçilerek işgal atomları dizisine aktarılır. Böylece işgal atomları, örgü parametresi $2A/(M+1)$ olan bcc birim hücreli yeni bir alt örgü üzerine yerleştirilmiş olur. 1024 atomlu düzenli bir MD hücresinin (110) düzlemi Şekil 6.2c de verilmiştir.

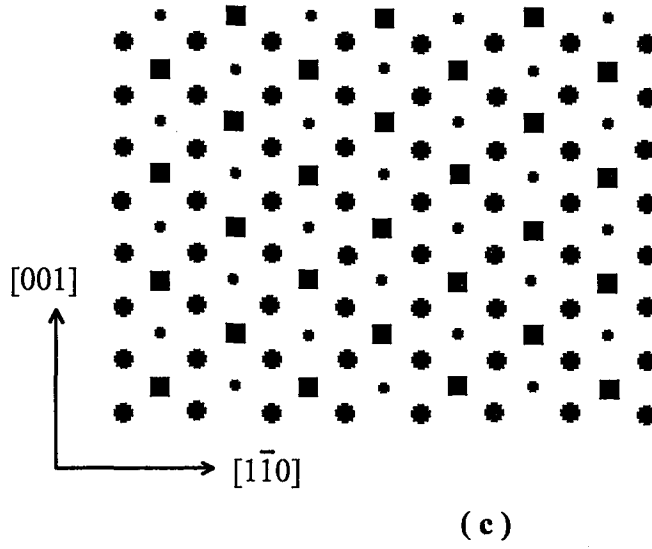
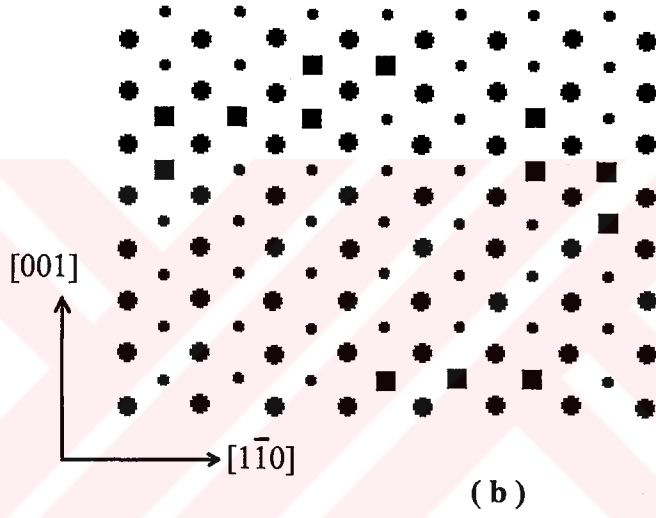
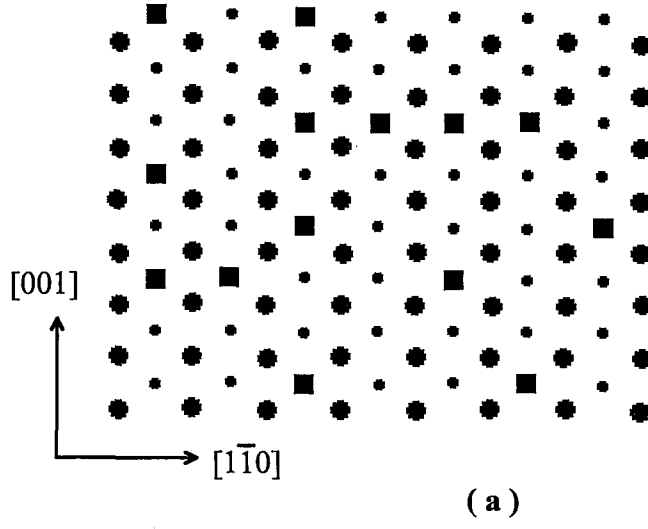
İşgal atomları dizisinin oluşturulmasında kullanılan altprogram SUBROUTINE ISGAL(...) adıyla EK-2 de verilmiştir.

Tablo 6.1: bcc veya fcc birim hücreye sahip kübik MD hücresine yerleştirilebilecek atom sayıları. Baz atom sayısı bcc için 2, fcc için 4 tür.

M	Atom Sayısı		Örgü Noktası Sayısı	MD Hücre Boyutları (Birim hücre olarak)
	bcc	fcc		
1	16	32	8	$2 \times 2 \times 2$
2	54	108	27	$3 \times 3 \times 3$
3	128	256	64	$4 \times 4 \times 4$
4	250	500	125	$5 \times 5 \times 5$
5	432	864	216	$6 \times 6 \times 6$
6	686	1372	343	$7 \times 7 \times 7$
7	1024	2048	512	$8 \times 8 \times 8$



Şekil 6.1: bcc birim hücreye sahip B2 süperörgülü 128 atomdan oluşan kübik bir MD hücresinin başlangıç atom yerleşimi. Şeklin anlaşılmasını kolaylaştırmak için ön tarafta bulunan birim hücreler çizilmemiştir. $\times$ işaretli örgü noktaları periyodik sınır şartlarının sağlanması için boş bırakılır. Böylece, MD hücresinin periyodik olarak uzayı doldurması sağlanır.



Şekil 6.2: Birim hücresi bcc olan A-%37,5B kompozisyonlu 1024 atomdan oluşan bir MD hücresinin (110) düzlemindeki işgal atomlarının (a) düzensiz, (b) kümelenme ve (c) düzenli dağılımı. İçi dolu büyük daireler α tipi, küçükler β tipi ve kareler de işgal atomlarını göstermektedir.

6.2.2. Atom hızlarının belirlenmesi

Diğer başlangıç şartlarında olduğu gibi, başlangıç atom hızlarının tanımlanmasında da çeşitli yöntemler kullanılabilir. Ancak, T sıcaklığında denge halinde bulunan bir parçacıklar sistemindeki parçacık hızlarının Maxwell hız dağılımına uyması, başlangıç atom hızlarının belirlenmesinde ve bilgisayar programı içinde tanımlanmasında büyük kolaylık sağlar. Maxwell hız dağılımı ifadesi

$$f(v_x)dv_x = \sqrt{\frac{m}{2\pi k_B T}} \exp\left(-\frac{mv_x^2}{2k_B T}\right) dv_x \quad (6.10)$$

şeklinde verilir. Bu bağıntı, $\langle v_x \rangle = 0$ ortalama değeri civarında $\sigma = (k_B T/m)^{1/2}$ standart sapmaya sahip bir Gauss dağılımıdır [Haile, 1992]. Böylece, başlangıç atom hızlarının türetilmesinde bu özel şartları sağlayan bir Gauss dağılımından yararlanılabilir.

Buradaki simülasyon çalışmalarında ise hızlar, önce ortalama değeri 0 ve standart sapması 1 olan iyi bir Gauss dağılımı oluşturma yöntemi (*Polar Metot*) ile normal dağıtılmıştır. Daha sonra, istenilen sistem sıcaklığı için (uygun bir standart sapma sağlamak amacıyla) skalalandırma işlemi uygulanmıştır. Böylece, $\langle v_x \rangle \cong \langle v_y \rangle \cong \langle v_z \rangle \cong 0$ ile toplam lineer momentumun sıfır olması şartı sağlanmış ve $\sigma = (k_B T/m)^{1/2}$ şartı ile Maxwell dağılımı elde edilmiştir. Gerçekten de, ortalama değeri 0 ve standart sapması 1 olan bir dağılımın, μ ortalama değerli ve σ standart sapmalı başka bir dağılıma dönüşümü $Y = \mu + \sigma X$ bağıntısıyla sağlanmaktadır [Heermann, 1986]. Burada $\mu = 0$ alınırsa ifade $Y = \sigma X$ şekline gelir ve standart sapma skalalama faktörüne eşit olur ($\sigma = \beta$).

Başlangıç atom hızlarının belirlenmesi için kullanılan *Algoritma* aşağıda verilmiştir:

Algoritma

(Başlangıç atom hızlarının belirlenmesi)

1. 0 ile 1 aralığında bağımsız iki gelişigüzel sayı üret ($rand1 = ?$, $rand2 = ?$).
2. Bu sayıları -1 ve $+1$ aralığına genişlet ($hiz1 = (2 * rand1) - 1$, $hiz2 = (2 * rand2) - 1$)
3. $cifhiz = hiz1^2 + hiz2^2$ ifadesini hesapla. $cifhiz \geq 1$ ise 1. basamağa geri dön.
4. $cifhiz < 1$ ise aşağıdaki işlem ve atamaları yap:

$$hizdiz(1) = hiz1 * \text{SQRT}\{[-2 * \text{LN}(cifhiz)] / (cifhiz)\}$$

$$hizdiz(2) = hiz2 * \text{SQRT}\{[-2 * \text{LN}(cifhiz)] / (cifhiz)\}$$
5. $hizdiz(3N)$ dizisindeki bütün hızları kullanarak kinetik enerjiyi hesapla ($ekin = ?$).
6. Eşbölüşüm teoreminden sistem sıcaklığını ve β skalalandırma faktörünü hesapla.
7. $hizdiz(1; (3N)) \Leftarrow \beta * hizdiz(1; (3N))$ atamalarını yap ve ana programa geri dön.

Başlangıç atom hızlarının belirlenmesi ve bir dizi içinde tanımlanması işleminde kullanılan altprogram SUBROUTINE ATHIZLAR(...) adıyla EK-2 de verilmiştir.

6.2.3. Başlangıç hacminin belirlenmesi

Buradaki bilgisayar deneylerinin tamamında MD hücresinin başlangıç şekli küp olarak seçilmiştir. Bu nedenle, üç doğrultudaki birim hücre sayısı birbirlerine eşittir. MD hücresinin şeklini ve hacmini tanımlayan $\mathbf{h}$ matrisinin diyagonal elemanları, bcc ve fcc yapıları için sırasıyla

$$AX = BY = CZ = 1,2961 * \sigma_{\alpha\beta} * (M+1) \quad (6.11)$$

ve

$$AX = BY = CZ = 1,5874 * \sigma_{\alpha\beta} * (M+1) \quad (6.12)$$

ifadelerinden belirlenmiştir. Buradaki 1,2961 ve 1,5874 katsayıları, en yakın atomlararası mesafeleri (r_0) birim hücre örgü parametrelerine bağlayan, bcc için

$$r_0 = \frac{\sqrt{3}}{2} a_0, \quad r_0 = 2^{1/6} \sigma \Rightarrow a_0 = \frac{2^{7/6}}{\sqrt{3}} \sigma \quad (6.13)$$

ve fcc için

$$r_0 = \frac{a_0}{\sqrt{2}} \Rightarrow a_0 = 2^{2/3} \sigma \quad (6.14)$$

geometrik ifadelerinden hesaplanmıştır. Böylece MD hücresinin başlangıç hacmi, sistem için uygun bir yoğunluk sağlayacak şekilde seçilmiş olur. Bununla birlikte, belirlenen hacmin tam olarak denge şartlarına uygun olması beklenemez. Bu nedenle, simülasyon çalışmasının ilk birkaç yüz ile birkaç bin integrasyon adımı sistemin durulması için ayrılır. Buradaki simülasyon çalışmalarında sistemlerin durulma süreleri yaklaşık 800 integrasyon adımı olarak belirlenmiştir.

MD hücresinin kübik yapılı olması nedeniyle, hücre matrisinin diyagonal dışı elemanları sıfır olarak alınmıştır. Böylece, MD hücresinin başlangıç şekli ve hacmi

$$\mathbf{h}^0 = \begin{pmatrix} AX & 0 & 0 \\ 0 & BY & 0 \\ 0 & 0 & CZ \end{pmatrix}, \quad \Omega^0 = AX * BY * CZ \quad (6.15)$$

ifadeleri ile tanımlanmış olur.

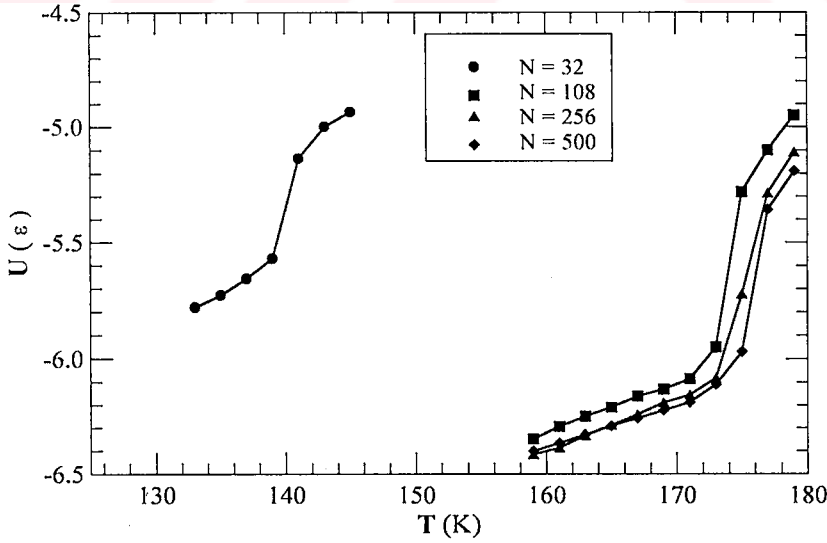
MD hücresinin başlangıç şekil değişim hızı ise sıfır alınmıştır:

$$\frac{\partial AX}{\partial t} = \frac{\partial BY}{\partial t} = \frac{\partial CZ}{\partial t} = 0 \quad (6.16)$$

6.3. Programın Bilgisayar Üzerinde Test Edilmesi

Karmaşık ve zahmetli matematiksel işlemleri bilgisayar yardımıyla çözmeye çalışmak oldukça rahat bir yoldur. Bununla birlikte, kağıt üzerinde mantıksal doğruluğu ispatlanan matematiksel ifadelerin bilgisayara aktarılmasında yapılacak küçük bir hata alınan sonuçların yanlış olmasına yol açar. Bu nedenle, bir bilgisayar programının sonuçları mutlaka bilgisayar üzerinde kontrol edilmelidir. Bu işlem için çeşitli yöntemler bulunabilir. Basit hesaplamalarda, bir değişken takımı için hesaplar kağıt kalem ile yapıp sonuçlar karşılaştırılabilir. Ancak, buradaki gibi bilgisayar deneylerinde algoritmanın sadece bir defa (1 döngüsü) hesaplanması dahi uzun zaman almaktadır. Bu nedenle, bilgisayar deneylerinden elde edilen sonuçların gerçek deney sonuçları ile karşılaştırılması daha kolay bir yöntemdir.

Burada hazırlanan bilgisayar programının kontrolü için, basit numuneler olarak bilinen argon, ksenon ve kripton üzerinde çeşitli bilgisayar deneyleri yapılmış ve elde edilen sonuçlar literatürdeki gerçek deney sonuçları ile uyumlu bulunmuştur [Özgen vd., 1996a-c; Kuzucu vd., 1996; Özgen vd., 1997]. Programın doğruluk derecesini ve MD simülasyonlarında kullanılan atom sayısının sonuçlar üzerindeki etkisini göstermek amacıyla, ksenonun erime kinetiklerinin incelendiği çalışmadan alınan U - T grafiği Şekil 6.3 de verilmiştir.



Şekil 6.3: Ksenonun erime sıcaklığı civarında konfigürasyonel potansiyel enerjisinin sıcaklıkla değişimi. Değişim, fcc yapı MD hücresindeki 32, 108, 256 ve 500 atom için incelenmiştir. $\epsilon = 0,0191$ eV dir. Ksenonun deneysel erime sıcaklığı 161,39 K dir ve hesaplarda yapılan hata ~%6 dır [Özgen vd., 1996c].

6.4. Numunelerin Tanımlanması

İyi bir model, bir olayın pek çok özelliğini açıklayabilmeli ve olayla ilgili nicelikleri önceden belirleyebilmelidir. Lennard-Jones PEF, özellikle asal gazların fiziksel özelliklerini önceden belirleyebilme yeteneğine sahip bir atomlararası etkileşme modelidir. Bununla birlikte, katı fazda bulunan asal gazların metallerinkine benzer özelliklere sahip olması, LJ potansiyel fonksiyonunun, metalleri modellemek amacıyla da kullanılabileceği düşüncesini doğurur. Buradaki çalışmada da numuneler Lennard-Jones PEF ile modellenmiştir. Ancak, burada modellenmek istenen fiziksel olaylar, oldukça karmaşık atomik etkileşmelere sahip olmakla birlikte sıcaklığın, basıncın ve zorun etkisi altında anharmonik davranışlıdır. Ayrıca, saf elementlerdeki difüzyonsuz faz geçişlerinin modellenmesinde, sadece bir minimuma sahip olması nedeniyle, tek başına kullanılamayan LJ potansiyel fonksiyonunun, ikili alaşım sistemlerindeki difüzyonsuz yapısal faz geçişlerini modellemek amacıyla kullanılabileceğini göstermek de buradaki çalışmaların bir başka amacıdır.

Simülasyon çalışmalarında numuneler, 5. Bölümün konusu olan atomik etkileşmeler yardımıyla tanımlanır. Böylece numunenin, sadece atomlar arasındaki etkileşmelerden yola çıkılarak çeşitli laboratuvar şartlarındaki mikroskopik ve makroskopik özelliklerinin belirlenmesi amaçlanır. Bu nedenle simülasyon sonuçlarının gerçek deneyler ile uyumu, atomlararası etkileşme modeline ve model parametrelerinin doğru belirlenmesine bağlıdır.

Bu çalışmada, (5.10) bağıntısıyla verilen Lennard-Jones potansiyel enerji fonksiyonunun, şekil hatırlamalı Ni-%37,5Al, Ni-%50Ti ve Cu-%28Al ikili alaşımlarını (bundan sonra sırasıyla A-1, A-2 ve A-3 numuneleri olarak tanımlanacaktır) modellemek için yeterli olacağı kabul edilmiştir. Böylece, bilgisayar deneylerinde numunelerin tanımlanması için sadece $\epsilon_{\alpha\beta}$ ve $\sigma_{\alpha\beta}$ potansiyel parametrelerinin verilmesi gerekir. Parametrelerin belirlenmesinde ise, ilk olarak, detayları 5. Bölümde verilen ve alaşımlar için sadece saf elementlerin parametrelerini kullanan (5.11) bağıntılarından yararlanılmıştır. Ancak, bu parametrelerle yapılan hesaplama sonuçlarının literatür değerlerinden saptığı gözlenmiş ve bunun üzerine, ikinci olarak, bilgisayar deneyleri yardımıyla parametrelerin optimizasyonu yoluna gidilmiştir. Model PEF parametrelerinin belirlenmesinde kullanılan ve birkaç yardımcı numune özellikleri Tablo 6.2 de verilmiştir.

Saf Ni, Ti, Cu ve Al için (5.14) ile ($\sigma = r_0/2^{1/6}$) bağıntıları kullanılarak elde edilen potansiyel parametreleri ve bu parametrelerin (5.11) bağıntılarında yerine yazılmasıyla elde edilen A-1, A-2 ve A-3 numunelerinin $\epsilon_{\alpha\beta}$ ve $\sigma_{\alpha\beta}$ potansiyel parametreleri Tablo 6.3 de verilmiştir. Bu tablodaki parametreler kullanılarak numunelerin ve bunların saf bileşenlerinin bilgisayar deneyleri ile elde edilen erime sıcaklıkları (T_m) ve yüksek sıcaklıktaki en yakın atomlararası uzaklıkları (r_0) Tablo 6.4 de verilmiştir. Bu hesaplamalarda, alaşımlar için 1024 atomlu B2 süperörgüye sahip bir MD hücresi ve saf bileşenleri için 864 atomlu fcc örgüye sahip bir MD hücresi kullanılmıştır.

Tablo 6.2: Ni, Ti, Cu, Al, A-1, A-2 ve A-3 numunelerinin literatürdeki erime sıcaklıkları (T_m), kristal özellikleri ve örgü parametreleri, en yakın atomlararası uzaklıkları (r_0), 0K ve 1atm basınçtaki bağlanma enerjileri (E_B), hacim modülleri (B_m) ve lineer termal genleşme katsayıları (α_L).

Numune (% atom)	T_m (K)	Kristal (300K için)	r_0 (Å)	E_B (eV/atom)	B_m (GPa)	$\alpha_L^{(1)}$ (K ⁻¹)
Ni	1728	<i>fcc</i> $a = 3,52\text{Å}$	2,489	4,44	186	$13,3 \times 10^{-6}$ (0-373K)
Ti	1946	<i>hcp</i> $a = 2,95\text{Å}$ $c = 4,68\text{Å}$	2,890	4,85	105,1	$10,1 \times 10^{-8}$ (1000K)
Cu	1358	<i>fcc</i> $a = 3,61\text{Å}$	2,552	3,49	137	$49,5 \times 10^{-6}$ (300K)
Al	933,5	<i>fcc</i> $a = 4,05\text{Å}$	2,863	3,39	72,2	—
NiAl (%37,5 Al)	1823 (a)	<i>B2</i> (b) $a = 2,88\text{Å}$	2,494	—	152 (873K)	$15,1 \times 10^{-6}$ (550-1290K)
NiTi (%50 Ti)	1585 (a)	<i>B2</i> (c) $a = 3,015\text{Å}$	2,611	—	—	—
CuAl (%28 Al)	1323 (a)	—	—	—	—	—

(1) Saf elementler için verilen hacim modülleri (Nikel için lineer genleşme) Metals Handbook (1993) dan, diğer özellikleri Kittell (1996) den alınmıştır. NiAl için verilen E_B , B_m ve α_L değerleri Miracle (1993) dan alınmıştır. (a) Bu değerler Şekil 2.6 daki faz diyagramından belirlenmiştir. (b) $T > A_f$ için örgü tipi ve örgü parametresi [Khachaturyan vd., 1991]. (c) [Matsumoto vd., 1987].

Tablo 6.3: Ni, Ti, Cu, Al, A-1, A-2 ve A-3 numunelerinin teorik hesaplanan LJ potansiyel parametreleri. Alaşımlar için aynı cins atomlar arasındaki potansiyel parametreleri ($\alpha\alpha$, $\beta\beta$) saf element parametreleri ile aynıdır.

Numune	ϵ (eV)	ϵ/k_B (K)			σ (Å)		
Ni	0,1793	2082,2			2,218		
Ti	0,2019	2344,9			2,574		
Cu	0,1409	1636,3			2,274		
Al	0,0968	1124,8			2,550		
	$\alpha\beta$	$\alpha\alpha$	$\alpha\beta$	$\beta\beta$	$\alpha\alpha$	$\alpha\beta$	$\beta\beta$
A-1	0,1317	2082,2	1529,4	1124,8	2,218	2,384	2,550
A-2	0,1903	2082,2	2208,8	2344,9	2,218	2,396	2,574
A-3	0,1168	1636,3	1355,8	1124,8	2,274	2,412	2,550

Tablo 6.4: Numunelerin, teorik olarak belirlenen potansiyel parametreleri kullanılarak elde edilen erime sıcaklıkları (T_m) ve en yakın komşu atom uzaklıkları (r_o). A-1 ve A-3 numuneleri için işgal atomları, düzensiz bir örgü sağlayacak şekilde, her iki alaşım sistemi için de aynı gelişigüzel sayılar dizisi kullanılarak dağıtılmıştır. Parantez içinde verilen değerler % olarak Tablo 6.2 deki literatür değerlerinden sapmaları göstermektedir.

Numune	T_m (K)		r_o (Å)	
	Literatür	Simülasyon (%)	Literatür	Simülasyon (%)
Ni	1728	1624 (-6,0)	2,49 (fcc)	2,46 (-1,1)
Ti	1946	1829 (-6,0)	2,89 (hcp)	2,92 (+1,0)
Cu	1358	1280 (-5,7)	2,56 (fcc)	2,51 (-1,9)
Al	933,5	885 (-5,1)	2,86 (fcc)	2,85 (-0,3)
A-1	1823	1030 (-43,5)	2,49 (bcc)	2,61 (+4,8)
A-2	1585	1442 (-9,0)	2,61 (bcc)	2,68 (+2,6)
A-3	1323	999 (-25,0)	-	2,64

Tablo 6.4 de görüldüğü gibi, teorik olarak belirlenen parametrelerle yapılan hesaplama sonuçları, özellikle A-1 ve A3 numuneleri için, literatür değerlerinden sapmaktadır. Bunun üzerine PEF parametreleri, deneysel sonuçlardan sapmaları düzeltecek şekilde yeniden ayarlanmıştır. Bu ayarlama işlemi, bilgisayar deneyi sonuçlarının literatür değerlerini sağlayacak şekilde, birkaç farklı parametre için bilgisayar deneyinin tekrarlanmasıyla gerçekleştirilmiştir. Bu yolla belirlenen model PEF parametreleri Tablo 6.5 de verilmiştir.

Tablo 6.5: Ni, Ti, Cu, Al, A-1, A-2 ve A-3 numunelerinin, bilgisayar deneyleri yardımıyla optimize edilen LJ potansiyel parametreleri.

Numune	ϵ (eV)	ϵ/k_B (K)			σ (Å)		
Ni	0,1922	2232			2,258		
Ti	0,2172	2522			2,548		
Cu	0,1466	1702			2,311		
Al	0,1019	1183			2,550		
	$\alpha\beta$	$\alpha\alpha$	$\alpha\beta$	$\beta\beta$	$\alpha\alpha$	$\alpha\beta$	$\beta\beta$
A-1	0,2195	2264	2548	1205	2,258	2,229	2,553
A-2	0,1584	2232	1840	2485	2,258	2,350	2,548
A-3	0,1414	1728	1642	1196	2,311	2,200	2,550

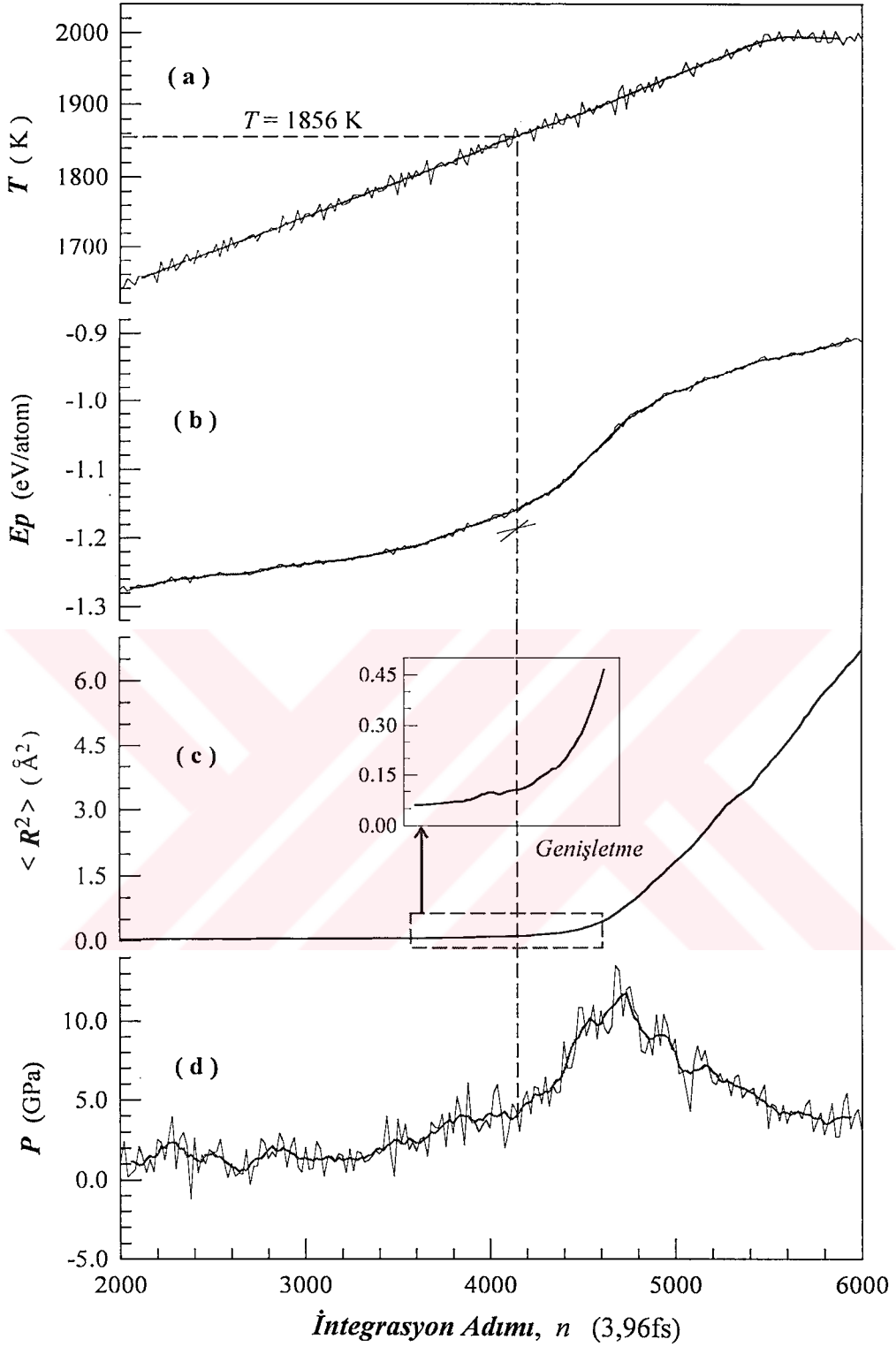
Optimize potansiyel parametreleri ve Tablo 6.4 ün hazırlanmasında kullanılan bilgisayar deneyleri ile aynı şartlar altında numunelerin erime sıcaklıkları ve en yakın komşu atom uzaklıkları belirlenmiş ve sonuçlar Tablo 6.6 da verilmiştir. Bunların dışında, A-1 için katı-sıvı faz geçişi bölgesinde yapılan bilgisayar deneylerinden elde edilen; potansiyel enerjinin (E_p), kare ortalama yerdeğiştirmenin ($\langle R^2 \rangle$) ve iç basıncın (P) sıcaklıkla değişimleri Şekil 6.4 de, birim hücre örgü parametrelerinin (a, b, c) değişimleri Şekil 6.5 de, dönüşüm öncesi ve dönüşüm sonrası kısmi çift korelasyon fonksiyonları ($g_{\alpha\beta}(r)$) Şekil 6.6 da verilmiştir. Diğer alaşım sistemlerinden de benzer sonuçlar alındığı için onlara ait grafikler verilmemiştir.

Optimize potansiyel parametreleri kullanılarak elde edilen numune özellikleri literatür değerleri ile uyumlu bulunmuştur. Bu nedenle, buradaki bütün bilgisayar deneylerinde optimize parametreler kullanılmıştır. Bununla birlikte, teorik hesaplanan ve optimize PEF parametreleri arasındaki farkların ortaya konması açısından, bunların PEF eğrileri üzerindeki etkileri de incelenmiş ve sonuçlar 7. Bölümde literatürle karşılaştırılarak verilmiştir. Bu incelemeler; yalıtılmış iki atom arasındaki potansiyel enerjinin atomlararası uzaklığa bağlı değişimini ve A-1, A-2, A-3 numunelerinin farklı kompozisyonları için C/A oranına bağlı statik örgü enerjilerindeki değişimi kapsamaktadır.

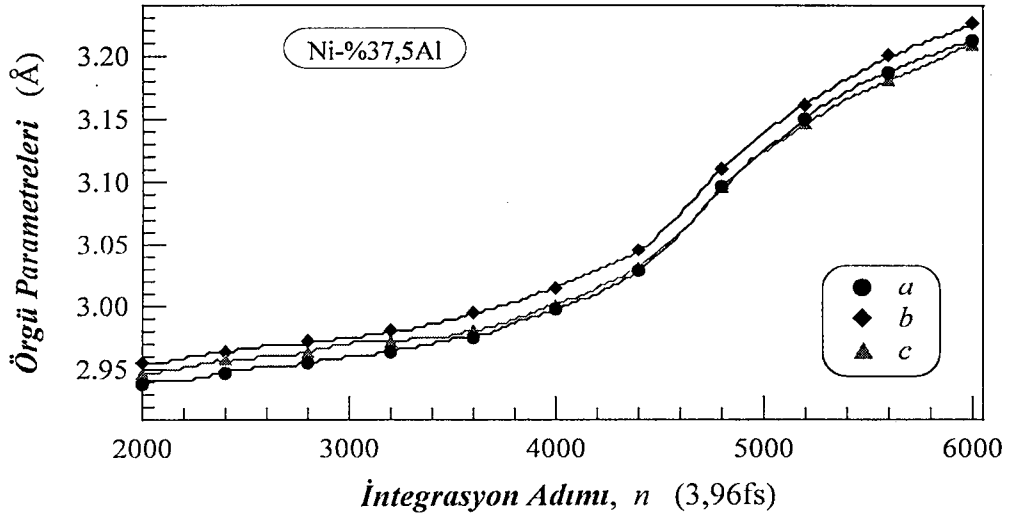
Tablo 6.6: Optimize PEF parametreleri kullanılarak elde edilen numune özellikleri. Parantez içinde verilen değerler % olarak literatür değerinden sapmaları göstermektedir.

Numune	T_m (K) (%)	r_0 (Å) (%)
Ni	1735 (+0,4)	2,495 (+0,24)
Ti	1945 (−0,05)	2,891 (+0,03)
Cu	1352 (−0,4)	2,516 (−1,41)
Al	930 (−0,4)	2,851 (−0,42)
A-1	1856 (+1,8)	2,502 (+0,32)
A-2	1597 (+0,7)	2,615 (+0,15)
A-3	1328 (+0,003)	2,511 (*)

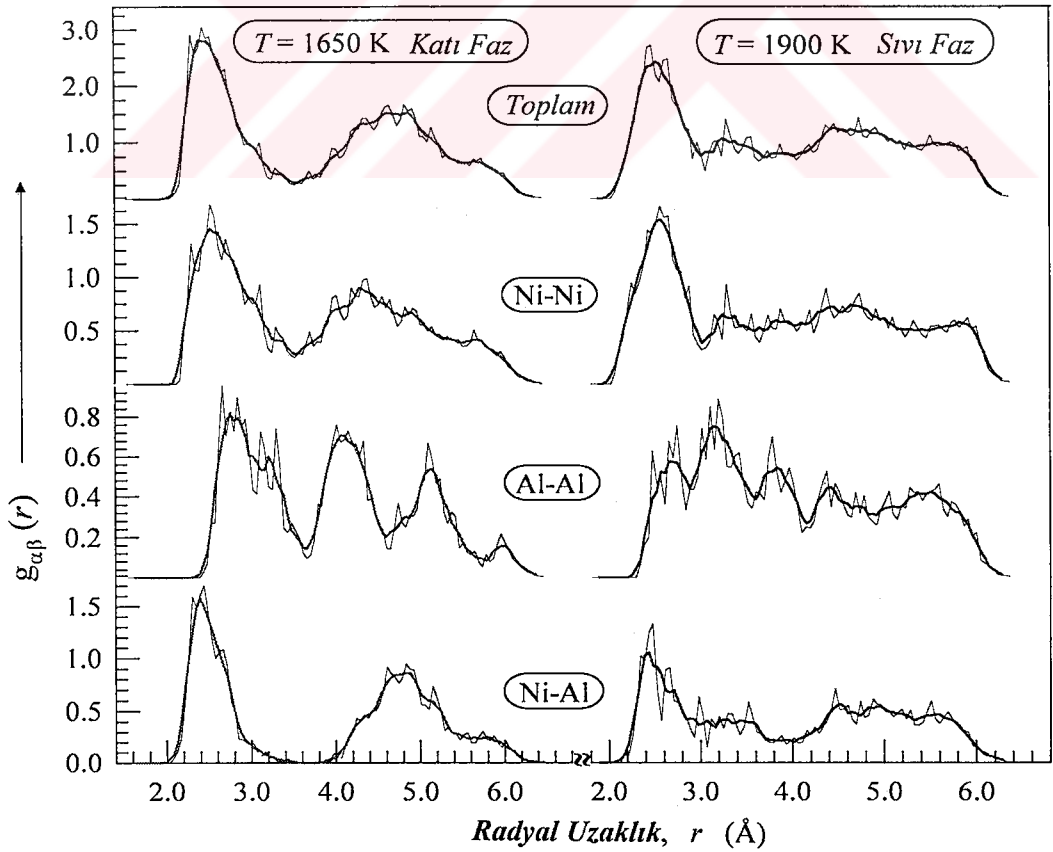
(*) Literatür değeri bulunamadığından hata değeri hesaplanamadı.



Şekil 6.4: 1024 atomlu A-1 numunesinin katı $\rightarrow$ sıvı faz geçişi bölgesinde potansiyel enerjinin (b), tüm örgü üzerinden elde edilen kare ortalama yerdeğiştirmesinin (c), iç basıncının (d) değişimleri. Bu faz dönüşümünü incelemek üzere sistem sıcaklığı, sistemin durulmasını sağlamak amacıyla ilk 2000 integrasyon adımında 1650K de sabit tutulmuş ve sonra her integrasyon adımında 0,1K yükseltilerek 2000K e çıkartılmıştır. Bu sıcaklık değişim programına karşılık sistemin sıcaklık cevabı (a) da görülmektedir. Açık tonlu kalın çizgiler, grafik çizim programı ile elde edilen ardışık nokta ortalamalarıdır (running average).



Şekil 6.5: A-1 numunesinin katı $\rightarrow$ sıvı faz geçişi bölgesinde birim hücre örgü parametrelerindeki değişim. Uygulanan sıcaklık değişim programı Şekil 6.4 deki ile aynıdır.



Şekil 6.6: 1024 atomlu A-1 numunesi için katı $\rightarrow$ sıvı faz geçişi öncesi ve sonrası kısmi çift korelasyon fonksiyonlarında meydana gelen değişimler.

6.5 Birim Sisteminin Belirlenmesi ve Algoritma Parametreleri

Bilgisayar deneylerinde, bilgisayar hesaplama zamanının kısaltılması için genellikle yeni bir birim sistemi oluşturulur ve böylece bilgisayar programı içinde işlenen nicelikler birimsiz hale getirilir. Yeni birim sisteminin oluşturulmasında potansiyel parametrelerinden yararlanmak büyük kolaylık sağlar. Lennard-Jones PEF ile modellenen bir sistem için enerji birimi olarak ϵ ve uzunluk birimi olarak da σ kullanılır. Kütle birimi olarak, sistemdeki atomlardan birisinin kütlesi (m) kullanılabilir. Zaman birimi ise enerji, uzunluk ve kütle birimleri kullanılarak $t = \sigma \sqrt{m/\epsilon}$ ifadesinden hesaplanır. Temel birimler bu şekilde belirlendikten sonra türetilmiş birimler aşağıdaki gibi yazılır:

$$\begin{aligned} \text{Yoğunluk} & : \rho^* = N\sigma^3 / \Omega \quad , \quad \text{Basınç} & : P^* = P\sigma^3 / \epsilon \\ \text{Kuvvet} & : F^* = F\sigma / \epsilon \quad , \quad \text{Sıcaklık} & : T^* = k_B T / \epsilon \\ \text{Radyal Uzaklık} & : r^* = r / \sigma \quad , \quad \text{Toplam Enerji} & : E^* = E / N\epsilon \end{aligned}$$

Birimsizleştirilmiş (indirgenmiş) nicelikleri diğerlerinden ayırmak için üzerlerine yıldız işareti konmuştur. Optimize potansiyel parametreleri kullanılarak hesaplanan indirgenmiş niceliklerin birimsel değerleri Tablo 6.7 de verilmiştir. Bunların dışında, 4. Bölümde keyfi kütle parametresi olarak tanımlanan W nın değeri, 1024 atomlu çalışmalarda $20m$, daha az atomlu çalışmalarda ise $10m$ olarak alınmıştır. Gerçekte, dengedeki bir sistemin özellikleri W nın değerinden bağımsızdır [Haile ve Graben, 1980]. Ancak, büyük W değerleri durulma zamanının ve dalgalanma periyodunun artmasına neden olur. Buradaki çalışmalarda W nın değeri küçük tutulmuştur. İntegrasyon adımı ise bütün hesaplamalarda $\Delta t = 0,01t$ olarak seçilmiştir ($\Delta t^* = 0,01$). Bilgisayar programı içinde indirgenmiş nicelikler kullanılmıştır, fakat sonuçlar doğal birimleri ile verilecektir.

Tablo 6.7: İndirgenmiş niceliklerin birimsel değerleri.

Numune	E (eV)	r (Å)	m (kg)	t (ps)	P (GPa)	T (K)
Ni	$0,1922 \cdot N \cdot E^*$	$2,258 \cdot r^*$	$9,62 \times 10^{-26}$	0,399	$2,67 \cdot P^*$	$2232 \cdot T^*$
Ti	$0,2172 \cdot N \cdot E^*$	$2,548 \cdot r^*$	$7,96 \times 10^{-26}$	0,385	$3,02 \cdot P^*$	$2522 \cdot T^*$
Cu	$0,1466 \cdot N \cdot E^*$	$2,311 \cdot r^*$	$1,05 \times 10^{-25}$	0,488	$1,90 \cdot P^*$	$1702 \cdot T^*$
Al	$0,1019 \cdot N \cdot E^*$	$2,550 \cdot r^*$	$4,48 \times 10^{-26}$	0,422	$0,98 \cdot P^*$	$1183 \cdot T^*$
A-1	$0,1950 \cdot N \cdot E^*$	$2,229 \cdot r^*$	$9,62 \times 10^{-26}$	0,396	$2,71 \cdot P^*$	$2264 \cdot T^*$
A-2	$0,1922 \cdot N \cdot E^*$	$2,258 \cdot r^*$	$9,62 \times 10^{-26}$	0,399	$2,67 \cdot P^*$	$2232 \cdot T^*$
A-3	$0,1488 \cdot N \cdot E^*$	$2,311 \cdot r^*$	$1,05 \times 10^{-25}$	0,485	$1,93 \cdot P^*$	$1728 \cdot T^*$

7. BULGULAR ve TARTIŞMA

Bilgisayar deneylerinden olumlu sonuçlar alınmasında en önemli faktörlerden birisi, incelenen fiziksel sistemi matematiksel ifadelerle bilgisayara tanıttak olan model potansiyel enerji fonksiyonunun seçimidir. Günümüzde, saf elementlerin dahi bütün özelliklerini tam olarak verebilen bir potansiyel enerji fonksiyonu bulunmamaktadır. Alaşımlar için, kompozisyona bağlı özelliklerin de dikkate alınarak üretilmesi gereken bir potansiyel enerji fonksiyonunun karmaşıklığı araştırmacıları daha sade, fakat daha geniş bir bölgede geçerli potansiyel enerji fonksiyonları aramaya sevk etmiştir. Bununla birlikte, bilinen potansiyel enerji fonksiyonlarının geçerli olabileceği madde özelliklerinin belirlenmesi de devam etmekte ve gerektiğinde bilinen fonksiyonlar düzeltilerek geliştirilmektedir. İkili (veya daha çoklu) alaşım veya bileşik sistemlerini modellemek için genellikle bilinen potansiyel enerji fonksiyonlarından yararlanılır. Ancak, bu tür çalışmalarda potansiyel parametrelerinin belirlenmesi büyük bir problemdir ve bu nedenle, parametre seçiminde bir keyfiyet vardır [DellaValle vd., 1993; Frattini ve DellaValle, 1994; Horiuchi vd., 1995]. Buradaki simülasyon çalışmalarında model potansiyel enerji fonksiyonunun parametreleri, simülasyon sonuçlarının deneysel numune özelliklerini sağlayacak şekilde seçilmiştir. Bu seçimde, numunelerin sadece erime sıcaklıkları ve yüksek sıcaklık fazlarındaki atomlararası uzaklıklar dikkate alınmıştır. Bu şekilde belirlenen parametrelerin ve teorik olarak belirlenen parametrelerin geçerlilikleri Kısım 7.1 de tartışılmıştır. Daha sonraki kısımlarda verilen bütün sonuçlar simülasyon yöntemi ile belirlenen parametreler kullanılarak elde edilmiştir.

Şekil hatırlamalı alaşımların en belirgin özelliklerinden birisi, hem yüksek sıcaklık fazlarındaki hem de düşük sıcaklık fazlarındaki kristal yapılarının düzenli olmasıdır. Şekil hatırlama olayındaki tersinir difüzyonsuz faz geçişleri için, austenit ve martensit kristal yapılarının düzenli olması gerektiği ve dönüşüm esnasında simetrisinin korunması için bunun zorunlu olduğu kabul edilir [Delaey ve Chandrasekaran, 1994; Shimizu, 1993; Otsuka vd., 1993; Humbeeck vd., 1993]. Böylece austenit fazın düzen durumu, şekil hatırlama olayının gözlenip gözlenemeyeceği hakkında önemli bir ipucu oluşturur. Bu nedenle, A-1 numunesinin austenit fazdaki düzen durumlarına bağlı özellikleri incelenmiş ve sonuçlar Kısım 7.2 de verilerek tartışılmıştır.

A-1 numunesinin martensit fazına ait termodinamik ve yapısal özellikleri Kısım 7.3 de incelenmiştir. Martensit fazın bilgisayar deneyleri ile incelenmesinde kullanılan algoritma başlangıç şartları, austenit fazların incelenmesinde kullanılanlar ile aynı seçilmiştir. Ancak, martensit fazı elde etmek için gerçekte uygulanabilen *austenit fazdan hızlı soğutma yöntemi* (quench) kullanılarak bilgisayar üzerinde martensit fazı üretilmiş ve bu fazın özellikleri incelenmiştir.

Austenit ve martensit fazların temel özellikleri belirlendikten sonra, difüzyonsuz faz dönüşümlerinin çeşitli özellikleri incelenmiştir. Bu incelemeler, şekil hatırlama olayının temel karakteristiği olan sıcaklık etkili difüzyonsuz faz geçişleri ve birçok şekil hatırlamalı alaşımda gözlenen zor etkili difüzyonsuz faz geçişleri olmak üzere iki kısma ayrılabilir. Ancak, bu çalışmada sadece sıcaklık etkili dönüşümler üzerinde incelemeler yapılmış ve sonuçları Kısım 7.4 de tartışılmıştır.

Şekil hatırlama olayının tam mekanizmasının açıklanması, olayın kapsadığı üç farklı fiziksel boyutun birlikte değerlendirilmesini gerektirir. Bu boyutlar; mikroskopik, mezoskopik ve makroskopik olarak sıralanabilir. Çünkü, makroskopik şekil zorlanmasını kontrol eden birbiriyle uyumlu varyant grupları, şekil hatırlama olayının açıklanmasında önemlidir ve bu varyant gruplarının da birbirleri ile etkileşimleri dikkate alındığında olay makroskopik bir görünüm kazanır. Bununla birlikte, varyantların birbiriyle uyumlu tarzda yapılanmasını açıklamak için, varyant-varyant etkileşmelerini belirlemek ve dolayısıyla mezoskopik boyutta çözümler üretmek gerekir. Varyantların, her sıcaklık veya zor çevriminde aynı yönelimle tersinir olarak ortaya çıkması ise, büyük ölçüde difüzyonsuz faz geçişlerini ilgilendirir ve mikroskopik boyutta açıklanmalıdır. Buradaki çalışmaların amacı da, mikroskopik şekil hatırlama olayını bilgisayar yardımıyla modellemektir.

7.1. Model Potansiyel Enerji Fonksiyonu ve Statik Örgü Enerjileri

Numunelerin modellenmesinde kullanılan PEF ve parametrelerinin belirlenmesinde izlenen yöntemler Kısım 6.4 de verilmiştir. Gerçekte, saf elementler (Ni, Ti, Cu ve Al) için teorik olarak hesaplanan PEF parametreleri kullanılarak belirlenen numune özelliklerinin literatür değerleri ile uyumlu olduğu söylenebilir. Fakat, bilgisayar deneylerinde dış basıncın sıfır seçildiği dikkate alınırsa, saf elementlerin erime sıcaklıkları için Tablo 6.4 de parantez içinde verilen hata değerlerinin gerçekte biraz daha fazla olduğu sonucuna varılır. Çünkü, bu elementler için erime sıcaklığı dış basıncın düşmesiyle azalır. Ayrıca, en yakın atomlararası uzaklıklarda yapılan hatanın da biraz daha fazla olması gerekir. Bununla birlikte, alaşımlar için yapılan hatalar (özellikle A-1 ve A-3 için) oldukça büyüktür. A-2 numunesi için belirlenen erime sıcaklığının literatür ile uyumlu bulunmasının nedeni olarak, bu numunenin %50 kompozisyonlu olması ve parametrelerin belirlenmesinde kullanılan teoremin bu kompozisyon için daha uygun olabileceği düşünülmüştür.

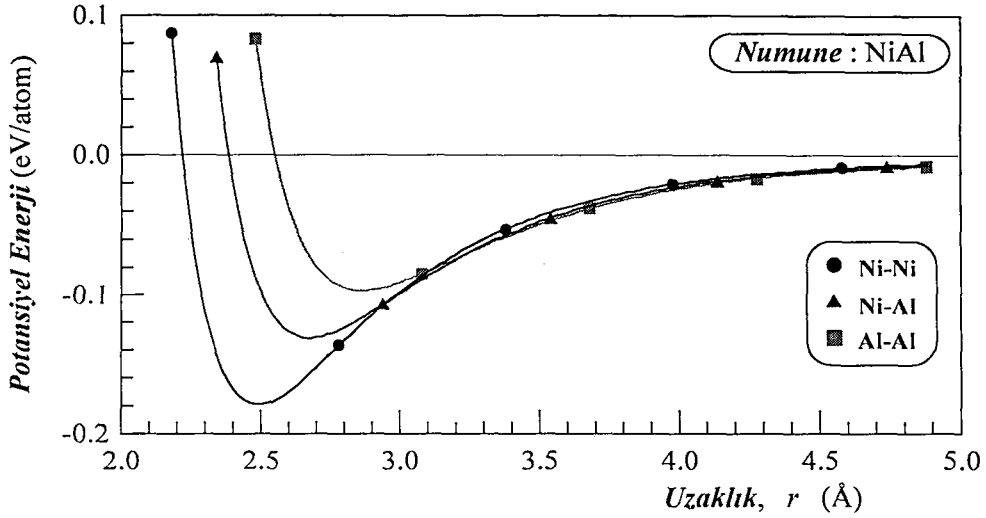
Buradaki bilgisayar deneylerinin amacı alaşım sistemlerinin incelenmesi olduğundan PEF parametreleri, literatürden sapmaları düzeltecek şekilde yeniden belirlenmiştir. Optimize parametreler kullanılarak belirlenen numune özellikleri ve bunların literatür değerlerinden sapmaları Tablo 6.6 da verilmiştir. Bu tablodan görüldüğü gibi sonuçlar literatür ile uyumludur.

Her iki parametre takımları arasındaki farkları görmek amacıyla, önce yalıtılmış iki atom arasındaki etkileşme enerjilerinin atomlararası uzaklığa bağlı değişimleri incelenmiş ve sonra, toplam 250 atomun B2 süperörgü noktalarına yerleştirilmesiyle oluşturulmuş bir MD hücresi kullanılarak, A-1, A-2 ve A-3 numunelerinin farklı kompozisyonları için sabit hacimde c/a oranına bağlı statik örgü enerjilerinin değişimleri belirlenmiştir. Statik örgü enerjilerinin hesaplanmasında, kompozisyon farkı nedeniyle ortaya çıkan işgal atomları, her numune için aynı gelişigüzel sayı dizisi kullanılarak karşı örgü noktalarına dağıtılmıştır. Bu incelemelerde, örgü enerjilerinin sadece minimum nokta konumlarının gözlenmesi amaçlandığı için, minimum enerji veren hacim değeri kullanılmamış ve bu nedenle enerji eksenleri keyfi birimle gösterilmiştir. Numunelerin orijinal kompozisyon değerleri kullanılarak elde edilen sabit hacimde c/a oranına bağlı statik örgü enerjilerinin değişimleri de ayrıca verilmiştir.

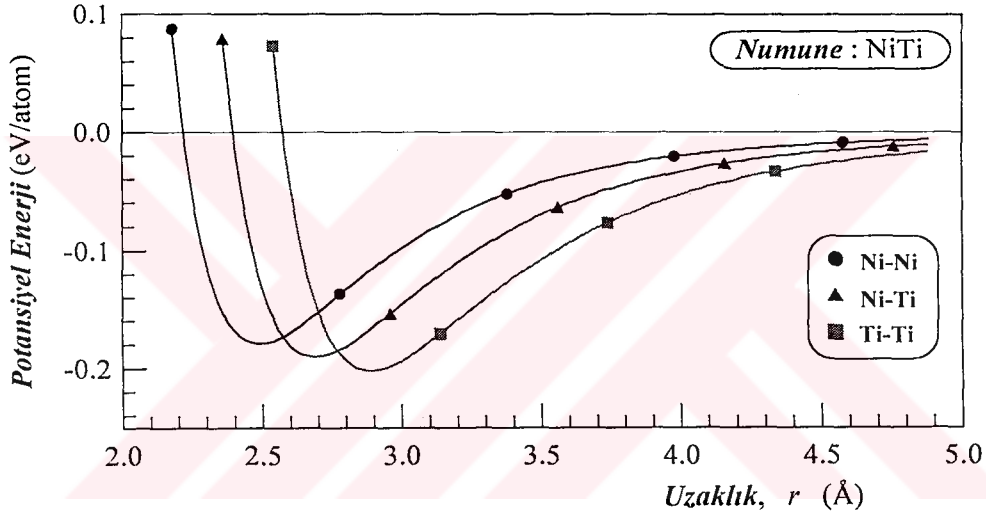
7.1.1. Teorik hesaplanan parametreler ve sonuçları

Lennard-Jones PEF tek atomlu sistemler için tek enerji minimumuna sahip bir modeldir. Böyle bir modelin tek başına hiçbir parametre takımı ile çift minimum vermesi beklenemez. Bu nedenle, yarı kararlı tek atomlu bir sistemin modellenmesinde kullanılamaz. Oysa birden fazla atomun bulunduğu yarı kararlı bir sistem için, farklı tipteki atomlar arasındaki etkileşme enerjilerinin ve bağ uzunluklarının farklı olması nedeniyle, örgü toplamı üzerinden yapılacak hesaplamalarda böyle bir modelin tek başına yeterli olacağı düşünülebilir. Böylece, iki atomlu yarı kararlı bir sistemin modellenmesi için altı farklı parametrenin belirlenmesi gerekir. Bu parametreler, herbiri için bir tane enerji büyüklüğü ve bir tane de bağ uzunluğu olmak üzere; α - α , α - β ve β - β tipli atomik etkileşmeleri tanımlar. A-1, A-2 ve A-3 numuneleri için Tablo 6.3 de verilen parametre takımları kullanılarak, ikili atomik etkileşme enerjilerinin atomlararası uzaklığa bağlı değişimleri Şekil 7.1 de verilmiştir.

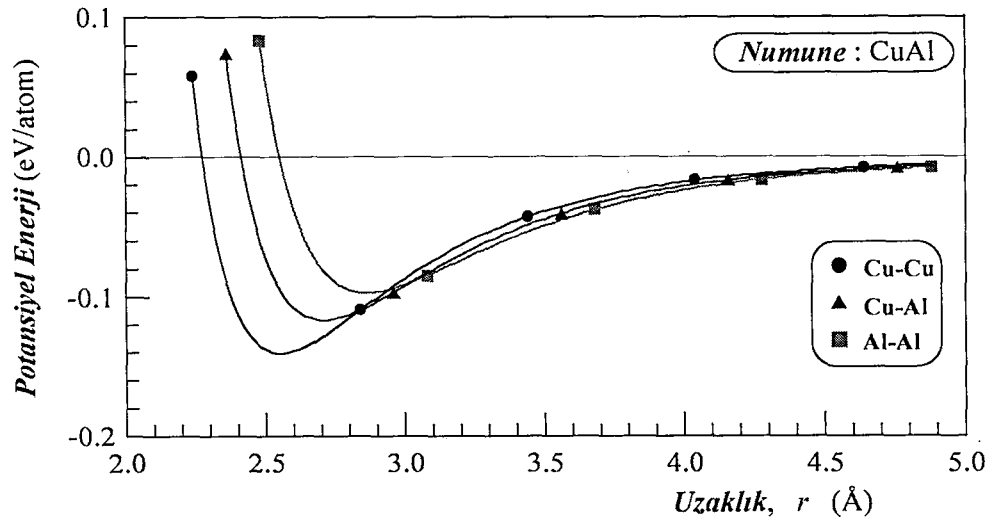
Sabit hacim altında kristalografik eksenlerin c/a oranına bağlı statik örgü enerjisindeki değişim, bir kristalin yapısal faz geçişi hakkında iyi bir bilgi kaynağıdır. fcc ve bcc kristal örgüleri için böyle bir tetragonal distorsiyonun (Bain distorsiyonunun) örgü üzerindeki etkileri 3. Bölümde verilmiştir. Buradaki numunelerin statik örgü kararlılıkları da MD hücre eksenlerinin c/a oranına bağlı olarak incelenmiştir (Şekil 7.2). Bu incelemede, örgü kararlılığının kompozisyonla değişimi de belirlenmiştir.



(a)

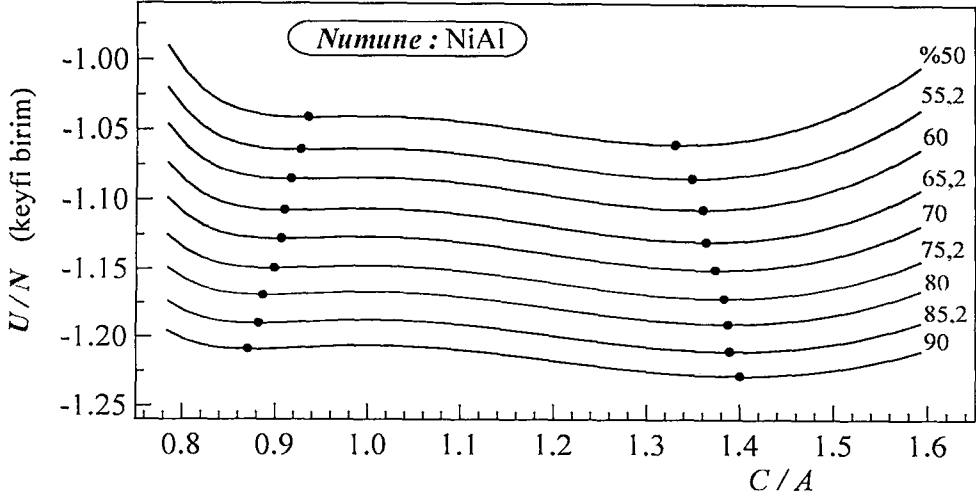


(b)

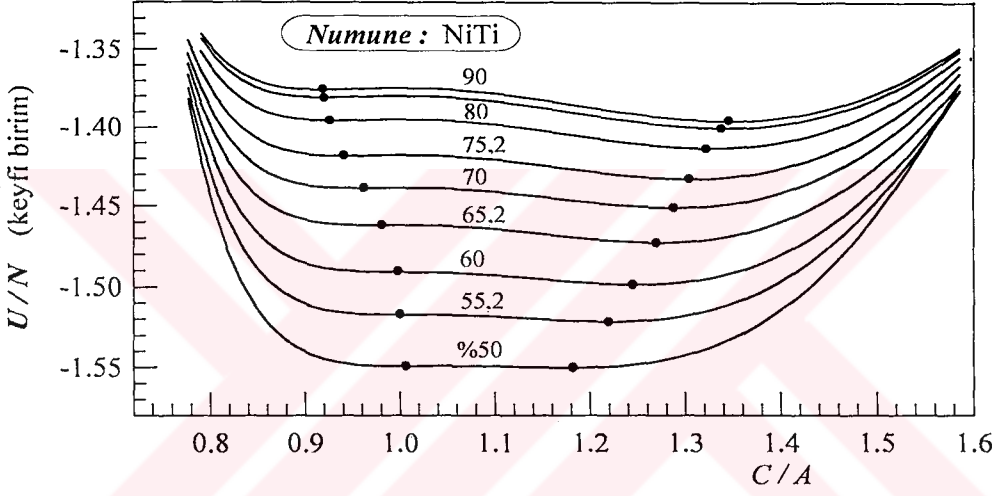


(c)

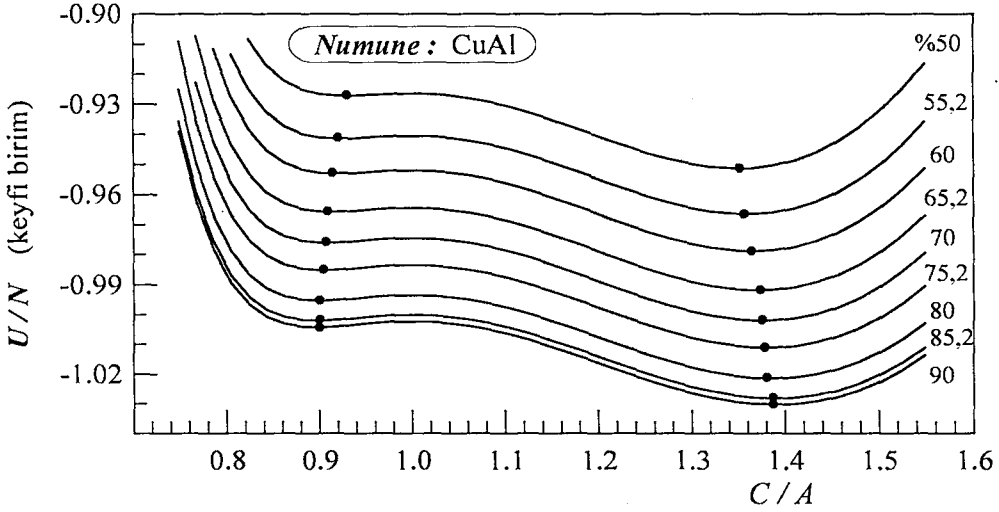
Şekil 7.1: Teorik hesaplanan PEF parametreleri ile elde edilen, atomlararası uzaklığa bağlı potansiyel enerji değişimleri. (a) A-1, (b) A-2 ve (c) A-3 numuneleri için.



(a)



(b)



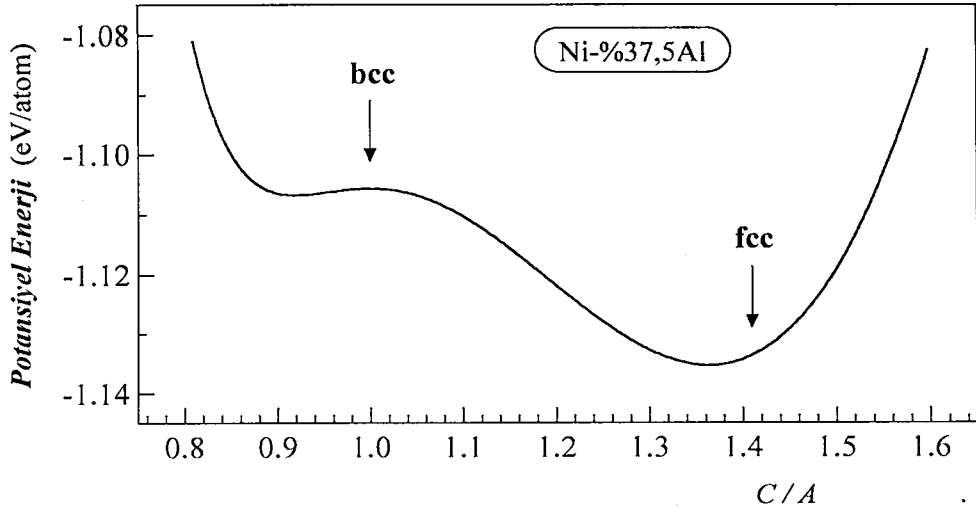
(c)

Şekil 7.2: (a) NiAl, (b) NiTi ve (c) CuAl numunelerinin, teorik hesaplanan PEF parametreleri ile elde edilen, farklı kompozisyonları için potansiyel enerjilerinin C/A oranına bağlı değişimleri. Kompozisyon, birinci elementin atomik yüzdesi olarak eğriler üzerinde belirtilmiştir. Her üç grafikte de C/A nın 1,0 değeri bcc örgüye karşılık gelmektedir.

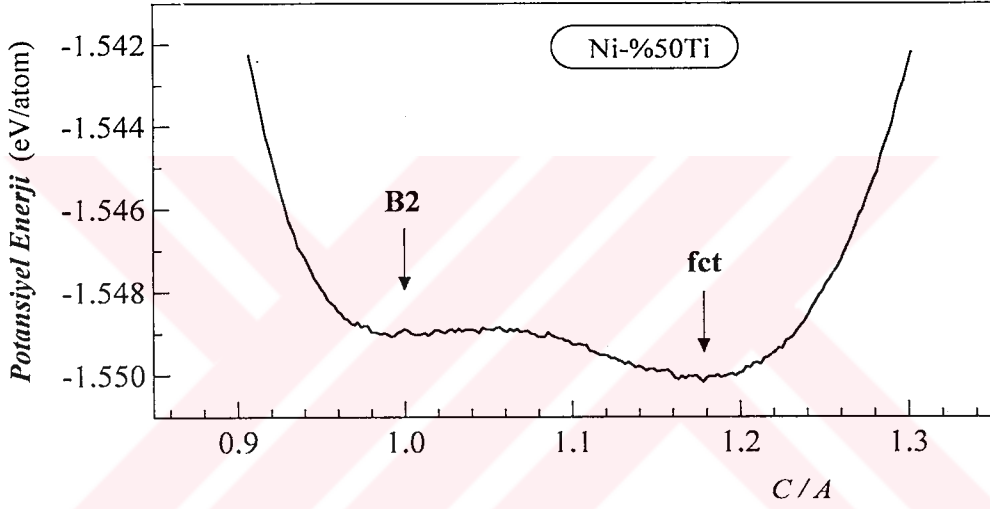
Şekil 7.1 deki her üç grafikte de α - β etkileşme enerjilerinin minimum değerleri, aynı tip atomlar arasındaki etkileşme enerjilerinin minimum değerlerinin matematiksel ortalaması şeklinde görülmektedir. Bu, (5.11) bağıntısının doğal bir sonucudur. Ancak, böyle bir yaklaşımla alaşımlar için $\epsilon_{\alpha\beta}$ potansiyel parametresinin gerçekçi olarak belirlenemeyeceği Tablo 6.4 de verilen sonuçlarda görülmektedir. Ayrıca, Şekil 2.6 daki faz diyagramlarının incelenmesi sonucunda, özellikle NiAl alaşımı için açıkça görülen ve bir alaşım özelliği olarak ortaya çıkan, %50 atomik kompozisyonlu fazın, alaşımı oluşturan saf elementlerin erime sıcaklıklarından daha yüksek bir erime sıcaklığına sahip olduğu dikkati çeker. Bu durum, $\epsilon_{\alpha\beta} > \epsilon_{\alpha\alpha}$ ve $\epsilon_{\alpha\beta} > \epsilon_{\beta\beta}$ şartlarını gerektirir ve (5.11) bağıntısının geçersiz olacağını gösterir. Benzer bir durum, α - β etkileşmelerinin bağ uzunluğunda da görülmektedir. Farklı atomlar arasındaki bağ uzunluğu değerleri de, saf elementlerin bağ uzunluklarının matematiksel ortalamaları civarındadır. Bu, $\sigma_{\alpha\beta}$ potansiyel parametresinin teorik hesaplanmasında kullanılan (5.11) bağıntısına uygun bir sonuçtur. Bu bağıntının sadece %50 atomik kompozisyon dahilinde geçerli olabileceği matematiksel olarak gösterilebilir. Fakat, kompozisyondaki değişimle birlikte atomlar arasındaki kuvvet dengesi bozulur ve bunun sonucunda, farklı atomlar arasındaki bağ uzunlukları da değişir. Farklı atomlar arasındaki bağ uzunlukları, alaşımın düzenli, düzensiz ve kümelenme durumlarına bağlı olarak da değişebilir.

Şekil 7.2 de görülen farklı kompozisyonlar için sabit hacim altında C/A oranına bağlı statik örgü enerjilerinin değişimleri, her şeyden önce farklı parametre takımları (farklı numuneler için hesaplanan) için farklı minimumlar oluşturması ve bu minimumların kompozisyonla değişmesi nedeniyle, model potansiyel enerji fonksiyonunun ikili sistemler için yarı kararlı örgü tanımlayabileceğini göstermektedir. Ancak yukarıda da bahsedildiği gibi, PEF parametrelerinin doğru belirlenmesi/seçilmesi zorunludur. NiAl ve CuAl alaşım sistemleri için elde edilen örgü enerjilerinin değişimlerinden, bcc kristal yapının hiçbir şartta kararlı olamadığı, kararlı kristal yapılarının ise C/A oranının 1,3 - 1,4 arasında değiştiği tetragonal distorsiyonlu yapılar olacağı görülmektedir. C/A oranının 1,41 olması halinde kristal yapının fcc olduğu dikkate alınırsa, kararlı yapıları fct olacaktır. Bununla birlikte, NiTi alaşımı için %50 - %60 atomik kompozisyon aralığında B2 yapının bulunabileceği ve %50 kompozisyon için bu yapının ideal B2 süperörgüye sahip olacağı belirlenmiştir (Şekil 7.3b) ki bu sonuç literatür ile uyumludur [Buchheit ve Wert, 1994]. Ayrıca %50 kompozisyon için, küçük bir enerji engelinin aşılması halinde ana kristal yapının, 1,18 lik bir tetragonal distorsiyona sahip farklı bir kristal yapıya (martensit faza) geçiş yapabileceği de öngörülmüştür. Fakat, %50 atomik kompozisyon civarındaki NiTi alaşımlarının, rombohedral distorsiyon sonucu önce bir R fazına ve sonra daha farklı distorsiyonlar sonucu martensit faza geçtikleri bilinmektedir [Miyazaki ve Wayman, 1988; Miyazaki vd., 1989; Buchheit ve Wert, 1994].

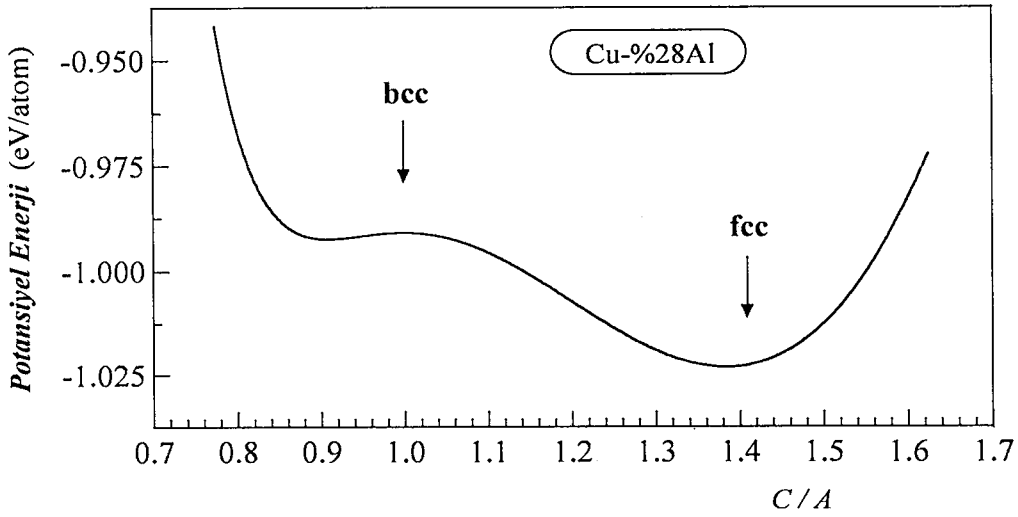
Şekil 7.3(a ve c) de, A-1 ve A-3 numunelerinin orijinal kompozisyonları için C/A oranına bağlı enerji değişimlerinin detayları görülmektedir. Bu grafikler birbirlerine oldukça



(a)



(b)



(c)

Şekil 7.3: (a) A-1, (b) A-2 ve (c) A-3 numunelerinin, teorik hesaplanan PEF parametreleri ile elde edilen, orijinal kompozisyonları ve minimum örgü enerjisi veren sabit hacim değerleri için potansiyel enerjilerinin C/A oranına bağlı değişimleri.

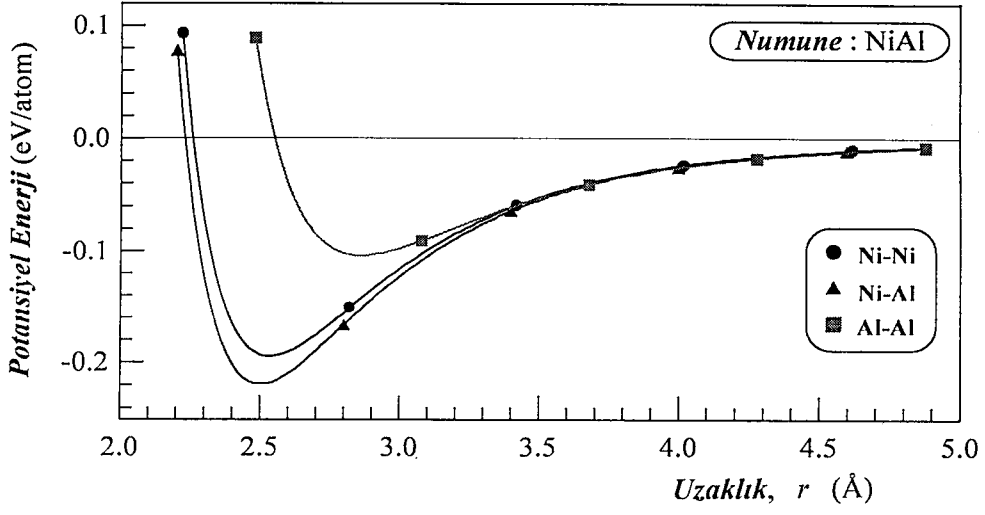
yakın bulunmuştur. Aralarındaki tek fark enerjileridir. Gerçekte, tek atomlu bir sistem için LJ PEF ile elde edilecek C/A oranına bağlı örgü enerjisindeki değişim de bu şekildedir. Ayrıca, her iki grafikte de bcc örgünün tamamen kararsız bir yapıya sahip olacağı görülmektedir. Oysa bu alaşım sistemlerinin verilen kompozisyonları için yüksek sıcaklık fazlarının, kararlı veya en azından yarı kararlı bir bcc örgüye sahip oldukları, Şekil 2.6 daki faz diyagramlarından anlaşılmaktadır.

Sonuçta, teorik olarak belirlenen PEF parametrelerinin %50 atomik kompozisyonlar için kısmen kabul edilebileceği, fakat farklı kompozisyonlar için oldukça kötü bir yaklaşım olacağı tespit edilmiştir. Bununla birlikte, Şekil 7.3 deki C/A oranına bağlı enerji değişimlerinin genel bir sonucu olarak, Lennard-Jones gibi (Mic, Morse, Buckingham, vs.) potansiyel enerji fonksiyonlarının, tek atomlu sistemler için birden fazla örgü enerjisi veremez iken, ikili (veya daha fazla bileşenli) atomik sistemlerde, herhangi bir yardımcı fonksiyon kullanılmadan sadece PEF parametrelerinin ayarlanmasıyla birden fazla minimum örgü enerjisi verebileceği öngörülmüştür. Minimum enerji noktaları ise PEF parametrelerine bağlı olarak değiştirilebilmektedir. Minimum enerji noktaları ile PEF parametreleri arasındaki korelasyonun kurulması ise buradaki çalışmanın konusu dışındadır.

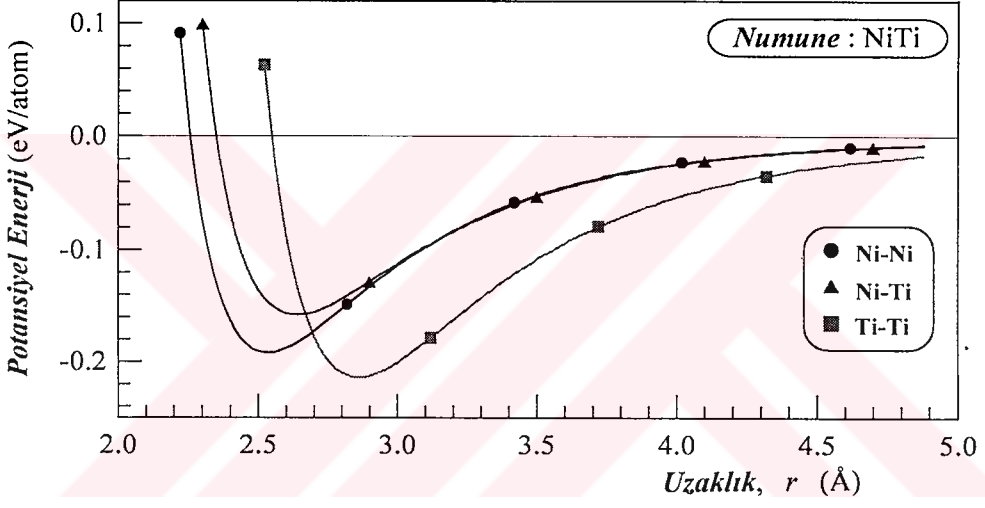
7.1.2. Optimize parametrelerin sonuçları

Lennard-Jones potansiyel enerji fonksiyonunun iki atomlu sistemler için olumlu bulunmasından sonra, PEF parametrelerinin numuneleri temsil edebilecek şekilde ayarlanmasına çalışılmıştır. Literatürde, parametrelerin belirlenmesinde kullanılan çeşitli yöntemlere rastlanmıştır [DellaValle vd., 1993; Frattini ve DellaValle, 1994; Horiuchi vd., 1995]. Bu yöntemler arasında en çok kullanılanı, potansiyel enerji fonksiyonunu alaşımın deneysel olarak gözlenen özelliklerine denkleştirmektir (fit etmektir). Burada ise, alaşımların deneysel özellikleri dikkate alınarak seçilen birkaç farklı parametre takımı ile bilgisayar deneyleri yapılmış ve bunlar içinde en iyi sonucu veren parametreler (Tablo 6.5) değerlendirilmiştir. Parametre takımlarının seçilmesinde numunelerin sadece erime sıcaklıkları ve en yakın atomlar arasındaki uzaklıkları gözönüne alınmış, ancak herhangi bir matematiksel kural uygulanmamıştır. Bu parametrelerle elde edilen numune özellikleri dikkate alınırsa (Tablo 6.6), PEF parametrelerinin iyi seçildiği söylenebilir.

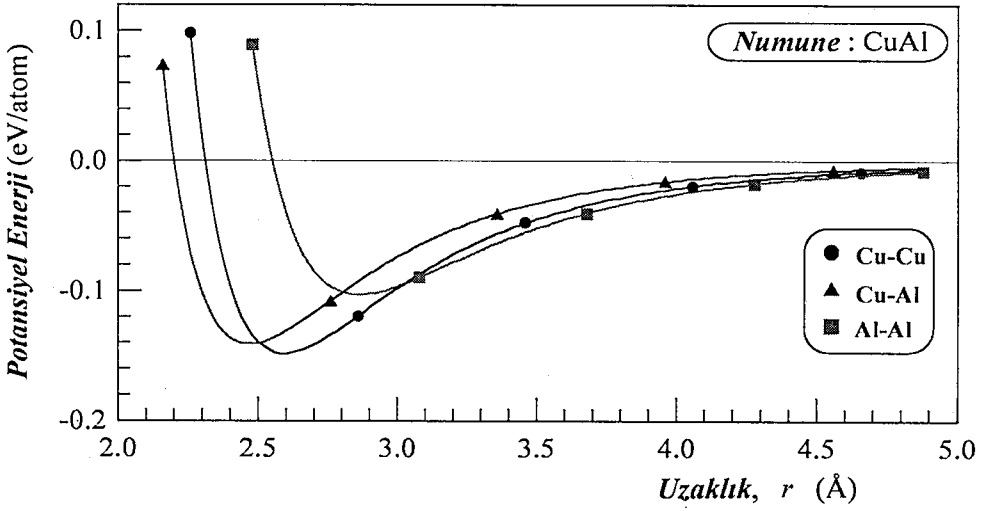
Optimize parametrelerle hesaplanan ikili etkileşme enerjileri Şekil 7.4 de, MD hücresinin C/A oranına bağlı statik örgü enerjisindeki değişimler ise Şekil 7.5 ve 7.6 da verilmiştir. Bu grafiklerdeki enerji değişimleri, Şekil 7.1 - Şekil 7.3 deki grafikler ile karşılaştırıldığında, teorik ve optimize parametrelerin enerjiler üzerindeki etkileri açıkça görülür.



(a)

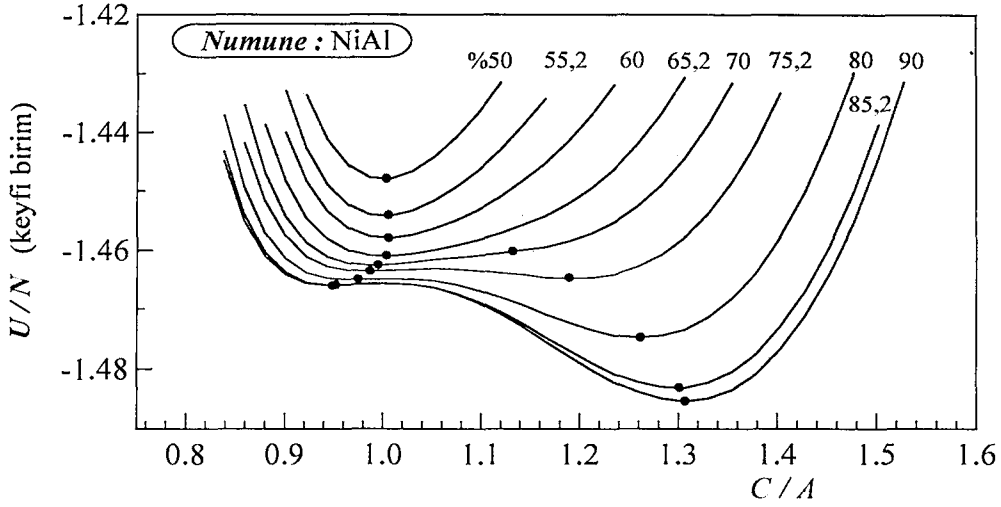


(b)

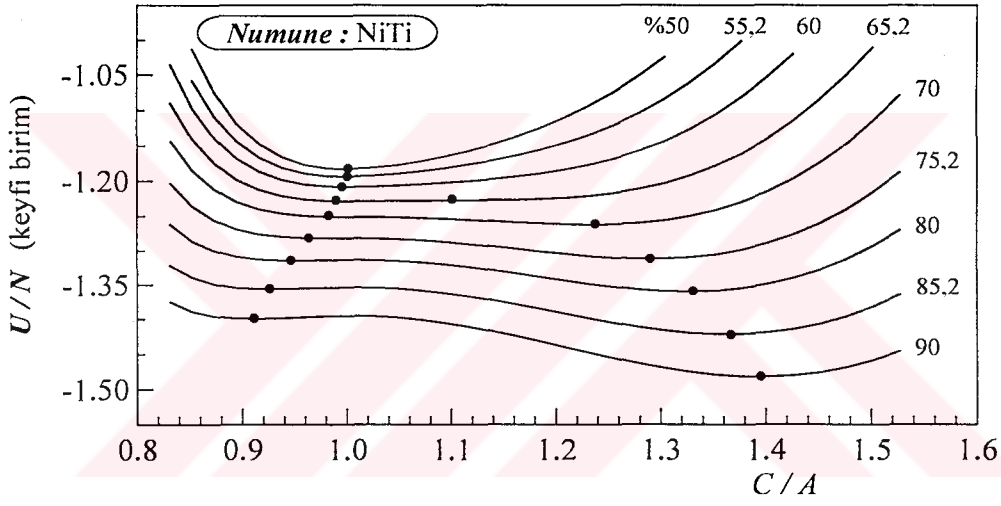


(c)

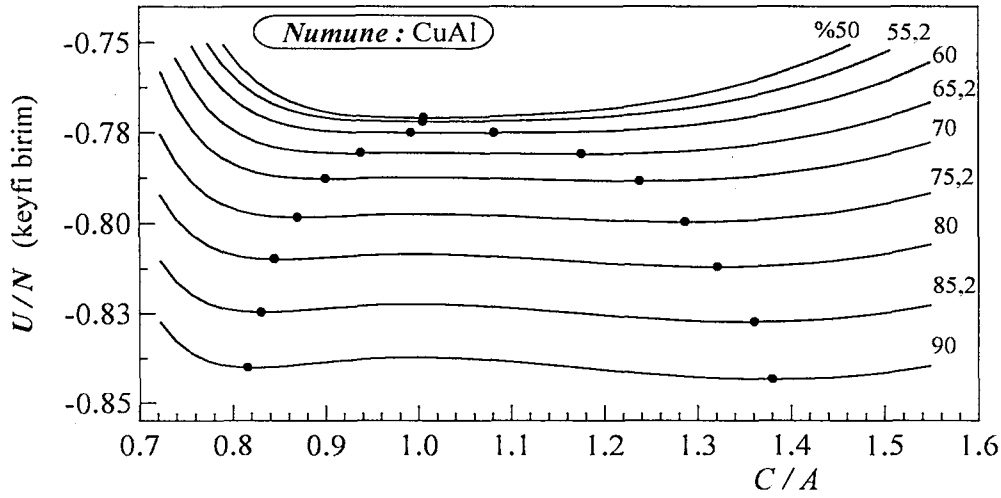
Şekil 7.4: Optimize parametreler kullanılarak elde edilen, ikili atomik etkileşme enerjilerinin atomlararası uzaklığa bağlı değişimleri. (a) A-1, (b) A-2 ve (c) A-3 numuneleri için.



(a)

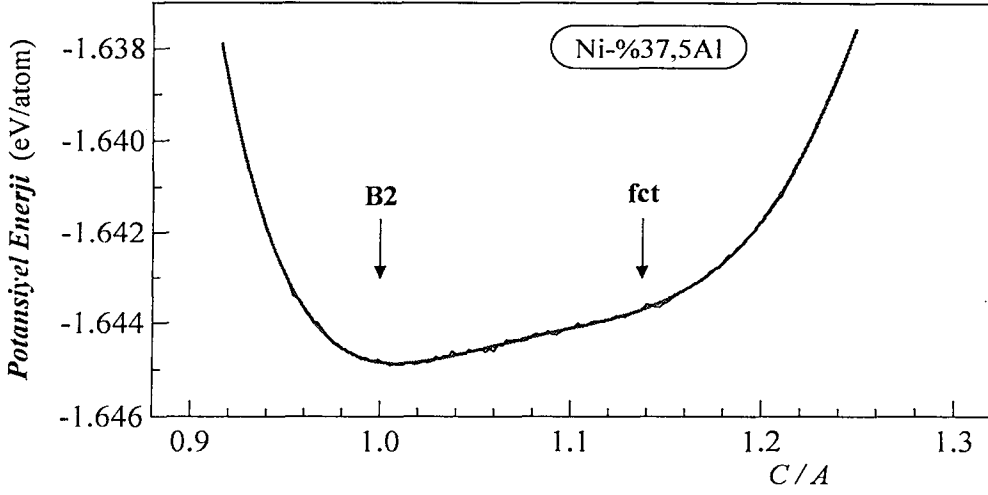


(b)

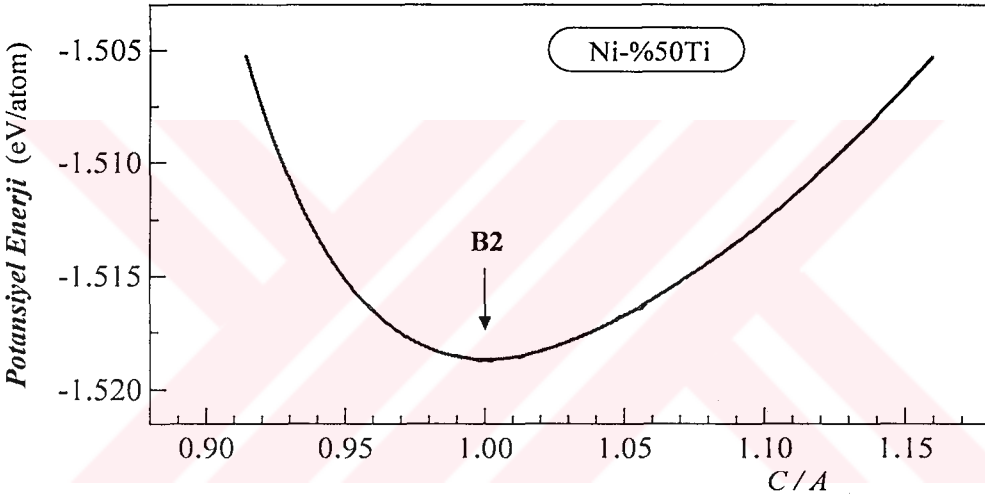


(c)

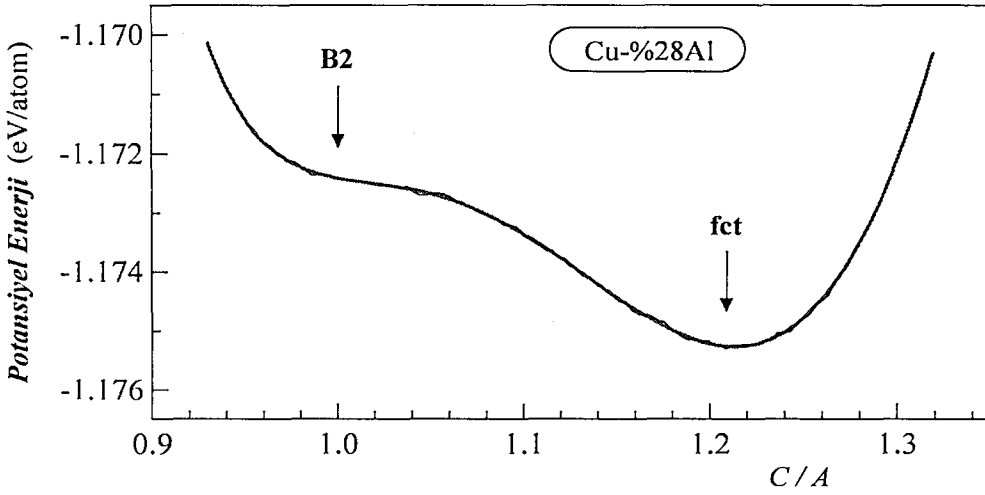
Şekil 7.5: Optimize parametreler kullanılarak elde edilen, numunelerin farklı kompozisyonları için sabit hacimde potansiyel enerjilerinin C/A oranına bağlı değişimleri. (a) NiAl, (b) NiTi ve (c) CuAl alaşımları için.



(a)



(b)



(c)

Şekil 7.6: Optimize PEF parametreleri kullanılarak elde edilen, sabit hacimde potansiyel enerjilerinin C/A oranına bağlı değişimleri. (a) A-1, (b) A-2 ve (c) A-3 numuneleri için.

Şekil 7.4 de verilen ikili etkileşme enerjilerinde dikkati çeken ilk nokta, α - β etkileşme enerjilerinin Şekil 7.1 de görülenlerden daha farklı olmasıdır. Genel olarak bu farklar, α - β etkileşme enerjilerinin, α - α ve β - β etkileşme enerjilerinin matematiksel ortalaması olmadığıdır. Buna göre; Ni-Al etkileşme enerjisinin diğer iki etkileşme enerjisinden büyük (Şekil 7.4a), Ni-Ti etkileşme enerjisinin diğer iki etkileşme enerjisinden küçük (Şekil 7.4b), Cu-Al etkileşme enerjisinin de diğer iki etkileşme enerjisinin arasında bir değer aldığı belirlenmiştir. Bu durum, numunelerin Şekil 2.6 da verilen faz diyagramları ile uyumludur. Daha açık bir ifade ile, NiAl alaşımının %37,5Al kompozisyonlu fazının erime sıcaklığı (1823K), alaşımın saf bileşenlerinin erime sıcaklıklarından (Ni için 1728K, Al için 933,5K) daha büyüktür ve bu, ancak Ni-Al bağlanma enerjisinin diğer enerjilerden büyük olmasıyla gerçekleşebilir. Bunların dışında, Ni-%37,5Al alaşımının erime sıcaklığını (5.14) bağıntısında yerine yazarak elde edilecek $\varepsilon_{\text{Ni-Al}}$ PEF parametresi $\varepsilon_{\text{Ni-Al}}/k_B = 1,205T_m = 2196,7\text{K}$ değerindedir. Bu değer (5.11) ile hesaplanan teorik parametre değerinden %43,63 fazla, simülasyon ile belirlenen parametreden %13,78 küçüktür. Diğer numuneler için de enerji üzerine benzer açıklamalar yapılabilir. PEF eğrilerindeki başka bir farklılık ise enerji minimumlarının uzaklıklarında görülür. Şekil 7.1 deki α - β etkileşme minimumları, (5.11) bağıntısının doğal bir sonucu olarak, α - α ve β - β etkileşme minimumlarının matematiksel ortalamaları şeklinde elde edilmiş iken, Şekil 7.4 de görülen minimum noktalarının böyle bir matematiksel kurala uymadığı tespit edilmiştir. Minimum noktalarının nasıl bir matematiksel kurala uyduğu bu çalışmanın dışında tutulmuştur.

Düzeltilmiş PEF parametreleri ile elde edilen, numunelerin farklı kompozisyonlarına ve C/A oranına bağlı statik örgü enerjilerindeki değişimlerin, Şekil 7.2 de verilenlerden çok farklı oldukları görülür (Şekil 7.5). Bu farklar, düzeltilmiş parametrelerin, numune özelliklerini daha doğru belirleyeceği yönündedir. NiAl alaşımının faz diyagramı incelendiğinde, %45-60Ni atomik kompozisyon aralığında alaşımın B2 süperörgüye sahip olacağı görülür. Şekil 7.5a da verilen %50-60 aralığındaki statik örgü enerjisinin, bcc birim hücreye sahip B2 süperörgüsü için oldukça kararlı kalması alaşımın bu özelliğini doğrular. Bu grafikte Ni yüzdesinin artmasıyla birlikte B2 süperörgüsünün fcc yapıya sürükleneyeceği de görülür ve bu, saf nikelin fcc olan yapısıyla tutarlı bir sonuçtur. Ayrıca, Ni-%37,5Al alaşımının kararlı bcc yapısının $C/A=1,14$ lük bir tetragonal distorsiyon altında yarı kararlı fct yapısına dönüşebileceği de belirlenmiştir (Şekil 7.6a). Burada yapılan açıklamalar Cu-%28Al alaşımı için de benzer şekilde yapılabilir, ancak, bu alaşım için bcc örgü yarı kararlı iken fct örgü kararlı olarak belirlenmiştir (Şekil 7.6c).

A-1 ve A-3 numunelerinden farklı olarak A-2 numunesi için elde edilen C/A oranına bağlı statik örgü enerjisinde sadece bir minimum belirlenmiştir (Şekil 7.6b). Bu minimum B2 süperörgü yapısına karşılık gelir. Tek minimumun bulunması, Ni-%50Ti alaşımının böyle bir tetragonal distorsiyon altında kararlı kalacağı anlamındadır. NiTi alaşımının

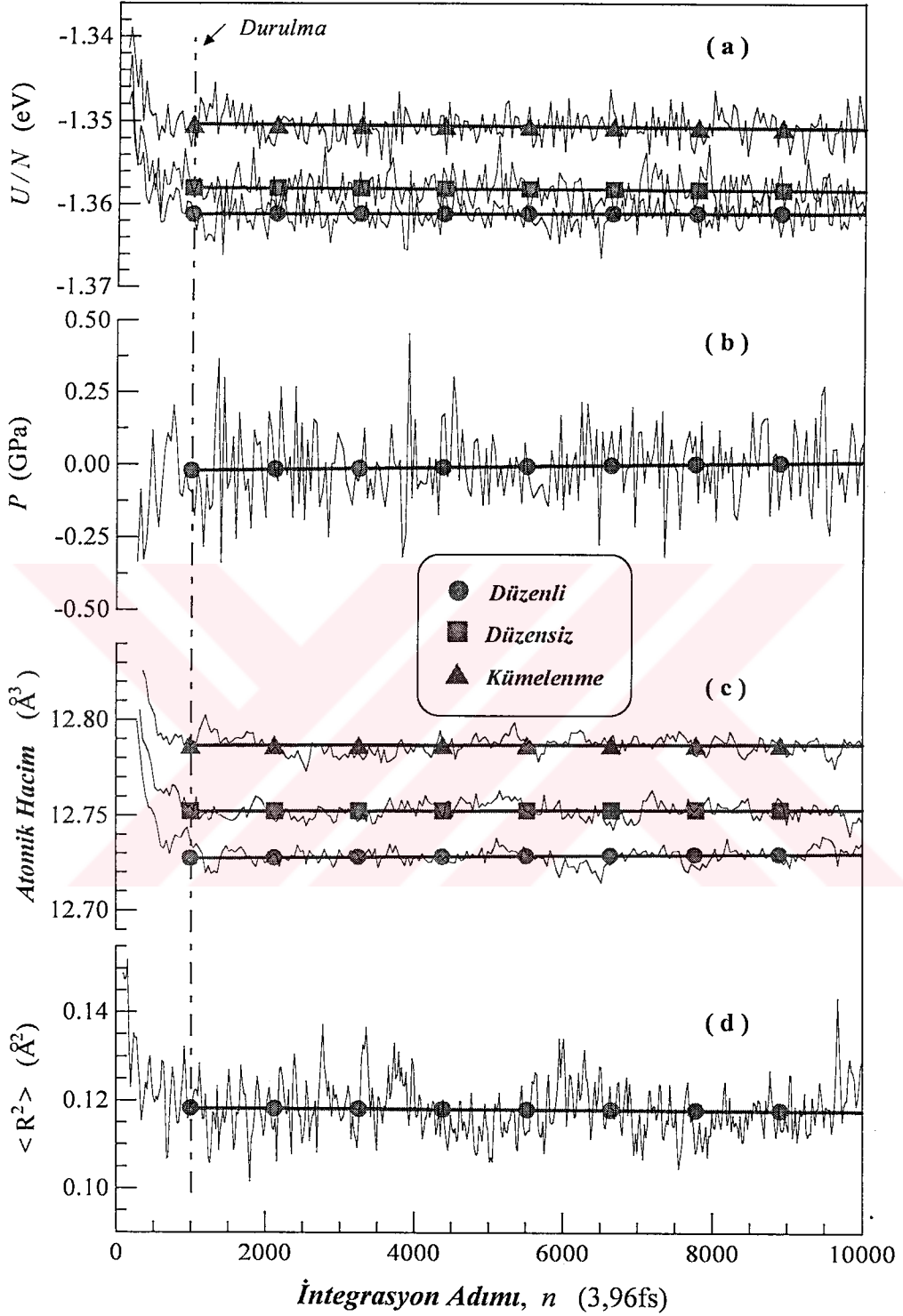
martensit faza geçmeden önce, $[111]_{B2}$ doğrultusundaki bir genişleme sonucu oluşan rombohedral yapılı R fazına geçtiği bilinmektedir [Miyazaki ve Wayman, 1988].

7.2. Austenit Faz Özelliklerinin Düzen Durumuna Bağlı İncelenmesi

Şekil hatırlama olayı, mikro, mezo ve makro seviyede fiziksel olayların tamamını kapsar. Alaşıma ve kompozisyonuna oldukça duyarlı olan bu fiziksel olayların açıklanmasında ise, çeşitli alaşımların farklı kompozisyonları için yapılmış çok sayıda deneye gerek vardır. Bununla birlikte, alaşım cinsi ve kompozisyonu gözetmeksizin, olayın mikroskopik doğasında büyük benzerlikler bulunur. Bu benzerlikler difüzyonsuz faz dönüşümleri çerçevesinde incelenebilir. Bu düşünceyle, bundan sonraki kısımlarda sadece A-1 numunesi üzerinde çalışılmış ve deneylerde 432 atomlu bir MD hücresi kullanılmıştır.

Burada, austenit fazın düzen durumuna bağlı özellikleri termodinamik ve yapısal olmak üzere iki alt grupta incelenmiştir. Termodinamik ve yapısal incelemelerden önce, düzenli, düzensiz ve kümelenme durumları için 1024 atomdan oluşan 1273K deki austenit fazın zamana bağlı kararlılığı incelenmiş ve sonuçta Şekil 7.7 de görülen, potansiyel enerji (U/N), iç basınç, atomik hacim (Ω/N) ve kare ortalama yerdeğiştirme dalgalanmaları elde edilmiştir. Potansiyel enerjinin ve atomik hacmin üç farklı düzen durumuna bağlı dalgalanmaları karşılaştırmalı olarak aynı şekil üzerinde verilmiştir. Atomik hacmin hesaplanmasında atomlar, birbirlerine temas eden katı küreler olarak kabul edilmiştir. Toplam 10000 integrasyon adımı boyunca (39,6ps); üç farklı düzen durumunda da numunenin kararlı kaldığı, düzenli yapının en büyük ortalama potansiyel enerjiye (-1,361eV) ve en küçük atomik hacme ($12,73\text{\AA}^3$) sahip olduğu, kümelenme durumunda ise en küçük ortalama potansiyel enerjiye (-1,351eV) ve en büyük atomik hacme ($12,78\text{\AA}^3$) sahip olduğu belirlenmiştir (Şekil 7.7). Düzensiz yapının potansiyel enerjisi -1,358eV ve atomik hacmi de $12,75\text{\AA}^3$ değerindedir. Basıncıdaki ve kare ortalama yerdeğiştirmelerdeki dalgalanmalar ile bunların ortalama değerlerinin düzen durumundan hemen hemen bağımsız olduğu gözlenmiş ve bu nedenle sadece düzenli yapıya ait grafikleri verilmiştir. Buna göre; ortalama iç basınç yaklaşık sıfır ve kare ortalama yerdeğiştirme ise $0,12\text{\AA}^2$ dir. Bunların dışında, sistemin yaklaşık 1000 integrasyon adımı (3,96ps) durulduğu tespit edilmiştir. Böylece, numune özelliklerinin analizinde yaklaşık 2000 integrasyon adımının yeterli olabileceği öngörülmüş ve bundan sonraki analizler de buna göre yapılmıştır.

Buradaki çalışmalarda sıcaklık, atom hızlarının her 5 integrasyon adımı (3,96ps) skalalandırılmasıyla sabit tutulmuştur.



Şekil 7.7 : 1024 atomlu A-1 numunesinin 1273K de 10000 integrasyon adımı (39,6ps) boyunca zamana bağlı kararlılığı. (a) Düzenli, düzensiz ve kümeli yapılar için atom başına potansiyel enerjideki dalgalanmalar, (b) düzenli yapı için iç basınçtaki dalgalanmalar, (c) üç farklı düzen durumu için atomik hacimdeki dalgalanmalar, (d) düzenli yapı için kare ortalama yerdeğiştirmedeki dalgalanmalar. Açık tonlu kalın çizgiler, doğrusal eğri denkleştirme yöntemiyle elde edilen ortalamalardır.

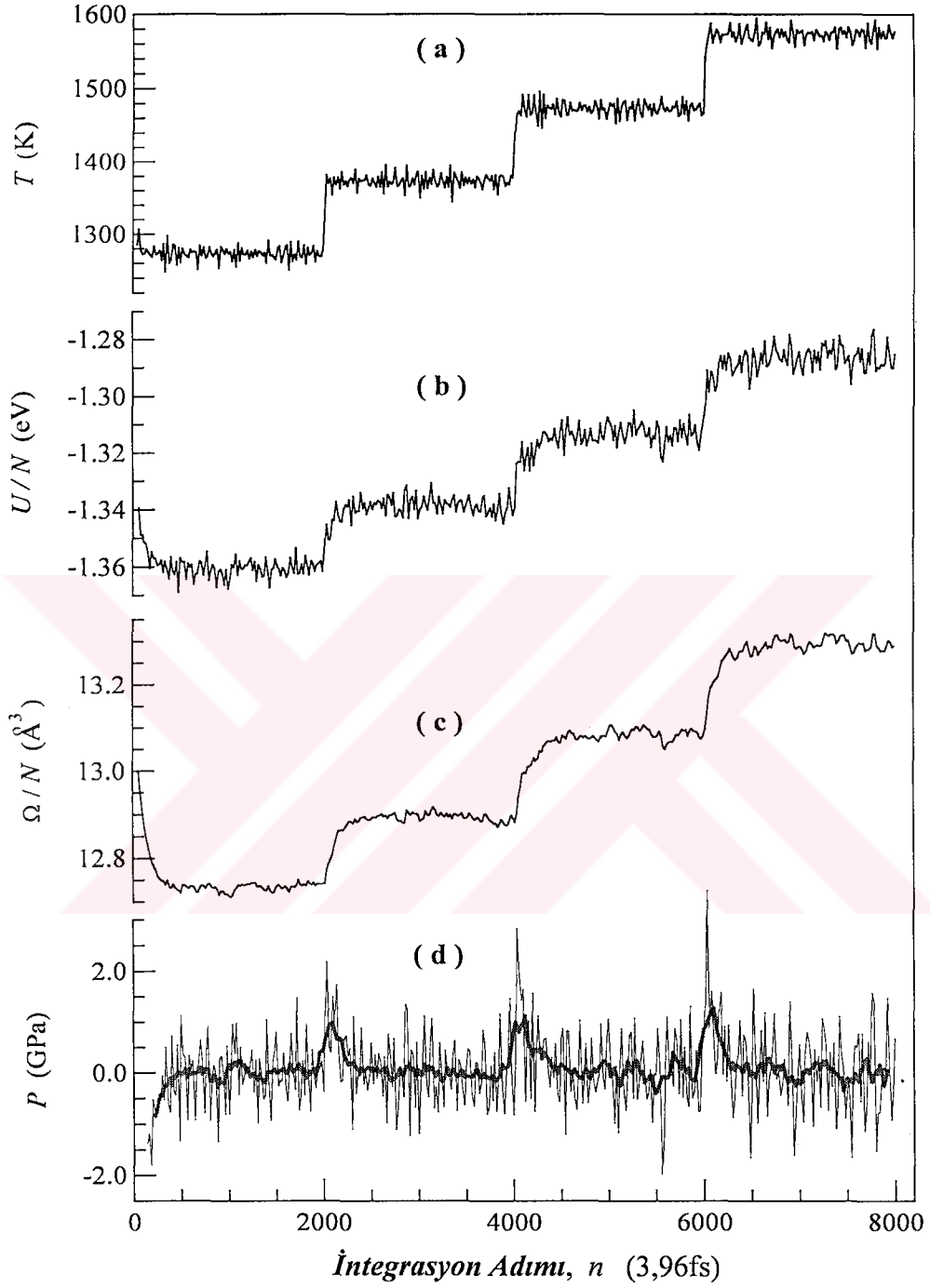
7.2.1. Termodinamik analizler

Bu kısımda, 432 atomlu düzenli, düzensiz ve kümeli austenit fazların sıcaklık ve basınç değişimine karşı tepkileri incelenmiş ve düzenli yapıya ait grafikler verilmiştir. Diğer yapılara ait sonuçlar tablolar halinde sunulmuştur. Düzenli yapının sıcaklığa karşı tepkisini incelemek için numunenin sıcaklığı, 1273K (1000°C) den başlamak üzere her 2000 integrasyon adımında 100K artırılarak 1573K e çıkartılmıştır (Şekil 7.8a). Her bir sıcaklık değeri için çalışılan 2000 integrasyon adımının ilk 1000 adımı, sistemin durulma süresi olması nedeniyle nicelik ortalamalarının belirlenmesinde kullanılmamıştır. Nicelik ortalamaları, her sıcaklık için son 1000 integrasyon adımı üzerinden hesaplanmıştır. Düzenli yapının, sıcaklık değişimine tepkisi Şekil 7.8 de verilmiştir. Şekil 7.8 deki potansiyel enerji ve atomik hacim değişimlerinin ortalama değerleri ve bu değerler kullanılarak hesaplanan lineer termal genleşme katsayısı (α_L) Tablo 7.1 de verilmiştir. Düzensiz ve kümeli yapılar için elde edilen değerler de Tablo 7.1 de bulunmaktadır.

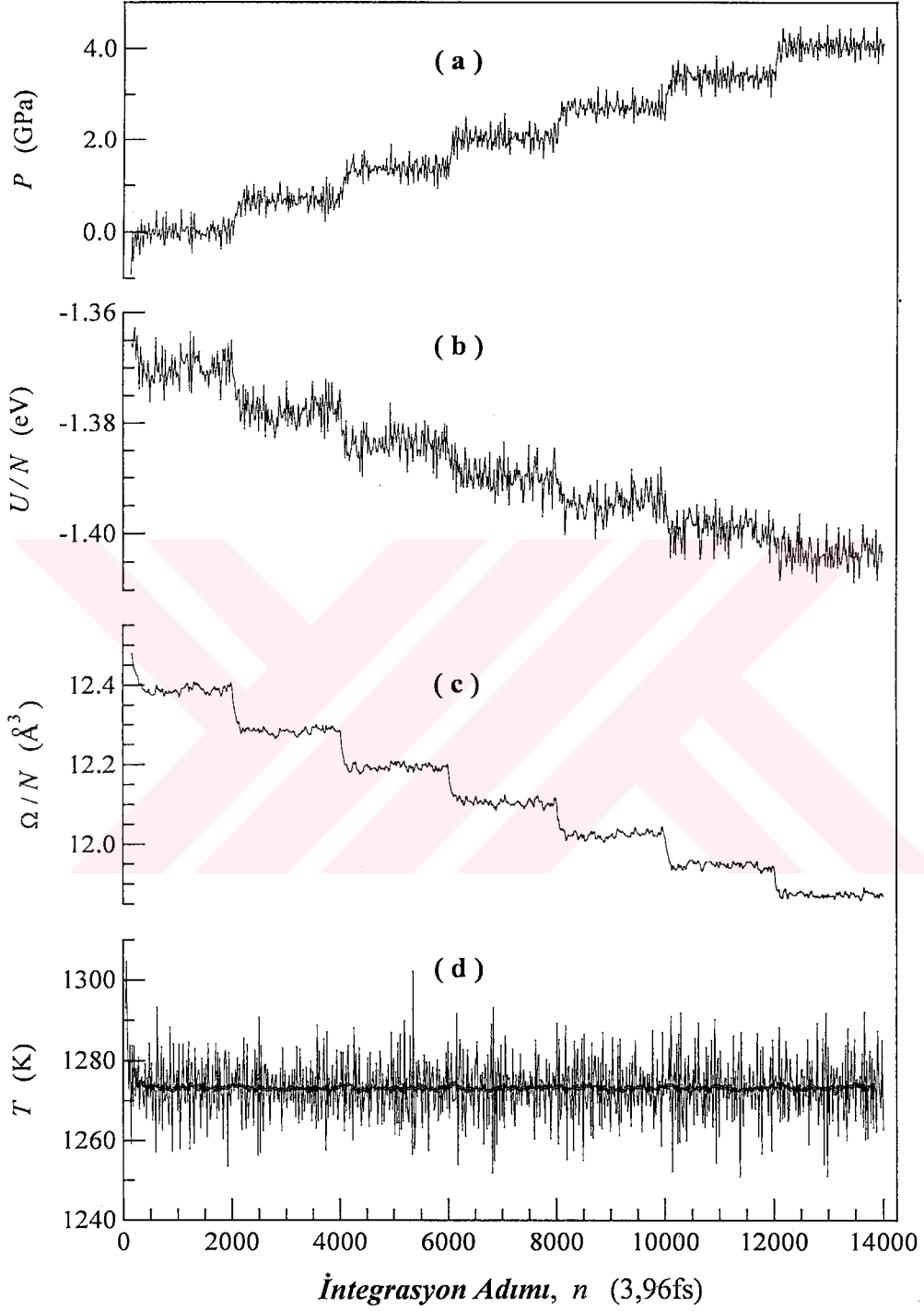
Basınç değişimine karşı tepkinin incelenmesinde de yukarıda açıklanan yöntem izlenmiştir. Aradaki tek fark, sıcaklığın 1273K de sabit tutulması ve basıncın, sıfırdan başlamak üzere her 2000 integrasyon adımında bir 0,667GPa artırılarak 4,065GPa değerine çıkartılmasıdır (Şekil 7.9a). Böylece, 7 farklı basınç değeri için toplam 14000 integrasyon adımı (55,44ps) çalışılmıştır. Bu çalışmadan elde edilen atom başına potansiyel enerji ve atomik hacim değişimleri Şekil 7.9(b ve c) de verilmiştir. 14000 adım boyunca sıcaklığın sabit kaldığı da Şekil 7.9d de görülmektedir. Şekil 7.9 daki potansiyel enerji ve atomik hacim değişimlerinin ortalama değerleri ve bu değerler kullanılarak hesaplanan hacim esnekliği modülü Tablo 7.2 de verilmiştir. Düzensiz ve kümeli yapılar için elde edilen değerler de Tablo 7.2 de bulunmaktadır.

Tablo 7.1: 432 atomlu düzenli, düzensiz ve kümeli yapıların bazı termodinamik parametrelerinin sıcaklıkla değişimi. Değerler sıfır basınç için hesaplanmıştır.

<i>Yapı</i>	<i>T</i> (K)	<i>U/N</i> (eV)	Ω/N (Å ³)	α_L (K ⁻¹)
Düzenli	1273	-1,361	12,73	47,1x10 ⁻⁶
	1373	-1,342	12,87	
	1473	-1,315	13,06	
	1573	-1,288	13,27	
Düzensiz	1273	-1,359	12,76	48,7x10 ⁻⁶
	1373	-1,337	12,93	
	1473	-1,310	13,11	
	1573	-1,284	13,32	
Kümeli	1273	-1,349	12,80	49,4x10 ⁻⁶
	1373	-1,329	12,97	
	1473	-1,304	13,17	
	1573	-1,278	13,37	



Şekil 7.8: 432 atomlu düzenli austenit fazın ortalama sıfır basınç altında sıcaklığa bağlı tepkisi. (a) Sıcaklığın zamanla (integrasyon adımıyla, $\Delta t=3,96\text{fs}$ dir) değişimi, (b) atom başına potansiyel enerji, (c) atomik hacim, (d) basınç.



Şekil 7.9: 432 atomlu düzenli austenit fazın ortalama 1273K sıcaklıkta basınca bağlı tepkisi. (a) Basıncın zamanla (integrasyon adımıyla, $\Delta t=3,96\text{fs}$ dir) değişimi, (b) atom başına potansiyel enerji, (c) atomik hacim, (d) sıcaklık.

Tablo 7.2: 432 atomlu düzenli, düzensiz ve kümelenme durumları için nicelik ortalamalarının basınca bağlı değişimleri. Sıcaklık 1273K de sabit tutulmuştur.

<i>Yapı</i>	<i>P</i> (GPa)	<i>U/N</i> (eV)	Ω/N (Å ³)	<i>B_m</i> (GPa)
Düzenli	0	-1,371	12,39	98,75
	0,677	-1,378	12,27	
	1,355	-1,384	12,17	
	2,033	-1,391	12,10	
	2,710	-1,395	12,02	
	3,387	-1,399	11,95	
	4,065	-1,404	11,88	
Düzensiz	0	-1,371	12,39	95,03
	0,677	-1,377	12,28	
	1,355	-1,386	12,18	
	2,033	-1,393	12,09	
	2,710	-1,398	12,03	
	3,387	-1,403	11,94	
	4,065	-1,406	11,86	
Kümelı	0	-1,366	12,43	93,57
	0,677	-1,373	12,31	
	1,355	-1,380	12,02	
	2,033	-1,386	12,13	
	2,710	-1,391	12,05	
	3,387	-1,395	11,96	
	4,065	-1,401	11,89	

Tablo 7.1 ve 7.2 de verilen değerler literatürde bulunamamıştır. Fakat, stokiyometrik NiAl alaşımı için literatürde verilen lineer termal genişleme katsayısı 120K civarında $7,8 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$, 340K civarında $12,64 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$ ve 550-1290K aralığında $15,1 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$ değerlerindedir [Miracle, 1993]. Bu değerlerin stokiyometriden uzaklaştıkça nasıl değişeceği ise belirtilmemiştir. Ancak, atomlar arasındaki etkileşme enerjisinin stokiyometriden uzaklaştıkça azaldığı dikkate alınır, sıcaklık artışı ile örgü genişlemesinin fazla olacağı ve dolayısıyla lineer termal genişleme katsayısının artması gerektiği söylenebilir. Buna göre, Tablo 7.1 de verilen değerlerin çok büyük olmadığı düşünülmüştür. Ni-%62,5Al alaşımının hacim esnekliği modülü ise 73K de $\sim 160 \text{GPa}$ ve 873K de $\sim 152 \text{GPa}$ olarak verilmiştir [Miracle, 1993]. Hacim esnekliği modülünün 1273K için burada hesaplanan değeri 95GPa civarındadır. Metaller için hacim esnekliği modülünün genellikle sıcaklık artışıyla azaldığı bilinen bir gerçektir ve bu durum 73K ve

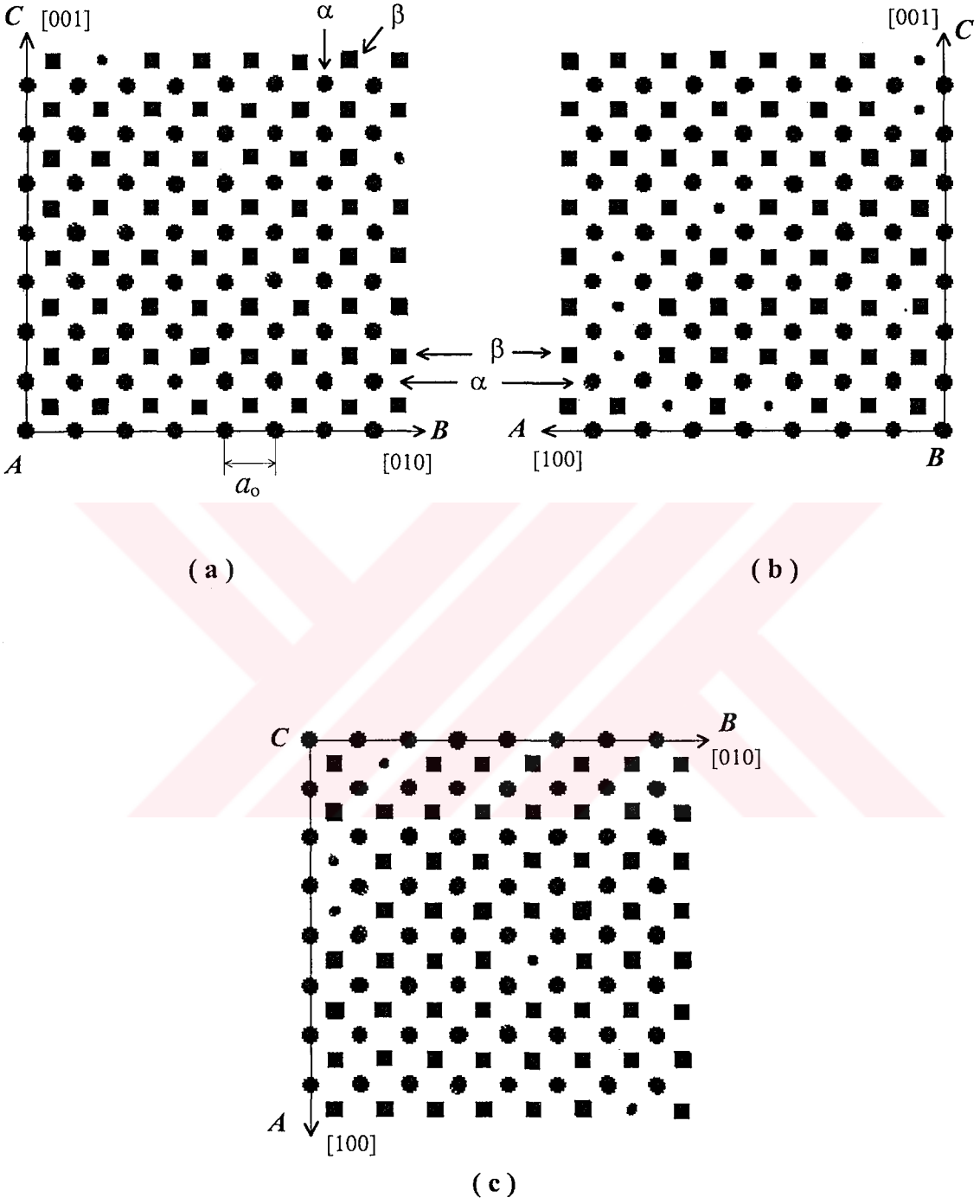
873K için verilen literatür değerlerinden de görülmektedir. Bu düşüncenin burada da geçerli olduğu kabul edilirse, hesaplanan değerin literatürle uyumlu olduğu söylenebilir. Sonuçların literatür ile karşılaştırılmasının dışında, yapının düzen durumuna bağlı olarak termodinamik parametreleri arasında küçük farklar tespit edilmiştir. Bu farklar, düzenli yapının daha küçük termal genişmeye ve daha büyük hacim esnekliğine sahip olduğu şeklindedir. Bu durum, yukarıda ifade edilen enerji-genleşme ilişkisini doğrular niteliktedir.

A-1 numunesinin sıcaklığa karşı tepkisini gösteren Şekil 7.8 de, her bir sıcaklık artışından sonra basıncın yükseldiği ve sonra kısa bir sürede tekrar sıfır ortalama değerine düştüğü görülmektedir. Bu değişim, PV ile tanımlanan ((4.17) Lagrange denkleminde $p_{dış}\Omega$ terimi) termodinamik potansiyelin sıfır olması anlamındadır ve bu da sistemin adyabatik şartlara sahip olduğunu gösterir.

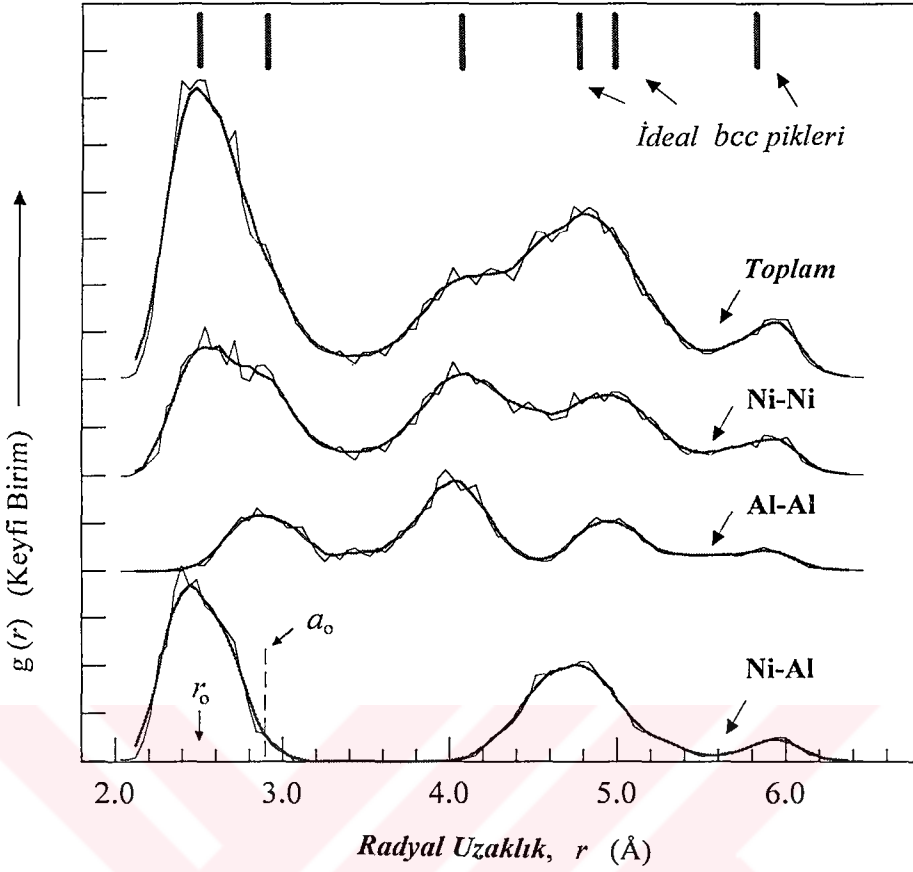
7.2.2. Yapısal analizler

Şekil 7.7 de kararlılığı görülen numunenin kristalografik yapısı, detayları Kısım 4.6 da verilen katıhal analiz yöntemleri kullanılarak incelenmiştir. Bu analizler sonucunda, düzensiz B2 yapısına sahip 1024 atomlu numunenin; 10000. integrasyon adımıyla bilgisayar ekranından alınan atomik konumların görüntüsü (Şekil 7.10), 9000-10000 integrasyon adımları arasındaki atomik konumlar kullanılarak hesaplanan kısmi çift korelasyon fonksiyonları (Şekil 7.11), 10000. adımda hesaplanan statik yapı faktörünün kontur (contour) grafik çizim metodu kullanılarak difraksiyon deseni haline getirilmiş görüntüsü (Şekil 7.12) elde edilmiştir.

Atomik koordinatların görüntülenmesinde, her bir atom cinsi için farklı bir geometrik şekilden yararlanılmıştır. Buna göre, Ni atomları içi dolu büyük dairelerle, Al atomları içi dolu küçük dairelerle ve işgal atomları da karelerle temsil edilmiştir (Şekil 7.10). Çalışmada kullanılan atom sayısının 3 boyutlu çizimi zorlaştırması nedeniyle atom konumları, üç farklı bakış açısından 2 boyutlu olarak çizilmiştir. Böylece şeklin anlaşılması kolaylaşmıştır. A-1 numunesinde %62,5Ni yüzdesinin toplam 1024 atom üzerinden elde edilebilmesi için sistemde 640 tane Ni atomunun bulunması gereklidir (bu sayı; $N=432$ için 270 ve $N=128$ için 80 dir ve diğer mümkün N değerleri üzerinden %62,5 kompozisyon sağlanamaz). Buna göre işgal atomu sayısı 128 dir ($N_{işgal} = 640 - N/2$). Şekil 7.10 da görülen düzensiz B2 süperörgüsünün sağlanmasında bu işgal atomlarının tamamı, Al altörgüsünün örgü noktalarına tamamen gelişigüzel dağıtılmıştır. Bu dağılımın bir sonucu olarak, Al altörgüsünün hemen her doğrultusunda en az bir işgal atomu bulunmaktadır. Ancak, hiç bir işgal atomunun yerleşmediği birkaç doğrultu da görülmektedir. Ayrıca, austenit fazın birim hücre örgü parametresi (a_0) de Şekil 7.10a üzerinde gösterilmiştir.

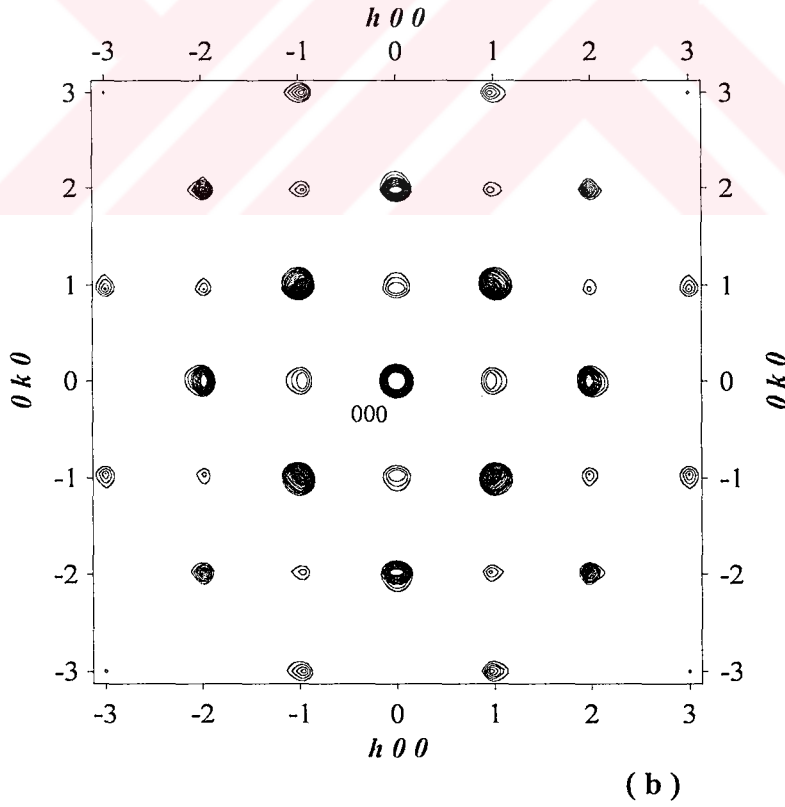
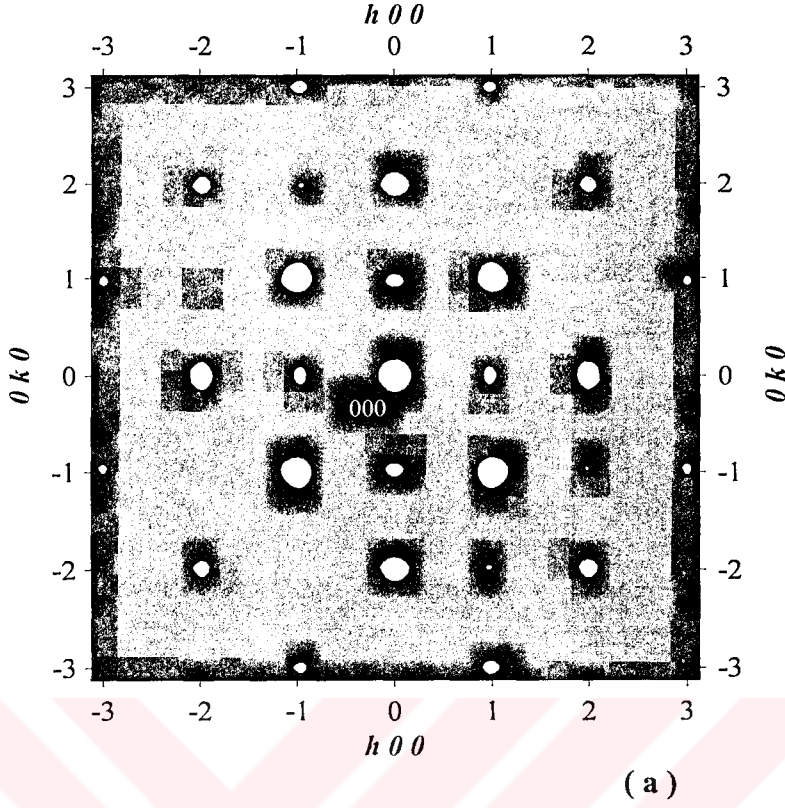


Şekil 7.10: 1024 atomlu düzensiz B2 süperörgüye sahip A-1 numunesinin 1273K de 10000 integrasyon adımı yaşlandırıldıktan sonraki atomik konumları. (a) (u00), (b) (0v0) ve (c) (00w) düzleminde (veya sırasıyla [100], [010] ve [001] doğrultularından) bakış. α ve β sırasıyla Ni ve Al altörgülerinin örgü noktalarını göstermektedir.



Şekil 7.11: 1273K de 10000 integrasyon adımı yaşlandırılan 1024 atomlu düzensiz B2 süperörgütüne sahip A-1 numunesinin kısmi çift korelasyon fonksiyonları. Radyal uzaklıklar, potansiyel enerjinin 5,64Å ($r_c=2,5\sigma$; Verlet liste kesimi ile birlikte $r_L=2,5\sigma+0,3\sigma=6,32\text{Å}$) uzaklığında kesilmesinden dolayı kısa tutulmuştur.

Şekil 7.11 de Ni-Ni, Al-Al ve Ni-Al atomları arasındaki radyal uzaklıklara bağlı korelasyon fonksiyonları görülmektedir. Şeklin üst bölgesinde yer alan düşey çizgiler, ideal bir bcc örgü için elde edilecek radyal dağılım piklerinin yerlerini gösterir. Bu çizgiler referans alınarak, Şekil 7.10 da görülen atomik düzenin hangi ölçüde bcc birim hücreye sahip olduğu, kısmi dağılımlar dikkate alınarak da süperörgütün derecesi tahmin edilebilir. Şekildeki toplam dağılım gözönüne alındığında, referans çizgileri ile ve ayrıca, Şekil 4.5b de verilen ideal bcc örgünün radyal dağılım fonksiyonu ile uyumlu olduğu görülür. Toplam dağılım eğrisi üzerinde bulunması gereken soldan ikinci pikin tam olarak görülememesinin nedeni, 1273K de atomik titreşim genliklerinin yüksek olması ve bu nedenle atomların koordinatlarında meydana gelen belirsizliğin artması sonucu dağılım piklerinin genişlemesidir. Gerçekte ikinci pik, birincinin içinde kaybolmuştur, fakat, Ni-Ni ve Al-Al dağılım eğrilerinde açıkça görülmektedir. Şekil 7.11 deki dağılım eğrilerinin tamamı en son 6. atomik komşuluğa kadar belirlenmiştir.



Şekil 7.12: 1273K de 10000 integrasyon adımı yaşlandırılan 1024 atomlu düzensiz B2 süperörgüsüne sahip A-1 numunesinin difraksiyon deseni. (a) Gerçek deneysel sonuçlar ile benzerliği vurgulamak için siyah fon kullanılarak çizilen desen, (b) sadece kontur halkaları ile çizilen desen.

Bu uzaklık, birim hücreyi belirlemek için yeterli sayılabilir ise de, yapı içindeki dislokasyon türü kusurların belirlenmesinde yeterli değildir. Yapının süperörgü derecesi, Ni-Al kısmi korelasyonundan (bağ uzunluğu dağılımından) kolayca görülür. Bu eğrinin birinci piki, en yakın atomik komşuluğun bulunduğu $2,507\text{\AA}$ uzaklıkta ve ikinci piki, bcc birim hücre için (ve B2 süperörgü için) 4. komşuların bulunduğu $(11/3)^{1/2}r_0$ uzaklığında ($4,800\text{\AA}$) yer almaktadır. En yakın atomlararası uzaklık ve bcc örgünün geometrisi kullanılarak birim hücre örgü parametresi $a_0=2,894\text{\AA}$ değerinde belirlenmiştir. Pik konumlarının dışında, Ni-Al dağılım piklerinin şiddetleri gözönüne alınırsa, Ni-Ni ve Al-Al dağılım piklerinin şiddetlerinden daha büyük olduğu görülür ki bu, ideal B2 süperörgüsü ile tamamen uyumludur. Ni-Ni ve Al-Al pikleri yapının örgü parametresine uygun olarak konumlanmıştır. B2 süperörgüsü içinde Ni ve Al atomlarının yerleştiği altörgülerin, örgü parametresi B2 yapının ki ile aynı olan basit kübik (sc) yapıda olduğu düşünülürse, bu da süperörgü derecesini belirleyen önemli bir sonuç olarak değerlendirilebilir.

Şekil 7.11 de görülen Ni-Ni dağılımının birinci pikindeki genişleme ve r_0 a doğru kayma dikkat çekmektedir. Bu kayma, tamamen kompozisyon farkından, yani işgal atomlarının varlığından kaynaklanmaktadır. İşgal atomlarının Al altörgüsü üzerine dağılması, r_0 uzaklığında Ni-Ni komşuluklarının bulunmasına yol açar. Ancak, kayan pikin şiddeti, A-1 numunesinin kompozisyonu gereğince $N_{\text{işgal}} < N_{\text{Al}}$ ($N_{\text{Al}}=384$) olduğu için, Ni-Al dağılım şiddetinden daha büyük olamaz.

Şekil 7.10 da görülen atomik düzenin bilgisayar yardımıyla teorik olarak elde edilen difraksiyon deseni Şekil 7.12 de verilmiştir. Bu difraksiyon deseni, (4.63) bağıntısıyla verilen $S(k)$ statik yapı faktörünün $3 \geq h, k \geq 0$ ve $l=0$ değerleri için hesaplanan sonuçlarının kontur grafiği çizilerek elde edilmiştir. Çizimde, hesaplanan X-ışını difraksiyon şiddeti, z eksenini (kontur halkalarının yarıçapı) olarak alınmıştır. Desenin gerçek deneylerle benzerliğini vurgulamak amacıyla, önce siyah fon verilerek (Şekil 7.12a) ve sonra sadece kontur halkaları ile (Şekil 7.12b) çizim yapılmıştır. Statik yapı faktörü ifadesinde yer alan atomik saçılma faktörünün (f_j) Ni ve Al için değerleri sırasıyla $12,9 \times 10^{-12}\text{cm}$ ve $5,69 \times 10^{-12}\text{cm}$ olarak literatürden alınmıştır [Yelon vd., 1992].

Şekil 7.12 deki difraksiyon desenleri, yapının ters uzaydaki ($hk0$) düzleminin görüntüsüdür. Bu desenlerin analizi yapının B2 süperörgü olduğunu doğrular. Çünkü, gerçek uzay örgüsü bcc olan kristallerin ters örgüleri fcc dir [Kittel, 1996] ve difraksiyon desenindeki şiddetli yansıma noktaları incelendiğinde, ters örgünün fcc olduğu sonucuna varılır. Şiddetli yansıma noktalarının aralarında görülen zayıf yansımalar ise genellikle süperörgü yapıların difraksiyon desenlerinde görülen karakteristik yansımalarıdır.

Sonuç olarak, 1273K de A-1 numunesinin austenit fazının, $a_0=2,894\text{\AA}$ ($a_0=2r_0/3^{1/2}$, $r_0=2,507\text{\AA}$) örgü parametrelili B2 süperörgü yapıda olduğu belirlenmiştir. Bu sonuç, Ni-Al alaışımının literatürdeki [Miracle, 1993] $2,88\text{\AA}$ örgü parametrelili ve B2 süperörgü yapısında olduğunu belirten açıklama ile tutarlıdır.

7.3. Martensit Fazın Üretilmesi

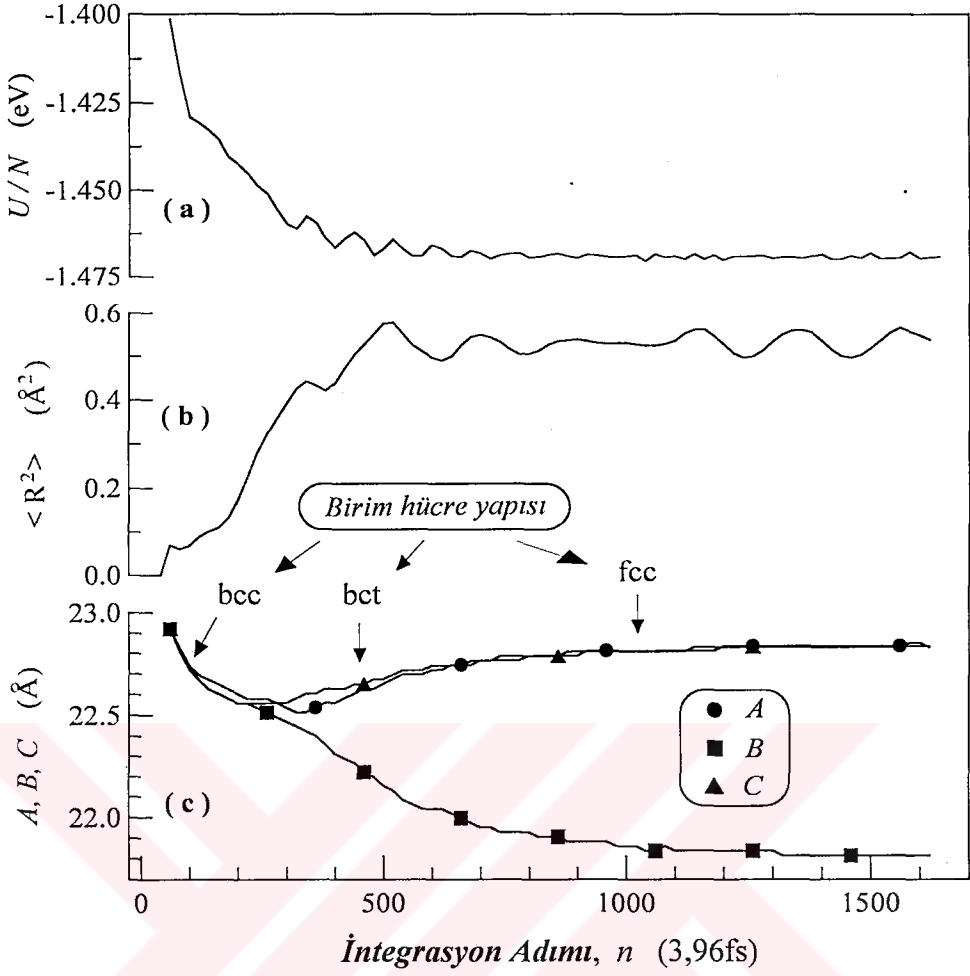
Martensit fazının termodinamik oluşum nedenleri ve kristalografik mekanizması Bölüm 2 ve 3 de detaylı olarak verilmiştir. Burada ise; ilk olarak LJ potansiyel enerji fonksiyonunun bir bcc örgüye uygulanması sonucu meydana gelen örgü kararsızlığından yararlanılarak martensit oluşturma yoluna gidilmiş, ikinci olarak, A-1 numunesini hızlı soğutmak suretiyle martensit faza geçiş sağlanmıştır. Her iki yöntemle üretilen martensit fazı, termodinamik ve kristalografik analizle incelenmiştir.

7.3.1. bcc örgünün kararsızlığı ve $bcc \rightarrow martensit$ dönüşümünün incelenmesi

Merkezi atomik etkileşmeler kullanılarak bcc örgülü sistemler için bir PEF türetmenin zorluğu bilinmektedir. Bu tür sistemler için, ya çok cisim etkileşmelerini kapsayan bir PEF ya da iyi tasarlanmış polinomlar kullanılmaktadır [Clapp ve Rifkin, 1984]. Morse, Mie, Buckingham ve Lennard-Jones gibi potansiyel enerji fonksiyonları, bcc örgüye sahip tek atomlu sistemler için kararsız bir örgü üretmekte ve bu nedenle genellikle fcc örgülü sistemlere uygulanmaktadır [Lee ve Ray, 1989]. LJ fonksiyonunun, A-1 ve A-3 numuneleri için c/a oranına bağlı olarak hesaplanan statik örgü enerjilerinde bcc örgüye karşı kararsızlığı daha önce Şekil 7.2(a ve c) de gösterilmiştir. Bu kararsızlığın anlamı, bcc örgü ile başlanan bir MD çalışmasında yapının bir süre sonra kararlı olabileceği başka bir yapıya dönüşeceği'dir. Bu dönüşümde, sıcaklık (eğer sabit tutuluyorsa) ya da herhangi bir dış etki rol almayacak, fakat, atomlar arasındaki merkezi ikili etkileşme kuvvetlerinin birleşmesi sonucu doğacak örgü iç (matrisdeki) zor alanları, dönüşümün kaynağı olacaktır.

Bu kısımda, difüzyonsuz bir yapısal faz dönüşümünü yukarıdaki açıklamaya göre gözlemek ve MD simülasyonlarında martensit tayini ile ilgili problemleri ortaya koyabilmek için saf nikel üzerinde çalışılmıştır. Algoritma başlangıç şartları olarak; üç temel doğrultuda sınır şartlarının uygulandığı toplam 1024 atomdan oluşan bcc örgülü bir MD hücresi ve tek atomlu sistemler için tanımlanan LJ PEF (denklem (5.9)) kullanılmıştır. 1600 integrasyon adımı süresince (6,38ps) sıcaklık 300K de ve basınç da sıfır değerinde sabit tutulmuş, sisteme herhangi bir dış zor uygulanmamıştır. Yaklaşık 300. integrasyon adımında dönüşümün başlaması ve 1300. adımda tamamlanarak martensitin kararlı kalması nedeniyle 1600. adımda çalışma durdurulmuştur. Bu çalışmadan elde edilen atom başına potansiyel enerji, kare ortalama yerdeğiştirme ve MD hücre eksenlerinin uzunluk değişimleri Şekil 7.13 de verilmiştir.



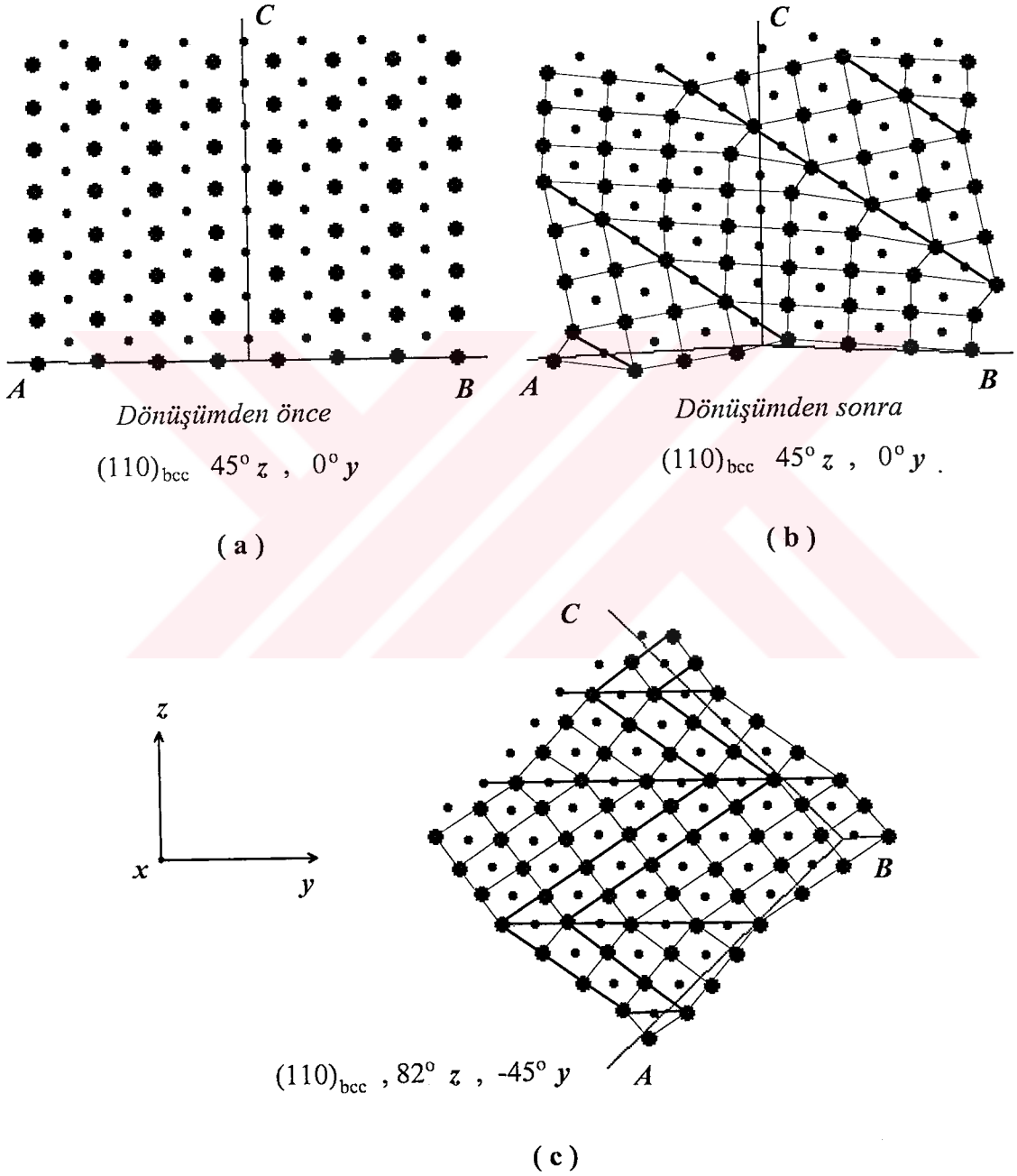


Şekil 7.13: fcc örgünün potansiyel alanında bulunan bir bcc örgünün kararsızlığı. (a) atom başına potansiyel enerjinin, (b) kare ortalama yerdeğiştirmenin, (c) MD hücre eksen boylarının zamanla değişimleri.

Şekil 7.13(a ve b) de görülen potansiyel enerji ve kare ortalama yerdeğiştirme değişimlerinden, dönüşümle ilgili bilgi sağlanamamış ve bunun nedeni olarak, W keyfi sabitinin küçük seçilmesi sonucu sistemin çok hızlı şekilde martensit faza geçmesi düşünülmüştür. Gerçekten de, sistemin normal durulma süresi yaklaşık 1000 integrasyon adımı iken burada, sistemin durulma süresinin yaklaşık 1/3 ü kadar sürede martensit yapıya dönüşüm başlamış ve bcc yapının durulması gerçekleşmemiştir.

Martensit yapının oluşmaya başlaması ve kararlı halde kalması Şekil 7.13c de açıkça görülmektedir. MD hücre eksen uzunluklarının 1300-1600 adımları arasındaki zaman ortalamaları $\langle A \rangle = 22,83 \text{ Å}$, $\langle B \rangle = 21,82 \text{ Å}$, $\langle C \rangle = 22,82 \text{ Å}$ olarak hesaplanmıştır. Buna göre MD hücresi $C/B = 1,0458$ oranında bir tetragonal distorsiyona uğramıştır. bcc yapının kısa bir süre dahi dengeye ulaşmaması nedeniyle, dönüşümle meydana gelen hacim değişimi ve enerji değişimi belirlenememiştir.

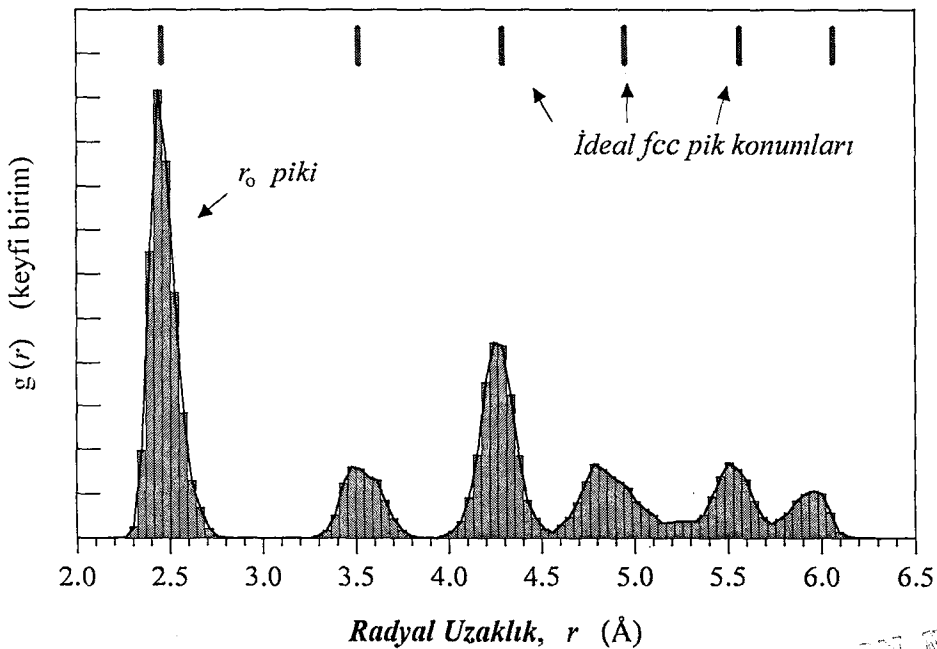
bcc $\rightarrow$ fcc dönüşümünün 1600. integrasyon adımında bilgisayar ekranından alınan atomik konumlar Şekil 7.14 de, 1300-1600 adımları arasında elde edilen radyal dağılım fonksiyonunun zaman ortalaması Şekil 7.15 de, 100. adımdaki austenit (bcc yapı) ve 1600. adımdaki martensit yapılarının atom konumları kullanılarak elde edilen difraksiyon desenleri ise Şekil 7.16 da verilmiştir.



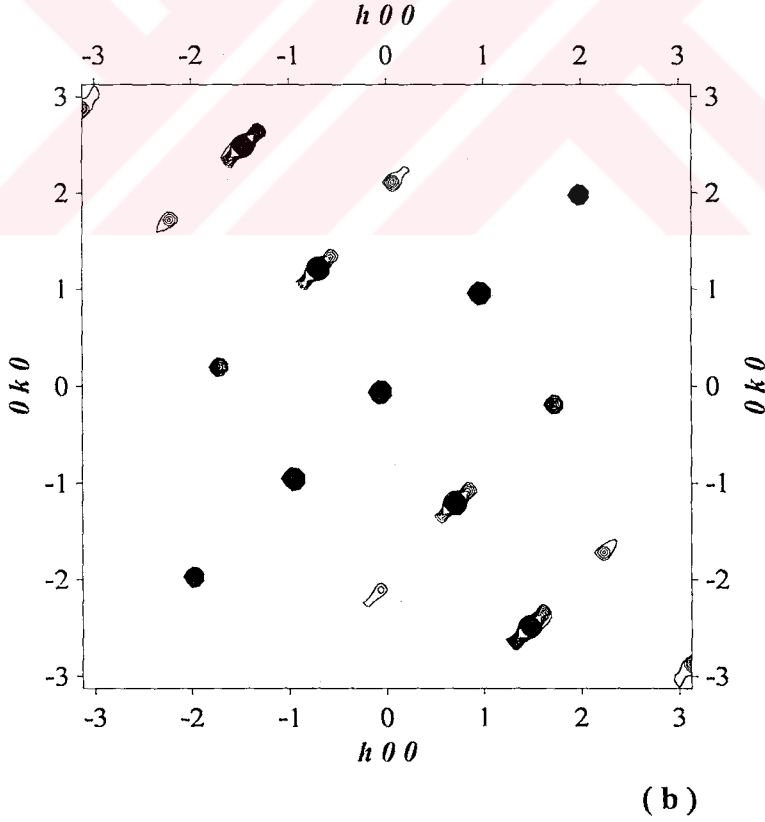
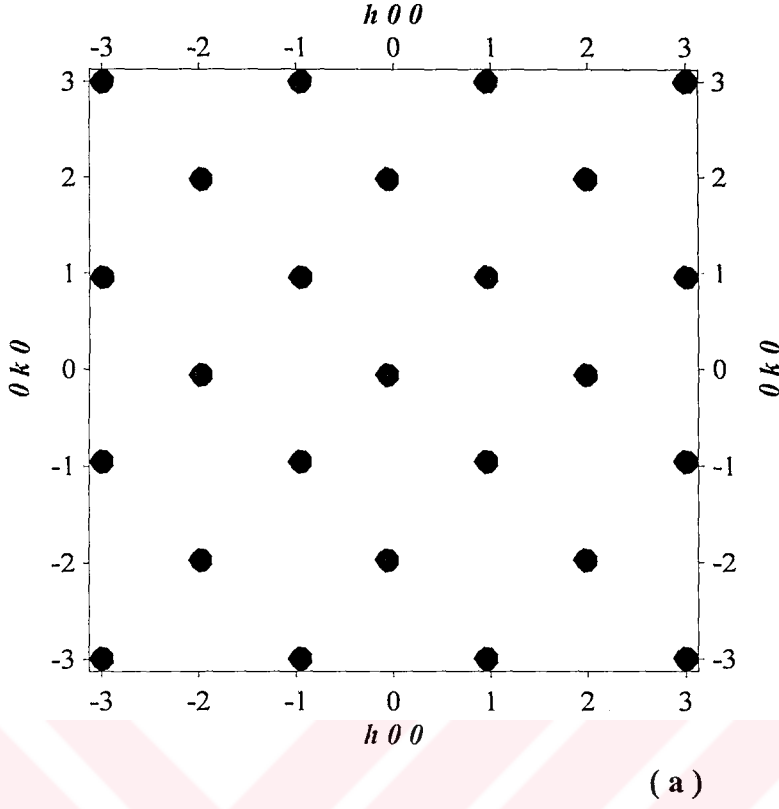
Şekil 7.14: (a) bcc örgüsünün (110) düzlemi üzerinde bulunan atomların konumları. (b) ve (c) aynı atomların bcc $\rightarrow$ martensit dönüşümünden sonra farklı görüntü açıları altında bilgisayar ekranından alınan konumları. x eksenı sayfa normaline paralel, z eksenı sayfa düzlemi içindedir.

Şekil 7.14 de görülen martensit yapının atomik yerleşimleri, çeşitli açılar altında MD hücresinin Kartezyen koordinat sistemindeki y ve z eksenleri etrafında döndürülmesiyle elde edilmiştir. Şekilde, sayfa düzlemi y - z düzlemine ve sayfa normali x doğrultusuna paraleldir. Eksenler etrafında saat yönünde dönmeler artı (+), ters yönlü dönmeler ise eksi (-) açılar ile belirtilmiştir. Küçük içi dolu daireler dönüşüm öncesi yapının cisim merkezinde bulunan atomlarını, büyük dolu daireler ise köşe atomlarını temsil etmektedir. Böylece dönüşümden önceki atom konumlarının, dönüşümden sonraki değişimi kolayca izlenebilmektedir. Şekil 7.14(b ve c) de kalın çizgiler ile birbirlerinden ayrılan bölgelerde farklı birim hücre yönelimlerinin bulunduğu gözlenmektedir. Bu yönelimlerin bölge sınırlarıyla kesişim açıları dikkate alındığında, bölgelerin birbirleriyle ikiz ilişkili olduğu söylenebilir.

Şekil 7.15 de görülen radyal dağılım fonksiyonu 1 numaralı örgü noktası referans alınarak elde edilmiştir ve martensit fazının fcc yapıda olduğunu doğrular. Buna göre, en yakın 1., 2., . . . ,6. atomik komşu uzaklıklarını gösteren pik konumları, ideal fcc yapı için Şekil 4.5a da verilenle aynı bulunmuş ve herhangi bir yapı kusurunu belirten arayer pikleri oluşmamıştır. Bu dağılımın ilk piki, yani en yakın atomlararası uzaklık $r_0 = 2,485 \text{ \AA}$ olarak belirlenmiştir. Buna göre martensit fazın örgü parametresi $a_{\text{fcc}} = 2^{1/2} r_0 = 3,514 \text{ \AA}$ olarak hesaplanmıştır (ikinci pik konumu). Nikel için Tablo 6.2 de verilen $r_0 = 2,489 \text{ \AA}$ ve $a = 3,52 \text{ \AA}$ değerleri dikkate alınırsa hesaplanan değerlerin literatürle uyumlu olduğu söylenebilir. Bununla birlikte, farklı örgü noktaları referans alınarak elde edilen radyal dağılım fonksiyonlarının bazılarında kusur belirten piklere rastlanmış ve bu piklerin, Şekil 7.14 de görülen ikizlenmeye benzer yapı bozukluklarını temsil ettiği sonucuna varılmıştır.



Şekil 7.15: bcc yapının martensit yapıya dönüşümünden sonra elde edilen radyal dağılım fonksiyonu.



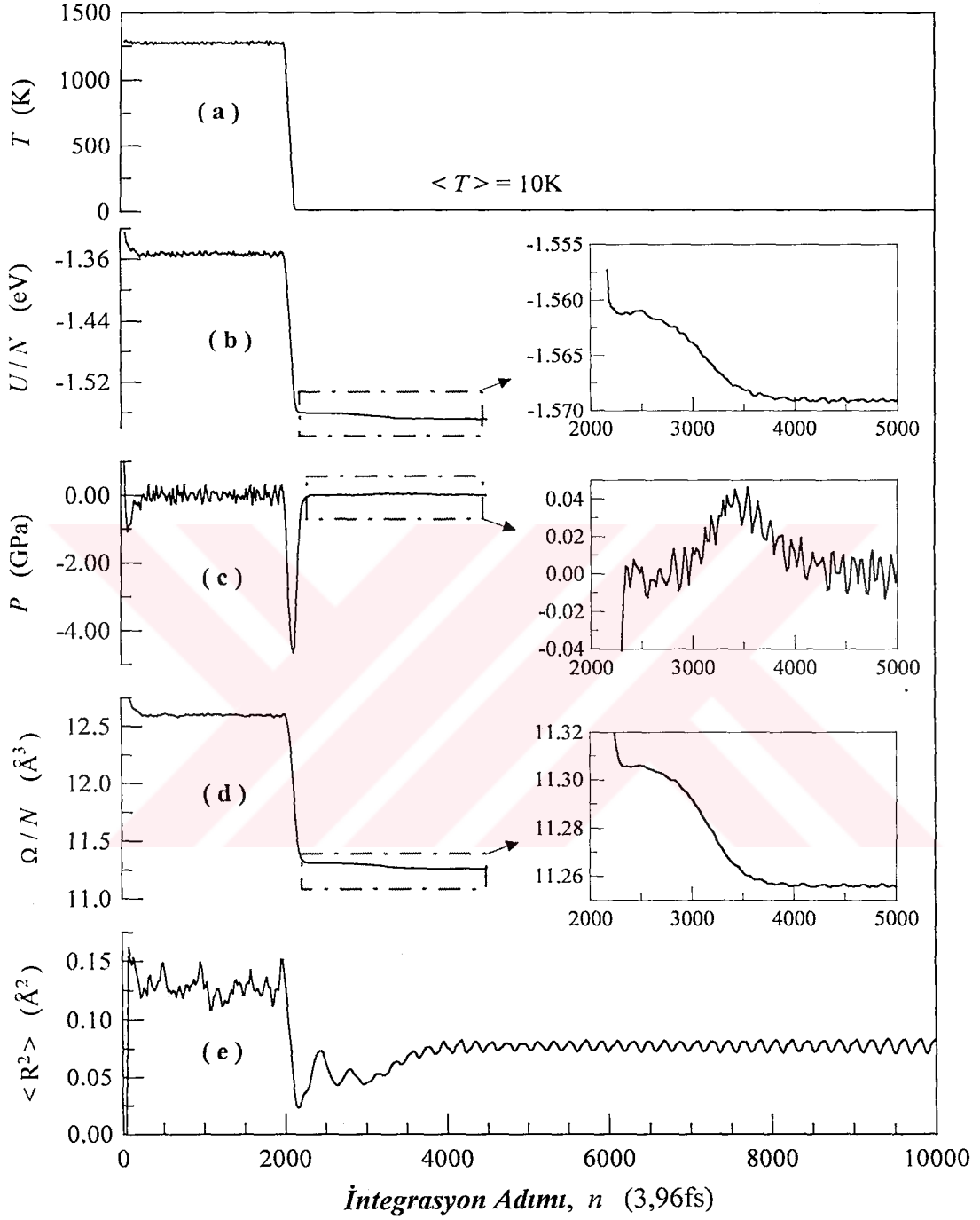
Şekil 7.16: (a) bcc $\rightarrow$ martensit yapısal dönüşümü çalışmasının 100. integrasyon adımındaki (0,399ps sonra) atomik yapının, (b) 1600. adımıdaki atomik yapının tüm atom konumları kullanılarak elde edilen difraksiyon desenleri. (b) deki eksenler üzerinde bulunan değerler bcc örgüye göre verilmiştir.

Şekil 7.16(a ve b) da dönüşümden önce ve sonra (austenit ve martensit fazda) bilgisayar simülasyonu ile elde edilen difraksiyon desenleri görülmektedir. Bu difraksiyon desenlerinin elde edilmesinde $l=0$ değeri kullanılmıştır, yani elektron demeti [001] doğrultusunda düşürülmüştür. Şekil 7.16b de görülen dönüşüm sonrası difraksiyon deseninin elde edilmesinde numune pozisyonu değiştirilmemiştir ve elektron demetinin doğrultusu aynı kalmıştır. Dönüşümle oluşan yeni yapının kristal eksenlerinin önceki yapınıniki ile aynı olmadığı bu difraksiyon deseninde açıkça görülmektedir. Bununla birlikte, martensit fazdan elde edilen difraksiyon deseninin indislenmesi bu çalışmanın dışında tutulmuş ve sadece, simülasyon sonucunda meydana gelen örgü değişimi vurgulanmıştır. Bununla birlikte, $[\pm h00]$ ters örgü doğrultusunda da bir şiddet kaybı görülmektedir. Bunların dışında, $-h +k$ ile $+h -k$ bölgelerinde bulunan difraksiyon noktalarının $[\bar{1}10]$ doğrultusundaki genişlemelerinin ikizlenme benzeri yapı bozukluğundan kaynaklanmış olabileceği düşünülmüştür.

7.3.2. Hızlı soğutma ile martensit fazın elde edilmesi

bcc örgünün iç zorların etkisi altındaki kararsız davranışı incelendikten sonra, düzensiz B2 süperörgüsünün sıcaklık etkisi altındaki kararsız davranışı incelenmiştir. Bu amaçla, 1273K de B2 yapıda kararlı kaldığı belirlenen (Kısım 7.2 de) A-1 numunesi, bu sıcaklıktan 10K e $25K/5\Delta t$ (her integrasyon adımında 5K düşürüldü ve termostat işlemi her 5 adımda bir yapıldı) soğutma hızı ile soğutuldu. Aynı işlemler düzenli B2 süperörgüye sahip A-1 numunesi için de tekrarlandı, fakat numunenin martensit faza tam olarak geçemediği ve sadece küçük bir yönelim farkıyla B2 yapının korunduğu belirlendi. Bunun nedeni olarak, işgal atomlarının düzenli dağılması sonucu örgü içi zorların birbirlerini dengeleyerek martensit oluşumunu engellediği düşünülmüştür. Benzer bir sonuç, aynı atom sayılı ve aynı başlangıç şartlarına sahip fakat EAM PEF kullanılarak yapılan bir çalışmada da gözlenmiştir [Becquart vd., 1993]. Bu nedenle düzenli yapıdan alınan sonuçlar burada verilmemiştir. Düzensiz yapıdan elde edilen sonuçlar ise termodinamik ve kristalografik olmak üzere iki kısımda değerlendirilmiştir.

A-1 numunesinin termodinamik parametreleri üzerine hızlı soğutma işleminin etkisi Şekil 7.17 de verilmiştir. Şekil 7.17a daki sıcaklık değişim programında görüldüğü gibi sıcaklığın hızlı düşürülmesi sonucunda bütün niceliklerde ani bir azalma meydana gelmiştir. Sıcaklığın 10K ortalama değerine ulaştığı ilk anda numunenin henüz austenit fazda bulunduğu ve yaklaşık 2500. integrasyon adımından itibaren martensit faza geçişin başladığı gözlenmiştir. Ayrıca, martensit faza dönüşümün yaklaşık 4000. adımda tamamlandığı ve daha sonra yapının kararlı hale geldiği belirlenmiştir.

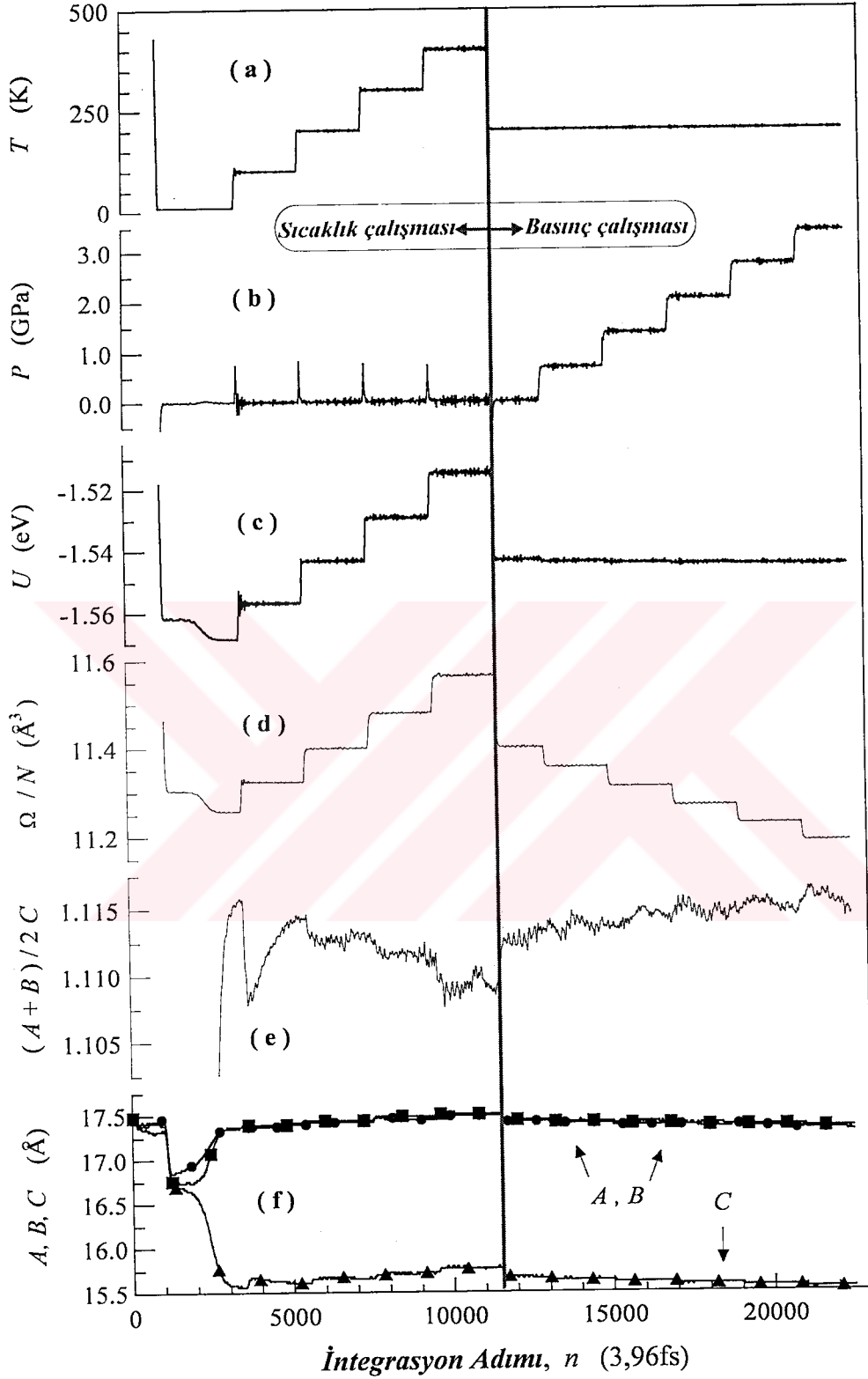


Şekil 7.17: Austenit fazda bulunan 1024 atomlu A-1 numunesinin, (a) daki sıcaklık değişim programı uygulanarak hızlı soğutulması sonucu elde edilen; (b) atom başına potansiyel enerjisi, (c) iç basıncı, (d) atomik hacmi, (e) bütün atomlar üzerinden alınan kare ortalama yerdeğiştirmesi.

Bu süreç içinde niceliklerdeki değişimin çok küçük olması nedeniyle, bu bölgedeki grafikler genişletilerek Şekil 7.17 içinde ayrıca çizilmiştir. Bu grafiklerin analizinden $\Delta E_c = -7,4 \times 10^{-3} \text{ eV/at}$ (veya $-713,89 \text{ J/mol}$, $\sim \%0,48$ azalma) kohesif enerji değişimi ve $\Delta V_{at} = -0,049 \text{ \AA}^3$ ($\sim \%0,433$ azalma) atomik hacim değişimi hesaplanmıştır. Böyle bir çalışmaya literatürde rastlanmadığı için karşılaştırma yapılamamıştır. Bununla birlikte, dönüşüm nedeniyle atom başına düşen potansiyel enerjideki değişimin, austenit fazda atom başına düşen potansiyel enerjinin ($1,561 \text{ eV}$) $1/1000$ i mertebesinde olduğu belirlenmiştir. Şekil 7.17e de verilen kare ortalama yerdeğiştirmenin değişiminden sistemin; austenit fazda düzensiz bir titreşim moduna sahip olduğu, sıcaklığın düşmesiyle birlikte, özellikle geçiş bölgesinde daha büyük genlikli titreşimlerin meydana geldiği ve martensit fazın kararlı hale gelmesinden sonra düzenli bir titreşim moduna yerleştiği görülmektedir. Dönüşüm esnasında yerdeğiştirmelerde görülen artışın sebebi olarak, dönüşüm esnasında difüzyon sözkonusu olmadığı için atomların büyük bir çoğunluğunun dönüşüme eşlik etmesi gösterilebilir. Bu durum, martensit dönüşümlerinin karakteristik özelliklerinden birisidir. Şekil 7.17c de ise, hızlı soğutma işleminin sistemin iç basıncı üzerine etkisi görülmektedir. Burada, sıcaklığın ani düşürülmesi sonucu basınçta da ani bir azalmanın meydana geldiği ve dönüşüm başlamadan önce yaklaşık 2300. integrasyon adımıyla basıncın tekrar sıfır ortalama değerine ulaştığı belirlenmiştir. Şekil 7.17c de dikkati çeken nokta; dönüşümün başlamasıyla birlikte basıncın artmaya başlaması, dönüşümün tamamlanmasına yakın en büyük değeri alması ve daha sonra bir durulma süreci içinde tekrar sıfır ortalama değerine dönmesidir. Bu durum, hacimdeki daralmanın bir sonucu olarak yorumlanabilir ve hacmin en küçük değerinde iç basıncın en büyük değere sahip olması doğaldır.

7.3.3. Martensit fazın termodinamik analizi

Termodinamik analizlerde, bilgisayar hesaplama süresini azaltmak amacıyla 432 atomlu düzensiz B2 yapıya sahip bir MD hücresi kullanılmıştır. Çalışmada kullanılan atom sayısının, 250 ve daha fazla olması halinde termodinamik nicelikler üzerinde fazla etkili olmadığı daha önce belirtilmiştir. Ancak, buradaki çalışmanın bir sonucu olarak, atom sayısı farklı ve diğer algoritma başlangıç şartları aynı olan sistemlerde yapısal faz dönüşümlerinin, ürün fazın birim hücre yapısı aynı kalmakla beraber çeşitli kristalografik yollarla gerçekleştiği, ve bu nedenle MD hücre yapılarının farklı olduğu gözlenmiştir. Bu sonuçtan yola çıkarak, termodinamik parametrelerin belirlenmesinde 432 atomlu bir sistemin kullanılabileceği düşünülmüştür. Gerçekten de, 432 atomlu sistemin martensit fazındaki termodinamik niceliklerinin sıcaklık ve basınçla değişimlerinin verildiği Şekil 7.18 ile Şekil 7.17 nin karşılaştırılması bu düşüncüyü doğrular.



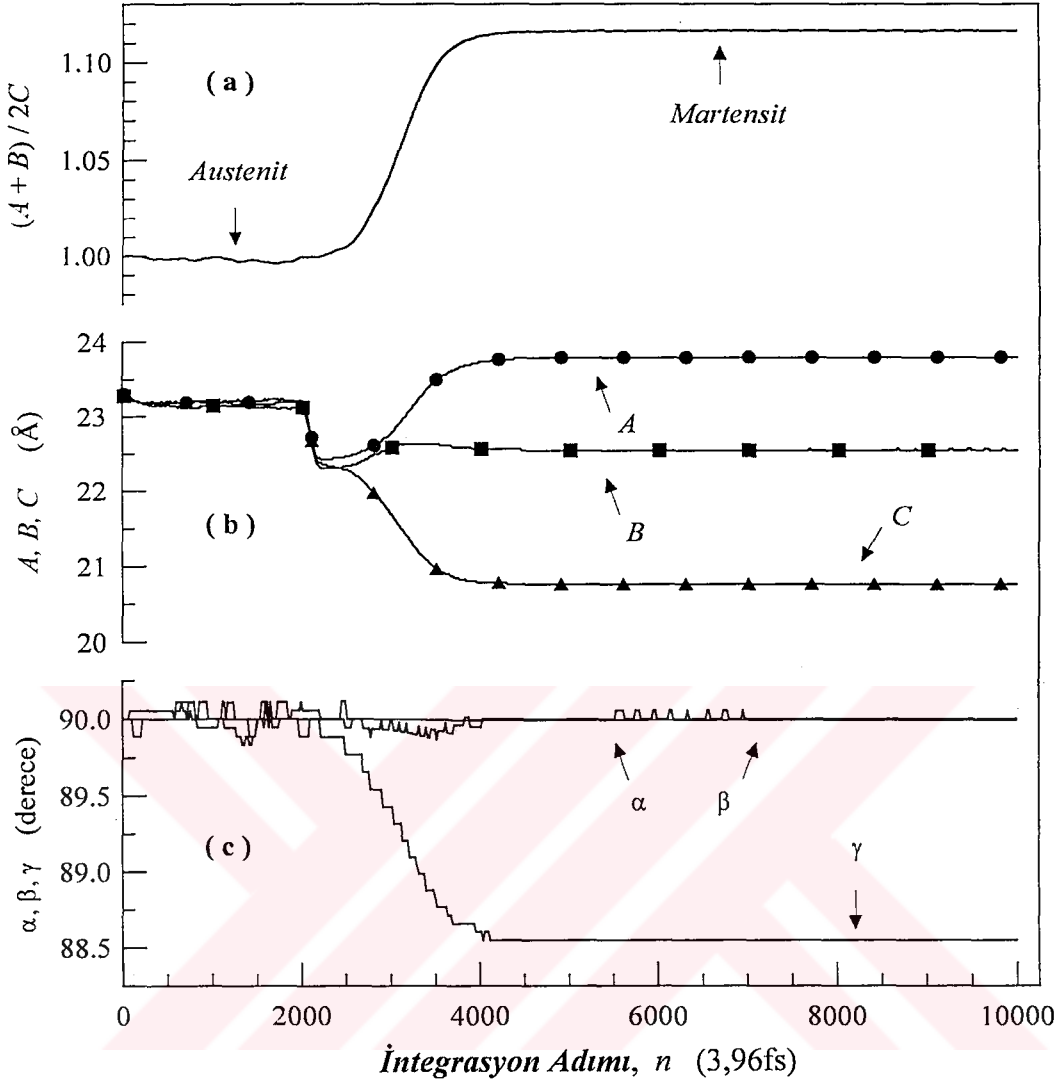
Şekil 7.18: A-1 numunesinin termodinamik parametrelerinin belirlenmesinde kullanılan 432 atomlu MD hücresinin, (a) sıcaklık değişim programı, (b) basınç değişim programı, (c) atom başına potansiyel enerjisi, (d) atomik hacmi, (e) eksen oranları (şekil faktörü), (f) eksen uzunlukları. Açık tonlu kalın düşey çizginin sol tarafında bulunan eğriler sıcaklık değişimine, sağ tarafındakiler ise basınç değişimine aittir.

Martensit fazın termodinamik analizi, tek bir MD simülasyonu içinde hem sıcaklık hem de basınç değişim programı uygulanarak gerçekleştirilmiştir. Önce, sıfır basınç altında 1273K den 10K e hızlı soğutulularak elde edilen martensit fazına 100K adımlamalı sıcaklık programı uygulanarak numune sıcaklığı 400K e çıkartılmıştır (Şekil 7.18a). Daha sonra sıcaklık 200K e düşürülerek basınç değeri 0,677GPa adımlarla 3,385GPa ya çıkartılmıştır. Elde edilen sonuçlar, Kısım 7.2.1 de açıklandığı şekilde değerlendirilmiştir. Böylece, martensit fazın hacimce termal genleşme katsayısı $\beta_v = 68,2 \times 10^{-6} K^{-1}$, lineer termal genleşme katsayısı $\alpha_L/3 = \alpha_L = 22,7 \times 10^{-6} K^{-1}$ ve hacim esnekliği modülü $B_m = 192,7 GPa$ olarak belirlenmiştir. Bu niceliklerin Kısım 7.2.1 de verilen literatür değerleri dikkate alındığında, martensit faz için belirlenen termal genleşme ve hacim esnekliği modüllerinin, austenit faz için belirlenenlerden daha iyi olduğu söylenebilir. Bu sonucun, LJ potansiyel fonksiyonunun itici ve çekici kısımlarının eğriliklerinden (yani 12-6 üslerinden) ya da sistemin iki atomlu olması nedeniyle PEF parametrelerinin yeterince hassas belirlenememiş olmasından kaynaklandığı düşünülmüştür.

Bu kısımda termodinamik analizin dışında, 432 atomlu sistem için MD hücresinin eksen boylarının (Şekil 7.18f) ve *Şekil Faktörü* olarak tanımlanabilecek $(A+B)/2C$ eksenler oranının (Şekil 7.18e) da sıcaklık ve basınçla değişimi incelenmiştir. Şekil faktörünün 1,00 değerinin kübik bir MD hücresi tanımlayacağı açıktır. Austenit fazda MD hücresinin kübik yapıda olması nedeniyle şekil faktörünün değeri 1,00 dir. Martensit fazda ise şekil faktörünün değeri 1,116 olarak belirlenmiş ve bu değer de sıcaklık ve basınçla değiştiği gözlenmiştir. Sıcaklık artışıyla azalan ve basınç artışıyla artan bu değişimin, anizotropik genleşme ve sıkışmadan kaynaklandığı söylenebilir. Martensit fazda MD hücre eksenleri incelendiğinde $C/A = 0,89$ oranında bir tetragonal distorsiyon görülür. Bunların dışında birim hücrenin belirlenebilmesi için detaylı bir kristalografik analizin yapılması gerekir. Bununla birlikte, 432 atomlu MD hücresinin martensit fazda $A = B \neq C$ şartını sağlaması ve eksenler arasındaki açılar da yaklaşık 90° olması nedeniyle tetragonal yapıda olduğu söylenebilir.

7.3.4. Martensit fazın kristalografik analizi

Şekil hatırlamalı alaşımların martensit fazlarındaki kristal yapıları genellikle uzun periyotlu ve süperörgülü bir birim hücreye sahiptir. Ayrıca çeşitli örgü kusurları bulundurur. Martensit fazdaki kristalografik analizlerin yapılmasında da 1024 atomlu MD hücresi kullanılmıştır. Bu MD hücreğine uygulanan sıcaklık programı ve sistemin termodinamik parametrelerindeki değişimler Şekil 7.17 de verilmiştir. Şekil 7.17 de görülen termodinamik parametrelerdeki değişime paralel olarak kristalografik parametrelerindeki değişimler ise Şekil 7.19 da verilmiştir.



Şekil 7.19: Hızlı soğutma esnasında MD hücresinin örgü parametrelerinde meydana gelen değişimler. (a) Şekil faktörü, (b) MD hücresinin eksen uzunlukları, (c) MD hücre eksenleri arasındaki açılar.

Şekil 7.19a da 1024 atomlu A-1 numunesinin hızlı soğutma işlemi sonucu şekil faktöründe meydana gelen değişim görülmektedir. Şekil faktörünün austenit fazda 1,0 civarında dalgalandığı ve martensit fazda 1,117 ortalama değerinde kararlı kaldığı belirlenmiştir. Bu değerlerin, her ne kadar martensit fazdaki MD hücre distorsiyonları farklı olsa da 432 atomlu sistemle uyduğu dikkat çekmektedir. Ayrıca, şekil faktörünün dönüşüm başından dönüşüm sonuna kadar değişimi martensit miktarındaki değişim olarak yorumlanabilir. 1024 atomlu sistemin martensit fazındaki MD hücre örgü parametrelerinin ortalama değerleri $\langle A \rangle = 23,78 \text{ Å}$, $\langle B \rangle = 22,49 \text{ Å}$, $\langle C \rangle = 20,70 \text{ Å}$ olarak hesaplanmıştır (Şekil 7.19b). Buna göre MD hücresi $C/A = 0,87$ lik bir tetragonal distorsiyona uğramıştır. MD hücre eksenleri arasındaki α ve β açılarının ortalama

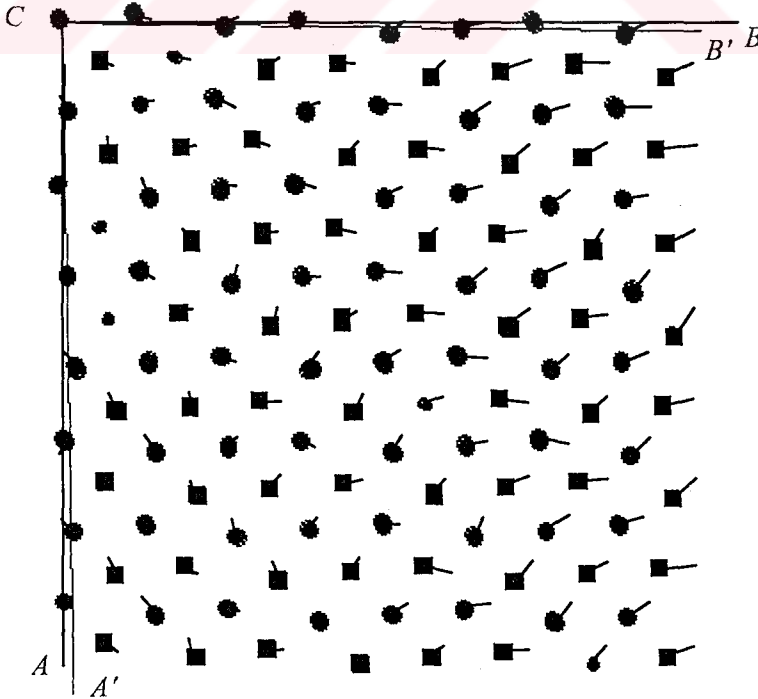
değerleri $\sim 90^\circ$ ve γ açısı da $88,59^\circ$ olarak belirlenmiştir. Böylece, martensit fazdaki MD hücresinin $A \neq B \neq C$ ve $\alpha = \beta = 90^\circ \neq \gamma$ şartlarını sağlaması nedeniyle monoklinik yapıda olduğu tespit edilmiştir. Ancak, birim hücre yapısının tayini için bu bulgular yeterli değildir. Bu nedenle martensit fazın kristalografik analizine; atomik konumların bilgisayar ekranından izlenmesi, kısmi çift korelasyon fonksiyonlarının incelenmesi ve difraksiyon deseninin yorumlanmasıyla devam edilmiştir. Sonuçların verildiği şekillerde, daha önce tanımlanan notasyonlara bağlı kalınmıştır. Buna göre; $B2 \rightarrow$ martensit dönüşümü boyunca atomların aldıkları yollar ve son konumları Şekil 7.20 de, dönüşümden sonra 10000. integrasyon adımıyla bilgisayar ekranından çeşitli bakış açıları altında alınan atom konumları ve bu atomların dönüşümden önceki konumları Şekil 7.21 de, $[001]_M$ MD hücre doğrultusundaki ilk üç düzlemin çeşitli yönlerden görüntüsü Şekil 7.22 de, 9000-10000 adımları arasında zaman ortalaması şeklinde elde edilen kısmi çift korelasyon fonksiyonları Şekil 7.23 de, ve 10000. adımdaki atom konumlarından hesaplanan difraksiyon deseni Şekil 7.24 de verilmiştir.

MD hücresinde bulunan 1024 atomun $[001]_M$ MD hücre doğrultusundaki yerleşimleri Şekil 7.20 de görülmektedir. Şekilde ayrıca, atomların dönüşüm esnasında aldıkları yollar da gösterilmiş ve böylece, dönüşüme neden olan örgü içi zor alanları ortaya konmuştur. Şekilde, bazı doğrultular üzerinde herhangi bir zor bileşenin bulunmadığı veya çok küçük olduğu dikkati çekmektedir. Bu doğrultuların, difüzyonsuz dönüşümlerin genel karakteristiği olan yerleşme düzlemi üzerinde bulunduğu söylenebilir. Ancak, kesin bir değerlendirme için daha detaylı analizlerin ve kristalografik hesaplamaların yapılması gereklidir. Aynı şekil üzerinde, dönüşümden önceki A ve B eksenlerinin dönüşüm sonucu değişimi de görülmektedir (A' ve B' eksenleri). A ve B eksenleri arasındaki γ açısının küçülmesinin, ve böylece oluşan MD hücresindeki monoklinik distorsiyonun nedeni olarak örgü içi zor alanları gösterilebilir.

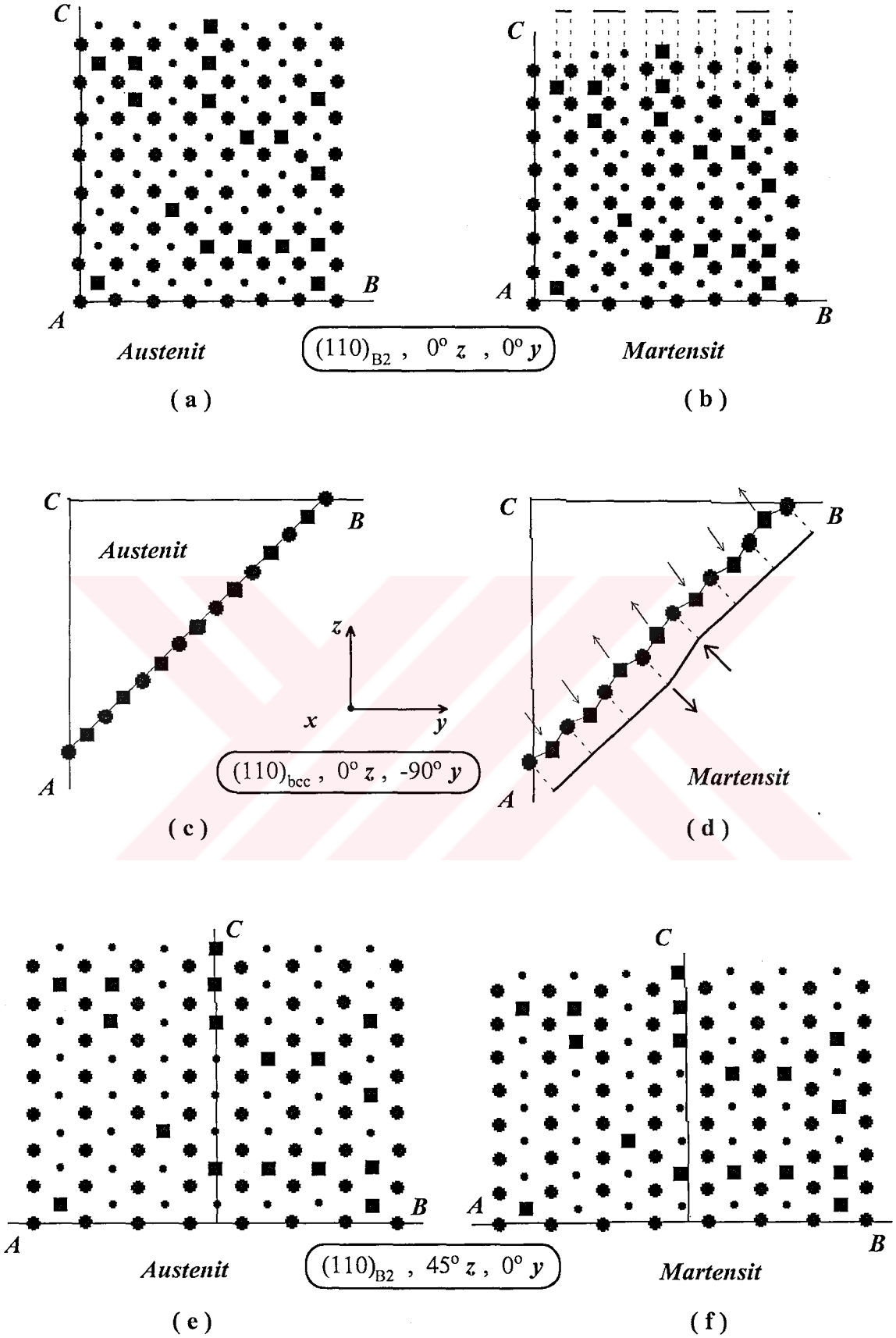
Şekil 7.21(a-f) de, dönüşümden önceki $(110)_{B2}$ düzleminde bulunan atomların, çeşitli görüntü açılarından, dönüşümden önceki ve sonraki konumlarının karşılaştırması yapılmıştır. Şekil 7.21(a ve b) de bu düzlemin $[100]$ MD hücre eksenine doğrultusundan görünüşü yer almaktadır. İçi dolu büyük dairelerin nikel atomlarını, küçük dairelerin ise alüminyum atomlarını temsil ettiği düşünülürse, birim hücrenin cisim merkezli kübik yapısı kolayca görülebilir. Ancak, dönüşümden sonraki yapıda (Şekil 7.21b), belirli bir değişimin olduğu görülmekle beraber, birim hücrenin tipi açıkça görülememektedir. Bu şeklin iki boyutta çizilmesi, (110) düzleminin (100) düzlemi üzerindeki izdüşümü anlamını taşır. Bu nedenle, atom konumlarında meydana gelen değişimin kesin bir tarifi yapılamaz. $(110)_{B2}$ düzleminin $[001]$ MD hücre doğrultusundan görünüşü, yani (001) düzlemi üzerindeki izdüşümü ise Şekil 7.21d de verilmiştir. Şekilde, atom konumlarının izdüşüm düzlemi üzerindeki değişimi görülmektedir. Buna göre, austenit fazda $[1\bar{1}0]$ doğrultusu boyunca yerleşmiş atomlar (Şekil 7.21c), martensit fazda bu doğrultudan düzenli şekilde ayrılarak yığılma kusuru oluşturmuşlardır (Şekil 7.21d). Burada nikel

atomlarının birbirine paralel iki farklı doğrultuda (şekilde koyu çizgiler) düzenli yerleştiği, alüminyum veya işgal nikel atomlarının ise bu doğrultunun sağ ve sol taraflarına doğru düzenli kaydığı görülmektedir. Nikel atomlarının yerleştiği doğrultuda meydana gelen kırılmanın basit bir kesme zorundan kaynaklandığı düşünülmüştür. Bu kesme zorunun oluşumunda, örgü içi zorların bileşkesinin etkili olabileceği tahmin edilmektedir. Bununla birlikte, alüminyum alt örgü noktalarındaki değişimde, atomlar arasındaki yakın mesafeli itici ve çekici kuvvetlerin hakim olduğu sonucuna varılmıştır. Yığılım kusurunun tipi ise, A ekseninde bulunan ilk nikel atomundan başlamak üzere ABABACAC_ABABACA xxx şeklinde düşünülmüştür. Ancak, yapı üzerinde periyodik bir sıralanmadan bahsetmek mümkün olmamıştır. Bunun nedeni olarak çalışmada kullanılan atom sayısının sınırlı olması gösterilebilir. A-1 alaşımı için literatürde verilen martensit fazdaki yığılım düzeni ise sıkça 3R ve zaman zaman da 7R şeklindedir [Miracle, 1993; Khachaturyan vd., 1991].

Şekil 7.21(e ve f) de görülen $(110)_{B2}$ düzleminin austenit ve martensit fazlarındaki atomik yerleşim düzeninde, bu bakış açısı için herhangi bir değişim olmamış gibidir. Bu görüntü, Şekil 7.21d de oklarla gösterilen kesme doğrultularının doğru işaretlendiği anlamına gelmektedir. Çünkü bu durum, atomların büyük ölçüde $(110)_{B2}$ düzleminin normali doğrultusunda hareket ettiğini gösterir.



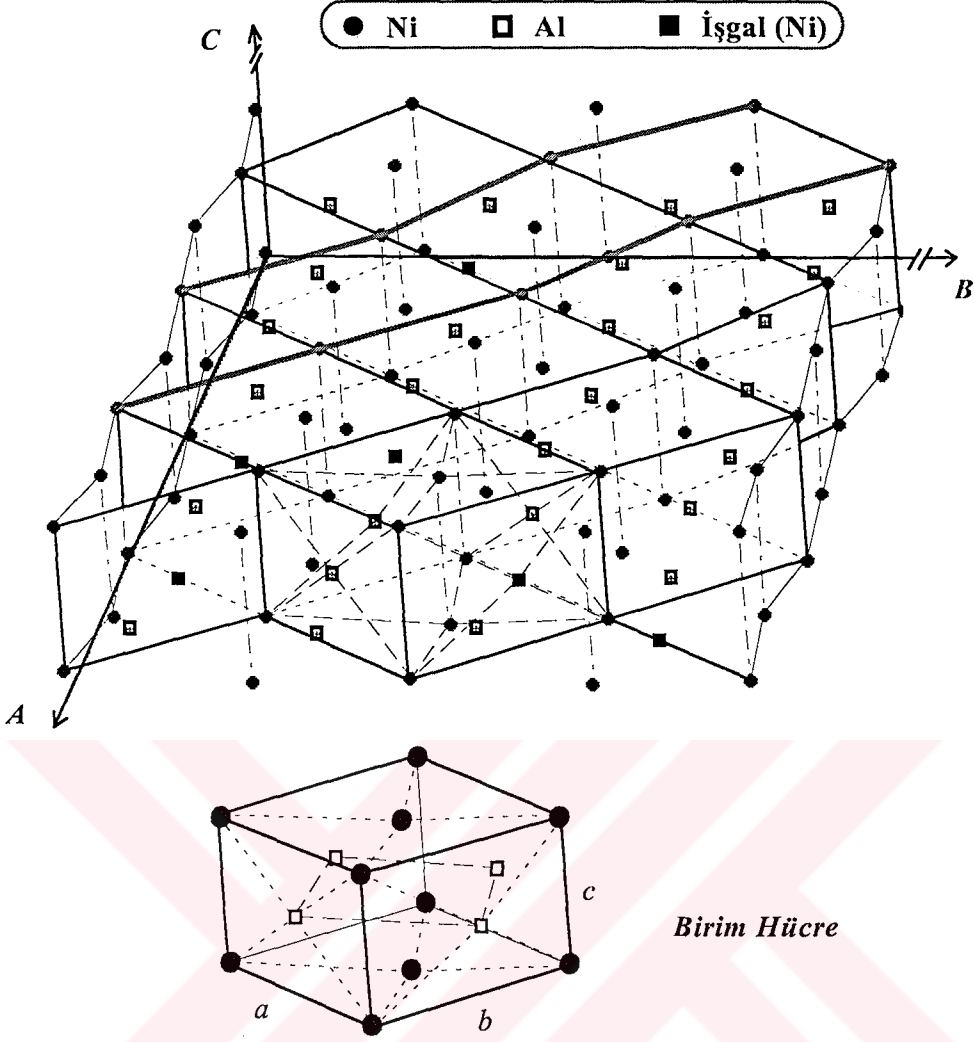
Şekil 7.20: B2 → martensit dönüşümü boyunca atomların izlediği yollar. Çizimde 1024 atomun tamamı kullanılmıştır. A ve B dönüşümden önceki eksenleri, A' ve B' dönüşümden sonraki eksenleri göstermektedir.



Şekil 7.21: Hızlı soğutma ile elde edilen martensit fazın ve dönüşüm öncesi $(110)_{B2}$ düzleminde bulunan atomların yerleşim düzeni. (a), (c) ve (e) dönüşüm öncesi, (b), (d) ve (f) dönüşüm sonrası $(110)_{B2}$ düzleminde bulunan atomların farklı açılardan görünüşü. Sayfa düzlemi $y - z$ düzlemine paraleldir.

Martensit fazdaki MD hücresinin c eksenini doğrultusuna dik ilk üç düzleminde bulunan atom konumlarının üç boyuttan görünüşü ve buradan çıkarılan birim hücre yapısı Şekil 7.22 de görülmektedir. Birim hücrenin belirlenmesinde, NiAl alaşımının literatürde verilen $L1_0$ martensit birim hücre yapısı dikkate alınmıştır [Miracle, 1993; Khachaturyan vd., 1991]. Bununla birlikte literatürde, nikelce zengin kompozisyon bölgesinde hızlı soğutma ile martensit dönüşümünün gözlemlendiği, bu martensitin düzenli yüzey merkezli tetragonal hücreli (normal $L1_0$) olduğu, $L1_0$ yapısının $c/a=0,86$ değerli CuAu-I örnek yapısında ve Ramsdell gösterimiyle 3R yığılımına sahip olduğu belirtilmektedir [Miracle, 1993]. Daha sonraki çalışmalarda bu martensitin 7R yığılımlı rombohedral birim hücreye sahip olduğu belirtilmiştir. Ayrıca, bu alaşımın yığılım kusurunun çok küçük enerjiye sahip olduğu, ve bu nedenle, $(111)_{L1_0}$ yığılım kusurlarının çoğunlukta olması ve yapıda ince ikizlerin bulunması gerektiği sonucuna da varılmıştır [Khachaturyan vd., 1991]. Martynov ve arkadaşları tarafından Ni%63,1-Al alaşımı için $L1_0$ yapısının örgü parametreleri $a=b=2,708\text{\AA}$, $c=3,18\text{\AA}$ olarak belirlenmiştir [Khachaturyan vd.'den, 1991]. Khachaturyan, bu sonuçları klasik kristalografi teorilerinde kullanarak 7R yapısının örgü parametrelerini $a=2,845\text{\AA}$, $b=3,022\text{\AA}$, $c=2,709\text{\AA}$ şeklinde hesaplamıştır. Burada elde edilen birim hücrenin örgü parametreleri ise $a=4,105\text{\AA}$, $b=3,961\text{\AA}$, $c=2,635\text{\AA}$, eksenler arasındaki açıları da $\sim 90^\circ$ olarak belirlenmiştir. Elde edilen örgü parametrelerinin literatürle uyumlu olduğu söylenemez. Bunun nedeni olarak, birim hücrenin doğru teşhis edilememiş olması ya da A-1 alaşımı için öngörülen PEF parametrelerinin yeterince hassas belirlenememiş olması gösterilebilir. Bununla birlikte, PEF üzerinde de bazı küçük düzeltmelerin yapılması gerekebilir. Ancak, LJ PEF kullanılarak belirgin bir difüzyonsuz faz geçişinin gözlenmiş olması bir başarı olarak değerlendirilebilir.

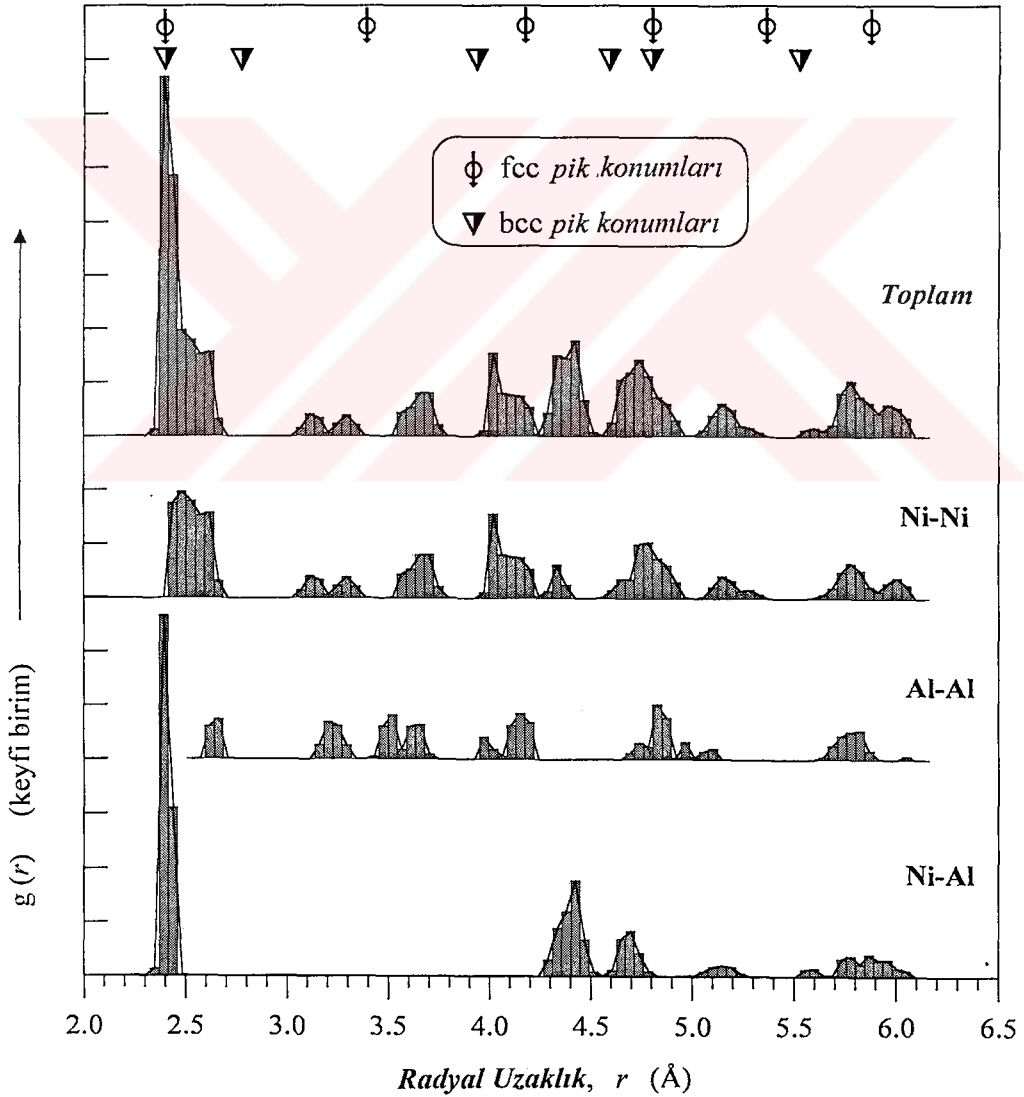
Şekil 7.23 de, elde edilen martensit faza ait kısmi çift korelasyon fonksiyonları görülmektedir. Şeklin üst bölgesinde, en yakın komşu uzaklığını belirten ilk pikin konumu kullanılarak belirlenen ideal bcc ve fcc örgülerine ait pik konumları gösterilmiştir. Bu fonksiyonların belirlenmesinde 1 numaralı örgü noktası referans alınmış ve bu noktadan $76,2\text{\AA}$ uzaklığa kadar olan bütün yakın komşu atomlar hesaplamaya dahil edilmiştir. Buna göre 1. yakın komşu atomlar $2,42\text{\AA}$ uzaklığındadır ve bu komşulukta en fazla alüminyum atomlarının bulunduğu görülmektedir (Şekilde Ni-Al korelasyonu). Bu durum, birim hücrenin süperörgüye sahip olduğu anlamını taşır ve şekil hatırlamalı alaşımlardaki tersinir difüzyonsuz faz dönüşümleri için önemli bir faktördür. 1 numaralı örgü noktasında Ni atomu bulunması nedeniyle 1. yakın komşulukların bir bölümünün de nikel atomlarınca doldurulduğu görülmektedir (Şekilde Ni-Ni korelasyonu). Sonuçta, elde edilen korelasyon fonksiyonlarının, bcc (B2) veya fcc örgüye ait olmadığı tespit edilmiştir. Bununla birlikte, referans örgü noktasının değiştirilmesi sonucunda Şekil 7.23 de görülen korelasyon fonksiyonlarının da bir miktar değiştiği tespit edilmiştir. Bu sonuç, örgü içinde farklı örgü kusurlarının bulunduğu anlamını taşır.



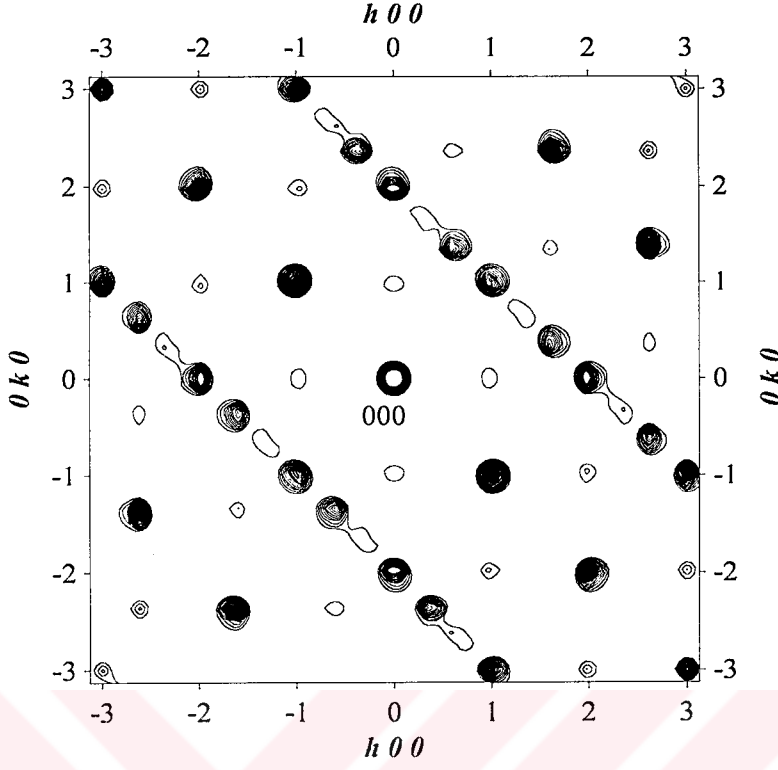
Şekil 7.22: Martensit fazdaki MD hücresinin [001] MD hücresi doğrultusundaki ilk üç düzleminde bulunan atom konumlarının bir bölümüne ait üç boyutlu görünümü ve buradan çıkarılan birim hücre modeli.

Şekil 7.24 de, elde edilen martensit yapının bütün atomlarının konumları kullanılarak elde edilen difraksiyon deseni görülmektedir. Kontur grafik çiziminde difraksiyon şiddetlerinin açıkça görülememesi nedeniyle Şekil 7.24b de üç boyutlu difraksiyon geometrisi verilmiştir. Böylece süperörgü noktalarının daha kolay gözlenmesi sağlanmıştır. Daha önceki difraksiyon desenlerinde olduğu gibi burada da, ters örgü düzlemlerinin indislenmesi çalışma dışında tutulmuştur. Bununla birlikte, austenit fazın difraksiyon deseni (Şekil 7.12) ile buradaki desen arasında belirgin farkların olduğu açıktır. (000) ters örgü noktasının en yakın komşu noktalarının konumca hemen hemen değişmediği, ancak, şiddetce bazı doğrultularda değişirken bazı doğrultularda aynı kaldığı görülmektedir. Ayrıca, şiddetin değiştiği [110] ters örgü doğrultuları boyunca noktalarda dağılma bulunmaktadır. Literatürde bu tür dağılmaların kaynağı olarak, martensit

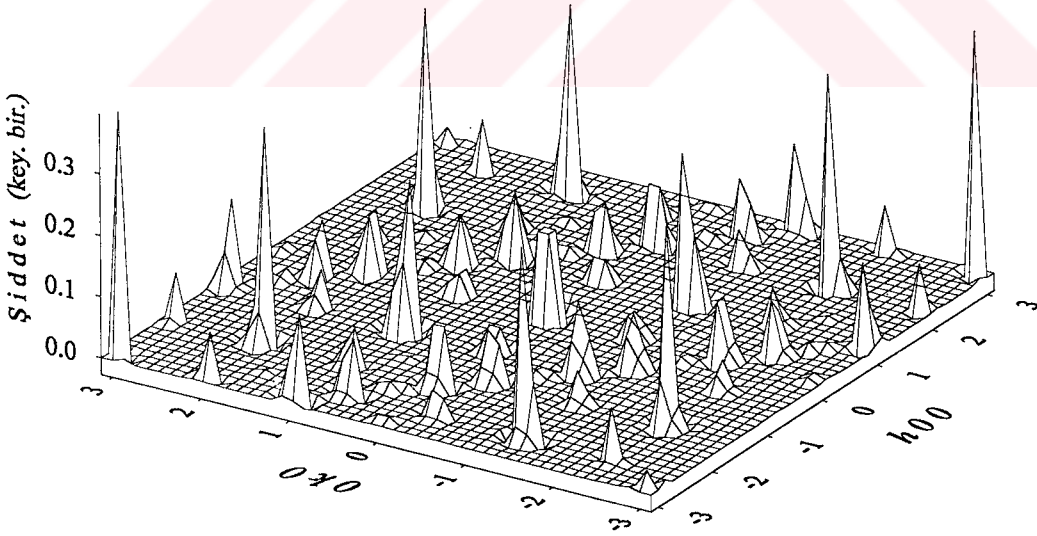
yapısından önce oluşmaya başlayan ve difraksiyon desenindeki *Kaşe Kumaşı* andıran görüntüsünden dolayı *Tweed* adı verilen bir kristal örgü gösterilmektedir [Becquart vd., 1993; Clapp vd., 1988]. Tweed yapısı, $\langle 110 \rangle$ kesmesinin kesin bir karakteristiği ile ortaya çıkan, $1\bar{1}0$ ters örgü noktalarında $\langle 1+h, 1-h, 0 \rangle$ ters örgü doğrultuları boyunca yayılan çizgiler ile karakterize edilir. Dönüşüm sıcaklığının üzerinde oluşmaya başlayan ve sıcaklık azaldıkça güçlenen tweed yapısının Ni%62,5-Al alaşımında belirgin şekilde olduğu bildirilmiştir [Becquart vd., 1993]. Bu literatür bilgisine dayanılarak, Şekil 7.24 deki difraksiyon deseninin, kısmen de olsa tweed yapısı gösterdiği sonucuna varılmıştır. Ancak, hızlı soğutma ile tweed yapısının oluşabileceğine dair bir literatüre rastlanamamıştır.



Şekil 7.23: 1024 atomlu A-1 numunesinin hızlı soğutulması sonunda oluşan martensit yapıya ait kısmi çift korelasyon fonksiyonları.



(a)



(b)

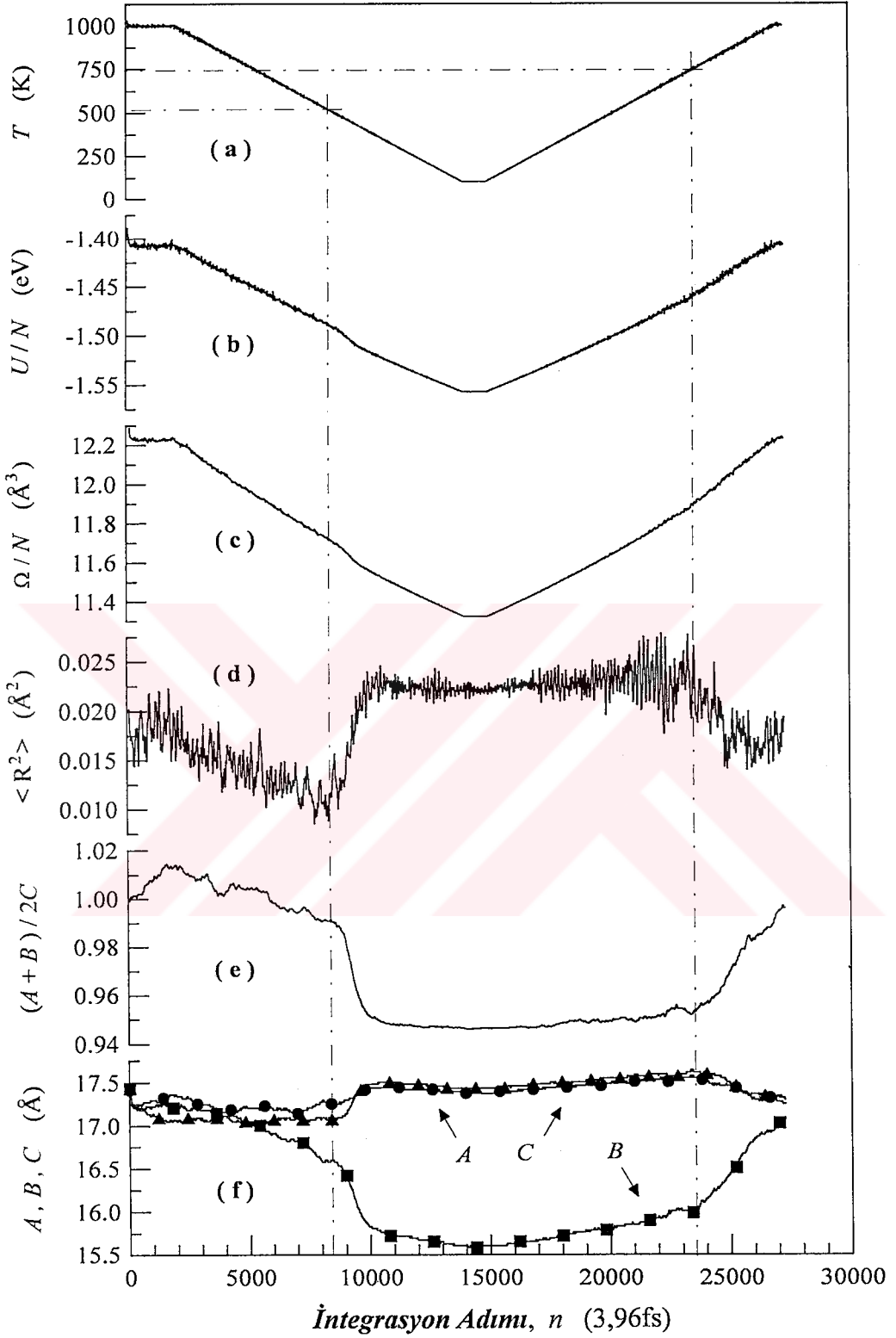
Şekil 7.24: Hızlı soğutulmuş 1024 atomlu A-1 numunesinin martensit yapısından alınan; (a) difraksiyon deseni. (b) difraksiyon desenindeki şiddetleri vurgulamak için çizilen üç boyutlu ortogonal şiddet grafiği.

7.4. Sıcaklık Etkili Difüzyonsuz Faz Dönüşümleri

Difüzyonsuz faz dönüşümlerinin teknolojik uygulamalarında sıcaklık genellikle yavaş yavaş değişmektedir. Bu nedenle, sıcaklık değişim hızının dönüşüm üzerine etkileri önemli bir araştırma konusudur. Alaşımdan verimli şekilde faydalanabilmek için, ileri ve geri dönüşümün başlama sıcaklıkları (M_s ve A_s), bitiş sıcaklıkları (M_f ve A_f) ve dönüşüm histerisizinin ($\Delta T = A_s - M_s$) belirlenmesi ve bu niceliklerin sıcaklık değişim hızına, basınca, zora bağlı davranışlarının tespit edilmesi gerekir.

Sıcaklık etkili B2 $\rightarrow$ Martensit ve Martensit $\rightarrow$ B2 difüzyonsuz faz dönüşümlerini incelemek için, 432 atomlu A-1 numunesine Şekil 7.25a da görülen sıcaklık değişim programı uygulanmıştır. Simülasyona standart başlangıç şartlarıyla başlanmış ve ilk 2000 integrasyon adımında sıcaklık 1000K de sabit tutularak sistemin durulması sağlanmıştır. Daha sonra sıcaklık, $0,375K/5\Delta t$ soğutma hızı ile (her integrasyon adımında $0,075K$ azaltılmış ancak, termostat işlemi her 5 adımda tekrarlanmıştır) azaltılarak 100K e düşürülmüştür. Son sıcaklığa 14000. adımda ulaşılmış ve bu sıcaklıkta 1000 adım daha beklenerek sistemin martensit fazda durulması sağlanmıştır. Bu soğutma işlemi sırasında 495K sıcaklığına kadar sistemin anizotropik daralma eğiliminde olduğu gözlenmiştir (Şekil 7.25e ve f). 495K de ise kare ortalama yerdeğiştirmede (Şekil 7.25d) ani bir artış meydana gelerek kristal örgünün değiştiği, yani martensit faza geçişin başladığı belirlenmiştir. Dönüşüm boyunca kare ortalama yerdeğiştirmedeki değişimin $\sim 0,01\text{\AA}^2$ olduğu dikkate alınırsa dönüşümün difüzyonsuz karakter taşıdığı söylenebilir. Kristal örgüdeki değişime paralel olarak atom başına düşen potansiyel enerjide ve atomik hacimde (Şekil 7.25b ve c) küçük bir azalma meydana gelmiştir. Martensit yapısına dönüşen MD hücresinin eksen uzunlukları ise $A \cong C = 17,38\text{\AA}$ ve $B = 15,62\text{\AA}$ olarak belirlenmiştir (Şekil 7.25f). Buna göre, martensit fazdaki MD hücresinin tetragonal distorsiyonla oluştuğu söylenebilir. Böylece, hızlı soğutma ile elde edilen martensit MD hücresi ile yavaş soğutma sonucu oluşan martensit MD hücresi yapılarının birbirlerine çok benzediği sonucuna varılır. Burada dikkati çeken nokta, her iki martensit MD hücre yapısı arasında belirli bir kristalografik yönelim farkının bulunmasıdır. Yani, hızlı soğutma martensitinde $A \cong B > C$ ve $C/A = 0,897$ ilişkileri bulunur iken, yavaş soğutma martensitinde eksenler arasındaki ilişkiler $A \cong C > B$ ve $B/C = 0,898$ şeklinde oluşmuştur. Bu yönelim farkının oluşmasında, hızlı soğutma martensitinin elde edilmesinde austenit fazın 1273K sıcaklığında 1000 integrasyon adımı yaşlandırılmasına (durulma süresine) karşılık yavaş soğutma martensitinin 1000K austenit sıcaklığında 2000 adım yaşlandırılmış olması gösterilebilir. Bunların dışında soğutma hızının, martensit kristal yönelimine nasıl bir etkide bulunduğu başka bir çalışma konusu olarak açık bırakılmıştır.

Martensit $\rightarrow$ B2 dönüşümünün incelenmesi amacıyla, 100K de 1000 adım tutulan martensit MD hücresinin sıcaklığı, soğuma hızına eşit bir ısıtma hızıyla tekrar 1000K e çıkartılmıştır. Isıtma işlemi esnasında; martensit yapıda anizotropik bir genişleme, 723K de



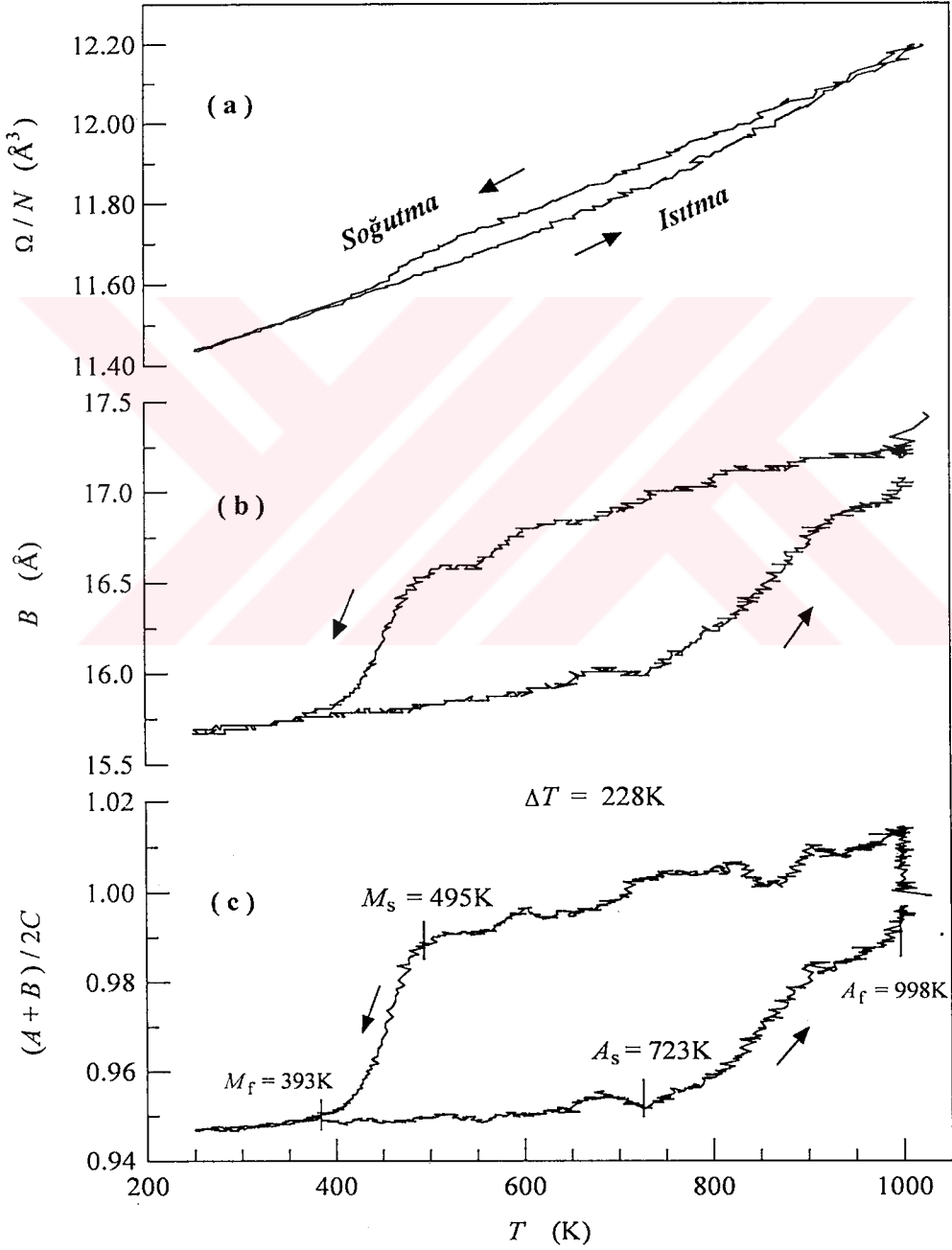
Şekil 7.25: 432 atomlu A-1 numunesine uygulanan soğutma-ısıtma çevrimi. (a) sisteme uygulanan sıcaklık programı, (b) atom başına potansiyel enerji, (c) atomik hacim, (d) kare ortalama yerdeğiştirme, (e) şekil faktörü, (f) MD hücresinin eksen uzunlukları. Soğutma ve ısıtmada sıcaklık değişim hızı $0,375\text{K}/5\Delta t$ dir.

kare ortalama yerdeğiştirmelerde belirgin bir azalma ve şekil faktöründe hızlı bir yükselme gözlenmiştir (şekil 7.25d ve e). Aynı zamanda, martensit MD hücre yapısındaki tetragonal distorsiyon da ortadan kalkarak kristal örgünün austenit faza geri döndüğü belirlenmiştir. Ters dönüşüm esnasında, atom başına düşen potansiyel enerjide ve atomik hacimde ani bir azalma tespit edilememiş, fakat sıcaklığa bağılı değişimlerinde ani bir eğim değişimi belirlenmiştir. Soğutma-ısıtma çevriminin sonucunda ileri ve geri dönüşümlerin başlama sıcaklıkları arasında bir histerisiz davranışı belirlenmiştir.

Soğutma-ısıtma çevriminden elde edilen histerisizler şekil 7.26 da görölmektedir. şekil faktörünün histerisiz eğrişi üzerinde işaretlendiğı gibi (şekil 7.26c), B2→Martensit dönüşümünün başlama sıcaklığı $M_s=495\text{K}$ ve bitiş sıcaklığı $M_f=393\text{K}$, Martensit→B2 dönüşümünün başlama sıcaklığı $A_s=723\text{K}$ ve tamamlanma sıcaklığı $A_f=998\text{K}$ olarak belirlenmiştir. Bu değerlere göre sıcaklık histerisizi $\Delta T=A_s-M_s=228\text{K}$ olarak hesaplanmıştır.

NiAl alaşımının %60-68Ni kompozisyon bölgesinde Ni yüzdesine bağılı olarak M_s sıcaklığının 0K den 1200K e kadar hızlıca değiştiğı belirtilmektedir [Miracle, 1993]. Bununla birlikte Potapov ve arkadaşları (1997), %63,8Ni ve %64,8Ni alaşımları için M_s sıcaklıklarını sırasıyla 423K ve 523K olarak belirlemişlerdir. Nikel yüzdesinin azalmasıyla M_s sıcaklığının düştüğü dikkate alınırsa %62,5Ni kompozisyonlu numunenin M_s sıcaklığının daha küçük olması beklenir. Buradaki çalışmada M_s nin değeri (495K) oldukça büyük bulunmuştur. Ayrıca sıcaklık histerisizinin, şekil hatırlamalı alaşımlarda görölen dar histerisizden ($\Delta T=10\text{-}50\text{K}$) çok daha büyük olduğı görölr. Dönüşüm sıcaklıklarının tek tek dikkate alınması halinde literatürden çok farklı olmaları; (i) PEF parametrelerinin iyi seçilememiş olmasından, (ii) sınırlı sayıda atom kullanılması sonucunda örgü içi zorlanmaların gerçeğe uygun üretilememesinden, (iii) potansiyel enerji fonksiyonunun kısa mesafeli etkileşmeleri temsil etmesinden kaynaklandığı gibi yorumlanabilir. Sıcaklık histerisizinin literatürden çok büyük bulunması ise, yukarıda sayılan nedenlere ek olarak başka yorumlar gerektirir. Çünkü, mikroskopik bakış açısından bir martensit dönüşümü esnasında kaybedilen enerji miktarı (ki bu histerisizin nedenidir), arayüzey hareketi, dislokasyon ilerlemesi, birbiriyle uyumlu varyant yerleşimleri ve durulma gibi çeşitli fiziksel olaylarla ilişkilidir [Lü vd., 1993]. Oysa, bu çalışmada kullanılan atom sayısının azlığı, MD hücre boyutlarının küçüklüğü ve sistemin hemen hemen ideal olması bu tür fiziksel olayların oluşması için uygun olmayabilir. Bu şartların gerçek histerisiz genişliğini daha da küçültmesi beklenirken anormal bir histerisiz genişliğinin elde edilmesi oldukça dikkat çekicidir. Bu durumun açıklanmasında çeşitli öneriler sunulabilir. Bunlardan birincisi, MD hücresi içinde hiçbir boşluk kusurunun bulunmaması nedeniyle martensit embriyosunun oluşumunda gereken enerjinin tamamının termal aktivasyonla sağılanmış olabileceğidir. İkinci olarak, dislokasyonların, arayüzeylerin ve birbiriyle uyumlu varyant gruplarının, her ne kadar histerisiz kaynağı olarak kabul edilseler de, martensit embriyosunun çekirdek haline

gelmesi ve büyümesi için gerek enerjiyi azaltacak yönde matris içinde zor alanları üretmeleri düşünülebilir. Bunların dışında, soğutma ve ısıtma hızlarının, bu tür bir çalışma için büyük seçilmiş olabileceği de unutulmamalıdır.



Şekil 7.26: 432 atomlu A-1 numunesinin soğutma-ısıtma çevriminden elde edilen histerisizler.

8. SONUÇLAR

Bazı alaşım ve benzeri maddelerde görülen şekil hatırlama olayının temeli olan difüzyonsuz faz dönüşümlerinin atomik boyutlardaki özellikleri ile ilgili henüz çözülememiş pekçok problem bulunmaktadır. Bu problemlerin çözülmesinde, atomik boyutlarda deneylerin yapılması oldukça önemlidir. Günümüzde çok zor şartlarda ve kısıtlı imkanlarla gerçekleştirilen bu tür deneylerin sonuçlarını teorik fizik ile birleştirme ve yeni teoriler geliştirme çalışmaları da devam etmektedir. Bu amaçla en yaygın kullanılan teorik metotlar bilgisayar desteği gerektirmektedir. Bu nedenle, Ni-%37,5Al, Ni-%50Ti ve Cu-%28Al şekil hatırlamalı ikili alaşımlarının atomik ölçekteki özellikleri Moleküler Dinamik simülasyon yöntemiyle incelendi. Bilgisayar desteği ile yapılan simülasyon çalışmalarının uygulama aşaması Bölüm 6 da verildi. Ön hazırlıklardan sonra, gerçek deneylere benzer şekilde planlanan bazı bilgisayar deneyleri yapıldı ve elde edilen bulgular literatür ile karşılaştırmalı olarak Bölüm 7 de verildi.

Simülasyon çalışmalarından elde edilen sonuçların doğruluğunda ve gerçeğe uyumlu olmasında en önemli faktör, atomlar arasındaki etkileşmelerin matematiksel modelidir. Bu nedenle ön hazırlıkların tanıtıldığı 6. Bölümde, atomlararası etkileşmelerin modellenmesi ve model potansiyel enerji fonksiyonunun parametrelerinin belirlenmesi ile ilgili detaylı açıklamalar Kısım 6.4 de verildi. Ayrıca, PEF ve parametrelerinin kristal örgü üzerindeki etkileri incelendi ve elde edilen bulgular literatürle karşılaştırmalı olarak Kısım 7.1 de tartışıldı.

Bilgisayar deneyleri sadece Ni-%37,5Al numunesi üzerinde gerçekleştirildi. Tersinir difüzyonsuz faz dönüşümlerinde austenit fazın düzen durumu, dönüşüm mekanizmasını etkileyen önemli bir faktördür. Bu nedenle deneylere, austenit fazın düzen durumuna bağlı termodinamik parametrelerinin belirlenmesiyle başlandı. Termodinamik analizden sonra yapısal analizler yapıldı. Austenit fazın termodinamik ve yapısal özellikleri belirlendikten sonra, martensit fazın oluşturulması ve özelliklerinin belirlenmesiyle çalışmaya devam edildi. Difüzyonsuz dönüşüm yoluyla martensit faz elde edebilmek için iki farklı yöntem uygulandı.

Şekil hatırlamalı alaşımların uygulamaya dahil edilebilmesi için bilinmesi gereken en önemli parametreleri, ileri ve geri dönüşümün başlama ve bitiş sıcaklıklarıdır. Ayrıca, bu sıcaklıklardan hesaplanabilen dönüşüm histerisizi de uygulama için önemli nicelikler arasındadır. Bu parametrelerin belirlenmesi amacıyla, Ni-%37,5Al alaşımı austenit fazdan yavaş soğutulmuş ve sonra yavaş ısıtılmıştır.

Genel hatları yukarıda verilen çalışmanın sonuçları aşağıda maddeler halinde sıralanmıştır:

I- Ni-%37,5Al, Ni-%50Ti ve Cu-%28Al ikili alaşımlarının atomlararası etkileşimleri Lennard-Jones potansiyel enerji fonksiyonu ile temsil edildi. LJ PEF parametreleri önce klasik yöntem (matematiksel ortalamalarını alma) kullanılarak belirlendi ve bu parametrelerle numunelerin erime sıcaklıkları sırasıyla 1030K (1823K), 1442K (1585K) ve 999K (1333,2K) olarak elde edildi. Parantez içinde verilen değerler deneysel literatür değerleridir. Daha sonra parametreler, Moleküler Dinamik simülasyonu ile optimize edildi. Aynı alaşımların erime sıcaklıkları, düzeltilmiş parametreler kullanılarak sırasıyla 1856K, 1597K ve 1328K şeklinde belirlendi. Ni-%37,5Al alaşımı için optimize edilen parametrelerin değerleri şöyledir:

$$\begin{aligned} \epsilon_{\alpha\alpha} &= 2264\text{K} (0,195\text{eV}), \quad \epsilon_{\alpha\beta} = 2548\text{K} (0,219\text{eV}), \quad \epsilon_{\beta\beta} = 1205\text{K} (0,104\text{eV}), \\ \sigma_{\alpha\alpha} &= 2,258\text{\AA}, \quad \sigma_{\alpha\beta} = 2,229\text{\AA}, \quad \sigma_{\beta\beta} = 2,553\text{\AA}. \end{aligned}$$

Diğer alaşımların optimize edilen parametreleri Tablo 6.5 de verilmiştir.

II- Klasik yolla hesaplanan PEF parametreleri kullanılarak yalıtılmış atomlar arasındaki uzaklığa bağlı PEF eğrileri elde edildi (Şekil 7.1). Bu eğrilerde α - β etkileşimleri için hem potansiyel kuyu derinliklerinin hem de minimum nokta uzaklıklarının, parametre belirlemede kullanılan matematiksel ortalamalara uygun olarak, saf bileşen değerlerinin ortalaması olduğu gözlemlendi. Aynı PEF parametreleri kullanılarak hesaplanan, çeşitli kompozisyonlar için MD hücresinin C/A oranına bağlı statik örgü enerjilerindeki değişimlerden (Şekil 7.2) şu sonuçlar çıkarıldı:

a) Farklı cins atomlar arasındaki etkileşme enerjisi, saf bileşen atomları arasındaki etkileşme enerjisinin matematiksel ortalaması olan ve %50 atomik kompozisyonlu (Ni-%50Ti gibi) alaşımlar için *yarı-kimyasal* yaklaşımlar yapılabilir ve klasik parametre belirleme yöntemi geçerli olabilir.

b) Farklı cins atomlar arasındaki etkileşme enerjisi, çalışılması planlanan kompozisyon bölgesinde artış gösteren (NiAl gibi) alaşımlarda *yarı-kimyasal* yaklaşımların yapılması doğru değildir. Bu gibi uygulamalarda MD simülasyonları ile parametre optimizasyonu yapılması daha sağlıklıdır.

c) Optimize parametrelerin değerlendirilmesinde sadece dar bir faz bölgesi gözönüne alınmıştır. Şekil 7.5(a-c) deki genel izlenim, her üç numunenin de kompozisyona bağlı olarak standart bir değişim içinde bulunduğuudur. Parametrelerin geçerli olacağı faz bölgesinin genişliği ise bu çalışmanın dışında tutulmuştur.

d) Bu çalışmanın önemli bir sonucu da, tek atomlu sistemler için kararlı veya yarıkararlı bir bcc örgü tanımlayamayan LJ potansiyel enerji fonksiyonunun, ikili sistemler için kararlı veya yarıkararlı bir bcc örgü tanımlayabileceğini göstermiş olmasıdır. Bu sonuç, A-1, A-2 ve A-3 numuneleri için optimize parametreler kullanılarak MD hücresinin C/A oranına bağlı statik örgü enerjilerindeki değişimlerden açıkça görülmektedir (Şekil 7.6(a-c)). Böyle bir çalışmada parametre seçiminin ne derece önemli olduğu ise Şekil 7.3 ile Şekil 7.6 karşılaştırılarak görülebilir.

III- Austenit fazın düzen durumuna bağlı incelenmesinde 1024 atomlu Ni-%37,5Al alaşımı kullanılmıştır. Bu amaçla 1273K de 10000 integrasyon adımı (39,6ps) yaşlandırılan numunenin termodinamik ve yapısal özellikleri aşağıdaki gibi belirlenmiştir:

a) 10000 integrasyon adımı boyunca numunenin her üç kristal örgü düzeninde de B2 süperörgü yapısını koruyarak kararlı kaldığı gözlenmiştir (Şekil 7.7). Niceliklerin zaman ortalamaları çalışmanın son 8000 integrasyon adımı üzerinden alınmıştır. Buna göre, düzenli yapının en büyük potansiyel enerjiye (-1,361eV) ve en küçük atomik hacme ($12,73\text{\AA}^3$) sahip olduğu, kümelenme durumunda ise en küçük potansiyel enerjiye (-1,351eV) ve en büyük atomik hacme ($12,78\text{\AA}^3$) sahip olduğu belirlenmiştir. Düzensiz yapının (kompozisyonel düzensiz) potansiyel enerjisi ve atomik hacmi ise sırasıyla -1,358eV ve $12,75\text{\AA}^3$ şeklinde elde edilmiştir. Buna göre, sistemin en kararlı hali düzenli yapı ile sağlanmakta, en kararsız hali ise kümelenme ile oluşmaktadır.

b) Termodinamik analizler sonucunda düzenli, düzensiz ve kümelenme durumları için sistemin lineer termal genleşme katsayıları sırasıyla $47,1 \times 10^{-6}\text{K}^{-1}$, $48,7 \times 10^{-6}\text{K}^{-1}$ ve $49,4 \times 10^{-6}\text{K}^{-1}$ şeklinde hesaplanmıştır. Böylece düzenli yapının sıcaklığa en az duyarlı yapı olduğu belirlenmiştir. Literatürde yapı düzenine bağlı olarak termal genleşme katsayısının değişimi bulunamamış olmakla beraber, NiAl alaşımının 550-1290K aralığında lineer termal genleşme katsayısının $\sim 15 \times 10^{-6}\text{K}^{-1}$ olduğu belirtilmektedir [Miracle, 1993].

c) Yapılan hesaplamalar sonucunda 1273K de Ni-%37,5Al alaşımının hacim esnekliği modülü düzenli, düzensiz ve kümelenme durumuna bağlı olarak sırasıyla 98,75GPa, 95,03GPa ve 93,57GPa şeklinde hesaplanmıştır. Buna göre, düzenli yapının daha sert (rijit) bir karakter taşıdığı söylenebilir. 853K deki NiAl alaşımının düzen durumu belirtilmeksizin literatürden sağlanan hacim esnekliği modülü ise 153GPa dır [Miracle, 1993].

d) Yapısal analizler düzensiz kristal örgü üzerinde yapılmıştır ve analizlerde atomik konumların izlenmesi, kısmi çift korelasyon fonksiyonlarının incelenmesi ve difraksiyon deseninin elde edilmesi yöntemleri kullanılmıştır. Her üç yöntemden de sistemin B2 süperörgüye sahip olduğu belirlenmiştir. Atomik konumların izlenmesi yönteminde, MD hücresinde bulunan bütün atomların üç temel eksen doğrultusundan toplu görüntüsü alınmış (Şekil 7.10) ve atom konumlarında, yüksek sıcaklık nedeniyle oluşan çok küçük belirsizlikler gözlenmiştir. Toplam korelasyon fonksiyonunun bcc birim hücreyi tanımlamasının yanısıra, çift korelasyon fonksiyonları içinde en çok dikkat çeken nokta, ilk Ni-Ni komşuluklarının en yakın atomlararası uzaklıkta (r_0) bulunmasıdır. Bu durum, B2 süperörgüye sahip olan kristalin bir miktar kompozisyonel düzensizliğe sahip olduğunun belirtisi şeklinde yorumlanmıştır. Bunun dışında, Ni-Al korelasyon fonksiyonunun birinci pikinin konumundan en yakın atomlararası uzaklık $2,507\text{\AA}$ olarak ve bu değer kullanılarak B2 süperörgünün örgü parametresi $2,894\text{\AA}$ şeklinde hesaplanmıştır. Şekil 7.12 de verilen difraksiyon deseninden, kristalin B2 süperörgüye sahip olduğu açıkça görülmektedir. Ters örgü noktalarının (spotların) indislenmesi ise

çalışma dışında tutulmuştur. Şekil 7.12a da görülen difraksiyon deseninin tamamen bilgisayardan çıkmış olması hayli önemlidir.

IV- Martensit fazın termodinamik ve kristalografik incelemelerini yapmak amacıyla iki farklı yöntemle difüzyonsuz dönüşüm gerçekleştirilmiştir. İlk olarak, örgü içindeki potansiyel alanının etkisini incelemek için 1024 nikel atomu, bcc birim hücreli bir MD hücresine yerleştirilmiş ve oluşan kristal örgüye fcc potansiyel alanı uygulanmıştır. Simülasyon çalışmasının başlamasından kısa bir süre sonra örgü kararsızlığı başlamış ve derhal martensit faza geçiş gerçekleşmiştir. Gerçekte saf nikelin kristal örgüsü yüzey merkezli kübiktir ve sistem üzerine uygulanan LJ PEF, fcc birim hücreli kristal örgüler için doğru sonuçlar verir. Bu dönüşümün incelenmesinin nedeni, 1024 atomlu bir MD hücresinde difüzyonsuz bir dönüşüm sonucu ikizlenme veya benzeri yapı kusurlarının oluşup oluşamayacağını belirlemektir. Ayrıca, MD simülasyonu ile böyle bir dönüşümün incelenmesi, dönüşümün kristalografik özelliklerinin ve nedenlerinin belirlenmesi açısından önemlidir.

Martensit fazın oluşturulmasında izlenen ikinci yol ise, Ni-%37,5Al numunesinin austenit fazdan (1273K den) hızlı soğutulması suretiyle kristal örgü içinde zor alanları oluşturmaktır. Her iki yöntemle elde edilen martensit fazı (ürün fazı) üzerinde yapılan incelemeler neticesinde aşağıda sıralanan sonuçlara varılmıştır:

a) bcc birim hücreli bir kristal örgü üzerine yerleştirilip üzerine LJ PEF uygulanan 1024 atomluk nikel sisteminin oldukça kısa bir süre içinde (buradaki simülasyon şartlarına göre ~1000 integrasyon adımında) fcc birim hücreli orjinal kristal örgüsüne difüzyonsuz olarak geçiş yaptığı belirlenmiştir. Bu dönüşümde MD hücresi $A \cong C < B$ ve $B/C=0,95$ oranlı bir tetragonal distorsiyona uğramıştır. Dönüşümden sonra en yakın atomlararası uzaklık $2,485\text{\AA}$ ve birim hücre örgü parametresi $3,514\text{\AA}$ olarak belirlenmiştir (Şekil 7.15). Elde edilen bu değerler nikel için literatürde verilen sırasıyla $2,489\text{\AA}$ ve $3,52\text{\AA}$ değerleri ile uyumludur (Tablo 6.2). Şekil 7.16 da verilen dönüşüm öncesi ve sonrası difraksiyon desenlerinde yapı değişikliği açıkça görülmektedir.

b) Nikelin bcc→fcc dönüşümünden sonra yapı içinde ikizlenme benzeri bir kusur belirlenmiştir.

c) İkinci yolla martensit oluşturma işleminde, 1273K de austenit fazda bulunan Ni-%37,5Al alaşımı $25K/5\Delta t$ hızla 10K e soğutulmuştur. Ortalama sıcaklık 10K e ulaştıktan ~300 integrasyon adımı sonra martensit faza dönüşüm başlamış ve dönüşümün tamamlanması ~1500 integrasyon adımı zaman almıştır. Dönüşümle birlikte, atom başına düşen potansiyel enerjide $7,4 \times 10^{-3} \text{eV}$ (veya $713,89 \text{J/mol}$) luk bir azalma (~%0,48), atomik hacimde $0,049\text{\AA}^3$ değerinde bir düşüş (~%0,433) ve iç basınçta ~0,04GPa değerine ulaşan bir artış belirlenmiştir. Hızlı soğutma sonrası meydana gelen bu değişimlerin literatür değerleri bulunamamıştır.

d) Aynı numunenin düzenli yapısı için gerçekleştirilen hızlı soğutma işleminde dönüşümün çok daha uzun sürede ve kısmen gerçekleştiği belirlenmiştir. Buna benzer bir sonuç, Becquart vd. (1993) tarafından aynı sistem özellikleri ve EAM kullanılarak gözlenmiştir.

e) 1024 atomlu A-1 numunesinin martensit faza geçişinden sonra MD hücresinin eksen uzunlukları $A=23,78\text{\AA}$, $B=22,49\text{\AA}$, $C=20,70\text{\AA}$ şeklinde ve eksenler arasındaki açıların da $\alpha=\beta=\sim 90^\circ$, $\gamma=88,59^\circ$ olduğu belirlenmiştir. Buna göre MD hücresi monoklinik distorsiyona uğramıştır. Bununla birlikte, kristal örgü içinde yığılım kusurlarının bulunduğu ve MD hücresi üzerinde basit bir kesmeden kaynaklanan doğrultu kaymasının olduğu belirlenmiştir (Şekil 7.21). Kristal örgü içindeki yığılım kusurlarının atomlar arasındaki kuvvet dengesinin bozulmasından kaynaklandığı ve MD hücresi üzerindeki basit kesme zorunun da, atomlar arasındaki kuvvet dengesinin bozulması sonucu oluşan örgü içi zor alanlarının bileşkesinden kaynaklanmış olabileceği düşünülmüştür.

f) Martensit fazın birim hücresi, literatür bilgisine göre $L1_0$ şeklinde düşünülmüş ve buna göre örgü parametreleri $a=4,105\text{\AA}$, $b=3,961\text{\AA}$ ve $c=2,635\text{\AA}$ olarak belirlenmiştir. Yığılım kusuru bulundurmayan $L1_0$ yapısının literatürde verilen örgü parametreleri ise sırasıyla $a=b=2,708\text{\AA}$ ve $c=3,18\text{\AA}$ şeklindedir [Martynov vd. 1983, Khachaturyan'dan, 1991]. Khachaturyan'ın (1991) klasik kristalografik teorileri ve bu parametreleri kullanarak, 7R yığılımı ile ilgili ortorombik benzeri birim hücre için hesapladığı örgü parametrelerinin değerleri ise $a=2,845\text{\AA}$, $b=3,022\text{\AA}$ ve $c=2,709\text{\AA}$ dir. Buna göre, örgü parametrelerinin değerleri literatürden farklı bulunmuş ve bunun nedeni olarak, PEF parametrelerinin yeterince hassas seçilememiş olması gösterilmiştir.

g) Şekil 7.24 de görülen difraksiyon deseninden martensit fazın, belirli bir simetriye sahip süperörgü yapıda bir kristal olduğu, yani atomik yerleşimin amorf olmadığı açıkça görülmektedir. Bununla birlikte difraksiyon deseninde, genellikle *zayıf birinci dereceden*, yani *ikinci derece benzeri* martensit faz dönüşümlerinde görülen tweed yapısı tespit edilmiştir.

V- Austenit fazdan yavaş soğutma ve martensit fazdan yavaş ısıtma çevrimi yapılarak ileri ve geri difüzyonsuz faz dönüşümünün incelenmesinde 432 atomlu A-1 numunesi kullanılmıştır. Soğutma ve ısıtmada sıcaklık değişim hızı $0,375\text{K}/5\Delta t$ olarak seçilmiştir. Simülasyona, numunenin 1000K de 2000 integrasyon adımı yaşlandırılmasıyla başlanmış ve sonra sıcaklık 100K e düşürülmüştür. 1000 adım bu sıcaklıkta bekletilen numune daha sonra tekrar 1000K sıcaklığa çıkartılmıştır. Bu işlemin sonucunda aşağıdaki sonuçlar elde edilmiştir:

a) Soğutma esnasında 495K de difüzyonsuz şekilde $B2 \rightarrow$ Martensit dönüşümünün başladığı ve 393K de tamamlandığı belirlenmiştir (Şekil 7.25). NiAl alaşımının %60-68 kompozisyon bölgesinde Ni yüzdesine bağlı olarak martensit başlama sıcaklığının (M_s) 0K den 1200K e kadar hızlıca değiştiği belirtilmektedir [Miracle, 1993]. Bununla birlikte

Potapov vd. (1997), Al-%63,8Ni ve Al-%64,8Ni alaşımları için M_s sıcaklıklarını sırasıyla 473K ve 523K olarak belirlemişlerdir. Bu literatür verileri dikkate alındığında bu çalışmada belirlenen M_s sıcaklığı (723K) oldukça büyüktür. Bu sonucun nedenleri; PEF parametrelerinin seçimi, sınırlı sayıda atom kullanılması, potansiyel enerji fonksiyonunun nisbeten kısa mesafeli etkileşimleri temsil etmesi ve uygulanan sıcaklık hızının yüksek olması gibi sıralanabilir.

b) Oluşan martensit fazının birim hücre yapısı aynı kalmakla beraber, 432 atomlu sistemin hızlı soğutma martensiti ile aralarında sadece kristalografik yönelim farkının bulunduğu tespit edilmiştir. Yani, hızlı soğutma martensitinde $A \cong B > C$ ve $C/A=0,897$ ilişkileri bulunur iken, yavaş soğutma martensitinde eksenler arasındaki ilişkiler $A \cong C > B$ ve $B/C=0,898$ şeklinde ortaya çıkmıştır. Bu yönelim farkının oluşmasına neden olarak, austenit fazların farklı şartlara sahip olması gösterilmiştir. Çünkü, hızlı soğutma martensitinin austenit fazı 1273K de 1000 integrasyon adımı yaşlandırıldığı halde, yavaş soğutmada austenit faz 1000K de 2000 adım yaşlandırılmıştır. Bu nedenin dışında, soğutma hızının martensit yönelimine nasıl bir etkide bulunacağı başka bir çalışma konusu olarak açık bırakılmıştır.

c) Martensit fazdan yavaş ısıtma işlemi esnasında 723K de, difüzyonsuz olarak Martensit $\rightarrow$ B2 ters dönüşümünün başladığı ve yaklaşık 998K de tamamlandığı gözlenmiştir (Şekil 7.25). Dönüşümde MD hücresi üzerindeki distorsiyonun hemen hemen ortadan kalktığı da tespit edilmiştir.

d) İleri ve geri yönlü gerçekleştirilen difüzyonsuz faz dönüşümleri sonucunda, dönüşümlerin başlama sıcaklıkları arasında bir histerisiz belirlenmiştir. $\Delta T = A_s - M_s = 228K$ şeklinde hesaplanan bu histerisiz, şekil hatırlamalı alaşımlarda görülen dar histerisizlerden (10-50K) oldukça büyüktür. Histerisizin büyük bulunmasının nedenlerinden birincisi, MD hücresi içinde hiçbir boşluk kusurunun bulunmaması nedeniyle martensit embriyosunun oluşumunda gereken enerjinin tamamının termal aktivasyonla sağlanılabileceğidir. İkinci olarak, dislokasyonların, arayüzeylerin ve özellikle şekil hatırlamalı alaşımlarda görülen birbiriyle uyumlu varyant gruplarının, her ne kadar histerisiz kaynağı olarak kabul edilseler de, martensit embriyosunun çekirdek haline gelmesi ve büyümesi için gerekli enerjiyi azaltacak yönde matris içinde zor alanları üretmeleri düşünülebilir. Bunların dışında, soğutma ve ısıtma hızlarının, bu tür bir çalışma için büyük seçilmiş olabileceği, sistemin denge halini almadan sıcaklığın değiştirilmiş olabileceği de unutulmamalıdır.

İLERİ ÇALIŞMALAR İÇİN ÖNERİLER

Bu çalışmadan elde edilen sonuçlardan yola çıkılarak aşağıda sıralanan çalışmaların da yapılabilceği öngörülmüştür:

1. Çok sayıda sıcaklık çevriminin arka arkaya tekrarlanması ve çevrim sayısına bağlı olarak hem kristalografik hem de termodinamik niceliklerdeki değişimin incelenmesi.
2. Dış basıncın dönüşüm kinetiklerine ve kristalografik dönüşüm yoluna etkilerinin araştırılması.
3. Zor etkili difüzyonsuz faz dönüşümlerinin incelenmesi.
4. Zor çevrimlerinin martensit kristalografisi ve termodinamik parametreler üzerine etkilerinin incelenmesi.
5. Martensit fazda plastik deformasyon oluşturularak deformasyon üzerine sıcaklık etkilerinin araştırılması.
6. Moleküler dinamik hesaplama yöntemlerinin geliştirilmesine katkıda bulunmak amacıyla; MD hücresi içindeki parçacık sayısına, MD hücresinin başlangıç yapısına (birim hücre aynı kalmak şartıyla) ve sınır şartlarının farklı boyutlarda uygulanmasına bağlı olarak dönüşüm kinetiklerinin incelenmesi.
7. Atom ve molekül fiziğine katkıda bulunmak amacıyla; aynı çalışmaların farklı potansiyel enerji fonksiyonları ile tekrarlanıp sonuçların karşılaştırılması.
8. Farklı integrasyon algoritmaları kullanılarak çalışmaların tekrarlanması.
9. Austenit veya martensit faz kristal örgüleri içinde çeşitli kusurlar oluşturularak, difüzyonsuz faz dönüşümlerinin kusur tipine, yoğunluğuna ve dağılım özelliklerine bağlı olarak incelenmesi.
10. Buraya kadar sıralanan konuların farklı alaşım veya bileşik sistemlerine (özellikle 3'lü ve daha fazla bileşene sahip numunelere) uygulanması.
11. Genellikle şekil hatırlamalı alaşımlarda görülen birbiriyle uyumlu varyant gruplarının, birkaç bin atomdan oluşan moleküler dinamik modellerinin oluşturulması ve bunların makroskobik şekil hatırlama olayındaki etkilerinin araştırılması.

KAYNAKLAR

- ABRAHAM, F. F. and BROUGHTON, J., (1986), *Pulsed Melting of Silicon (111) and (100) Surfaces Simulated by Molecular Dynamics*, **Phys. Rev. Lett.**, **56**(7), 734.
- ADACHI, K., PERKINS, J. and WAYMAN, C. M., (1986), *Type II Twins in Self-Accommodating Martensite Plate Variants in a Cu-Zn-Al Shape Memory Alloy*, **Acta Metall. Mater.**, **34**(12), 2471-2485.
- ADIGÜZEL, O., (1995), *Martensite Ordering and Stabilization in Copper Based Shape Memory Alloys*, **Mater. Research Bull.**, **30**(6), 755-760.
- AKGÜN, İ. and ANSARI, F., (1994), *Lattice Dynamics of the Fe-30%Ni Alloy*, **Tr. J. of Physics**, **18**, 473-478.
- ALDER, B. J. and WAINWRIGHT, T. E., (1959), *Studies in Molecular Dynamics, I. General Method*, **J. Chem. Phys.**, **31**, 459.
- ANDERSEN, H. C., (1980), *Molecular Dynamics Simulations at Constant Pressure and/or Temperature*, **J. Chem. Phys.**, **72**(4), 2384.
- ARTUNÇ, E., (1988), *Demir-Alüminyum-Karbon Alaşımlarındaki Martensitik Faz Dönüşümünün Kristalografik Analizi, Doktora Tezi, Fırat Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, ELAZIĞ.
- BAETZOLD, R. C., TAN, Y. T. and TASKER, P. W., (1988), *A Computational Approach to Silver Halide Surfaces*, **Surface Science**, **195**(3), 579-593.
- BAROJAS, E. B. and LEVESQUE, D., (1986), *Molecular-Dynamics Simulation of Silicon Clusters*, **Phys. Rev. B.**, **34**(6), 3910-3917.
- BARRETT, C. S. and MASSALSKI, T. B., (1982), *Structure of Metals - Crystallographic Methods, Principles and Data*, 3th. Ed., Pergamon Press, USA.
- BECQUART, C. S., CLAPP, P. C. and RIFKIN, J., (1993-I), *Molecular-Dynamics Simulation of Tweed Structure and the w Phase in Ni-Al*, **Phys. Rev. B.**, **48**(1), 6-13.
- BEEEMAN, D., (1976), *Some Multistep Methods for Use in Molecular Dynamics Calculations*, **J. Comp. Phys.**, **20**, 130.
- BELONOSHKO, A. B. and DUBROVINSKY, L. S., (1996), *Molecular Dynamics of NaCl (B1 and B2) and MgO (B1) Melting: Two-Phase Simulation*, **American Mineralogist**, **81**, 303-316.
- BROOKS, C. L., KARPLUS, M and PETTITT, B. M., (1988), *Proteins: A Theoretical Perspective of Dynamics, Structure, and Thermodynamics*, eds. I. Prigogine and S. A. Rice, John Wiley & Sons, Inc., USA.
- BROWN, D. and CLARKE, J. H. R., (1984), *A Comparison of Constant Energy, Constant Temperature and Constant Pressure Ensembles in Molecular Dynamics Simulations of Atomic Liquids*, **Molecular Physics**, **51**(5), 1243-1252.

- BUCHER, M., (1984), *Interaction Potentials for AgCl and AgBr*, **Phys. Rev. B**, **30**, 947.
- BUCHHEIT, T. E. and WERT, J. A., (1994), *Modeling the Effects of Stress State and Crystal Orientation on the Stress-Induced Transformation of NiTi Single Crystals*, **Metall. and Mater. Trans. A**, **25A**, 2383-2389.
- BUCHHEIT, T. E. and WERT, J. A., (1996), *Predicting the Orientation-Dependent Stress-Induced Transformation and Detwinning Response of Shape Memory Alloy Single Crystals*, **Metall. and Mater. Trans. A**, **27A**, 269-279.
- BUCHHEIT, T. E., KUMPF, S. L. and WERT, J. A., (1995), *Modeling the Stress-Induced Transformation Behavior of Shape Memory Alloy Single Crystals*, **Acta Metall. Mater.**, **43**(11), 4189.
- CAR, R. and PARRINELLO, M., (1985), *Unified Approach for Molecular Dynamics and Density-Functional Theory*, **Phys. Rev. Lett.**, **55**, 2471.
- CATLOW, C. R. A., (1990), *Computer Modelling of Fluids Polymers and Solids*, 1-28, eds. C. R. A. Catlow et al., *Kluwer Academic Publishers*, USA.
- CEBEĆİ, M., (1991), *Atom ve Molekül Kimyası (kuantum kimyası)*, 274, *Ezgi Kitabevi Yayınları, Yalçın Ofset*, BURSA.
- CHAPLOT, S. L. and SIKKA, S. K., (1993), *Molecular-Dynamics Simulation of Pressure-Induced Crystalline-to-Amorphous Transition in Some Corner-Linked Polyhedral Compounds*, **Phys. Rev. B**, **47**(10), 5710-5714.
- CHEN, S. P., (1992), *Local Volume Potentials for Actinide Metals*, **J. Alloys and Compounds**, **185**, 353-362.
- CHEN, L., DUNNE, D. P. and KENNON, N. F., (1993), *Martensite Group Morphology and Relative Frequencies of the Crystallographically Different Junction Planes in β_1' Martensite*, **Proc. of ICOMAT-92**, Monterey Institute for Advanced Studies, 251-256, USA.
- CHEUNG, K. S., HARRISON, R. J. and YIP, S., (1992), *Stress Induced Martensitic Transition in a Molecular Dynamics Model of α -Iron*, **J. Appl. Phys.**, **71**(8), 4009-4014.
- CHRISTIAN, J. W., (1975), *The Theory of Transformations in Metals and Alloys*, 158, 2nd. Ed., *Pergamon Press*, HUNGARY.
- CHRISTIAN, J. W., (1993), *Martensitic Transformations - A Structural Classification*, **Proc. of ICOMAT-92**, Monterey Institute for Advanced Studies, 233-238, USA.
- CHRISTIAN, J. W., (1994), *Crystallographic Theories, Interface Structure, and Transformation Mechanisms*, **Metall. and Mater. Trans. A**, **25A**, 1821-1836.
- CHRISTIAN, J. W., OLSON, G. B. and COHEN, M., (1995), *Classification of Displacive Transformations: What is a Martensitic Transformation?*, **J. de Physique III**, **5**(C8), 3-10.

- CINGOLANI, E., AHLERS, M. and SADE, M., (1995), *The Two Way Shape Memory Effect in Cu-Zn-Al Single Crystals: Role of Dislocations and Stabilization*, **Acta Metall. and Mater.**, **43**(6), 2451.
- CLAPP, P. C., (1995), *How Would we Recognize a Martensitic Transformation if it Bumped into us on a Dark & Austy Night?*, **J. de Physique III**, **5**(C8), 11-19.
- CLAPP, P. C. and McLAUGHLIN, D. J., (1979), *Molecular Dynamics Simulation of Martensite Nucleation*, **Proc. of ICOMAT-79**, Cambridge, Massachusetts, 322-324, USA.
- CLAPP, P. C. and RIFKIN, J., (1982), *Nucleation of a Martensite in a Computer*, 1165, Reprinted from Proceedings of an **International Conference on Solid-Solid Phase Transformations**, II, I. Aaronson et. al. eds., TMS-AIME.
- CLAPP, P. C. and RIFKIN, J., (1984), *Simulated Martensitic Transformations*, 643-656, Phase Transformations in Solid, Proceedings of **Material Research Soc. 21**, Tsakatakas T. (Ed.), North Holland Pub.
- CLAPP, P. C., RIFKIN, J., Kenyon, J. and Tanner, L. E., (1988), *Computer Study of Tweed as a Precursor to a Martensitic Transformation of a bcc Lattice*, **Metall. Trans. A**, **19A**, 783.
- COHEN M, OLSON, G. B., and CLAPP, P. C., (1979), *On the Classification of Displacive Phase Transformations*, **Proc. of ICOMAT-79**, Cambridge, Massachusetts, 1-11, USA.
- CONTARDO, L. and GUÉNIN, G., (1990), *Training and Two Way Memory Effect in Cu-Zn-Al Alloy*, **Acta Metall. Mater.**, **38**(7), 1267-1272.
- ÇAKMAK, S., (1992), *Bakır Bazlı Alaşımlarda Martensit Varyantlarının Grup Kombinezonları*, *Doktora Tezi, Fırat Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, ELAZIĞ.
- ÇAKMAK, S., KAYALI, N., ARTUNÇ, E. and ADIGÜZEL, O., (1993), *Crystallography of Martensitic Transformation in a Shape Memory Cu-24.23%Zn-9%Al Alloy*, **Tr. J. of Physics**, **17**, 847-855.
- DALGIÇ, S. and TOMAK, M., (1994), *The Ordering Potential of Liquid Li-Na Alloy*, **Tr. J. of Physics**, **18**, 67-71.
- DAVIS, H. T., (1996), *Statistical Mechanics of Phases, Interfaces, and Thin Films*, VCH Publishers, Inc., USA.
- DAW, M. S. and BASKES, M. I., (1983), *Semiempirical Quantum Mechanical Calculation of Hydrogen Embrittlement in Metals*, **Phys. Rev.**, **50**(17), 1285-1288.
- DAW, M. S. and BASKES, M. I., (1984), *Embedded-Atom Method: Derivation and Application to Impurities, Surfaces, and Other Defects in Metals*, **Phys. Rev. B**, **29**(12), 6443-6453.
- DELAEY, L. and CHANDRASEKARAN, M., (1994), *Comments on 'New Description of Long Period Stacking Order Structures of Martensites in β -Phase Alloys' by K. Otsuka, T. Ohba, M. Tokonami and C. M. Wayman*, **Scripta Metall. et Mater.**, **30**(12), 1605-1610.

- DELAEY, L. and CHANDRASEKARAN, M., (1995), *Nomenclature of Martensites in β -Phase Alloys*, **J.de Physique.**, 5(C2), 251.
- DELLAVALLE, R. G., GAZZILLO, D. and PASTORE, G., (1993), *Nonadditive Lennard-Jones Model for the Structure of $\text{Ni}_{33}\text{Y}_{67}$ Metallic-Glass-Integral-Equation and Molecular-Dynamics Calculations*, **Mater. Sci. and Engin. A.**, 165(2), 183-187.
- DOAN, N. V., (1982), *Structure of Small Vacancy Clusters in fcc Solids and Influence of the Interatomic Potentials*, **Yamada Science Foundations**, Pub. by Univ. of Tokyo Press, 722-725, Japan.
- DUFFY, D. M., HARDING, J. H. and STONEHAM, A. M., (1995), *A Simulation of the NiO/Ag Interface with Point Defects*, **Acta Metall. Mater.**, 43(4), 1559.
- DURLU, T. N., (1979), *Strain-Induced Martensite in Fe-Ni-C Alloys*, **Proc. of ICOMAT-79**, Cambridge, Massachusetts, 40-45, USA.
- ENOMOTO, M., (1994), *Thermodynamics and Kinetics of the Formation of Widmanstätten Ferrite Plates in Ferrous Alloys*, **Metall. and Mater. Trans. A**, 25A, 1947-1955.
- ERKOÇ, Ş., HALICIOĞLU, T. and TILLER, W. A., (1989), *Adsorption of Gold Adatoms on the GaAs (110) Surface: A Molecular Dynamics Simulation*, **Phys. Stat. Sol. (b)**, 156, K113-K118.
- ERKOÇ, Ş., (1994), *An Empirical Many-Body Potential Energy Function Constructed from Pair-Interactions*, **Z. Phys. D**, 32, 257-260.
- ERKOÇ, Ş., (1992), *A New Class of Empirical Many-Body Potential Energy Functions for Bulk and Cluster Properties*, **Phys. Stat. Sol. (b)**, 171, 317-324.
- EVANS, D. J. and MORRISS, G. P., (1984), *Non-Newtonian Molecular Dynamics*, North-Holland Physics Publishing, Amsterdam.
- FARKAS, D., (1994), *Atomistic Structure of the Coherent Ni/Ni₃Al Interface*, **Scripta Metall. et Mater.**, 30, 367-371.
- FARKAS, D., SCHON, C. G., De LIME, M. S. F. and GOLDENSTEIN, H., (1996), *Embedded Atom Computer Simulation of Lattice Distortion and Dislocation Core Structure and Mobility in Fe-Cr Alloys*, **Acta Mater.**, 44(1), 409-419.
- FRATTINI, R. and DELLAVALLE, R. G., (1994), *Molecular-Dynamics Simulation of Glassy $\text{Cu}_{33}\text{Y}_{67}$* , **Phys. Rev. B**, 50(6), 3620-3624.
- GAO, Y., DREGIA, S. A. and SHEWMON, P. G., (1989), *Energy and Structure of (001) Twist Interphase Boundaries in the Ag/Ni System*, **Acta Metall. Mater.**, 37(6), 1627.
- GOTTHARDT, R. and STOIBER, J., (1989), *Transmission Electron Microscopy and Mobility of Interfaces, Hysteresis and Internal Friction, The Martensitic Transformation in Science and Technology*, 27, (Eds.) E. Hornbogen and N. Jost, Verlag, Germany.

- GRUJICIC, M. and OWEN, W. S., (1995), *Models of Short-Range Order in a Face-Centered Cubic Fe-Ni-Cr Alloy with a High Concentration of Nitrogen*, **Acta Metall.**, **43**(11), 4201-4211.
- GRUJICIC, M. and ZHOU, X. W., (1995), *Atomistic Simulation of Thermally Activated Glide of Dislocations in Fe-Ni-Cr-N Austenite*, **Mater. Sci. and Engin.**, **A190**, 87-98.
- GUÉNIN, G., (1989), *The Two Way Memory Effect in Relation to the Nucleation and Growth of Martensite*, **The Martensitic Transformation in Science and Technology**, 39, (Eds.) E. Hornbogen and N. Jost, Verlag, GERMANY.
- GUPTA, S., (1992), *Computing Aspects of Molecular Dynamics Simulation*, **Comp. Phys. Comm.**, **70**, 243.
- HAASEN, P., (1992), *Physical Metallurgy*, Second Ed., Cambridge University Press, UK.
- HAILE, J. M. (1992), *Molecular Dynamics Simulation, Elementary Methods*, John Wiley & Sons, Inc., CANADA.
- HAILE, J. M. and GRABEN, H. W., (1980), *Molecular Dynamics Simulations Extended to Various Ensembles, I. Equilibrium Properties in the Isoenthalpic-Isobaric Ensemble*, **J. Chem. Phys.**, **73**(5), 2412.
- HALICIOĞLU, T., PAMUK H. O., ERKOÇ, Ş. and TILLER, W. A., (1989), *The Effect of a Potential Function Range on Surface Properties*, **Phys. Stat. Sol. (b)**, **156**, K113-K118.
- HALL, M. G. and AARONSON, H. I., (1994), *Formation of Invariant Plane-Strain and Tent-Shaped Surface Reliefs by the Diffusional Ledge Mechanism*, **Metall. and Mater. Trans. A**, **25A**, 1923-1932.
- HAUSLEITNER, Ch. and HAFNER, J., (1993-II), *Structural Modeling of Transition-Metal-Metalloid Glasses by Use of Tight-Binding-Bond Forces*, **Phys. Rev. B**, **47**(10), 5689-5709.
- HEERMANN, D. W., (1986), *Computer Simulation Methods in Theoretical Physics*, Springer-Verlag, BERLIN.
- HOINKES, H., (1980), *The Physical Interaction Potential of Gas Atom with Single-Crystal Surfaces, Determined from Gas-Surface Diffraction Experiments*, **Rev. of Modern Phys.**, **52**, 933.
- HOLIAN, B. L., De GROOT, A. J., HOOVER, W. G. and HOOWER, C. G., (1990), *Time-Reversible Equilibrium and Nonequilibrium Isothermal-Isobaric Simulations with Centered-Difference Stoermer Algorithms*, **Phys. Rev. A (Rapid Comm.)**, **41**, 4552.
- HORIUCHI, T., TAKIZAWA, S., SUZUKI, T. and MOHRI, T., (1995), *Computer Simulation of Local Lattice Distortion in Cu-Au Solid Solution*, **Metall. and Mater. Trans. A**, **26A**, 11-19.
- HOWE, J. M., (1994), *Atomic Site Correspondence and Surface Relief in the Formation of Plate-Shaped Transformation Products*, **Metall. and Mater. Trans. A**, **25A**, 1917-1922.
- HSU, C. S. and RAHMAN, A., (1979), *Interaction Potentials and Their Effect on Crystal Nucleation and Symmetry*, **J. Chem. Phys.**, **71**(12), 4974.

- HUMBEECK, J. Van and DELAEY, L., (1989), *A Comparative Review of the (Potential) Shape Memory Alloys*, 15, **The Martensitic Transformation in Science and Technology**, (Eds.) E. Hornbogen and N. Jost, Verlag, GERMANY.
- HUMBEECK, J. Van, CHANDRASEKARAN, M. and STALMANS, R., (1993), *Copper Based Shape Memory Alloys and the Martensitic Transformation*, **Proc. of ICOMAT-92**, Monterey Institute for Advanced Studies, 1015-1025, USA.
- LIIM, J., (1988), *Total Energy Calculations in Solid State Physics*, **Rep. Prog. Phys.**, **51**, 105.
- IMAFUKU, M., YAMAMOTO, R. and DOYAMA, M., (1982), *Computer Studies on Self-Interstitials in Magnesium*, **Yamada Sci. Found.**, Pub. by Uni. of Tokyo Press, 145-148.
- KAINUMA, R., TAKAHASHI, S. and ISHIDA, K., (1996), *Thermoelastic Martensite and Shape Memory Effect in Ductile Cu-Al-Mn Alloys*, **Metall. and Mater. Trans. A**, **27A**, 2187-2195.
- KAJIWARA, S. and KIKUCHI, T., (1990), *Shape Memory Effect and Related Transformation Behavior in Fe-Ni-C Alloys*, **Acta Metall. Mater.**, **38**(5), 847-855.
- KATIRCIOĞLU, S. and ERKOÇ, Ş., (1989), *Molecular-Dynamics Simulation of Gallium Microclusters*, **J. of Crys. Growth**, **94**, 807.
- KAYALI, N., (1993), *Cu-Zn-Al Alaşımlarında Martensit Stabilizasyonu ve Yaşlandırma Etkileri*, Doktora Tezi, **Fırat Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü**, ELAZIĞ.
- KAYALI, N., ÇAKMAK, S., ARTUNÇ, E. and ADIGÜZEL, O., (1995), *Cycling Effects on Transformation Behaviour in Shape Memory Cu-Zn-Al Alloys*, **J. de Physique. IV**, **5**(C8), 895-900.
- KAYALI, N., ÖZGEN, S. and ADIGÜZEL, O., (1997), *Ageing Effects on Ordering Degree and Morphology of 18R-Type Martensite in Shape Memory Cu-Zn-Al Alloys*, **Mater. Research Bull.**, **32**(5), 569-578.
- KERR, W. C., HAWTHORNE, A. M., GOODING, R. J., BISHOP, A. R. and KRUMHANS, J. A., (1992), *First-Order Displacive Structural Phase Transitions Studied by Computer Simulation*, **Phys. Rev. B**, **45**(13), 7036.
- KHACHATURYAN, A. G., SHAPIRO, S. M. and SEMENOVSKAYA, S., (1991), *Adaptive Phase Formation in Martensitic Transformation*, **Phys. Rev. B**, **43**, 10832.
- KINUGAWA, K., (1993), *Structures of Disordered Alkali Chlorides in Normal and Compressed States - An Isothermal-Isobaric Molecular-Dynamics Study*, **Phys. Rev. B**, **48**(14), 10097-10109.
- KITTEL, C., (1996), **Introduction to Solid State Physics**, 7th ed., John Wiley & Sons, Inc., NEW YORK.
- KLUGE, M. D., RAY, J. R. and RAHMAN, A., (1987), *Amorphous - Silicon Formation by Rapid Quenching: A Molecular Dynamics Study*, **Phys. Rev. B**, **36**(8), 4234.

- KOB, W. and ANDERSEN, H. C., (1994), *Scaling Behavior in the Beta-Relaxation Regime of a Supercooled Lennard-Jones Mixture*, **Phys. Rev. Lett.**, **73**(10), 1376-1379.
- KOZUBSKI, R., (1993), *Thermal Vacancies in B2 and L1₂ Ordering Alloys*, **Acta Metall. Mater.**, **41**(9), 2565-2575.
- KRUISMAN, J. J., VITEK, V. and HOSSON, J. Th. M., (1988), *Atomic Structure of Stoichiometric and Non-Stoichiometric Grain Boundaries in A₃B Compounds with L1₂ Structure*, **Acta Metall.**, **36**(10), 2729-2741.
- KRUMHANS, J. A., (1995), *Viewpoints on Microscopic and Mesoscopic Transformation Processes in Martensite*, **J. de. Physique III**, **5**(C2), 3-14.
- KRUMHANS, J. A. and BARSCH, G. R., (1993), *Views from Physics on Martensitic Transformations*, **Proc. of ICOMAT-92**, Monterey Institute for Advanced Studies, 25-35, USA.
- KUIYING, C., XIANWEI, S., XIUMU, Z. and YIYI, L., (1996), *Rapid Solidification of Cu-25at.%Ni Alloy: Molecular Dynamics Simulations Using Embedded Atom Method*, **Mater. Science and Engin.**, **A214**, 139-145.
- KUZUCU, V., ÖZGEN, S. ve ADIGÜZEL, O., (1996), *Katı Kripton Kristalinin Moleküler Dinamik Simülasyonu ile İncelenmesi*, **J. Scientific Res. Foun., Science and Engin.**, **1**(2), 40-49.
- LANDMAN, U., LUEDTKE, W. D., RIBARSKY, M. W., BARNETT, R. N. and CLEVELAND, C. L., (1988), *Molecular-Dynamics Simulations of Epitaxial Crystal Growth from the Melt: I. Si(100)*, **Phys. Rev. B**, **37**(9), 4637.
- LEE, K. Y. and RAY, J. R., (1989), *Mechanism of Pressure-Induced Martensitic Phase Transformations: A Molecular-Dynamics Study*, **Phys. Rev. B**, **39**(1), 565.
- LIU, C. L. and ADAMS, J. B., (1992), *Diffusion Mechanisms on Ni Surfaces*, **Surface Science**, **265**, 262.
- LU, J. and SZPUNAR, J. A., (1993), *Molecular-Dynamics Simulation of Rapid Solidification of Aluminum*, **Acta Metall. Mater.**, **41**(8), 2291-2295.
- LU, J. and SZPUNAR, J. A., (1995), *Molecular Dynamics Simulation on Crystallization of Amorphous Al*, **Scripta Metall et Mater.**, **32**(12), 1957-1963.
- LÜ, L., AERNOUDT, E., WOLLANTS, P., HUMBEECK, J. V. and DELAEY, L., (1993), *Prediction of Reversion Stress of Shape Memory Alloys during Martensitic Transformation*, **Proc. of ICOMAT-92**, 1039-1045, Monterey Institute for Advanced Studies, USA.
- LUTSKO, J. F., WOLF, D., YIP, S., PHILLPOT, S. R. and NGUYEN, T., (1988), *Molecular-Dynamics Method for the Simulation of Bulk-Solid Interfaces at High Temperatures*, **Phys. Rev. B**, **38**, 11572.
- MACDONALD, E. D., (1979), *An Atomic Model of Strain Induced Martensitic Transformations*, **Proc. of ICOMAT-79**, Cambridge, Massachusetts, 325-330, USA.

- MADANGOPAL, K., JUGRAJ, S. and BANERJEE, S., (1991), *Self-Accommodation in Ni-Ti Shape Memory Alloys*, **Scripta Metall.**, **25**, 2153-2158.
- MALARRIA, J. and SADE, M., (1994), *The Effect of Temperature on Pseudoelastic Cycling of Cu-Zn-Al Single Crystals*, **Scripta Metall. et Mater.**, **30**, 241-246.
- MARTYNOV, V. V., ENAMI, K., KHANDROS, L. G., TKACHENKO, A. V. and NENNO, S., (1983), **Scripta Metall.**, **17**, 1167.
- METALS HANDBOOK, (1993), *Properties of Pure Metals*, **ASM International**, **2**, 1110-1169.
- MATSUMOTO, O., MIYAZAKI, S., OTSUKA, K. AND TAMURA, H., (1987), *Crystallography of Martensitic Transformation in Ti-Ni Single Crystals*, **Acta Metall.**, **35**(8), 2137-2144.
- MIDDEN, H. J. P., (1993), *Atomistic Modelling of Ni-Ti*, **Proc. of ICOMAT-92**, Monterey Institute for Advanced Studies, 47-52, USA.
- MIRACLE, D. B., (1993), *The Physical and Mechanical Properties of Ni-Al*, **Acta Metall. Mater.**, **41**(3), 649-684.
- MIYAZAKI, S. and OTSUKA, K., (1989), *Development of Shape Memory Alloys*, **ISIJ International**, **29**(5), 353-377.
- MIYAZAKI, S. and WAYMAN, C. M., (1988), *The R-Phase Transition and Associated Shape Memory Mechanism in Ti-Ni Single Crystals*, **Acta Metall.**, **36**(1), 181-192.
- MIYAZAKI, S., OTSUKA, K. and WAYMAN, C. M., (1989), *The Shape Memory Mechanism Associated with the Martensitic Transformation in Ti-Ni Alloys-II. Variant Coalescence and Shape Recovery*, **Acta Metall. and Mater.**, **37**(7), 1885.
- MOODY, M. C., RAY, J. R. and RAHMAN, A., (1986), *Free Energy Difference Calculations Comparing fcc and hcp Structures Using Molecular Dynamics Computer Simulations*, **J. Chem. Phys.**, **84**(3), 1795-1802.
- MOODY, M. C., RAY, J. R. and RAHMAN, A., (1987), *Close-Packed (Polytypic) Structures in Molecular-Dynamics Simulations*, **Phys. Rev. B**, **35**(2), 557.
- MURAKAMI, Y., (1972), *Lattice Softening, Phase Stability and Elastic Anomaly of the β -Au-Cu-Zn Alloys*, **J. of the Phys. Socie. of Japan**, **33**(5), 1350.
- NAJAFABADI, R. and KALONJI, G., (1988), *Mechanical Stability Criteria for Interatomic Potential Functions Used in Computer Simulations of Materials*, **Acta Metall.**, **36**(4), 917.
- NAJAFABADI, R., SROLOVITZ, D.J., MA, E. and ATZMON, M., (1993), *Thermodynamic Properties of Metastable Ag-Cu Alloys*, **J. Appl. Phys.**, **74**(5), 3144-3149.
- NISHIYAMA, Z., (1978), *Martensitic Transformation*, Academic Press, NEW YORK.
- NOSÉ, S., (1984), *A Unified Formulation of the Constant Temperature Molecular Dynamics Methods*, **J. Chem. Phys.**, **81**(1), 511.

- NOSÉ, S. and KLEIN, M. L., (1983), *A Study of Solid and Liquid Carbon Tetrafluoride Using the Constant Pressure Molecular Dynamics Technique*, **J. Chem. Phys.**, **78**(11), 6928.
- NUMAKURA, H., YOTSUI, G. and KOIWA, M., (1995), *Calculation of the Strength of Snoek Relaxation in Dilute Ternary bcc Alloys*, **Acta Metall. et Mater.**, **43**(2), 705-714.
- OGORODNIKOV, V. V. and POKROPIVNY, V. V., (1991), *Empirical N-Body Interatomic Potential for bcc Transition Metals*, **Phys. Stat. Sol (b)**, **166**, 69.
- OHKAWA, T. TEI, EDAGAWA, K. and TAKEUCHI, S., (1993), *Structure Modelling of Realistic QuasiCrystals by Use of Interatomic Potentials*, **J. Non-Crystalline Solids**, **153**(Feb), 264-267.
- OTSUKA, K. and SHIMIZU, K., (1986), *Pseudoelasticity and Shape Memory Effects in Alloys*, **International Metals Review**, **31**(3), 93-114.
- OTSUKA, K., OHBA, T., TOKONAMI, M. and WAYMAN, C. M., (1993), *New Description of Long Period Stacking Order Structures of Martensites in β -Phase Alloys*, **Scripta Metall. et Mater.**, **29**, 1359-1364.
- ÖZGEN, S., KUZUCU, V. ve ADIGÜZEL, O., (1996a), *Kriptonun Katı-Sıvı Faz Geçişinin Bilgisayar Simülasyonu ile İncelenmesi*, **J. Scientific Res. Foun., Science and Engin.**, **1**(3), 26-36.
- ÖZGEN, S., KUZUCU, V. ve ADIGÜZEL, O., (1996b), *Yüksek Basıncıta Ksenon Kristalinin Bulk Özellikleri*, **F.Ü. Fen ve Müh. Bilimleri Der.**, **8**(2), 135-142.
- ÖZGEN, S., KUZUCU, V. ve ADIGÜZEL, O., (1996c), *Ksenon'un Katı-Sıvı Faz Dönüşümünün İzobarik-İzoentalpik Moleküler Dinamik Simülasyonu*, **F.Ü. Fen ve Müh. Bilimleri Der.**, **8**(2), 125-134.
- ÖZGEN, S., KUZUCU, V. and ADIGÜZEL, O., (1997), *Molecular Dynamics Simulation of Argon in Solid-Liquid Phase Transformation Region*, **Tr. J. of Physics**, basımda.
- PACKARD, W. E. and WEBB, M. B., (1988), *Xenon and Krypton Adsorption on Ge(111)*, **Surface Science**, **195**(3), 371-391.
- PARRINELLO, M., (1986), *Molecular-Dynamics Study of Crystal Structure Transformations*, in *Molecular-Dynamics Simulation of Statistical-Mechanical Systems*, (Eds.) G. Cissotti and G. Hoover, **Elsevier Science. Pub.**, 204, THE NETHERLANDS.
- PARRINELLO, M. and RAHMAN, A., (1980), *Crystal Structure and Pair Potentials: A Molecular-Dynamics Study*, **Phys. Rev. Lett.**, **45**(11), 1196.
- PARRINELLO, M. and RAHMAN, A., (1981), *Polymorphic Transitions in Single Crystals: A New Molecular Dynamics Method*, **J. Appl. Phys.**, **52**(12), 7182.
- PAXTON, A. T. and SUTTON, A. P., (1989), *A Tight-Binding Study of Grain Boundaries in Silicon*, **Acta Metall. Mater.**, **37**(7), 1693-1715.
- PAYNE, M. C., TETER, M. P., ALLAN, D. C., ARIAS, T. A and JOANNOPOULOS, J. D., (1992), *Iterative Minimization Techniques for ab Initio Total-Energy Calculations: Molecular Dynamics and Conjugate Gradients*, **Rev. of Modern Phys.**, **64**(4), 1045-1097.

- PHILLIPS, R., ZOU, J., CARLSSON, A. E. and WIDOM, M., (1994), *Electronic-Structure-Based Pair Potentials for Aluminum-Rich Cobalt Compounds*, **Phys. Rev. B**, **49**(14), 9322.
- PHUONG, L. D., NGUYEN, M. D and PASTUREL, A., (1993a), *Microscopic Approach to the Structure of Liquid $\text{Al}_{80}\text{Mg}_{20}$ and $\text{Al}_{80}\text{Ni}_{20}$ Alloys*, **Phys. Rev. Lett.**, **71**(3), 372-375.
- PHUONG, L. D., MANH, D. N. and PASTUREL, A., (1993b), *Interatomic Forces and Atomic-Structure of Liquid $\text{Al}_{80}\text{Mg}_{20}$ Alloys*, **J. Phys.-Condens. Matter.**, **5**(33), L381-L386.
- PICORNELL, C., SADE, M. and CESARI, E., (1994), *Characteristics of the Martensitic Transformation and the Induced Two-Way Shape Memory Effect after Training by Compressive Pseudoelastic Cycling in Cu-Zn-Al Single Crystals*, **Metall. and Mater. Trans. A**, **25A**, 687-695.
- PORTER, D. A. and EASTERLING, K. E., (1992), *Phase Transformations in Metals and Alloys*, 1, Second Edition, *Chapman & Hall, T. J. Press* (Padstow) Ltd., UK.
- POTAPOV, P. L., SONG, S. Y., UDOVENKO, V. A. and PROKOSHIN, S. D., (1997), *X-Ray Study of Phase Transformations in Martensitic Ni-Al Alloys*, **Metall. and Mater. Trans. A**, **28A**, 1133-1142.
- PURTON, J. and CATLOW, C. R. A., (1990), *Computer Simulation of Feldspar Structure*, **American Mineralogist**, **75**, 1268.
- RAHMAN, A., (1964), *Correlations in the Motion of Atoms in Liquid Argon*, **Phys. Rev.**, **136**, A405.
- RAY, J. R., (1983), *Molecular Dynamics Equations of Motion for Systems Varying in Shape and Size*, **J. Chem. Phys.**, **79**(10), 5128.
- RAY, J. R., (1988), *Elastic Constants and Statistical Ensembles in Molecular Dynamics*, 110, **North-Holland**, Amsterdam.
- RAY, J. R., (1990), *Quantum Isoenthalpic-Isotension Method for Studying Solid Phase Transformations*, **Phys. Rev. B**, **41**(10), 6994.
- RAY, J. R. and RAHMAN, A., (1985), *Statistical Ensembles and Molecular Dynamics Studies of Anisotropic Solids. II.*, **J. Chem. Phys.**, **82**(9), 4243.
- RAY, J. R. and RAHMAN, A., (1988), *Molecular Dynamics Methods to Study Structural Phase Transformations in Solid*, **Physica B**, **150**, 250.
- RAY, J. R. and VASHISHTA, P., (1989), *Low Temperature Phase Transformation in Superionic Conductors: A Molecular Dynamics Study of Silver Sulfide*, **J. Chem. Phys.**, **90**(11), 6580.
- RAY, J. R., RAHMAN, A. and VASHISHTA, P., (1989), *New Forms of Molecular Dynamics and Superionic Conductors*, **Superionic Solids and Solid Electrolytes**, 553-567.
- RICHARDSON, C. F. and CLANCY, P., (1992), *Contribution of Thermal Conductivity to the Crystal-Regrowth Velocity of Embedded-Atom-Method-Modeled Metals and Metals Alloys*, **Phys. Rev. B**, **45**(21), 12260-12267.

- RIGBY, M., SMITH, E. B., WAKEHAM, W. A. and MAITLAND, G. C., (1986), *The Forces Between Molecules*, Published by Oxford University Press, Clarendon Press, 144, NEW YORK.
- RUBIA, T. D. De La, CARO, A. and SPACZER, M., (1993), *Kinetics of Radiation-Induced Disordering of A₃B Intermetallic Compounds - A Molecular-Dynamics-Simulation Study*, **Phys. Rev. B**, **47**(17), 11483-11486.
- SABURI, T., NENNO, S. and WAYMAN, C. M., (1979), *Shape Memory Mechanisms in Alloys*, **Proc. of ICOMAT-79**, Cambridge, Massachusetts, 619-632, USA.
- SCHNEIDER, T. and STOLL, E., (1973), *Molecular-Dynamics Investigation of Structural Phase Transitions*, **Phys. Rev. Lett.**, **31**(20), 1254.
- SCHNEIDER, T. and STOLL, E., (1976), *Molecular-Dynamics Study of Structural-Phase Transitions. I. One-Component Displacement Models*, **Phys. Rev. B**, **13**(3), 1216.
- SCHWARZ, K., MOHN, P., SLIWKO, V. L. and BLAHA, P., (1995), *Calculations for Martensitic Phase Transformations by Quantum Mechanics and Thermodynamics*, **J. de Physique. IV**, **5**(C2), 47-52.
- SHAO, Y., CLAPP, P. C. and RIFKIN, J. A., (1996), *Molecular Dynamics Simulation of Martensitic Transformations in NiAl*, **Metall. and Mater. Trans. A**, **27A**, 1477-1489.
- SHIMIZU, K., (1993), *Studies of Martensitic Transformations in the Past 40 Years*, **Proc. of ICOMAT-92**, 13-24, Monterey Institute for Advanced Studies, USA.
- SITTNER, P., HARA, Y. and TOKUDA, M., (1995), *Experimental Study on the Thermoelastic Martensitic Transformation in Shape Memory Alloy Polycrystal Induced by Combined External Forces*, **Metall. and Mater. Trans. A**, **26A**, 2923-2935.
- SRIVASTAVA, D., MADANGOPAL, K., BANERJEE, S. and RANGANATHAN, S., (1993), *Self-Accommodation Morphology of Martensite Variants in Zr-2.5wt%Nb Alloy*, **Acta Metall.**, **41**(12), 3445-3454.
- SUZUKI, T., (1976), *Computer Simulation of the Stress Induced Martensitic Transformation*, Proceedings of the First **JIM International Symposium** on 'New Aspects of Martensitic Transformation', held at Kobe, May 10-12, (The Japan Institute of Metals), 357, JAPAN.
- SUZUKI, T., (1978), *Non-Linear Mechanical Model for Martensitic Transformation*, **J. of the Physical Society of Japan**, **45**(3), 860.
- STALMANS, R., HUMBEECK, J. V. and DELAEY, L., (1992), *The Two Way Memory Effect in Copper-Based Shape Memory Alloys - Thermodynamics and Mechanisms*, **Acta Metall. Mater.**, **40**(11), 2921-2931.
- STEIN, D. J. and SPERA, F. J., (1996), *Molecular Dynamics Simulations of Liquids and Glasses in the System NaAlSiO₄-SiO₂: Physical Properties and Transport Mechanisms*, **American Mineralogist**, **81**, 284.

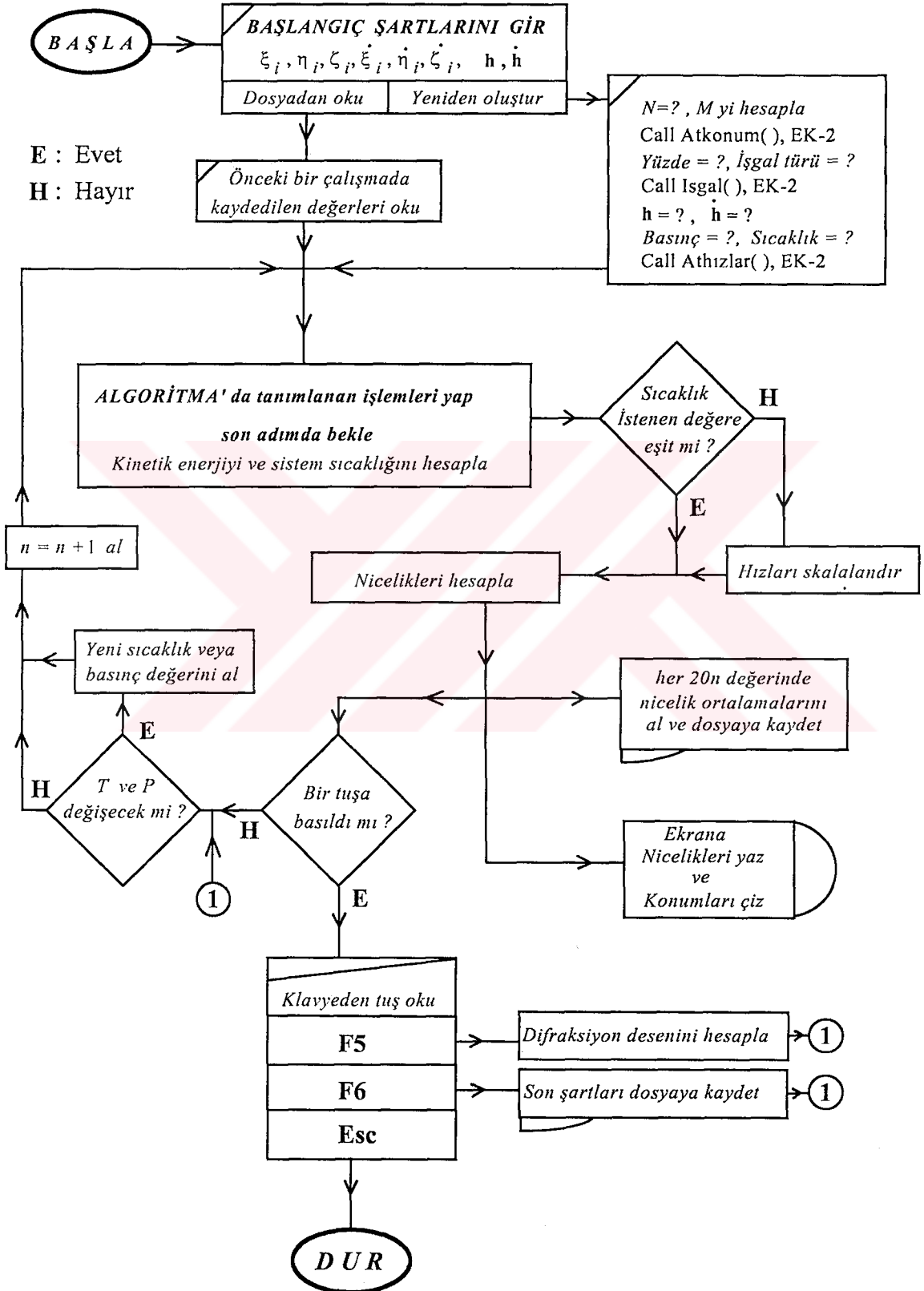
- STILLINGER, F. H. and WEBER, T. A., (1985), *Computer Simulation of Local Order in Condensed Phases of Silicon*, **Phys. Rev. B**, **31**(8), 5262.
- SWOPE, W. C. and ANDERSEN, H. C., (1982), *A Computer Simulation Method for the Calculation of Equilibrium Constants for the Formation of Physical Clusters of Molecules: Application to Small Water Clusters*, **J. Chem. Phys.**, **76**(1), 637.
- ŞENVAR, C. ve ALPAUT, O., (1980), *Maddenin Üç Hali*, 367, Hacettepe Üniversitesi Yayınları A32, *Yazıl Matbaası*, ANKARA.
- TADAKA, T., NKATA, Y. and SHIMIZU, K., (1995), *Occupancy Sites of Constituent Atoms and Their Effects on the Martensitic Transformations in some Cu-Based and Ti-Ni-Based Ternary Alloys*, **J. de Physique IV**, **5**(C8), 81-90.
- TOXVAERD, S., (1982), *A New Algorithm for Molecular Dynamics Calculations*, **J. Computational Physics**, **47**, 444.
- TSE, J. S. and KLUG, D. D., (1992), *Structural Memory in Pressure-Amorphized ALPO₄*, **Science**, **255**(50-51), 1559-1561.
- TUCKERMAN, M. E. and PARRINELLO, M., (1994), *Integrating the Car-Parrinello Equations. I. Basic Integration Techniques*, **J. Chem. Phys.**, **101**(2), 1302-1315.
- TÜTÜNCÜ, H. M. and ÇOLAKOĞLU, K., (1996), *The Applicability of the Modified Morse-Potential Function for some Cubic Crystals*, **Tr. J. of Physics**, **20**, 1083-1091.
- WARLIMONT, H. and DELAEY, L., (1974), *Martensitic Transformation in Copper- Silver- and Gold Based Alloys*, Pergamon Press, USA.
- WAYMAN, C. M., (1994), *The Phenomenological Theory of Martensite Crystallography: Interrelationships*, **Metall. and Mater. Trans. A**, **25A**, 1787-1795.
- WECHSLER, M. S., (1985), *Martensitic Transformations in Solids*, Iowa State University Ames, Iowa, USA.
- WECHSLER, M. S., LIEBERMAN, D. S. and READ, T. A., (1953), *On the Theory of the Formation of Martensite*, **Transactions AIME (J. of Metals)**, **Nov.**, 1503-1515.
- WENTZCOVITCH, R. M. and MARTINS, J. L., (1991), *First Principles Molecular Dynamics of Li: Test of a New Algorithm*, **Solid State Communications**, **78**(9), 831-834.
- WOLF, D., (1989), *Structure-Energy Correlation for Grain Boundaries in fcc Metals-I. Boundaries on the (111) and (100) Planes*, **Acta Metall. Mater.**, **37**(7), 1983.
- WOODCOCK, L. V., (1971), *Isothermal Molecular Dynamics Calculations for Liquid Salts*, **Chem. Phys. Lett.**, **10**, 257.
- VERLET, L., (1967), *Computer Experiments on Classical Fluids. I. Thermodynamical Properties of Lennard-Jones Molecules*, **Phys. Rev.** **159**, 98.
- YAMAMOTO, R., (1982), *Lattice Vibrations around a Vacancy and Vacancy Clusters in Metals*, **Yamada Science Foundations**, Pub. by Univ. of Tokyo Press, 120-125.

YELON, W. B., ROSS, F. K. and KRAWITZ, A. D., (1992), *Neutron Diffraction*, **ASM Handbook, Materials Characterization**, **10**, 420-426.

YIP, S., (1986), *Atomistic Simulations in Materials Science*, in *Molecular-Dynamics Simulation of Statistical-Mechanical Systems*, (Eds.) G. Cissotti and G. Hoover, **Elsevier Science Pub.**, 523, THE NETHERLANDS.



EK-1: Bilgisayar Programının Akış Şeması



EK-2 : Altprogramlar

C **Başlangıç Atom Konumlarının Belirlenerek Bir Diziye Aktarılması**

C n : MD hücresi içindeki toplam atom sayısıdır.

C m : Tek boyutta birim hücre sayısıdır.

SUBROUTINE ATKONUM(psi, eta, zta, n, m)

REAL psi(*), eta(*), zta(*)

ibaz1 = -1

DO 10 i = 0, m

DO 10 j = 0, m

DO 10 k = 0, m

ibaz1 = ibaz1 + 2

! Küp Köşelerinin Koordinatları Dizide Tek Numaralı.

psi(ibaz1) = i / (m+1)

eta(ibaz1) = j / (m+1)

zta(ibaz1) = k / (m+1)

ibaz2 = ibaz1 + 1

! Cisim Merkezlerinin Koordinatları Dizide Çift Numaralı.

psi(ibaz2) = (i + 0.5) / (m+1)

eta(ibaz2) = (j + 0.5) / (m+1)

zta(ibaz2) = (k + 0.5) / (m+1)

10 CONTINUE

RETURN

END

C -----

C **İşgal Atomlarının Örgü Noktası Numaralarının Belirlenmesi ve Bir Diziye Aktarılması ...**

C..... isgalno: işgal atomlarının örgü noktası numaralarının atandığı dizi.

C..... yuzde : birinci elementin atomik yüzdesi.

C..... b : MD hücre boyu

C..... abc : β tipi alt örgünün birinci düzlemindeki atomik koordinatların sıralanma periyodu.

SUBROUTINE ISGAL(psi, isgalno, yuzde, n, b, dagil)

REAL psi(*), rboy(200)

DIMENSION isgalno(*), katno(200)

CHARACTER*6 dagil

n2 = 2*n

nisgal = NINT(n*(yuzde/100.)) - (n/2)

! işgal atomlarının sayısını belirle.

CALL seed(55)

IF(dagil.EQ. 'duzgun') GOTO 1

IF(dagil.EQ. 'duzsiz') GOTO 2

IF(dagil.EQ. 'kumyap') GOTO 3

1 baz = 0.5 / b

! düzgün dağılım başlangıcı

abc = 2. / b + baz

isay = 0

DO 20 i = 0, 4

```

    xar = i*abc + 0.05
    xek = i*abc - 0.05
DO 20 j = 0, 4
    yar = j*abc + 0.05
    yek = j*abc - 0.05
DO 20 k = 0, 4
    zar = k*abc + 0.05
    zek = k*abc - 0.05
    DO 10 L = 2, n, 2
        IF(psi(L) .GT.xek .AND. psi(L) .LT.xar .AND.
&          psi(L+n) .GT.xek .AND. psi(L+n) .LT.xar .AND.
&          psi(L+n2) .GT.xek .AND. psi(L+n2) .LT.xar ) THEN
            isay = isay + 1
            isgalno(isay) = L
        ENDIF
10      CONTINUE
20      CONTINUE
    bazs = 1.5 / b
    abc = 2. / b + bazs
DO 40 i = 0, 4
    xar = i*abc + 0.05
    xek = i*abc - 0.05
DO 40 j = 0, 4
    yar = j*abc + 0.05
    yek = j*abc - 0.05
DO 40 k = 0, 4
    zar = k*abc + 0.05
    zek = k*abc - 0.05
    DO 30 L=2, n, 2
        IF(psi(L) .GT.xek .AND. psi(L) .LT.xar .AND.
&          psi(L+n) .GT.xek .AND. psi(L+n) .LT.xar .AND.
&          psi(L+n2) .GT.xek .AND. psi(L+n2) .LT.xar ) THEN
            isay = isay + 1
            isgalno(isay) = L
        ENDIF
30      CONTINUE
40      CONTINUE
    RETURN
2  DO i = 1, nisgal
50      CALL random(rand)
        irand = (rand*((n/2)-1)) + 1
        isgalsay = 2*irand
        DO 60 k = 1, i-1
            IF(isgalno(k) .EQ. isgalsay) GOTO 50
60      CONTINUE
        isgalno(i) = isgalsay
ENDDO
RETURN

```

! gelişigüzel dağılım başlangıcı

! Gelişigüzel çift sayı üret.

! Diziye aynı sayıyı birden fazla atama.

```

3      DO i = 1, 200                                     ! Kümeli dağılım başlangıcı
        rboy(i) = 0.0
        katno(i) = 0
      ENDDO
      imaxsay = 0
      maxnsay = 10                                     ! Bir kümede bulunabilecek en fazla atom sayısı
70     CALL random(rand)                                ! -----
        rx = rand*0.8                                  !
      CALL random(rand)                                !           Gelişigüzel küme vektörünün bileşenleri
        ry = rand*0.8                                  !
      CALL random(rand)                                !
        rz = rand*0.8                                  ! -----
      CALL random(rand)
        ksayi = (rand*(maxnsay-1)) + 1                 ! Gelişigüzel üretilen küme atom sayısı
        isay1 = 0
      DO 80 i = 2, n, 2
        x = rx - psi(i)
        y = ry - psi(i+n)
        z = rz - psi(i+n2)
        rr = SQRT(x*x + y*y + z*z)
        IF(rr .GT. 0.35) GOTO 80
        isay1 = isay1 + 1
        katno(isay1) = i
        rboy(isay1) = rr
80     CONTINUE
        isay2 = 0
      DO 90 rd = 0.01, 0.35, 0.01
        rde = rd - 0.005
        rda = rd + 0.005
        DO 100 j = 1, isay1
          IF(isay2 .GE. ksayi) GOTO 70
          IF(rboy(j) .LT. rda .AND. rboy(j) .GE. rde) THEN
            isay2 = isay2 + 1
          DO 110 k = 1, imaxsay
            IF(isgalno(k) .EQ. katno(j)) GOTO 100
            imaxsay = imaxsay + 1
            isgalno(imaxsay) = katno(j)
            IF(imaxsay .EQ. isgalats) RETURN
            IF(imaxsay .NE. isgalats) 70
          110
        ENDIF
      100 CONTINUE
      90 CONTINUE
      RETURN
END

```

C..... *Başlangıç Atom Hızlarının Belirlenmesi ve Bir Diziye Aktarılması*

C..... *hiz(...)* : Atom hızlarının atandığı $3 \times N$ boyutlu bir dizi. Hızların her üç bileşenini ihtiva eder.
 C..... *dt* : İntegrasyon adımı büyüklüğüdür. Elde edilen hızlar *dt* ile çarpılarak integrasyon
 C..... algoritmasında işlenmeye hazır hale getirilir.
 C..... *beta* : istenilen sistem sıcaklığının (tref) eşbölüşüm teoreminden hesaplanan sistem
 C..... sıcaklığına oranıdır.

SUBROUTINE ATHIZLAR(hiz, n, dt, tref, iset)

REAL hizdiz(*)

REAL rand1, rand2, hiz1, hiz2, cifthiz, sayı

n2 = 2*n

n3 = 3*n

skafak = 1.0 / (3.0*n + 9.0)

CALL ranset(iset)

DO 10 i=1, n3, 2 !-----

1 CALL random(rand1) ! Polar Metot ile Gauss Dağılımının elde Edilmesi

CALL random(rand2)

hiz1 = 2.0*rand1 - 1.0

hiz2 = 2.0*rand2 - 1.0

cifthiz = hiz1*hiz1 + hiz2*hiz2

IF(cifthiz .GE. 1.0) GOTO 1

sayı = -2.0*ALOG(cifthiz) / cifthiz

hizdiz(i) = hiz1*SQRT(sayı)

hizdiz(i+1) = hiz2*SQRT(sayı)

10 CONTINUE !----- Gauss Dağılımı İşleminin Sonu -----

ekin = 0.0

orthizx = 0.0

orthizy = 0.0

orthizz = 0.0

DO 20 i=1, n

orthizx = orthizx + hizdiz(i)

orthizy = orthizy + hizdiz(i+n)

orthizz = orthizz + hizdiz(i+n2)

20 CONTINUE

orthizx = orthizx / n

orthizy = orthizy / n

orthizz = orthizz / n

DO 30 i=1, n

hizdiz(i) = hizdiz(i) - orthizx

hizdiz(i+n) = hizdiz(i+n) - orthizy

hizdiz(i+n2) = hizdiz(i+n2) - orthizz

ekin = ekin + hizdiz(i) * hizdiz(i)

ekin = ekin + hizdiz(i+n) * hizdiz(i+n)

ekin = ekin + hizdiz(i+n2) * hizdiz(i+n2)

30 CONTINUE

beta = dt * SQRT((tref / (skafak*ekin)))

DO 40 i=1, n3

40 hizdiz(i) = beta * hizdiz(i) ! Maxwell Hız Dağılımına Dönüşüm

RETURN

END