

T.C.
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**Ni-Ag ALAŞIMLARINA PALADYUM KATKISININ
TERMODİNAMİK VE MEKANİK ÖZELLİKLERE
ETKİSİNİN MOLEKÜLER DİNAMİK İNCELENMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Zeki ÇIPLAK

Enstitü Anabilim Dalı : FİZİK

Tez Danışmanı : Yrd. Doç. Dr. ALİ ÇORUH

Haziran 2009

T.C.
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

Ni-Ag ALAŞIMLARINA PALADYUM KATKISININ
TERMODİNAMİK VE MEKANİK ÖZELLİKLERE
ETKİSİNİN MOLEKÜLER DİNAMİK İNCELENMESİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

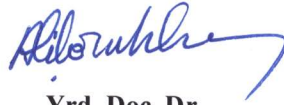
Zeki ÇIPLAK

Enstitü Anabilim Dalı : FİZİK

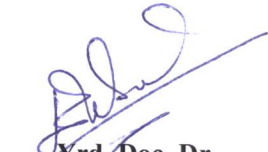
Bu tez 19 / 06 / 2009 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Oybirliği ile kabul edilmiştir.



Prof. Dr.
Cuma BİNDAL
Jüri Başkanı



Yrd. Doç. Dr.
Ali ÇORUH
Üye



Yrd. Doç. Dr.
Erdoğan ŞENTÜRK
Üye

ÖNSÖZ

Geçiş elementleri, asit ve bazlara dayanıklılıkları, yüksek erime sıcaklıkları, uzay ve mikroçip teknolojisinde kullanılmaları ve cazip görünüşleri gibi birçok özellikleri nedeniyle teknolojik ve ekonomik olarak çok değerlidirler. Bu nedenle üzerlerinde birçok araştırma yapılmıştır. Moleküler dinamik simülasyon atomik yapıların ileri fiziksel özelliklerini araştırmada çok yaygın kullanılan bir yöntem olarak kabul edilmektedir. Bu nedenle bu çalışmada moleküler dinamik simülasyon yöntemi seçilmiştir. Yapılan çalışma teknolojik uygulamalara ışık tutacak niteliktedir.

Bu çalışma Sakarya Üniversitesi Rektörlüğü'nün 2007-02-02-004 numaralı araştırma projesi "Paladyum, platin, altın, gümüş, bakır, nikel değerli metallerin teknolojik özelliklerinin araştırılması ve bu metallere kritik teknolojik özelliklere sahip olabilecek yeni alaşımların türetilmesi" tarafından desteklenerek yapılmıştır.

Tez çalışmamın her aşamasında bana her türlü konuda yardımcı olan ve yol göstericiliğini esirgemeyen sayın hocam Yrd. Doç. Dr. Ali ÇORUH'a teşekkürlerimi sunarım.

Ayrıca, tez çalışmalarım süresince ve bütün hayatım boyunca bana maddi ve manevi anlamda sürekli destek olan sevgili anneme ve babama teşekkürü en büyük görev bilirim.

İÇİNDEKİLER

ÖNSÖZ	ii
İÇİNDEKİLER	iii
SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ.....	v
ŞEKİLLER LİSTESİ	vii
TABLolar LİSTESİ.....	ix
ÖZET.....	xi
SUMMARY.....	xii
BÖLÜM 1.	
GİRİŞ.....	1
BÖLÜM 2.	
MOLEKÜLER DİNAMİK	6
2.1. Moleküler Dinamik Simülasyonun Özellikleri.....	6
2.2. Moleküler Dinamik Hesaplama Teorisi.....	8
2.3. Moleküler Dinamik Çalışmanın Detayları.....	12
2.4. Moleküler Dinamikte Gear Algoritması.....	13
BÖLÜM 3.	
SİSTEM ÇERÇEVELERİ	16
3.1. Sabit Dış Basınç ve Sabit Entalpi (HPN)	16
3.2. Sabit Sıcaklık ve Sabit Basınç (TPN)	17
3.3. Mikrokanonik Çerçeve (EVN)	17
BÖLÜM 4.	
SONUÇLAR VE DEĞERLENDİRME	19

4.1. Elastik Sabitlerin Analizi.....	19
4.2. Yoğunluk Analizi.....	27
4.3. Örgü Parametresi, Termal Genleşme, Bağlanma Enerjisi Analizi...	29
4.3.1. Örgü parametresi ve bağlanma enerjisi hesabı.....	29
4.3.2. Termal genleşme katsayısı hesabı.....	34
4.4. Entalpi ve Isı Sığası Analizi.....	35
4.4.1. Entalpilerin değerlendirilmesi.....	35
4.4.2. Isı sığası hesabı.....	38
4.5. Erime Noktaları Analizi.....	39
4.6. Tartışma.....	44
KAYNAKLAR.....	46
ÖZGEÇMİŞ.....	50

SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ

a	: Örgü parametresi
$\alpha(T)$: Termal genleşme katsayısının sıcaklığa bağlı ifadesi
$a(T)$: Örgü parametresi fit denklemi
a, b, c	: Fit parametreleri
Ag	: Gümüş
B	: Hacim modülü
c	: Çekici terimlerin boyutsuz ölçü parametresi
C_{11}, C_{12}	: Elastik sabitler
$C_p(T)$: Isı sığasının sıcaklığa bağlı ifadesi
e_{11}, e_{22}, e_{12}	: Euler parametreleri
E_T	: Toplam enerji
ε	: Enerji boyutunda bir parametre
F_i	: i atomu üzerine uygulanan kuvvet
G_i	: Gömme enerjisi fonksiyonu
$H(kJ/mol)$: Entalpi fit denklemi
k_B	: Boltzman sabiti
N	: Parçacık (Atom) sayısı
Ni	: Nikel
n, m	: Elastik kararlılığı sağlayan tamsayı parametreleri
Φ	: Etkileşim potansiyeli
Ω	: Hacim sabiti
Pd	: Paladyum
r_{ij}	: i ve j parçacıkları arası mesafe

ρ_i : i atomu civarındaki yerel yük yoğunluğu
 T : Sıcaklık
 $U(r_{ij})$: i ve j atomları arasındaki potansiyel enerji

EAM : Embedded Atom Model-Gömülmüş Atom Modeli
EVN : Sabit; Enerji, Hacim ve Parçacık Çerçevesi
FCC : Yüzey merkezli kübik yapı
HPN : Sabit; Entalpi, Basınç ve Parçacık Çerçevesi
MD : Moleküler Dinamik
Q-SC : Kuantum Sutton Chen
SC : Sutton Chen
TPN : Sabit; Sıcaklık, Basınç ve Parçacık Çerçevesi
TVN : Sabit; Sıcaklık, Hacim ve Parçacık Çerçevesi

ŞEKİLLER LİSTESİ

- Şekil 4.1. Pd, Ni, Ag, $Pd_{0.05}Ni_{0.475}Ag_{0.475}$ ve $Pd_{0.1}Ni_{0.45}Ag_{0.45}$ için simülasyon sonucu bulunan C_{11} değerleri ve fit parametreleri grafiği 20
- Şekil 4.2. Pd, Ni, Ag, $Pd_{0.2}Ni_{0.4}Ag_{0.4}$, $Pd_{0.33}Ni_{0.33}Ag_{0.33}$ için simülasyon sonucu bulunan C_{11} değerleri ve fit parametreleri grafiği 20
- Şekil 4.3. $Pd_{0.05}Ni_{0.475}Ag_{0.475}$, $Pd_{0.1}Ni_{0.45}Ag_{0.45}$, $Pd_{0.2}Ni_{0.4}Ag_{0.4}$, $Pd_{0.33}Ni_{0.33}Ag_{0.33}$ alaşımlarının C_{11} değerleri ve fit parametreleri grafiği 21
- Şekil 4.4. Pd, Ni, Ag, $Pd_{0.05}Ni_{0.475}Ag_{0.475}$ ve $Pd_{0.1}Ni_{0.45}Ag_{0.45}$ için simülasyon sonucu bulunan C_{12} değerleri ve fit parametreleri grafiği 21
- Şekil 4.5. Pd, Ni, Ag, $Pd_{0.2}Ni_{0.4}Ag_{0.4}$, $Pd_{0.33}Ni_{0.33}Ag_{0.33}$ için simülasyon sonucu bulunan C_{12} değerleri ve fit parametreleri grafiği 22
- Şekil 4.6. $Pd_{0.05}Ni_{0.475}Ag_{0.475}$, $Pd_{0.1}Ni_{0.45}Ag_{0.45}$, $Pd_{0.2}Ni_{0.4}Ag_{0.4}$, $Pd_{0.33}Ni_{0.33}Ag_{0.33}$ alaşımlarının C_{12} değerleri ve fit parametreleri grafiği 22
- Şekil 4.7. Pd, Ni, Ag saf metalleri ve $Pd_{0.05}Ni_{0.475}Ag_{0.475}$, $Pd_{0.1}Ni_{0.45}Ag_{0.45}$, $Pd_{0.2}Ni_{0.4}Ag_{0.4}$, $Pd_{0.33}Ni_{0.33}Ag_{0.33}$ alaşımları için simülasyon sonunda elde edilen B hacim modülü değerleri grafiği 24
- Şekil 4.8. Pd, Ni, Ag saf metalleri ve $Pd_{0.05}Ni_{0.475}Ag_{0.475}$, $Pd_{0.1}Ni_{0.45}Ag_{0.45}$, $Pd_{0.2}Ni_{0.4}Ag_{0.4}$, $Pd_{0.33}Ni_{0.33}Ag_{0.33}$ alaşımlarının simülasyon sonucunda hesaplanarak oluşturulan sıcaklığa bağlı yoğunluk değerleri grafiği 28
- Şekil 4.9. Pd, Ni, Ag saf metalleri ve $Pd_{0.05}Ni_{0.475}Ag_{0.475}$, $Pd_{0.1}Ni_{0.45}Ag_{0.45}$ için simülasyon sonucu sıcaklığa bağlı hesaplanan örgü parametresi ve fit parametreleri grafiği 29

Şekil 4.10.	Pd, Ni, Ag saf metalleri ve $Pd_{0.2}Ni_{0.4}Ag_{0.4}$, $Pd_{0.33}Ni_{0.33}Ag_{0.33}$ için simülasyon sonucu sıcaklığa bağlı hesaplanan örgü parametresi ve fit parametreleri grafiği	30
Şekil 4.11.	$Pd_{0.05}Ni_{0.475}Ag_{0.475}$, $Pd_{0.1}Ni_{0.45}Ag_{0.45}$, $Pd_{0.2}Ni_{0.4}Ag_{0.4}$, $Pd_{0.33}Ni_{0.33}Ag_{0.33}$ için simülasyon sonucu sıcaklığa bağlı hesaplanan örgü parametresi ve fit parametreleri grafiği	30
Şekil 4.12.	Pd, Ni, Ag saf metalleri ve $Pd_{0.05}Ni_{0.475}Ag_{0.475}$, $Pd_{0.1}Ni_{0.45}Ag_{0.45}$ alaşımları için malzemelerin erime noktalarına kadar hesaplanan entalpi eğrileri ve fit parametreleri	36
Şekil 4.13.	Pd, Ni, Ag saf metalleri ve $Pd_{0.2}Ni_{0.4}Ag_{0.4}$, $Pd_{0.33}Ni_{0.33}Ag_{0.33}$ alaşımları için malzemelerin erime noktalarına kadar hesaplanan entalpi eğrileri ve fit parametreleri	36
Şekil 4.14.	$Pd_{0.05}Ni_{0.475}Ag_{0.475}$, $Pd_{0.1}Ni_{0.45}Ag_{0.45}$, $Pd_{0.2}Ni_{0.4}Ag_{0.4}$, $Pd_{0.33}Ni_{0.33}Ag_{0.33}$ alaşımları için erime noktalarına kadar hesaplanan sıcaklığa bağlı entalpi eğrileri ve fit parametreleri ...	37
Şekil 4.15.	Pd elementi için erime noktası civarında zamana bağlı ortalama kare yer değiştirme grafiği	40
Şekil 4.16.	Ni elementi için erime noktası civarında zamana bağlı ortalama kare yer değiştirme grafiği	40
Şekil 4.17.	Ag elementi için erime noktası civarında zamana bağlı ortalama kare yer değiştirme grafiği	41
Şekil 4.18.	$Pd_{0.05}Ni_{0.475}Ag_{0.475}$ alaşımı için erime noktası civarında zamana bağlı ortalama kare yer değiştirme grafiği	41
Şekil 4.19.	$Pd_{0.1}Ni_{0.45}Ag_{0.45}$ alaşımı için erime noktası civarında zamana bağlı ortalama kare yer değiştirme grafiği	42
Şekil 4.20.	$Pd_{0.2}Ni_{0.4}Ag_{0.4}$ alaşımı için erime noktası civarında zamana bağlı ortalama kare yer değiştirme grafiği	42
Şekil 4.21.	$Pd_{0.33}Ni_{0.33}Ag_{0.33}$ alaşımı için erime noktası civarında zamana bağlı ortalama kare yer değiştirme grafiği	43

TABLolar LİSTESİ

Tablo 2.1.	Pd, Ni ve Ag, Q-SC potansiyel parametrelerinin değerleri	9
Tablo 4.1.	Pd, Ni, Ag saf metalleri ve $Pd_{0.05}Ni_{0.475}Ag_{0.475}$, $Pd_{0.1}Ni_{0.45}Ag_{0.45}$, $Pd_{0.2}Ni_{0.4}Ag_{0.4}$, $Pd_{0.33}Ni_{0.33}Ag_{0.33}$ alaşımları için C_{11} ve C_{12} elastik sabitleri fit parametreleri	23
Tablo 4.2.	Pd, Ni, Ag saf metalleri ve $Pd_{0.05}Ni_{0.475}Ag_{0.475}$, $Pd_{0.1}Ni_{0.45}Ag_{0.45}$, $Pd_{0.2}Ni_{0.4}Ag_{0.4}$, $Pd_{0.33}Ni_{0.33}Ag_{0.33}$ alaşımları için C_{11} , C_{12} ve B deneysel değerleri ve diğer çalışmalarda hesaplanan değerler ...	25
Tablo 4.3.	Pd, Ni ve Ag saf metalleri ve $Pd_{0.05}Ni_{0.475}Ag_{0.475}$, $Pd_{0.1}Ni_{0.45}Ag_{0.45}$, $Pd_{0.2}Ni_{0.4}Ag_{0.4}$, $Pd_{0.33}Ni_{0.33}Ag_{0.33}$ alaşımları için 0 ve 300 °K deneysel değerler ve simülasyon tarafından hesaplanan teorik değerler	28
Tablo 4.4.	Pd, Ni, Ag saf metalleri ve $Pd_{0.05}Ni_{0.475}Ag_{0.475}$, $Pd_{0.1}Ni_{0.45}Ag_{0.45}$, $Pd_{0.2}Ni_{0.4}Ag_{0.4}$, $Pd_{0.33}Ni_{0.33}Ag_{0.33}$ alaşımları için a, b ve c örgü denklemleri fit parametreleri	31
Tablo 4.5.	Pd, Ni, Ag saf metalleri ve $Pd_{0.05}Ni_{0.475}Ag_{0.475}$, $Pd_{0.1}Ni_{0.45}Ag_{0.45}$, $Pd_{0.2}Ni_{0.4}Ag_{0.4}$, $Pd_{0.33}Ni_{0.33}Ag_{0.33}$ alaşımları için 0 ve 300 °K'de hesaplanan örgü sabiti a ve E_c bağlanma enerjisi değerleri ile bulunan deneysel değerler ve diğer referans bilimsel çalışmaların değerleri	33
Tablo 4.6.	Pd, Ni, Ag saf metalleri ve $Pd_{0.05}Ni_{0.475}Ag_{0.475}$, $Pd_{0.1}Ni_{0.45}Ag_{0.45}$, $Pd_{0.2}Ni_{0.4}Ag_{0.4}$, $Pd_{0.33}Ni_{0.33}Ag_{0.33}$ alaşımları için 300 °K'de hesaplanan $\alpha(T)$ termal genleşme katsayıları ve deneysel değerler	35

Tablo 4.7.	Pd, Ni, Ag saf metalleri ve $\text{Pd}_{0.05}\text{Ni}_{0.475}\text{Ag}_{0.475}$, $\text{Pd}_{0.1}\text{Ni}_{0.45}\text{Ag}_{0.45}$, $\text{Pd}_{0.2}\text{Ni}_{0.4}\text{Ag}_{0.4}$, $\text{Pd}_{0.33}\text{Ni}_{0.33}\text{Ag}_{0.33}$ alaşımları için a, b ve c entalpi fonksiyonu fit parametreleri	38
Tablo 4.8.	Pd, Ni, Ag saf metalleri ve $\text{Pd}_{0.05}\text{Ni}_{0.475}\text{Ag}_{0.475}$, $\text{Pd}_{0.1}\text{Ni}_{0.45}\text{Ag}_{0.45}$, $\text{Pd}_{0.2}\text{Ni}_{0.4}\text{Ag}_{0.4}$, $\text{Pd}_{0.33}\text{Ni}_{0.33}\text{Ag}_{0.33}$ alaşımları için 300 °K sıcaklıktaki ısı sığası değerleri ve bulunan deneysel değerler	38
Tablo 4.9.	Pd, Ni, Ag saf metalleri ve $\text{Pd}_{0.05}\text{Ni}_{0.475}\text{Ag}_{0.475}$, $\text{Pd}_{0.1}\text{Ni}_{0.45}\text{Ag}_{0.45}$, $\text{Pd}_{0.2}\text{Ni}_{0.4}\text{Ag}_{0.4}$, $\text{Pd}_{0.33}\text{Ni}_{0.33}\text{Ag}_{0.33}$ alaşımları için erime noktası teorik değerleri ve bulunabilen deneysel değerler	43

ÖZET

Anahtar Kelimeler: Moleküler dinamik, Quantum Sutton-Chen potansiyeli, üçlü alaşımlar ve soy-metaller.

Paladyum (Pd), Nikel (Ni) ve Gümüş (Ag)'ün ve bu metallerin farklı konsantrasyondaki alaşımlarının ($\text{Pd}_{0.05}\text{Ni}_{0.475}\text{Ag}_{0.475}$, $\text{Pd}_{0.1}\text{Ni}_{0.45}\text{Ag}_{0.45}$, $\text{Pd}_{0.2}\text{Ni}_{0.4}\text{Ag}_{0.4}$, $\text{Pd}_{0.33}\text{Ni}_{0.33}\text{Ag}_{0.33}$) katı faz fiziksel özellikleri moleküler dinamik yöntemi ile Quantum Sutton-Chen (Q-SC) potansiyeli kullanılarak incelenmiştir.

Quantum Sutton-Chen potansiyel parametrelerinin ve model için gerekli bir özellik olan Ruffi-Tabar birleştirme kuramının üçlü metal alaşımları içinde uygulanabilirliği tartışılmıştır. Farklı konsantrasyondaki alaşımların sıcaklığa karşı davranışı araştırılmıştır.

MOLECULAR DYNAMICS INVESTIGATIONS OF THE THERMODYNAMICAL AND MECHANICAL EFFECTS OF PALLADIUM ADDITION INTO Ni-Ag ALLOYS

SUMMARY

Key words: Molecular Dynamics, Quantum Sutton Chen Potential, Ternary Alloy, Noble Metals.

Solid state physical properties of palladium (Pd), nickel (Ni) and silver (Ag) noble metals and their ternary alloys in given concentrations ($\text{Pd}_{0.05}\text{Ni}_{0.475}\text{Ag}_{0.475}$, $\text{Pd}_{0.1}\text{Ni}_{0.45}\text{Ag}_{0.45}$, $\text{Pd}_{0.2}\text{Ni}_{0.4}\text{Ag}_{0.4}$, $\text{Pd}_{0.33}\text{Ni}_{0.33}\text{Ag}_{0.33}$) are studied by using molecular dynamics with Quantum Sutton-Chen (Q-SC) potential.

Validity of Quantum Sutton-Chen potential parameters and applicability of Ruffi-Tabar Combination Rules to ternary alloys are discussed. Thermodynamics behavior of alloys and metals are investigated.

BÖLÜM 1. GİRİŞ

Teknolojinin hızla gelişmesi ve yaklaşık son yirmi beş yıl içerisinde günlük hayatımızda bilgisayar sistemlerinin daha da artması, dikkatleri bilgisayar üzerinde yapılan birtakım işlemlere çekmiştir. Daha önceleri insan eliyle yapılan birçok işlem, günümüzde bilgisayarlar tarafından gerçekleştirilmektedir.

Bilimsel çalışmalar da modellenerek simülasyon (benzeştirme) tekniği gelişmiş ve fiziksel sistemler bilgisayar ortamında gerçek sistemlere benzetilerek çalışılmıştır. Deney ve teorinin yetersiz kaldığı hallerde bilgisayar simülasyonlarından faydalanmak çok yararlı çözümler sunmuştur.

Çünkü bir deney yapmak ve ölçüm almak için gözlemcinin sistemle bir şekilde etkileşime girmesi gerekir. Böylece gerçekten izole sistemler deneysel olarak çalışamaz. Deneysel çalışmalarda araştırma yapılan sistemle etkileşime girildiği anda, artık sistemin tam anlamıyla izole olduğundan bahsedemeyiz. Fakat gerçekten izole sistemler üzerine simülasyonlar uygulayıp, anlamlı sonuçlar elde edebiliriz [1]. Bu açıdan bilgisayar simülasyonları vazgeçilmez bir öneme sahiptir.

Bilgisayar simülasyonları mali açıdan da diğer tekniklere göre daha uygundur. Özellikle bazı çalışmalar çok pahalı deneysel setler gerektirmesi ve çalışılan konuya göre yüksek sıcaklıklara çıkılmak zorunda kalınması bilimsel çalışmaların yapılmasını zorlaştırmaktadır.

Bilgisayar simülasyonları gerçek olaylar üzerine değil, gerçeği ifade eden modeller üzerine bina edilir [2]. Yine bilimsel çalışmaların büyük bir bölümüne yayılmış olan simülasyon yöntemleri çeşitlilik arz etmektedir. Monte Carlo ve Moleküler Dinamik Simülasyonları gibi birçok simülasyon yöntemi bulunmaktadır.

Bu çalışmada Moleküler Dinamik (MD) simülasyonu kullanılmıştır. MD simülasyonu fiziksel bir sistemin özellikle metallerin ve alaşımların dinamik, termodinamik ve yapısal birçok özelliğini açıklayabilmesi açısından yaygın olarak kullanılmaktadır [3].

MD simülasyonlar bilimsel ve teknolojik birçok alanda kullanılırlar. Temel olarak; dengelenme (Equilibration), difüzyon, kinetik teori, potansiyel fonksiyonların test edilmesinde kullanılır.

Bundan başka birinci-ikinci mertebeden faz geçişlerinde, titreşim, spektroskopi ölçmeleri ve dielektrik özelliklerinin tespit edilmesinde, camların yapısı ve dinamiği, iyonik ve moleküler sıvılar, filmler ve çok ince tabakaların araştırılmasında, elastik ve plastik mekaniksel özellikler, şok dalgaları, moleküler kristaller, proteinlerin ve akışkanların yapısı ve dinamiğinde MD simülasyonlarından faydalanılır [4].

Bilimsel alanda MD yöntemiyle daha önceki yıllara ait birçok çalışmalar olmuştur. Bunlardan biri Kart ve arkadaşlarının, Pd-Ni alaşımının $Pd_{1-x}Ni_x$ formundaki farklı konsantrasyonlarını sabit basınç-sabit sıcaklık sistemi olan TPN'de ve diğer bir sistem, sabit hacim-sabit sıcaklık sistemi TVN'de hızlı soğutma ile atomik alandaki cam oluşumunu inceledikleri çalışmadır [5].

Çoruh A., MD simülasyon yöntemi ile TPN ve EVN çerçevelerde Pd-Al alaşımının değişik konsantrasyonlarda yapısal ve dinamik yapı fiziksel özelliklerini çalışmıştır. Katı alaşım için elastik sabitler, hacim modülü, alaşım yapma isteği yanında sıvı yapı araştırması olarak erime noktası tayini, difüzyon, vizkosite ve dinamik yapı faktörü hesaplamaları yapmıştır [6,7].

Çoruh ve Sarıbek $Pd_{0.085}Cu_{0.44}Ag_{0.475}$ üçlü alaşımının katı yapı fiziksel özelliklerini TPN ve EVN çerçeve kullanarak MD Simülasyon yöntemi ile çalışmış, elastik sabitler, hacim modülü, örgü parametreleri, ısıl genleşme, ısı sığası ve erime noktası tayini yapmıştır [8,9].

Qi ve arkadaşları sabit basınç ve sabit sıcaklıkta MD Simülasyon yöntemi ile Cu_4Ag_6 sıvı metalinin cam dönüşüm yeteneğini ve yapısını çok farklı soğutma hızlarında denemişlerdir [10].

Yine Qi ve arkadaşları EAM'ni kullanarak sabit sıcaklık ve sabit basınç altında moleküler dinamik tekniğiyle cam formundaki Pd-Ni alaşımının farklı soğutma hızlarında atomik boyuttaki bir açıklamasını vermişlerdir [11].

Kart ve arkadaşları saf paladyum (Pd) ve gümüşü (Ag) ve Pd-Ag alaşımını $Pd_{1-x}Ag_x$ formunda moleküler dinamik yöntemiyle, mekanik ve termodinamik özelliklerini Suttun-Chen (SC) ve Quantum Suttun-Chen (Q-SC) potansiyel fonksiyonlarını kullanarak ele almışlardır. Kart ve arkadaşlarının bu çalışmasında Q-SC potansiyeli ile elde edilen simülasyon sonuçlarının, SC potansiyeli ile elde edilen simülasyon sonuçlarına göre deneysel verilere daha uygun olduğu ortaya çıkmıştır [12].

Çakmak ve arkadaşları da EAM'ni kullanarak Ni saf metalinin moleküler dinamik incelemesini araştırmışlardır. Çalışmada Suttun-Chen parametrelerinin uygunluğu, Parinello-Rahman moleküler dinamik simülasyonu ile denenmiştir [13].

Alaşımlar günümüz ileri teknolojilerinde büyük bir öneme sahiptir. En az biri metal olmak kaydıyla, iki veya daha fazla metal bir araya getirilmesi sonucu elde edilen metalik karakterdeki yeni malzemelere alaşım denir.

Metalik malzemeler genelde alaşım şeklinde kullanılırlar. Alaşımlama, değişik özelliklere sahip elementlerin bir araya getirilmesiyle, daha üstün özelliklerin uygun şekilde tek bir malzemede toplanması için uygulanan bir işlemdir.

Alaşım sistemi, farklı elementlerin atomlarının, mümkün olan en uygun ve her orandaki karışımları sonucu oluşan bütün alaşımları içerir. Eğer sistem iki element içeriyorsa çiftli alaşım, üç element içeriyorsa üçlü alaşım olarak adlandırılır.

Genelde bilinen 45 metal elementinden 990 tane çiftli, 14 bin tane de üçlü alaşım yapılabilmektedir. Her bir alaşım sistemi birbirinden değişik çokça alaşım meydana getirebilmektedir ve % 1'den başlayıp % 100'e kadar farklı oranlarda element içererek farklı alaşım yapılabılır. Ticari amaçlı alaşımın çoğunda farklı elementler bir arada bulunabilir. Bu yüzden toplamda kaç adet alaşım olduğu tam olarak bilinmemektedir [14].

Bu tezde çalışılan Pd-Ni-Ag alaşımında; Pd miktarı değişken tutulup, Ni ve Ag miktarları her alaşımında eşit olarak alınmıştır. Pd miktarı; % 5, % 10, % 20 ve % 33 olarak alınıp geriye kalan miktar Ni-Ag oranları eşit olacak şekilde dört adet alaşım, moleküler dinamik metoduyla Quantum Sutton Chen (Q-SC) parametrizasyonu kullanılarak incelenmiştir. 1372 atomlu ideal FCC örgü baz alınarak çalışılmıştır.

Alaşımın isimlendirilmesi sırasıyla $Pd_{0.05}Ni_{0.475}Ag_{0.475}$, $Pd_{0.1}Ni_{0.45}Ag_{0.45}$, $Pd_{0.2}Ni_{0.4}Ag_{0.4}$, $Pd_{0.33}Ni_{0.33}Ag_{0.33}$ şeklinde olmuştur. Pd miktarı arttırıldıkça oluşan her yeni alaşımında yeni dinamik, termodinamik ve çeşitli fiziksel özellikler araştırılmış ve değişimler açıklanmaya çalışılmıştır.

Bölüm 2'de MD simülasyonlar hakkında bilgi verilmiş olup, MD simülasyonun nerelerde kullanıldığından ve kullanımının ne gibi sonuçlar doğurduğundan bahsedilmiştir. Daha sonra MD simülasyon içerisinde kullanılan teori ve formüller izahlar konu edilmiştir. İkinci bölümün son kısmında ise MD çalışmanın detaylarından ve simülasyon içerisinde kullanılan Gear algoritmasının ayrıntılarına yer verilmiştir.

Bölüm 3'te çalışma içerisinde kullanılan sistemler anlatılmıştır. Kullanılan üç farklı sistem çerçevesi hakkında detaylı bilgi verilmiş olup, kaynaklarla desteklenmiştir.

Bölüm 4'te çalışmanın sonuçları değerlendirilmiştir. Çalışma sonucunda her bir alaşım için erime noktası, elastik sabitler (C_{11} ve C_{12}) ve hacim modülü B , örgü parametreleri, yoğunluk değerleri, ortalama kare yer değiştirmeler ve entalpi değerleri hesaplanmıştır. Simülasyon sonuçları, eldeki diğer deneysel verilerle karşılaştırılıp hata yüzdeleri hesaplanmıştır.

Dördüncü bölümün sonundaki tartışma kısmında ise çalışmadaki alaşımların teknoloji için faydaları, nerelerde kullanılabilecekleri hakkında bilgiler ve çalışılan malzemelerin bazı fiziksel özellikleri hakkında yorumlara yer verilmiştir.

BÖLÜM 2. MOLEKÜLER DİNAMİK

2.1. Moleküler Dinamik Simülasyonunun Özellikleri

MD simülasyonu, bir sistemin içerisindeki parçacıkların zamana göre hareketlerinin incelenebilmesini sağlar. Fiziksel alanda atomlar arası etkileşimleri modelleyebilmek için klasik yöntemlerden, hassas kuantum mekaniksel yöntemlere kadar birçok ölçme ve hesaplama çeşidi geliştirilmiştir.

MD hesaplamalarında temel amaç faz uzayının izlerine ulaşmaktır. Bu amaç için anahtar kelime harekettir. Newton'un hareket denklemleri sayısal olarak çözülür ve sistemin faz uzayındaki izlerine ulaşılır. İzlerden hareket edilerek ilgilenilen sistemin statik ve dinamik birçok özelliği hesaplanabilir [15].

MD simülasyonundan doğru ve güvenilir sonuçlar elde edebilmek için üzerinde çalışılan sistemin gerçeğe en yakın olacak biçimde bir modele dökülmüş olması gerekir.

Modelleme işleminde bir takım matematiksel fonksiyonlar devreye girer. Matematikten faydalanarak potansiyel fonksiyon adı verilen ve sistem içindeki parçacık etkileşimlerinin bir sonucunu veren ifade oluşturulur. Bu ifade deneysel verilerden fit yapılarak elde edilir [16].

Potansiyel enerji fonksiyonu sistem içerisindeki atom etkileşimlerini ve hareket denklemleri içerisinde yer alan kuvvet terimlerini içerir. Yine MD tekniğinin anlamlı ve doğru sonuçlar verebilmesi için çalışılan sistemin denge konumunda minimum enerjiye getirilmesi gerekmektedir. Çünkü ancak denge konumundaki bir sistem için gerçek sistemi modelleyebilir ve gerçek fiziksel sistem hakkında bize doğru bilgiler

edinebiliriz. MD bu yönüyle gerçek deney koşullarında yapılmış sayısal deneylere yakın sonuçlar vermesi açısından da çok önemlidir.

MD simülasyonu, moleküler ışınım ya da spektroskopik tekniklerle çalışıldığında gerçek moleküllerin hareketlerini de gösterebilir [17,18].

EAM (Gömülmüş Atom Modeli-Embedded Atom Model) bunlardan biridir. İlk defa 1984 yılında Daw ve Baskes tarafından geliştirilmiş olan model geçiş metalleri için iyi sonuçlar vermektedir. Daw ve Baskes, EAM ile yüzey merkezli atomların etkileşimlerini hesaplamışlardır [19].

MD simülasyonları ile gerçekleştirilmiş birçok geçiş metali ve alaşımları ile ilgili çalışmalara ulaşılmıştır [20,21].

MD simülasyonlarının yararlarından bir tanesi, ilgilenilen sistem hakkında ayrıntılı fiziksel özellik bilgisi vermesidir. MD simülasyon sistemi içerisindeki her atomun konumu ve hızı bilinir. Bu izlerden yola çıkarak, ortalama kare yer değiştirmeler, oto korelasyon hızları ve çeşitli yoğunluklar hakkında bilgi edinilebilir.

MD simülasyonunda giriş (input) değerleri kullanıcı kontrolünde olduğu için giriş ve çıkış verileri arasındaki sebep-sonuç ilişkisi kesin olarak ortaya konulabilmektedir.

MD simülasyon belli sınırlamalara sahiptir. Bu sınırlamalar bilgisayar hızı ve depolama kapasitesidir. Sınırlamalara bağlı olarak $10-10^4$ parçacıklı sistem simülasyonları araştırma yapmaya uygundur. Buna karşın 10^6 parçacıkla çalışılmış MD simülasyon sistemleri de vardır [22].

MD simülasyonlarında hiçbir zaman tam anlamıyla gerçek sonuca ulaşma amacı yoktur. Gerçeğe en yakın modele göre hareket edilir. Belli periyodik sınır şartları ve sadeleştirme koşulları göz önünde tutulur.

Tam anlamıyla gerçek bir simülasyon programı meydana getirmek yüzey etkileşimleri ve diğer bazı etkilerin de hesaba katılması anlamına gelir. Bu durum

simülasyon problemini daha da kompleks hale getireceği ve büyük bir işlem yoğunluğu katacağı için tercih edilmez. Ayrıca MD Simülasyonlarından bile büyük miktarda veri çıkışı oluyorken daha büyük ve kompleks bir simülasyon yapısı oluşturmak daha ileri teknik imkanlar ve depolama kapasitesi gerektireceği için kullanılmaz.

Moleküler dinamik, simülasyon işlemi sürdükçe veri üretir. Bu verilerin depolanması ve yüksek miktardaki veri ile ortalama hesapları gibi toptan hesapların yapılması kolay değildir. Sistem büyüdükçe, integral işlemlerinin de binlerce adımdan oluşacağını düşünürsek gerçek bir sistem simülasyonunun problemimizi çözmek ve bize bilgi vermek yerine, sürekli yeni sıkıntılar meydana getirecek bir hale gelebileceğini görebiliriz.

2.2. Moleküler Dinamik Hesaplama Teorisi

MD hesaplama yöntemi, analitik çözümü olmayan problemlerin sayısal çözümlerini verir. Belli bir modelin deneysel sonuçlarla karşılaştırılmasını amaçlar. MD hesaplamalarında iyi tasarlanan bir model kullanılarak zor ve deneysel olarak gözlemlenemeyecek fiziksel özellikler ve parametreleri ele almak mümkündür.

MD simülasyonunda her şeyden önce yapılması gereken şey, atomlar arasındaki etkileşmeyi verecek olan potansiyel fonksiyon ifadesinin türetilmesidir. Bu çalışmamızda EAM yaklaşımında saf metal simülasyonları için Q-SC Potansiyel parametreleri kullanılmıştır. Bu parametreler Tablo 3.1'de sunulmuştur. Alaşımlar için ise (2.5)-(2.10) ile verilen birleştirme kuralları uygulanmıştır.

Finnis ve Sinclair tarafından verilen gömme enerjisi fonksiyonu,

$$G_i(\bar{\rho}_i) = -c\sqrt{\bar{\rho}_i} \quad (2.1)$$

şeklindedir [15]. Formüldeki ρ_i , i atomu civarındaki yerel yük yoğunluğunu temsil eder ve i atomunu çevreleyen diğer atomların yerel yük yoğunluklarının i noktasındaki toplamını verir.

$$\bar{\rho}_i = \sum_{j \neq i} \rho(r_{ij}) \quad (2.2)$$

Sutton ve Chen, Finnis-Sinclair potansiyelinden bir uzun mesafe etkileşme formülü geliştirmişlerdir [23]. Q-SC Modeli ile belirtilen bir kristaldeki toplam enerji ifadesi aşağıdaki gibidir.

$$E_T = \varepsilon \sum_i^N \left[\frac{1}{2} \sum_{j \neq i}^N \left(\frac{a_0}{r_{ij}} \right)^n - c \sqrt{\bar{\rho}_i} \right] \quad (2.3)$$

$$\bar{\rho}_i = \sum_{j \neq i}^N \left(\frac{a_0}{r_{ij}} \right)^m \quad (2.4)$$

(2.3) ifadesindeki ε sayısı enerji boyutunda bir parametredir. r_{ij} , i ve j atomları arasındaki mesafe; a_0 , kristal için örgü sabiti; c , boyutsuz bir sayı ve n ile m sayıları ($n > m$) da elastik kararlılık sağlayan birer tam sayıdır.

Tablo 2.1. Pd, Ni ve Ag için Q-SC formunda kullanılan potansiyel parametrelerinin değerleri [24].

Metal	a (Å)	ε (eV) $\times 10^{-2}$	c	n	m
Pd	3.8813	0.32864	148.205	12	6
Ni	3.5157	0.73767	84.745	10	5
Ag	4.0691	0.39450	96.524	11	6

Yukarıda yazdığımız formüllerden hareketle A ve B atomlarından oluşan ikili bir alaşım sistemindeki toplam enerji ifadesi aşağıdaki gibidir [25].

$$\begin{aligned}
E_T = & \sum_{i^A} G^A (\bar{\rho}_i) + \frac{1}{2} \sum_{i^A j^B} \Phi^{AA}(r_{ij}) + \frac{1}{2} \sum_{i^A j^B} \Phi^{AB}(r_{ij}) + \sum_{i^B} G^B (\bar{\rho}_i) \\
& + \frac{1}{2} \sum_{i^B j^B} \Phi^{BB}(r_{ij}) + \frac{1}{2} \sum_{i^B j^A} \Phi^{BA}(r_{ij})
\end{aligned} \tag{2.5}$$

Bu çalışmada üçlü alaşım incelendiği için (2.5) ifadesi A, B ve C atomlarından oluşan üçlü bir alaşım için yeniden düzenlendi. G^A ve G^B 'li terimlere ek olarak bir G^C 'li terim eklendi ve yukarıda bulunan AA, BB, AB ve BA gibi çift etkileşim terimlerine de yine ek olarak CC, CA, AC, BC ve CB tipinde beş adet etkileşim terimi eklenir.

$$\begin{aligned}
E_T = & \sum_{i^A} G^A (\bar{\rho}_i) + \frac{1}{2} \sum_{i^A j^B} \Phi^{AA}(r_{ij}) + \frac{1}{2} \sum_{i^A j^B} \Phi^{AB}(r_{ij}) + \sum_{i^B} G^B (\bar{\rho}_i) \\
& + \frac{1}{2} \sum_{i^B j^B} \Phi^{BB}(r_{ij}) + \frac{1}{2} \sum_{i^B j^A} \Phi^{BA}(r_{ij}) + \frac{1}{2} \sum_{i^B j^C} \Phi^{AC}(r_{ij}) \\
& + \frac{1}{2} \sum_{i^C j^B} \Phi^{CA}(r_{ij}) + \frac{1}{2} \sum_{i^C j^C} \Phi^{CC}(r_{ij}) + \frac{1}{2} \sum_{i^B j^C} \Phi^{BC}(r_{ij}) \\
& + \frac{1}{2} \sum_{i^C j^B} \Phi^{CB}(r_{ij}) + \sum_{i^C} G^C (\bar{\rho}_i)
\end{aligned} \tag{2.6}$$

Bu sayede oluşan yeni formül farklı atomlardan meydana gelen üçlü bir alaşım için enerjiyi verecektir.

EAM'ye göre tek tip atomlu bir sistem için tanımlanan gömme fonksiyonu, farklı tip atomlardan meydana gelen alaşım sistemlerindeki gömme fonksiyonu ile aynı değere sahiptir. Bu açıdan (2.1) ve (2.4) ifadelerinden hareket ederek ikili veya üçlü alaşımın ρ yerel yük yoğunluk fonksiyonları aşağıdaki gibi bulunabilir.

$$\rho^X(r) = \left(\frac{a^X}{r} \right)^{m^X} \tag{2.7}$$

(2.7) denkleminde hareket ederek ikili ve üçlü alaşımlar için yük yoğunlukları tespit edilebilir. İkili alaşımlar için (2.7) ifadesindeki X yerine AA, BB ve AB ayrı ayrı yazılarak üç ayrı yük yoğunluğu hesaplanabilir. Çalışmamızdaki üçlü alaşım için de yine etkileşimlere bağlı olarak AA, BB, CC, AB, AC ve BC ayrı ayrı yazılarak beş ayrı yük yoğunluğu ifadesi hesaplanmıştır.

(2.5) denklemindeki Φ^X fonksiyonları ise yine ρ yük dağılımı hesabında olduğu gibi ikili ve üçlü alaşımlar için ayrı ayrı hesaplanabilir.

$$\Phi^X(r) = \varepsilon^X \left(\frac{a^X}{r} \right)^{n^X} \quad (2.8)$$

(2.8) denkleminde ikili alaşımlar için Φ ifadesindeki X yerine AA, BB ve AB yazılarak ayrı ayrı hesaplanabilir [25]. Çalışmamızdaki üçlü alaşım için ise X yerine AA, BB, CC, AB, AC ve BC yazarak gerekli Φ değerleri simülatör programı tarafından hesaplanmıştır.

ε^{AA} , c^{AA} , a^{AA} , m^{AA} ve n^{AA} parametreleri saf bir A metalinin ε , c , a , m ve n parametrelerine eşittir. Bu açıdan yukarıdaki eşitliklerde AA, BB ve CC ile ilgili terimlere o metallerin saf hallerindeki parametre değerleri getirilerek hesaplama yapılmıştır.

$$\Phi^{AB} = \sqrt{\Phi^{AA} \cdot \Phi^{BB}} \quad \text{ve} \quad \rho^{AB} = \sqrt{\rho^{AA} \cdot \rho^{BB}} \quad (2.9)$$

(2.9) eşitliklerinden faydalanarak AB yerine üçlü alaşımda kullanılmak üzere AC ve BC için de çözümlenmeler yapıp hesaba dâhil edildi. ε^{AA} , c^{AA} , a^{AA} , m^{AA} ve n^{AA} parametreleri için aşağıdaki eşitliklerden faydalanıldı [25,26].

Bu eşitlikler yine yukarıdaki işlemlerde olduğu gibi üçlü alaşımlara adapte edilerek kullanılmıştır.

$$\begin{aligned}
m^{AB} &= \frac{1}{2} (m^{AA} + m^{BB}) \\
n^{AB} &= \frac{1}{2} (n^{AA} + n^{BB}) \\
a^{AB} &= \sqrt{a^{AA} \cdot a^{BB}} \\
\varepsilon^{AB} &= \sqrt{\varepsilon^{AA} \cdot \varepsilon^{BB}}
\end{aligned} \tag{2.10}$$

Elastik sabitler de toplam enerji ifadesinden faydalanarak,

$$C_{11} = \frac{1}{\Omega} \frac{\partial^2 E_T}{\partial e_{11}^2} \quad C_{12} = \frac{1}{\Omega} \frac{\partial^2 E_T}{\partial e_{11} \partial e_{22}} \quad C_{44} = \frac{1}{4\Omega} \frac{\partial^2 E_T}{\partial e_{12}^2} \tag{2.11}$$

şeklinde hesaplanmıştır. Buradan Ω atomik bir hacim ifadesidir ve $(a^*)^3/4$, e_{11} , e_{22} , e_{12} kuvvet tensörünün elemanlarıdır. e ifadeleri euler parametreleri olarak bilinir. Bu ifadeler euler uzayının yön vektörleridir.

2.3. Moleküler Dinamik Çalışmanın Detayları

Çalışmamızda 1372 atomluk FCC ideal örgüdeki sistemler incelenmiştir. Çünkü 1372 atomluk sistem, moleküler dinamik yöntem için en uygun sistemlerden biridir. Başarılı sonuçlar verdiği için birçok bilimsel çalışmada 1372 atomluk sistemler kullanılmıştır.

Alaşımlar ve saf metallerin hepsi aynı atom sayısı kullanılarak ele alınmıştır. İlk anda atomların yerleri 1372 atomluk bir FCC ideal örgünün örgü noktalarıdır. Bu ilk andaki başlangıç hızlar için de 0.1 °K'e göre Maxwell-Boltzmann dağılımı kullanılmıştır.

$$P(V_x) = \sqrt{\frac{m}{2\pi k_B T}} \exp\left(-\frac{mV_x^2}{2k_B T}\right) \tag{2.12}$$

MD simülasyonu, izleri hesaplamak için Newton kanunları'nı kullanır. Bir Lagranjiyen fonksiyonunun formüle edilmesi ile sistem tanımlanmıştır. Bilgisayar simülasyonu bu hareket denklemlerini çözerek sisteme ait statik ve dinamik özellikler hesaplanır.

$$F_i(t) = m\ddot{r}_i(t) = -\frac{\partial U(r^N)}{\partial r_i} \quad (2.13)$$

Toplam enerji ifadesini kullanarak kuvvet hesaplanmış ve (2.13) ifadesinden peş peşe integraller alınarak momentum ve konum ifadelerine ulaşılır. Burada F_i , i . atom üzerine etkiyen ve N-1 atom tarafından uygulanan kuvvettir. Bu şekilde kuvvet hesabından yola çıkılarak yapılan hesaplama yöntemi MD Simülasyonlarda kullanılan genel yöntemlerdendir. Fakat bizim çalışmamızda kuvvetten yola çıkılarak değil, konumdan yola çıkılarak, Gear Algoritması kullanılarak izlerin hesaplanması yoluna gidilmiştir.

$$\langle A \rangle = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{1}{t} \int_{t_0}^{t_0+t} A(\tau) d\tau \quad (2.14)$$

Her adımda hesaplanan izlerin zamana göre ortalamaları (2.14) ile gösterilen formüle göre elde edilmiştir. Burada A yerine ortalaması hesaplanması istenilen herhangi bir fiziksel özellik getirilir. Örneğin A yerine V yazılırsa, hızın zamana göre ortalaması alınmış olur.

2.4. Moleküler Dinamikte Gear Algoritması

MD simülasyonlarının büyük bir kısmı sistem içi etkileşimlerin hesaplanmasında uzun zaman kaybederler. Bu durum, ilgili sistemde kullanılan atom sayısı ile doğru orantılı olarak değişim göstermektedir.

N atom sayısı arttıkça sistem içi atomik etkileşimler ve bazı formüllerdeki etkileşim terimleri artacağından bunların da tüm simülasyon hesaplarına dahil edilmesi

durumunda sürenin uzamasına neden olur. Bu açıdan var olan sürenin optimum düzeyde kullanılabilmesi yazılacak olan algoritmanın kalitesine bağlıdır.

MD algoritmaları kesin ve basit hesaplamalarla malum sürenin azaltılmasına katkıda bulunurlar. MD simülasyonlarında hareket denklemlerini çözebilme amacıyla kullanılan çok sayıda algoritmik hesap metodu vardır.

Kuvvet hesaplamalarının zor olması nedeniyle birçok metotta kuvvet hesabı ihmal edilir. Kuvvet hesapları her ne kadar izlerin yerlerini kesin olarak tespit etme amacıyla güzel sonuçlar vermiş olsalar da, izlerin yerlerini bu denli kesin bilmek fazla önemli olmadığı için bu yöntemden vazgeçilmiştir [4].

O nedenle bu çalışmamızda da, kuvvetten yola çıkarak hesaplama yapmak yerine parçacıkların t zamanda konumlarına ve onların türevlerine dayanan beşinci dereceden bir Taylor serisi kullanıldı. Taylor serisi, Gear üretici-düzenleyici (Predictor-Corrector) algoritması içerisinde hesaplandı. Gear algoritmasında $t + dt$ zamanda r_i atomunun yeri tahmin edilir ve her bir adımda $\dot{r}_i, \ddot{r}_i, \dddot{r}_i, r_i^4, r_i^5$ türevleri hesaplanır.

$$r_i(t + dt) = r_i(t) + \dot{r}_i(t)dt + \ddot{r}_i(t)\frac{(dt)^2}{2!} + \dots + r_i^5(t)\frac{(dt)^5}{5!}$$

$$\dot{r}_i(t + dt) = \dot{r}_i(t) + \ddot{r}_i(t)dt + r_i^4(t)dt\frac{(dt)^2}{2!} + r_i^5(t)\frac{(dt)^3}{3!}$$

$$\ddot{r}_i(t + dt) = \ddot{r}_i(t) + r_i^4(t)dt + r_i^5(t)\frac{(dt)^2}{2!}$$

$$r_i^4(t + dt) = r_i^4(t) + r_i^5(t)dt$$

$$r_i^5(t + dt) = r_i^5(t)$$

(2.15)

Daha sonra tahmin edilen bu konumlar, yine $t + dt$ zamanda atomlar arası kuvvetleri hesaplamak için kullanıldı. Her bir i atomu için atomlar arası kuvvet F_i , sürekli potansiyel enerji ifadesinden de faydalanarak aşağıdaki gibi hesaplanır.

$$F_i = - \sum_{i \neq j} \frac{\partial U(r_{ij})}{\partial r_{ij}} \hat{r}_{ij} \quad (2.16)$$

Bu ifadeye Newton'ın üçüncü kanununu uyguladığımızda,

$$F(r_{ij}) = -F(r_{ji}) \quad (2.17)$$

şeklinde bir sonuç ortaya çıkar ve bu durumda ij , ji etkileşimleri sadece negatiflik-pozitiflik bakımından farklı oldukları için birinin hesaplanması durumunda diğerinin ters işaretlisi alınarak hesaplama süresi iki kat düşürülmüş olur.

Böylece (2.16) denkleminde her atom için kuvvetler elde edilmiş olur. Taylor serisindeki ikinci terim ivmeleri verdiği için, $\ddot{r}(t + dt)$ ifadesinden her bir atoma ait ivme değeri hesaplanabilmektedir.

Bu tip algoritmalar bilinen en iyi metotlardandır [27] ve Moleküler Dinamikte ilk defa Rahman tarafından kullanılmaya başlanmışlardır [28].

BÖLÜM 3. SİSTEM ÇERÇEVELERİ

3.1. Sabit Dış Basınç ve Sabit Entalpi (HPN)

HPN çerçeve dış basınç kaynağı ile kontrol edilir. Hacim sürekli bir değişim halindedir. HPN çerçevede iç basınç, dış basınç ile sürekli dengede olacak şekildedir. HPN dışarıdan etki edilen bir piston kütlesi tarafından kontrol edilir. İç basınç, dış basınçtan büyük olduğu zaman hemen hacim genişler ve tekrar denge basınca gelmiş olur. HPN sisteminin iç basıncı parçacıklar arası etkileşimlerin toplamlarının ortalaması alınarak hesaplanır.

HPN çerçeve, sistemi ısıtmak ve dengelemek amacıyla kullanıldı. Buradan elde edilen datalar ile TPN çerçevede üretim işlemi uygulanarak bazı fiziksel özellikler hesaplandı.

Isıtma ve Dengeleme işlemlerinin HPN’de yapılmasının sebebi şudur: HPN sistem içerisindeki şekil değişikliğini inceleyebilen bir sistemdir. TPN çerçevede ise şekil değişikliği incelenememektedir. Parinello ve Rahman [29,30] sabit basınç yöntemini basınç anında moleküler dinamik birim hücresinde meydana gelen şekil değişikliğini de içerecek şekilde geliştirmiştir.

Bu geliştirme ile sistem içerisinde meydana gelen hacim değişikliklerinin yanı sıra hacimde meydana gelen şekil değişiklikleri de hesaplanabilmiştir. Böylece birim hücredeki şekil değişikliğinin hesaplanabilmesi yapının tümünde meydana gelen şekil değişikliğini formüle edebilmeyi (katı yapı değişikliği simülasyonu) mümkün kılar.

3.2. Sabit Sıcaklık ve Sabit Basınç (TPN)

Bu çerçeve üretim basamaklarının gerçekleştirilmesi için kullanıldı. HPN'deki Isıtma ve dengeleme işlemlerinden elde edilen veriler ile TPN çerçevesinde üretim işlemi gerçekleştirilerek bazı fiziksel özellikler hesaplanmıştır.

TPN çerçeve moleküler dinamiğe Nosé'un çalışmaları ile girmiştir [31,32]. Nosé, Andersen'in TVN çerçevesindeki moleküler dinamik yöntemini genişletmiştir [31].

TPN çerçevesinde sistem dış ısı kaynağıyla direkt temas halindedir ve dış kaynak sistemdeki basıncın ve sıcaklığın sürekli sabit kalmasını sağlar. Sistem hacminin bir piston ile kontrol edildiği varsayılır. TPN çerçevesinde sıcaklığın sabit olması onun en doğal çerçeve olduğunu göstermektedir. TPN'deki büyüklükler günlük hayatta kullanılan düzeyde makro boyuttadır. Bu açıdan TPN için günlük hayata en uygun istatistik mekanik çerçevesidir diyebiliriz. Bu çerçeve hakkında daha ayrıntılı ve formüller bilgi Nosé'un makalesinden elde edilebilir [32].

Çalışmamızda TPN çerçeve 20000 adımda gerçekleştirilmiştir. TPN çerçeve kullanılarak elde edilen veriler ile alaşımların ve saf metallerin erime noktaları, örgü parametreleri ve entalpileri hesaplanmıştır. Bulunan değerlere göre elde edilen fit parametreleri, I. veya II. mertebeden matematiksel fonksiyonlara uyarlanmış ve bulunan bu fonksiyonların türevlerinden diğer fiziksel özellikler hesaplanmıştır. Bunlar termal genişleme katsayısı ve ısı sığasıdır.

3.1. Mikrokanonik Çerçeve (EVN)

Mikrokanonik çerçeve, yalıtılmış bir sistem içerisinde enerji, hacim ve parçacık sayısının sabit olarak kabul edildiği çerçevedir. TPN çerçeveye göre aralarındaki fark, EVN çerçevesinin mikro boyutta çalışarak atomik boyutta ve enerjiye dayalı sonuçlar vermesidir.

Çalışmamızda N toplam atom sayılı, V hacmindeki E toplam enerjili izole bir sistemi ele aldık. Bu çerçevede sürekli bir yalıtım halinde tutulan sistemin hacmi ve parçacık sayısı da sabittir. EVN çerçevede Isıtma, Dengeleme ve Üretim işlemleri (Run) uygulanmıştır. Isıtma işleminde sistem 100 K'lık farklarla ilgili malzemenin erime noktasına kadar hızlı bir şekilde ısıtılmıştır. Isıtılan sistem içerisindeki atomların hareketleri hızlandığı için her ısıtma işleminin sonrasında Dengeleme işlemi yapılmıştır. 5000 adımda tüm atomların aynı sıcaklık değerine gelebilmeleri ve sistemin dengeye gelebilmesi için sistem bekletilmiştir. Üretim işleminde ise 50000 adımda sistemin tam anlamıyla dengeye ulaşması ve ilgili sıcaklığın tüm atomlara yayılması amaçlanmıştır.

Aynı zamanda mikrokanonik fiziksel özelliklerin hesaplanması da yine üretim aşamasında yapılmıştır. EVN çerçevede hesaplanmış olan mikrokanonik özellikler, elastik sabitler ve hacim modülleridir.

BÖLÜM 4. SONUÇLAR VE DEĞERLENDİRME

4.1. Elastik Sabitlerin Analizi

Herhangi bir malzeme için Elastik Sabitler'in bilinmesi, bize o madde hakkında birçok fiziksel bilgi verir. Bunlardan başlıcaları katı maddelerin sertlikleri ve kırılma güçleri ile ilgili bilgilerdir. C_{ij} elastik sabitlerinin bilinmesi, yoğunluk ile beraber değerlendirildiğinde, madde içindeki sesin dağılma hızının bilgisini de verir. Ayrıca madde ile ilgili diğer mekanik ve dinamik özelliklerin incelenmesi açısından da elastik sabitlerin önemi büyüktür.

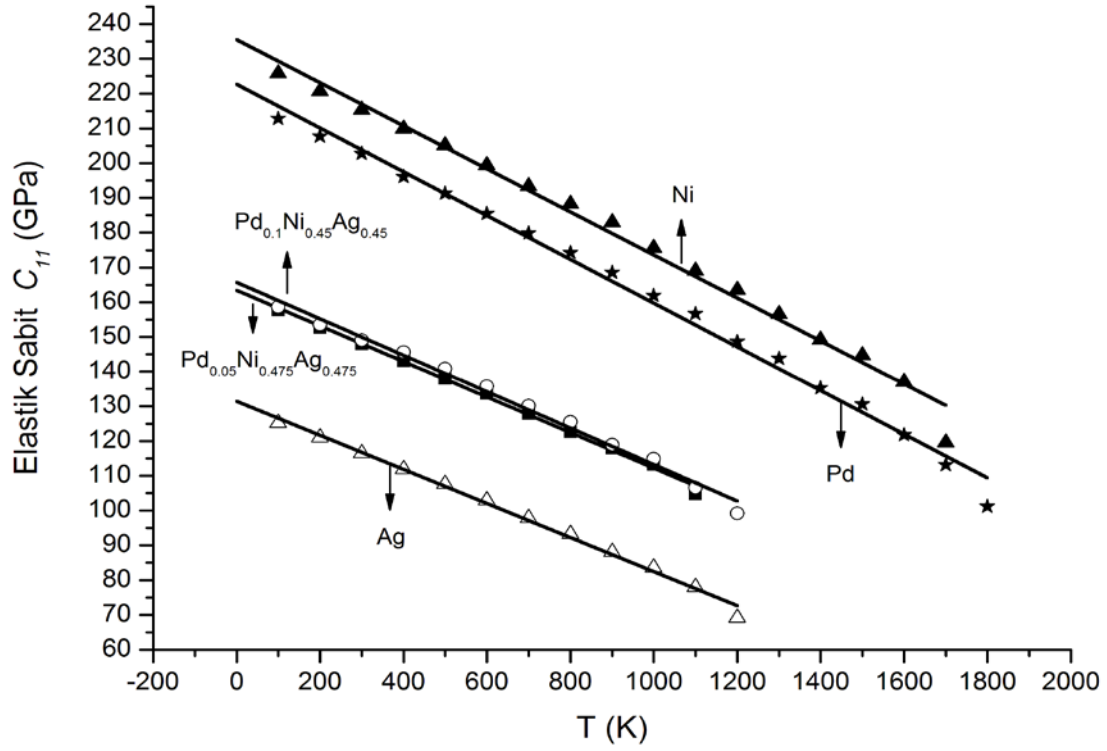
Çalışmamızdaki elastik sabitler; EVN çerçevesinde, 50000 zaman adımlık işlemlerle, aşağıdaki elastik sabit eşitliği kullanılarak hesaplanmıştır [33,34].

$$C^T_{ijkl} = -\frac{\Omega_0}{k_B T} (\langle P_{ij} P_{kl} \rangle - \langle P_{ij} \rangle \langle P_{kl} \rangle) + \frac{2Nk_B T (\delta_{ik} \delta_{jl} + \delta_{il} \delta_{jk})}{\Omega_0} + \langle \chi_{ijkl} \rangle \quad (4.1)$$

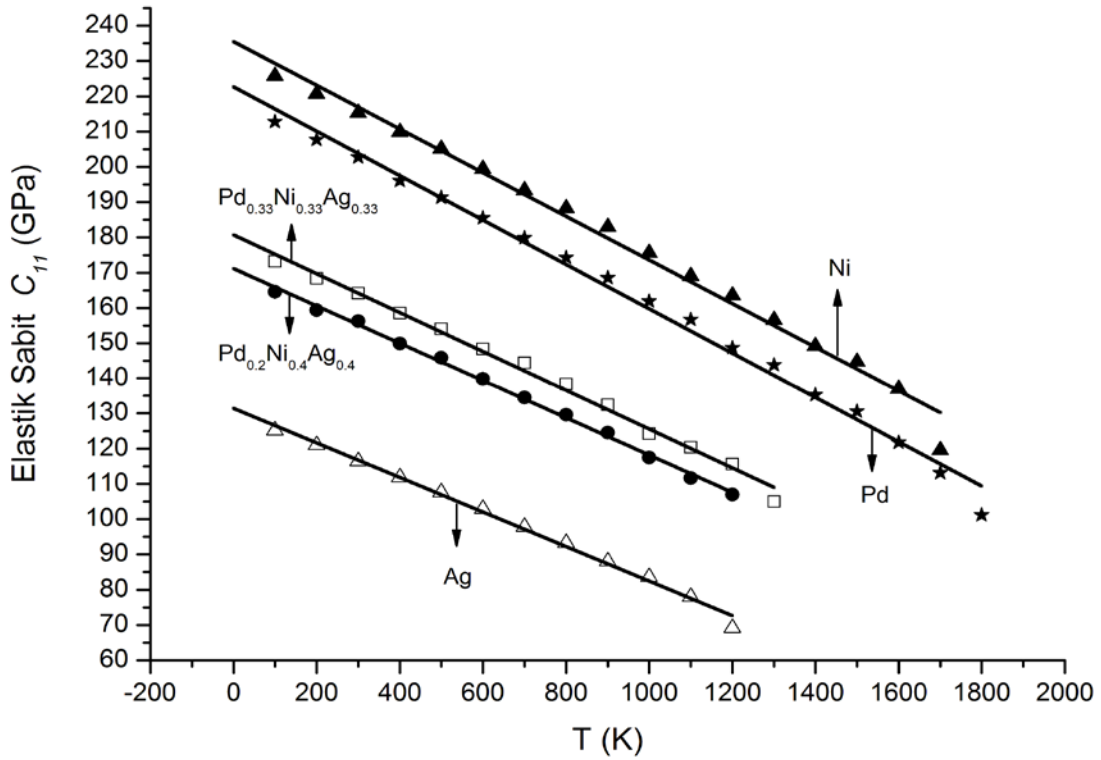
Pd, Ni, Ag ve diğer dört alaşım olan; Pd_{0.05}Ni_{0.475}Ag_{0.475}, Pd_{0.1}Ni_{0.45}Ag_{0.45}, Pd_{0.2}Ni_{0.4}Ag_{0.4}, Pd_{0.33}Ni_{0.33}Ag_{0.33} malzemelerinin C_{11} ve C_{12} elastik sabitleri grafik halinde, fit parametreleri ise tablo halinde gösterilmiştir.

C_{11} için; Şekil 4.1 ve Şekil 4.2'de saf metaller ile alaşımlar ikiye ayrılarak karşılaştırılmıştır ve Şekil 4.3'te çalışmadaki tüm alaşımlar birbirleri ile karşılaştırılmıştır.

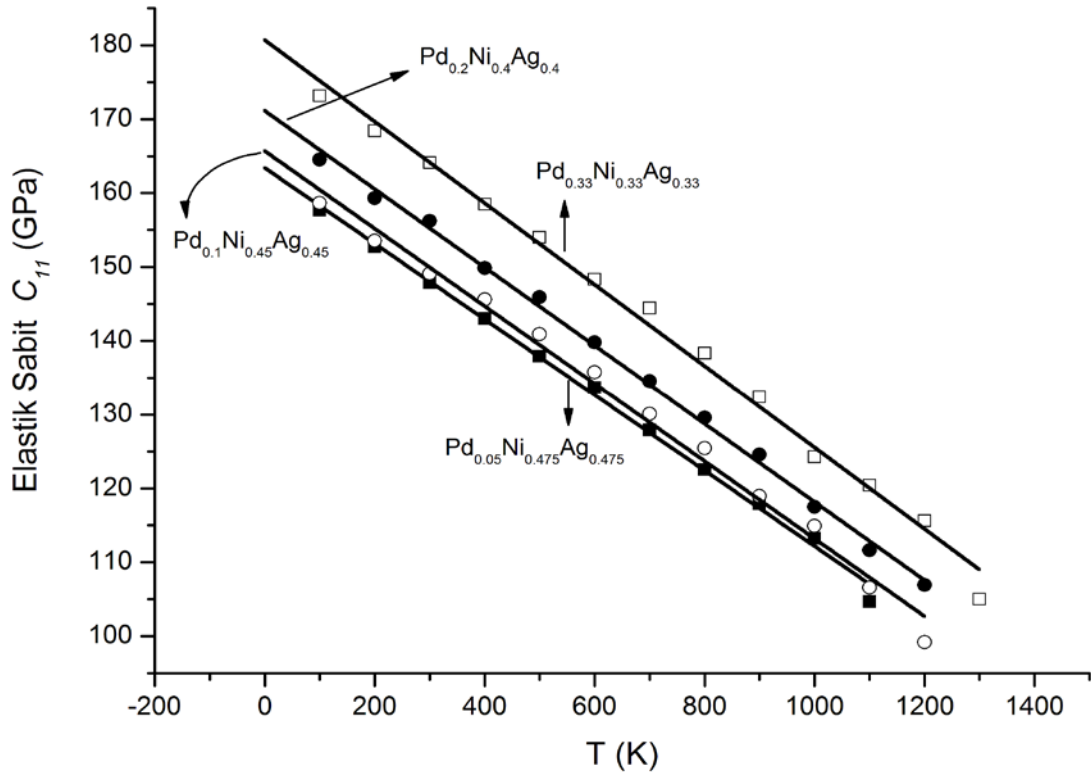
C_{12} için ise; Şekil 4.4 ve Şekil 4.5'de saf metal karşılaştırması ve Şekil 4.6'da tüm alaşımların elastik sabitlerinin birbirlerine olan farkları gözlenmiştir.



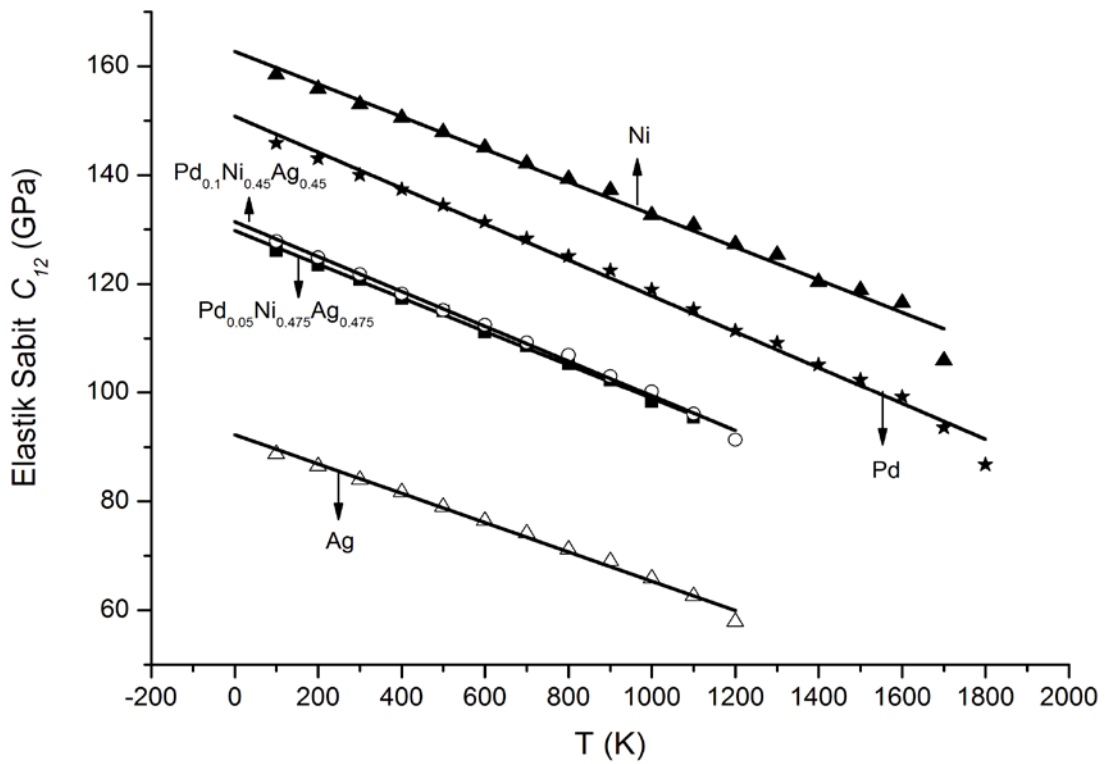
Şekil 4.1 Pd, Ni, Ag, Pd_{0.05}Ni_{0.475}Ag_{0.475} ve Pd_{0.1}Ni_{0.45}Ag_{0.45} için simülasyon sonucu bulunan C_{11} değerleri ve fit parametreleri grafiği.



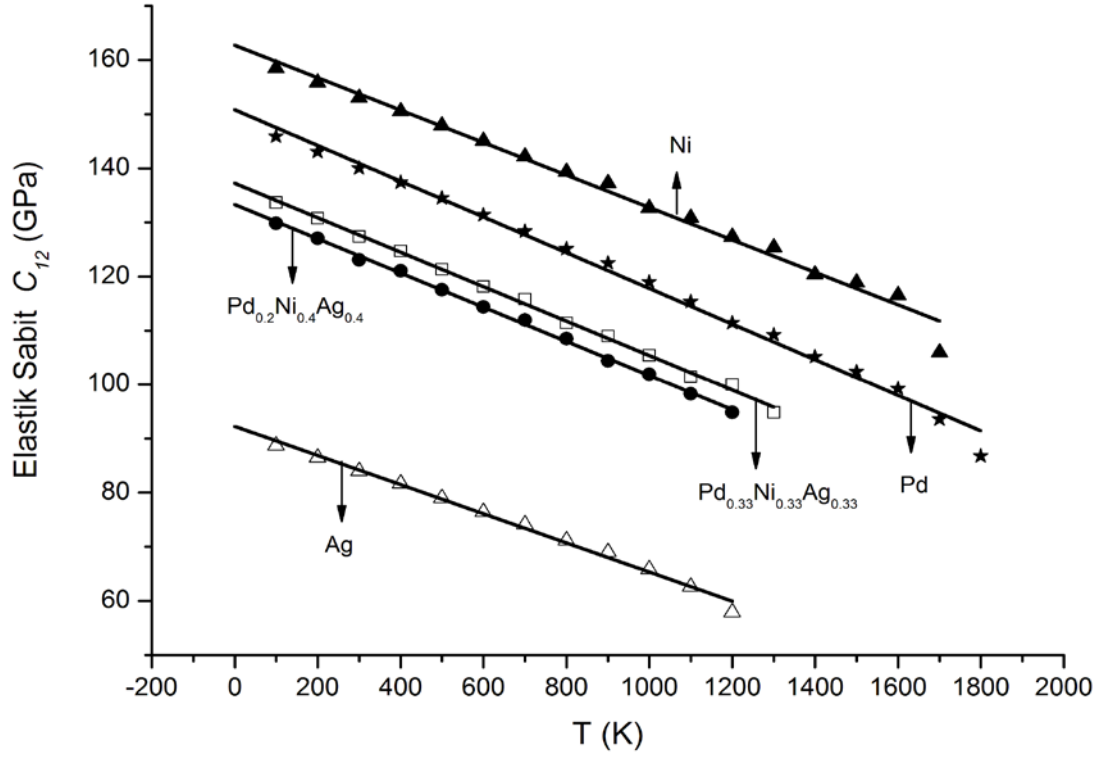
Şekil 4.2 Pd, Ni, Ag, Pd_{0.2}Ni_{0.4}Ag_{0.4}, Pd_{0.33}Ni_{0.33}Ag_{0.33} için simülasyon sonucu bulunan C_{11} değerleri ve fit parametreleri grafiği.



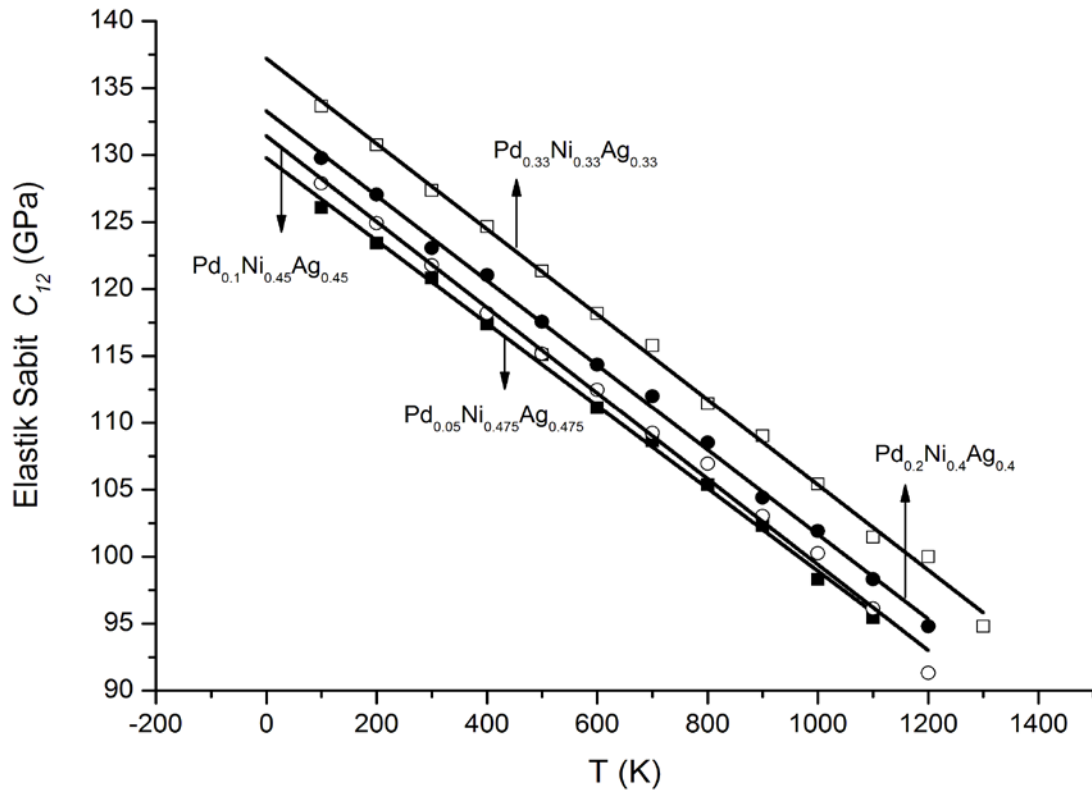
Şekil 4.3 $\text{Pd}_{0.05}\text{Ni}_{0.475}\text{Ag}_{0.475}$, $\text{Pd}_{0.1}\text{Ni}_{0.45}\text{Ag}_{0.45}$, $\text{Pd}_{0.2}\text{Ni}_{0.4}\text{Ag}_{0.4}$, $\text{Pd}_{0.33}\text{Ni}_{0.33}\text{Ag}_{0.33}$ alaşımlarının C_{11} değerleri ve fit parametreleri grafiği.



Şekil 4.4 Pd, Ni, Ag, $\text{Pd}_{0.05}\text{Ni}_{0.475}\text{Ag}_{0.475}$ ve $\text{Pd}_{0.1}\text{Ni}_{0.45}\text{Ag}_{0.45}$ için simülasyon sonucu bulunan C_{12} değerleri ve parametreleri grafiği.



Şekil 4.5 Pd, Ni, Ag, $\text{Pd}_{0.2}\text{Ni}_{0.4}\text{Ag}_{0.4}$, $\text{Pd}_{0.33}\text{Ni}_{0.33}\text{Ag}_{0.33}$ için simülasyon sonucu bulunan C_{12} değerleri ve fit parametreleri grafiği.



Şekil 4.6 $\text{Pd}_{0.05}\text{Ni}_{0.475}\text{Ag}_{0.475}$, $\text{Pd}_{0.1}\text{Ni}_{0.45}\text{Ag}_{0.45}$, $\text{Pd}_{0.2}\text{Ni}_{0.4}\text{Ag}_{0.4}$, $\text{Pd}_{0.33}\text{Ni}_{0.33}\text{Ag}_{0.33}$ alaşımlarının C_{12} değerleri ve fit parametreleri grafiği.

Simülasyon sonunda 0 °K değerinden erime noktasına kadar bulunmuş olan elastik sabitler,

$$C_{XX}(T) = aT + b \quad (4.2)$$

şeklinde birinci dereceden bir fonksiyona fit edilmiştir. Her malzeme için belirlenmiş olan fit parametreleri (a ve b) Tablo 4.1’de verilmiştir.

Tablo 4.1 Pd, Ni, Ag saf metalleri ve Pd_{0.05}Ni_{0.475}Ag_{0.475}, Pd_{0.1}Ni_{0.45}Ag_{0.45}, Pd_{0.2}Ni_{0.4}Ag_{0.4}, Pd_{0.33}Ni_{0.33}Ag_{0.33} alaşımları için C_{11} ve C_{12} elastik sabitleri fit parametreleri.

Malzeme	Elastik Sabit	a	b
Pd	C_{11}	-0.06294	222.653
Ni		-0.06190	235.469
Ag		-0.04899	131.407
Pd _{0.05} Ni _{0.475} Ag _{0.475}		-0.05123	163.403
Pd _{0.1} Ni _{0.45} Ag _{0.45}		-0.05249	165.688
Pd _{0.2} Ni _{0.4} Ag _{0.4}		-0.05296	171.130
Pd _{0.33} Ni _{0.33} Ag _{0.33}		-0.05514	180.691
Pd	C_{12}	-0.03299	150.787
Ni		-0.02996	162.705
Ag		-0.02692	92.233
Pd _{0.05} Ni _{0.475} Ag _{0.475}		-0.03086	129.788
Pd _{0.1} Ni _{0.45} Ag _{0.45}		-0.03201	131.425
Pd _{0.2} Ni _{0.4} Ag _{0.4}		-0.03161	133.277
Pd _{0.33} Ni _{0.33} Ag _{0.33}		-0.03184	137.211

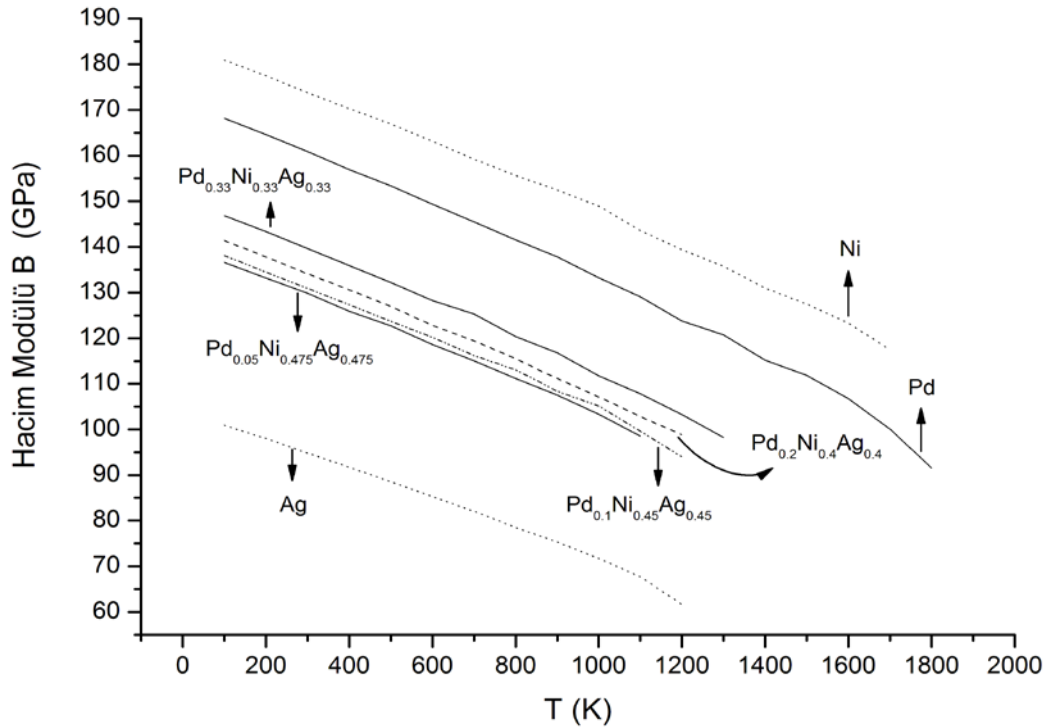
Şekil 4.1, Şekil 4.2, Şekil 4.4 ve Şekil 4.5’e bakıldığında birçok sonuç elde edilmiştir. İlk olarak elastik sabiti en yüksek olan malzemenin saf Ni metali olduğu görülmüştür. Daha sonra elastik sabiti en küçük olan malzemenin ise Ag metali olduğu görülmüştür. Bu durum bize Ag metali ile Ni arasındaki sertlik-yumuşaklık farkı hakkında ciddi ipuçları verir. Buna göre Ni metali elastik sabitlerine göre değerlendirildiğinde Pd ve Ag metalinden daha sert bir malzemedir.

Ag ise bu çalışmada incelenen malzemeler arasındaki en yumuşak metaldir. Aynı şekiller bize çalışmadaki tüm alaşımların elastik sabitlerinin Pd – Ag aralığında olduğunu göstermiştir. Bu durumda alaşımlar için Pd – Ag aralığında bir sertlikten

bahsedebiliriz. Yani alaşımların Ag kadar yumuşak olmayan ve Pd kadar da sert olmayan malzemeler olmasını bekleriz.

Şekil 4.3 ve Şekil 4.6'ya bakarak çalışılan alaşımların kendi aralarında elastik sabitlere göre bir sertlik sıralaması yapıldığında sırasıyla, $Pd_{0.33}Ni_{0.33}Ag_{0.33} > Pd_{0.2}Ni_{0.4}Ag_{0.4} > Pd_{0.1}Ni_{0.45}Ag_{0.45} > Pd_{0.05}Ni_{0.475}Ag_{0.475}$ olduğu görülmektedir. Alaşımlar arasındaki en yumuşak malzeme $Pd_{0.05}Ni_{0.475}Ag_{0.475}$ alaşımıdır. Bu sıralamayla Pd elementinin yüzdesi arttıkça elastik sabitlerde bir artma meydana geldiği görülmüştür. Buna göre Pd oranının artması alaşımların sertliğini arttırmaktadır diyebiliriz.

Ayrıca aynı grafiklerde alaşım içerisindeki Pd miktarı arttıkça, alaşımların grafik çizgilerinin saf Pd elementinin grafik çizgilerine yaklaştığı görülmektedir. Bu durum bize çalışmamızın doğruluğu hakkında ipucu verir. Çünkü alaşım içerisindeki Pd miktarının % 100'e yaklaştığı durumda, alaşım grafik çizgisi ile saf Pd elementinin grafik çizgisinin hemen hemen üst üste geleceğini yukarıdaki grafiklerden görebiliriz.



Şekil 4.7. Pd, Ni, Ag saf metalleri ve $Pd_{0.05}Ni_{0.475}Ag_{0.475}$, $Pd_{0.1}Ni_{0.45}Ag_{0.45}$, $Pd_{0.2}Ni_{0.4}Ag_{0.4}$, $Pd_{0.33}Ni_{0.33}Ag_{0.33}$ alaşımları için simülasyon sonunda elde edilen B hacim modülü değerleri grafiği.

Tablo 4.2. Pd, Ni, Ag saf metalleri ve $Pd_{0.05}Ni_{0.475}Ag_{0.475}$, $Pd_{0.1}Ni_{0.45}Ag_{0.45}$, $Pd_{0.2}Ni_{0.4}Ag_{0.4}$, $Pd_{0.33}Ni_{0.33}Ag_{0.33}$ alaşımları için C_{11} , C_{12} ve B deneysel değerleri [35] ve diğer çalışmalarda hesaplanan değerler.

Malzeme	T (°K)	Referans	C_{11}	C_{12}	B
Pd	0	Q-SC	217.3	149.7	172.2
	300		202.7	140.7	161.0
	0	[36]	234.1	176.1	195.4
		[37]	234.2	176.1	195.4
		[38]	242.0	174.0	196.6
		[39]	156.8	113.4	127.8
		[Den. 35]	234.1	176.1	195.4
	300	[Den. 35]	227.1	176.1	180.8
		[23]	248.3	176.2	200.2
		[40]	232.2	178.0	196.0
Ni	0	Q-SC	230.7	161.2	184.3
	300		215.2	152.9	173.7
	0	[36]	261.2	150.8	187.6
		[37]	261.2	150.8	187.6
		[38]	243.8	164.0	190.6
		[39]	170.3	55.7	93.9
		[41]	329.0	218.0	255
	300	[Den. 35]	261.2	150.8	187.6
		[Den. 35]	250.8	150.0	183.6
	Ag	0	Q-SC	128.7	91.4
300		116.3		83.9	94.4
0		[36]	131.5	97.3	108.7
		[37]	131.5	97.3	108.7
		[38]	88.2	79.1	82.1
		[39]	107.6	52.8	71.06
		[Den. 35]	131.5	97.3	108.7
300		[Den. 35]	124.0	93.7	100.7
		[23]	141.0	96.1	110.5
		[40]	132.0	97.0	108.0
$Pd_{0.05}Ni_{0.475}Ag_{0.475}$	0	Q-SC	135.1	139.9	138.3
	300		147.8	120.8	129.8
$Pd_{0.1}Ni_{0.45}Ag_{0.45}$	0		133.4	144.1	140.5
	300		149.0	121.7	130.8
$Pd_{0.2}Ni_{0.4}Ag_{0.4}$	0		138.9	146.7	144.1
	300		156.2	123.0	134.1
$Pd_{0.33}Ni_{0.33}Ag_{0.33}$	0		148.1	149.7	149.2
	300		164.1	127.3	139.6

Saf metaller ve alaşımlar için B hacim modülü değerleri C_{11} ve C_{12} değerlerinden faydalanılarak (4.3) ifadesinden hesaplanmıştır.

$$B = \frac{1}{3}(C_{11} + 2C_{12}) \quad (4.3)$$

Çalışmamızdaki B değerlerinin sıcaklığa bağlı değişim grafiği Şekil 4.7'de gösterilmiştir. Elde edilen Q-SC elastik sabit ve hacim modülü değerlerinin bulunabilen deneysel değerler ile karşılaştırıldığında deneysel verisi bulunabilen sıcaklıklar için uyumlu olduğu görülmüştür.

C_{11} elastik sabitlerinde 0 °K için Pd, Ni ve Ag saf elementlerinin bağıl hata oranları sırasıyla % 7.17, % 11.6 ve % 2.1'dir. 300 °K için ise sırasıyla % 10.7, % 14.19 ve % 6.2 olarak hesaplanmıştır. C_{12} elastik sabitlerinde 0 °K için Pd, Ni ve Ag elementlerinin yüzde bağıl hataları sırasıyla % 14.9, % 6.8 ve % 6.06 olarak hesaplanmıştır. 300 °K için ise sırasıyla % 20.1, % 1.89 ve % 10.45 olarak hesaplanmıştır. B hacim modülü için 0 °K'de yine aynı sırayla % 11.87, % 1.75 ve % 4.5 ve 300 °K için de % 10.9, % 5.39 ve % 6.25 olarak hesaplanmıştır.

Bu çalışmada tespit edilen C_{11} ve C_{12} ve B değerleri ile diğer bilimsel çalışmaların ortaya koyduğu değerler incelendiğinde, sonuçların tutarlı olduğu görülmüştür. Hesaplanan C_{11} ve C_{12} ve B değerleri ile diğer çalışmaların C_{11} ve C_{12} ve B değerleri Tablo 4.2'de karşılaştırılmıştır. Deneysel değerlendirme için [35] numaralı referanstan faydalanılmıştır. Örneğin Pd elementi için 0 °K'de çalışmamızda bulunan değerlerin [36,37,38] numaralı referans çalışmalara yakın sonuçlar olarak çıktığı, [39] referans numaralı çalışmadan ise daha başarılı sonuçlar elde edildiği saptanmıştır.

Ni elementinde 0 °K'de [36,37,38] referans numaralı başarılı sonuçlara yakın sonuçlar elde edilmiş olup, [39,41] referans numaralı çalışmalardan ise daha başarılı sonuçlar elde edilmiştir. Ag elementinde de 0 °K sıcaklığında [36,37] numaralı referans değerlerine yakın ama [38,39] referanslı çalışmalardan daha başarılı sonuçlar elde edilmiştir.

4.2. Yoğunluk Analizi

Yoğunluk, maddelerin önemli fiziksel özelliklerinden biridir. Bilimsel ve Endüstriyel kullanım alanı açısından da yoğunluk değerlerinin doğru hesaplanması önemlidir. Yoğunluk hesabı 20000 adımlık TPN çerçevede elde edilmiştir. Simülasyon sonucu oluşan sıcaklığa bağlı yoğunluk grafiği Şekil 4.8’de gösterilmiştir.

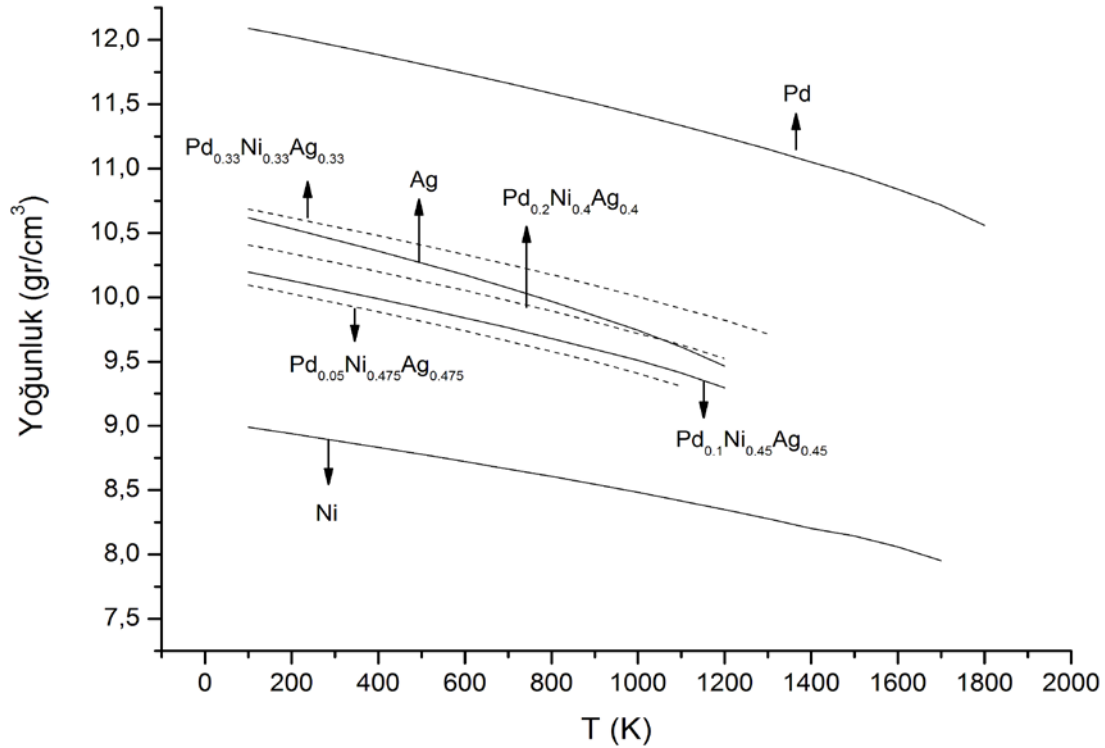
Şekil 4.8 incelendiğinde sıcaklık arttıkça yoğunlukların azaldığı gözlenir. Fakat grafikten de görüldüğü gibi, Ag elementi çalışmadaki diğer malzemelere göre sıcaklık arttıkça daha hızlı bir şekilde yoğunluğu azalan bir maddedir. Bu aynı zamanda Ag elementinin çalışmadaki diğer malzemelere nazaran daha hızlı eridiğini de göstermektedir.

Ayrıca grafikteki alaşımlar; Ag ile beraber değerlendirildiğinde, Ag elementine eklenen Pd ve Ni katkılarının, Ag elementinin erime hızını yavaşlattığını gösterir.

Özellikle % 33 Pd katkılı alaşım, Ag elementi ile yakın yoğunluk değerlerine sahip olmasına rağmen Ag’ye göre daha yavaş ve daha yüksek bir sıcaklık değerinde erimiştir.

Ag elementine Ni ve Pd katıldığında erime hızının yavaşlamasının sebebi, Pd ve Ni elementlerinin elastik sabitlerinin güçlü olmasıdır. Çünkü elastik sabitler bir anlamda ısıya dayanıklı olmayı da tanımlamaktadır.

Bu çalışmada bulunan yoğunluk değerleri, deneysel değerler ile karşılaştırıldığında çok düşük bağıl hata oranları elde edilmiştir. Pd, Ni ve Ag elementleri için 0 °K’de sırasıyla % 0.32, % 0.89 ve % 0.75 olarak; 300 °K için ise bağıl hata oranları yine sırasıyla % 0.41, % 0.31 ve % 0.47 olarak hesaplanmıştır. En düşük bağıl hata oranının 0 °K’de Ag elementinde, 300 °K için ise Ni elementinde olduğu görülmüştür.



Şekil 4.8. Pd, Ni, Ag saf metalleri ve $Pd_{0.05}Ni_{0.475}Ag_{0.475}$, $Pd_{0.1}Ni_{0.45}Ag_{0.45}$, $Pd_{0.2}Ni_{0.4}Ag_{0.4}$, $Pd_{0.33}Ni_{0.33}Ag_{0.33}$ alaşımlarının simülasyon sonucunda hesaplanarak oluşturulan sıcaklığa bağlı yoğunluk değerleri grafiği.

Yoğunluk, erime noktasının tespit edilmesinde de alternatif ölçü olarak kullanılır. Sıcaklığa bağlı olarak yoğunlukta meydana gelen ani değişimler bize incelenen malzemelerin erime noktaları hakkında bilgi verirler. Çalışmamızda hesaplanan yoğunluk değerleri Tablo 4.3'te verilmiştir.

Tablo 4.3. Pd, Ni ve Ag saf metalleri ve $Pd_{0.05}Ni_{0.475}Ag_{0.475}$, $Pd_{0.1}Ni_{0.45}Ag_{0.45}$, $Pd_{0.2}Ni_{0.4}Ag_{0.4}$, $Pd_{0.33}Ni_{0.33}Ag_{0.33}$ alaşımları için 0 ve 300 °K deneysel yoğunluk değerleri ve simülasyon tarafından hesaplanan yoğunluk değerleri, a: [35], b: [42].

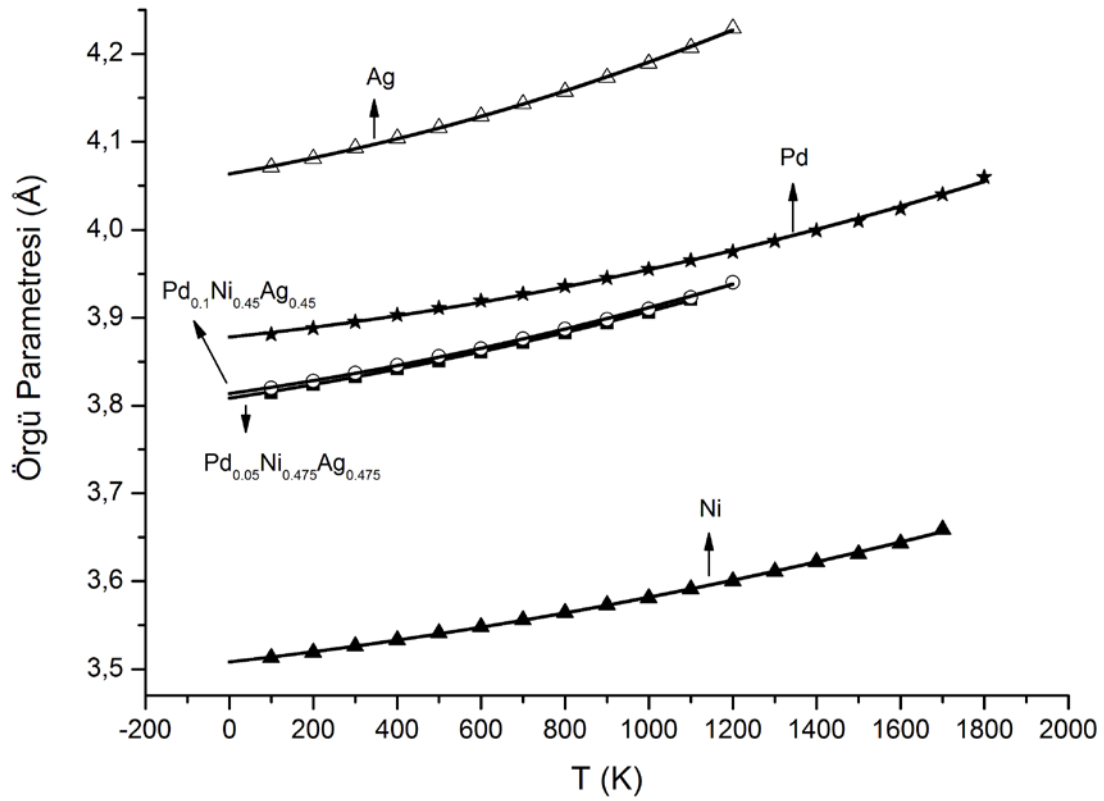
Malzemeler	0 °K	300 °K	0 °K Deneysel	300 °K Deneysel
Pd	12.17	11.95	12.13 ^a	12.00 ^a
Ni	9.04	8.88	8.96 ^b	8.908 ^b
Ag	10.71	10.45	10.63 ^a	10.50 ^a
$Pd_{0.05}Ni_{0.475}Ag_{0.475}$	10.15	9.95	-	-
$Pd_{0.1}Ni_{0.45}Ag_{0.45}$	10.25	10.06	-	-
$Pd_{0.2}Ni_{0.4}Ag_{0.4}$	10.47	10.27	-	-
$Pd_{0.33}Ni_{0.33}Ag_{0.33}$	10.74	10.54	-	-

4.3. Örgü Parametresi, Termal Genleşme, Bağlanma Enerjisi Analizi

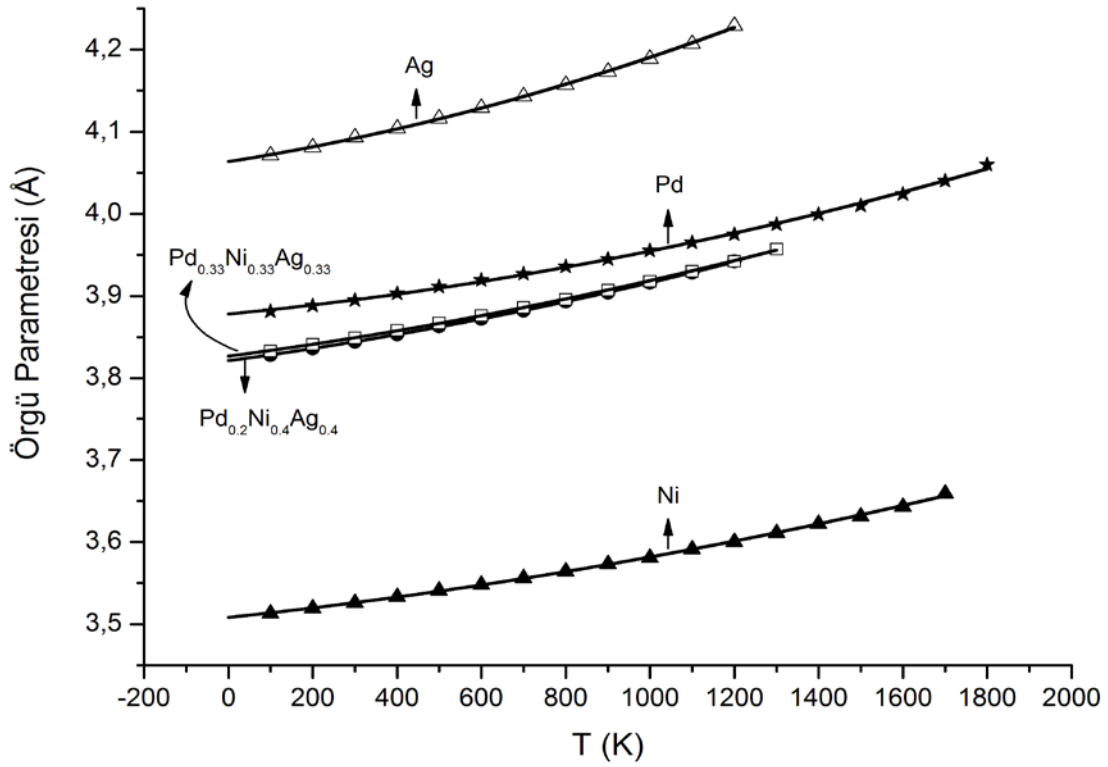
4.3.1. Örgü parametreleri ve bağlanma enerjisi hesabı

Örgü parametrelerinin bilinmesi; incelenen materyalin termal özellikleri hakkında önemli bilgiler vermesi, katı yapıların en direkt yoldan belirlenmesi, zorlanmanın ölçülmesi ve malzemelerdeki yapı kusurlarının analizi açısından çok önemlidir.

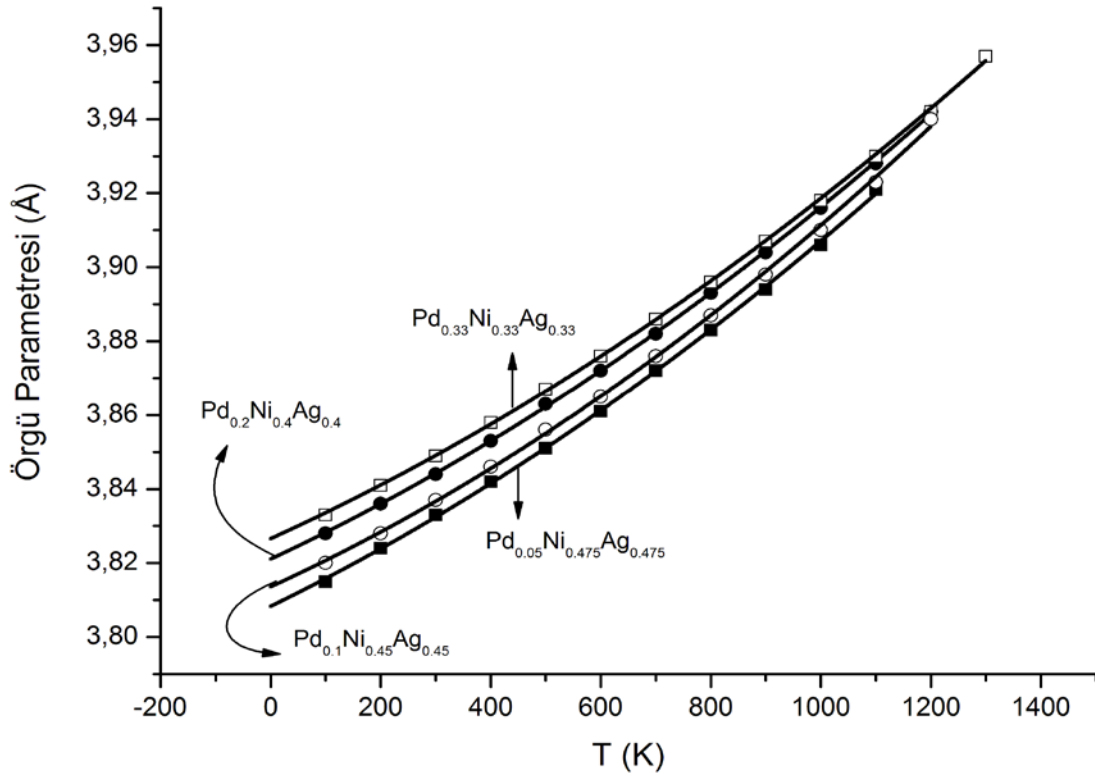
Bu çalışmada örgü parametrelerini hesaplamak için 20000 adımlık TPN çerçeve kullanılmıştır. Hesaplanan verilere göre çizilen grafikler aşağıdaki gibidir.



Şekil 4.9. Pd, Ni, Ag saf metalleri ve Pd_{0.05}Ni_{0.475}Ag_{0.475}, Pd_{0.1}Ni_{0.45}Ag_{0.45} için simülasyon sonucu sıcaklığa bağlı hesaplanan örgü parametresi ve fit parametreleri grafiği.



Şekil 4.10. Pd, Ni, Ag saf metalleri ve Pd_{0.2}Ni_{0.4}Ag_{0.4}, Pd_{0.33}Ni_{0.33}Ag_{0.33} için simülasyon sonucu sıcaklığa bağlı hesaplanan örgü parametresi ve fit parametreleri grafiği.



Şekil 4.11 Pd_{0.05}Ni_{0.475}Ag_{0.475}, Pd_{0.1}Ni_{0.45}Ag_{0.45}, Pd_{0.2}Ni_{0.4}Ag_{0.4}, Pd_{0.33}Ni_{0.33}Ag_{0.33} için simülasyon sonucu sıcaklığa bağlı hesaplanan örgü parametresi ve fit parametreleri grafiği.

0 °K değerinden erime noktasına kadar bulunmuş olan örgü parametresi değerleri,

$$a(T) = aT^2 + bT + c \quad (4.4)$$

şeklinde ikinci dereceden bir fonksiyona fit edilmiştir. Her malzeme için belirlenmiş olan fit parametreleri (a , b ve c) Tablo 4.4'te verilmiştir.

Tablo 4.4. Pd, Ni, Ag saf metalleri ve Pd_{0.05}Ni_{0.475}Ag_{0.475}, Pd_{0.1}Ni_{0.45}Ag_{0.45}, Pd_{0.2}Ni_{0.4}Ag_{0.4}, Pd_{0.33}Ni_{0.33}Ag_{0.33} alaşımları için a, b ve c örgü denklemi fit parametreleri.

Malzeme	a x 10 ⁻⁸	b x 10 ⁻⁵	c
Pd	2.703	4.958	3.87
Ni	1.942	5.4093	3.50
Ag	4.585	8.115	4.06
Pd _{0.05} Ni _{0.475} Ag _{0.475}	2.634	7.239	3.80
Pd _{0.1} Ni _{0.45} Ag _{0.45}	2.977	6.794	3.81
Pd _{0.2} Ni _{0.4} Ag _{0.4}	2.564	6.948	3.82
Pd _{0.33} Ni _{0.33} Ag _{0.33}	2.452	6.747	3.82

Şekil 4.9 ve Şekil 4.10'a bakıldığında çalışma içerisindeki örgü parametresi en büyük olan malzemenin Ag elementi olduğu görülmüştür. Örgü parametresi en düşük olan malzeme ise Ni elementidir. Şekil 4.8 incelendiğinde Pd elementinin, Ni elementinden daha yoğun bir madde olduğu görülür.

Fakat Şekil 4.9 ve Şekil 4.10'a bakıldığında ise Pd elementinin Ni elementinden daha yoğun bir malzeme olmasına rağmen, Pd elementinin örgü parametresi daha büyük çıkmıştır. Bu durum Pd saf metalinin, atomik kütle bakımından Ni'den daha büyük olması ile açıklanabilir.

Şekil 4.11, alaşımlar içerisindeki Pd miktarı artışından kaynaklanan değişimleri göstermektedir. Grafikteki eğrilere bakıldığında Pd miktarı arttıkça, örgü parametrelerinde bir artış görülmektedir.

Şekil 4.9 ve Şekil 4.10 ile beraber incelendiğinde alaşımların örgü parametrelerinin Pd elementinin örgü parametresine yakın olduğu görülür.

Aynı durum Tablo 4.4'teki c parametrelerinde de görülmektedir. c parametresi 0 °K'de malzemelerin örgü sabitlerini vermesi açısından değerlendirilebilir. Tablo 4.4'teki alaşımların c parametrelerine bakıldığında saf Pd elementinin c parametresine çok yakın olduğu görülür. Bu durum, örgü parametresinin önemli olduğu yerlerde Pd yerine, çalışmamızdaki Pd katkılı alaşımların kullanılabileceğini gösterir.

Böylece paladyumun sanayi ve endüstriyel kullanımda saf metali yerine, yukarıda çalışılan alaşımlarından biri kullanılarak mali açıdan tasarruf elde edilebilir. Bu açıdan Pd elementinin alaşımlarının çalışılması büyük önem arz etmektedir.

Örneğin Pd elementi çok iyi bir hidrojen tutucudur ve Hidrojen Tankları'nda kullanılmaktadır [43]. Yine burada saf Pd kullanmak yerine, Pd alaşımları tercih edilebilir. Fakat çalışmamızdaki alaşımlar, 1000 °K'den sonra erimeye başlamaktadır. Bu açıdan ancak daha düşük sıcaklıklar için uygun olabilmektedirler.

Çalışmamızda Ag elementinin örgü parametresinin büyük çıkması, onun bu çalışmadaki diğer malzemelere göre daha işlenebilir bir malzeme olduğunu göstermektedir. Elastik sabitlerin incelendiği kısımda da Ag'nin elastik sabitlerinin düşük çıkması bu düşüncüyü doğrulamaktadır.

Bu özellikleri sayesinde Ag metali, sanayide kolaylıkla dövülüp işlenebilen bir metal olarak sıklıkla kullanılmaktadır. Öyle ki 1 gr gümüş kullanılarak 2000 m uzunluğunda bir tel meydana getirilebilir [44].

Tablo 4.5'te 0 ve 300 K sıcaklık değerlerinde hesaplanan E_c değerleri Q-SC potansiyelindeki toplam enerji ifadesinden hesaplanmıştır. Bulunan toplam enerji simüle edilen atom sayısı olan 1372'ye bölünerek atom başına düşen E_c değeri bulunmuştur.

Simülasyona girilen etkileşme genişliği aralığında, denge durumunda, enerji denkleminin çözülmesinden elde edilen kuvvetin integrali alınarak konumlar elde edilmiş, FCC yapıya göre denge mesafesi konumlarından a örgü parametresi değerleri elde edilmiştir. Simülasyon sonucu hesaplanan örgü sabiti ve bağlanma enerjisi değerleri ile deneysel değerler ve diğer bilimsel çalışmalardan örnek değerler karşılaştırılmıştır.

Tablo 4.5. Pd, Ni, Ag saf metalleri ve $Pd_{0.05}Ni_{0.475}Ag_{0.475}$, $Pd_{0.1}Ni_{0.45}Ag_{0.45}$, $Pd_{0.2}Ni_{0.4}Ag_{0.4}$, $Pd_{0.33}Ni_{0.33}Ag_{0.33}$ alaşımları için 0 ve 300 °K'de hesaplanan örgü sabiti a ve E_c bağlanma enerjisi değerleri ile deneysel değerler ve diğer referans alınan bilimsel çalışmaların değerleri.

Malzeme	T (°K)	Referans	a (Å)	E_c (eV/mol)
Pd	0	Q-SC	3.87	-376.01
	300		3.89	-384.3
	0	[37]	-	-391.0
		[Den. 35]	-	-376.00
	300	[23]	3.89	-389.00
		[4]	3.89	-379.77
Ni	0	Q-SC	3.50	-431.866
	300		3.52	-423.989
	0	[37]	-	-445.0
		[41]	3.421	-
		[45]	3.523	-
	300	[Den. 35]	-	-428.00
		3.52	-	
Ag	0	Q-SC	4.06	-286.55
	300		4.09	-289.51
	0	[37]	-	-285.0
		[45]	4.086	-
		[46]	-	-286.0
	300	[Den. 35]	-	-284.0
		4.06	-	
		[4]	4.09	-285.60
$Pd_{0.05}Ni_{0.475}Ag_{0.475}$	0	Q-SC	3.80	-356.30
	300		3.83	-348.58
$Pd_{0.1}Ni_{0.45}Ag_{0.45}$	0		3.81	-357.24
	300		3.83	-349.72
$Pd_{0.2}Ni_{0.4}Ag_{0.4}$	0		3.82	-359.37
	300		3.84	-351.71
$Pd_{0.33}Ni_{0.33}Ag_{0.33}$	0		3.82	-363.83
	300		3.84	-356.22

Pd, Ni ve Ag elementlerinin 300 °K'de örgü sabitleri için deneysel değerlere göre yapılan yüzde bağıl hata oranları sırasıyla % 0, % 0 ve % 0.73 olarak çıkmıştır. Yine aynı tablodan hareketle Pd, Ni ve Ag elementlerinin 0 °K'de bağlanma enerjisi için bağıl hata oranları sırasıyla % 0.002, % 0.9 ve % 0.89 olarak hesaplanmıştır. Yapılan her iki bağıl hata hesabında da simülasyon hesaplamalarının, bulunabilen deneysel değerlerle çok uyumlu olduğu görülmüştür.

Bu çalışmadaki bağlanma enerjisi sonuçları, bulunabilen diğer bilimsel çalışmaların değerleri ile beraber incelendiğinde çalışmamızdaki bazı değerler için daha başarılı sonuçlar elde edildiği görülmüştür. Pd elementinde 300 °K değeri için deneysel [35] değerlerine göre [23] ve [4] referans çalışmalarından daha iyi sonuç elde edilmiştir. Ni elementinde 0 °K için deneysel [35] değerine göre [37] numaralı referans çalışmadan daha iyi sonuç elde edilmiştir.

4.3.2. Termal genleşme katsayısı hesabı

Maddeler sıcaklıkları arttıkça belli bir miktar genişirler. Bu özellik geçiş metalleri için de önemlidir. Pek çok bilimsel ve mühendislik uygulamalarında, binalarda, köprülerde ve hatta demiryollarında meydana gelen sıcaklık değişimine bağlı olarak ortaya çıkan termal genleşme kontrol altında tutulmalıdır. Bu açıdan malzemelerin termal genleşme katsayılarının bilinmesi önem arz etmektedir.

$$\alpha(T) = \frac{1}{a_0} \left[\frac{\partial a(T)}{\partial T} \right] \quad (4.5)$$

Bu çalışmada termal genleşme katsayılarını hesaplamak için, örgü parametrelerinden elde edilen fit denklemi kullanılmıştır. (4.5) ifadesinde türev sonucu yerine yazıldığında aşağıdaki gibi bir eşitlik elde edilir.

$$\alpha(T) = \frac{1}{a_0} (2aT + b) \quad (4.6)$$

(4.6) ifadesi çalışmamızdaki termal genişleme katsayılarını hesaplamak için kullandığımız eşitliktir. Bu eşitliğe göre simülasyon sonucunda hesaplanan değerler ve bulunabilen deneysel değerler Tablo 4.6’da verilmiştir.

Tablo 4.6. Pd, Ni, Ag saf metalleri ve Pd_{0.05}Ni_{0.475}Ag_{0.475}, Pd_{0.1}Ni_{0.45}Ag_{0.45}, Pd_{0.2}Ni_{0.4}Ag_{0.4}, Pd_{0.33}Ni_{0.33}Ag_{0.33} alaşımları için 300 °K’de hesaplanan $\alpha(T)$ termal genişleme katsayıları ve deneysel değerler [42].

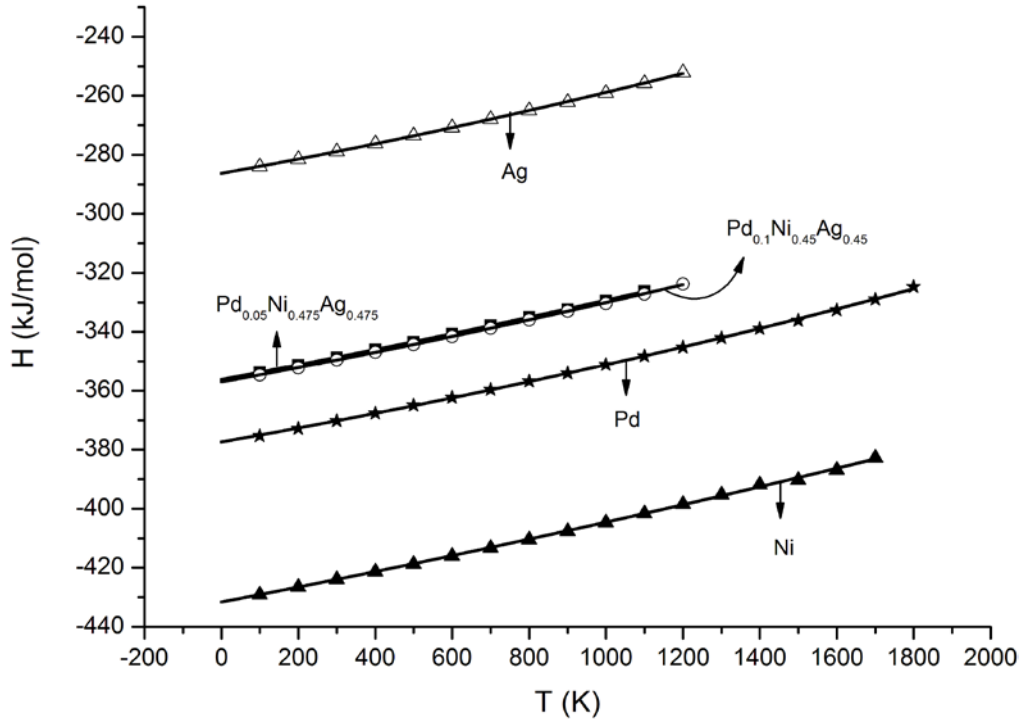
Malzemeler	$\alpha (T) \times 10^{-5}$	$\alpha (T) \times 10^{-5}$ (Deneysel)
Pd	1.69 °K ⁻¹	1.16 °K ⁻¹
Ni	1.87 °K ⁻¹	1.30 °K ⁻¹
Ag	2.65 °K ⁻¹	1.90 °K ⁻¹
Pd _{0.05} Ni _{0.475} Ag _{0.475}	2.31 °K ⁻¹	-
Pd _{0.1} Ni _{0.45} Ag _{0.45}	2.25 °K ⁻¹	-
Pd _{0.2} Ni _{0.4} Ag _{0.4}	2.22 °K ⁻¹	-
Pd _{0.33} Ni _{0.33} Ag _{0.33}	2.14 °K ⁻¹	-

Pd, Ni ve Ag elementleri için termal genişleme katsayıları deneysel değerlerle karşılaştırıldığında üstel katsayılarda hata çıkmamış olup, çarpan sabitlerinde bağlı hata oranları sırasıyla; % 45.68, % 43.84 ve % 39.47 olarak hesaplanmıştır.

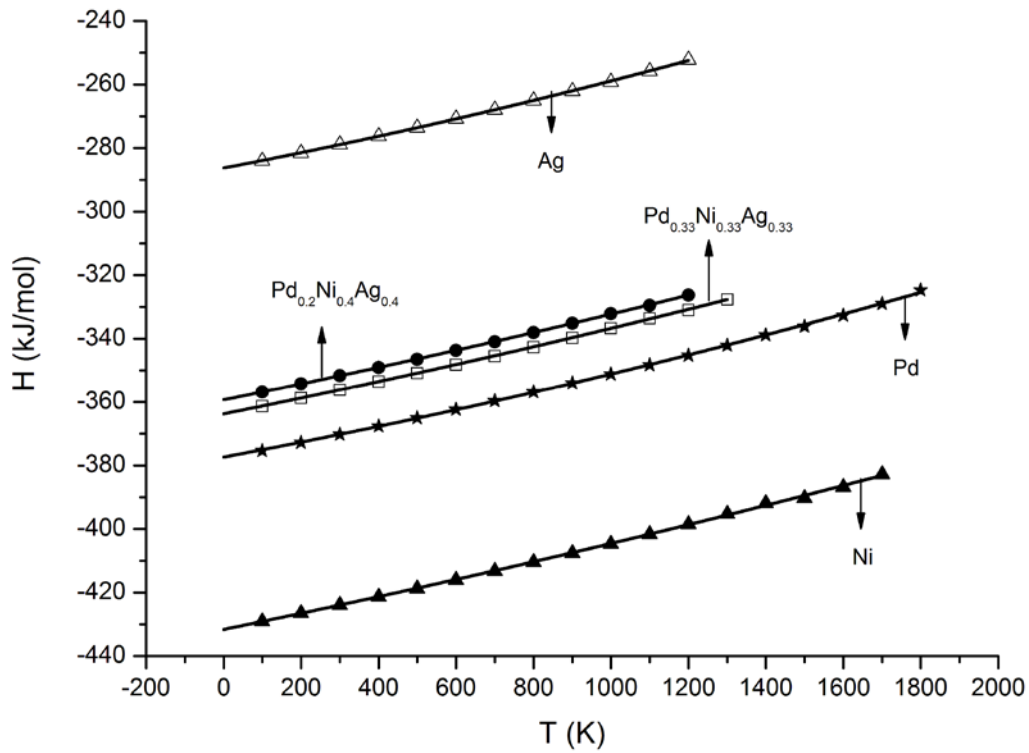
4.4. Entalpi ve Isı Sığası Analizi

4.4.1. Entalpilerin değerlendirilmesi

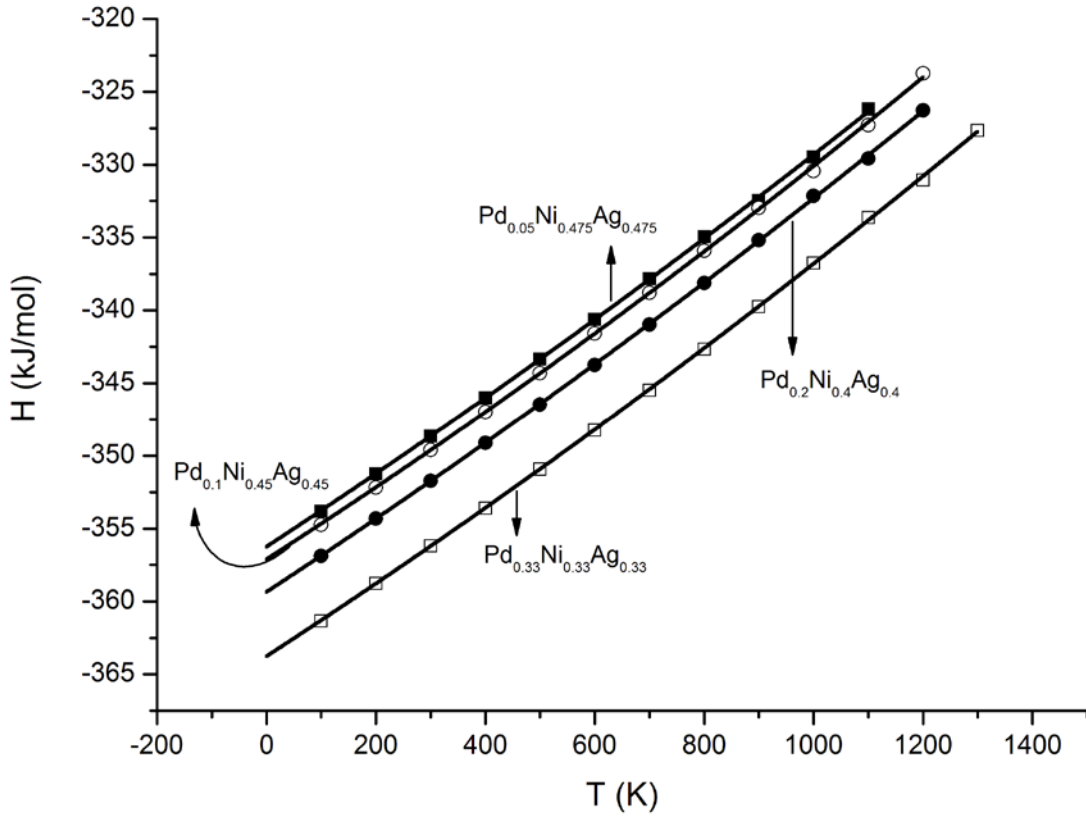
Bu çalışmada malzemelerin Entalpi değişimleri EVN çerçeve kullanılarak hesaplanmıştır. Simülasyon sonunda oluşan Entalpi grafikleri Şekil 4.12 ve Şekil 4.13’te gösterilmiştir. Şekil 4.14 ise sadece alaşımların bir arada gösterildiği entalpi grafiğidir.



Şekil 4.12. Pd, Ni, Ag saf metalleri ve Pd_{0.05}Ni_{0.475}Ag_{0.475}, Pd_{0.1}Ni_{0.45}Ag_{0.45} alaşımları için malzemelerin erime noktalarına kadar hesaplanan entalpi eğrileri ve fit parametreleri.



Şekil 4.13. Pd, Ni, Ag saf metalleri ve Pd_{0.2}Ni_{0.4}Ag_{0.4}, Pd_{0.33}Ni_{0.33}Ag_{0.33} alaşımları için malzemelerin erime noktalarına kadar hesaplanan entalpi eğrileri ve fit parametreleri.



Şekil 4.14 $Pd_{0.05}Ni_{0.475}Ag_{0.475}$, $Pd_{0.1}Ni_{0.45}Ag_{0.45}$, $Pd_{0.2}Ni_{0.4}Ag_{0.4}$, $Pd_{0.33}Ni_{0.33}Ag_{0.33}$ alaşımları için erime noktalarına kadar hesaplanan sıcaklığa bağlı entalpi eğrileri ve fit parametreleri.

Şekil 4.12 ve Şekil 4.13 incelendiğinde her iki grafikte de entalpisi en yüksek malzemenin Ag elementi olduğu, en düşük elementin de Ni elementi olduğu görülmüştür. Bu sonuca göre çalışılan malzemeler arasında en sıkı bağlı atom yapısına sahip materyal Ni elementidir. Çalışma içerisindeki alaşımların tümünün ise Pd – Ag aralığında entalpi değerlerine sahip olduğu tespit edilmiştir. Şekil 4.14 alaşımların kendi aralarında bir entalpi değerlendirmesini içermektedir ve alaşım içerisindeki Pd miktarına bağlı değişimi göstermektedir. Buna göre Pd miktarı arttıkça entalpide bir düşüş görülmüştür. Pd ve Ni miktarı arttıkça alaşımların grafik çizgilerinin saf Pd ve Ni metalinin çizgisine yaklaşması çalışmamızın tutarlı olduğunu göstermektedir.

Çalışmada bulunan entalpi değerleri (4.7) ifadesindeki gibi ikinci dereceden bir fonksiyona fit edilmiştir. Hesaplanan fit parametreleri Tablo 4.7’de verilmiştir.

$$H(T) = aT^2 + bT + c \quad (4.7)$$

Tablo 4.7. Pd, Ni, Ag saf metalleri ve Pd_{0.05}Ni_{0.475}Ag_{0.475}, Pd_{0.1}Ni_{0.45}Ag_{0.45}, Pd_{0.2}Ni_{0.4}Ag_{0.4}, Pd_{0.33}Ni_{0.33}Ag_{0.33} alaşımları için a, b ve c entalpi fonksiyonu fit parametreleri.

Malzemeler	a x 10 ⁻⁶	b x 10 ⁻⁵	c
Pd	2.783	286.973	-377.64
Ni	2.108	249.317	-431.659
Ag	4.038	233.364	-286.342
Pd _{0.05} Ni _{0.475} Ag _{0.475}	2.297	246.348	-356.258
Pd _{0.1} Ni _{0.45} Ag _{0.45}	2.889	241.209	-357.119
Pd _{0.2} Ni _{0.4} Ag _{0.4}	2.390	246.515	-359.364
Pd _{0.33} Ni _{0.33} Ag _{0.33}	2.537	244.312	-363.776

4.4.2. Isı sığası hesabı

Isı sığasını hesaplamak için yukarıda verdiğimiz entalpi grafiklerinden ortaya çıkan ve (4.7) ile gösterilen fit denklemini kullanılmıştır.

$$C_p (T) = \left[\frac{\partial H(T)}{\partial T} \right]_p \quad (4.8)$$

$$C_p (T) = 2aT + b \quad (4.9)$$

Buna göre ortaya çıkan (4.9) eşitliğinden faydalanarak 300 °K için hesaplanan ısı sığası değerleri ve bulunabilen deneysel değerler Tablo 4.8’de gösterilmiştir.

Tablo 4.8. Pd, Ni, Ag saf metalleri ve Pd_{0.05}Ni_{0.475}Ag_{0.475}, Pd_{0.1}Ni_{0.45}Ag_{0.45}, Pd_{0.2}Ni_{0.4}Ag_{0.4}, Pd_{0.33}Ni_{0.33}Ag_{0.33} alaşımları için hesaplanan 300 °K sıcaklıktaki ısı sığası değerleri ve bulunan deneysel değerler [42].

Malzemeler	C _p (kJmol ⁻¹ K ⁻¹)	C _p (kJmol ⁻¹ K ⁻¹) Deneysel
Pd	0.025130	0.025995
Ni	0.026196	0.0260414
Ag	0.025718	0.025670
Pd _{0.05} Ni _{0.475} Ag _{0.475}	0.026013	-
Pd _{0.1} Ni _{0.45} Ag _{0.45}	0.025854	-
Pd _{0.2} Ni _{0.4} Ag _{0.4}	0.026085	-
Pd _{0.33} Ni _{0.33} Ag _{0.33}	0.025953	-

Hesaplanan ısı sığası değerleri ile deneysel değerler karşılaştırıldığında sonuçların çok uyumlu olduğu görülmüştür. Bulunabilen deneysel değerlere göre Pd, Ni ve Ag elementleri için ısı sığaları bağıl hata yüzdeleri sırasıyla % 3.32, % 0.59 ve % 0.18 olarak çıkmıştır.

4.5. Erime Noktaları Analizi

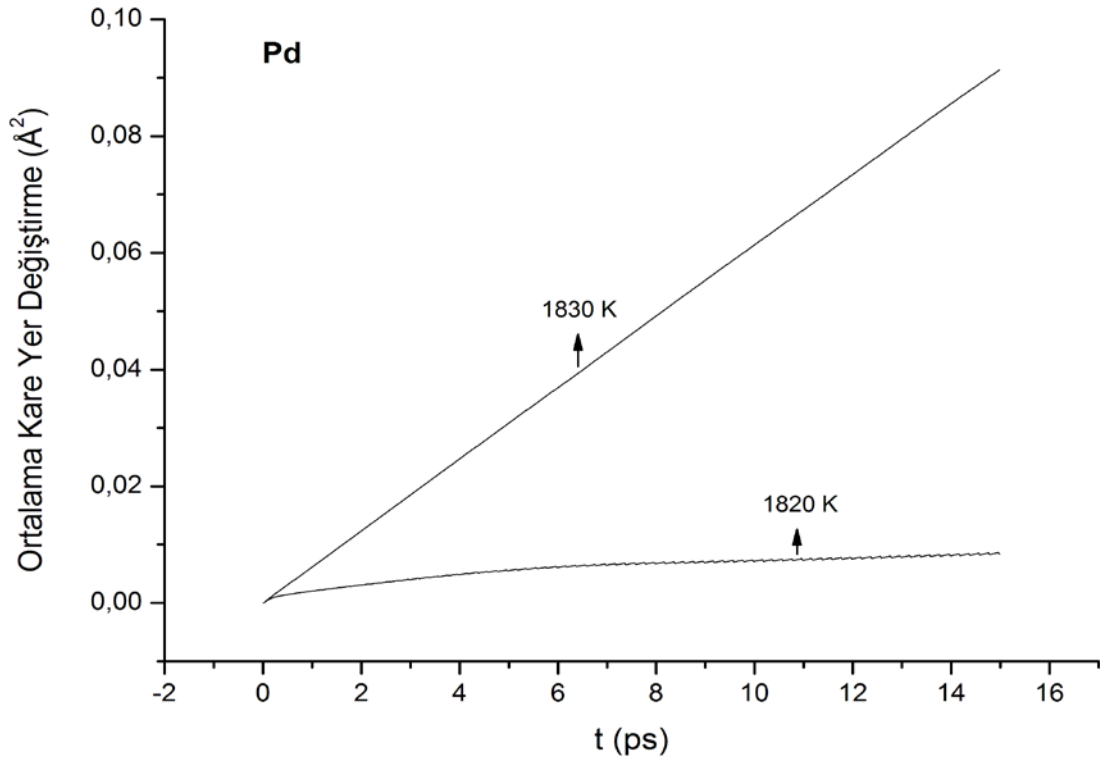
Erime noktasını tespit etme konusunda birçok fiziksel özellik yol göstericidir. Örneğin yoğunluk grafiklerinin ve entalpi grafiklerinin ani değişim gösterdiği yerler erime noktalarını belirlemede önemli rol oynar. Ancak bu çalışmada tam anlamıyla bir erime noktası tayini yapabilmek için ortalama kare yer değiştirme'den faydalanılmıştır.

Ortalama kare yer değiştirmenin zamana bağlı grafikleri bize malzeme içerisindeki atomların birbirlerinden uzaklaşma ölçülerini verir. Katı halde daha çok malzeme içi ileri-geri titreşimler söz konusudur ve grafiklerde düzgün eğriler yerine daha çok pikler gözükmektedir. Madde sıvılaşmaya başladığı zaman atomlar birbirlerinden daha fazla uzaklaşmaya başlarlar.

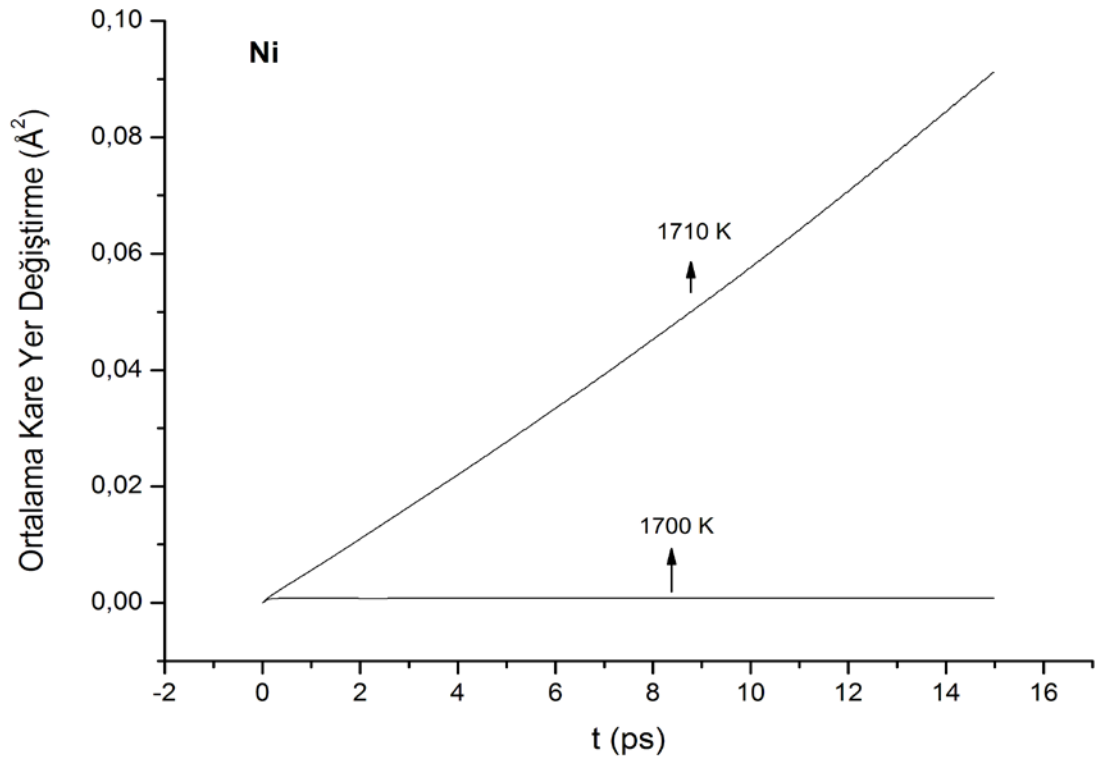
Madde sıvılaştığı anda artık atomlar düzgün hızlarla birbirlerinden uzaklaşmaktadırlar ve bu anda ortalama kare yer değiştirmenin zamana bağlı grafikleri bize düzgün eğriler vermektedir. Bu düzgün eğriler aynı zamanda difüzyonun da sürekli arttığını göstermektedir.

Bu çalışmada da erime noktalarını tespit edebilmek amacıyla bu grafiklerden yararlanılmıştır. Aynı zamanda yoğunluktaki ve entalpideki ani değişimler de erime noktasının tespitinde göz önünde bulundurulmuştur.

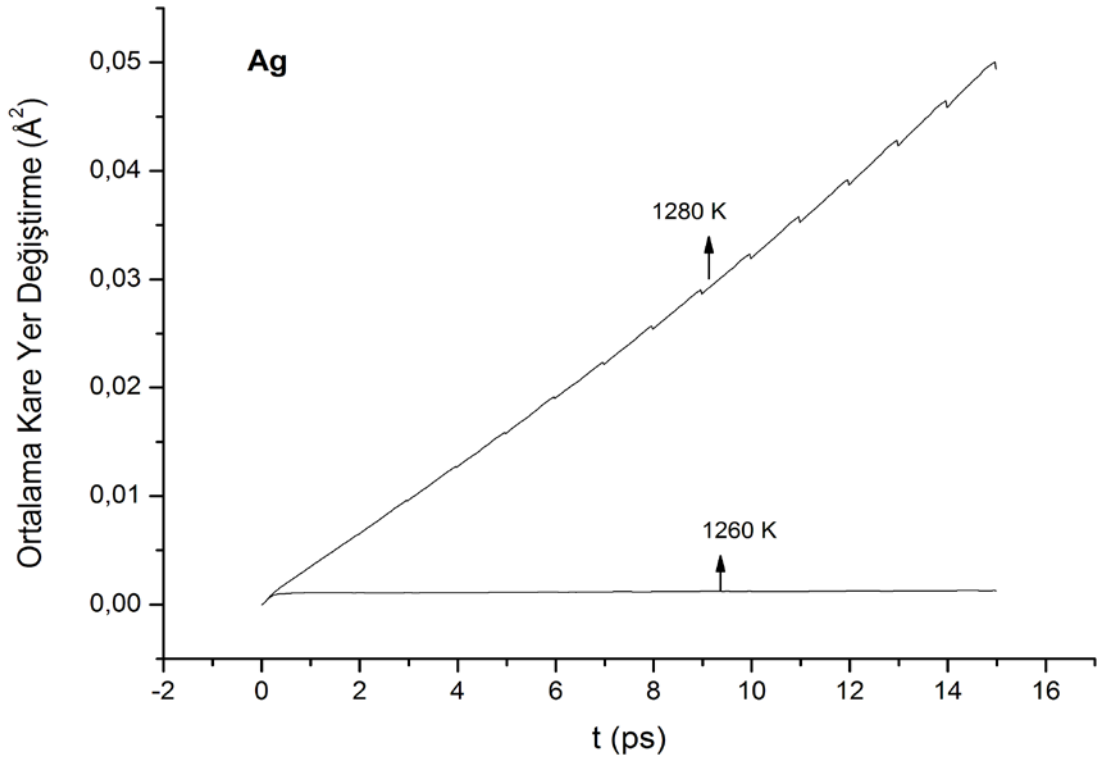
Ortalama kare yer değiştirmeler TPN çerçeve kullanılarak hesaplanmıştır. Çalışmada belirlenen ortalama kare yer değiştirmeler Şekil 4.15-21 grafiklerinde verilmiştir.



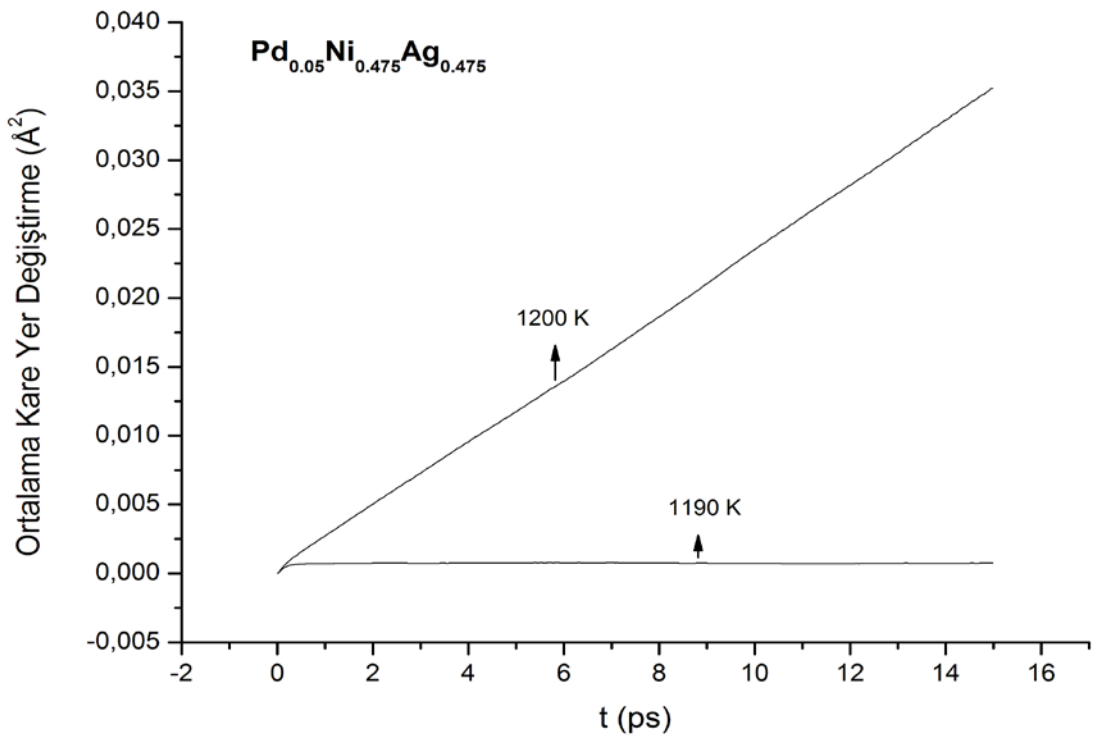
Şekil 4.15. Pd elementi için erime noktası civarında zamana bağlı ortalama kare yer değişirme grafiği.



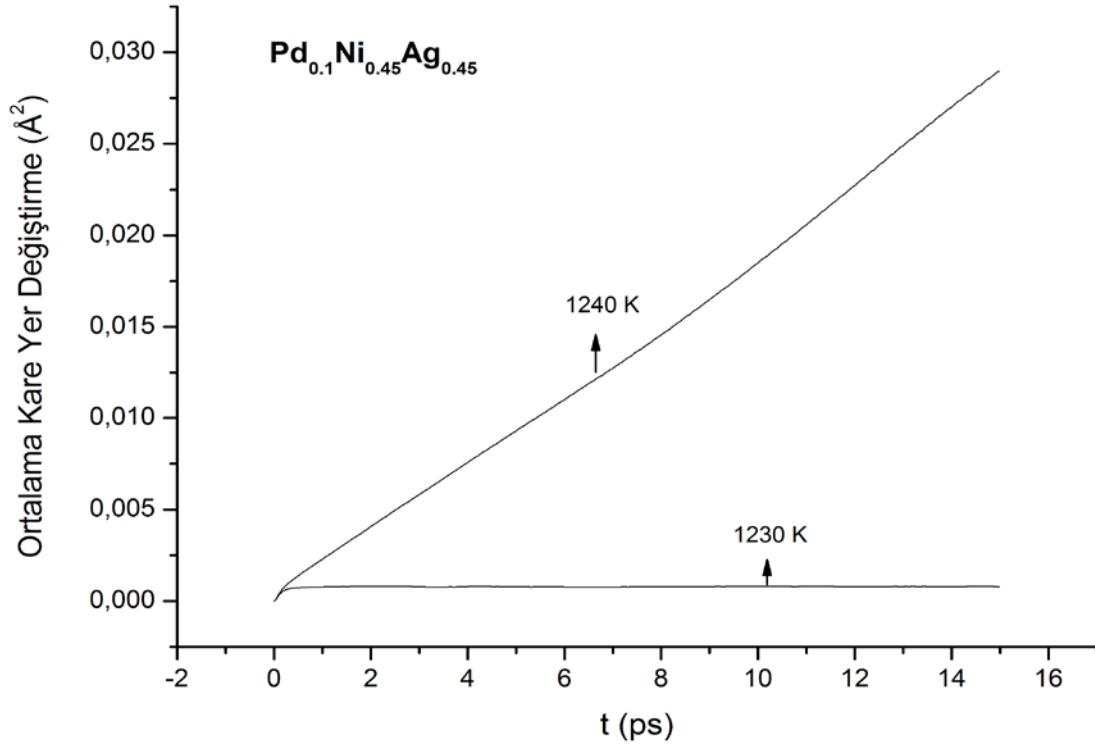
Şekil 4.16. Ni elementi için erime noktası civarında zamana bağlı ortalama kare yer değişirme grafiği.



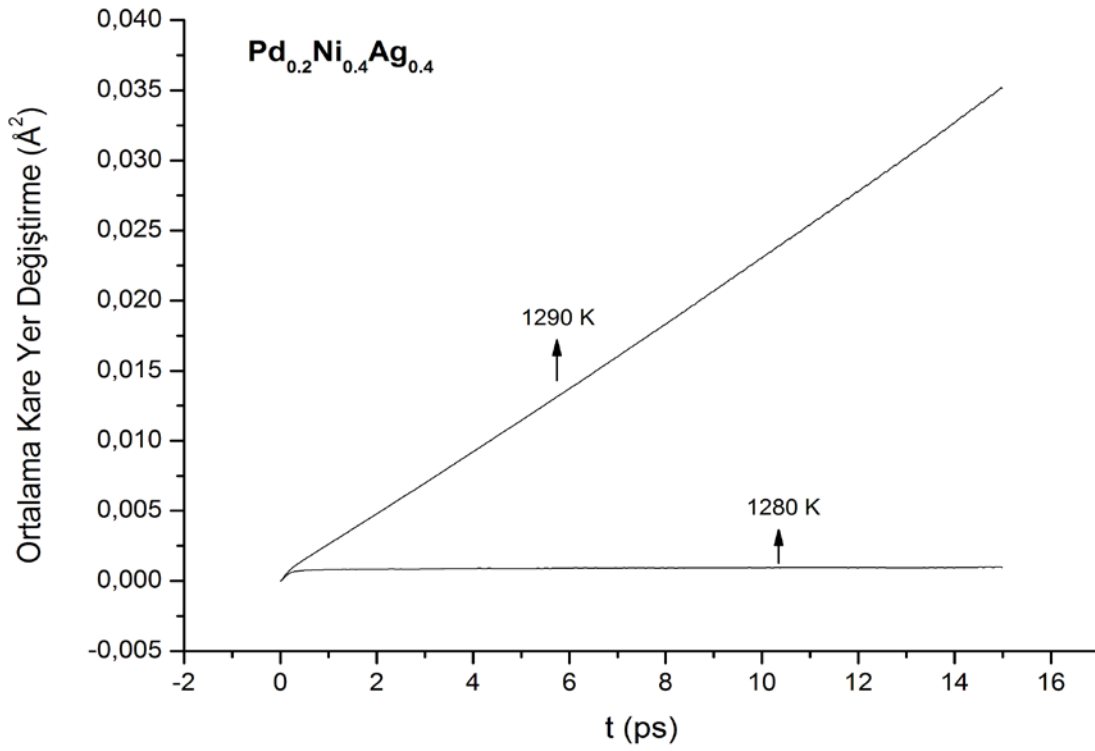
Şekil 4.17. Ag elementi için erime noktası civarında zamana bağlı ortalama kare yer değişirme grafiği.



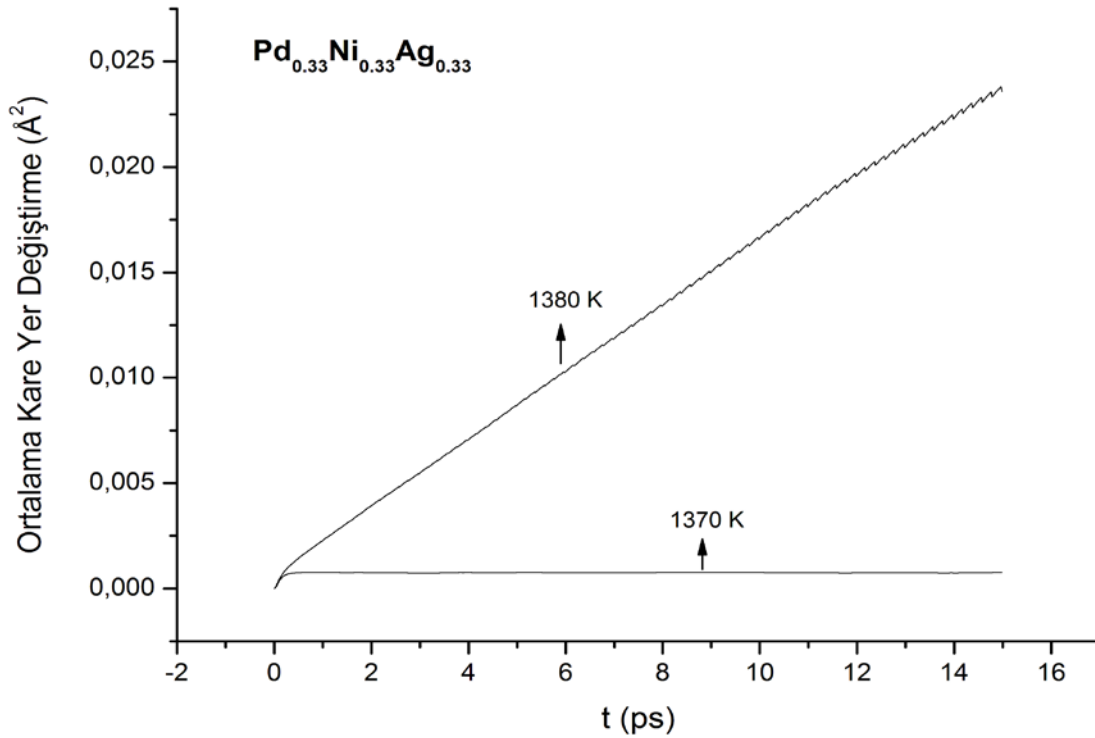
Şekil 4.18. $\text{Pd}_{0,05}\text{Ni}_{0,475}\text{Ag}_{0,475}$ alaşımı için erime noktası civarında zamana bağlı ortalama kare yer değişirme grafiği.



Şekil 4.19 Pd_{0.1}Ni_{0.45}Ag_{0.45} alaşımı için erime noktası civarında zamana bağlı ortalama kare yer değişirme grafiği.



Şekil 4.20. Pd_{0.2}Ni_{0.4}Ag_{0.4} alaşımı için erime noktası civarında zamana bağlı ortalama kare yer değişirme grafiği.



Şekil 4.21. Pd_{0,33}Ni_{0,33}Ag_{0,33} alaşımı için erime noktası civarında zamana bağlı ortalama kare yer değişime grafiği.

Yukarıdaki şekillere tespit edilen yaklaşık erime noktaları ve bulunabilen deneysel değerler Tablo 4.9’da verilmiştir.

Tablo 4.9. Pd, Ni, Ag saf metalleri ve Pd_{0,05}Ni_{0,475}Ag_{0,475}, Pd_{0,1}Ni_{0,45}Ag_{0,45}, Pd_{0,2}Ni_{0,4}Ag_{0,4}, Pd_{0,33}Ni_{0,33}Ag_{0,33} alaşımları için hesaplanan erime noktası teorik değerleri ve bulunabilen deneysel değerler [42].

Malzemeler	Hesaplanan Erime Noktaları	Deneysel Erime Noktaları
Pd	~1825 °K	1825 °K
Ni	~1705 °K	1726 °K
Ag	~1270 °K	1235 °K
Pd _{0,05} Ni _{0,475} Ag _{0,475}	~1195 °K	-
Pd _{0,1} Ni _{0,45} Ag _{0,45}	~1235 °K	-
Pd _{0,2} Ni _{0,4} Ag _{0,4}	~1285 °K	-
Pd _{0,33} Ni _{0,33} Ag _{0,33}	~1375 °K	-

Erime noktaları incelendiğinde simülasyon sonucu hesaplanan değerlerin deneysel değerlere yakın çıktığı görülmüştür. Ayrıca Pd_{0,05}Ni_{0,475}Ag_{0,475} ve Pd_{0,1}Ni_{0,45}Ag_{0,45}

alaşımlarının ötektik (Eutectic) özellikte bir malzeme olduğu tespit edilmiştir. Çünkü kendini oluşturan bütün malzemelerden daha düşük sıcaklıkta erimiştir [47,48].

Ötektik malzemelerin sanayi ve teknolojide birçok kullanım alanı bulunmaktadır. Ötektik malzemeler genel olarak akıllı malzeme özelliği gösterirler. Bu tür malzemelerin hafızalı alaşım olma özellikleri diğerlerine göre daha fazladır [47,49].

Kendilerini oluşturan maddelerin aynı özelliklerini gösterebildiği gibi çok farklı özellikler de gösterebilirler. Düşük erime noktası nedeniyle fiziksel olarak daha az enerji ile daha uygun işlenme ve kullanılabilme olanağı vardır. Nonoksidan malzemedir ve oksitlenmeye karşı dayanıklıdır. Ötektik malzemeler ileri teknoloji ürünleridir ve çok değerlidir. İnsan vücudunda diş dolgusu, eklem yerlerine kemik protez olarak, protezin kırılması durumunda metalik kaynak olarak kullanılabilirler. Bu sebeplerle bu gibi alaşımların özellikle erime noktaları civarında çok iyi araştırılması ve teknolojiye katılımının artırılması gerekmektedir [47-50].

4.6. Tartışma

Teknolojinin zaman geçtikçe ilerlemesi geçiş metallere önemini arttırmaktadır. Bu çalışmada Pd, Ni ve Ag geçiş metalleri ile onlardan meydana gelen dört farklı alaşım fiziksel özellikleri bakımından incelenmiştir. İncelenen geçiş metalleri günümüz teknolojisinin birçok alanında çokça kullanılmaktadır.

Çalışmamızda fiziksel özelliklerin araştırılması için MD simülasyon yöntemi kullanılmıştır. MD simülasyon yöntemi ile geçmişte yapılmış birçok bilimsel çalışmalar vardır.

Bu çalışmada ilk olarak HPN çerçevede, materyaller ısıtma ve dengeleme işlemleri ile incelenip, TPN çerçevede bazı fiziksel özelliklerin (yoğunluk, ısı sığası, örgü parametresi, bağlanma enerjisi, termal genleşme katsayısı, erime noktası) hesaplanması yoluna gidilmiştir. Bu işlemlerin hepsi birden mikrokantonik bir

çerçeve olan EVN çerçevede yeniden yapılp, mikrokanonik fiziksel özellikler (elastik sabitler, hacim modülü) hesaplanmıştır.

Ortaya çıkan sonuçlara göre teknolojik olarak nerelerde kullanılabilceği ve yaptığımız çalışmanın deneysel değerlerle ne kadar uyumlu olduğu tartışılmıştır. Buna göre özellikle $Pd_{0.05}Ni_{0.475}Ag_{0.475}$ ve $Pd_{0.1}Ni_{0.45}Ag_{0.45}$ alaşımlarının örgü parametresinin önemli olduğu yerlerde, ~1000 °K sıcaklık değerine kadar Pd elementinin kullanılması gereken ileri teknoloji gereken yerlerde kullanılabilceği öngörülmektedir.

Ayrıca her iki alaşım ötektik (Eutectic) malzeme özelliği gösterdiğinden teknolojik olarak birçok faydalı kullanım alanlarına sahiptir. Bu konu hakkında önceki bölümlerde daha ayrıntılı olarak bilgi verilmiştir.

Bu çalışma; Pd, Ni, Ag soy metallerinin eritilme ve camlaştırılma süreçleri de işlenerek genişletildiğinde teknolojik açıdan daha verimli olacaktır. Bu işlemler ancak yeni bir inceleme çalışmasıyla yapılabilcektir.

KAYNAKLAR

- [1] HAILE, J.M., "Molecular Dynamics Simulation", John Wiley and Sons, Inc., New York, 1992.
- [2] EVANS, M., EVANS, G. J., COFFEY, W.T., Grigolini P., "Molecular Dynamics and Theory of Broad Band Spectroscopy", Wiley Inc., New York, 1982.
- [3] VENABLES, D.S., SCHMUTTERNMAER, C.A., Structure and dynamics of nonaqueous mixture of dipolar liquids. I. Molecular dynamics simulations. J. Chem Phys. Vol.113, No.8, pp.3249-3260, 2000.
- [4] RAPAPORT, D.C., "The Art Of Moluculer Dynamics Simulation", Cambridge Univ. Press, England, 2002.
- [5] KART, Ö.S., TOMAK, M., ULUDOĞAN M., ÇAĞIN, T., "Molecular Dynamics Studies on Glass Formation of Pd-Ni Alloys by Rapid Quenching", Turk J. Phys., 30, 319-327, 2006.
- [6] ÇORUH, A., TOMAK, M., ÇAĞIN, T., ULUDOĞAN, M., "Temperature dependent investigation of technological properties of Pd-Al noble metal alloys" BALKAN PHYSICS LETTERS, Bogazici University Press BPL, 15 (1), 151002, 2009.
- [7] ÇORUH, A., "Molecular Dynamics Investigation of the Dynamic Properties of Pd and Al metals, and their alloys" Doctorate Thesis, Middle East Technical University Graduate School of Natural and Applied Sciences, Ankara-Turkey, 2003.
- [8] ÇORUH, A., SARIBEK, Y., TOMAK, M., ÇAĞIN, T. "Structural properties of bulk Pd_{0.085}Cu_{0.44}Ag_{0.475} ternary alloy" SIXTH INTERNATIONAL CONFERENCE OF THE BALKAN PHYSICAL UNION. AIP Conference Proceedings, Volume 899, pp. 243-244, 2007.
- [9] SARIBEK Y., "Pd_{0.085}Cu_{0.44}Ag_{0.475} Alaşımının Katı Faz Fiziksel Özelliklerinin Moleküler Dinamik İncelenmesi" Yüksek Lisans Tezi, Sakarya Üniversitesi 2007.
- [10] QI, L., ZHANG, H.F., HU, Z. Q., "Molecular dynamic simulation of glass formation in binary liquid metal: Cu–Ag using EAM", Intermetallics, 12, No.10-11, 1191-1195, 2004.

- [11] QI, L., ZHANG, H.F., HU, Z.Q., LIAW, P.K. "Molecular dynamic simulation studies fo glass formation and atomic-level structures in Pd-Ni alloy", *Phys. Lett., A* 327, 506.-511, 2004.
- [12] KART, H.H., ULUDOĞAN, M., ÇAĞIN, T., TOMAK, M., Thermodynamically and mechanical properties of Pd–Ag alloys, *Computational Materials Science* 32, 107–117, 2004.
- [13] ÇAKMAK, S., ERTUNÇ, E., KARA, ÇAKMAKTEPE, S., Gömülmüş atom potansiyeli kullanarak Nikelin moleküler dinamik simülasyonu, *S.D.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 9, 2, 2004.
- [14] YILMAZ, F., ŞEN, U., Alaşımların Yapı ve Özellikleri, Sakarya Üniversitesi, Yayın No:18, ADAPAZARI, 1996.
- [15] FINNIS, M.W., SINCLAIR, J.E., "A simple empirical N body potential for transition metals", *Philos. Mag. A*, 50 (1) : 45-55, 1984.
- [16] KARIMI, M., STAPAY, G., KAPLAN, T., MOSTALLER, M., "Temperature dependence of the elastic constants on Ni: reliability of EAM in predicting thermal proprtities", *Modelling Simul. Mater. 2nd ed, Sci. Eng., England*, 337-346, 1997.
- [17] W., H., MILLER, Ed., *Dynamics of Molecular Collisions, Parts A and B*, Plenum, New York, 1976.
- [18] EVANS, M., EVANS, G. J., COFFEY, W.T., GRIGOLINI, P., *Molecular Dynamics and Theory of Broad Band Spectroscopy*, Wiley, New York, 1982.
- [19] DAW, M.S., BASKES, M.I., *Embedded Atom Method: Derivation and Application to Impurities, Surfaces and Other Defects in Metals*, *Physical Rev. B*, 29, 6443-6453, 1984.
- [20] FOLIES, S.M., *Application of the embedded-atom method to liquid transition metals. Phys. Rev. B. Vol.32, No.6, pp.3409-3415*, 1985.
- [21] ITAMI T., MUNEJIRI S., MASAKI, T., AOKI H., ISHII Y., KAMIYAMA T., SENDA Y., SHIMOJIO, F., HOSHINO, K., *Structure of liquid Sn over a wide temperature range from neutron scattering experiments and first principal molecular dynamics simulation: A comparision to liquid Pb. Phys. Rev. B. Vol. 67, No. 064201 pp. 1-12*, 2003.
- [22] SWOPE, W.C., ANDERSEN, H.C., *Phys. Rev. B* 41, 7042, 1990.
- [23] SUTTON, A.P., CHEN, J., *Long-Range Finnis-Sinclair Potentials, Phil. Mag. Lett.*, 61, 139-146, 1990.

- [24] QI, Y, ÇAĞIN T., KIMURA Y., GODDARD, W.A. III, Phys. Rev. B 59, 3527, 1999.
- [25] SUTTON, A.P., PETHICA, J.B., RAFAILI-TABAR, H., NIEMINEN, J.A., Mechanical properties of metals at the nanometer scale in Electron theory in alloy design, Ed. Pettifor D.G. and Cottrell A.H., Institute of materials, The Alden Pres Ltd., Oxford, 191-233, 1992.
- [26] ÖZGEN, S., DURUK, E., Molecular dynamics simulation of diffusionless phase transformation in quenched NiAl alloy model, J. Physics and Chemistry of Solids, 64, No.3, 459-464, 2003.
- [27] GEAR, C.W., Numerical Initial Value Problems in Ordinary Differential Equations: Chapter 9, Prentice Hall, Englewood Cliffs, NJ, 1971.
- [28] RAHMAN A., "Correlations in the Motion of Atoms in Liquid Argon," Phys. Rev., 136 (2A), 405, 1964.
- [29] PARINELLO M., RAHMAN A., Phys. Rev. Lett. 45, 1196, 1980.
- [30] PARINELLO M., RAHMAN A., A., J. Appl. Phys. 52, 7182, 1981.
- [31] NOSÉ, S., Mol. Phys. 52, 255, 1984.
- [32] NOSÉ, S., J. Chem. Phys. 81 511, 1984.
- [33] ÇAĞIN, T., DERELI, G., ULUDOĞAN, M., TOMAK, M., Phys. Rev. B Volume 59, number 5, 1999.
- [34] ÇAĞIN, T., RAY, J.R., Phys. Rev. A 37, 247, 1988.
- [35] KITTEL, C. "Introduction to Solid State Physics" 7th edition, Wiley J. and Sons Inc., NY 1996.
- [36] SIMMONS, G., WANG, H., Single Crystal Elastic Constants and Calculated Aggregate Properties: A Handbook, 2nd ed., MIT Press, Cambridge, MA, 1971.
- [37] LEE B.J., Shim J.H., M. I. Baskes, Phys. Rev. B 68, 144112, 2003.
- [38] PANDYA, C.V., et al., Physica B 307, 138-149, 2001.
- [39] ANTONOV, V.N., YU., V., MILMAN, V.V. NEMOSHKALENKO, A.V. ZHALKO-TITARENKO, Z., Phys. B: Condens. Matter 79, 223, 1990.
- [40] CLERI, F. and ROSATO, V., Phys. Rev. B 48, 22, 1993.

- [41] PAPANICOLAOU, N.I., CHAMATI, H., EVANGELAKIS, G.A., PAPACONSTANTOPOULOS, D.A., Computational Materials Science 27, 191-198, 2003.
- [42] RAZNJEVIC, K. Handbook of Thermodynamic Tablos and Charts, MC Graw Hill Company, 1976.
- [43] SAVITSKI, E.M.I, "Palladium Alloys", Monument Press, New York, 1969.
- [44] HODDESON, L., HENRIKSEN, P.W., MEADE, R.A., WESTFALL, C. , Critical Assembly-A Technical History of Los Alamos during the Oppenheimer Years 1993-1995. Cambridge University Press, 1993.
- [45] PEARSON, W.B., A Handbook of Lattice Spacings and Structures of Metals and Alloys, Pergamon, Oxford, 1967.
- [46] KARL, A. Gschneidner, in Soldi State Physics, edited by F. Seitz and D. Turnbull Academic Press Inc., New York, Vol. 16, p. 275, 1964.
- [47] JIN-SHYONG, L., CHIEN-CHON, C., WEI-GUANG D. E., Tzeng-Feng Liu journal of materials processing technology 206, 425–430, 2008.
- [48] BORISOV, D. B., et. al. Powder Metallurgy and Metal Ceramics, Vol. 46, Nos. 3-4, 2007.
- [49] WANG, et al., "Application of Au-Sn Eutectic Bonding in Hermetic Radio-Frequency Microelectromechanical System Wafer Level Packaging", Journal of Electronic Materials, 2006.
- [50] GRUMMONA, D. S., SHAWB, J. A., FOLTZ, J., Materials Science and Engineering A 438–440, 1113–1118, 2006.

ÖZGEÇMİŞ

Zeki ÇIPLAK, 03.10.1983'de İstanbul'da doğdu. İlk, orta ve lise eğitimini İstanbul Gaziosmanpaşa'da tamamladı. 2002 yılında Sakarya Üniversitesi Fizik Bölümünü kazandı. 2005 yılında ODTÜ'de düzenlenen ve daha sonraları geleneksel hale getirilen I. Ulusal Fizik Öğrencileri Kongresi'nde "Kuantum Bilgisayarları" adlı bildiri sundu. 2006 yılında SAÜ Fizik bölümünden mezun oldu. 2006 yılında SAÜ Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik Bölümü'nde Yüksek Lisans eğitimine başladı. Halen aynı bölümde eğitimine devam etmektedir.