



L₁₂ yapıdaki Co₃Al ve Co₃Ta alaşımlarının mekanik ve dinamik özellikleri

Osman Örnek¹, Ahmet İyigör^{2*}, Nihat Arıkan³

¹Ahi Evran Üniversitesi, Mühendislik-Mimarlık Fakültesi, Metalürji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü, 40100, Kırşehir-Türkiye

²Ahi Evran Üniversitesi, Merkezi Araştırma ve Uygulama Laboratuvarı, 40100, Kırşehir-Türkiye

³Ahi Evran Üniversitesi, Eğitim Fakültesi, İlköğretim Bölümü, 40100, Kırşehir-Türkiye

Ö N E Ç İ K A N L A R

- İntermetalik alaşımların mekanik ve dinamik özellikleri
- Yoğunluk fonksiyonel teorisi
- Elektronik bant yapısı

Makale Bilgileri

Geliş: 03.03.2016

Kabul: 03.01.2017

DOI:

10.17341/gazimmfd.322160

Anahtar Kelimeler:

İntermetalik,
yoğunluk fonksiyonel teorisi,
mekanik özellikler,
dinamik özellikler

ÖZET

Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi ile Co₃Al ve Co₃Ta alaşımlarının yapısal, elastik, elektronik ve titreşim özellikleri incelenmiştir. Denge durumundaki örgü sabitleri, hacim modülü ve hacim modülünün basınca göre türevleri L₁₂ yapıda hesaplandı ve elde edilen verilerle karşılaştırıldı. Elastik sabitlerinin nümerik ilk prensip hesaplamaları, Co₃Al ve Co₃Ta alaşımları için C₁₁, C₁₂ ve C₄₄ hesaplandı. Co₃Al ve Co₃Ta alaşımlarının elektronik bant yapısı, toplam ve kısmi durum yoğunlukları, toplam manyetik momentleri hesaplandı. Her iki alaşım için yapılan elektronik hesaplamalardan alaşımların metalik karakterde oldukları görüldü. Fonon dispersiyon eğrileri ve onlara karşılık gelen toplam ve parçalı durum yoğunlukları ilk kez yoğunluk fonksiyonel pertürbasyon teorisi çerçevesinde lineer-tepki yaklaşımı kullanılarak elde edildi. Co₃Al ve Co₃Ta'nın Γ noktasındaki optik fonon modlarının frekansları sırasıyla, Co₃Al için 4,46; 6,095 ve 10,35 THz ve Co₃Ta için 4,83; 6,11 ve 6,86 THz olarak bulundu. Son olarak sıcaklığa karşı sabit hacimde ısı sığası yarı-harmonik yaklaşım kullanılarak hesaplandı ve tartışıldı.

Mechanical and dynamical properties of Co₃Al and Co₃Ta alloys in L₁₂ phase

H I G H L I G H T S

- Mechanical and dynamical properties of intermetallic alloys
- Density functional theory
- Electronic band structure

Article Info

Received: 03.03.2016

Accepted: 03.01.2017

DOI:

10.17341/gazimmfd.322160

Keywords:

Intermetallics,
density functional theory,
mechanical properties,
dynamical properties

ABSTRACT

The structural, elastic, electronic and vibrational properties of Co₃Al and Co₃Ta alloys with density functional theory have been investigated. The lattice constants, bulk modulus and its pressure derivative are evaluated and compared with the available data. The numerical first principles calculations of the elastic constants were used to calculate C₁₁, C₁₂ and C₄₄ for Co₃Al and Co₃Ta alloys. The electronic band structure, electronic total and partial densities of states, and total magnetic moment of the Co₃Al and Co₃Ta alloys are computed and analyzed in comparison with the existing findings. From the electronic calculations made for both alloys, it was found that the alloys were metallic in nature. Phonon-dispersion curves and their corresponding total and projected densities of states have been obtained for the first time using a linear-response in the framework of the density functional perturbation theory. The frequencies of the optical phonon modes of both alloys are calculated and found to be 4.46, 6.095 and 10.35 THz for Co₃Al, 4.83, 6.11 and 6.86 THz for Co₃Ta. Finally, specific heat capacity at a constant volume versus temperature C_V of Co₃Al and Co₃Ta alloys is calculated and discussed using the quasi harmonic approximation.

*Sorumlu Yazar/Corresponding Author: / ahmetiyigor@ahievran.edu.tr / Tel: +90 386 280 48 79

1. GİRİŞ (INTRODUCTION)

Kobalt-bazlı süper alaşımlar, Nikel-bazlı süper alaşımlara göre daha nitelikli yüksek sıcaklık [1] özelliklerine sahip olduğundan dolayı uçak motorları, gaz türbinleri ve elektrik jeneratör sistemlerinde [2], yüksek sıcaklık malzemeleri [3] olarak yaygın kullanım için umut verici adaylar olarak değerlendirilmektedir [4]. Ayrıca Korozyon diğer bütün malzemelerde olduğu gibi geçiş metallere oluşturduğu alaşımlarda büyük bir problem oluşturmıştır ve bu alaşımların korozyon özelliklerini iyileştirebilmek için çeşitli çalışmalar yapılmıştır [5]. Kobalt-bazlı alaşımlar mükemmel sıcak korozyon direnci, ısı yorulma direnci ve kaynaklanabilirlik özellikleri dahil olmak üzere çeşitli nedenlerle kullanılmaktadır [6]. Birçok kobalt-bazlı süper alaşımların yapısal ve mekanik özellikleri teorik yöntemler ve deneysel teknikler kullanılarak araştırılmıştır. Xu ve ark [7] kübik $L1_2$ ve hegzagonal DO_{19} yapılarında Kobalt-bazlı Co_3X ($X=Ti, Ta, W, V$ ve Al) alaşımlarının elektronik yapısı, mekanik özellikleri ve termodinamik özelliklerini araştırdılar. Onlar, Co_3Al ve Co_3Ta alaşımlarının $L1_2$ fazının yarı kararlı olduğunu doğruladılar. Co_3Ta alaşımının ikinci dereceden elastik sabitleri ve hacim modülü hegzagonal yapıda Bagade ve ark tarafından hesaplanmıştır [8]. He ve ark [9] Co_3Ta alaşımının kohesif özelliklerini, termodinamik özelliklerini ve yapısal kararlılıklarını Vienna *ab-initio* simülasyon paket (VASP) kodu kullanılarak sistemli olarak araştırdılar. Co_3Al alaşımının yapısal özellikleri, oluşum entalpileri ve mekanik özellikleri Zhang ve ark tarafından Embedded-atom metodu (EAM) ile incelendi [10]. Bunların dışında Co-Al sisteminin farklı yapı ve kompozisyonlarını XRD kullanarak Portnai ve ark [11] tarafından termal kararlılıkları belirlendi. CoAl alaşımının B2 yapısındaki kayma kusurlarını ve çekirdek yapısındaki bozukluklar Vailhe ve Farkas tarafından araştırıldı [12]. Co ve Co-Al sistemlerinin atomik modelleri Dong ve ark tarafından incelendi [13]. Ayrıca Co-Nb-Ta ikili sistemleri Gupta [14] tarafından, Co_3Ta alaşımının yapısal faz geçişi Droegsdorf ve Forgeng tarafından [15] ve Co-Al-W tabanlı dördü sistemlerin faz geçişleri ise Omori ve ark [16] tarafından çalışıldı. Mevcut çalışma da $L1_2$ fazındaki Co_3Al ve Co_3Ta alaşımının yapısal ve elektronik özelliklerinin teorik çalışması üzerinde odaklanmakta ve Yoğunluk Fonksiyonel Teorisini (DFT) kullanarak fonon özellikleri üzerinde durulmaktadır. Fonon özellikleri örgü dinamiğinin mikroskobik olarak anlaşılması için gereklidir. Fonon spektrumunun bilinmesi, faz geçişi, termodinamik kararlılık ve ısı özellikleri gibi çeşitli materyal özelliklerinin belirlenmesinde önemli bir rol oynamaktadır. Bu çalışmanın amacı, yoğunluk fonksiyonel teorisini kullanarak $L1_2$ yapıdaki Co_3Al ve Co_3Ta alaşımlarının yapısal, elektronik, elastik ve fonon özelliklerini araştırmaktır.

2. METOT (METHOD)

Co_3Al ve Co_3Ta alaşımları, birim hücre başına dört atom düşen, basit kübik Cu_3Au ($L1_2$) kristal yapıda kristalleşirler. Bizim hesaplamalarımız için, Yoğunluk Fonksiyonel

Teorisine (DFT) dayalı Quantum-ESPRESSO paket programı [17] uygulamalarını bir düzlem dalga pseudopotansiyel yaklaşımı ile Perdew-Burke-Ernzehof (PBE) [18] tarafından parametrize edilen genelleştirilmiş eğim yaklaşımı (GGA) içerisinde kullanıldı. Dalga fonksiyonları 40 Ry'lik ve elektronik yük yoğunluğu 400 Ry'lik bir kinetik kesme değerine kadar bir düzlem dalga setine genişletildi. Brillouin bölgesindeki hesaplamalar için k -nokta kümeleri $10 \times 10 \times 10$ olarak seçildi. Fermi yüzey integrasyonu, $\sigma=0,02$ Ry smearing parametresi ile smearing teknik [19] kullanılarak gerçekleştirildi. Kohn-Sham denklemlerinin öz-uyum çözümlerini elde edebilmek için örgü dinamiği özellikleri Yoğunluk Fonksiyonel Pertürbasyon Teorisi (DFPT) [20] çerçevesinde hesaplandı. Tüm simetri yönleri boyunca fonon dispersiyon eğrileri ve durum yoğunluklarını elde edebilmek için sekiz adet dinamik matris $4 \times 4 \times 4$ q -nokta kümesi üzerinden hesaplandı. Keyfi dalga vektörlerindeki bu dinamik matrisler, bu kümeler için ters Fourier dönüşümü kullanılarak değerlendirildi. Ayrıca, sıcaklığa karşı sabit hacimde ısı sığası yarı-harmonik yaklaşım (QHA) kullanılarak hesaplandı [21]. Elastik sabitler kübik simetriyi kırarak hacim korunumlu zorlamanın (volume-conserving metot) bir fonksiyonu olarak toplam enerji hesaplanarak elde edilebilir. Hacim modülü B , C_{44} , ve kayma modülü $C' = (C_{11} - C_{12})/2$, sırasıyla; hidrostatik basınç $e = (\delta \delta \delta 0, 0, 0)$, tri-axial kayma modülü $e = (0, 0, 0, \delta \delta \delta)$ ve hacim korunumlu orthorhombic gerilim $e = (\delta \delta (1 + \delta)^{-2}, 0, 0, 0)$ den hesaplanmıştır [22]. Burada δ zor miktarıdır. Hesaplamalar yapılırken 21 veri için $\delta = 0.02$ olarak alındı. Böylece, B aşağıdaki eşitlikten hesaplanır:

$$\frac{\Delta E}{V} = \frac{9}{2} B \delta^2 \quad (1)$$

Burada, V basınç uygulanmamış örgü hücresinin hacmidir, ΔE , $e = (e_1, e_2, e_3, e_4, e_5, e_6)$ vektör ile uygulanan basıncın bir sonucu olarak enerji farklarıdır. C' aşağıdaki eşitlikten hesaplanabilir:

$$\frac{\Delta E}{V} = 6C' \delta^2 + 0\delta^3 \quad (2)$$

Yukarıdaki iki ifade $C_{11} = (3B + 4C')/3$ ve $C_{12} = (3B - 2C')/3$ ve C_{44} aşağıdaki eşitlik tarafından verilir:

$$\frac{\Delta E}{V} = \frac{3}{2} C_{44} \delta^2 \quad (3)$$

Elastik sabitlerinin hesaplanmasında ayrıntılar Arıkan ve ark [23], Uğur ve ark [24] tarafından yapılan çalışmada tanımlanmıştır.

Genel olarak sertlik, elastik veya plastik deformasyona direnç gösteren bir malzeme parametresi olarak bilinir, bu parametre hacim modülü B veya kayma modülü G dir. Bir kübik yapının kayma modülü aşağıdaki Eş. 4 ile verilir:

$$G = \frac{C_{11} - C_{12} + 3C_{44}}{5} \quad (4)$$

Young modülü (E), malzemeye bir gerilme kuvveti uygulanması halinde oluşan zor/zorlanma oranı olarak tanımlanır. Bulk modülü ve Kayma modülü ile aşağıdaki ifadede tanımlandığı gibidir:

$$E = \frac{9BG}{3B+G} \quad (5)$$

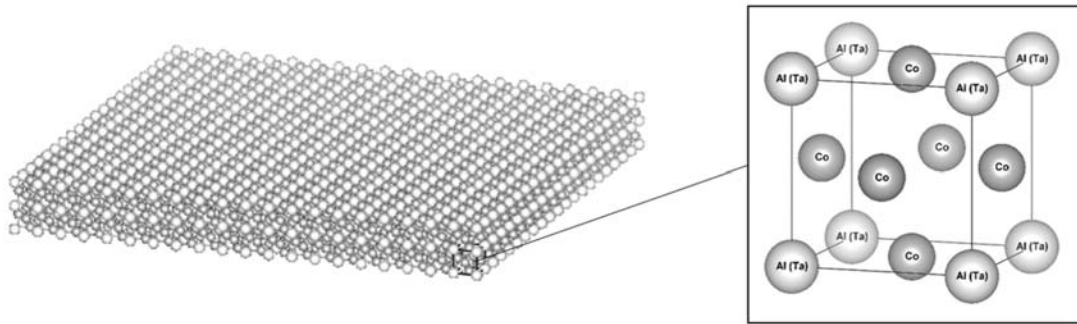
Poisson oranı da aşağıdaki Eş. 6'daki gibidir:

$$\sigma = \frac{1}{2} \left(1 - \frac{E}{3B} \right) \quad (6)$$

3. SONUÇLAR VE TARTIŞMALAR (RESULTS AND DISCUSSIONS)

İkili intermetalik Co₃Al ve Co₃Ta alaşımları L₁₂ fazında incelendi. L₁₂ fazındaki Co₃Al ve Co₃Ta intermetalik alaşımlar Cu₃Al alaşımının yapısına benzer şekilde Pm-3m (No: 221) uzay grubunda kristalize olurlar. Kristal yapıları iç içe geçmiş dört basit kübik yapıdan oluşmaktadır. Bunların üçü Co atomu, diğeri ise Al (Ta) atomu olarak görülebilir. Bu atomların kristal yapı içerisindeki Wyckoff pozisyonları Co atomu için 3c (0, ½, ½) ve Al (Ta) atomu için 1a (0, 0, 0) dir. Şekil 1'deki gibi Pm-3m uzay grubunda L₁₂ fazında kristal yapı oluşturularak farklı örgü sabiti değerleri için toplam enerji hesabı yapıldı. Toplam enerjinin minimum olduğu değer denge durumundaki örgü sabiti olarak

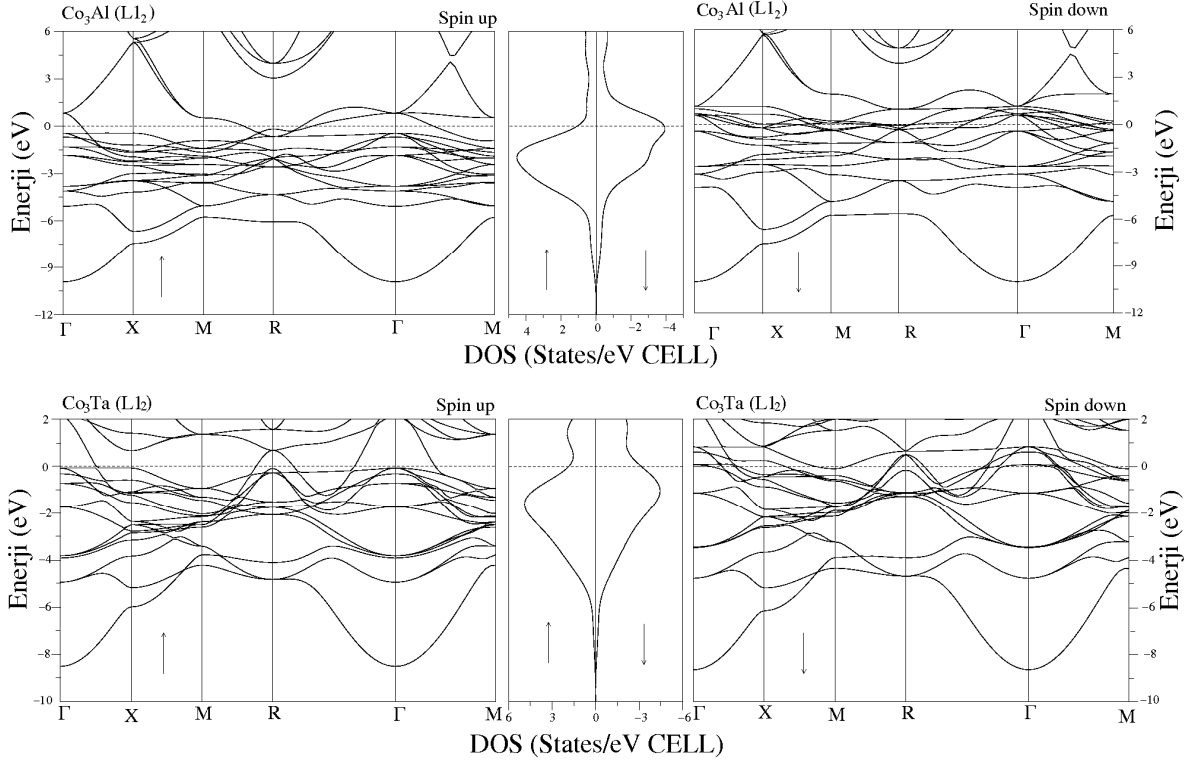
belirlendi. Daha sonra toplam enerji-hacim verileri kullanılarak Murnaghan denklemi [25] yardımıyla hacim modülü ve hacim modülünün basınca göre birinci türevleri elde edildi. Elde edilen bu değerler Tablo 1'de literatürde yer alan diğer çalışmalar ile birlikte verildi. Her iki alaşım için elde edilen örgü sabiti değerlerimiz, mevcut deneysel ölçümler ve teorik sonuçlarla uyum içindedir. Burada örgü sabitlerinin hesaplanan değerlerden sapması Co₃Al ve Co₃Ta için yaklaşık %1'dir ki bu da modern DFT hesaplamalarındaki doğruluk düzeyini gösterir. Elde edilen örgü sabiti değerlerine göre atomik yarıçap (r_{Al}=1,43 Å ve r_{Ta}=1,49 Å) büyüdükçe örgü sabitinin büyüdüğü görüldü. Ayrıca, birim hücrenin hacmi V ile hacim modülü B arasındaki (B~1/V) ters orantı bu alaşımlarda yoktur. Bunun yerine birim hücrenin hacmi arttıkça hacim modülünün de artmakta olduğu değerlerden açıkça görülmektedir. Birim hücresinde dört tane atom bulunan L₁₂ fazındaki bu alaşımlar özellikle Co atomunun sahip olduğu elektronların spin hareketinden dolayı bir manyetik momente sahiptir. Bundan dolayı spin katkısı hesaba katılarak spin-aşağı ve spin-yukarı yönelimlerine göre elektronik özellikleri incelendi. Yapılan hesaplama sonucuna göre Co₃Al ve Co₃Ta alaşımlarının bir manyetik momente sahip olduğu belirlendi ve bu alaşımların toplam manyetik momentleri Tablo 1'de verildi. Spin polarizasyonuna sahip bu manyetik alaşımların spin-aşağı ve spin-yukarı yönelimindeki elektronik bant enerjilerinden Fermi enerji değeri



Şekil 1. L₁₂ yapısındaki Co₃Al ve Co₃Ta alaşımlarının kristal yapısı
(The crystal structure of Co₃Al and Co₃Ta alloys in the L₁₂ phase)

Tablo 1. L₁₂ yapıda Co₃Al ve Co₃Ta alaşımlarının, hesaplanan örgü sabiti (a₀, Å), toplam manyetik momenti (M_t, μ_B), Murnaghan denkleminde elde edilen hacim modülü (B, GPa) ve hacim modülünün basınca göre türevi (B')
(Calculated lattice constants (in Å), bulk moduli (in GPa) and pressure derivative of the bulk modulus, magnetic moment (M_t, μ_B) of Co₃Al and Co₃Ta alloys in the L₁₂ structure)

	Ref.	a ₀	M _t	B	B'
Co ₃ Al	Bu Çalışma	3,574	3,86	182,6	4,57
	VASP [7]	3,574	--	188,194	--
	Deney [11]	3,658			
	MEAM [10]	3,63			
	EAM [12]	3,56			
	VASP [16]	3,576	3,831		
Co ₃ Ta	Bu Çalışma	3,649	1,82	225,7	3,88
	VASP [7]	3,637	--	246,193	--
	Deney [14]	3,647			
	Deney [15]	3,647			
	VASP [9]	3,64			



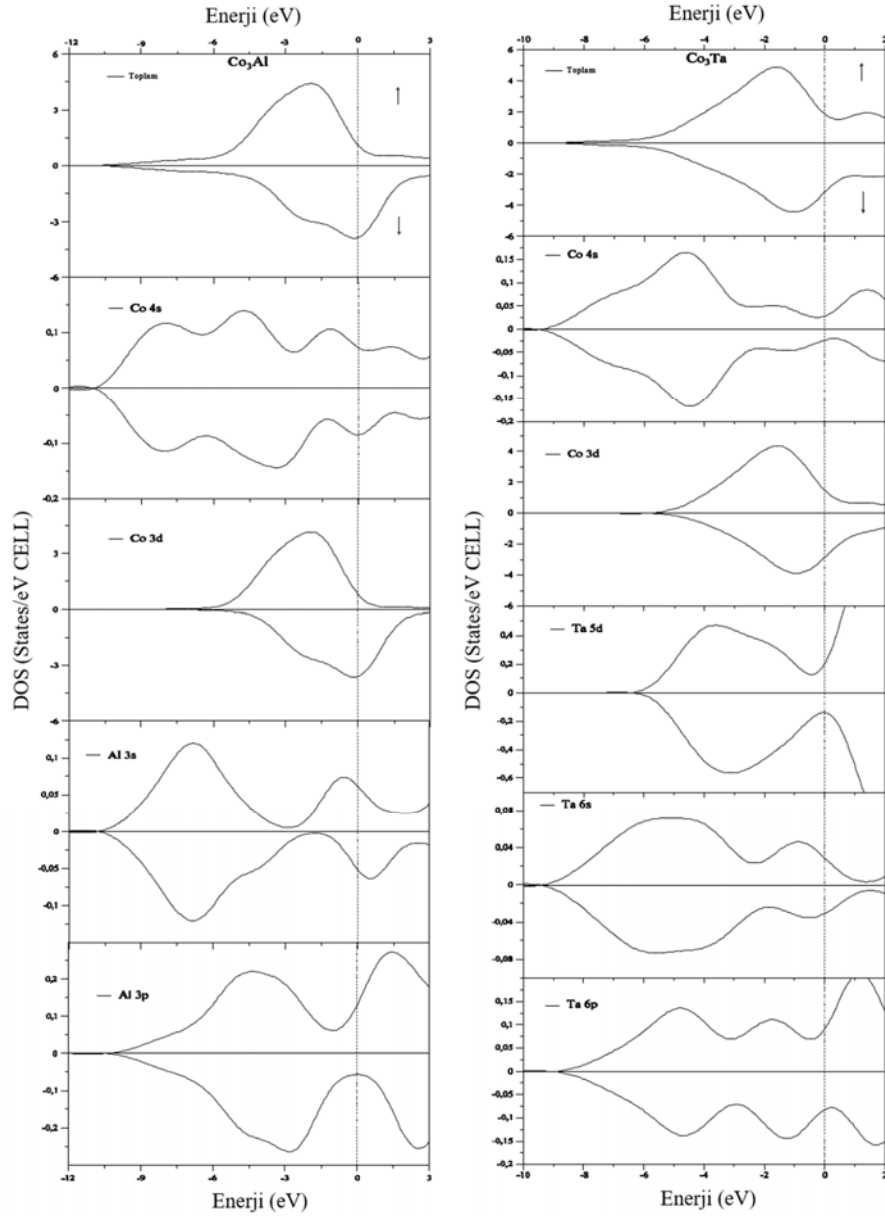
Şekil 2. Co₃Al ve Co₃Ta alaşımlarının yüksek simetri yönleri boyunca elektronik bant yapısı ve toplam durum yoğunluğu eğrileri (The band structure and total density of states curves of Co₃Al and Co₃Ta alloys along several lines of high symmetry)

çıkartılarak Fermi enerji seviyesi 0 eV olarak alındı ve şekillerde kesikli çizgi ile gösterildi. Ayrıca, elektronik bant enerjilerine ait eğrilerin Fermi enerji seviyesini kesmekte olduğu, iletkenlik ve valans seviyelerinin ise iç içe geçtiği Şekil 2'deki Co₃Al ve Co₃Ta alaşımlarının spin yönelimlerine göre çizilen elektronik bant yapı grafiklerinden açıkça görülmektedir. Bundan dolayı bu alaşımların hem spin-aşağı hem de spin-yukarı yönelimlerinde elektronik bakımdan metalik karakterde olduğu söylenebilir. Ayrıca elektronik ve manyetik katkının daha iyi anlaşılabilmesi için durum yoğunluğu eğrileri incelendiğinde Fermi seviyesi üzerinde spin-aşağı yönelimdeki durum yoğunluklarının daha fazla olduğu Şekil 3'den anlaşılmaktadır. Buna göre spin-aşağı yönelimdeki elektronların iletkenliğe katkısının daha fazla olduğunu söylemek mümkündür. Elektronik bakımdan kısmi durum yoğunluğu eğrilerinden anlaşılacağı üzere iletme en büyük katkı Co-3d orbitaline ait elektronlar tarafından sağlanmaktadır. Aynı zamanda spin-aşağı ve spin-yukarı yönelimlerinin simetrisindeki kaymanın en fazla olduğu yer Co-3d orbitali olduğundan toplam manyetik momentin büyük bir kısmının Co-3d orbitaline ait elektronların spin hareketinden kaynaklanmakta olduğu söylenebilir. Katı bir malzeme için önemli parametreler olan elastik sabitleri kübik yapıda L1₂ fazında bulunan Co₃Al ve Co₃Ta alaşımları için hesaplandı. Bilindiği üzere simetriden dolayı kübik yapıdaki malzemeler; C₁₁, C₁₂ ve C₄₄ gibi üç tane bağımsız ikinci mertebeden elastik sabitine sahiptir. Elastik sabitleri C_{ij} taban durum toplam enerji hesapları ile elde edilebilir ve bir malzeme için genellikle yapısal ve mekanik kararlılıkla ilgili

önemli bilgiler içerir. Ayrıca bunların yanı sıra katıların mekanik özellikleri fiziksel özellikler ile yakından bağlantılıdır. Önceki çalışmalarda yapılmış olduğu gibi Co₃Al ve Co₃Ta alaşımları için elastik özellikleri denge halindeki örgüye küçük zorlamalar uygulayarak toplam enerjideki değişimden elde edilir [24]. Kübik yapıya sahip malzemeler için mekanik kararlılık şartlarını oluşturan Born kararlılık ilkeleri ikinci derece elastik sabitler için aşağıdaki gibi verilir [26].

$$\begin{aligned} C_{11} > 0, \quad (C_{11}/C_{12} > 1), \quad (C_{11}^2 - C_{12}^2) > 0, \\ (C_{11} + 2C_{12}) > 0 \end{aligned} \quad (7)$$

Bu kararlılık ilkeleri göz önüne alındığında elastik özellikleri yöntem kısmındaki denklemlerden hesaplanan Co₃Al ve Co₃Ta alaşımlarının mekanik olarak kararlı yapıya sahip oldukları Tablo 2'de yer alan değerlerden anlaşılmaktadır. Ayrıca bu alaşımların elastik sabitlerinin değerleri incelendiğinde Co₃Ta alaşımının elastik sabitlerinin Co₃Al alaşımından daha yüksek değerde olduğu görülmektedir. Xu ve ark [7] tarafından VASP ile yapılan çalışmada bu iki alaşımın mekanik özellikleri hesaplanmış ve bu değerler bu çalışmadaki değerler ile birlikte Tablo 2'de verildi. Hesaplanan C_{ij} elastik sabitleri literatürdeki çalışma ile kabul edilebilir sınırlar içerisinde elde edilmiştir. Ayrıca mekanik özellikleri kapsamında bu alaşımların; hacim modülü (B), kayma modülü (G), Young modülü (E), hacim modülünün kayma modülüne oranı (B/G) ve Poisson's oranı (ν) hesaplandı ve Tablo 2'de verildi. Pugh'un B/G oranı kriteri [27] malzemelerin kırılma (sünek) doğası hakkında bilgi



Şekil 3. Co_3Al ve Co_3Ta alaşımlarının toplam ve kısmi durum yoğunluğu eğrileri
(Total and partial density of states curves of Co_3Al and Co_3Ta alloys)

Tablo 2. $L1_2$ yapıda Co_3Al ve Co_3Ta alaşımlarının, elastik sabitleri (C_{ij} , GPa), hacim modülü (B , GPa), kayma modülü (G , GPa), Young modülü (E , GPa), hacim modülünün kayma modülüne oranı (B/G) ve Poisson oranı (σ)
(The elastic constants (C_{ij} , GPa), shear modulus (G , GPa), Young modulus (E , GPa), bulk modulus/shear modulus ratio (B/G) and Poisson ratio (σ) of Co_3Al and Co_3Ta in the $L1_2$ phase)

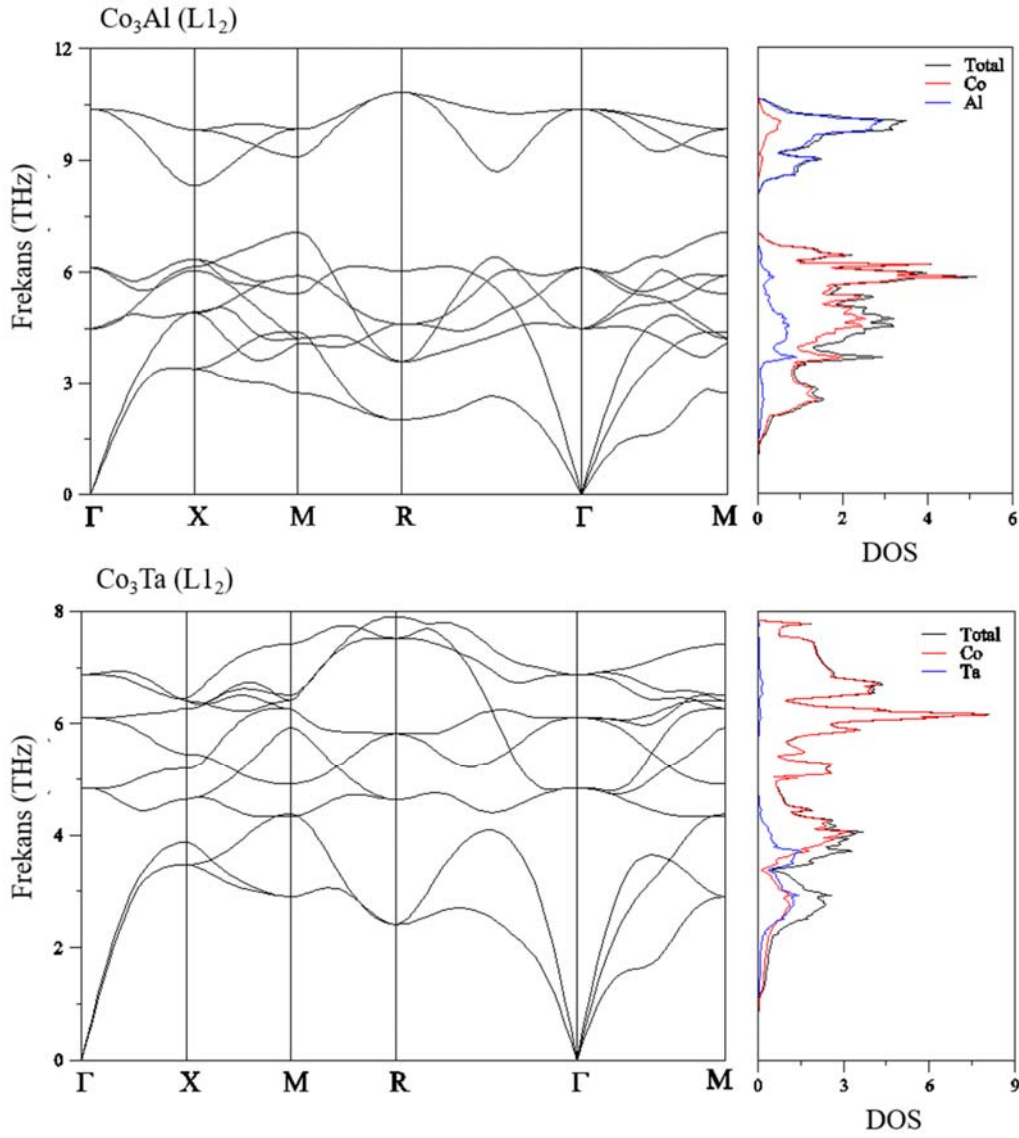
Alaşımlar	Ref.	C_{11}	C_{12}	C_{44}	B	G	B/G	E	σ
Co_3Al	Bu Çalışma	194,141	178,349	92,967	183,61	58,938	3,115	159,725	0,355
	VASP [7]	205,679	179,452	92,727	188,194	43,964	4,281	122,364	0,392
Co_3Ta	Bu Çalışma	302,575	188,683	152,296	226,65	114,156	1,985	293,236	0,284
	VASP [7]	378,018	180,280	170,133	246,193	136,843	1,799	346,357	0,266

sağlamak için yaygın olarak kullanılan kriterlerden biridir. Bu kritere göre, B/G oranı sertlik için önemli bir kriterdir ve bu değer 1,75'den küçükse malzeme kırılğan, büyük ise

sünek olduğu söylenebilir. Bu alaşımlar için hesaplanan B/G oranlarının 1,75 sınırından büyük olduğu için sünek oldukları söylenir. Süneklik açısından bu alaşımların

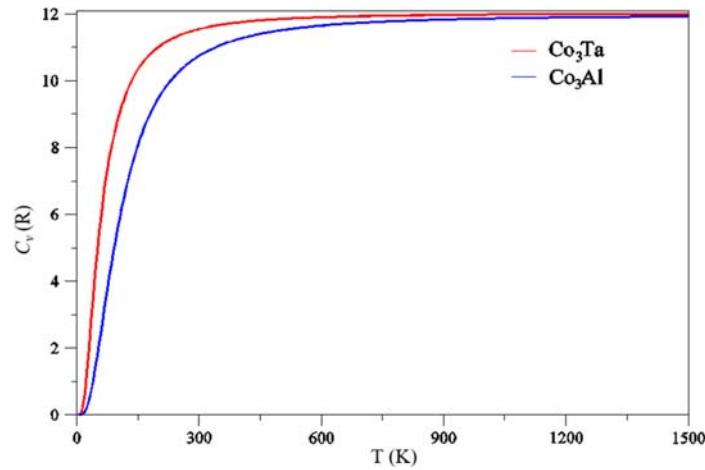
içerisinde Co_3Al alaşımı Co_3Ta alaşımına göre daha sünektir. Sertliğin bir göstergesi olan Young modülü değeri incelendiğinde ise Co_3Ta alaşımının Co_3Al alaşımına göre daha sert bir yapıya sahip olduğunu söylemek mümkündür. Çünkü malzeme ne kadar sert ise Young modülü o kadar yüksektir. Literatürdeki çalışmaya göre Co_3Al 'nin G ve E değerleri %30 civarında farklı olarak hesaplanırken, Co_3Ta için bu değerler %20 civarında farklı olarak elde edilmiştir. Buna rağmen bu sonuç ise literatürdeki çalışma ile uyumludur [7]. Bunların yanı sıra, bu alaşımların hacim modülü ve kayma modülü değerlerinden de bu alaşımların sıkışabilir oldukları söylenebilir. Genel olarak, kovalentliğin bir ölçüsü olan Poisson oranı incelendiğinde ise kovalent malzemeler için 0,1'e yakın, iyonik malzemeler için ise 0,25'e yakın değerlerdedir ve merkezi kuvvetler için alt ve üst limit değerleri sırasıyla 0,25 ve 0,5'dir [28]. Bundan

dolayı bu alaşımların iyonik karakterinde oldukları Poisson oranlarından anlaşılmaktadır. Bu alaşımlar arasında iyonik karakterin en baskın olduğu alaşım Co_3Ta alaşımıdır. Şekil 4'de Co_3Al ve Co_3Ta alaşımlarının $L1_2$ yapısında fonon-dispersiyon eğrilerini, toplam ve kısmi durum yoğunluklarını (DOS) gösterilmektedir. Co_3Al ve Co_3Ta alaşımlarının fonon özellikleri $Pm-3m$ (221) uzay grup simetrisiyle $L1_2$ yapı da Genelleştirilmiş Eğim Yaklaşımı ile hesaplanmıştır. Birim hücrede dört atom vardır, böylece fonon dispersiyon ilişkisi üç akustik dal ve dokuz optik dal mevcuttur. Simetriden dolayı, fonon modlarının sayısı $\Gamma-X$ ve $M-R-\Gamma$ temel simetri yönleri boyunca azalmaktadır. Co_3Al alaşımı için en yüksek optik fonon dalları diğer dallardan ayrılmıştır. Fonon dispersiyon eğrilerindeki bu boşluk yaklaşık 0.895 THz olarak hesaplanmıştır. Co_3Al 'nin kısmi durum yoğunluğu eğrilerinden görüldüğü gibi, yüksek



Şekil 4. Co_3Al ve Co_3Ta alaşımlarının yüksek simetri yönleri boyunca fonon dağılım eğrileri, toplam ve kısmi durum yoğunlukları

(Phonon dispersion curves, total and projected phonon density of states of Co_3Al and Co_3Ta alloys along several lines of high symmetry)



Şekil 5. Co₃Al ve Co₃Ta alaşımlarının sabit hacimdeki ısı sığasının (C_v) sıcaklığa göre değişimi
(The specific heats at constant pressure versus temperature of Co₃Al and Co₃Ta alloys)

frekans bölgesi için Al atomlarının titreşimleri daha etkinken düşük frekans bölgesinde ise Co atomlarının titreşimlerinin daha etkin olduğu sonucu çıkabilir. Co₃Ta için ise, fonon kısmi durum yoğunluğundaki düşük frekanslı bölümü çoğunlukla ağır Ta atomlarının katkısından oluşurken, daha hafif Co atomlarının katkısı sadece 4 THz'in üstündeki frekans aralığında katkı sağladığı görülmektedir. Co₃Al ve Co₃Ta'nın Γ noktasındaki optik fonon modlarının frekansları sırasıyla, Co₃Al için 4,46; 6,095 ve 10,35 THz ve Co₃Ta için 4,83; 6,11 ve 6,86 THz bulunmuştur. Co₃Al ve Co₃Ta alaşımlarının hesaplanan fonon dispersiyon eğrileri göstermiştir ki; her iki alaşımın da, herhangi negatif (imajiner) fonon frekansları olmaksızın, dinamik olarak L₁₂ yapısında kararlıdır. Literatürdeki benzer yapıda bulunan Ti₃Al ve Y₃Al alaşımlarının fonon-dispersiyon eğrileri ile karşılaştırma yapıldığında sonuçların uyumlu olduğu görülmektedir [29]. Maalesef, Co₃Al ve Co₃Ta alaşımlarının deneysel veya teorik fonon frekansları daha fazla kıyaslama için literatürde bulunmamaktadır. Şekil 5'de sıcaklığın bir fonksiyonu olarak Co₃Al ve Co₃Ta alaşımlarının sabit hacimde (C_v)'de hesaplanan ısı sığası göstermektedir. C_v doygunluğa ulaşmadan önce yaklaşık olarak Co₃Al için 0-300 K ve Co₃Ta için ise 0-200 K aralığında hızla artar. Hesaplanan ısı sığası C_v , yüksek sıcaklıklara doğru gidildikçe Dulong-Petit limitine [30] ulaşmaktadır. Ayrıca bu alaşımların Debye sıcaklıkları, Co₃Al için 376 K ve Co₃Ta için ise 326 K olarak elde edildi. Her iki malzeme için de C_v fonksiyonları bu sıcaklıkların üzerine çıktıkça fonksiyonlar düzleştiği Şekil 5'den görülmektedir.

4. SONUÇLAR (CONCLUSIONS)

Co₃Al ve Co₃Ta alaşımlarını yapısal, elektronik, mekanik ve dinamik özellikleri çalışıldı. Pseudopotansiyel metot, Genelleştirilmiş Eğim Yaklaşımı (GGA) ile yoğunluk fonksiyonel teorisi (DFT) çerçevesinde kullanıldı. Örgü sabitleri ve hacim modülleri belirlendi ve elde edilen deneysel ve teorik değerlerle oldukça uyum içerisinde olduğu belirlendi. Bu alaşımların mekanik özellikleri de çalışıldı. Elastik sabitler enerji-strain yaklaşımı kullanılarak hesaplandı. Hesaplanan elastik sabitleri mekanik kararlılık kriterlerini

karşıladığı ve bu alaşımlarının sünekliği Pugh kriterlerine uyduğu görülmektedir. Co₃Al ve Co₃Ta alaşımlarının Poisson oranı σ ile belirlenen sünekliklerine ilaveten, B/G oranı tarafından tahmin edilen sonuçlarla iyi bir uyum içerisinde. Bu iki alaşım için bant yapıları ve durum yoğunlukları analiz edildi ve elde edilen verilerle karşılaştırıldı. Elde edilen bu sonuçlar her iki alaşımında metalik karakterde olduklarının göstermektedir. Brillouin bölgesinin yüksek simetri yönleri boyunca Co₃Al ve Co₃Ta alaşımlar için fonon dispersiyon eğrileri ve durum yoğunlukları yoğunluk fonksiyonel pertirbasyon teorisini (DFPT) kullanarak hesaplandı. Hesaplanan fonon dispersiyon eğrileri için herhangi bir imajiner fonon frekansı olmaksızın L₁₂ yapıda, her iki alaşımın dinamik olarak kararlı olduğu bulundu. Yapılan bu çalışmadaki fonon hesaplamaları, ileride yapılacak deneysel ve teorik çalışmalar için kesinlikle faydalı olacaktır. Sonunda, hesaplanan fonon durum yoğunluklarını kullanarak, farklı sıcaklıklara göre sabit hacimdeki ısı sığası yarı-harmonik yaklaşımla belirlendi. Co₃Al ve Co₃Ta alaşımlarının ultra yüksek sıcaklık uygulama malzemeleri olarak kullanılabilirlikleri sonucuna varıldı.

KAYNAKLAR (REFERENCES)

1. Sato J., Omori T., Oikawa K., Ohnuma I., Kainuma R., Ishida K., Cobalt-base high-temperature alloys, *Science*, 312 (5770), 90-91, 2006.
2. Wang Y.J., Wang C.Y., A comparison of the ideal strength between L₁₂ Co₃(Al,W) and Ni₃Al under tension and shear from first-principles calculations, *Appl. Phys. Lett.*, 94 (26), 261909-3, 2009.
3. Chen M., Wang C.Y., First-principle investigation of 3d transition metal elements in γ' -Co₃(Al,W), *J. Appl. Phys.*, 107 (9), 093705-5, 2010.
4. Miura S., Ohkuboand K., Mohri T., Mechanical Properties of Co-Based L₁₂ Intermetallic Compound Co₃(Al,W), *Mater. Trans.*, 48, (9), 2403-2408, 2007.
5. Bilgili E.Z., Salamcı E., Asan A., Ünal R., Valov R., Investigation of corrosion behaviour of porous powder

- metallurgy parts electrochemically coated with diamond nano particles modified chromium, Journal of the Faculty of Engineering and Architecture of Gazi University, 31 (3), 579-587, 2016.
6. Beltran A.M., Cobalt-base alloys, Superalloys, Editör: Sims, C.T., Stoloff, N.S., Hagel, W.C., Wiley, NY, U.S.A., 135-214, 1987.
 7. Xu W.W., Han J.J., Wang Z.W., Wang C.P., Wen Y.H., Liua X.J., Zhu Z.Z., Thermodynamic, structural and elastic properties of Co₃X (X = Ti, Ta, W, V, Al) compounds from first-principles calculations, *Intermetallics*, 32, 303-311, 2013.
 8. Bagade S.H., Gholki V.M., Wankar P.D., Theoretical Investigations of Elastic Constants and Ultrasonic Wave Propagation in Co₃-X (X=Mo,Nb,Ta) Alloys, *International journal of Science and Research*, 493-496, 2015.
 9. He X., Kong L.T., Liu B.X., Stability of the Metastable Phases in the Co-Ta System Studied by ab initio and Thermodynamic Calculations Together with Ion-Beam-Mixing Experiment, *J. Phys. Soc. Jpn.*, 74 (9), 2501-2505, 2005
 10. Zhang C.H., Huang S.H., Shen J.S., Chen N.X., Atomistic modeling of Co-Al compounds, *J. Mater. Res.*, 28 (19), 2720-2727, 2013.
 11. Portnoi V.K., Tret'yakov K.V., Fadeeva V.I., Structural Transformations during the Mechanochemical Synthesis and Heating of Co-Al Alloys, *Inorg. Mater.*, 40 (9), 937-944, 2004.
 12. Vailhé C., Farkas D., Shear faults and dislocation core structures in B2 CoAl, *J. Mater. Res.*, 12, (10), 2559-2570, 1997.
 13. Dong W.P., Kim H.K., Ko S.W., Lee B.M., Lee B.J., Atomistic modeling of pure Co and Co-Al system, *Calphad*, 38, 7-16, 2012.
 14. Gupta K.P., The Co-Nb-Ta (Cobalt-Niobium-Tantalum) system, *Journal of Phase Equilibria*, 24 (2), 190-193, 2003.
 15. Dragsdorfand R.D., Forgeng W.D., The Intermetallic Phases in the Cobalt-Tantalum System, *Acta Crystallographica*, 15, 531-536, 1962.
 16. Omori T., Oikawa K., Sato J., Ohnuma I., Kattner U.R., Kainuma R., Ishida K., Partition behavior of alloying elements and phase transformation temperatures in Co-Al-W-base quaternary systems, *Intermetallics*, 32, 274-283, 2013.
 17. Giannozzi P., Baroni S., Bonini N., Calandra M., Car R., Cavazzoni C., Ceresoli D., Chiarotti G.L., Cococcioni M., Dabo I., Dal Corso A., De Gironcoli S., Fabris S., Fratesi G., Gebauer R., Gerstmann U., Gougoussis C., Kokalj A., Lazzeri M., Martin-Samos L., Marzari N., Mauri F., Mazzarello R., Paolini S., Pasquarello A., Paulatto L., Sbraccia C., Scandolo S., Sclauzero G., Seitsonen A.P., Smogunov A., Umari P., Wentzcovitch R.M., QUANTUM ESPRESSO: a modular and open-source software project for quantum simulations of materials, *J. Phys.: Condens. Matter*, 21 (39), 395502-19, 2009.
 18. Perdew P., Burke K., Ernzerhof M., Generalized Gradient Approximation Made Simple, *Phys. Rev. Lett.*, 77, 3865-3868, 1996.
 19. Methfessel M., Paxton A.T., High-precision sampling for Brillouin-zone integration in metals, *Phys. Rev. B*, 40, 3616-3621, 1989.
 20. Baroni S., De Gironcoli S., Dal Corso A., Giannozzi P., Phonons and related crystal properties from density-functional perturbation theory, *Rev. Mod. Phys.*, 73, 515-562, 2001.
 21. Baroni S., Giannozzi P., Isaev E., Density-Functional Perturbation Theory for Quasi-Harmonic Calculations, *Rev. Mineral. Geochem.*, 71, 39-57, 2010.
 22. Wang S.Q., Ye H.Q., First-principles study on elastic properties and phase stability of III-V compounds, *Phys. Status Solidi B*, 240 (1), 45-54, 2003.
 23. Arıkan N., İyigör A., Candan A., Uğur Ş., Charifi Z., Baaziz H., Uğur G., Structural, elastic, electronic and phonon properties of scandium-based compounds ScX₃ (X = Ir, Pd, Pt and Rh): An ab initio study, *Comput. Mater. Sci.*, 79, 703-709, 2013.
 24. Uğur Ş., İyigör A., Charifi Z., Baaziz H., Ellialtıoğlu M.R., Structural, electronic and vibrational properties of ordered intermetallic alloys CoZ (Z = Al, Be, Sc and Zr) from first-principles total-energy calculations, *Philos. Mag.*, 93 (24), 3260-3277, 2013.
 25. Murnaghan F.D., The compressibility of media under extreme pressures, *Proceeding of the Naional Academy of Sciences*, 50, 244-247, 1944.
 26. Born M., Huang K., *Dynamical Theory of Crystal Lattice*, İngiltere: Clarendon Press, Oxford, 1940.
 27. Pugh S.F., XCII. Relations between the elastic moduli and the plastic properties of polycrystalline pure metals, *Philos. Mag.: Series*, 7 (45), 823-843, 1954.
 28. Haines J., Leger J.M., Bocquillon G., *Synthesis and Design of Superhard materials*, *Annu. Rev. Mater. Res.*, 31, 1-23, 2001.
 29. Arıkan N., Ersen M., Ocak H.Y., İyigör A., Candan A., Uğur Ş., Uğur G., Khenata R., Varshney D., Ab initio Study of Phonon Dispersion and Elastic Properties of L₁₂ Intermetallics Ti₃Al and Y₃Al, *Mod. Phys. Lett. B*, 27 (30), 1350224-6, 2013.
 30. Petit A.T., Dulong P.L., *Recherches sur quelques points importants de la Théorie de la Chaleur*, *Annales de Chimie et de Physique*, 10, 395-413, 1819.