

T.C.
BİTLİS EREN ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

FİZİK ANABİLİM DALI
YÜKSEK LİSANS TEZİ

PLATİN AĞIRLIKLİ ALAŞIMLARDA KRİSTALLEŞME KİNETİKLERİNİN
MOLEKÜLER DİNAMİK YÖNTEM İLE İNCELENMESİ

Servet KIZILAĞAÇ

HAZİRAN 2017

FİZİK ANABİLİM DALI
YÜKSEK LİSANS TEZİ

PLATİN AĞIRLIKLİ ALAŞIMLARDA KRİSTALLEŞME KİNETİKLERİNİN
MOLEKÜLER DİNAMİK YÖNTEM İLE İNCELENMESİ

Hazırlayan
Servet KIZILAĞAÇ

Danışman
Yrd. Doç. Dr. Fatih Ahmet ÇELİK

Jüri Üyeleri
Doç. Dr. Koray KÖKSAL
Yrd. Doç. Dr. Fatih Ahmet ÇELİK
Yrd. Doç. Dr. Bayram GÜNDÜZ

HAZİRAN 2017

Servet KIZILAĞAÇ tarafından hazırlanan “Platin Ağırlıklı Alaşımlarda Kristalleşme Kinetiklerinin Moleküler Dinamik Yöntemle İncelenmesi” adlı tez çalışması 16.06.2017 tarihinde yapılan sınavla aşağıdaki jüri tarafından oy birliği ile Bitlis Eren Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik Ana Bilim Dalında YÜKSEK LİSANS TEZİ olarak kabul edilmiştir.

Jüri Üyeleri

Doç.Dr. Koray KÖKSAL
(Başkan)

Yrd.Doç.Dr. Fatih Ahmet ÇELİK
(Danışman)

Yrd.Doç.Dr. Bayram GÜNDÜZ
(Üye)

İmza



Bu tezin kabulü, Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun 20.../07/2017 gün ve 24.../01... sayılı karar ile onaylanmıştır.



Doç. Dr. Koray KÖKSAL
Enstitü Müdürü

ÖZET

PLATİN AĞIRLIKLİ ALAŞIMLARDA KRİSTALLEŞME KİNETİKLERİNİN MOLEKÜLER DİNAMİK YÖNTEM İLE İNCELENMESİ

Servet KIZILAĞAÇ

Yüksek Lisans Tezi

Bitlis Eren Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü

Fizik Anabilim Dalı

Danışman: Yrd. Doç. Dr. Fatih Ahmet ÇELİK

Haziran 2017, 52 Sayfa

Sunulan çalışmada Platin-Paladyum (Pt-Pd) alaşım sistemin Pt'nin farklı konsantrasyonları için termal süreçlerde kritik yarıçap ve Avrami katsayısı (üsteli) gibi kristalleşme özellikleri Moleküler Dinamik (MD) metot kullanılarak incelenmiştir. Moleküler dinamik yönteminde Sutton-Chen (SC) Gömülü Atom Metodu (GAM) olan yarı-deneysel potansiyel enerji fonksiyonu kullanılmıştır. Amorf fazdan kristal faza dönüşüm sürecinde ve farklı tavlama sıcaklıklarında hacim kesiti Honeycutt-Andersen (HA) metodu kullanılarak kristal tip bağlı çiftlerin sistem içindeki yüzdesel oranları elde edilerek bulunmuştur. Böylece, modellenen sistemin kristalleşme özelliklerini belirlemek için deneysel verilerden elde edilen Avrami katsayıları deneysel yöntemlerin dışında MD yöntem ile hesaplanmıştır. Bunun yanı sıra, kristalleşme sürecinde sistemin yapısal özellikleri belirlemek için Radyal Dağılım Fonksiyonları (RDF) kullanılmıştır. Sonuç olarak, Pt'nin alaşım sistemi içinde konsantrasyon oranı arttıkça amorf fazdan itibaren kristalleşmenin daha kolay gerçekleştiği görülmüştür.

Anahtar kelimeler: Platin-Paladyum (Pt-Pd), Moleküler Dinamik, Yerel Düzen, Honeycutt-Andersen (HA) metodu, Benzetim.

ABSTRACT

INVESTIGATION OF CRYSTALLIZATION KINETICS IN PLATINUM- BASED ALLOYS BY MOLECULAR DYNAMICS METHOD

Servet KIZILAĞAÇ

Master Thesis

Bitlis Eren University Graduate School of Natural and Applied Sciences

Department of Physics

Supervisor: Asst. Prof. Dr. Fatih Ahmet ÇELİK

June 2017, 52 pages

In this study, the crystallization properties of platinum-palladium (Pt-Pd) alloy system such as critical radius, Avrami exponent (coefficients) for different concentrations of Pt during thermal processes have been investigated by using the Molecular Dynamics (MD) method. The Sutton-Chen (SC) Embedded Atom Method (GAM) which is a semi experimental potential energy function has been used in the Molecular Dynamics Method (MD). The volume fraction has been found by applied process of transformation from amorphous to crystal phase at different annealing temperatures by using Honeycutt-Andersen (HA) method obtained percentage rations of crystal-type bonded pairs in the system. Thus, Avrami coefficients obtained from experimental methods have been calculated by the MD method except for the experimental methods, and also Radial Distribution Functions (RDF) have been used to determine the structural properties of the system during the crystallization process. As a result, it has been observed that the crystallization occurs more easily as the concentration ratio of Pt increases in the alloy system.

Keywords: Platinum-Palladium (Pt-Pd), Molecular Dynamics, Local Order, Honeycutt-Andersen (HA) method, Simulation.

TEŞEKKÜR

Yüksek Lisans tez çalışmasının hazırlanmasında ve düzenlenmesinde yardımlarını esirgemeyen ve çalışmalarım boyunca değerli fikirlerinden ve tecrübelerinden yararlandığım, her aşamada yakın ilgi ve desteğini gördüğüm danışman hocam Sayın Yrd. Doç. Dr. Fatih Ahmet ÇELİK ve Doç. Dr. Koray KÖKSAL hocalarıma sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Servet KIZILAĞAÇ

İÇİNDEKİLER DİZİNİ

Sayfa

ÖZET	i
ABSTRACT	ii
TEŞEKKÜR	iii
İÇİNDEKİLER DİZİNİ	iv
ŞEKİLLER DİZİNİ	v
ÇİZELGELER DİZİNİ	vii
SİMGELER DİZİNİ	viii
KISALTMALAR DİZİNİ	ix
1. GİRİŞ	1
2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR	3
2.1. Alüminyumun Yapısal Analizi ve Topakların Fiziksel Süreçlere Etkisi	3
2.2. Platin-Rhodyum (Pt-Rh) Sisteminin Farklı Kompozisyonlarda MD Çalışması	8
3. MATERYAL VE YÖNTEM	10
3.1. Moleküler Dinamik Benzetim	10
3.2. Gömülmüş Atom Metodu (GAM).....	11
3.3. Radyal Dağılım Fonksiyonları	11
3.4. Honeycutt-Andersen (HA) Metodu	13
3.4.1. Honeycutt-Andersen Metodunun Topaklarda Gösterimi	15
3.5. Johnson-Mehl-Avrami (JMA) Kristalleşme Kinetikleri	20
3.6. Kritik Yarıçapın MD Yöntemle Belirlenmesi	23
4. BULGULAR	26
4.1. Isıtma Sürecinde Farklı Pt Konsantrasyonları için PEF Hesaplanması.....	26
4.2. Soğutma Sürecinde Farklı Pt Konsantrasyonları için RDF Analizi	29
4.3. Pt-Pd Alaşımı için Amorf Fazdan Isıtma Süreçlerinin İncelenmesi.....	30
4.4. Kritik Yarıçapın MD yöntemle Belirlenmesi	40
5. SONUÇ VE ÖNERİLER	41
KAYNAKLAR	46
ÖZGEÇMİŞ	52

ŞEKİLLER DİZİNİ

ŞEKİL

Sayfa

2.1. Model sisteminin farklı sıcaklık değerlerindeki RDF eğrileri. a) Γ_1 soğutma hızı b) Γ_2 soğutma hızı c) Γ_3 soğutma hızı	4
2.2. Bazı bağ çiftlerinin farklı soğutma hızlarında sıcaklıkla değişimi. a) 1421, 1422 ve 1441 bağ çiftleri b) 1551, 1541 ve 1431 bağ çiftleri	6
2.3. 1321, 1331 ve 1311 bağ çiftlerinin farklı soğutma hızlarında sıcaklıkla değişimi.....	7
2.4. Pt-Rh sistemi için erime sıcaklık değerlerinin Pt'nin konsantrasyonu ile değişimi	8
2.5. Pt-Rh sistemi için soğutma sürecinde iki farklı Pt konsantrasyonda ve farklı sıcaklıklarda RDF eğrileri.....	9
3.1. Atom uzaklıklarına karşılık gelen radyal dağılım fonksiyonu eğrisi	12
3.2. Gaz, sıvı, amorf katı ve kristal için radyal dağılım fonksiyonları	12
3.3. Honeycutt-Andersen metodunun gösterimi; kalın düz çizgi birbiriyle bağ yapan kök (root) çiftini, noktalı çizgi kök çiftle bağ yapan komşu atomları ve kesikli çizgi komşu atomların kendi arasında yaptığı bağları temsil emektedir. a) 1331 bağlı (bonded) çifti ve b) 2331 bağımsız (non-bonded) çifti.....	13
3.4. Bazı bağlı ve bağımsız çiftleri şematik gösterimi.....	14
3.5. Bir FCC örgüsünü oluşturan temel bağlı çiftler a) 1421 bağlı çiftleri b) 2211 ve c) 2101 bağımsız çiftleri (siyah atomlar kök çiftini, beyaz atomlar kök çiftle bağ yapan komşu atomları temsil etmektedir).....	16
3.6. 13 atomlu ideal bir FCC topağını meydana getiren temel bağlı çiftler a) 1421 ve b) 2211 (siyah atomlar kök çiftini, beyaz atomlar kök çiftle bağ yapan komşu atomları temsil etmektedir).....	16
3.7. 15 atomlu ideal bir BCC topağını meydana getiren temel bağlı çiftler a) 1661 b) 1441 (siyah atomlar kök çiftini, beyaz atomlar kök çiftle bağ yapan komşu atomları temsil etmektedir).....	17
3.8. 13 atomlu ideal bir HCP topağını meydana getiren 1422 bağlı çifti	18
3.9. ICOS topağındaki bağlı ve bağımsız çiftler a) 1551 b) 2331 ve c) 1321.....	19
3.10. Seramik bir malzeme için farklı tavlama sıcaklıklarından deneysel olarak elde edilmiş hacim kesitleri.....	21
3.11. Cam-seramik bir malzeme için deneysel olarak elde edilmiş farklı tavlama sıcaklıklarındaki Avrami eğrileri.....	22

3.12. Bir malzemede katılaşmanın ilerleyişinin şematik gösterimi.....	23
3.13. Sıvı metal içinde kritik yarıçapa sahip hacimsel çekirdek.....	23
4.1. Isıtma sürecinde Pt-Pd alaşımasının iki farklı Pt konsantrasyon oranı için potansiyel enerjinin sıcaklıkla değişimi.....	26
4.2. Pt-Pd alaşımasının deneysel olarak elde edilmiş faz diyagramı.....	27
4.3. Soğutma sürecinde Pt-Pd alaşımı için farklı Pt konsantrasyon oranlarında potansiyel enerjinin sıcaklığa karşı grafiği.....	28
4.4. Pt-Pd'nin sıvı fazdan itibaren yavaş soğutma (10^{11} K/s) sürecinde farklı sıcaklıklarda radyal dağılım fonksiyonlar.....	29
4.5. Tavlama sürecinde Pt-Pd alaşımı için farklı Pt konsantrasyon oranlarında kristal bağlı çiftlerin sayısının zamanla değişimi a) 400 K b) 700 K.....	31
4.6. Amorf fazdan (300 K) itibaren ısıtma sürecinde (400 K) farklı zamanlarda RDF eğrileri....	32
4.7. Amorf fazdan (300 K) itibaren ısıtma sürecinde (700 K) farklı zamanlarda RDF eğrileri...	33
4.8. Pt ₅₀ -Pd ₅₀ alaşımı için farklı tavlama sıcaklıklarında elde edilen $\ln[-\ln(1-x)]$ 'nin $\ln t$ 'ye göre değişiminin fit edilmiş doğru grafikleri.....	34
4.9. Pt ₇₀ -Pd ₃₀ alaşımı için farklı tavlama sıcaklıklarında elde edilen $\ln[-\ln(1-x)]$ 'nin $\ln t$ 'ye göre değişiminin fit edilmiş doğru grafikleri.....	35
4.10. Pt ₉₀ -Pd ₁₀ alaşımı için farklı tavlama sıcaklıklarında elde edilen $\ln[-\ln(1-x)]$ 'nin $\ln t$ 'ye göre değişiminin fit edilmiş doğru grafikleri.....	36
4.11. Avrami üsteli (katsayılarının) farklı tavlama sıcaklıklarında Pt'nin konsantrasyon oranına göre değişimi	37
4.12. Pt ₅₀ -Pd ₅₀ alaşımı için 400 K tavlama sıcaklığında atomik dağılım görüntüsü (sarı atomlar Pt atomlarını gösterir).....	38
4.13. Pt ₉₀ -Pd ₁₀ alaşımı için 400 K tavlama sıcaklığında atomik dağılım görüntüleri (sarı atomlar Pt atomlarını gösterir).....	39
4.14. Pt ₉₀ -Pd ₁₀ alaşımı için 700 K tavlama sıcaklığında atomik dağılım görüntüsü (sarı atomlar Pt atomlarını gösterir).....	40
4.15. Soğutma sürecinde Pt'nin iki farklı konsantrasyon değeri için kritik yarıçapın sıcaklıkla değişimi.....	41

ÇİZELGELER DİZİNİ

ÇİZELGE

Sayfa

3.1. Farklı yapıdaki topaklar ve bulk kristal örgüler içindeki bağlı çiftlerin normalize edilmiş değerleri.....	19
4.1. Alaşım sisteminin Pt'nin konsantrasyon oranlarına karşılık gelen erime sıcaklıkları.....	27



SİMGELER DİZİNİ

A, B, C	Moleküler dinamik hücre vektörler
H	Moleküler dinamik hücre şeklini tanımlayan matris
r_{ij}	i ve j atomları arası uzaklık
s_i	i atomunun konum vektörleri
G	Metrik tensör
$g(r)$	Radyal dağılım fonksiyonu
Δt	İntegrasyon adım büyüklüğü
N	Avrami üsteli/katsayısı
X	Hacim kesiti (volume fraction)
r^*	Kritik yarıçap
ρ_{sl}	Katı sıvı arayüzey enerjisi
ΔH_{fus}	Latent ısısı
K	Kelvin sıcaklık birimi

KISALTMALAR DİZİNİ

MD	Moleküler dinamik
PEF	Potansiyel enerji fonksiyonu
GAM	Gömülü atom metodu
SC-GAM	Sutton-Chen Gömülü atom metodu
ICOS	Ikosahedral
RDF	Radyal dağılım fonksiyonu
FCC	Yüzey Merkezli Kübik
HCP	Hegzagonal Yapı
BCC	Cisim Merkezli Kübik
HA	Honeycutt-Andersen

1. GİRİŞ

Platin elementi periyodik tabloda simgesi Pt olan, ağır, dövülebilir grimsi beyaz renkli ve teknolojik açıdan oldukça önemli bir elementtir [1]. Son yıllarda platin ve platin ağırlıklı alaşımlar üzerine oldukça fazla çalışma yapılmaktadır. Özellikle, platin ağırlıklı paladyum (Pt-Pd), nikel (Pt-Ni) ve rodyum (Pt-Rh) bu tür alaşımlara örnek olarak verilebilir [2-5]. Platin ve platin tabanlı alaşımlar oldukça fazla maliyeti olmasına rağmen özellikle eşsiz fiziksel özelliklerinden dolayı sanayi ve teknolojinin birçok alanında kullanılmaktadırlar. Özellikle, elektronik, kristal büyütme, otomotiv, yarıiletken, mücevher gibi pek çok uygulamalı alanlarda bu tür metal ve metal alaşımlarının oldukça tercih edildiği bilinmektedir [6]. Saf platin yüksek bir erime sıcaklığına sahip olduğundan, enerji, tıp ve uzay bilimleri ile otomotiv sektöründe önemli bir yere sahiptir. Bununla birlikte, mükemmel işlenebilme özellikleri ve oda sıcaklığında paslanma gibi aşındırıcı etkilere karşı çok iyi mukavemet özelliği göstermektedir. Tüm bu özellikler platin ve platin ağırlıklı alaşımları teknolojide vazgeçilmez kılmakta ve günümüzde uygulama alanları daha da çok artmaktadır. Rodyum ve paladyum gibi elementler platin içinde rahat çözünme gerçekleştirdiğinden katı çözelti için uygun elementlerdir. Platin ağırlıklı paladyum (Pd) katı çözeltileri çok kolay bir şekilde işlenebilmekte ve birçok önemli fiziksel özellikleri barındırmaktadır. Özellikle, Pt-Pd alaşımları ince film üretim aşamalarında kullanılmakla beraber, metalürji alanında da deneysel çalışmalara ışık tutmaktadır [7-10]. Tüm bu avantajlarına rağmen Pt alaşımlarının birçok fiziksel özellikleri hala bilinmemektedir. Bunun en büyük nedeni doğada az bulunması ve yüksek maliyetinden kaynaklanmaktadır. Ayrıca nano boyutta davranışlarının deneysel olarak incelenmesi zordur ve faz geçişleri, manyetik özellikler gibi fiziksel süreçlere nano boyuttaki parçacıkların (cluster) ya da atomik grupların etkisi hakkında bilgiler yetersiz kalmaktadır [11,12]. Bu tür grupların fiziksel özellikleri bulk (hacimli) yapılarından oldukça farklıdır ve çok kısa sürelerde farklı oluşumlar veya gruplara dönüşme özelliği gösterdiğinden deneysel araştırmalarda oldukça güçlükler ile karşı karşıya gelinmektedir. Bu tür güçlükler güçlü benzetim (simülasyon) çalışmaları ile giderilebilmekte ve son yıllarda oldukça geniş alanda kullanılmaktadır [13-15].

Günümüzde bilgisayar teknolojisindeki gelişmelere paralel olarak pek çok alanda benzetim çalışmaları kaçınılmaz olmaktadır [16,17]. Örnek olarak, genetik bilimi ile ilgili çalışmaların alt yapısını benzetime dayalı bilgisayar programları oluşturmaktadır. Fizik alanında ise nano-teknoloji, kristal büyüme ve cluster (topak) fiziği alanında benzetim çalışmalarının hızlı bir şekilde arttığı gözlenmektedir [18].

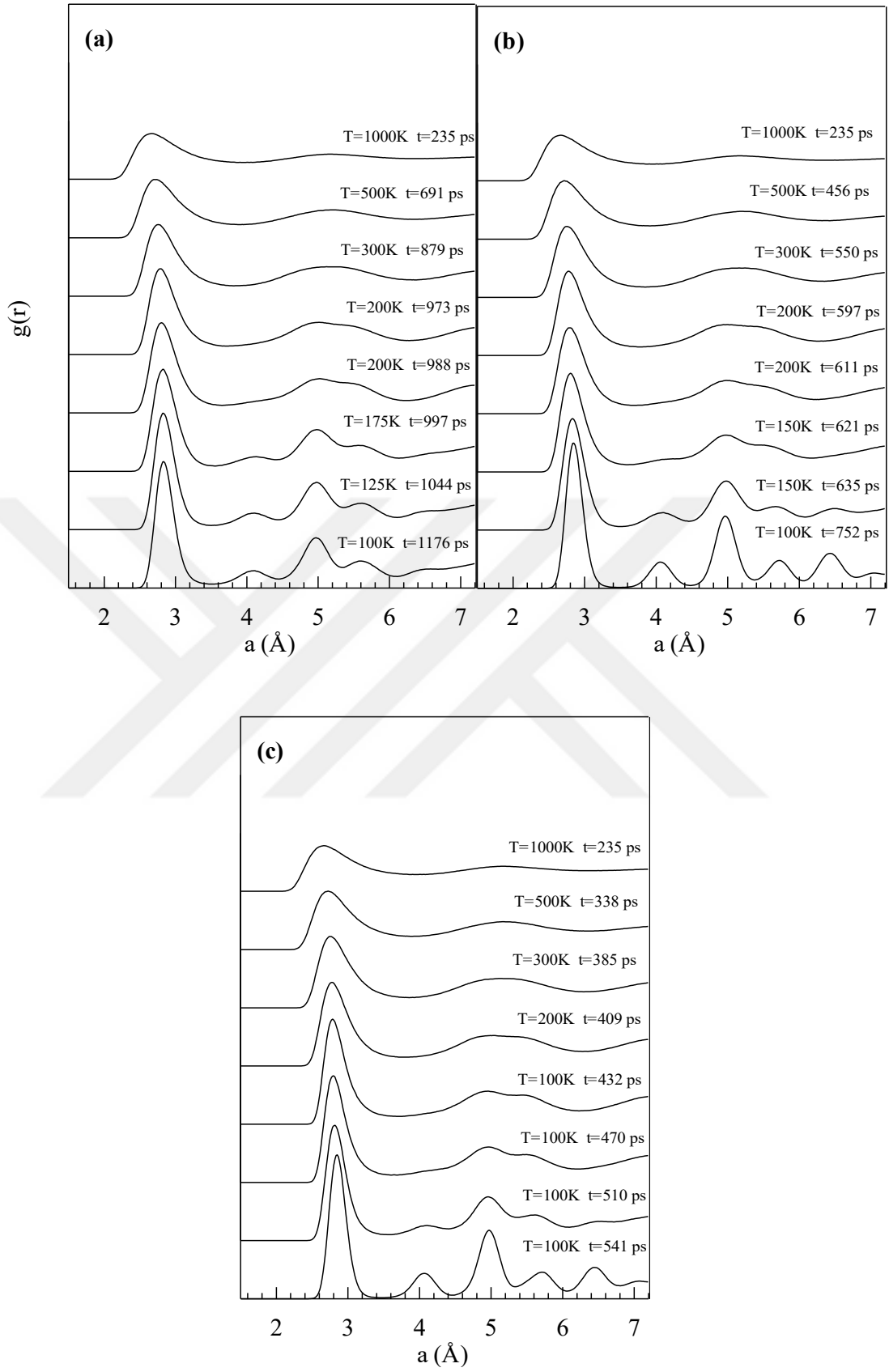
Atomik topaklar belirli fiziksel şartlarda bir araya gelebilen ve moleküller ile bulk maddeler arasında köprü vazifesi görerek onların fiziksel davranışlarını belirleyen atomik gruplar olarak tanımlanabilir [19]. Bu yapılar bazen oldukça kararsız olmakla beraber çok kısa süre içinde farklı yapılara dönüşebilirler. En önemli özelliği ise, malzemenin iç dinamiklerini oluşturduğundan kristal, amorf gibi fazlarda fazın daha çok hangi tür yapıda meydana geldiğini belirlemeleridir. Mesela, amorf faz oluşum sırasında hızlı soğutmadan meydana gelen deformasyonlar ya da düzensizliklerden dolayı ikosahedral (ICOS) türü topaklar oluşur. Fakat kristal bir faz meydana gelirse düzenli yapıya sahip kararlı kristal türü topaklanmalar meydana gelmektedir [20-22].

Bu yapılanmaları daha iyi anlamak için bilgisayar tabanlı programlama dilleri geliştirilmiştir ve Moleküler Dinamik (MD) Simülasyonları gibi benzetim metotları en çok kullanılan metotlardan biri olup, maddelerin hem yapısal hem de termodinamik (sıcaklık, basınç gibi) özelliklerinin incelenmesinde zamanın bir fonksiyonu olarak güvenle kullanılabilir [23-26]. Son yıllarda ise paralel işlemcilerin üretilmesi ile birlikte çok fazla sayıda atom ile çalışılmasına olanak veren ve bilgisayar ortamında hesaplanması zor olan kuantum mekaniksel yaklaşımları mevcut kılabilen bilgisayar paket programları da geliştirilmiştir [27].

2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

2.1. Alüminyumun Yapısal Analizi ve Topakların Fiziksel Süreçlere Etkisi

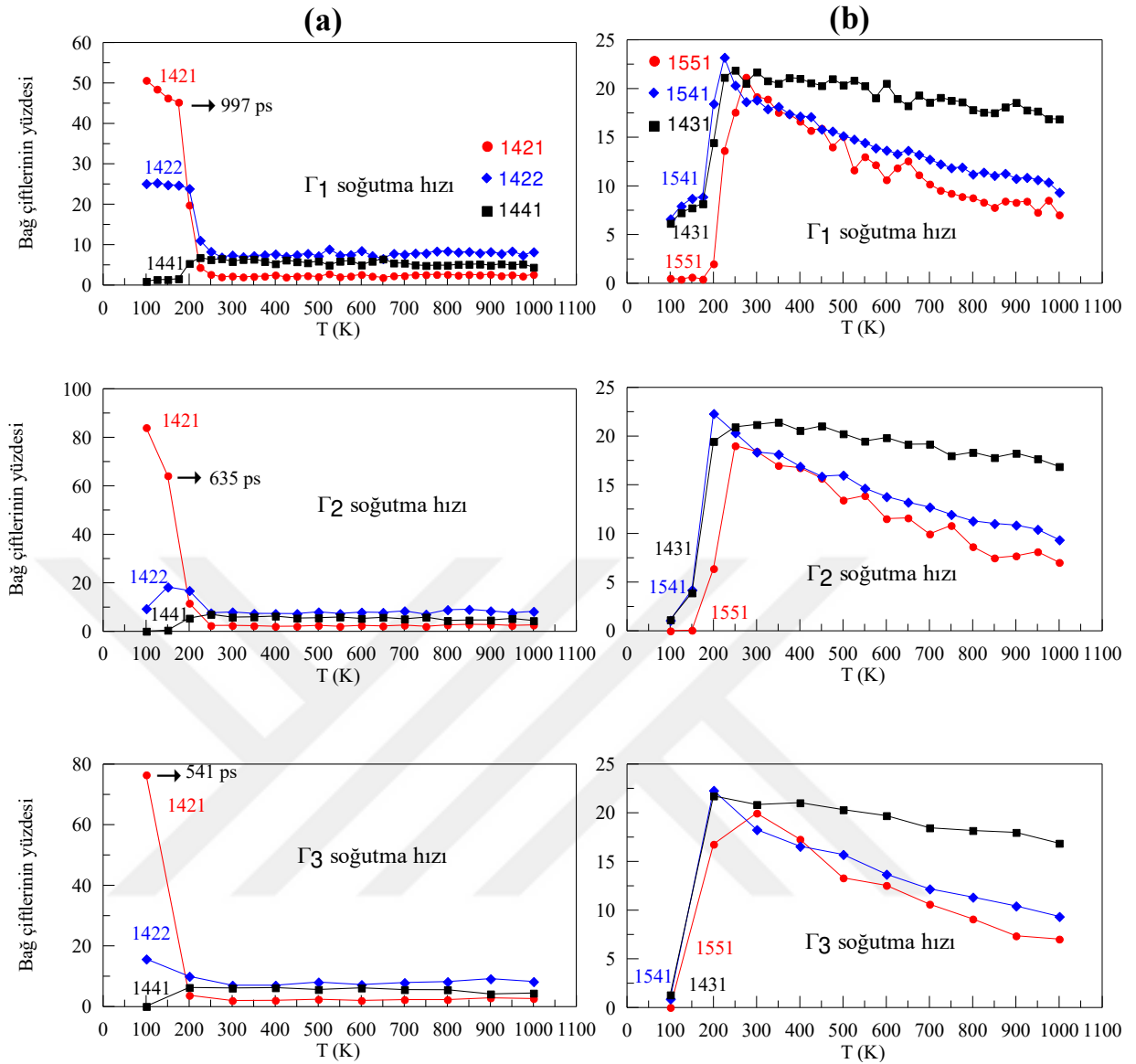
Bu çalışmada, EAM üzerine kurulu Parinello-Rahman [28] MD simülasyonu kullanılarak 2048 atomlu model Al sistemi 1000 K (metalin erime noktası 933 K) de sıvı fazda uzun süre dengelenmiş ve üç farklı soğutma hızı uygulanarak sıcaklık değeri 100 K'e düşürülmüştür. Model sistemin yapısal özelliklerini analiz etmek amacıyla üç farklı soğutma hızı için farklı sıcaklıklarda alınan RDF sonuçları Şekil 2.1'de gösterilmektedir. Her üç soğutma hızı için model sistemin 1000 K de sıvı fazda olduğu belirlenmiştir ve Al'nin erime noktasının 933 K olduğu düşünülürse bu sonucun deneysel verilerle uyumlu olduğu söylenebilir. Sıcaklığın azalması ile birlikte RDF eğrilerinin ilk pik şiddetleri (keskinliği) artmaktadır. Γ_1 soğutma hızı için 200 K (988 ps) de RDF eğrisinin ikinci pikindeki yarılma yapının amorf fazda olduğu göstermektedir. 175 K (997 ps) de ise RDF piklerinin şiddetlerinin yanı sıra sayısı da artmaktadır ve bu durum atomların kristal birim hücre konumlara yerleşerek yapının kristal faza doğru gittiğini göstermektedir. Böylece, 200 K (988 ps) zamanı amorf yapı içinde küçük kristal çekirdeklerinin oluşmaya başladığı zaman başlangıcı olarak yorumlanabilir ve daha sonra bu kristal çekirdekleri hızlı bir şekilde büyüyerek kararlı kristal fazı meydana getirmiştir. Γ_2 soğutma hızında 150 K (621 ps) de amorf olan yapının 150 K (635 ps) de kristal fazda olduğu belirlenmiştir. Γ_3 soğutma hızında ise model sistemin 100 K (470 ps) de amorf 100 K (510 ps) de ise kristal fazda olduğu görülmektedir. Zamanla birlikte, RDF eğrisinin pik şiddetleri artmakta ve kararlı kristal fazı meydana gelmektedir. Bu durum model sistemin katılaşma süreci ile birlikte merkez atomun çevresindeki yakın komşu atom sayısının arttığını gösterir. Sonuç olarak, RDF eğrilerinden üç farklı soğutma hızında sıcaklığın azalmasıyla yapının sıvı-amorf ve kristal faza doğru gittiği, soğutma hızının artmasıyla (Γ_1 en yavaş Γ_3 en hızlı) sistemin amorf fazda kalma eğiliminin arttığı ve yeniden kristalleşmeye başlama sıcaklığının azaldığı tespit edilmiştir.



Şekil 2.1. Model sisteminin farklı sıcaklık değerlerindeki RDF eğrileri. a) Γ_1 soğutma hızı b) Γ_2 soğutma hızı c) Γ_3 soğutma hızı

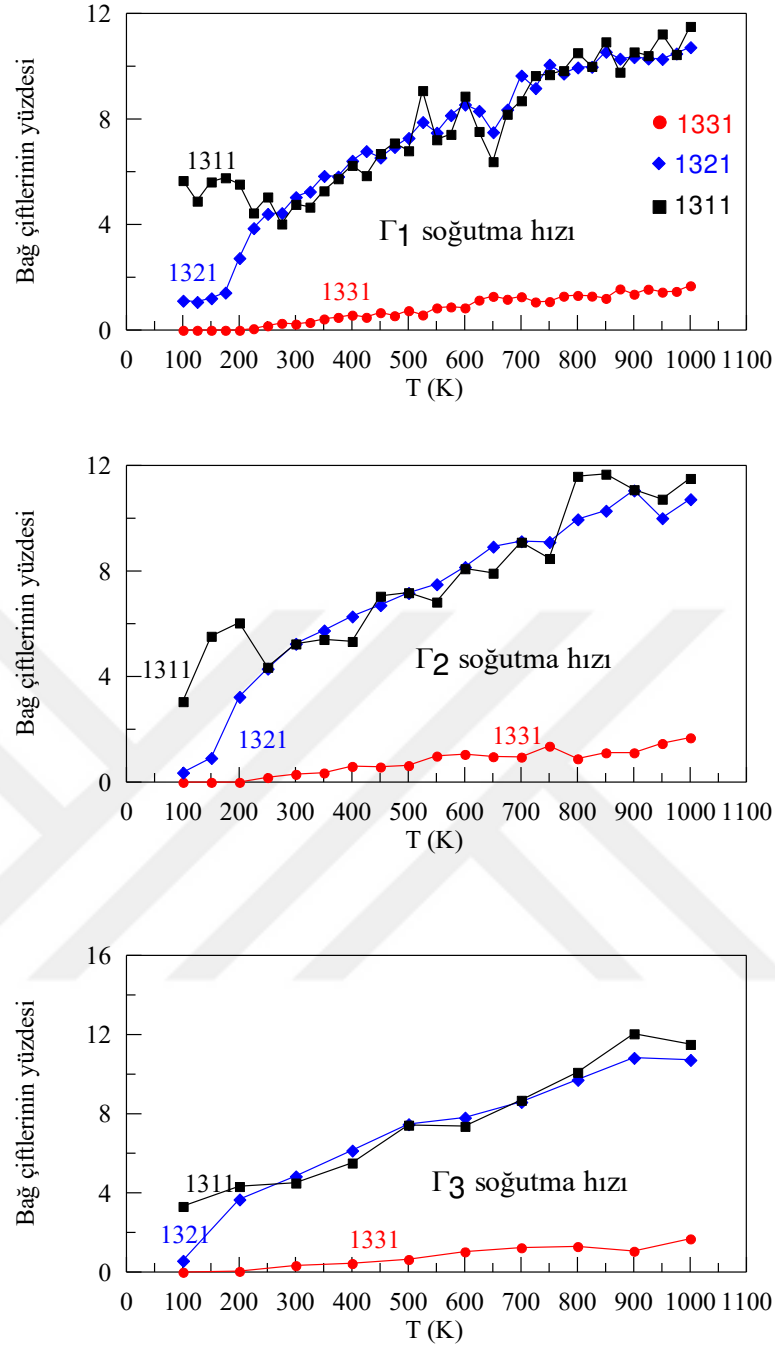
Soğutma işlemi süresince, model sistemin içindeki atomik topakların yapısal analizini tespit etmek için HA tekniği kullanılabilir. HA modeli bir local analiz tekniği olmakla beraber, kristal ve amorf sistemleri meydana getiren farklı yapıdaki kısa-mesafe düzeni gösteren bağ çiftlerini ayırt etmede kullanılan bir metottur. Şekil 2.2, model sistemin soğutma işlemi süresince elde edilen bağlı çiftlerin sayısının (sistem içinde bulunma yüzdesi) sıcaklığa karşı değişimini göstermektedir. 1421, 1422, 1441 ve 1661 bağ çiftleri farklı kristal türü topakları temsil etmektedir. Kristal yapıları temsil eden bu bağlı çiftlerin sıvı ve amorf fazda sayısında çok fazla bir değişim gözlenmemiştir. Fakat sistemin kristal faza geçmesiyle bu bağlı çiftlerin sayılarında ani bir artış meydana gelmektedir. Γ_1 soğutma hızında 100 K de yapıda yaklaşık %50 civarında 1421 bağli çiftler oluşmuşken önemli sayıda 1422 bağli çiftlerin de meydana geldiği görülmektedir. Bu soğutma hızında 200 K ve 988 ps de amorf olan yapının 175 K ve 997 ps de kristal fazda olduğu RDF eğrilerinden bilinmektedir. 200 K ve 988 ps de 1421 bağ çifti sayısının yaklaşık %20 değerine ulaşması amorf faz içinde kristal yapıları temsil eden çekirdeklerin oluşumu sonucu ile tutarlıdır. 100 K de 1421 ve 1422 bağ çiftlerinin sayısının %70 den fazla olması bu kristal çekirdeklerinin hızlı bir şekilde büyüyerek kararlı kristal fazı meydana getirdiğini göstermektedir. Γ_2 ve Γ_3 soğutma hızlarında ise 100 K de 1421 bağli çiftlerin sayısının yaklaşık %80 değerine ulaşmıştır ve 1422 ile 1441 bağ çiftlerine oranla yapı içinde Γ_1 soğutma hızına göre daha az sayıda bulunmaktadır. Şekil 2.1'deki RDF eğrisi incelendiğinde 100 K de ve Γ_1 soğutma hızında Γ_2 ile Γ_3 soğutma hızlarına oranla kristal piklerinin şiddetlerinin fazla olmadığı görülür. Bu durum yapıda atomların tam olarak en ideal FCC birim hücre konumlarına yerleşmediğini ve FCC kristal yapısından farklı kristal ya da kristal yapıda olmayan atomik kümelerin mevcut olabileceğini gösterir. Sonuçta, Al sisteminde daha yavaş soğutma hızının düşük sıcaklıklarda FCC tipi topakların yanı sıra HCP tipi topakları da meydana getirdiği söylenebilir.

1551, 1541, 1431 gibi bağ çiftleri ise amorf fazda görülen bağ çiftleridir. Şekil incelendiğinde, sıcaklığın azalmasıyla birlikte 1551, 1541 ve 1431 bağ çiftlerinin sayısı artmaktadır ve yapı sıvı fazdan amorf faza doğru gitmektedir. Fakat belli bir sıcaklıktan sonra bu bağ çiftlerinin sayısında ani bir azalma görülmektedir. Bu durum yapının amorf fazdan kristal faza geçişinin bir göstergesi olup RDF eğrisi sonuçlarıyla tutarlıdır. Özellikle, Γ_1 soğutma hızı için 100 K de 1541 ve 1431 bağ çiftlerinin toplam yüzdesinin %10 dan fazla olması kristal fazda kristal yapı özelliği göstermeyen atomik kümelerin var olduğu sonucunu ispatlamaktadır. Tüm soğutma hızlarında 100 K de 1551 bağ çiftleri sayısının sıfıra gitmesi kristal fazda çok ideal ICOS kümelerinin oluşmadığını göstermektedir.



Şekil 2.2. Bazı bağ çiftlerinin farklı soğutma hızlarında sıcaklıkla değişimi. a) 1421, 1422 ve 1441 bağ çiftleri b) 1551, 1541 ve 1431 bağ çiftleri

1311, 1331, 1321 ve 1211 bağ çiftleri ise kısa-mesafe düzeni gösteren düzensiz yapıları temsil ederler. Şekil 2.3, bu bağ çiftlerinin sıcaklığa karşı değişimini göstermektedir. Bu tür bağ çiftleri düzensiz yapılara karşılık geldiğinden özellikle sıvı fazda çok sayıda bulunurlar ve sıcaklığın azalmasıyla birlikte sayıları azalmaktadır. Bununla birlikte, 100 K de soğutma hızının artmasıyla birlikte bu tür bağ çiftlerinin sayısının azaldığı görülmektedir ve soğutma hızının düşük sıcaklıklarda bu bağ çiftlerinin oluşumu üzerinde etkili olduğu sonucu ortaya çıkmaktadır.

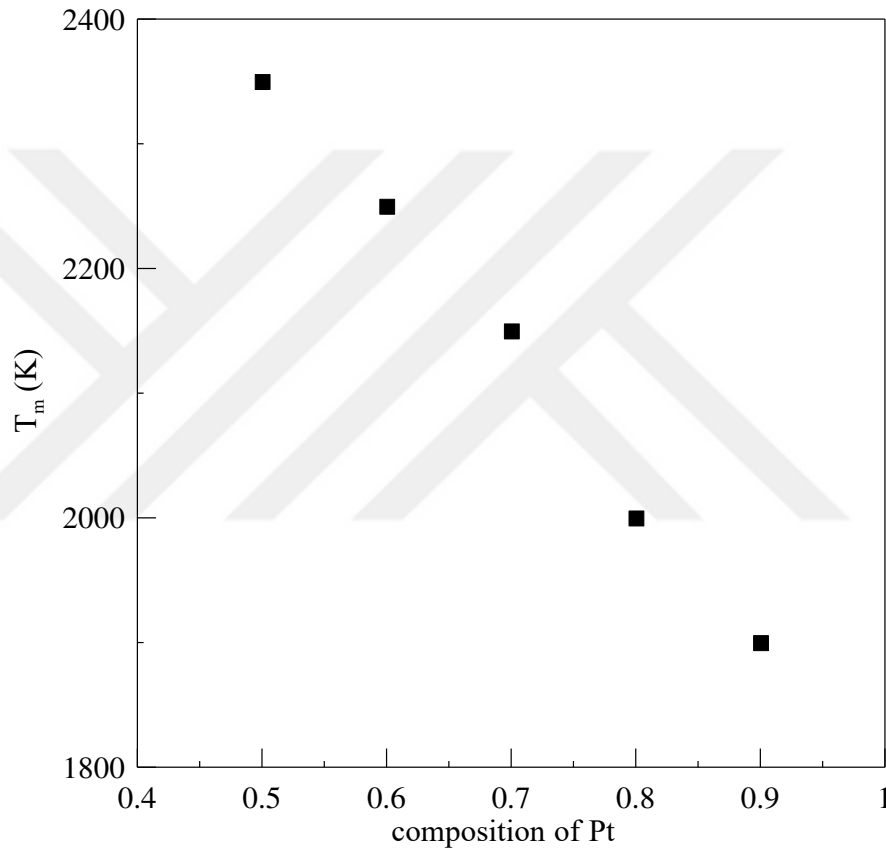


Şekil 2.3. 1321, 1331 ve 1311 bağ çiftlerinin farklı soğutma hızlarında sıcaklıkla değişimi

Sonuç olarak, birçok yapı analiz tekniklerinin MD simülasyonlarında kullanılabileceği ve bu tekniklerin maddelerin kararlı atomik gruplarını belirlemede önemli rol oynadığı görülmüştür. Farklı soğutma hızları için amorf yapıdan kristal yapıya geçişle birlikte 1551, 1541 ve 1431 bağ çiftlerinin 1421 ve 1422 gibi bağ çiftlerine dönüşmesi model sistemin amorf-kristal faz dönüşümü sonucu ile tutarlıdır.

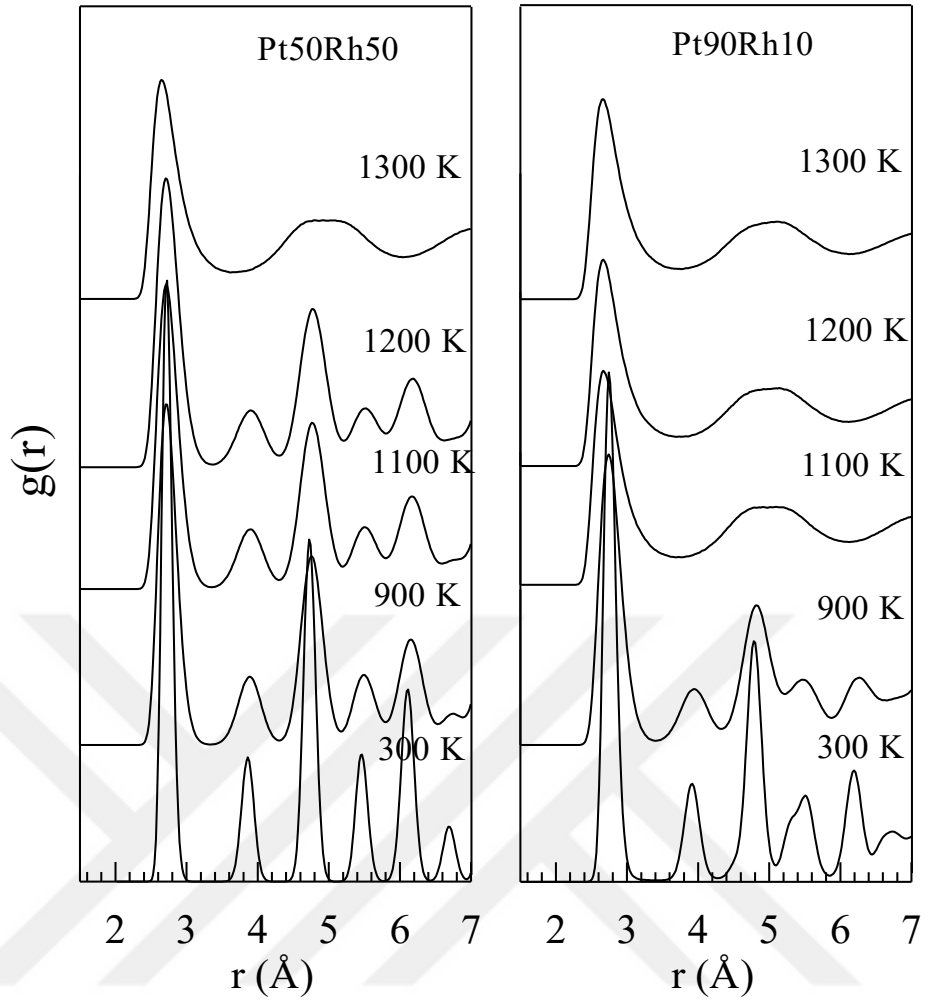
2.2. Platin-Rhodyum (Pt-Rh) Sisteminin Farklı Kompozisyonlarda MD Çalışması

Bu çalışmada farklı Pt konsantrasyon oranlarına sahip Pt_x-Rh_{1-x} ($x=0.5....$) alaşım sistemi MD yöntem kullanılarak modellenmiştir. Sistemin erime noktası ve Radyal dağılım fonksiyonlarının (RDF) konsantrasyon miktarına göre değişimleri Şekil 2.4 ve Şekil 2.5’ de gösterilmiştir. Şekil 2.4 den görüleceği üzere platinin konsantrasyon miktarı artırıldığında alaşım sisteminin erime noktası azalmaktadır [29].



Şekil 2.4. Pt-Rh sistemi için erime sıcaklık değerlerinin Pt’nin konsantrasyonu ile değişimi [29]

Şekil 2.5’ de RDF eğrileri incelendiğinde sıvı fazdan itibaren (1300 K) yavaş soğutma uygulanmış ve sistem 300 K sıcaklıkta kararlı kristal faza dönüşmüştür. Platinin konsantrasyon oranı artırıldığında sistemin soğuma sürecinde kristalleşmeye başladığı sıcaklığın azaldığı belirlenmiştir. Bir başka ifade ile platinin konsantrasyonu arttıkça kristalleşme sıcaklığı azalmaktadır.



Şekil 2.5. Pt-Rh sistemi için soğutma sürecinde iki farklı Pt konsantrasyonda ve farklı sıcaklıklarda RDF eğrileri [29]

3. MATERYAL VE YÖNTEM

3.1. Moleküler Dinamik Benzetim

Moleküler dinamik (MD) benzetim yöntemi, modellenen sistemi meydana getiren atomik etkileşimleri dahil ederek, bilgisayar programlama dili kodları aracılığı ile algoritma tabanlı bir dizi hesaplama yaptıktan sonra sistemin fiziksel özellikleri hakkında bilgiler verir. Bu yöntem; kübik yapıda bir MD hücresi içine örgü noktalarına yerleştirilen atomların birbirleri üzerindeki etkileşme kuvvetleri sistemi temsil eder ve bir potansiyel enerji fonksiyonu yardımı ile sistemin minimum enerjide kararlı kalması sağlanır [30]. Bunun yanı sıra, Parrinello ve Rahman (PR) tarafından geliştirilen MD hücresinde hacim ve şekil değişimi dikkate alınmıştır. Genel anlamda bir MD simülasyonu; hazırlık, dengeleme, sonuçların alınması ve analizi olmak üzere üç adımda gerçekleşir [23]. Birinci adımda belirli bir dağılım fonksiyonuna göre ilk hızlar atanır ve atomların önerilen malzemenin kristal yapısına uygun olacak şekilde örgü noktalarına yerleşimi sağlanır. İkinci adımda, çeşitli sayısal integrasyon algoritmaları yardımı ile sistemi oluşturan atomların hareket denklemleri çıkartılır ve faz uzayında minimum enerjili noktaya hareket etmesi sağlanır, son adımda ise, denge haline ulaşan sistem üzerinde belirli ölçümler yapılarak gerekli analizlerin yapılması sağlanır [23].

PR MD yönteminde, hesaplama hücresinin kenar vektörleri zamana bağımlı olan $A(t)$, $B(t)$ ve $C(t)$ şeklindeki üç vektörle temsil edilir. $\mathbf{h}(t)=(ABC)$ şeklinde bir hücre matrisi tanımlanarak, hacimce ve şekilce değişebilir hücrenin Lagrange fonksiyonu,

$$L_{PR} = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N m_i (\dot{\mathbf{s}}_i^T \mathbf{G} \dot{\mathbf{s}}_i) - \Phi(\mathbf{r}) + \frac{1}{2} W \text{Tr}(\dot{\mathbf{h}}^T \dot{\mathbf{h}}) - p_{\text{dış}} \Omega \quad (3.1)$$

(3.1) bağıntısından sistemin hareket denklemleri,

$$\ddot{\mathbf{s}}_i = - \sum_{j \neq i}^N m_i^{-1} \frac{d\phi(r_{ij})}{r_{ij} dr_{ij}} (\mathbf{s}_i - \mathbf{s}_j) - \mathbf{G}^{-1} \dot{\mathbf{G}} \dot{\mathbf{s}}_i \quad (3.2)$$

$$\ddot{\mathbf{h}} = W^{-1}(\mathbf{\Pi} - \mathbf{I}p)\boldsymbol{\sigma} \quad (3.3)$$

şeklinde elde edilir. Burada Π , virial teoreminin bir sonucu olan mikroskobik zor tensörü, $\mathbf{I}$ birim matris. $\phi(r_{ij})$ ise i ve j atomları arasındaki fiziksel etkileşmeleri temsil eden potansiyel enerji fonksiyonudur [23,24].

3.2. Gömülmüş Atom Metodu (GAM)

Gömülmüş Atom Metodunda bir kristalin toplam enerjisi,

$$E_{top} = \frac{1}{2} \sum_{\substack{i,j \\ (i \neq j)}} \phi_{ij}(R_{ij}) + \sum_i F_i[\rho_i] \quad (3.4)$$

şeklinde ifade edilmektedir [31]. Bu eşitlikte ilk terim ϕ_{ij} , i ve j atomları arasındaki iki cisim etkileşme potansiyeli, ikinci terim $F_i[\rho_i]$, ρ_i yük yoğunluğuna bağlı gömme fonksiyonelidir [31,32].

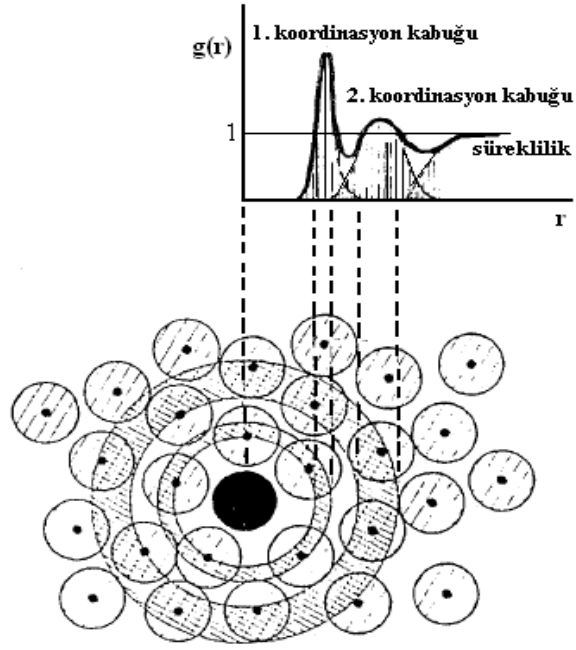
$$\rho_i = \sum_{j=(\neq i)}^N \rho_j(r_{ij}) \quad (3.5)$$

3.3. Radyal Dağılım Fonksiyonları

Radyal dağılım fonksiyonu (RDF) bir sistem içinde dağılmış atomların uzayda dizilişleri ile ilgili olduğundan sistemlerin faz dönüşümleri sürecinde hangi fazda dengede kaldıklarını belirlemek için kullanılan bir yöntemdir [33]. Merkezde (orijinde) bulunan atomlar seçilir ve orijinden $r + dr$ kadar uzaklıkta bulunan r yarıçaplı bir çember içinde kalan atomların sayısı bulunur. Bu durumda, Δr kalınlığında küresel bir hacim elemanı içindeki parçacık sayısı ve ya koordinasyon sayısı $n(r)$ olmak üzere,

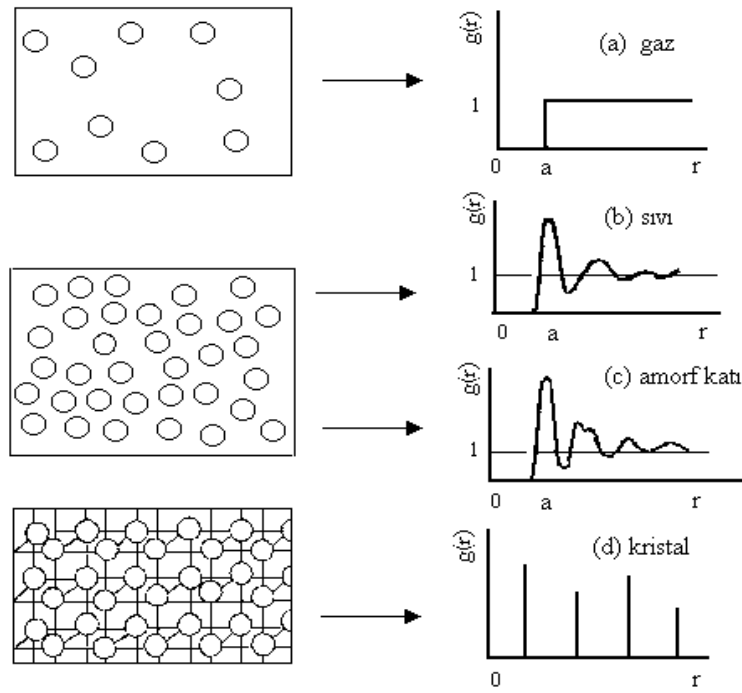
$$g(r) = \frac{\Omega}{N^2} \left\langle \frac{\sum_i n_i(r)}{4\pi r^2 \Delta r} \right\rangle \quad (3.6)$$

şeklinde tanımlanır [34]. Şekil 3.1’de birinci, ikinci,...komşu uzaklıklarına karşılık gelen radyal dağılım fonksiyonu eğrisi görülmektedir.



Şekil 3.1. Atom uzaklıklarına karşılık gelen radyal dağılım fonksiyonu eğrisi

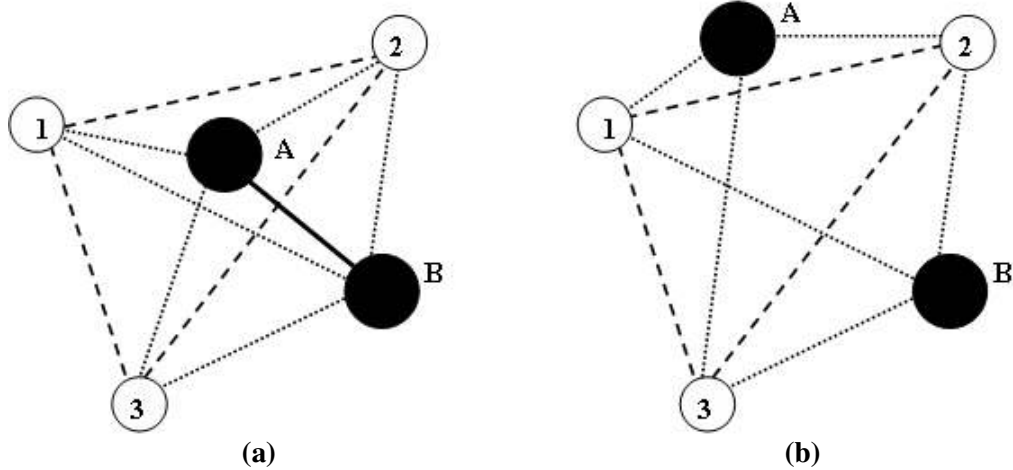
Şekil 3.2’de sıvı metallerin ve amorf katıların, kristal ve bir gazın atomik dağılım fonksiyonu verilmiştir.



Şekil 3.2. Gaz, sıvı, amorf katı ve kristal için radyal dağılım fonksiyonları

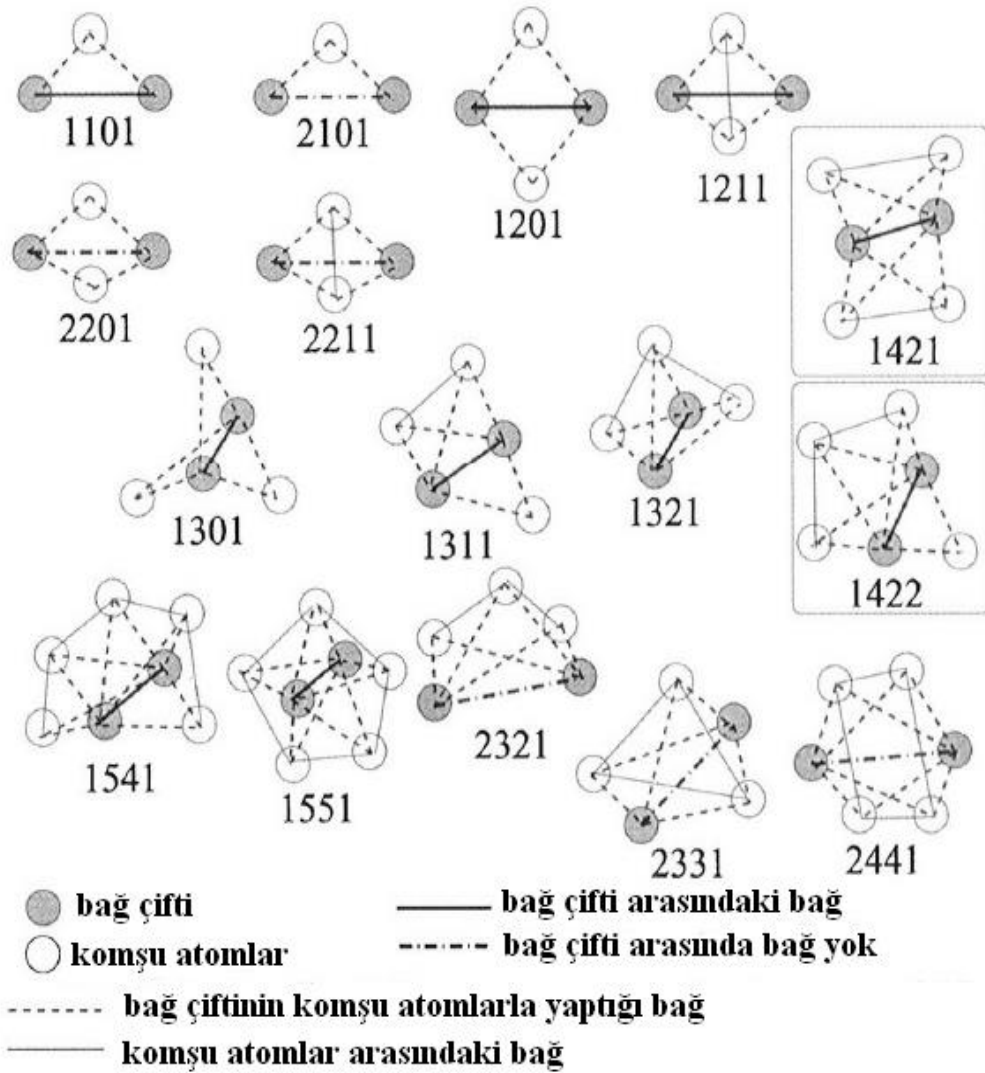
3.4. Honeycutt-Andersen (HA) Metodu

Son yıllarda atomik topaklar üzerinde yapılan çalışmalar atomik yapıların (topakların) bazı fiziksel özelliklerini belirlemede çok önemli bir yere sahip olduğunu göstermiştir. Bunlar arasında, amorf fazdan itibaren kristalleşme, katı-katı faz geçişleri, kristal büyüme gibi süreçler sayılabilir [35]. Genellikle çok az sayıda komşu atoma sahip (2-7) bu tür topakların mikroskobik ölçekte yapılarının incelenmesi ve bunların farklı şartlar altında davranışlarının gözlenmesi deneysel olarak oldukça zordur. Özellikle, faz dönüşümleri esnasında farklı yapıları temsil eden bu tür topakların yapısal analizini yapmak için Honeycutt ve Andersen tarafından geliştirilen bir yöntem mevcuttur. HA yöntemine göre, bir atomik grupta (topakta) atomik düzen ya da yapı Şekil 3,3'de görüldüğü üzere dört temel indis ile tanımlanır. (*ijkl*) şeklinde tanımlanan bu dört indisin yapıdaki tanımı şu şekildedir. İlk *i* indisi, alaşım sisteminde iki atom bağ yapmış ise veya bir atom çifti oluşturmuş ise (A-B şeklinde) indisin alacağı değer 1 olacaktır, atomik bağ yok ise 2 değerini alır. İkinci indis *j*, bu atom çiftinin her ikisi tarafından paylaşılan yakın-komşu atomlarının sayısıdır. Üçüncü indis *k*, bu yakın komşular arasında paylaşılan kendi aralarında yaptıkları bağ sayısıdır ve dördüncü indis *l* ise topağı yapısal olarak ayırt edici bir indis olup, eğer ilk üç indis aynı fakat bağlanma geometrileri farklı ise bu durumlar arasındaki farklılığı belirtir [35,36].



Şekil 3.3. Honeycutt-Andersen metodunun gösterimi; kalın düz çizgi birbiriyle bağ yapan kök (root) çiftini, noktalı çizgi kök çiftle bağ yapan komşu atomları ve kesikli çizgi komşu atomların kendi arasında yaptığı bağları temsil etmektedir. a) 1331 bağlı (bonded) çifti ve b) 2331 bağısız (non-bonded) çifti

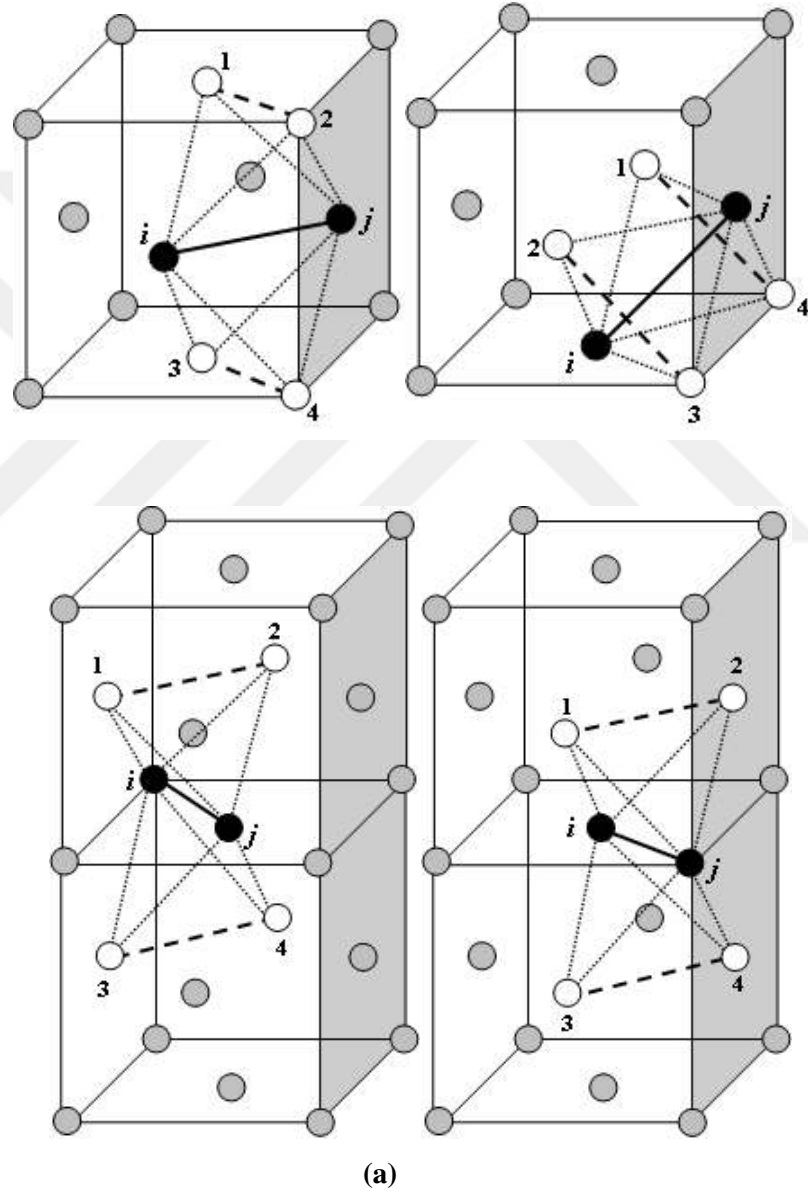
HA analizine göre, 1421 karakteristik FCC (yüzey merkezli kübik) ve 1422 ise hegzagonal (HCP) yapısını meydana getiren bağlı çiftlerdir. 1551 ideal ICOS yapısını, 1541 ve 1431 ise ideal olmayan (defekte olmuş) ICOS yapısının belirlenmesinde kullanılır. Bu çiftler, amorf yapıyı temsil eden en temel bağlı çiftlerdir. 1661 ve 1441 BCC (cisim merkezli kübik) örgünün temel çiftleridir. İki atomun kendi aralarında bağ oluşturup oluşturamadığı, RDF nun birinci maksimum ve ikinci maksimum piklerinin arasında kalan bölgeye karşılık gelen kesim (cut-off) uzaklığı ile belirlenir. Bazı bağlı ve bağımsız çiftlerin şematik şekilleri Şekil 3.4 de gösterilmektedir [36,37].

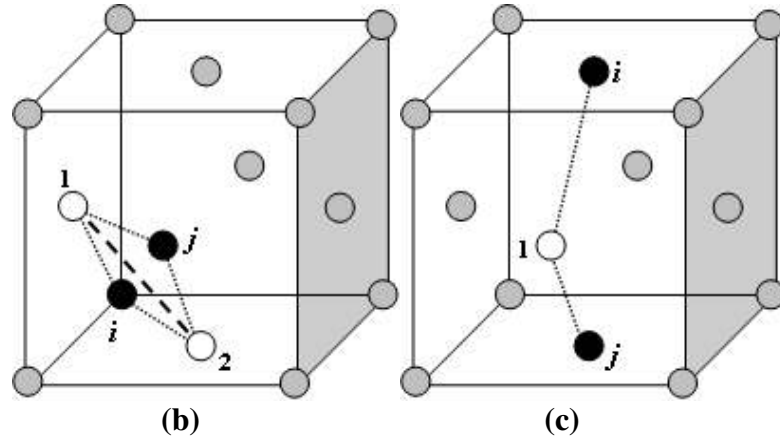


Şekil 3.4. Bazı bağlı ve bağımsız çiftleri şematik gösterimi

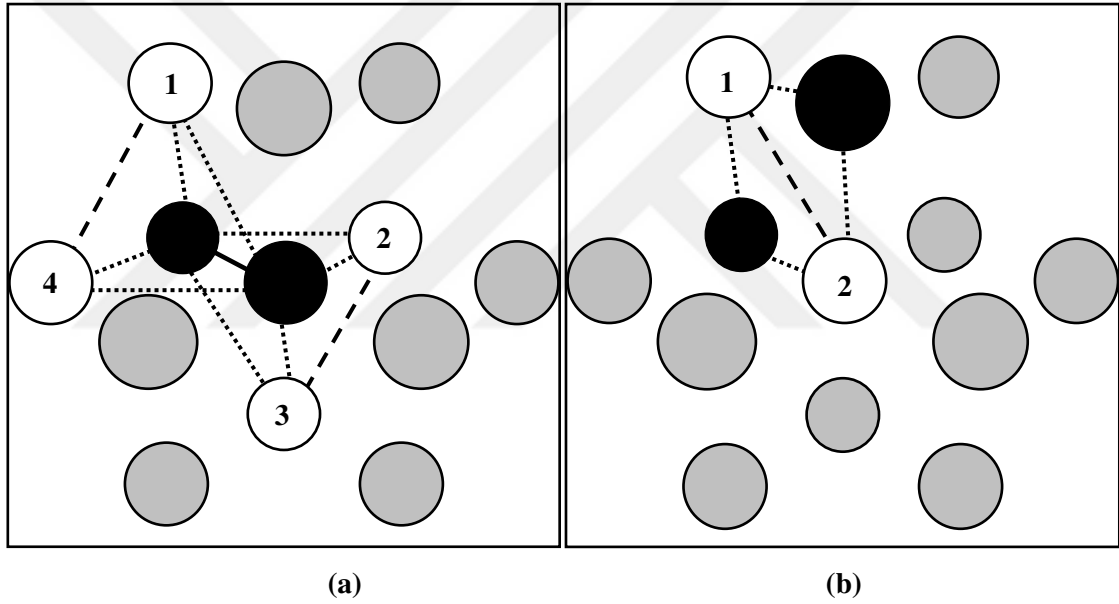
3.4.1. Honeycutt-Andersen Metodunun Topaklarda Gösterimi

FCC Topağı: Atomların diziliş sistemine göre köşelerde 8 ve yüzeylerinde ise 6 atom bulunduran birim hücrenin oluşturduğu yapı yüzey merkezli kübik (FCC) yapıdır. İdeal bir FCC örgüsü birçok bağlı ve bağısız çiftlerden meydana gelir. FCC örgüsünde örgüyü meydana getiren bu çiftler Şekil 3.5’de gösterilmiştir.





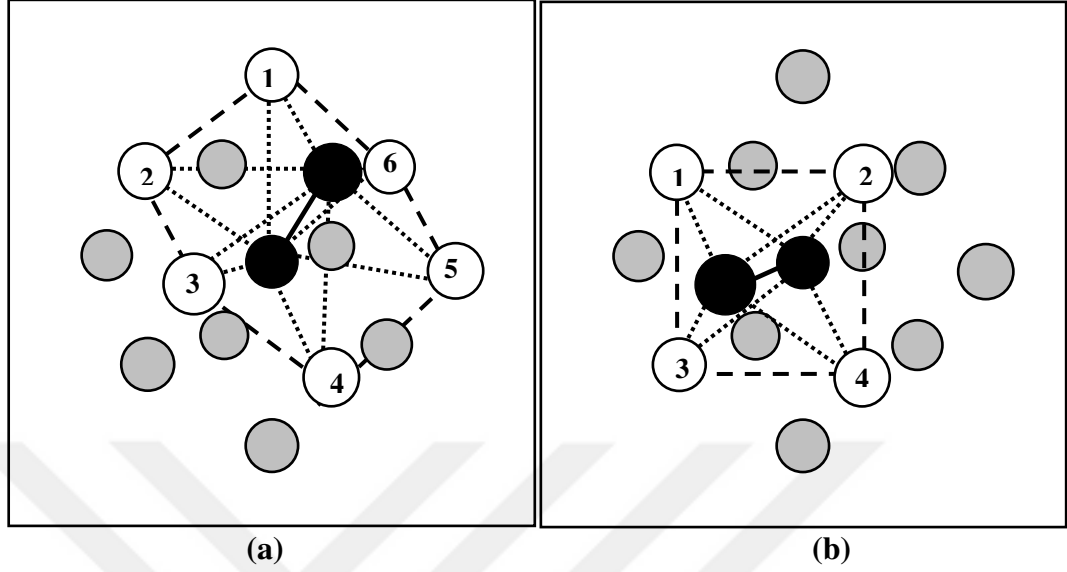
Şekil 3.5. Bir FCC örgüsünü oluşturan temel bağlı çiftler a) 1421 bağlı çiftleri b) 2211 ve c) 2101 bağısız çiftleri (siyah atomlar kök çiftini, beyaz atomlar kök çiftle bağ yapan komşu atomları temsil etmektedir)



Şekil 3.6. 13 atomlu ideal bir FCC topağını meydana getiren temel bağlı çiftler a) 1421 ve b) 2211 (siyah atomlar kök çiftini, beyaz atomlar kök çiftle bağ yapan komşu atomları temsil etmektedir)

Koordinasyon sayısı 12 olacak şekilde paketlenmiş 13 atomlu bir FCC topağını oluşturan 1421 bağlı ve 2211 bağısız çiftleri Şekil 3.6'da görülmektedir. 13 atomlu bir FCC topağında 12 tane 1421, 24 tane 1211 bağlı çiftler, 24 tane 2211 ve 6 tane 2101 bağısız çifti mevcuttur.

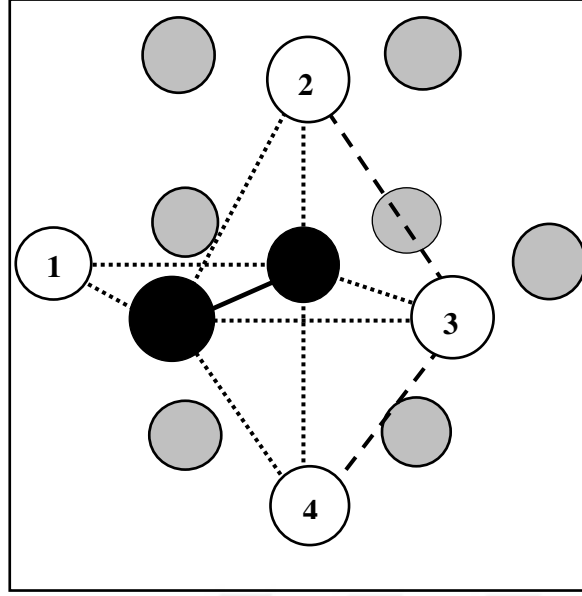
BCC Topağı: İdeal bir BCC örgüsünde örgüyü meydana getiren 1661 ve 1441 bağlı çiftleri Şekil 3.7’de gösterilmiştir.



Şekil 3.7. 15 atomlu ideal bir BCC topağını meydana getiren temel bağlı çiftler a) 1661 b) 1441 (siyah atomlar kök çiftini, beyaz atomlar kök çiftle bağ yapan komşu atomları temsil etmektedir)

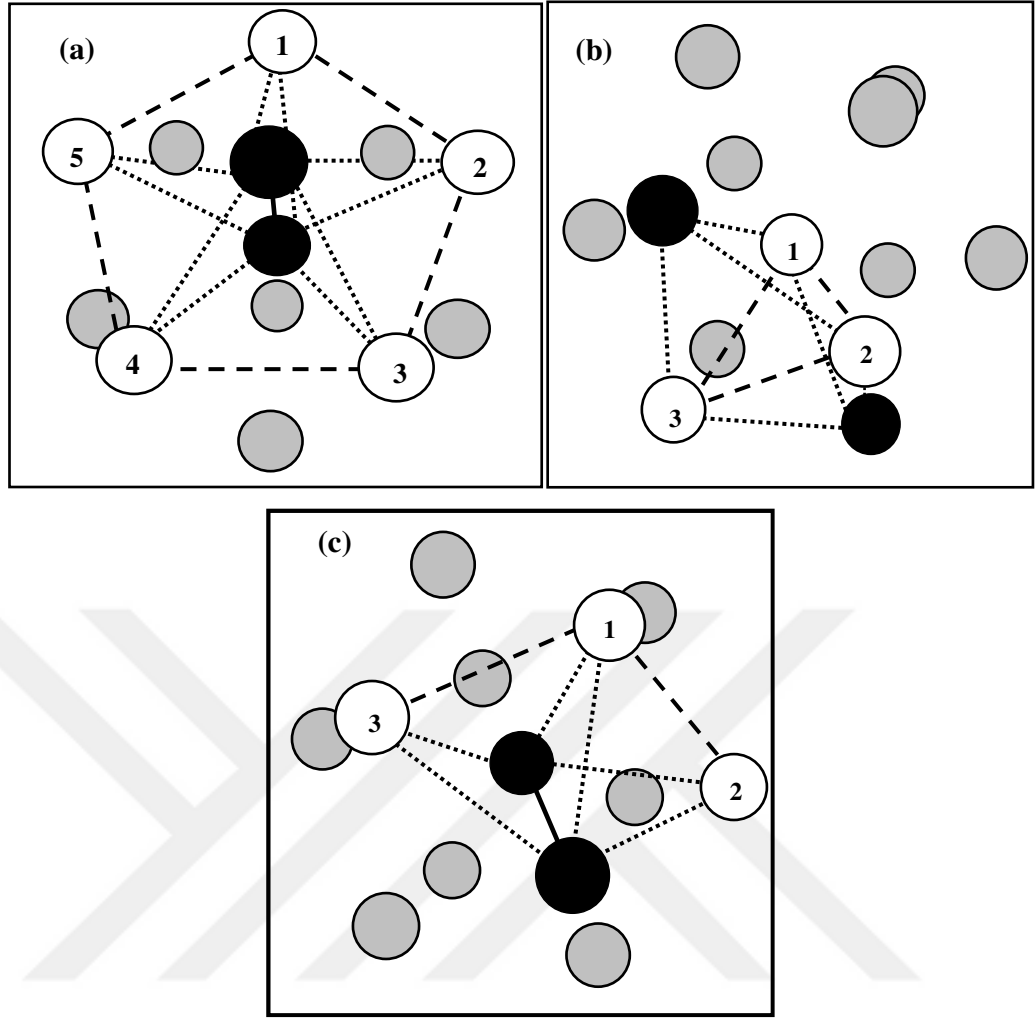
15 atomlu bir BCC topağında kesim uzaklığı içine giren ve merkez atomlarla bağ yapan tüm komşu atomların sayısı (ya da bağ sayısı) 50 dir. İdeal 15 atomlu bir BCC topağında 6 tane 1441, 8 tane 1661 bağ çifti mevcuttur.

HCP Topağı: HCP yapısı altıgen örgünün ilkel hücresini oluşturur ve iki atomlu bir baz yapısına sahiptir. HCP yapısının koordinasyon sayısı 12 dir. İdeal bir HCP topağında topağı meydana getiren 1442 bağlı çiftleri Şekil 3.8’de gösterilmiştir.



Şekil 3.8. 13 atomlu ideal bir HCP topağını meydana getiren 1422 bağlı çifti

ICOS Topağı: Düzenli bir ICOS topağının üçgen şeklinde 20 yüzü, 30 kenarı ve 12 köşesi mevcuttur. ICOS düzeni ise bir ikosahedronun merkezine bir atomun yerleşmesi ve bu merkezi atomun ikosahedronunun bütün köşelerini işgal eden komşu atomlarla çevrenmesi sonucu oluşur. Şekil 3.9’da, bir ideal ICOS hücreğini oluşturan temel bağ çiftlerinin 1551 ve 1321 bağlı çiftleri ile 2331 bağısız çifti görülmektedir.



Şekil 3.9. ICOS topağındaki bağlı ve bağımsız çiftler a) 1551 b) 2331 ve c) 1321

Bütün bu durumlar göz önüne alındığında, atomik topaklar ve bulk örgüler için hesaplanan bağlı ve bağımsız çiftlerin normalize edilmiş değerlerinin toplu bir şekilde gösterimi Çizelge 3.1’de verilmiştir.

Çizelge 3.1. Farklı yapıdaki topaklar ve bulk kristal örgüler içindeki bağlı çiftlerin normalize edilmiş değerleri

ÖRGÜ	BAĞLI ÇİFTLER							
	1421	1422	1431	1441	1551	1541	1661	
FCC (BULK)	1	0	0	0	0	0	0	
HCP (BULK)	0,5	0,5	0	0	0	0	0	
BCC(BULK)	0	0	0	0,43	0	0	0,57	

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

Herhangi bir malzemenin deneysel olarak elde edilen çeşitli ölçümlerin sonuçları kullanılarak kristalleşme özellikleri, Avrami katsayısı (üsteli) gibi parametreler hesaplanabilir [38]. Bu kristalleşme kinetikleri JMA üçlüsü tarafından tasarlanmış ve daha sonra farklı araştırmacılar tarafından geliştirilmiştir [39,40]. Sabit sıcaklıkta kristalleşme kinetikleri JMA denklemi ile ifade edilir:

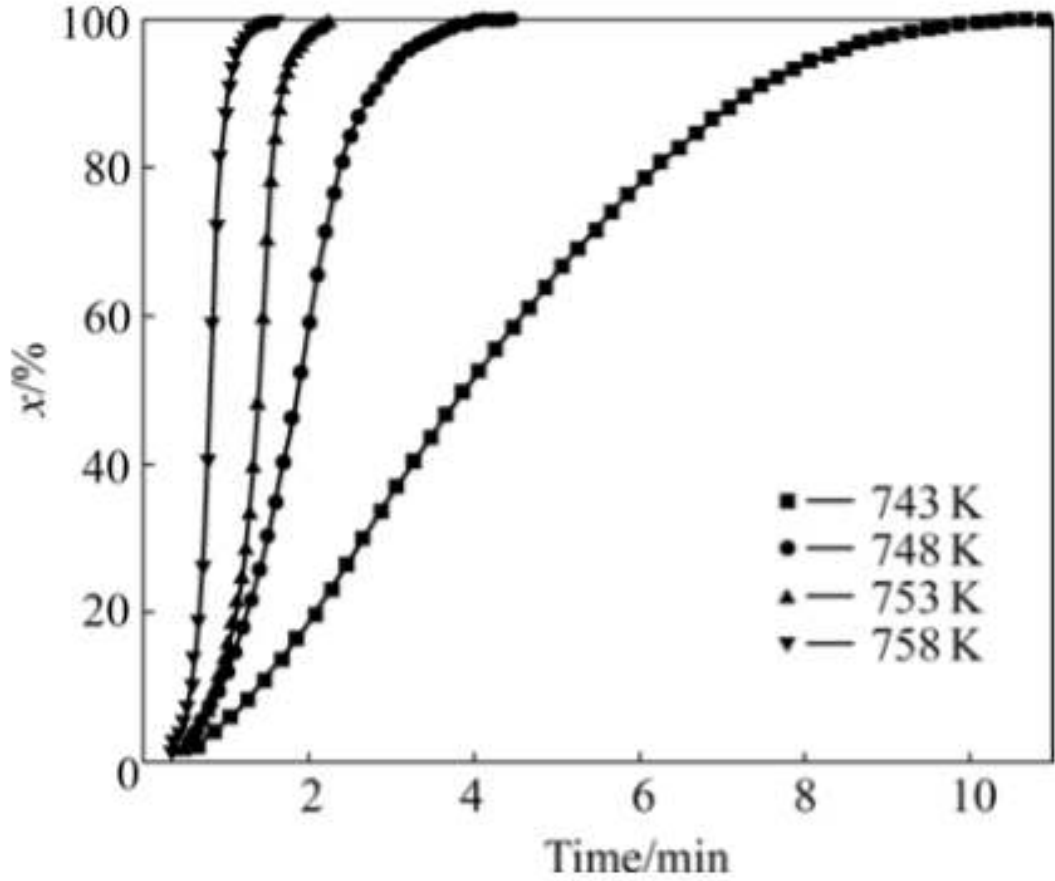
$$-\ln(1 - x) = (k t)^n \quad (3.7)$$

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

$$\ln[-\ln(1 - x)] = n \ln(k) + n \ln(t) \quad (3.8)$$

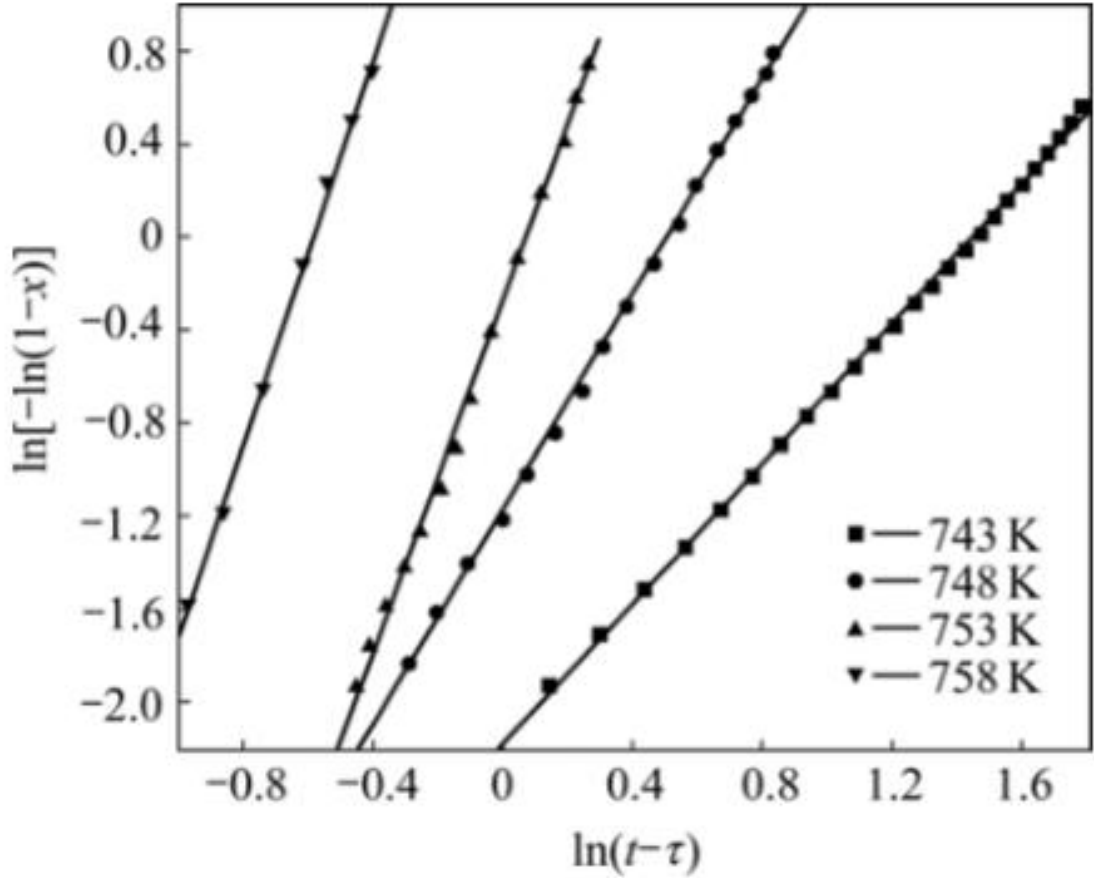
şeklinde yeniden yazılabilir. Hacim kesitindeki değişim göz önüne alındığında, $\ln[-\ln(1-x)]$ 'nin $\ln(t)$ 'ye göre grafiğinin eğimi alınır Avrami üsteli hesaplanabilir. Deneysel olarak elde edilen sonuçlara göre, Avrami üsteli (n) nin alacağı değerler 1 ile 4 arasında olup, genel anlamda şu şekilde yorumlanmaktadır [41]. Eğer $n=1$ ise yüzeysel çekirdeklenme ve tek boyutta büyüme, $n=2$ ise hacimsel çekirdeklenme ve tek boyutta büyüme, $n=3$ ise hacimsel çekirdeklenme ve iki boyutta büyüme ve $n=4$; hacimsel çekirdeklenme ve üç boyutta büyüme şeklinde ifade edilir [42].

Modellenen alaşım sistemi için amorf fazdan ısıtarak tavlama (annealing) sürecinde oluşturulan mevcut kristal birim hücreli atomik topakların yapısını oluşturan bağlı çiftlerin (1421,1441,1661 ve 1422 gibi) yapısal değişimlerine bağlı olacak şekilde sistem içinde bulunma yüzdeleri belirlenecektir. İzotermal kristalizasyon süresince bu yüzdelik değişime bağlı hacim kesiti (volume fraction) farklı tavlama sıcaklıkları için hesaplanacak ve Denklem 3.8'de yerine yazılarak Avrami katsayıları belirlenmeye çalışılacaktır. Şekil 3.10, seramik bir malzeme malzemesi için deneysel verilerden elde edilen ve farklı tavlama sıcaklıklarında hacim kesrinin zamanla değişimini göstermektedir [43].



Şekil 3.10. Seramik bir malzeme için farklı tavlama sıcaklıklarından deneysel olarak elde edilmiş hacim kesitleri [43]

Şekil 3.11’de ise farklı tavlama sıcaklıklarında deneysel olarak belirlenmiş camısı malzemenin kristalleşme sürecindeki Avrami eğrileri görülmektedir [43]. Bu doğruların eğimi Avrami katsayılarını verir ve böylece malzemenin kristalleşme özellikleri hakkında bilgi sahibi olunur. Kristal yapıları atomik topakları meydana getiren bağlı çiftler belirlenmesi ve dönüşüm sürecindeki yüzdesel oranları hesaba katılarak, farklı tavlama sıcaklıkları için Avrami katsayılarını MD yöntemle belirlenmeye çalışılacaktır.

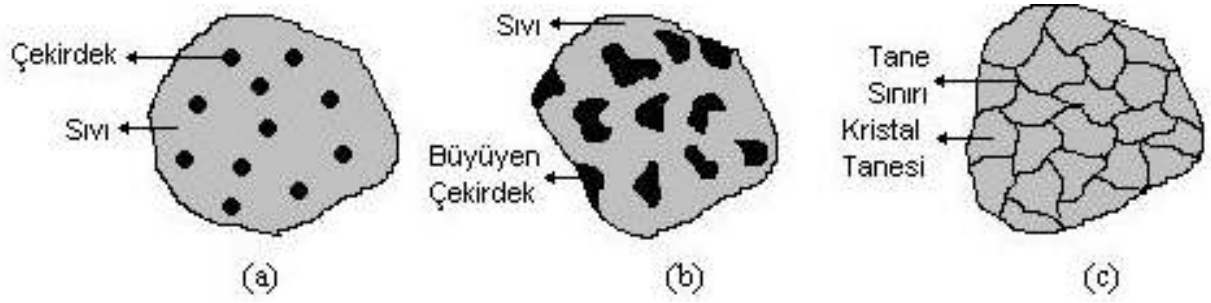


Şekil 3.11. Cam-seramik bir malzeme için deneysel olarak elde edilmiş farklı tavlama sıcaklıklarındaki Avrami eğrileri [43]

x: hacim kesiti

t: kristalizasyon süresi

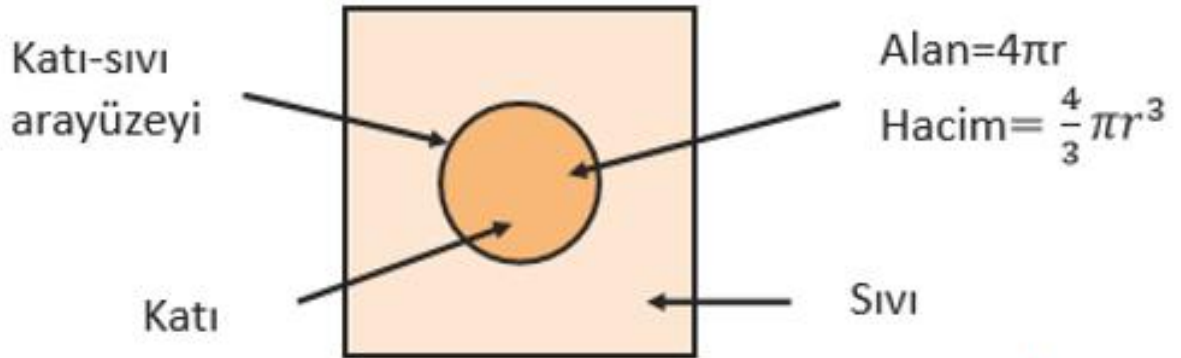
Çekirdeklenme, küçük katı parçacıkların sıvı faz içinde embriyolar oluşturmaları ile olur ve bu embriyolar farklı bölgelerde kritik bir çapı oluşturacak şekilde bir araya gelirse artık büyüme için gerekli ortam sağlanmış ve böylece madde katılaşmaya başlar [44]. Çekirdek kararlı olmadan önce minimum kritik sayıya ulaşmalıdır [45,46]. Katılaşma sırasında büyüme, sıvı içerisindeki atomların katı çekirdeklere difüzyonu ile meydana gelir ve bu durum sıvı bitene kadar devam eder. Şekil 3.12’de sıvı içerisindeki atomların çekirdekleri oluşturmaları sonucu katının tane yapısının oluşumu şematik olarak gösterilmektedir. Bu tez çalışmasında, amorf faz içerisinde bulunan bağlı çiftler küçük katı parçacıklar olarak bilinen embriyolar şeklinde tanımlanacaktır. Kristalleşme sürecinde, bu embriyolar bir araya gelerek çekirdekleri ve daha sonra bir kristal örgüyü temsil edebilecek atomik topakları oluşturacaktır.



Şekil 3.12. Bir malzemede katılaşma ilerleyişinin şematik gösterimi

3.6. Kritik Yarıçapın MD Yöntemle Hesaplanması

Malzemelerin katılaşma sürecinde kristalleşme özelliklerini etkileyen faktörlerden en önemlisi kritik çapın bilinmesidir. Bir çekirdeğin sıvı fazdan itibaren soğutma sürecinde düşük sıcaklıklarda kristal fazı oluşturabilecek kararlılıkta olabilmesi için kritik bir boyuta ulaşmış olması gerekir [47]. Kritik boyuttan daha küçük bir atom kümesi embriyo, kritik boyuttakilerden büyüklerse çekirdek olarak adlandırılır [48]. Embriyolar kritik yarıçapa ulaşamayıp kararsız olmaları nedeniyle, sıvı metal içinde sürekli olarak oluşur ve erir. Şekil 3.13, sıvı faz içinde meydana gelen ve kritik bir yarıçapa sahip çekirdeği göstermektedir.



Şekil 3.13. Sıvı metal içinde kritik yarıçapa sahip hacimsel çekirdek

Klasik çekirdeklenme teorilerine göre kritik yarıçap (r^*) katı-sıvı ara-yüzey enerjisine (ρ_{sl}) ye bağlı olup aşağıdaki matematiksel ifade ile temsil edilir [47]

$$r^* = \frac{-2\rho_{sl}}{\Delta G_v} \quad (3.9)$$

$$\rho_{sl} = \frac{k_T \Delta H_{fus}}{(N_A V_m^2)^{1/3}} \quad (3.10)$$

$$\Delta G_v = - \frac{\Delta H_{fus}(T_m - T)}{V_m T_m} \quad (3.11)$$

Burada, ΔH_{fus} Latent ısısı olup faz dönüşümleri sırasında dönüşümünün gerçekleşmesi için gerekli gizli ısı olarak adlandırılır [48,49]. ΔG_v ise katılaşma için gerekli sürücü kuvveti temsil eder. Bu durumda soğuma sürecinde katılaşmanın meydana gelebilmesi için gerekli kritik yarıçap,

$$r^* = (V_m/N_A)^{1/3} k_T T_m / (T_m - T) \quad (3.12)$$

şeklinde yazılabilir. Burada V_m herhangi bir sıcaklıkta molar hacim, k_T sabit ve T_m ise erime sıcaklığıdır [39].

Bu çalışmada kullanılan Pt-Pd alaşımının farklı Pt konsantrasyon oranları için kristalleşme özelliklerinin belirlenmesi amaçlanmıştır. Bununla birlikte, faz dönüşümleri süreçlerinde yapıyı meydana getiren ve HA metodu ile belirlenen atomik topakların bu süreçlerdeki etkisi incelenmiştir. Bu amaçla, Parrinello-Rahman şekil ve hacimce değişebilir MD klasik benzetim yöntemi kullanılmıştır. Bununla beraber, kullanılacak Potansiyel enerji fonksiyonu (PEF) parametrelerinin alaşımın deneysel parametrelerine göre fit edilmiş ve geçerlilik sınırları test edilmiştir. Bu amaçla kullanılan PEF, alaşımın özelliklerini temsil edebilmesi amacı ile SC-GAM yaklaşımı seçilmiştir. Daha sonra 4000 atomlu örgü düzeni, kullanılan alaşım sisteminin Pt'nin konsantrasyonuna göre bilinen süper örgü kristal yapılarına uygun olacak şekilde kurulmuştur [2]. Sistem uzun süre bekletilerek (MD adımı) minimum enerjide kararlı kalması sağlanmıştır ve böylece faz uzayında dengeye ulaştıktan sonra PEF' ları incelenerek minimum enerji değerleri, örgü parametreleri ve atomik denge mesafeleri gibi fiziksel parametreler, alaşım sisteminin deneysel parametreleri ile karşılaştırılmıştır. SC-GAM metodunda kullanılan potansiyel enerji parametre değerleri daha önceki çalışmalardan alınmıştır

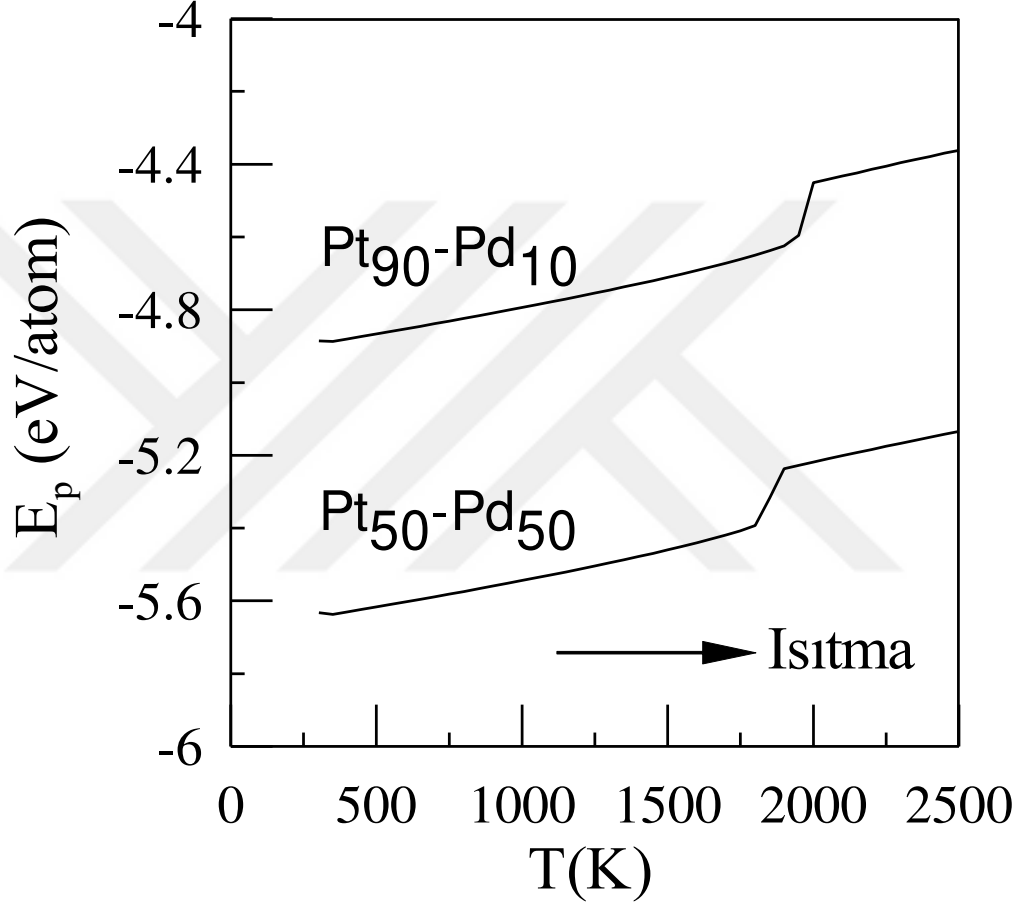
[9]. Başlangıç atom hızlarının belirlenmesinde istenilen sıcaklığa uygun Maxwell hız dağılımı kullanılmıştır. MD yönteminde kullanılan birçok algoritma şartlı olarak karardır. Burada önemli olan nokta Δt integrasyon adımının seçimidir. Yapılan çalışmalarda kullandığımız 5. mertebeden öngörücü düzeltici Gear algoritması için bir integrasyon adım büyüklüğü $\Delta t = 0,002t$ olarak seçilmiştir. Burada t Einstein çarpışma periyodu olarak bilinmektedir [23].

Hesaplamalarda, klasik MD metodu kullanılarak, farklı Pt konsantrasyonuna sahip (Pt_x-Pd_{1-x} $x=0.5, 0.6\dots$) alaşım sistemi katı fazdan (oda sıcaklığı) başlayarak deneysel olarak bilinen erime sıcaklıklarına kadar ısıtılmıştır. Böylece model sistemlerin erime sıcaklıkları da MD yöntemle belirlenmiş ve bu erime sıcaklıklarında yapıların sıvı fazda olduğu RDF ile tespit edilmiştir. Daha sonra yine aynı konsantrasyon değerinde yavaş soğutma hızı uygulanarak (10^{11} K/s) sistem oda sıcaklığına kadar soğutulmuştur. Yavaş soğutma sürecinde, 2000 K den 300 K sıcaklığına sıcaklık düşürülürken 100 K sıcaklık azalışları süresince 50000 integrasyon adımı bekletilmiş ve sistem için 1 MD adımı 5,01 fs olarak belirlenmiştir. Modellenen sistemin amorf fazdan kristal faza dönüşüm sürecinde kristalleşme özelliklerini belirlemek amacı ile sistemin aynı konsantrasyon değerleri için sıvı fazdan itibaren hızlı soğutma hızı uygulanarak (10^{13} K/s) amorf faza dönüşümü gerçekleştirilmiştir. 300 K sıcaklıkta amorf fazda kararlı kalan sistemin sıcaklıkları sırasıyla 400 K ve 700 K sıcaklık değerlerine çıkartılarak RDF ve HA metodu ile kristal faza dönüşümü incelenmiştir. 800 K sıcaklıkta Pt'nin tüm konsantrasyon değerleri için sistemin sıvı faza dönüştüğü görülmüştür. Kristal faza dönüşümü belirlendikten sonra kristal yapıyı bağlı çiftlerin (1421 + 1422 + 1441 + 1661) toplam sayısının zamanla değişimi incelenmiştir. Bu sayı bir hacim kesrine dönüştürölüp Avrami denklemlerinde yerine yazılarak sistemin farklı konsantrasyon oranları için Avrami katsayıları hesaplanmıştır ve değerler analiz edilerek yorumlanmıştır. Bunlara ilave olarak, soğutma sürecinde farklı sıcaklıklarda kritik yarıçaplar MD yöntem ile hesaplanmış ve sonuçlar analiz edilmiştir.

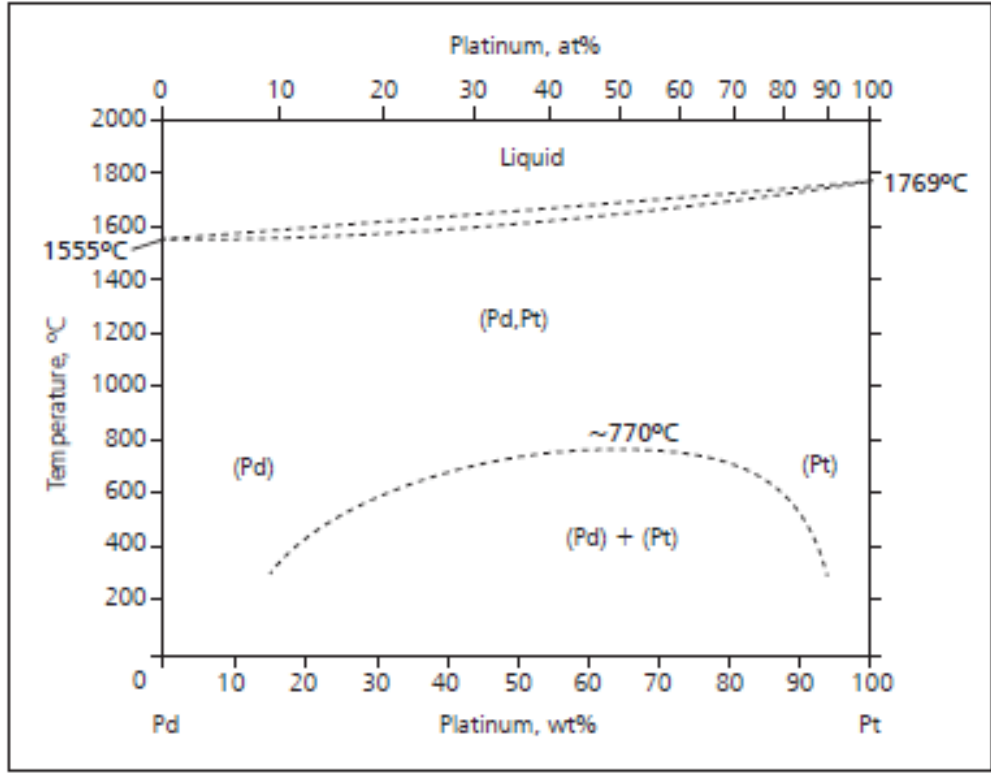
4. BULGULAR

4.1. Isıtma Sürecinde Farklı Pt Konsantrasyonları için PEF Hesaplanması

Modellenen Pt-Pd alaşımı için ısıtma sürecinde (300 K-2500 K) Pt'nin farklı konsantrasyon oranları için potansiyel enerji değerlerinin değişimi Şekil 4.1 gösterilmiştir.



Şekil 4.1. Isıtma sürecinde Pt-Pd alaşımının iki farklı Pt konsantrasyon oranı için potansiyel enerjinin sıcaklıkla değişimi

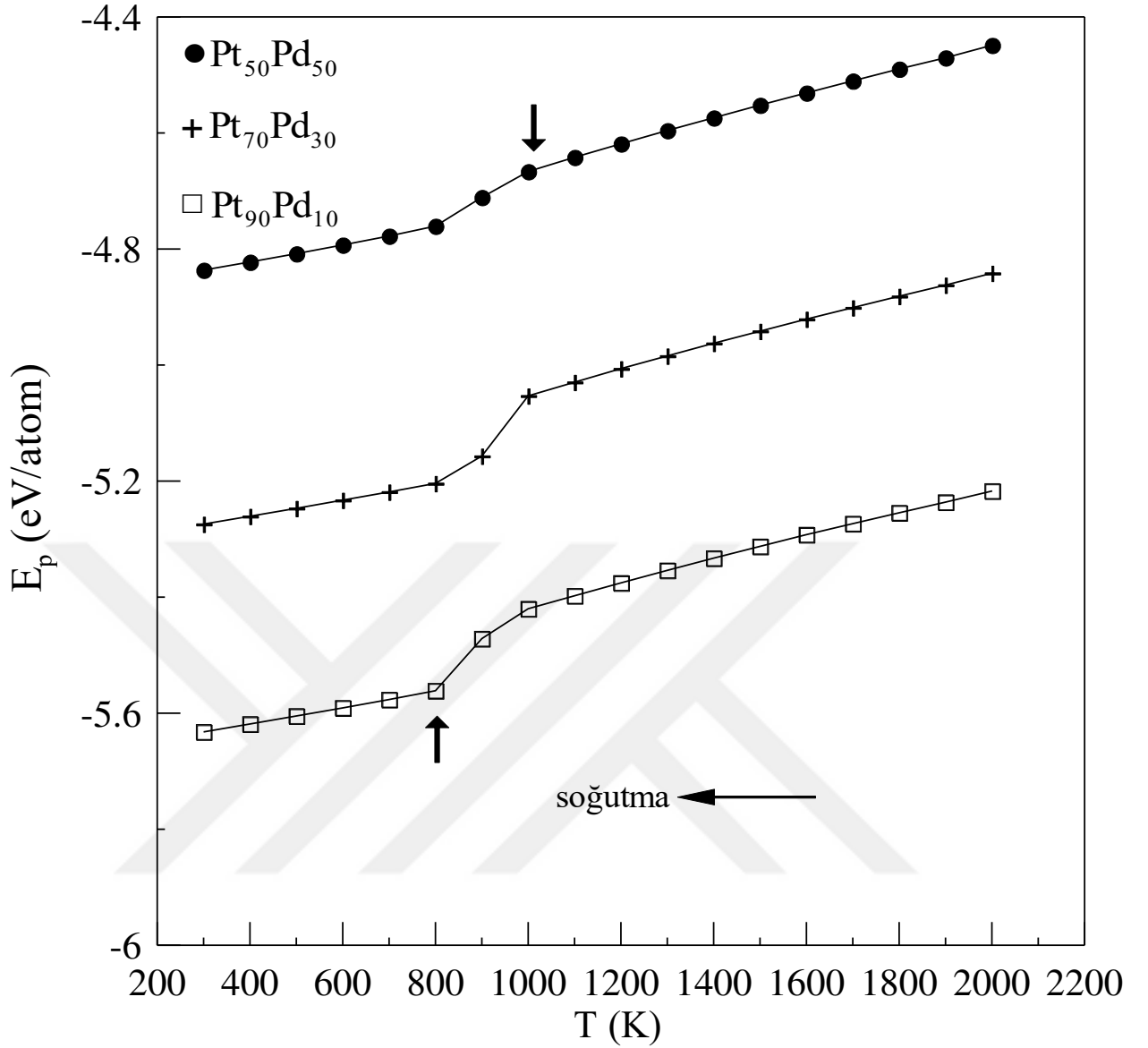


Şekil 4.2. Pt-Pd alaışımının deneysel olarak elde edilmiş faz diyagramı [50]

Çizelge 4.1. Alaşım sisteminin Pt'nin konsantrasyon oranlarına karşılık gelen erime sıcaklıkları

Pt (%)	90	80	70	60	50
Pd (%)	10	20	30	40	50
T_e (K)	2000	2000	1950	1950	1900

Pt-Pd alaşım sisteminin Pt'nin farklı konsantrasyon oranları için soğutma sürecinde potansiyel enerjinin sıcaklıkla değişimi Şekil 4.3'de gösterilmiştir. Bunun yanı sıra, faz dönüşümü sırasında yapısal özelliklerinin belirlenmesi amacı ile RDF kullanılmıştır. Normal basınç altında yavaş soğutma (10^{11} K/s) sürecinde farklı sıcaklarda RDF eğrilerinin atomik uzaklıklara karşı grafiği Şekil 4.4'de gösterilmiştir.

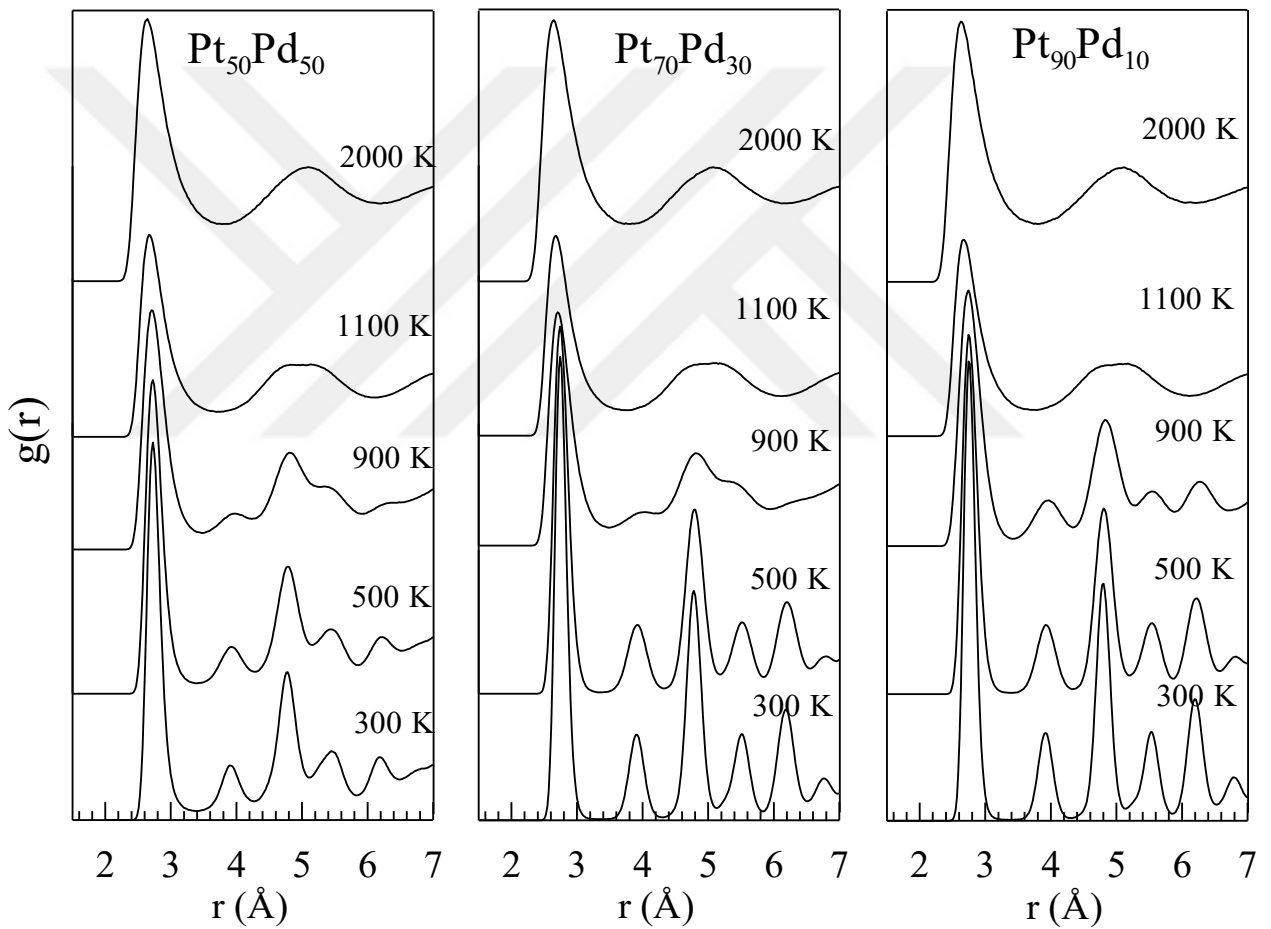


Şekil 4.3. Soğutma sürecinde Pt-Pd alaşımı için farklı Pt konsantrasyon oranlarında potansiyel enerjinin sıcaklığa karşı grafiği

Pt-Pd alaşımının MD yöntem ile belirlenen erime sıcaklıklarından itibaren farklı Pt konsantrasyon oranlarında sistem yavaş bir soğutma hızı ile soğutulmuş ve kristal faza dönüşümü sağlanmıştır. Sıvı fazdan kristal faza dönüşüm sürecinde dönüşüm sıcaklıkları yine potansiyel eğrisinin sıcaklık ile değişimi incelenerek belirlenmiştir. Şekil 4.3’de bu potansiyel enerji değerinin belirli bir sıcaklıkta ani değişimi kristal faza dönüşüm ya da geçiş sıcaklığı olarak değerlendirilmiştir.

4.2. Alaşım Sisteminin Soğutma Sürecinde Farklı Pt Konsantrasyonları için RDF Analizi

Moleküler dinamik yöntemi malzemelerin fiziksel ve termodinamik özelliklerini belirlemede oldukça güvenilir bir yöntem olmakla beraber, faz dönüşümleri süreçlerinde modellenen sistemlerin hangi fazda kararlı kaldığı gibi özelliklerin incelenmesi RDF analizleri ile mümkün olmaktadır [51]. Şekil 4.4, Pt-Pd alaşım sisteminin sıvı fazdan itibaren yavaş soğutma sürecinde üç farklı Pt konsantrasyon oranı için RDF eğrilerinin atomik uzaklıklara karşı farklı sıcaklıklardaki değişimini göstermektedir. Pt'nin konsantrasyon oranı artıkça yüksek sıcaklıklarda daha kararlı kristal yapının oluştuğu söylenebilir.

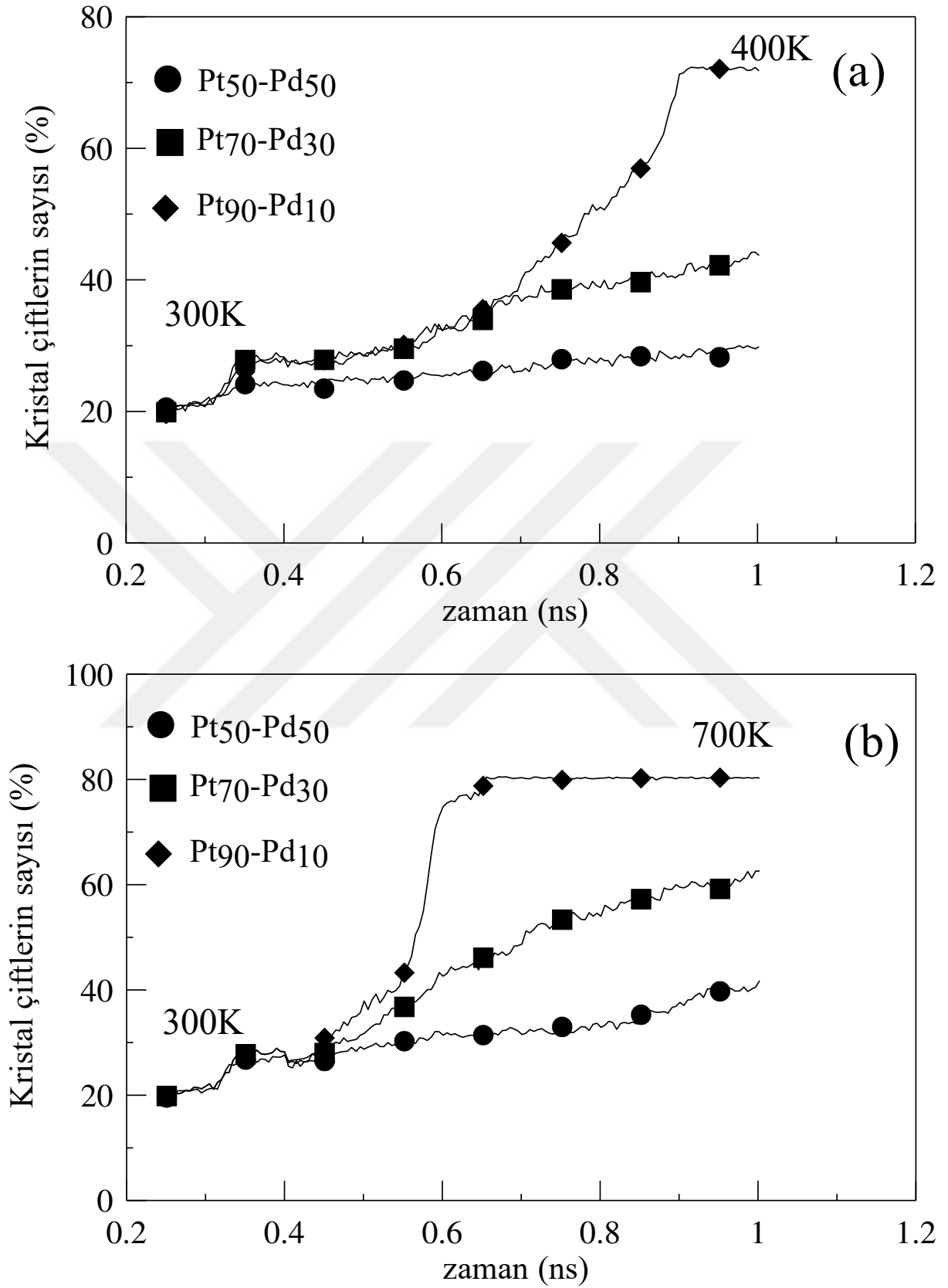


Şekil 4.4. Pt-Pd'nin sıvı fazdan itibaren yavaş soğutma (10^{11} K/s) sürecinde farklı sıcaklıklarda radyal dağılım fonksiyonları

4.3. Pt-Pd Alaşımı için Amorf Fazdan Isıtma Süreçlerinin İncelenmesi

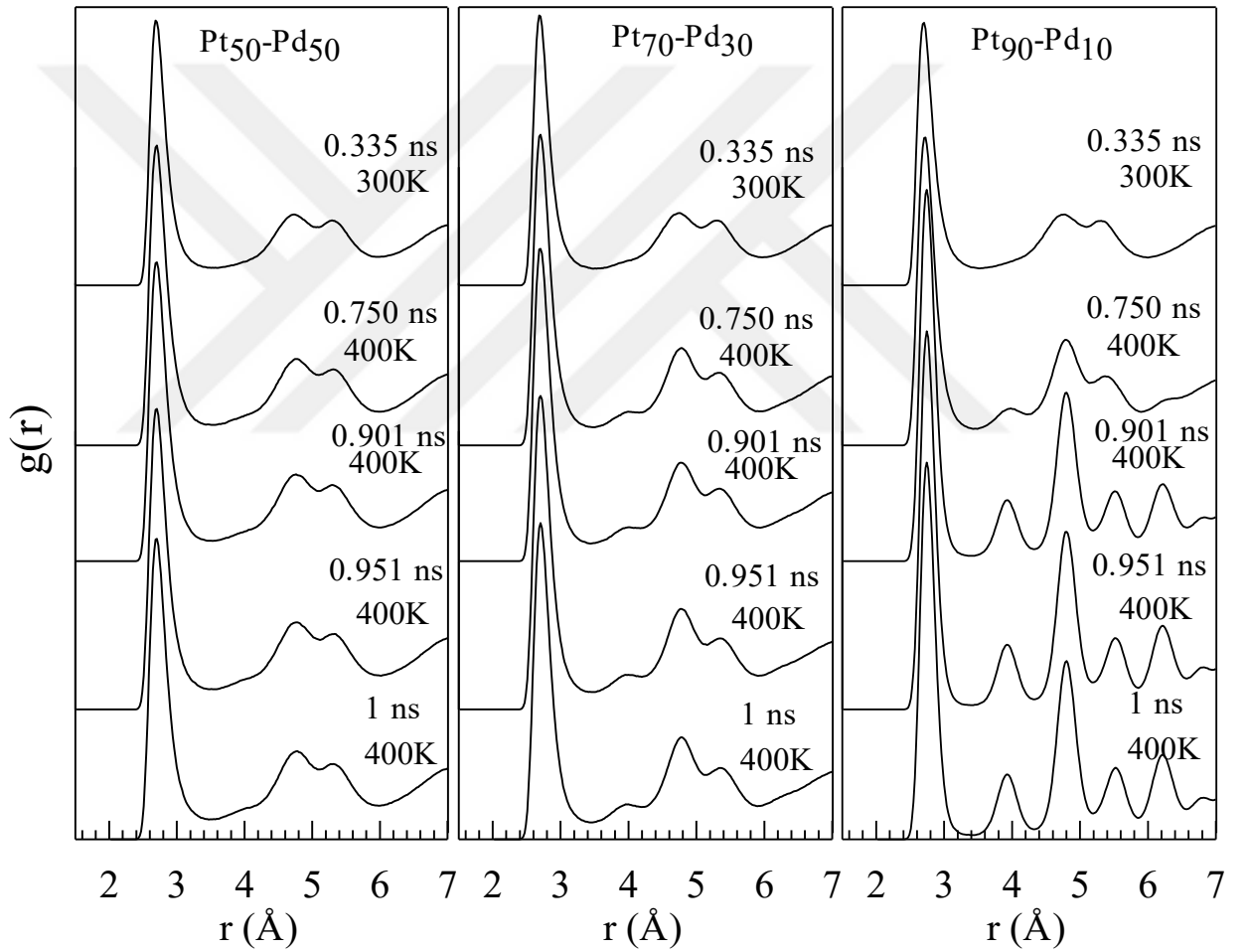
Bir malzemenin kristalleşme özelliklerinin veya kinetiklerinin belirlenmesi için kullanılan en iyi deneysel metotlardan biri Johnson-Mehl-Avrami (JMA) kinetikleridir. Denklem 3.8’den elde edilen Avrami üsteli ya da katsayılarının bilinmesi, amorf fazdan itibaren (300 K) sıcaklık arttırılarak 300 ve 400 K sıcaklıklarda belirli sürelerde bekletilme yolu bir başka ifade ile tavlama (annealing) sürecinde malzemenin nasıl bir kristalleşme mekanizması gerçekleştirdiğinin anlaşılması için kolaylıklar sağlar. Bu alışmada, MD yöntemi ile belirlenen kristal yapıları temsil eden bağlı çiftlerin sayısının kristalleşme sürecine etkisi incelenmiştir. Bu incelemenin sonucunda, bir sistemi meydana getiren bağlı çiftlerin sistem içinde bulunma yüzdeleri belirlenerek, bu yüzdesel değişimin JMA denklemlerindeki Avrami üstelini hesaplamada kullanılabileceği ngrlmştr. Bu kristal türü bağlı iftler HA metodu ile belirlenmiştir ve sayılarının (yüzdesel oran) zamana göre grafiği şekil 4.5’de verilmiştir. Ayrıca, tavlama süreçlerinde RDF analizleri yapılmıştır. şekil 4.6, Pt-Pd sisteminin Pt’nin üç farklı konsantrasyon değeri için 400 K tavlama sıcaklığında RDF eğrilerini, şekil 4.7 ise Pt-Pd sisteminin Pt’nin üç farklı konsantrasyon değeri için 700 K tavlama sıcaklığında RDF eğrilerini göstermektedir.

şekil 4.5, Pt-Pd sisteminin üç farklı Pt konsantrasyon oranı için amorf fazda iken sistemin sıcaklığını 300 K sıcaklıktan sırasıyla 400 K ve 700 K sıcaklık değerlerine yükseltilmesi ile elde edilen kristal bağlı çiftlerin sayısının zamana karşı değişimini göstermektedir. 800 K de tüm konsantrasyon oranı değerlerinde sistem sıvı faza dönüşmüştür. Kristal bağlı çiftlerin sayısı FCC, BCC, HCP kristal örgülerini temsil eden bağlı çiftlerin toplamının (1421+1422+1441+1661) HA metodu kullanılması ile hesaplanmıştır.

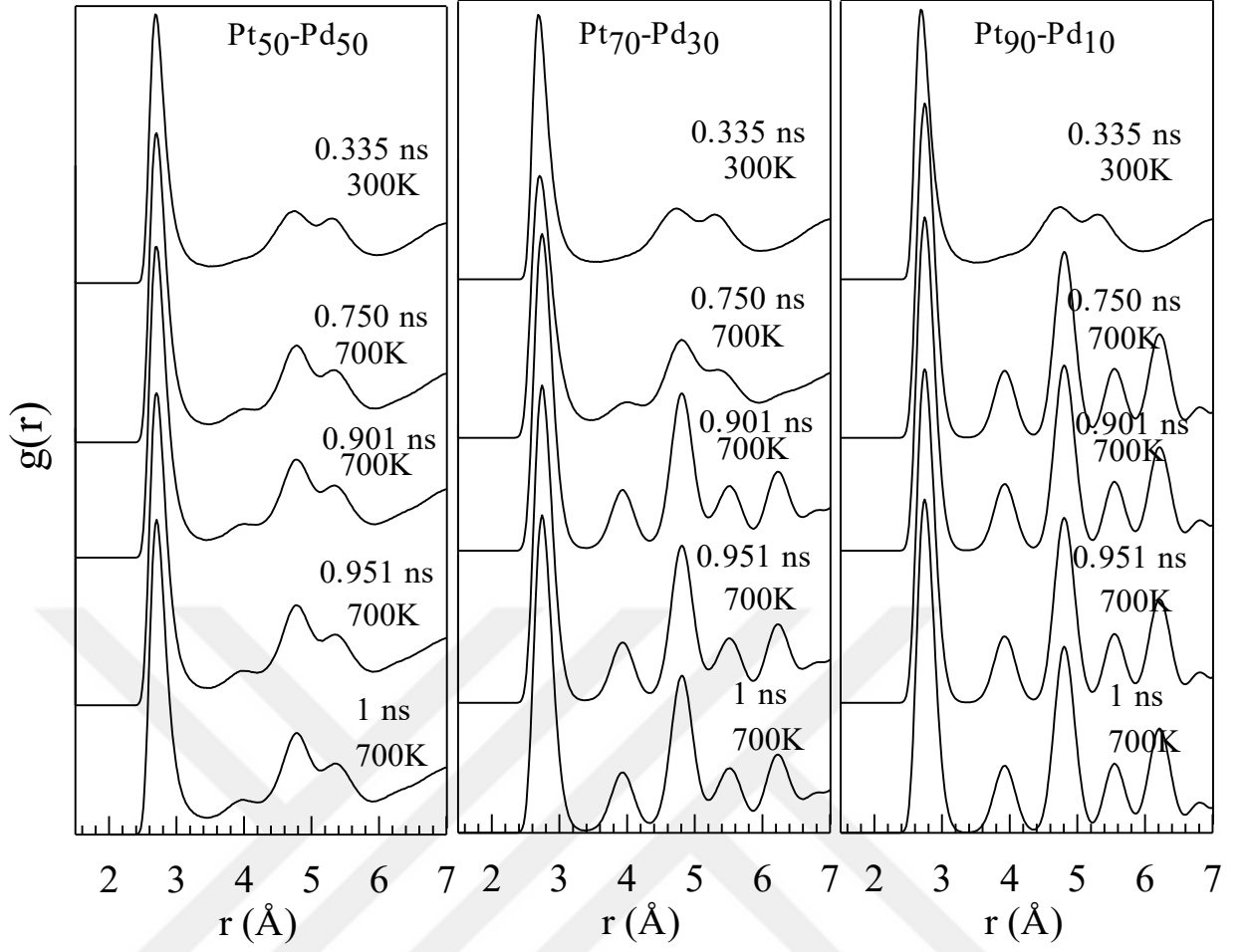


Şekil 4.5. Tavlama sürecinde Pt-Pd alaşımı için farklı Pt konsantrasyon oranlarında kristal bağlı çiftlerin sayısının zamanla değişimi a) 400 K b) 700 K

Şekil 4.6’da birinci, ikinci,...komşu uzaklıklarına karşılık gelen radyal dağılım fonksiyonu eğrisi görülmektedir. Bir gaz sisteminde gaz atomların hareketliliğinden dolayı, belirli bir hacim içinde bulunan atom sayısı çok az olur ve bu atomların dağılımı r uzaklığından bağımsızdır. Katıda ise durum farklıdır, çünkü katı halde atomik titreşimler ve hareketlilikler azalır ve atomlar sıkı-paket oluşturacak şekilde yeniden bir araya gelir. Böylelikle, belirli atomik mesafelerde RDF üzerinde pikler meydana gelir. Amorf sistemlerde ise merkez atomun en yakın komşu uzaklığında bir pik mevcut olup bu pik bu uzaklıkta atomların bulunma olasılığının yüksek olduğunu gösterir. Daha sonraki piklerin, r uzaklığı arttıkça, ikinci, üçüncü, komşu uzaklıklara bağlı olarak şiddetlerinde azalma olur ve sonunda ortalama yoğunluk bir noktada sabitleşir.



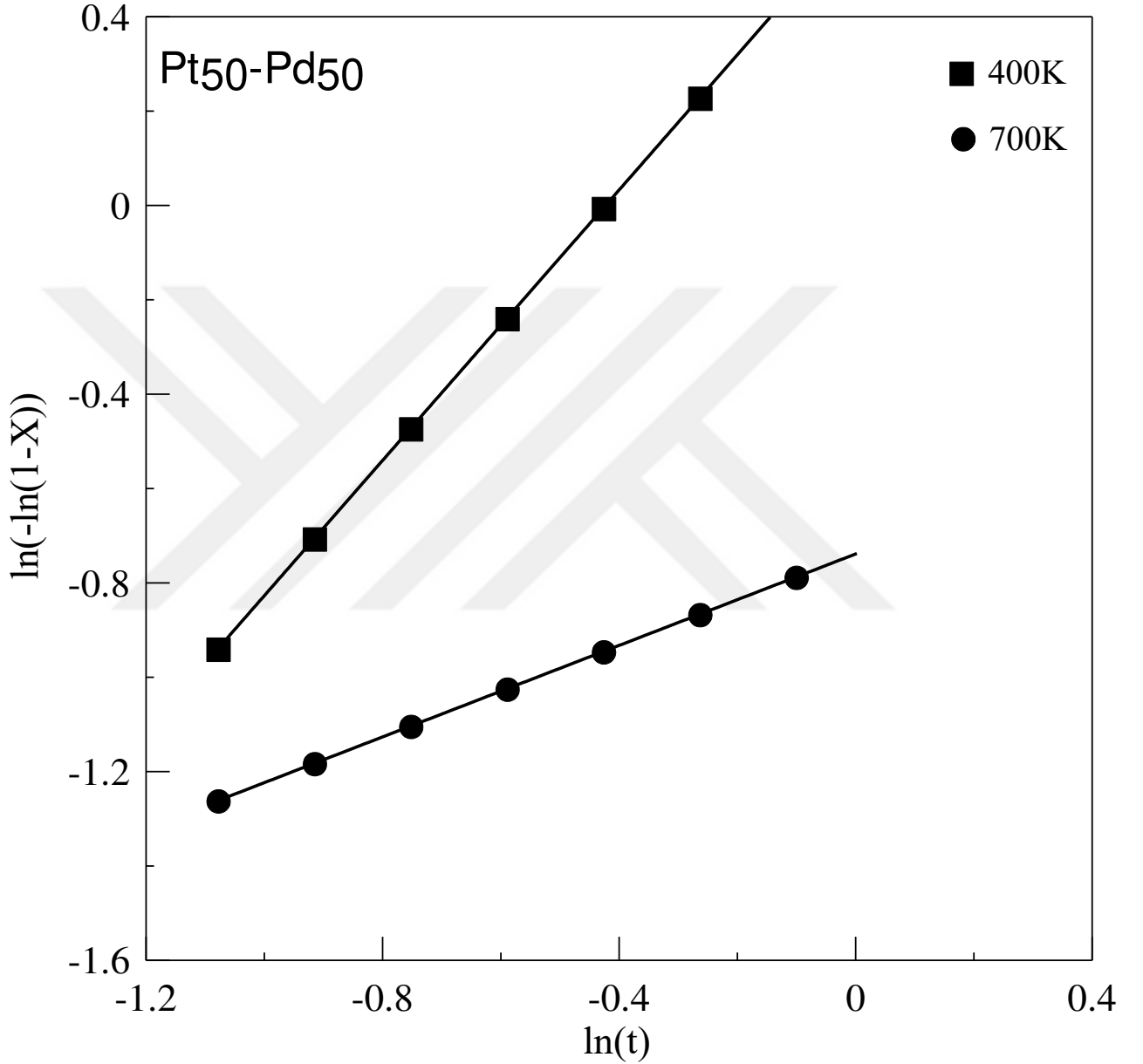
Şekil 4.6. Amorf fazdan (300 K) itibaren ısıtma sürecinde (400 K) farklı zamanlarda RDF eğrileri



Şekil 4.7. Amorf fazdan (300 K) itibaren ısıtma sürecinde (700 K) farklı zamanlarda RDF eğrileri

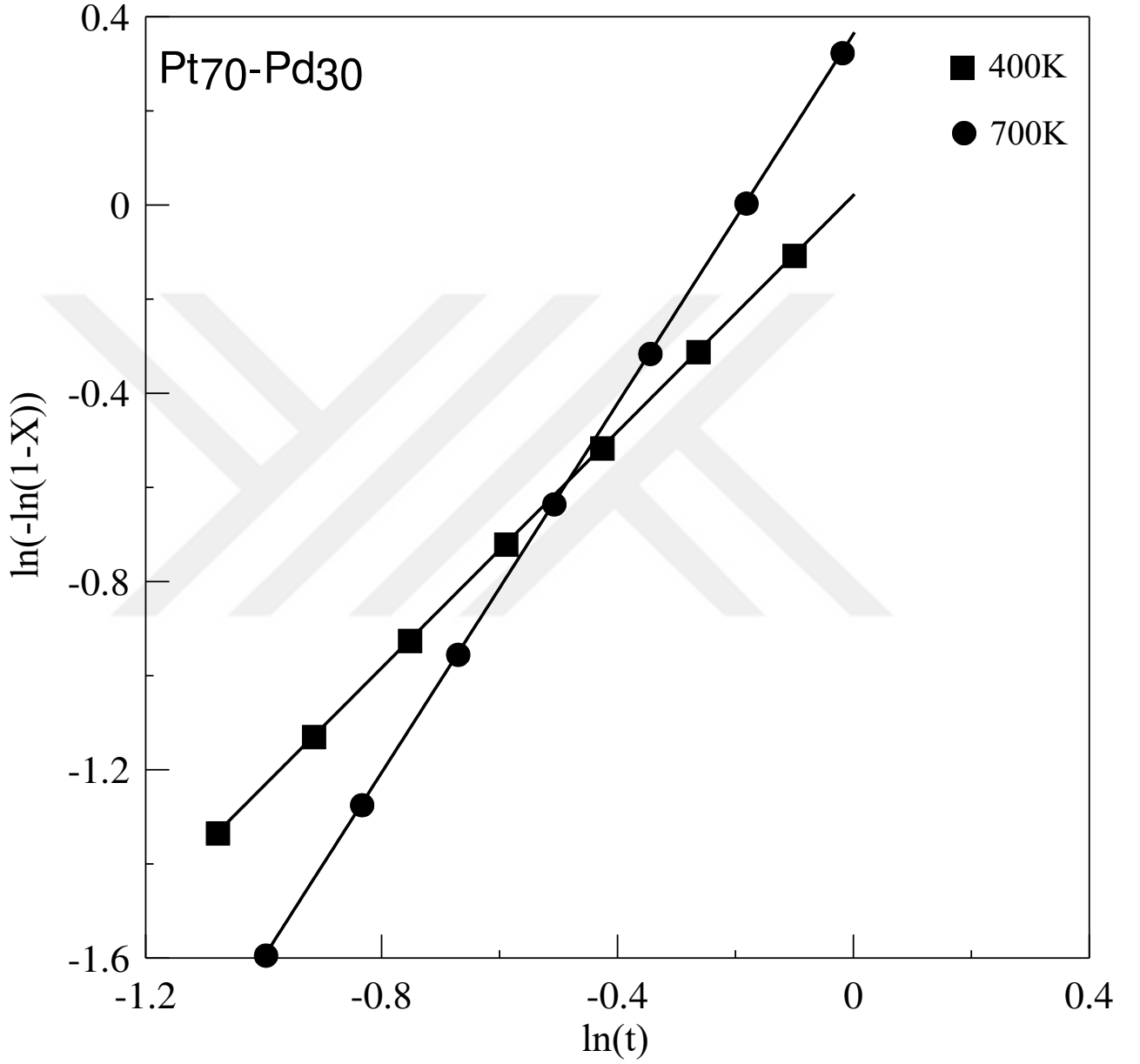
Şekil 4.6 ve Şekil 4.7, Pt-Pd sisteminin üç farklı Pt konsantrasyon oranı için sıcaklığın amorf fazdan (300 K) sırasıyla 400 K ve 700 K tavlama sıcaklıklarına yükseltilmesi ile farklı zamanlarda meydana gelen RDF eğrilerini göstermektedir. 400 K tavlama sıcaklığında Pt₅₀-Pd₅₀ sisteminde herhangi bir kristal faza dönüşüm olayı gerçekleşmemiş ve sistem amorf fazda kararlı kalmıştır. RDF eğrilerinde amorf fazı gösteren ikinci pikte bir yarıma söz konusudur. Bunun sebebi, yüksek soğutma hızı atomların kristal örgü noktalarına yerleşmeleri için gereken zamanı engellemekle birlikte bu atomların MD hücresi içinde gelişigüzel bir şekilde dağılım göstermelerini sağlamıştır.

Bu çalışmada, MD yöntemi ile belirlenen kristal yapıları temsil eden bağlı çiftlerin sayısının çekirdeklenme ve büyüme sürecine etkisi incelenmiştir. Bu incelemenin sonucunda, bir sistemi meydana getiren bağlı çiftlerin sistem içinde bulunma yüzdeleri belirlenerek, bu yüzdesel değişimin JMA denklemlerindeki Avrami üstelini hesaplamada kullanılabileceği öngörülmüştür.



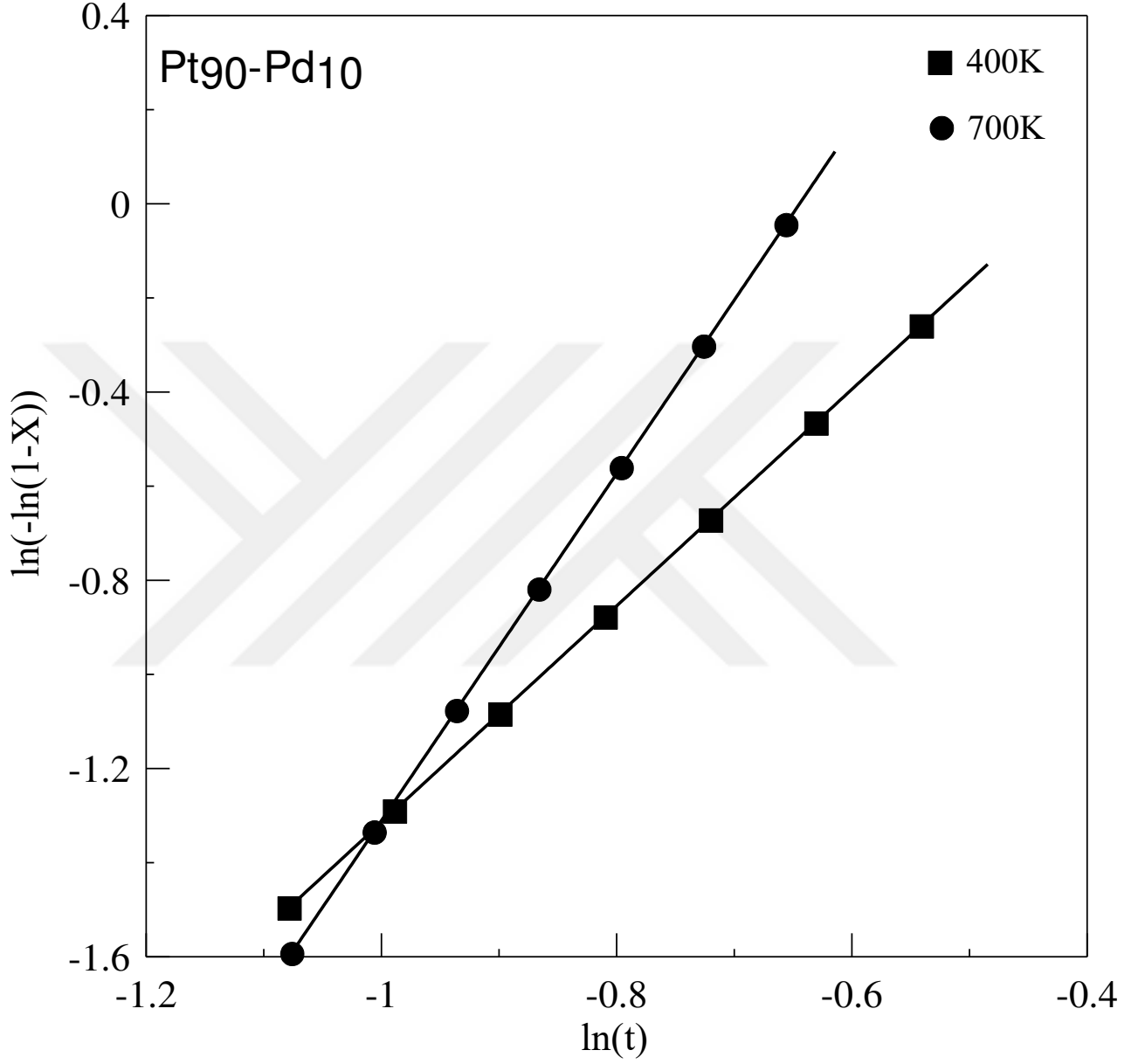
Şekil 4.8. Pt₅₀-Pd₅₀ alaşımı için farklı tavlama sıcaklıklarında elde edilen $\ln[-\ln(1-x)]$ 'nin $\ln t$ 'ye göre değişiminin fit edilmiş doğru grafikleri

Farklı fiziksel parametrelerin incelenmesi ile büyüme sürecini belirleyen çekirdeklenme hızı, kritik çekirdek boyutunu belirleme gibi kristalleşme sürecinde önemli yer tutan faktörleri belirleyebilmek önemlidir. Çekirdeklenme ve büyüme kinetikleri ile ilgili en çok bilinen ifadelerden biri Johnson-Mehl-Avrami (JMA) kinetikleridir.

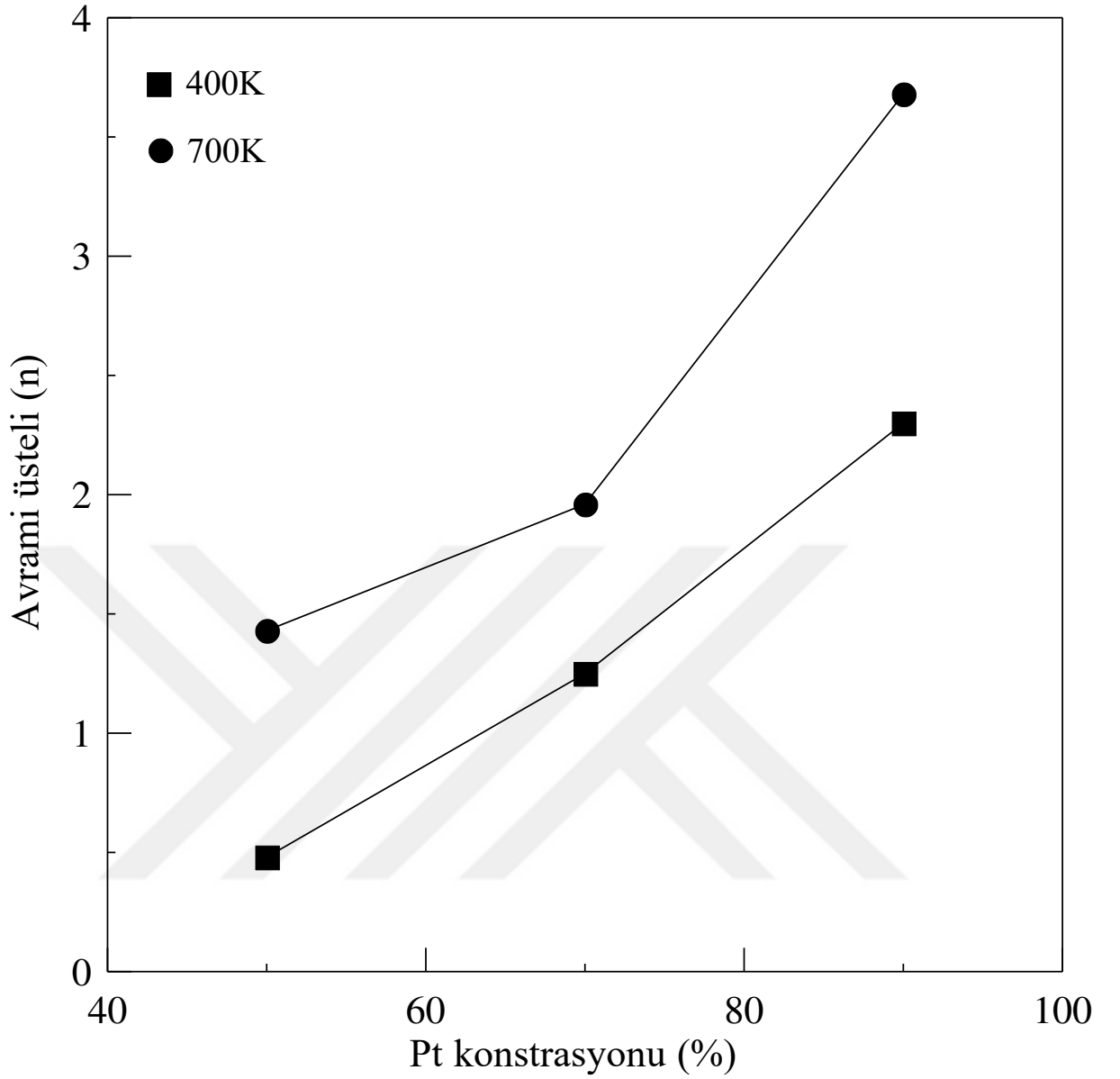


Şekil 4.9. Pt₇₀-Pd₃₀ alaşımı için farklı tavlama sıcaklıklarında elde edilen $\ln[-\ln(1-x)]$ 'nin $\ln t$ 'ye göre değişiminin fit edilmiş doğru grafikleri

Avrami üsteli ya da katsayıları, herhangi bir sıcaklıkta faz dönüşüm mekanizmalarının anlaşılması ve açıklanması için kolaylıklar sağlar. Bu dönüşüm mekanizmasında çekirdeklenme ve büyüme önemli yer tutmaktadır.

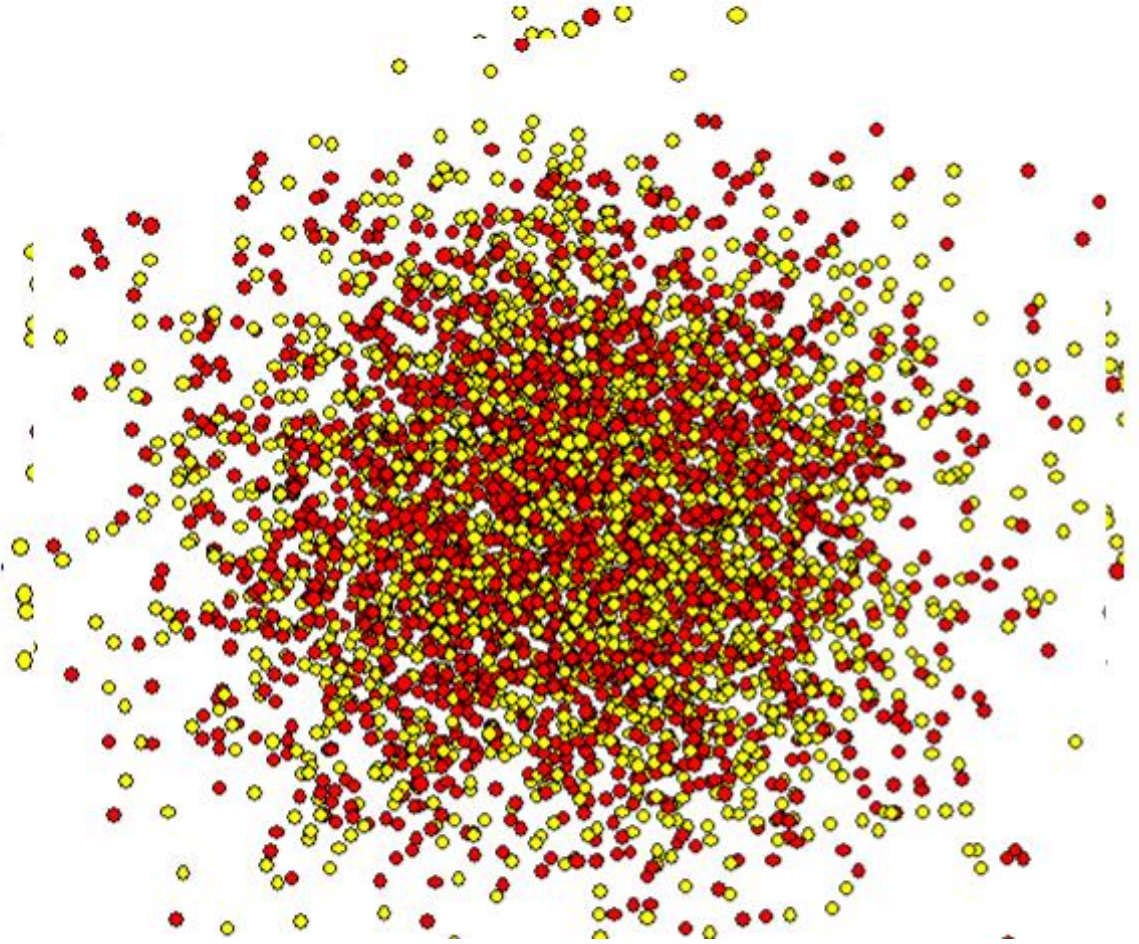


Şekil 4.10. Pt₉₀-Pd₁₀ alaşımı için farklı tavlama sıcaklıklarında elde edilen $\ln[-\ln(1-x)]$ 'nin $\ln t$ 'ye göre değişiminin fit edilmiş doğru grafikleri



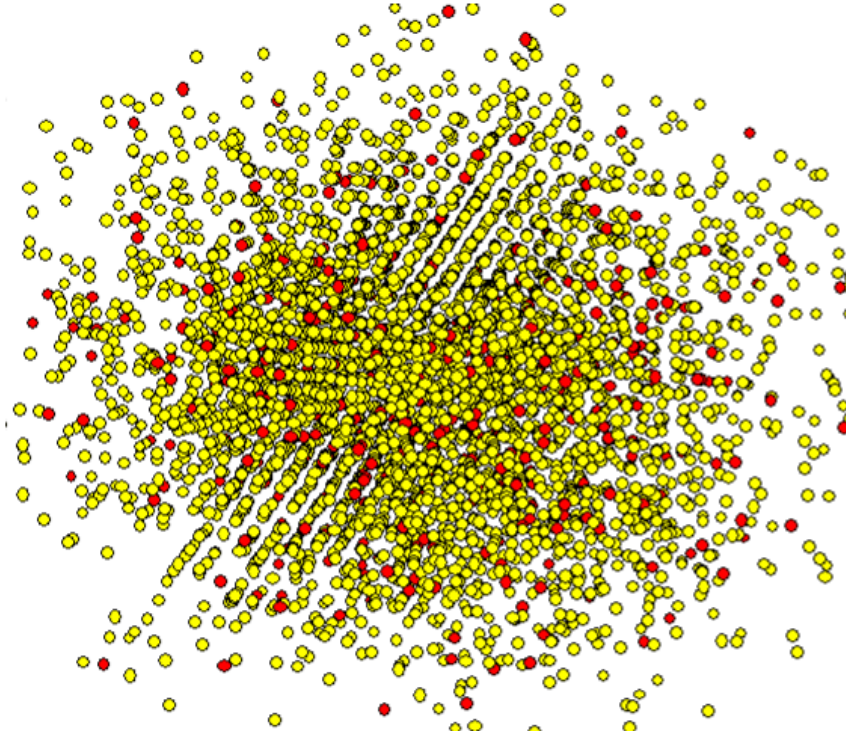
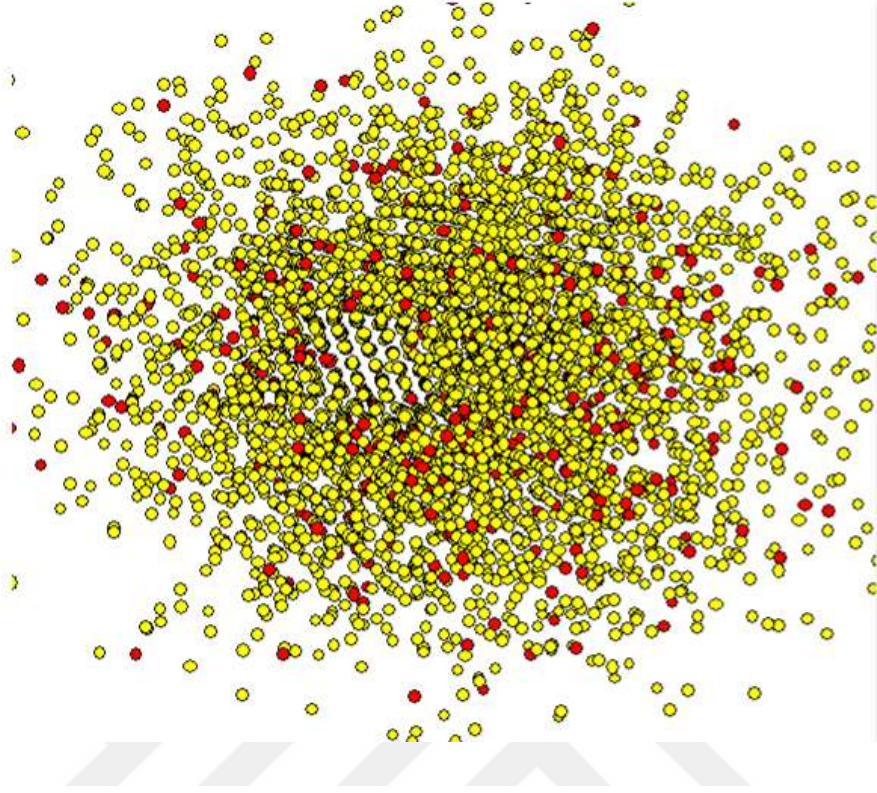
Şekil 4.11. Avrami üsteli (katsayılarının) farklı tavlama sıcaklıklarında Pt'nin konsantrasyon oranına göre değişimi

Avrami katsayılarını belirlemek amacı ile kristal yapıları temsil eden bağlı çiftlerin hızlı büyümeye başladığı ve büyümesini tamamladığı zaman aralığındaki yüzdelik değişim göz önüne alınmıştır. $\ln[-\ln(1-x)]$ 'nin $\ln(t)$ 'ye (burada x yüzdelik değişime karşılık gelir) grafiği fit edildiğinde hesaplanan eğim bize Avrami katsayısını verecektir. Avrami üstellerinin iki farklı tavlama sıcaklığında Pt'nin konsantrasyon değerlerine karşı değişimi Şekil 4.11'de verilmiştir.

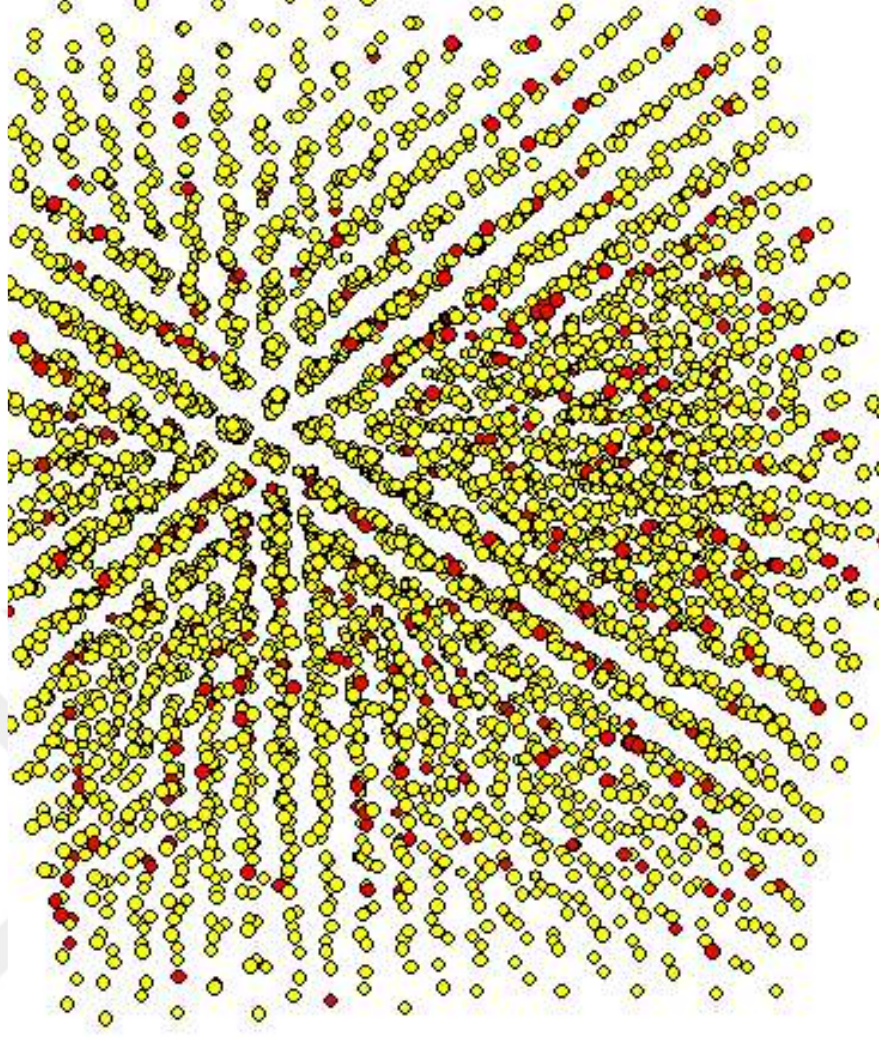


Şekil 4.12. $\text{Pt}_{50}\text{-Pd}_{50}$ alaşımı için 400 K tavlama sıcaklığında atomik dağılım görüntüsü (sarı atomlar Pt atomlarını gösterir)

Şekil 4.12, $\text{Pt}_{50}\text{-Pd}_{50}$ alaşımının 400 K tavlama sıcaklığındaki atomik dağılım görüntüsünü göstermektedir. Şekilden de görüldüğü üzere sistemde kristal düzlemleri yoktur ve yapı daha çok amorf tipi atomik dağılımı gösteren şekildedir. Şekil 4.13 ise $\text{Pt}_{90}\text{-Pd}_{10}$ alaşımının farklı görüş açılarından atomik görünümünü göstermektedir. Pt'nin konsantrasyonu arttıkça atomların kristal örgü noktalarına yerleştiği ve atomik düzlemlerin daha belirgin olduğu açıkça görülmektedir. Bu görünüm, yukarıda tartışılan grafiklerle elde edilen sonuçlar ile oldukça uyum içindedir. Şekil 4.14 ise $\text{Pt}_{90}\text{-Pd}_{10}$ alaşımı için 700 K tavlama sıcaklığındaki atomik görüntüsünü göstermektedir.



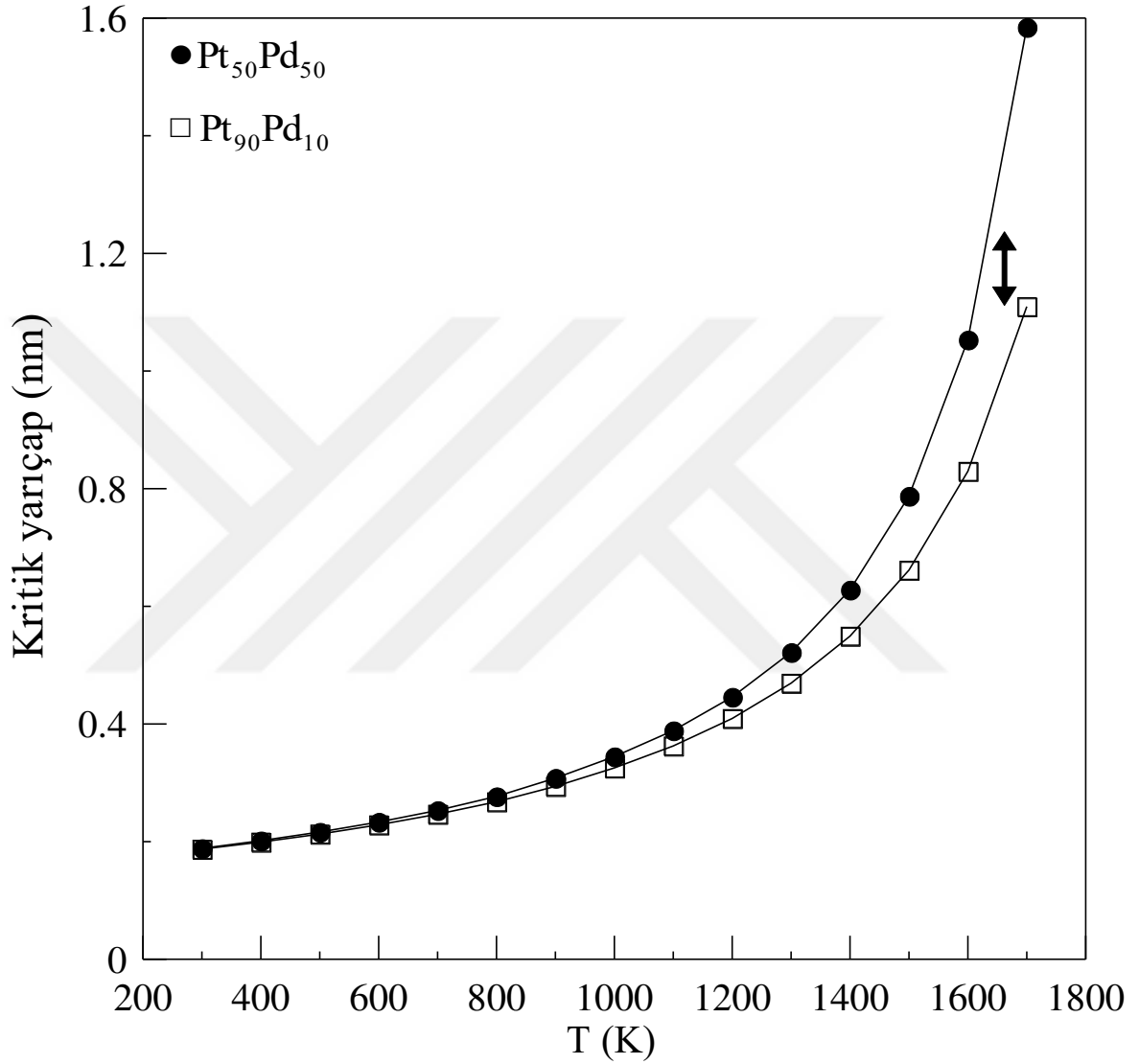
Şekil 4.13. $\text{Pt}_{90}\text{-Pd}_{10}$ alaşıımı için 400 K tavlama sıcaklığında atomik dağılım görüntüleri (sarı atomlar Pt atomlarını gösterir)



Şekil 4.14. $\text{Pt}_{90}\text{-Pd}_{10}$ alaşımı için 700 K tavlama sıcaklığında atomik dağılım görüntüsü (sarı atomlar Pt atomlarını gösterir)

4.4. Kritik Yarıçapın MD Yöntem ile Belirlenmesi

Pt-Pd alaşımı için Pt'nin iki farklı konsantrasyon değerlerinde sıvı fazdan itibaren soğutma sürecinde kritik çapın farklı sıcaklıklarda değişimi Şekil 4.14'de verilmiştir.



Şekil 4.15. Soğutma sürecinde Pt'nin iki farklı konsantrasyon değeri için kritik yarıçapın sıcaklıkla değişimi

Şekil 4.15, Pt-Pd alaşımı için Pt'nin iki farklı konsantrasyon oranında sıvı fazdan itibaren soğutma sürecinde kritik yarıçapın sıcaklıkla değişimini göstermektedir. Şekil incelendiğinde, düşük sıcaklıklarda Pt'nin konsantrasyon oranının etkisi yok denecek kadar azdır. Fakat yüksek sıcaklıklara çıkıldığında Pt'nin konsantrasyon etkisinin oldukça belirgin hale geldiği görülmektedir.

5. SONUÇ VE ÖNERİLER

Bir malzemenin faz dönüşümleri veya geçişleri sırasında dönüşüm sıcaklıklarının belirlenmesi için sistemin potansiyel enerjisinin sıcaklık ile değişimi incelenebilir. Bu süreçte kritik bir sıcaklık aralığında enerjide ani değişim (süresizlik) yapının farklı bir faz bölgesine doğru geçiş yaptığını göstermektedir. Modellenen sistemin yüksek sıcaklıklarda erime sıcaklıklarını elde etmek amacı ile potansiyel enerjinin sıcaklığa karşı davranışı incelenebilir. Şekil 4.1, modellenen Pt-Pd alaşımının farklı Pt konsantrasyon oranları için 300 K sıcaklıktan 2500 K sıcaklığına kadar ısıtma sürecinde potansiyel enerjinin sıcaklığa karşı değişimini göstermektedir. Grafik incelendiğinde, Pt₅₀-Pd₅₀ alaşımının erime sıcaklığı 1900 K olarak belirlenmişken, Pt₉₀-Pd₁₀ alaşımı için erime noktası 2000 K olarak belirlenmiştir. Bir başka ifade ile Pt'nin konsantrasyon oranı arttıkça alaşım sistemin erime sıcaklığı da artmıştır. Bu sonuç Şekil 4.2'de gösterilen ve Pt-Pd alaşımının faz diyagramı grafiklerinden bilinen deneysel erime sıcaklıkları değerleri ile oldukça uyumludur [50]. Ayrıca Pt'nin diğer konsantrasyon oranları için MD yöntemle elde edilen erime sıcaklıkları değerleri Tablo 4.1'de verilmiştir.

Pt-Pd alaşımının MD yöntem ile belirlenen erime sıcaklıklarından itibaren farklı Pt konsantrasyon oranlarında sistem yavaş bir soğutma hızı ile soğutulmuş ve kristal faza dönüşümü sağlanmıştır. Sıvı fazdan kristal faza dönüşüm sürecinde dönüşüm sıcaklıkları yine potansiyel eğrisinin sıcaklık ile değişimi incelenerek belirlenmiştir. Şekil 4.3'de bu potansiyel enerji değerinin belirli bir sıcaklıkta ani değişimi kristal faza dönüşüm ya da geçiş sıcaklığı olarak değerlendirilmiştir. Pt'nin üç farklı konsantrasyon oranı için bu dönüşüm 1000 K-8000 K sıcaklık aralığında gerçekleşmiştir. Bu durum deneysel olarak da bilinen herhangi bir metalik sistemin sıcaklığının azalması ile birlikte atomlar arası bağ uzunlukları azaldığını ve atomların kristal örgü noktalarına sıkı paket yapı oluşturacak şekilde bir araya yerleştiğini göstermektedir. Böylece bir araya gelen atomlar kristal örgü noktalarına yerleşir ve minimum enerjide kararlı kristal yapıya sahip olurlar. Pt'nin konsantrasyon oranı arttıkça 300 K sıcaklıkta potansiyel enerji değerinin azaldığı görülmektedir. Pt'nin oranı arttıkça sistemin minimum potansiyel enerjisi de artmıştır. Bu sonuç, platinin atomik oranının kristalleşme etkisi üzerinde önemli bir rol oynadığı şeklinde değerlendirilebilir.

Moleküler dinamik yöntemi malzemelerin fiziksel ve termodinamik özelliklerini belirlemede oldukça güvenilir bir yöntem olmakla beraber, faz dönüşümleri süreçlerinde modellenen sistemlerin hangi fazda kararlı kaldığı gibi özelliklerin incelenmesi RDF analizleri ile mümkün olmaktadır [51]. Şekil 4.4, Pt-Pd alaşım sisteminin sıvı fazdan itibaren yavaş soğutma sürecinde üç farklı Pt konsantrasyon oranı için RDF eğrilerinin atomik uzaklıklara karşı

farklı sıcaklıklardaki değişimini göstermektedir. RDF eğrileri incelendiğinde, modellenen sistemin bütün konsantrasyon değerlerinde 2000 K sıcaklıkta sıvı fazda olduğu görülmektedir. Sıcaklığın azalması ile birlikte, kristalleşme sürecinin başladığı ve belirli atomik uzaklıklara karşı keskin kristal piklerinin belirgin olmaya başladığı tespit edilmiştir. Bu durum, atomların yavaş soğutma hızı ile birlikte kristal örgü noktalarına yerleşme olanağı (zamanı) bulduğunu ve kararlı kristal örgüyü meydana getirdiğini göstermektedir. Ayrıca, RDF eğrilerinin pik oluşturduğu atomik uzaklıklar dikkate alındığında yüzey merkezli kübik (FCC) yapıyı temsil eden kristal pikleri temsil ettiği belirlenmiştir. Bununla birlikte, şekilden görüldüğü üzere Pt₉₀-Pd₁₀ alaşım sistemi Pt₅₀-Pd₅₀ alaşım sistemi ile karşılaştırıldığında, 900 K sıcaklıkta kristal pik şiddetlerinin daha fazla olduğu görülmektedir. Pt'nin konsantrasyon oranı arttıkça yüksek sıcaklıklarda daha kararlı kristal yapının oluştuğu söylenebilir.

Şekil 4.5, Pt-Pd sisteminin üç farklı Pt konsantrasyon oranı için amorf fazda iken sistemin sıcaklığını 300 K sıcaklıktan sırasıyla 400 K ve 700 K sıcaklık değerlerine yükseltilmesi ile elde edilen kristal bağlı çiftlerin sayısının zamana karşı değişimini göstermektedir. 800 K de tüm konsantrasyon oranı değerlerinde sistem sıvı faza dönüşmüştür. Kristal bağlı çiftlerin toplam sayısı FCC, BCC, HCP kristal örgülerini temsil eden bağlı çiftlerin HA metodu kullanılması ile (1421+1422+1441+1661) hesaplanmıştır. 400 K tavlama sıcaklığında, Pt₅₀-Pd₅₀ sisteminde kristal bağlı çiftlerin sayısı oldukça düşüktür ve bu durum sistemin kararlı kristal faza dönüşüm sürecini tam olarak gerçekleştiremediği anlamına gelmektedir. Tavlama sıcaklığının artması ile birlikte Pt'nin tüm konsantrasyon değerlerinde kristal bağlı çiftlerin toplam sayısı artmaktadır. Aynı zamanda sisteme platinin atomları eklenmesi bu çiftlerin sayısının değişmesine neden olmaktadır ve Pt'nin konsantrasyon oranı değeri attıkça bağlı çiftlerin sayısı da artmaktadır. Özellikle, Pt₉₀-Pd₁₀ sisteminde yaklaşık %70 civarında olduğu tespit edilmiştir. Tavlama sıcaklığı 700 K değerine çıkarıldığında Pt'nin tüm konsantrasyon oranı değerlerinde kristal bağlı çiftlerin sayısının arttığı ve 700 K sıcaklıkta bu çiftlerin sayısının Pt₉₀-Pd₁₀ sisteminde yaklaşık %80 değerine çıktığı belirlenmiştir.

Şekil 4.6 ve Şekil 4.7, Pt-Pd sisteminin üç farklı Pt konsantrasyon oranı için sıcaklığın amorf fazdan (300 K) sırasıyla 400 K ve 700 K tavlama sıcaklıklarına yükseltilmesi ile farklı zamanlarda meydana gelen RDF eğrilerini göstermektedir. 400 K tavlama sıcaklığında Pt₅₀-Pd₅₀ sisteminde herhangi bir kristal faza dönüşüm olayı gerçekleşmemiş ve sistem amorf fazda kararlı kalmıştır. RDF eğrilerinde amorf fazı gösteren ikinci pikte bir yarıлма söz konusudur. Bunun sebebi, yüksek soğutma hızı atomların kristal örgü noktalarına yerleşmeleri için gereken zamanı engellemekle birlikte bu atomların MD hücresi içinde gelişigüzel bir şekilde dağılım göstermelerini sağlamıştır. Bu durum Şekil 4.5'de tartışıldığı üzere 400 K tavlama sıcaklığında

Pt₅₀-Pd₅₀ sisteminde kristal bağı çiftlerin sayısının her iki tavlama sıcaklığında da az olması sonucu oldukça uyumludur. Pt'nin konsantrasyonu arttıkça kristal piklerin şiddetinde gözle görülür bir artış meydana gelmektedir. Bu artış daha kararlı ve daha yapısal olarak düzgün bir kristal örgü yapısının oluşmasının bir sonucu olarak değerlendirilebilir. Pt atomlarının sayısının artması ile birlikte sistem içinde çok daha fazla atom kristal birim hücrelerine yerleşmiş ve daha düzenli yapıda kristal birim hücreleri meydana gelmiştir. 700 K tavlama sıcaklığında da benzer bir durum söz konusudur. Tavlama sıcaklığı artması ile birlikte, Pt'nin tüm konsantrasyon oranı değerlerinde kristal pik şiddetleri artmış ve aynı zamanda Pt atomları sayısı arttıkça da daha kararlı bir kristal fazın meydana geldiği görülmüştür.

Avrami katsayılarını belirlemek amacı ile kristal yapıları temsil eden bağı çiftlerin hızlı büyümeye başladığı ve büyümesini tamamladığı zaman aralığındaki yüzdelik değişim göz önüne alınmıştır. $\ln[-\ln(1-x)]$ 'nin $\ln(t)$ 'ye (burada x yüzdelik değişime karşılık gelir) grafiği fit edildiğinde hesaplanan eğim bize Avrami katsayısını verecektir. Şekil 4.8, 4.9 ve 4.10 Pt-Pd alaşımının farklı Pt konsantrasyonları için 400 K ve 700 K tavlama sıcaklıklarda $\ln[-\ln(1-x)]$ 'nin $\ln(t)$ 'ye göre fit edilmiş doğru grafiklerini göstermektedir. Bu doğruların eğimi Avrami katsayısı veya üsteli (n) değerini verecektir. Pt₅₀-Pd₅₀ alaşımı için 400 K sıcaklıkta Avrami üsteli değeri 0,48 iken, 700 K sıcaklıkta 1,43 olarak belirlenmiştir. Bunun yanı sıra, Pt₇₀-Pd₃₀ alaşımı için 400 K sıcaklıkta Avrami üsteli değeri 1,25 iken, 700 K sıcaklıkta 1,96 olarak belirlenmiştir. Son olarak Pt₉₀-Pd₁₀ alaşımı için 400 K sıcaklıkta Avrami üsteli değeri 2,3 iken, 700 K sıcaklıkta 3,68 olarak belirlenmiştir. Genelde Pt'nin tüm konsantrasyon oranları için tavlama sıcaklığı arttıkça Avrami değerlerinin arttığı görülmüştür. Yani düşük tavlama sıcaklıklarında yüzeysel bir çekirdeklenme ve tek boyutta büyüme söz konusu iken, tavlama sıcaklığı arttıkça üç boyutta çekirdeklenmelerden ve büyümelerden söz edilebilir. Bu duruma Pt'nin konsantrasyon oranı etkisi de oldukça büyüktür. 700 K sıcaklıkta Pt₅₀-Pd₅₀ alaşımı için Avrami üsteli değeri 0,48 iken, yine aynı sıcaklıkta Pt₉₀-Pd₁₀ alaşımı için bu değer 3,68 değerine yükselmiştir. Bu değer 4'e yakın olan bir değer olduğundan alaşım sisteminde Pt'nin konsantrasyon oranının artması ile birlikte hacimsel bir çekirdeklenmenin meydana geldiği ve üç boyutta büyümenin gerçekleştiği anlaşılmaktadır. Avrami üstellerinin iki farklı tavlama sıcaklığında Pt'nin konsantrasyon değerlerine karşı değişimi Şekil 4.11'de verilmiştir.

Şekil 4.12, Pt₅₀-Pd₅₀ alaşımının 400 K tavlama sıcaklığındaki atomik dağılım görüntüsünü göstermektedir. Şekilden de görüldüğü üzere sistemde kristal düzlemleri yoktur ve yapı daha çok amorf tipi atomik dağılımı gösteren şekildedir. Şekil 4.13 ise Pt₉₀-Pd₁₀ alaşımının farklı görüş açılarından atomik görünümünü göstermektedir. Pt'nin konsantrasyonu arttıkça atomların kristal örgü noktalarına yerleştiği ve atomik düzlemlerin daha belirgin olduğu açıkça

görülmektedir. Bu görünüm, yukarıda tartışılan grafiklerle elde edilen sonuçlar ile oldukça uyum içindedir. Şekil 4.14 ise Pt₉₀-Pd₁₀ alaşımı için 700 K tavlama sıcaklığındaki atomik görüntüsünü göstermektedir. Bu tavlama sıcaklığında Avrami katsayısı değeri 4 değerine yakın olarak belirlenmiş ve üç boyutta büyümeden söz edilmişti. Atomik görünüm incelendiğinde, 700 K tavlama sıcaklığında atomik bu tür büyümenin düzlemlerin oldukça belirgin hale gelmesinden anlayabiliriz ve kristalleşme sürecinin daha iyi gerçekleştiğini söyleyebiliriz.

Şekil 4.15, Pt-Pd alaşımı için Pt'nin iki farklı konsantrasyon oranında sıvı fazdan itibaren soğutma sürecinde kritik yarıçapın sıcaklıkla değişimini göstermektedir. Şekil incelendiğinde, düşük sıcaklıklarda Pt'nin konsantrasyon oranının etkisi yok denecek kadar azdır. Fakat yüksek sıcaklıklara çıkıldığında Pt'nin konsantrasyon etkisinin oldukça belirgin hale geldiği görülmektedir. Aynı sıcaklıkta Pt'nin konsantrasyonu arttıkça kritik yarıçapın azaldığı görülmektedir. Bu durum sıvı faz içinde katılaşmanın başlaması için gerekli olan çekirdeklerin yarıçapının Pt atomlarının sayısı arttıkça azaldığı anlamına gelir. Bir başka ifade ile Pt atomu sayısı arttıkça kritik yarıçap azaldığından sıvı faz içinde daha kolay çekirdeklerin meydana gelmiştir. Bu sonuç, Şekil 4.4'deki RDF sonuçları ile uyum içindedir.

Tüm bu elde edilen sonuçları aşağıdaki şekilde özetleyebiliriz;

1. Katı fazdan itibaren ısıtma süreci

1.1. Isıtma sürecinde Pt 'nin farklı konsantrasyonları için erime sıcaklıkları belirlenmiştir ve Pt'nin konsantrasyonu arttıkça erime sıcaklığının arttığı tespit edilmiştir. Bu sonuç deneysel verilerle uyumludur.

2. Sıvı fazdan itibaren soğutma süreci

2.1. Sıvı fazdan itibaren yavaş soğutma sürecinde RDF analizleri incelenmiştir. Buna göre Pt'nin konsantrasyonu arttıkça yüksek sıcaklıklarda daha şiddetli kristal pikleri gözlenmiştir. Bu durum aynı sıcaklıkta daha kararlı kristal yapının olduğunu gösterir.

3. Amorf fazdan itibaren ısıtma süreçleri

3.1. Tavlama sıcaklığı arttıkça Pt 'nin tüm konsantrasyon değerleri için kristal bağlı çiftlerin sayısı artmıştır. Yani sistem amorf fazdan kristal faza doğru dönüşüm göstermiştir.

3.2. Aynı tavlama sıcaklığı için Pt 'nin konsantrasyonu arttıkça kristal bağlı çiftlerin sayısı artmıştır.

3.3. bu sonuçlar radyal dağılım eğrilerinden elde edilen sonuçlar ile uyumludur.

4. Avrami katsayılarının belirlenmesi

4.1. Hacim kesiti (x) sistem içerisindeki kristal bağı çiftlerin yüzdesine bakılarak elde edilmiştir. Böylece x 'in t 'ye göre grafikleri elde edilmiştir.

4.2. Bu grafiklerin sonucuna göre avrami katsayısının değerleri hesaplanmıştır.

4.3. Aynı Pt konsantrasyon değerleri için tavlama sıcaklığı arttıkça avrami üsteli değerleri artmıştır.

4.4. Aynı tavlama sıcaklığında Pt konsantrasyonu arttıkça avrami üsteli değerleri artış göstermiştir.

5. Kritik yarıçapın MD yöntemle belirlenmesi

5.1. Aynı Pt konsantrasyon değerleri için kritik yarıçap sıcaklıkla üstel bir değişim sergilemektedir.

5.2. Düşük sıcaklıklarda kritik yarıçaplar arasında bir fark gözlenmezken, Yüksek sıcaklıklarda daha belirgin bir fark gözlenmektedir.

5.3. Aynı sıcaklık değerinde (yüksek sıcaklık) Pt'nin konsantrasyonu arttıkça kritik yarıçap azalmıştır.

KAYNAKLAR

- [1] Garbacz H, Mizera J, Laskowski Z, Gieriej M, 2011. Microstructure and mechanical properties of a Pt–Rh alloy. *Powder Technology*, 208: 488–490.
- [2] Luyten J, De Keyser J, Wollants P, Creemers C, 2009. Construction of modified embedded atom method potentials for the study of the bulk phase behaviour in binary Pt–Rh, Pt–Pd, Pd–Rh and ternary Pt–Pd–Rh alloys. *CALPHAD: Computer Coupling of Phase Diagrams and Thermochemistry*, 33: 370-376.
- [3] Rdzawski ZM, Stobrawa JP, 2004. Microstructure and properties of the new Pt–Rh based alloys for high-temperature applications. *Journal of Materials Processing Technology*, 153: 681–687.
- [4] Celik FA, Yildiz A, 2015. Molecular dynamics simulation of crystallization kinetics and homogenous nucleation of Pt–Rh alloy. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 415: 36-41.
- [5] Ren DM, Qin JH, Wang JB, Tsong T, 1993. Oscillatory compositional depth profiles in surface segregation of a Pt–Rh alloy. *Physical Review B*, 47: 3944-3946.
- [6] Yuge K, Seko A, Kuwabara A, Oba F, Tanaka I, 2006. First-principles study of bulk ordering and surface segregation in Pt–Rh binary alloys. *Physical Review B*, 74: 174202.
- [7] Dereli G, Cagin T, Uludogan M, Tomak M, 1997. Thermal and mechanical properties of Pt–Rh alloys. *Philosophical Magazine Letters*, 75: 209- 217.
- [8] Clay JP, Greeley JP, Ribeiro FH, Delgass WN, Schneider WF, 2014. DFT comparison of intrinsic WGS kinetics over Pd and Pt. *Journal of Catalysis*, 320: 106–117.
- [9] Celik FA, 2015. The investigation of nucleation rate and Johnson–Mehl–Avrami model of Pt–Pd alloy using molecular dynamics simulation during heat treatment processes. *Journal of Alloys and Compounds*, 632: 116-121.

- [10] Lu K, 1996. Nanocrystalline metals crystallized from amorphous solids: nanocrystallization, structure, and properties. *Materials Science and Engineering*, R16: 161-221.
- [11] Humphreys FJ, Hatherly M, 2004. Recrystallization and related annealing phenomena, The Boulevard, Langford Lane Kidlington, Oxford, UK.
- [12] Schmelzer JWP, 2010. On the determination of the kinetic pre-factor in classical nucleation theory. *Journals of Non-Crystalline Solids*, 356(52): 2901-2907.
- [13] Zhu X, You X, Zhu D, Zhou Z, 1999. Molecular dynamics study of phase transition and nucleation in supercooled clusters of potassium iodide. *Chemical Physics*, 250: 303-309.
- [14] Celik FA, Kazanc S, Yildiz AK, Ozgen S, 2008. Pressure effect on the structural properties of amorphous Ag during isothermal annealing. *Intermetallics*, 16: 793-800.
- [15] Belyakova OA, Slovokhotov L, 2003. Structures of large transition metal clusters. *Russian Chemical Bulletin*, 52: 2299-2327.
- [16] Andersen HC, 1980. Molecular dynamics simulations at constant pressure and temperature. *The Journal of Chemical Physics*, 72: 2384-2391.
- [17] Rapaport DC, 1997. The art of molecular dynamics simulation, Cambridge, Chambridge University Press, England.
- [18] Hui L, Guanghou W, Jijun Z, Xiufang B, 2002. Clusters structures and dynamics of liquid aluminum under cooling conditions. *American Institute of Physics*, 18: 491-498.
- [19] Qi Y, Çağın T, Johnson WL, Goddard III. WA, 2001. Melting and crystallization in Ni nanoclusters: The mesoscale regime. *The Journal of Chemical Physics*, 115: 385-394.
- [20] Halicioğlu T, Bauschlicher CW, 1988. Physics of microcluster. *Reports on Progress in Physics*, 51: 883-921.

- [21] Kazanc S, Celik FA, Yildiz AK, Ozgen S, 2007. Pressure effect on intermediate structures during transition from amorphous to crystalline states of copper. *Computational Materials Science*, 40: 179-185.
- [22] Wang Y, Dellago C, 2003. Structural and morphological transitions in gold nanorods: A computer simulation study. *The Journal of Physical Chemistry B*, 107: 9214-9219.
- [23] Özgen S, 1997. Sayısal hesaplama yöntemlerinin şekil hatırlamalı alaşımlarda difüzyonsuz faz dönüşümlerine uygulanması. Doktora Tezi, Fırat Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Elazığ.
- [24] Kazanç S, 2004. Bakır bazlı alaşımlarda termoelastik dönüşümlerin moleküler dinamik benzetimi. Doktora Tezi, Fırat Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Elazığ.
- [25] Haile JM, 1992. *Molecular dynamics simulation, elementary methods*, John Wiley & Sons, Inc., Canada.
- [26] Kazanc S, 2007. Molecular dynamics study of pressure effect on crystallization behavior of amorphous CuNi alloy during isothermal annealing. *Physics Letters A*, 365: 473-477.
- [27] Ozgen S. Duruk E, 2004. Molecular Dynamics Simulation of Solidification Kinetics of Aluminium Using Sutton-Chen Version of EAM. *Materials Letters*, 58: 1071-1075.
- [28] Parrinello, M. and Rahman, A., 1980. Crystal structure and pair potentials: a molecular-dynamics study. *Physical Review Letters*, 45: 1196-1199.
- [29] Celik FA, Yildiz A, 2017. Atomic concentration effect on thermal properties during solidification of Pt-Rh alloy: A molecular dynamics simulation. *Journal of Crystal Growth*, 463: 194-200.
- [30] Qi Y, Cagin T, Kimura Y, Goddard III W.A, 1999. Molecular-dynamics simulations of glass formation and crystallization in binary liquid metals: Cu-Ag and Cu-Ni. *Physical Review B*, 59: 3527-3533.

- [31] Daw S, Baskes ML, 1984. Embedded-atom method: derivation and application to impurities, surfaces and other defects in metals. *Physical Review B*, 29: 6443-6453.
- [32] Sutton AP, Chen J, 1990. Long-range Finnis-Sinclair potentials. *Philosophical Magazine Letter*, 61: 139-146.
- [33] Desgranges C, Delhommelle J, 2009. Molecular simulation of the nucleation and growth of gold nanoparticles. *Journal of Physical Chemistry*, 113: 3607- 3611.
- [34] Mujica A, Rubio A, Munoz A, Needs R J, 2003. High-pressure phases of group-IV, III-V, and II-IV compounds. *Reviews of Modern Physics*, 75: 863-912.
- [35] Honeycutt JD, Andersen HC, 1987. Molecular dynamics study of melting and freezing of small Lennard-Jones clusters. *Journal of Physical Chemistry*, 91: 4950-4963.
- [36] Tanaka H, 2005. Relationship among glass-forming ability, fragility, and short-range bond ordering of liquids. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 351: 678-690.
- [37] Wang Y, Teitel S, Dellago C, 2004. Melting of icosahedral gold nanoclusters from molecular dynamics simulations. *The Journal of Chemical Physics*, 122: 1-14.
- [38] Avrami M, 1939. Kinetics of Phase Change. I. General Theory. *The Journal of Chemical Physics*, 7: 1103-1112.
- [39] Zhu X, Chen K, 2005. Molecular dynamics simulation of homogeneous nucleation of KBr cluster. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 66: 1732-1738.
- [40] Liu L, Wu ZF, Zhang J, 2002. Crystallization kinetics of Zr₅₅ Cu₃₀ Al₁₀ Ni₅ bulk amorphous alloy. *Journal of Alloys and Compounds*, 339: 90–95.
- [41] Xie X, Gao H, 1998. Calorimetric studies on the crystallization of Li₂S-B₂O₃ glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 240: 166-176.

- [42] Kaygılı Ö, Yavuz H, 2005. Radyasyonun cam-seramik maddelerin kristalleşme ve mekanik özellikleri üzerine etkisi. Yüksek Lisans Tezi, Fırat Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Elazığ.
- [43] Zhang F, Hui W, Zhang Y, Ren X, Zhang, D, 2012. Molecular dynamics simulation for the rapid solidification process of MgO–Al₂O₃–SiO₂ glass–ceramics. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 538: 1465-1473.
- [44] Desré PJ, Cini E, Vinet B, 2001. Homophase-fluctuation-mediated mechanism of nucleation in multicomponent liquid alloys and glass-forming ability. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 288: 210-217.
- [45] Mullin JW, 2001. *Crystallization*, Fourth edition, Linacre House, Jordan Hill, Oxford UK.
- [46] Mao X, Fang F, Yang F, Jiang J, Tan R, 2009. Effect of annealing on microstructure and properties of CuNi alloy tube. *Journal of Materials Processing Technology*, 209: 2145-2151.
- [47] Smith WF, 2001. *Malzeme bilimi ve mühendisliği*, çeviri: Kınıkoğlu, N.G., üçüncü basımdan çeviri, İstanbul.
- [48] Herlach MD, 2004. *Solidification and crystallization*. Wiley-VCH Verlag, Weinheim, Germany.
- [49] Yu W, Xiu-xi W, Hai-long W, 2006. Atomic simulation on evolution of nano-crystallization in amorphous metals. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 16: 327-331.
- [50] Massalski TB, Okamoto H, Subramanian PR, Kacprzak L, 1990. *Binary alloy phase diagrams*, 2nd Edn., 3 volume, ASM International Ohio, USA.
- [51] Gasser U, Schofield A, Weitz, DA, 2003. Local order in a supercooled colloidal fluid observed by confocal microscopy. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 15: S375 –S380.

ÖZGEÇMİŞ

1 Haziran 1981 tarihinde Bitlis ili Tatvan ilçesinde doğdum, ilk, orta ve lise öğrenimini Tatvan'da tamamladıktan sonra, Fırat Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi Fizik Bölümüne 2003 yılında kaydoldum. Bölümden 2007 de mezun olduktan sonra aynı üniversitenin Fen Bilimleri Enstitüsünden 2009 yılında pedagojik formasyon eğitimimi tamamladım. 2010 yılında askerliğimi Kıbrıs'ta yaptım. 2010'dan sonra Milli Eğitim Bakanlığı'na bağlı çeşitli düzeylerdeki liselerde Fizik Öğretmenliği yaptım. 2014 yılında Bitlis Eren Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsünde Katı Hal Fiziği alanında Yüksek Lisansa başladım. Şuan özel bir kurumda Fizik Öğretmeni olarak çalışıyorum.

Yabancı dilim İngilizce olup, evli ve bir çocuk babasıyım.

Servet KIZILAĞAÇ