

Hızlı Soğutma Sürecinde Dörtlü $Zr_{48}Cu_{36}Ag_8Al_8$ İri Hacimli Metalik Camının Atomik Yapısının Gelişimi

Murat ÇELTEK^{*1}, Sedat ŞENGÜL², Ünal DÖMEKELİ³

¹Trakya Üniversitesi, Eğitim Fakültesi, Matematik ve Fen Bilimleri Eğitimi Bölümü, 22030, Edirne, Türkiye

^{2,3}Trakya Üniversitesi, Fen Fakültesi, Fizik Bölümü, 22030, Edirne, Türkiye

(Alınış / Received: 16.05.2019, Kabul / Accepted: 11.11.2019, Online Yayınlanma / Published Online: 30.12.2019)

Anahtar Kelimeler

İri hacimli metalik camlar,
Moleküler dinamik simülasyon,
Çiftler dağılım fonksiyonu,
Topaklanma

Özet: Çalışmamızda $Zr_{48}Cu_{36}Al_8Ag_8$ dörtlü alaşımının atomik yapısı ve cam oluşturma süreci moleküler dinamik simülasyon ile gömülü atom metodu kullanılarak araştırıldı. Cam geçiş sürecini ve sıcaklığa bağlı atomik yapı gelişimini araştırmak için ortalama hacim-sıcaklık eğrisi, çiftler dağılım fonksiyonu (PDF) ve çift analiz metodu kullanıldı. 300 K'de hesaplanan toplam PDF, $g(r)$, daha önce rapor edilen deneysel $g(r)$ ile iyi bir uyum sağlamaktadır. Öte yandan ortalama hacim-sıcaklık grafiğinden yararlanılarak belirlenen cam geçiş sıcaklığı da deneysel değerlerle birbirlerine yakındır. Zr-Zr ve Cu-Cu çiftlerinin kısmi PDF'lerin pikleri sıcaklık düşüşüne bağlı olarak normal bir artış eğilimi gösterirken, Al-Al ve Ag-Ag çiftleri ise çok yüksek pikler üreterek anormal bir davranış sergilemektedir. Bu davranışın nedeninin simülasyon hücresindeki Al ve Ag atomlarının topaklanması olduğu görülmüştür. Sistemin mikro yapısı incelendiğinde ise kısa menzil düzenin göstergesi olan 1431, 1541 ve 1551 bağlı çiftlerinin bütün sıcaklıklarda baskın olduğu gözlenmiştir. Azalan sıcaklıkla birlikte özellikle ideal ikosahedral düzeni temsil eden 1551 bağlı çiftlerinin oranının artması sistemin kısa menzil düzeninin gelişerek artmaya devam ettiğini göstermektedir.

The Evolution of Atomic Structure of the $Zr_{48}Cu_{36}Ag_8Al_8$ Bulk Metallic Glass in the Rapid Cooling Process

Keywords

Bulk metallic glasses,
Molecular dynamic simulation,
Pair distribution function,
Aggregation

Abstract: In our study, atomic structure and glass formation process of $Zr_{48}Cu_{36}Al_8Ag_8$ quaternary alloy was investigated by molecular dynamic simulation using embedded atom method. The average volume-temperature curve, the pair distribution function (PDF) and the pair analysis method were used to investigate the glass transition process and the atomic structure development depending on the temperature. The total PDF, $g(r)$, calculated at 300 K is in good agreement with previously reported experimental $g(r)$. On the other hand, the glass transition temperature determined by using the average volume-temperature graph is close to that achieved with experimental works. The peaks of the partial PDFs of the Zr-Zr and Cu-Cu pairs inhibit a normal upward trend due to the temperature drop, whereas the peaks of the Al-Al and Ag-Ag pairs exhibit an abnormal behavior by producing very high peaks. The reason for this behavior was the aggregation of Al and Ag atoms in the simulation cell. When the microstructure of the system was examined, it was observed that the 1431, 1541 and 1551 bonded pairs which are indicative of the short range order were dominant in all temperatures. The increase in the fraction of the 1551 bonded pairs, which represent the ideal icosahedral order together with the decreasing temperature, shows that the short range order of the system continues to develop and increase.

1. Giriş

Cam üretiminde kullanılan en basit ve geleneksel yöntem eriyiğin soğutulmasıdır. Metalik eriyiğin

viskozitesinin geleneksel camlara göre çok düşük olması nedeniyle atomların daha rahat hareket edebildiği metalik sıvılardan cam elde etmek, geleneksel camlara göre daha hızlı soğutma ile ancak

mümkündür. Yavaş soğutulan sıvı metalde kristal çekirdeklenme başlar ve bu oluşum hızla yayılarak metalik sıvının düzenli katı kristal yapıya dönüşmesine sebep olur [1]. Alan yazında soğutma hızının metalik cam ve kristalimsi yapı oluşumuna etkisi ile ilgili birçok çalışma mevcuttur [2-5]. Yüksek cam oluşturma kabiliyetine sahip amorf alaşımlar ilk kez rapor edildiğinden bu yana [6], iri hacimli/kitlesele metalik camların benzersiz fiziksel ve mekanik özelliklerinden dolayı mühendislik uygulamaları için büyük potansiyele sahip olmaları, bilim insanlarını bu sistemler üzerinde çalışmalar yapmaya teşvik etmektedir [7-9]. İri hacimli metalik camların atomik yapıları, malzeme biliminde en çok araştırılan alanlardan biridir, çünkü cam oluşturma kabiliyeti ve diğer fiziksel, mekanik ve işlevsel özellikleri, onların atomik yapıları ile güçlü bir şekilde ilişkilidir [10-14]. Son otuz yıl boyunca, çok bileşenli Zr-bazlı, Mg-bazlı, La-bazlı, Pd-bazlı ve Fe-bazlı iri hacimli metalik camlar geliştirilmiştir [11]. Bunların içinde Cu-Zr bazlı iri hacimli metalik camlar, mükemmel cam şekillendirme kabiliyetleri, yüksek mukavemeti, mükemmel korozyon (yenim) direnci, nispeten daha düşük maliyete sahip olmaları ve çevre dostu karakterleriyle endüstriyel uygulamalar için büyük öneme sahiptirler [7, 9, 15, 16]. Ancak, yüksek kalınlıkta oluşum sınırı ve oda sıcaklığında düşük süneklik gibi bazı zorluklar yapısal uygulamalar için kullanımlarını sınırlamaktadır. Son yıllarda Zhang ve arkadaşları yüksek cam oluşturma kabiliyetine sahip Cu-Zr-bazlı Zr_{42+x}Cu_{42-x}Al₈Ag₈ (x=0, 2, 4, 6 ve 8) dörtlü alaşım serisini geliştirmişlerdir [17]. Onlar çalıştıkları alaşım serisi içinde özellikle Zr₄₈Cu₃₆Ag₈Al₈ dörtlü alaşımının cam oluşumu için 25 mm'lik büyük bir kritik çapa sahip olduğunu keşfetmiştir [18]. Ayrıca Cu-Zr-Al-Ag dörtlü sistemlerinde Zr₄₈Cu₃₆Ag₈Al₈ dörtlü alaşımının en iyi cam oluşturma kabiliyetine sahip olduğunu gözlemlemişlerdir [17]. Mevcut çalışmamızda Zr₄₈Cu₃₆Ag₈Al₈ dörtlü alaşımını seçmemizin iki temel nedeni vardır. Bunlardan ilki, söz konusu alaşımın teknolojik olarak ilginç olmasının yanı sıra eşsiz fiziksel ve mekanik özelliklere sahip iken diğer yandan yüksek dayanımı iyi süneklikle birleştiren Cu-Zr bazlı iri hacimli metalik cam ailesine ait olmasıdır. İkincisi ise, Zr-Cu-Al-Ag dörtlü iri hacimli metalik camları arasında aşırı soğutulmuş sıvı bölge aralığı $\Delta T_x = 101$ K ($\Delta T_x = T_x - T_g$; burada T_g =cam geçiş ve T_x = kristalleşme sıcaklığıdır.) ve indirgenmiş cam geçiş sıcaklık T_{rg} ($T_{rg} = T_g/T_i$; burada T_i = sıvılaştırma sıcaklığıdır.) değeri ile en iyi cam oluşturma kabiliyetine sahip olmasıdır. Çalışmamızın ikinci bölümünde; moleküler dinamik (MD) simülasyon prosedürü, gömülü atom metot (EAM) potansiyeli, çiftler dağılım fonksiyonu (PDF) ve çiftler analiz metodu hakkında bilgiler sunulmuştur. Üçüncü bölümde, elde edilen bulgulara ve ayrıntılı açıklamalara yer verilmiştir. Dördüncü bölümde ise, tartışma ve sonuçlar yer almaktadır.

2. Malzeme ve Yöntem

Bu bölümde, MD simülasyon prosedürü, atomlar arası etkileşimleri tanımlamak için kullanılan EAM potansiyel fonksiyonları, MD simülasyondan elde edilen sonuçların analizi için kullanılan çiftler dağılım fonksiyonu ve Honeycutt-Andersen çiftler analiz metodu hakkında bilgiler sunulmuştur.

2.1. Moleküler dinamik simülasyon prosedürü

MD hesaplamaları için açık kaynak olan DL_POLY 2.0 simülasyon paketi kullanılmıştır [19]. Zr₄₈Cu₃₆Al₈Ag₈ dörtlü alaşımı için MD simülasyon, her üç yönde periyodik sınır koşullarına sahip toplamda içinde 16,000 atom (7680 Zr, 5760 Cu, 1280 Al ve 1280 Ag atomu) bulunan kübik bir kutuda izotermal izobarik (NPT) topluluğu altında gerçekleştirilmiştir. Simülasyon boyunca sıcaklığı ve basıncı kontrol etmek için Nosé-Hoover termostat ve barostatı kullanılmıştır [20]. MD zaman adımı olarak 2 fs (10⁻¹⁵ s) seçildi. Simülasyon boyunca toplam enerjideki dalgalanmaları azaltmak için yeterince küçük bir değerdir. İlk olarak 16,000 atomlu simülasyon hücresi Cu₅₀Zr₅₀ B2 kristal yapıda oluşturulmuştur. Zr₄₈Cu₃₆Al₈Ag₈ dörtlü alaşım konsantrasyonu elde edebilmek için simülasyon hücresi içindeki rastgele 160 Zr atomu Al atomu ile, diğer 160 Zr atomu Ag atomu ile, 1120 Cu atomu Al atomu ile ve diğer 1120 Cu atomu ise Ag atomu ile yer değiştirilmiş ve daha sonra oluşturulan simülasyon hücresi 2500 K sıcaklığa 50 K adımla ısıtılmıştır. Elde edilen sıvı sistem 5,000,000 MD adımında tekrar dengelenmiştir. Son olarak sıvılaştığından emin olunan Zr₄₈Cu₃₆Ag₈Al₈ dörtlü alaşımı 5x10⁹ Ks⁻¹ soğutma oranı ile 2500 K'den başlayarak 200 K'e 50 K sıcaklık adımı ile soğutulmuştur. Her bir sıcaklıkta sistemi dengeye getirmek için 4,200,000 MD simülasyon adımı ve istatistik hesaplamalar için 800,000 MD simülasyon adımı olmak üzere toplamda 5,000,000 MD simülasyon adımı kullanılmıştır.

2.2. Gömülü atom metot potansiyeli

Zr₄₈Cu₃₆Al₈Ag₈ sistemi içindeki atomlar arasındaki etkileşimleri tanımlamak için Zhou ve çalışma grubu tarafından geliştirilen birçok saf metalin çeşitli fiziksel özelliklerine fitleyerek (eğriye uydurularak) elde ettikleri EAM potansiyel parametreleri kullanılmıştır [21]. EAM potansiyelinin toplam enerji formu aşağıdaki gibidir [22]:

$$E = \frac{1}{2} \sum_{i,j,i \neq j} \phi_{ij}(r_{ij}) + \sum_i F_i(\rho_i) \quad (1)$$

Burada i ve j atomları arasındaki $\phi_{ij}(r_{ij})$ potansiyeli denklem 2'de verildiği gibi tanımlanır.

$$\phi_{ij}(r_{ij}) = \frac{A \exp[-\alpha(r_{ij}/r_e - 1)]}{1 + (r_{ij}/r_e - \kappa)^{20}} - \frac{B \exp[-\beta(r_{ij}/r_e - 1)]}{1 + (r_{ij}/r_e - \lambda)^{20}} \quad (2)$$

Burada r_{ij} iki atom arasındaki mesafeyi ve r_e ise en yakın komşu atomlar arasındaki denge mesafesini temsil eder. A , B , α ve β dört ayarlanabilir parametredir. κ ve λ ise kesme (cut-off) parametreleridir. F_i , i atomunun elektron yoğunluğuna (ρ_i) bağlı gömülme enerjisidir ve ρ_i 'nin formu denklem 3'de verildiği gibidir.

$$\rho_i = \sum_{j,j \neq i} f_j(r_{ij}) \quad (3)$$

Burada $f_j(r_{ij})$ atomik yük yoğunluk fonksiyonudur ve denklem 4'de verildiği gibi tanımlanır.

$$f_j(r_{ij}) = \frac{f_e \exp[-\beta(r_{ij}/r_e - 1)]}{1 + (r_{ij}/r_e - \lambda)^{20}} \quad (4)$$

Farklı a ve b türleri arasındaki çiftler potansiyeli, $\phi^{ab}(r)$, denklem 5'de verilen bağıntıdan hesaplanır.

$$\phi^{ab}(r) = \frac{1}{2} \left[\frac{f^b(r)}{f^a(r)} \phi^{aa}(r) + \frac{f^a(r)}{f^b(r)} \phi^{bb}(r) \right] \quad (5)$$

Daha geniş bir elektron yoğunluğu aralığında çalışabilmek için gömme enerji fonksiyonu, üç farklı durum için aşağıda verildiği gibi tanımlanır.

$$F(\rho) = \sum_{i=0}^3 F_{ni} \left(\frac{\rho}{\rho_n} - 1 \right)^i, \quad \rho < \rho_n, \quad (6)$$

$$\rho_n = 0.85\rho_e$$

$$F(\rho) = \sum_{i=0}^3 F_i \left(\frac{\rho}{\rho_e} - 1 \right)^i, \quad \rho_n \leq \rho < \rho_0, \quad (7)$$

$$\rho_0 = 1.15\rho_e$$

$$F(\rho) = F_e \left[1 - \ln \left(\frac{\rho}{\rho_s} \right) \right] \left(\frac{\rho}{\rho_s} \right)^\eta, \quad \rho_0 \leq \rho. \quad (8)$$

EAM potansiyelinin parametrelerinin elde edilmesi ve fonksiyonları ile ilgili daha ayrıntılı bilgi ilgili kaynaklardan [21, 23, 24] alınabilir. Mevcut çalışmamızda Zr₄₈Cu₃₆Al₈Ag₈ dörtlü alaşım sistemindeki aynı tür ve farklı tür atomlar arası etkileşimleri tanımlamak için tercih edilen EAM potansiyelinin saf Zr, Cu, Al ve Ag metalleri için giriş parametreleri Tablo 1'de verilmiştir.

2.3. Çiftler dağılım fonksiyonu

Çiftler dağılım fonksiyon (PDF) analizi, bir sistemin yapısal özelliklerini, özellikle de kristaller, sıvılar ve

amorf yapılar için, ortaya çıkaran en önemli ve en sık kullanılan yöntemlerden biridir. Toplam PDF formu;

$$g(r) = \frac{V}{N^2} \left\langle \sum_{i=1}^n \frac{n(r)}{4\pi r^2 \Delta r} \right\rangle \quad (9)$$

şeklinde tanımlanır. Burada N simülasyon hücresindeki atomların sayısını, V aynı hücrenin hacmini ve $n(r)$ ise r ile $r+\Delta r$ arasındaki kabukta bulunan parçacıkların sayısını temsil etmektedir. Çalışmamızda Zr-bazlı dörtlü alaşım sisteminin, α atomu ve β atomu için kısmi PDF'si (PPDF) denklem 10'da verildiği gibi tanımlanmıştır.

Tablo 1. Saf Zr, Cu, Al ve Ag metalleri için EAM potansiyel parametreleri [21].

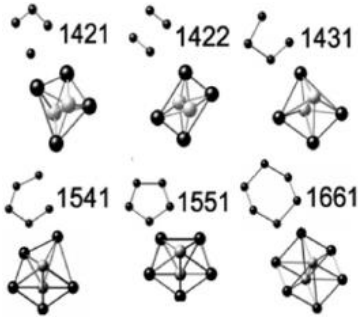
| | Zr | Cu | Al | Ag |
|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| r_e | 3.199978 | 2.556112 | 2.863924 | 2.891814 |
| f_e | 2.230909 | 1.554485 | 1.403115 | 1.106232 |
| ρ_e | 30.879991 | 21.175871 | 20.418205 | 14.604100 |
| ρ_s | 30.879661 | 21.175395 | 23.195740 | 14.604144 |
| α | 8.559190 | 8.127620 | 6.613165 | 9.132010 |
| β | 4.564902 | 4.334731 | 3.527021 | 4.870405 |
| A | 0.424667 | 0.396620 | 0.134873 | 0.277758 |
| B | 0.640054 | 0.548085 | 0.365551 | 0.419611 |
| κ | 0.5 | 0.308782 | 0.379846 | 0.339710 |
| λ | 1.0 | 0.756515 | 0.759692 | 0.750758 |
| F_{n0} | -4.485793 | -2.170269 | -2.807602 | -1.729364 |
| F_{n1} | -0.293129 | -0.263788 | -0.301435 | -0.255882 |
| F_{n2} | 0.990148 | 1.088878 | 1.258562 | 0.912050 |
| F_{n3} | -3.202516 | -0.817603 | -1.247604 | -0.561432 |
| F_0 | -4.51 | -2.19 | -2.83 | -1.75 |
| F_1 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| F_2 | 0.928602 | 0.561830 | 0.622245 | 0.744561 |
| F_3 | -0.981870 | -2.100595 | -2.488244 | -1.150650 |
| η | 0.597133 | 0.310490 | 0.785902 | 0.783924 |
| F_e | -4.509025 | -2.186568 | -2.824528 | -1.748423 |

$$g_{\alpha\beta}(r) = \frac{V}{N_\alpha N_\beta} \left\langle \sum_{i=1}^{N_\alpha} \frac{n_{i\beta}(r)}{4\pi r^2 \Delta r} \right\rangle \quad (10)$$

2.4. Honeycutt-Andersen çiftler analiz metodu

Sistemin mikro yapısında neler olup bittiği hakkında daha ayrıntılı bilgiler alabilmek için Honeycutt-Andersen (HA) çiftler analiz tekniğinden yararlanılmıştır [25]. Bu teknikle ilk olarak sistemdeki atom çiftlerinin komşu olup olmadıklarına bakılarak sınıflandırma yapılmaktadır. İkinci olarak, ortak oldukları yakın komşuların sayıları ve üçüncü olarak ta, ortak komşular arasındaki komşuluk ilişkileri göz önünde bulundurulmaktadır. İki atom, birbirlerinin belli bir kesme mesafesi içerisinde olduklarında, yakın komşular şeklinde kabul edilip bağlı çift olarak adlandırılırlar. Burada, kesme mesafesi toplam PDF eğrilerinin başlangıç noktasından ilk minimum değerine kadar olan kısmı içermektedir. Honeycutt ve Andersen, bağlanmış çiftleri ayırt edebilmek için i, j, l ve m olmak üzere dört tane parametre kullanmıştır.

Herhangi bir atom sistemi A – B bir bağ oluşturursa, $i = 1$, aksi halde $i = 2$ olur. j sayısı, hem A atomu hem de B atomu ile bağ yapan yakın komşuların sayısını belirtir. l , hem A atomu hem de B atomu ile bağ yapan yakın komşular arasında oluşan bağ sayısını temsil eder. m , hem A atomu hem de B atomu ile bağ yapan yakın komşular arasındaki bağların nasıl oluştuğunu gösterir. Bağlar sırayla bağlanırsa, $m = 1$, yoksa $m = 2$ olur. HA formülüne dayanarak, beş katlı simetri bağı ve diğer farklı bağlar bilgisayardan elde edilebilir. 1551 bağlanmış çiftler, iki yakın bağ çiftine sahip beş bağlanmış çifti olan beş ortak komşusu olan iki kök çifti atomunu temsil eder. Benzer analiz, Şekil 1'de gösterildiği gibi diğer bağlı çiftler için de geçerlidir. Bağlanan çiftlerin, sıvı metallerdeki kısa menzil düzeni (SRO) yansıttığını belirtmek gerekir. Sıvıdaki 1551, 1541 ve 1431 çiftlerinin sayısı, ikosahedral derecesinin doğrudan bir ölçümüdür. Burada 1551 bağlı çiftleri ideal ikosahedrayı (*icos*), 1541 ve 1431 bağlı çiftleri zorlanmış ikosahedrayı (*deficos*) temsil ederken 1421 bağlı çiftleri *fcc* kristal yapısının karakteristik bağ çiftleri, 1421+1422 bağlı çiftleri, *hcp* kristal yapısının karakteristik bağ çiftleri ve 1661+1441 bağlı çiftleri ise *bcc* kristal yapıyı temsil eden karakteristik bağ çiftleridir.

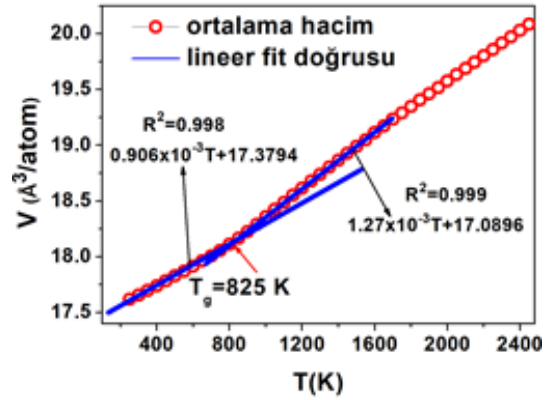


Şekil 1. Bazı bağlı çiftler için şematik diyagram [26].

3. Bulgular

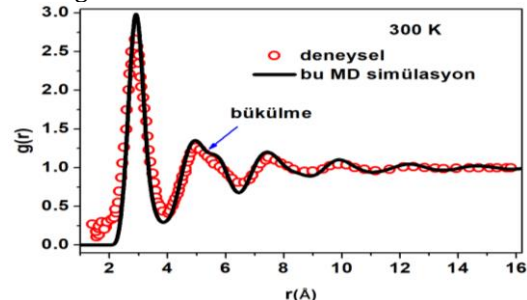
$Zr_{48}Cu_{36}Al_8Ag_8$ dörtlü alaşımının hızlı soğutma sürecinde cam oluşum süreci ve atomik yapısının gelişimi EAM potansiyeli kullanılarak klasik MD simülasyon ile araştırılmıştır. Metalik camların en önemli termodinamik özelliklerinden biri cam geçiş sıcaklığıdır (T_g). T_g , hacim-sıcaklık (V - T), enerji-sıcaklık (E - T), öz ısı-sıcaklık (C_p - T) ve Wentt-Abraham parametresi-sıcaklık (R^{WA} - T) eğrilerinden belirlenebilir. Çalışmamızda T_g Şekil 2'de verilen V - T grafiğinden yararlanarak belirlenmiştir. Şekilden görüldüğü gibi soğutma sürecinde 900 - 2400 K arasında V - T eğrisi neredeyse lineer olarak azalırken 800 - 900 K arasında eğimde bir değişim olmakta ve 200 - 850 K arasında yine farklı bir eğime sahip neredeyse lineer bir davranış gözlenmiştir. Farklı eğimlere sahip iki eğriye çekilen lineer fit doğrularının kesişme noktası T_g olarak kabul edilmiştir. T_g öncesi ve sonrası lineer fit denklemleri sırasıyla $V_{\text{önce}}(T)=1.27 \times 10^{-3}T+17.0896$ ve $V_{\text{sonra}}(T)=0.906 \times 10^{-3}T+17.3794$ olarak belirlenmiş ve Şekil 2'de ilgili doğrular üzerinde de gösterilmiştir. Güvenilir bir lineer fit yapıp yapılmadığını kontrol için, serbestlik

derecelerini hesaba katan düzeltilmiş R^2 değerleri hesaplanmıştır. R^2 değerinin 1'e yakın çıkması, yapılan fit işleminde sapmaların çok az olduğunu ve dolayısıyla başarılı bir fitleme gerçekleştirildiğini göstermektedir. Mevcut çalışmada $V_{\text{önce}}(T)$ ve $V_{\text{sonra}}(T)$ fit doğruları için elde edilen R^2 değerleri sırasıyla 0.999 ve 0.998 olup bu değerler 1'e oldukça yakındır. Lineer doğruların kesişme noktası $T_g=825$ K'dir. Bu değer, deneysel yöntemle elde edilen $T_g=683$ K [27] ve $T_g=703$ K [28] değerlerinden sırasıyla %17.2 ve %14.8 daha büyüktür. Sonuçlar arasındaki farklılık, deneylerde ve MD simülasyonlarında kullanılan soğutma oranları arasındaki büyük fark göz önünde tutulduğunda makul görülebilir.



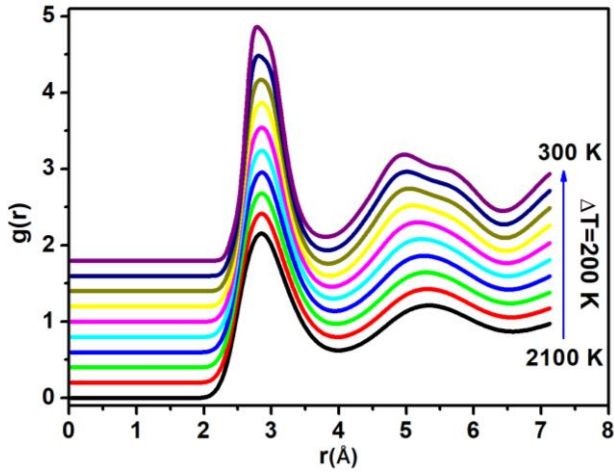
Şekil 2. Hızlı soğutma sürecinde ortalama hacmin sıcaklığa bağlı değişimi.

Hızlı soğutma sürecinde sistem içinde oluşan yapısal değişimleri gözlemlemek için PDF ve PPDF eğrileri hesaplanmıştır. MD simülasyonu ile 300 K sıcaklıkta elde edilen toplam PDF ile daha önce Xu ve arkadaşları [29] tarafından deneysel olarak elde edilen $g(r)$ eğrisi karşılaştırılmalı olarak Şekil 3'de verilmektedir. Sonuçlarımızın deneysel sonuçlarla büyük oranda uyumlu olduğu gözükmektedir. Her iki $g(r)$ eğrisinin piklerinin konumları ve salınımları birbirleri ile tutarlıdır. Diğer yandan MD simülasyondan elde edilen $g(r)$ eğrisinin ikinci pikinde, metalik camlar için karakteristik bir özellik olan bükülme (splitting) görülmektedir. Aynı durum deneysel $g(r)$ 'de de gözükmektedir. Tek başına bu analiz sonucuna bakarak yorum yapıldığında EAM potansiyelinin sistem içindeki etkileşimleri açıklamada büyük oranda başarılı olduğu söylenebilir. Fakat bu sonuç sistemin her fiziksel özelliğini doğru açıklayacağı anlamını taşımamaktadır ve daha ayrıntılı analizlerin yapılması gerekmektedir.



Şekil 3. 300 K de MD simülasyondan elde edilen ve deneysel [29] $g(r)$ eğrileri.

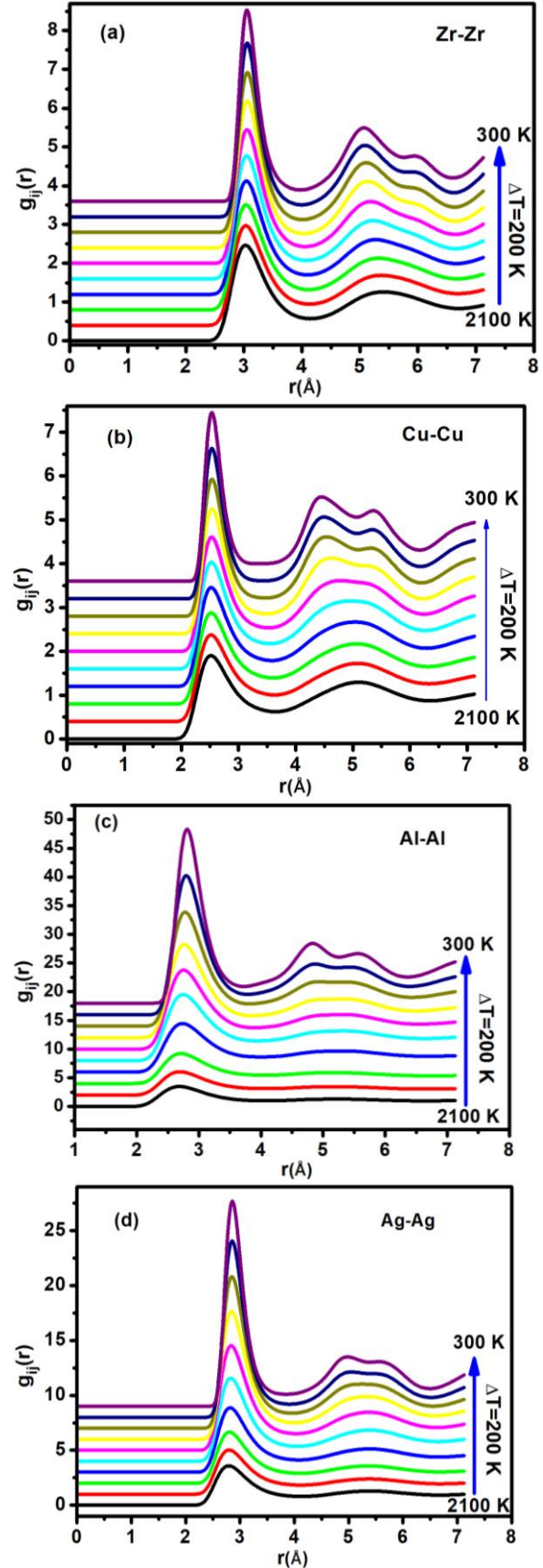
Toplam $g(r)$ eğrilerinin sıcaklığa bağlı değişimini görebilmek için farklı sıcaklıklarda (300, 500, 700, 900, 1100, 1300, 1500, 1700, 1900 ve 2100 K) elde edilen $g(r)$ eğrileri Şekil 4'de sunulmuştur. Yüksek sıcaklıklardan başlayarak (2100 K) 900 K sıcaklığa kadar elde edilen $g(r)$ eğrileri sıvı sistemlere ait tipik daha geniş ve daha yumuşak pik davranışı sergilemektedir. Sıcaklığın daha da azalmasıyla, 700 K'den itibaren $g(r)$ 'nin ikinci pikinde hafif bir bükülme meydana gelmekte ve azalan sıcaklıkla bükülme daha da belirginleşmektedir. Dahası sıvı yapılara ait $g(r)$ davranışından farklı olarak $g(r)$ eğrilerinin pik yüksekliklerinin belirgin bir şekilde arttığı ve özellikle birinci pikin genişliğinin de azaldığı görülmektedir. Elde edilen bulgular sistemin sıvı yapıdan amorf yapıya geçiş yaptığına işaret eder.



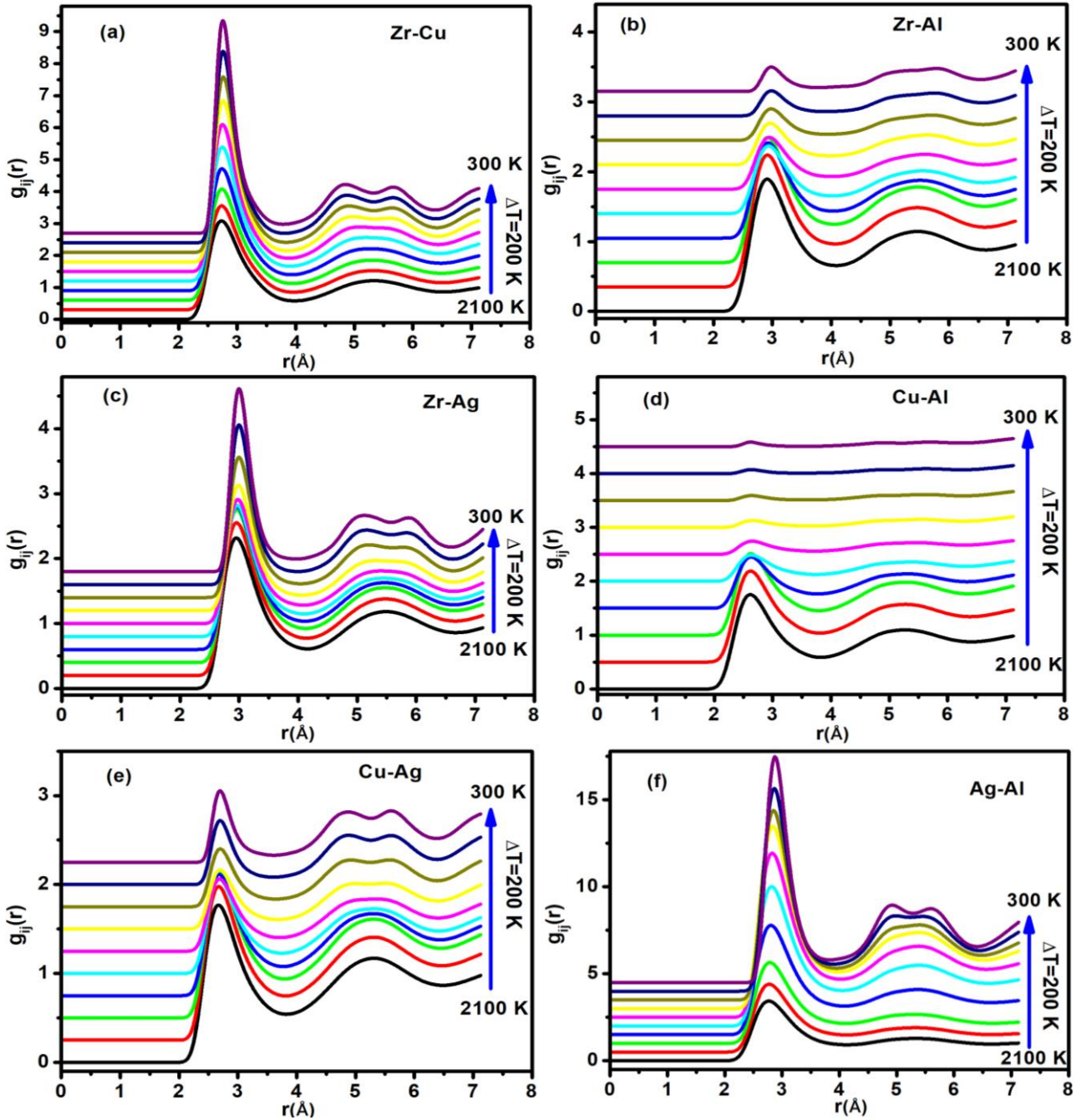
Şekil 4. MD simülasyondan elde edilen toplam PDF eğrilerinin sıcaklığa bağlı değişimi.

Toplam PDF, sistem hakkında genel bir bilgi verirken, PPDF eğrileri ise sistemdeki atomlar arasında neler olup bittiği hakkında daha ayrıntılı bilgiler sunmaktadır ve direkt olarak deneyden elde edilmesi zordur [26]. Zr-Zr, Cu-Cu, Al-Al ve Ag-Ag çiftlerinin PPDF eğrileri sıcaklığın fonksiyonu olarak Şekil 5'de verilmiştir. Bu dört çift için düşük sıcaklıklara doğru bütün PPDF eğrilerinin ikinci piklerinde camı sistemlere has bir bükülme meydana gelmiş ve azalan sıcaklıkla birlikte daha da belirgin bir görünüm kazanmıştır. Zr-Zr ve Cu-Cu çiftlerinin $g(r)$ eğrilerinin davranışı Şekil 4 'te açıklaması yapılan toplam $g(r)$ davranışına benzer bir davranış sergilemektedir. Fakat Al-Al ve Ag-Ag çiftleri için aynı şeyleri söylemek zordur. Çünkü Şekil 5 (c) ve (d)'de görüldüğü gibi, sıcaklığın düşmesiyle birlikte her iki çift için de PPDF davranışları diğer çiftlere (Zr-Zr ve Cu-Cu) göre büyük farklılık göstermektedir. Bu çiftler için aşırı soğutulmuş bölgeye (supercooled region) karşılık gelen 1500 K'den başlayarak PPDF eğrilerinin birinci ve ikinci piklerinin yüksekliklerinde görülen belirgin bir artış azalan sıcaklıkla birlikte daha da etkili olmaktadır. Al-Al ve Ag-Ag çiftlerinin davranışı büyük oranda bir birlerine benzer olsa da, özellikle Al-Al çiftindeki etkileşimler Ag-Ag'ye göre çok daha keskindir. Her iki çift için gözlenen anormal davranışların nedeni merkezde bulunan bir Al (veya

Ag) atomunun birinci, ikinci ve diğer kabuklarında bulunan Al (veya Ag) atomlarının bulunma olasılığının çok fazla olduğuyla ilgilidir.



Şekil 5. (a) Zr-Zr, (b) Cu-Cu, (c) Al-Al ve (d) Ag-Ag aynı tür çiftlerin $g_{ij}(r)$ eğrilerinin sıcaklığa bağlı değişimleri.

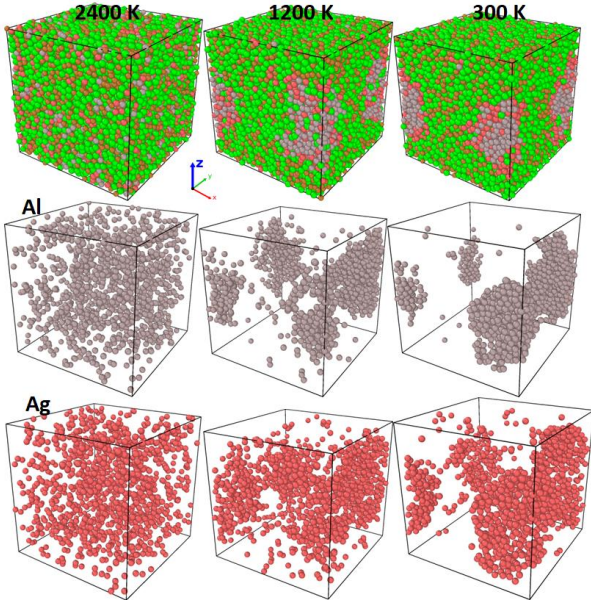


Şekil 6. (a) Zr-Cu, (b) Zr-Al, (c) Zr-Ag, (d) Cu-Al, (e) Cu-Ag ve (f) Ag-Al farklı tür çiftlerin $g_{ij}(r)$ eğrilerinin sıcaklığa bağlı değişimleri.

Zr-Cu, Zr-Al, Zr-Ag, Cu-Al, Cu-Ag ve Al-Ag farklı atom çiftleri için elde edilen $g_{ij}(r)$ eğrilerinin sıcaklığa bağlı değişimleri Şekil 6'da verilmiştir. Grafiklerden bütün atom çiftleri için düşük sıcaklıklarda elde edilen $g_{ij}(r)$ eğrilerinin ikinci piklerindeki bükülme açık bir şekilde görülmektedir. Normal şartlarda sistem soğutulduğu zaman metalik camı sistemler için simülasyon hücresinin hacminin azalmasından ve doğal olarak da yoğunluğunun artmasından dolayı $g_{ij}(r)$ eğrilerinin pik yüksekliklerinin artması ve genişliklerinin azalması beklenir. Fakat çalışmamızda Şekil 6(b), (d) ve (e)'de görüldüğü gibi azalan sıcaklıkla birlikte piklerin şiddetleri de azalmaktadır. Bunun nedeni Al (veya Ag) atomlarının Cu ve Zr atomları ile bir araya gelme eğilimlerinin az ve kendi türü atomlarla komşuluk yapma eğiliminde olmasıdır. Özellikle Şekil 6(d)

verilen Cu-Al çifti için düşük sıcaklıklarda hesaplanan $g_{ij}(r)$ eğrilerinin pikleri çok zayıftır. Bu da Al atomları çevresinde Cu veya Cu atomları çevresinde Al atomlarının bulunma olasılığının çok düşük olması anlamını taşımaktadır. Bunların tam tersi davranış ise Şekil 6(f)'de Ag-Al çifti için gözlenmiştir. Ag-Al çiftinin $g_{ij}(r)$ eğrilerin pikleri sıcaklığın azalmasıyla birlikte çok şiddetli ve keskin bir hal almaktadır. Bu davranış Ag ve Al atomlarının sistemdeki diğer atomlara göre birbirleri ile bir araya gelme eğilimlerinin çok daha fazla olması anlamına gelir. Bu durum Şekil 7'de verilen simülasyon hücre görüntülerinden daha net bir şekilde görülebilmektedir. MD simülasyonlarında PPDF'lerin hesaplanmasında simülasyon hücresinin hacmi birinci derecede etkilidir. PPDF eğrilerinin ilk ve ikinci piklerinin bu denli keskin olması Al ve Ag

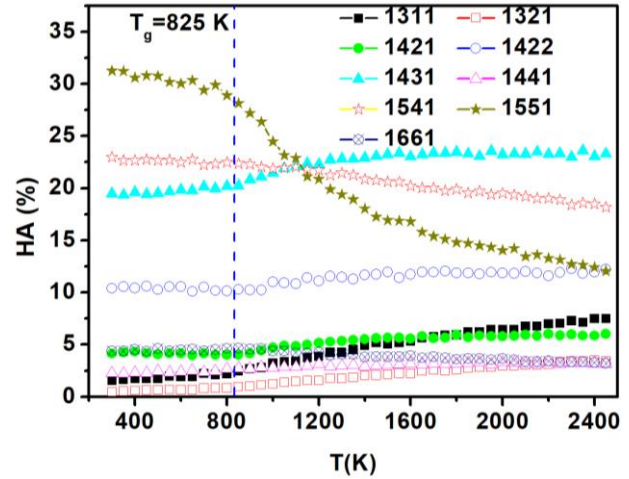
atomlarının kendi türlerinden atomlar ile bir araya gelme isteğinin fazla olması anlamına gelir. Yüksek sıcaklıklarda böyle bir durum gözlenmezken daha düşük sıcaklıklarda Al ve Ag atomlarının bir araya gelme veya topaklanma eğilimleri gerçekten ilginçtir. Bu durumu daha iyi görebilmek için sistemin MD hücresinin farklı sıcaklıklarda (2400, 1200 ve 300 K) elde edilen görüntüleri Şekil 7'da gösterilmiştir. 2400 K'de sistemdeki bütün atomların rastgele dağıldığı ve yalnızca Al (veya Ag) atomlarının dağılımına bakıldığında da yine rastgele ve homojen dağılımının olduğu açık bir şekilde görülebilmektedir. Sıcaklık 1200 K'e düştüğünde Zr ve Cu atomları neredeyse homojen olarak dağılmış iken Al ve Ag atomlarının topaklanmaya başladığı her üç şekilden görülebilmektedir. Son olarak, sıcaklık 300 K'e düştüğünde Al ve Ag atomlarının topaklanması daha da artmaktadır. Şekilden 300 K'deki Al ve Ag atomlarının dağılımına bakıldığında Al atomlarının Ag atomlarına göre bir araya gelme (topaklanma) eğiliminin çok daha fazla olduğu görülmüştür. Al atomlarının topaklanma davranışı daha önce $Cu_{45}Zr_{45}Al_{10}$ [30] ve $Zr_{50}Cu_{50-x}Al_x$ ($0 \leq x \leq 50$) alaşım serisi [31] için rapor edilen MD simülasyon çalışmalarında da gözlenmiş olup bildiğimiz kadarı ile kullandığımız EAM potansiyeli için Ag atomlarının da Al atomlarına benzer bir davranış sergilediğine dair rapor edilmiş bir çalışma yoktur.



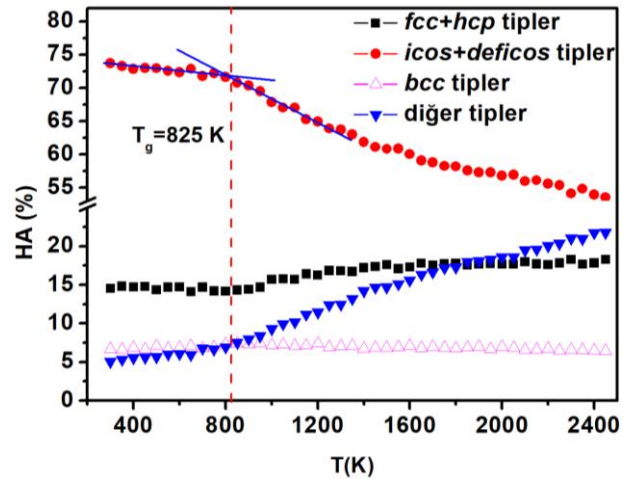
Şekil 7. 2400, 1200 ve 300 K sıcaklıklarda elde edilen MD simülasyon hücresinin görüntüleri. Yeşil, kahverengi, gri ve kırmızı renkleri sırasıyla Zr, Cu, Al ve Ag atomlarını temsil etmektedir.

Sistemin kısa menzil düzeni (SRO) hakkında bilgi almak ve topolojik SRO'sunu karakterize etmek için HA [25, 32, 33] ve Voronoi mozaikleme (VT) [34] yöntemi yaygın olarak kullanılmaktadır. Çalışmamızda, sistemin mikro yapısının gelişimi hakkında bilgi almak için HA analizi metodu tercih edilmiş olup analiz sonuçlarından elde edilen en baskın bağlı çiftlerin sıcaklığa göre değişimleri Şekil 8'de verilmiştir. Sonuçlarımızda %2'den daha düşük

fraksiyona sahip olan bağlı çiftler gösterilmemiştir. $Zr_{48}Cu_{36}Ag_8Al_8$ alaşımında bütün sıcaklıklar için 1541, 1431 ve 1551 bağlı çiftleri her zaman daha baskın olmuştur. Bu durum daha uygun enerji nedeniyle ikosahedra düzeninin tercih edildiğini gösterir [10, 30]. 1431 bağlı çiftlerinin sayısı sıcaklığın azalmasıyla birlikte azalırken 1541 ve özellikle 1551 bağlı çiftlerinin sayıları keskin bir şekilde artmış (2450 K'de ~%18.12'den ve 300 K'de ~%31.25'e) ve daha sonra bu artış oranı camsı geçiş sıcaklığına karşılık gelen 825 K civarında eğimini değiştirerek farklı bir eğimle artmaya devam etmiştir. 1422 bağlı çiftlerinin fraksiyonu sıcaklığa duyarlı bir şekilde neredeyse değişmemektedir. Daha çok sıvı ve karışık sistemlerde bulunan 1311 ve 1321 bağlı çiftlerinin sayısı sıcaklığın düşmesiyle azalmıştır. *bcc* kristal yapıyı temsil eden 1441 bağlı çiftlerinin sayısında sıcaklığa bağlı çok büyük bir değişim olmazken, 1661 bağlı çiftlerinin sayısı azalan sıcaklıkla birlikte hafifçe artma eğilimindedir.



Şekil 8. 1311, 1321, 1421, 1422, 1431, 1441, 1541, 1551 ve 1661 HA indekslerinin sıcaklığa bağlı değişimi.



Şekil 9. *icos+deficos* tipler, *fcc+hcp* tipler, *bcc* tipler ve diğer tiplerin sıcaklığa bağlı değişimi.

Şekil 9 topolojik tiplerin toplamalarının sıcaklığa bağlı değişimlerini göstermektedir. Burada 1421 ve 1422 bağlı çiftlerinin toplamı *fcc+hcp* tipleri, 1541, 1431 ve 1551 bağlı çiftlerinin toplamı *icos+deficos* tipleri, 1441

ve 1661 bağlı çiftlerinin toplamı ise *bcc* tipleri temsil ederken bunların dışında kalanlar ise *diğer* tipler olarak gösterilmiştir. *icos+deficos* tiplerin toplamı 2450 K'deki toplam bağlı çift türlerinin $\sim\%53.5$ 'ünü oluşturmaktadır. Sıcaklık 300 K'e düştüğünde bu oran $\sim\%73.7$ artmıştır. Dörtlü $Zr_{48}Cu_{36}Al_8Ag_8$ BMG alayımında hızlı soğutma sürecinde ikosahedral SRO'nun gelişerek artmaya devam ettiğine ve yoğun paketlenmiş atomik yapının varlığına işaret eden sonuçlarımız Xu ve arkadaşlarının [29] deneyden elde ettikleri sonuçları Ters Monte Carlo yöntemi kullanarak analiz ettikleri sonuçlarla büyük oranda uyumludur. Diğer yandan *bcc*-tiplerin toplamı azalan sıcaklıkla neredeyse değişmezken, *fcc*-tiplerin toplamı azalmış ve son olarak *diğer*-tiplerin toplamının hızla azaldığı gözlenmiştir. *icos+deficos* tiplerin sıcaklığa bağlı değişim eğrisinde eğim farklarının olduğu iki sıcaklık bölgesine lineer fit doğruları çizerek belirlenen kesişme noktasının V-T (Şekil 2'de) grafiğinden elde ettiğimiz $T_g=825$ K sıcaklık noktasıyla tutarlı olduğu görülmüştür.

4. Tartışma ve Sonuç

Çalışmamızda $Zr_{48}Cu_{36}Al_8Ag_8$ dörtlü alayım sisteminin hızlı soğutma esnasında cam oluşum süreci ve atomik yapı gelişimi gömülü atom metot potansiyeli kullanılarak klasik moleküler simülasyon ile incelenmiştir. Yapısal gelişim ve cam oluşum sürecini incelemek için ortalama hacim-sıcaklık, çiftler dağılım fonksiyonu ve Honeycutt-Andersen çift analiz metodu kullanılmıştır. Analiz sonuçlarından belirlenen cam geçiş sıcaklığı $T_g=825$ K ve 300 K de elde edilen toplam çiftler dağılım fonksiyonu literatürde rapor edilen deneysel sonuçlarla uyumlu olduğu görülmüştür. Zr-Zr ve Cu-Cu çiftleri için elde edilen kısmi çiftler dağılım fonksiyonlarının pikleri sıcaklıktaki düşüşe bağlı olarak normal bir artış eğilimi gösterirken, Al-Al ve Ag-Ag çiftleri için bu durumun çok farklı olduğu ve düşük sıcaklıklara doğru çok yüksek pikler ürettiği gözlenmiştir. Yapılan incelemelerle bu davranışın nedeninin simülasyon hücresindeki Al ve Ag atomlarının kendi türleri ile yakın olmayı tercih ettiği ve bunun sonucu olarak ta düşük sıcaklıklara doğru bir araya geldiği (topaklandığı) görülmüştür. Honeycutt-Andersen çift analizi ikosahedral kısa menzil düzeni temsil eden 1431, 1541 ve 1551 bağlı çiftlerinin bütün sıcaklıklarda baskın olduğunu göstermiştir. Ayrıca bütün bağlı çiftler içinde ideal ikosahedral kısa menzil düzeni temsil eden 1551 bağlı çiftlerinin azalan sıcaklıkla yüksek oranda artışı gözlenmiştir. Bu durum hızlı soğutma sürecinde kısa menzil düzeninin gelişerek artmaya devam ettiğini gösterir. Sonuçlarımız daha önce rapor edilen deneysel ve teorik sonuçlarla tutarlı bulunmuştur.

Sonuç olarak seçilen gömülü atom potansiyeli sistemin yapısal özelliklerini büyük oranda başarılı bir şekilde açıklıyor olsa da, Al ve Ag metalleri için kullanılan potansiyel parametrelerinin alayım sistemlerinde daha güvenilir sonuçlar üretebilmesi için tekrar gözden geçirilmesi önerilmektedir.

Teşekkür

Çalışmanın tartışma sürecinde eşsiz ve faydalı fikirlerini bizimle paylaşan Dr. Cem CANAN ve Dr. Mutlu ÇOLAKOĞULLARI' na teşekkürü borç biliriz. Ayrıca bu çalışmanın yapılabilmesi için gerekli ortamı sağlayan Trakya Üniversitesi Eğitim Fakültesine teşekkür ederiz.

Kaynakça

- [1] Karasu B., Yanar A. O., Erdoğan O., Kartal S., Ak G., Pirangil S. E. 2017. Metallic Glasses, Şişe Cam Technical Bulletin, 45(2(231)), 5-17.
- [2] Ozdemir Kart S., Tomak M., Uludogan M., Cagin T. 2006. Structural, thermodynamical, and transport properties of undercooled binary Pd-Ni alloys, Materials Science and Engineering A, 435-436, 736-744.
- [3] Xu J., Xiang M., Dang B., Jian Z. 2017. Relation of cooling rate, undercooling and structure for rapid solidification of iron melt, Computational Materials Science, 128, 98-102.
- [4] Qi Y., Cagin T., Kimura Y., Goddard III W. A. 1991. Molecular-dynamics simulations of glass formation and crystallization in binary liquid metals: Cu-Ag and Cu-Ni, Phys. Rev. B, 59(5), 3527-3533.
- [5] Dalgic S. S. S., Çeltek M. 2011. Glass forming ability and crystallization of CuTi intermetallic alloy by molecular dynamics simulation, Journal of Optoelectronics and Advanced Materials, 13(11-12), 1563-1569.
- [6] Inoue A., Kita K., Zhang T., Masumoto T. 1989. An Amorphous $La_{55}Al_{25}Ni_{20}$ Alloy Prepared by Water Quenching, Materials Transactions, 30(09), 722-725.
- [7] Inoue A. 2015. Bulk Glassy Alloys: Historical Development and Current Research, Engineering, 1(2), 185-191.
- [8] Zhong L., Wang J., Sheng H., Zhang Z., Mao S. X. 2014. Formation of monatomic metallic glasses through ultrafast liquid quenching, Nature, 512(7513), 177-80.
- [9] Inoue A., Takeuchi A. 2011. Recent development and application products of bulk glassy alloys, Acta Materialia, 59(6), 2243-2267.
- [10] Chen H. . 1974. Thermodynamic considerations on the formation and stability of metallic glasses, Acta Metallurgica, 22(12), 1505-1511.
- [11] Inoue A. 2000. Stabilization of metallic supercooled liquid and bulk amorphous alloys, Acta Materialia, 48(1), 279-306.
- [12] Wang W. H., Dong C., Shek C. H. 2004. Bulk metallic glasses, Materials Science and Engineering: R: Reports, 44(2-3), 45-89.
- [13] Johnson W. L. 1996. Bulk metallic glasses - A new

- engineering material, *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, 1(3), 383–385.
- [14] Celtek M., Sengul S., Domekeli U., Canan C. 2016. Molecular dynamics study of structure and glass forming ability of Zr₇₀Pd₃₀ alloy, *The European Physical Journal B*, 89(3), 1–6.
- [15] Sengul S., Celtek M., Domekeli U. 2017. Molecular dynamics simulations of glass formation and atomic structures in Zr₆₀Cu₂₀Fe₂₀ ternary bulk metallic alloy, *Vacuum*, 136, 20–27.
- [16] Celtek M., Sengul S. 2018. The characterisation of atomic structure and glass-forming ability of the Zr–Cu–Co metallic glasses studied by molecular dynamics simulations, *Philosophical Magazine*, 98(9), 783–802.
- [17] Zhang Q., Zhang W., Inoue A. 2006. New Cu–Zr-based bulk metallic glasses with large diameters of up to 1.5cm, *Scripta Materialia*, 55(8), 711–713.
- [18] Zhang Q., Zhang W., Inoue A. 2007. Preparation of Cu₃₆Zr₄₈Ag₈Al₈ Bulk Metallic Glass with a Diameter of 25 mm by Copper Mold Casting, *Materials Transactions*, 48(3), 629–631.
- [19] Smith W., Forester T. R. 1996. DL_POLY 2.0: A general-purpose parallel molecular dynamics simulation package, *Journal of Molecular Graphics*, 14(3), 136–141.
- [20] Nosé S. 1984. A unified formulation of the constant temperature molecular dynamics methods, *The Journal of Chemical Physics*, 81(1), 511–519.
- [21] Zhou X. W., Johnson R. A., Wadley H. N. G. 2004. Misfit-energy-increasing dislocations in vapor-deposited CoFe/NiFe multilayers, *Physical Review B*, 69(14), 144113.
- [22] Daw M. S., Baskes M. I. 1984. Embedded atom method: derivation and application to impurities, surfaces and other defects in metal, *Physical Review B*, 29(12), 6443–6453.
- [23] Celtek M., Sengul S. 2019. Effects of the cooling rate on the atomic structure and the glass formation process of Co₉₀Zr₁₀ metallic glass investigated by molecular dynamics simulations, *Turkish Journal of Physics*, 43, 11 – 25.
- [24] Celtek M., Domekeli U., Sengul S. 2019. Moleküler Dinamik Benzetim Yöntemi ile Isıtma İşlemi Sırasında Platin Metalinin Yapısal Gelişimi ve Erime Noktası Üzerine Atomlar-arası Potansiyel Etkisinin Araştırılması (Investigation of the Effect of Interatomic Potential on the Structural Development, *BEU Journal of Science*, 8(2), 413–427.
- [25] Honeycutt J. D., Andersen H. C. 1987. Molecular Dynamics Study of Melting and Freezing of Small Lennard-Jones Clusters, *Journal of Physical Chemistry*, 91(24), 4950–4963.
- [26] Celtek M., Sengul S. 2018. Thermodynamic and dynamical properties and structural evolution of binary Zr₈₀Pt₂₀ metallic liquids and glasses: Molecular dynamics simulations, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 498, 32–41.
- [27] Zhang Q., Zhang W., Inoue A. 2008. Unusual Glass-Forming Ability of New Zr-Cu-Based Bulk Glassy Alloys Containing an Immiscible Element Pair, *Materials Transactions*, 49(11), 2743–2746.
- [28] Tang R., Zhou B., Ma Y., Jia F., Zhang X. 2015. Numerical Simulation of Zr-based Bulk Metallic Glass During Continuous Casting Solidification Process, *Materials Research*, 18(suppl 1), 3–9.
- [29] Xu Y., Yu M., Xu R., Wang X., Wang Z., Liang Y., Lin J. 2016. Short-to-Medium-Range Order and Atomic Packing in Zr₄₈Cu₃₆Ag₈Al₈ Bulk Metallic Glass, *Metals*, 6(10), 240.
- [30] Ward L., Agrawal A., Flores K. M., Windl W. 2012. Rapid Production of Accurate Embedded-Atom Method Potentials for Metal Alloys, *Materials Science; Computational Physics*, 12(09), 0619.
- [31] Celtek M., Sengul S., Domekeli U. 2017. Glass formation and structural properties of Zr₅₀Cu_{50-x}Al_x bulk metallic glasses investigated by molecular dynamics simulations, *Intermetallics*, 84, 62–73.
- [32] Celik F. A., Kazanc S. 2013. Crystallization analysis and determination of Avrami exponents of CuAlNi alloy by molecular dynamics simulation, *Physica B: Condensed Matter*, 409(1), 63–70.
- [33] Celik F. A. 2014. Molecular dynamics simulation of polyhedron analysis of Cu–Ag alloy under rapid quenching conditions, *Physics Letters A*, 378(30–31), 2151–2156.
- [34] Voronoi G. 1908. New Parametric Applications Concerning the Theory of Quadratic Forms - Second Announcement, *J. Reine Angew. Math*, 134, 198–287.
- [35] Doye J. P. K., Wales D. J. 1996. The Structure and Stability of Atomic Liquids: From Clusters to Bulk, *Science*, 271(5248), 484–487.