

## Amorf Bakırın Yapısal Kararlılığı Üzerine Yaşlandırma Etkisi

Yavuz GÜRBÜZ<sup>1</sup>, Soner ÖZGEN<sup>2\*</sup>

<sup>1</sup> Fizik Bölümü, Fen Fakültesi, Fırat Üniversitesi, Elazığ, Türkiye

<sup>2</sup> Fizik Bölümü, Fen Fakültesi, Fırat Üniversitesi, Elazığ, Türkiye

<sup>1</sup> y.gurbuz.77@gmail.com, <sup>2\*</sup> sozgen@firat.edu.tr

(Geliş/Received: 05/01/2020;

Kabul/Accepted: 02/03/2020)

**Öz:** Amorf metal malzemeler sahip oldukları fiziksel özellikler nedeniyle ileri teknoloji ürünlerinde sıklıkla kullanılmaktadır. Ancak, bu malzemeler termodinamik denge dışındadır ve sıcaklık, basınç ya da zamanla yapısal olarak değişip kararlı hale geçme eğilimi gösterirler. Bu çalışmada, önce sıvı fazdaki bakır modeller üç farklı hızla soğutulmuş ve sonra bu amorf modellerin farklı sıcaklıklarda yaşlanma davranışları incelenmiştir. Simülasyon çalışmalarında atomlar arasındaki fiziksel etkileşimler gömülü atom metodu ile temsil edilmiş ve moleküler dinamik integrasyonları Verlet algoritması ile gerçekleştirilmiştir. Sonuçta düşük sıcaklıklarda yaşlandırılan amorf yapıların daha geç kristallendiği ve yüksek soğutma hızı ile soğutulmuş elde edilen amorf modellerin hem sıcaklığa hem de yaşlandırmaya karşı daha dayanıklı oldukları belirlenmiştir.

**Anahtar kelimeler:** Amorf bakır, Moleküler dinamik, Gömülü atom metodu.

### Ageing Effect on Structural Stability of Amorphous Copper

**Abstract:** Amorphous metal materials are frequently used in high technology products due to their physical properties. However, these materials are out of thermodynamic equilibrium and tend to change their structural properties with changing in temperature, pressure or ageing. In this study, the copper models in the liquid phase were solidified by cooling at three different speeds. Two of the solidified models were found to have amorphous structure and then the aging behavior of these amorphous models at different temperatures were examined. In simulation studies here, physical interactions between atoms were represented by the embedded atom method and molecular dynamic integrations were realized by Verlet algorithm. As a result, it is determined that the amorphous structures aged at low temperatures crystallize later and amorphous models obtained by cooling with high cooling rate are more resistant to both temperature changes and aging.

**Key words:** Amorphous copper, Molecular dynamics, Embedded atom method.

#### 1. Giriş

Camsı alaşımların ve amorf metallerin, kristal yapıları emsallerine göre mekanik açıdan daha esnek, yüksek sertlik, çok iyi manyetik özellikler sergilemeleri bunların medikal, uzay ve savunma sanayi başta olmak üzere pek çok teknolojik alanda kullanılmalarına imkan sağlar. Bu malzemelerin sıcaklık, basınç, zor ve yaşlanma gibi etkiler altında kararsız davranarak kristallenme eğilimi göstermeleri ise en önemli problemlerinden birisidir [1-3]. Teknolojik uygulamalarda mono atomik amorf malzemeler yerine bunların oksit bileşikleri ya da diğer elementler ile katılanmış alaşım formları oluşturularak mevcut problemler aşılmaya çalışılmaktadır [4]. İkinci üçüncü ve hatta dördüncü element katılanması amorf malzemelerin temel fiziksel özelliklerini değiştirdiği gibi kristallenmeye karşı direncini de artırmaktadır. Amorf malzeme içerisinde kristal oluşumu genellikle çekirdeklenme ve büyüme teorileriyle açıklanmakta ve bu davranışı baskılayacak şekilde amorf malzeme üretim teknikleri veya katılama teknikleri geliştirilmeye çalışılmaktadır. Liu ve arkadaşları [5]  $Cu_{40}Zr_{44}Ag_8$  alaşımının mikro yapısı ve mikro sertliği üzerine soğutma hızının etkisini incelemişlerdir. Bu çalışmada hızlı soğutma oranları ile oluşturulan tam amorf yapıya kıyasla düşük soğutma oranları için amorf yapının homojen olmayan yapıya sahip olduğu ve bu nedenle mikro sertlik değerini değiştirdiği sonucuna ulaşılmıştır. Bu homojen olmayan yapılar düşük soğutma oranları nedeniyle amorf yapıda meydana gelen kristal oluşumuna atfedilmiştir. Bir başka çalışmada soğutma hızının  $Zr_{70}Cu_{20}Ni_{10}$  camsı alaşımın kristallenmesi üzerine etkileri incelenmiş ve ikisi arasında yakın bir ilişki olduğu gözlenmiştir [6]. Amorf yapılar üretilirken uygulanan soğutma hızının artması halinde termodinamik ve yapısal kararlılığın arttığını gösteren farklı çalışmalar da literatürde bulunmaktadır [7, 8]. Bu durumda temel sorun, amorf malzeme içinde kristallenmenin atomik mekanizmasının tam olarak anlaşılması olacaktır. Ayrıca, bu

\* Sorumlu yazar: [sozgen@firat.edu.tr](mailto:sozgen@firat.edu.tr). Yazarın ORCID Numarası: <sup>2</sup> 0000-0003-4292-9187

mekanizma üzerinde sıcaklığın, zamanın ve amorf malzemenin üretilme yöntemlerinin etkisinin belirlenmesi de önemli olacaktır.

Kristallenmenin çekirdeklenme ve büyüme teorilerinin atomik ölçekte incelenmesi moleküler dinamik simülasyonları ile yapılabilmektedir [9-11]. Moleküler dinamik simülasyonları, model malzeme içindeki atomların belirli bir fiziksel kuvvet alanındaki hareket denklemlerinin sayısal olarak çözümünü içerir [12]. Böylece, her bir atom üzerine etkiyen kuvvet ve atomik hareketlilikler zamana bağlı incelenebilir. Bu hesaplamalarda sonuçları etkileyen en önemli faktör kuvvetlerin belirlenmesinde kullanılan potansiyel enerji fonksiyonunun seçimidir. Metalik modeller için gömülü atom metodu (Embedded Atom Method - EAM) potansiyel yaklaşımının deneysel sonuçlara yakın sonuçlar ürettiği bilinmektedir [13]. Bakır metalinin modellenmesi için başarıyla kullanılmakta olan birkaç EAM yaklaşımı bulunmaktadır [14-16]. Bunlardan birisi Mishin ve arkadaşları tarafından 2001 yılında geliştirilen EAM versiyonudur [16, 17].

Bu çalışmada, üç farklı hızla soğutulan sıvı fazdaki model bakır sisteminin katılaşması incelenmiş ve elde edilen iki tip amorf yapının sıcaklığa ve zamana bağlı termodinamik kararlılığı araştırılmıştır. Model yapının atomları arasındaki fiziksel etkileşimler EAM yaklaşımının Mishin versiyonu ile temsil edilmiştir. Sıvı, amorf ve kristal model yapıları radyal dağılım fonksiyonları ile analiz edilmiştir. Sonuçta, yüksek soğutma hızı ile elde edilen amorf model yapıların hem zamana hem de sıcaklığa bağlı olarak daha kararlı oldukları ve yavaş soğutulan modellerde homojenitenin bozulduğu ve buna bağlı olarak kararlılıklarının azaldığı görülmüştür.

## 2. Materyal ve Yöntem

Bu çalışmada gömülü atom metot kullanılarak moleküler dinamik simülasyonları ile 2048 atomlu bakır model sisteminin termal ve yapısal kararlılığı incelenmiştir. Atomlararası potansiyeli tanımlamak için Mishin potansiyel fonksiyonları kullanılmıştır. Çalışmalara 2000 K sıcaklıkta termalize edilen sıvı model ile başlanmıştır. Daha sonra sistem 2000 K sıcaklıktan hızlı soğutularak amorf yapı elde edilmiştir. Yapının amorf olup olmadığı radyal dağılım fonksiyonu ile belirlenmiştir [18, 19].  $10^{12}$  K/s'lik soğutma hızı elde etmek için sıcaklık 2000 K den itibaren 50 K sıcaklık değişimleriyle 100 K'e düşürülmüştür. Her sıcaklıkta adım sayısı 24359 olup dengeleme adımı 4359 olarak alınmıştır.  $10^{13}$  K/s'lik soğutma hızı elde etmek için sıcaklık 2000 K den itibaren 100 K sıcaklık değişimleriyle 100 K'e düşürülmüştür. Her sıcaklıkta adım sayısı 4706 olup dengeleme adımı 706 olarak alınmıştır.  $10^{14}$  K/s'lik soğutma hızı elde etmek için sıcaklık 2000 K den itibaren 100 K sıcaklık değişimleriyle 100 K'e düşürülmüştür. Her sıcaklıkta adım sayısı 475 olup dengeleme adımı 75 olarak alınmıştır. Elde edilen amorf yapı 100 K, 200 K, 300 K, 400 K sıcaklıkta 2 ns bekletilerek zamana karşı kararlılığı belirlenmiştir. Elde edilen amorf yapı 100 K'den itibaren ısıtılıp termal kararlılığı kontrol edilmiştir. Moleküler dinamik integrasyon adım büyüklüğü 2 fs olarak seçilmiştir. Sıcaklık kontrolünde Nose-Hover termostatından yararlanılmıştır [20]. Çalışmalarda hidrostatik basınç sıfır değerinde sabitlenmiş ve barostat olarak Parrinello-Rahman yöntemi kullanılmıştır [21].

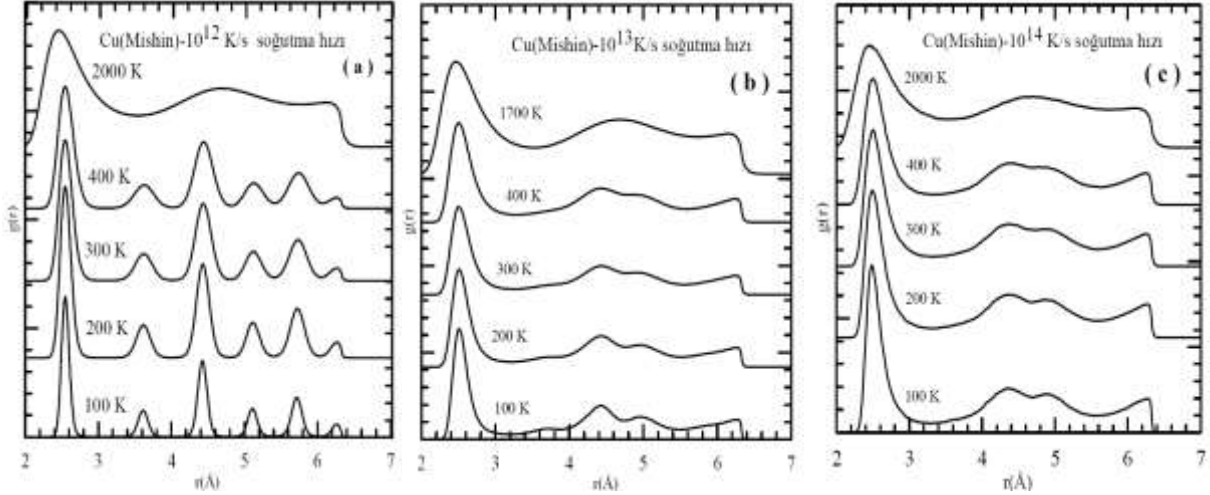
## 3. Bulgular ve Tartışma

Simülasyon çalışmalarından elde edilen sonuçlar üç ayrı grupta incelenmiştir. İlk olarak sıvı bakır modelden amorf oluşturma işleminin sonuçları değerlendirilmiştir. Daha sonra elde edilen amorf yapıların zamana bağlı kararlılıkları incelenmiştir. Son olarak amorf modellerin sıcaklığa bağlı kararlılıkları üzerinde durulmuştur.

### 3.1. Amorf Oluşumu

Metalik sistemlerin monoatomik sıvı fazlarından deneysel olarak amorf yapılarının üretilmesinin önündeki en büyük engelin monoatomik metalik sistemlerde atomların mobilitelerinin ve ısı kapasitelerinin nispeten yüksek olması gösterilir [4]. Bu nedenle, monoatomik metalik sistemlerin atomik mobilitelerini ve ısı kapasitelerini azaltacak şekilde farklı element katkılanması yapılmaktadır [4-6]. Bununla birlikte, simülasyon çalışmalarında deneysel olarak ulaşılması çok zor olan soğutma hızlarının test edilmesi mümkün olmaktadır. Bu çalışmada, Mishin EAM fonksiyonu ile modellenen sıvı fazdaki monoatomik bakır modeli 2000 K sıcaklıktan itibaren  $10^{-12}$  K/s,  $10^{-13}$  K/s ve  $10^{-14}$  K/s soğutma hızlarıyla soğutularak katılaştırılmıştır. Bu katılma süreçlerine ait çeşitli sıcaklıklarda hesaplanan radyal dağılım fonksiyonları Şekil 1 (a-c)'de verilmiştir. Radyal dağılım fonksiyonu ideal bir kristal yapı için belirli mesafelerde keskin piklere sahipken sıvı fazda genişlemiş bir ilk piki takip eden ve sıvının yoğunluğunu ifade eden bir plato bölgesine sahiptir. Radyal dağılım fonksiyonunun ilk pikinin bulunduğu uzaklık atomlar arasındaki en yakın komşuluklara karşılık gelmektedir. Böylece, kristal yapılar için ikinci pik

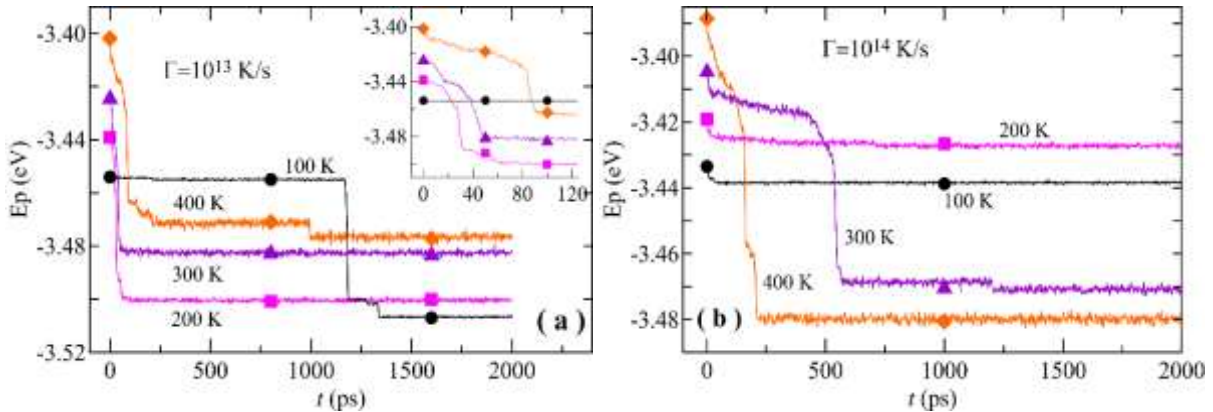
konumu fcc örgüler için ikinci yakın komşuluklara ve dolayısıyla örgü parametresine karşılık gelmektedir. Şekil 1 (a)'da,  $10^{12}$  K/s hızla soğutulan model sıvının radyal dağılım fonksiyonu değişimlerinden kristal katı faza sahip olduğu ve 400 K'den itibaren 100 K'e kadar ikinci pik konumunun 3.6 Å civarında bulunduğu görülmektedir. Bu değer kristal fazdaki bakırın deneysel örgü sabiti 3.61 Å değeri ile uyumludur [22]. Şekil 1 (b ve c)'de görülen  $10^{13}$  K/s ve  $10^{14}$  K/s hızla soğutulan model sıvıların radyal dağılım fonksiyonunda özellikle ikinci pikte bir ayrışma görülmektedir. İkinci pikteki bu ayrışma amorf yapıya işaret eden en önemli bulgudur [23]. Bununla birlikte,  $10^{14}$  K/s hızla soğutulan model sisteme ait ikinci pikin ayrışma şekli literatürde tanımlanan ve icosahedral atomik kümelenme ile ilişkilendirilen ayrışma şekline daha uygun görülmektedir [23]. Buna karşılık,  $10^{13}$  K/s soğutmaya sahip modelin amorf yapısında icosahedral kümelenmelerin daha defektif özellikte olduğu belirtilebilir.



Şekil 1. Soğutma süreçlerinde sıcaklığa bağlı radyal dağılım değişimleri. (a)  $10^{-12}$  K/s , (b)  $10^{-13}$  K/s ve (c)  $10^{-14}$  K/s.

### 3.2. Zamana Bağlı Yapısal Kararlılık

Bu kısımda amorf model yapılar 100 K, 200 K, 300 K ve 400 K sıcaklıklarında her biri 2 fs olan  $10^6$  moleküler dinamik integrasyon adımı, toplamda 2 ns yaşlandırılmıştır. Bu yaşlandırma süreçlerinde zamana bağlı potansiyel enerji ( $E_p$ ) değişimleri Şekil 2 (a ve b)'de verilmiştir. Şekil 2 (a)'da  $10^{13}$  K/s hızla soğutularak elde edilen amorf yapının 100 K sıcaklıktaki yaşlandırma işleminde yapının 1150 ps süreyle amorf yapısını koruduğu fakat daha sonra bir ara faz oluşturarak kademeli olarak fcc kristal yapısına yerleştiği görülmektedir. Ancak, 200 K, 300 K ve 400 K sıcaklıklarda amorf yapının çok daha kısa süre amorf yapıda kaldığı görülmektedir. Şekil 2 (a)'daki iç grafikte sıcaklık arttıkça kristallenmenin geciktiği gözlenmektedir. Bu durumun artan sıcaklıkla birlikte atomik mobilitenin de artmasından kaynaklandığı ve atomların kristal örgü noktalarına yerleşme süresinin artmasına neden olduğu şeklinde yorumlanmıştır. Buna karşın, Şekil 2 (b)'de görülen  $10^{14}$  K/s hızla soğutularak elde edilen amorf yapının zamana potansiyel enerji değişiminden 100 K ve 200 K sıcaklıklarda model yapının 2 ns süresince kararlı kaldığı ve 300 K sıcaklıktaki kararlılığın 400 K sıcaklıktaki kararlılıktan daha iyi olduğu görülmektedir.

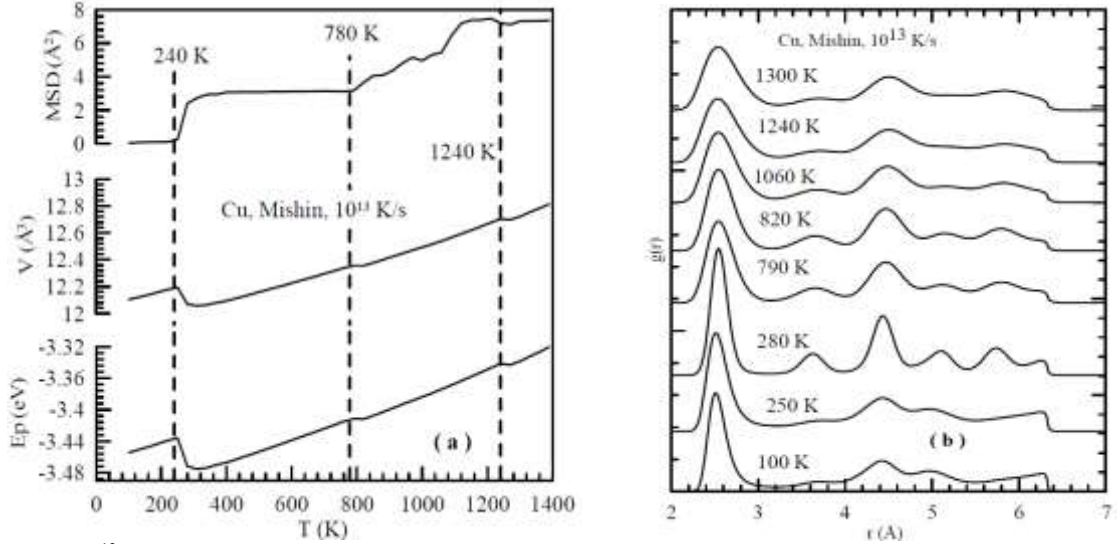


Şekil 2. Amorf modellerin zamana bağlı potansiyel enerji değişimleri. (a)  $10^{13}$  K/s ve (b)  $10^{14}$  K/s hızlarına ait değişimler.

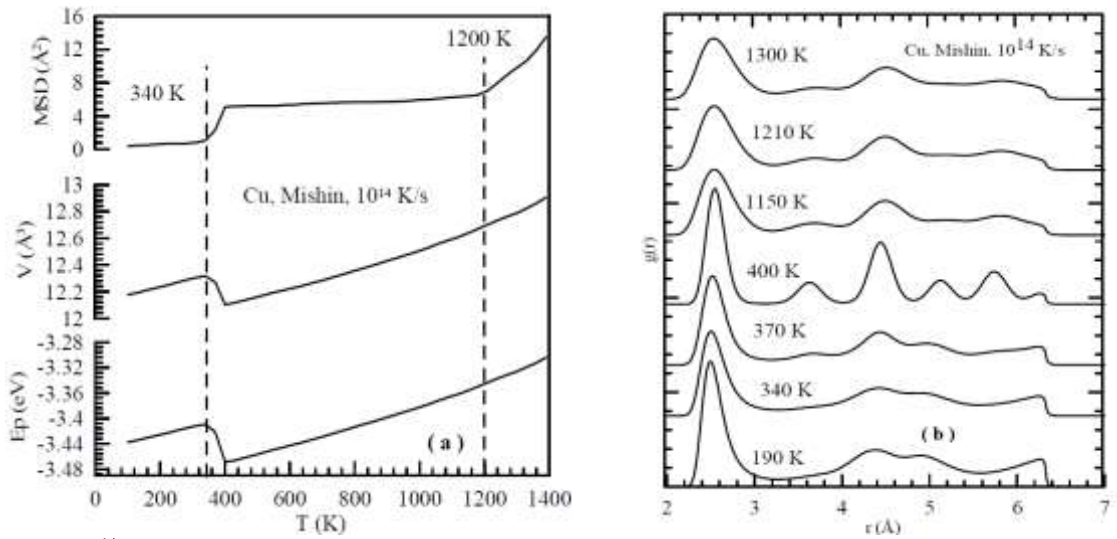
### 3.3. Termal Kararlılık

Termal kararlılık çalışmalarında  $10^{13}$  K/s ve  $10^{14}$  K/s soğutma hızı ile oluşturulan amorf modeller 100 K sıcaklıktan itibaren 30 K artışlarla 1400 K sıcaklığa kadar ısıtılmıştır. Her sıcaklık değeri için toplam 20000 integrasyon adımı çalışılmış olup termalizasyon için 5000 integrasyon adımı kullanılmıştır. Şekil 3 (a)'da  $10^{13}$  K/s hızı ile soğutulan modelin 240 K sıcaklıkta MSD değerinin aniden arttığı, atomik hacim ve potansiyel enerji değerlerinin ise azaldığı görülmektedir. Bu değişimler ve Şekil 3 (b)'de görülen radyal dağılım fonksiyonu değişimleri birlikte değerlendirildiğinde amorf modelin fcc faza dönüşmeye başladığı sonucuna ulaşılır. Sıcaklığın artmasıyla birlikte 280 K sıcaklıkta radyal dağılım fonksiyonunun ideal fcc yapıya yakın bir kristallenme sergilediği görülür. Daha sonraki sıcaklık artışıyla birlikte 780 K ve 1240 K sıcaklık aralığında atomik mobilitenin arttığı ve yapının daha kararlı bir faza yerleşmeye çalıştığı görülmektedir.

Şekil 4 (a)'da  $10^{14}$  K/s hızı ile soğutulan modelin 340 K sıcaklıkta MSD değerinin aniden arttığı, atomik hacim ve potansiyel enerji değerlerinin azaldığı görülmektedir. Buradaki sonuçlar  $10^{13}$  K/s hız ile soğutulan model için elde edilen sonuçlara benzer niteliktedir. İki model arasındaki tek fark düşük soğutma hızı için 780 K sıcaklıktan sonra meydana gelen daha kararlı bir yapıya yerleşme çabasıdır. İki model karşılaştırıldığında yüksek soğutma hızı ile elde edilen amorf yapının diğerine nispeten daha kararlı kalmasıdır.



Şekil 3.  $10^{13}$  K/s hızla soğutulan amorf modelin sıcaklığa bağlı kararlılığı. (a) Termodinamikler ve (b) radyal dağılım.



Şekil 4.  $10^{14}$  K/s hızla soğutulan amorf modelin sıcaklığa bağlı kararlılığı. (a) Termodinamikler ve (b) radyal dağılım.

#### 4. Sonuçlar

Sıvı bakır modelden amorf yapıyı bir sistem elde edilebilmesi için  $10^{13}$  K/s veya daha büyük hızlarda soğutma hızı gerektiği belirlenmiştir. Moleküler dinamik simülasyonları ile modellenen amorf bakır için soğutma hızının artmasıyla elde edilen amorf yapının zamana bağlı kararlılığının arttığı, ancak sıcaklık arttıkça zamana karşı kararlılığın azaldığı görülmüştür. Ayrıca, düşük soğutma hızları ile elde edilen amorf yapıların sıcaklık artışına bağlı olarak bazı ara faz veya atomik kümelenmeler gibi yoğunluk değiştirebilecek yapısal kararsızlıklar sergilediği tespit edilmiştir.

#### Teşekkür

Bu çalışmada, S.Ö. bilgisayar simülasyonu kodlarını yazmış, sonuçların yorumlanmasında ve makalenin yazımında görev almıştır. Y.G. Programların işletilmesinde, sonuçların alınmasında, verilerin düzenlenmesinde ve grafiklerin oluşturulmasında katkı sağlamış ve makalenin oluşmasına vesile olan [19] numaralı yüksek lisans tezinin yazarıdır.

#### Kaynaklar

- [1] Woodman R. Amorphous Materials: A Tutorial on Noncrystalline Solids, Material Ease: The AMTIAC Quarterly 2004; 8(4): 65-69.
- [2] Zallen R. The Physics of Amorphous Solids, Canada, Wiley-VCH Edition 1998.
- [3] Elliot SR. Physics of Amorphous Materials, Bath, GB, The Pitman Press, 1984.
- [4] Abrosimova G, Aronin A. Amorphous and Nanocrystalline Metallic Alloys, Chapter 3, IntechOpen; 45-86.
- [5] Liu Y, Blandin JJ, Suery M, Kapelski G. Effect of cooling rate on the microstructure and microhardness of the CuZrAgAl alloy, Materials characterization 2012; 70: 8-13.
- [6] Wang HR, Gao YL, Hui XD, Chen Y, Min GH, Yang F. Effect of cooling rate on crystallization of metallic Zr-Cu-Ni glass, Journal of Alloys and Compounds 2003; 350:178-183.
- [7] Karmwar P, Boetker JP, Graeser, K.A., Stracha, C.J., Rantanen, J., Rades, T. Investigations on the effect of different cooling rates on the stability of amorphous indomethacin, European Journal of Pharmaceutical Sciences 2011; 44: 341-350.
- [8] Wang YP, Wang RJ, Lin SX, Liu XR, Hong SM and Bai HY. Understanding exceptional thermodynamic and kinetic stability of amorphous sulfur obtained by rapid compression, Applied Physics Letters 2009; 94:011910.
- [9] Çelik FA. Cooling rate dependence of the icosahedral order of amorphous CuNi alloy: A molecular dynamics simulation, Vacuum 2013; 97, 30-35.
- [10] Çelik A, Özgen S, Yıldız AK. A molecular dynamics study on intermediate structures during transition from amorphous to crystalline state, Molecular Simulation 2006; 32(6): 443-449.
- [11] Çelik FA, Kazanc S, Yıldız AK, Özgen S. Pressure effect on the structural properties of amorphous Ag during isothermal annealing, Intermetallics 2008; 16(6): 793-800.
- [12] Haile JM. Molecular Dynamics Simulation, Elementary Methods, Canada. John Wiley & Sons Inc. 1992.
- [13] Mousavi SMR, Mao Y, Zhang Y. Evaluation of Copper, aluminum and nickel interatomic potentials on predicting the elastic properties. J Appl Phys 2016; 119(24): 244304: <https://doi.org/10.1063/1.4953676>
- [14] Johnson RA. Analytic nearest-neighbor model for fcc metals, Phys. Rev. B 1988; 37: 3924.
- [15] Sutton AP, Chen J. Long-range Finnis-Sinclair potentials, Philos. Mag. Lett. 1990; 61: 139-146.
- [16] Mishin Y, Mehl MJ, Papaconstantopoulos DA, Voter AF, Kress JD. Structural stability and lattice defects in copper: Ab initio, tight-binding, and embedded-atom calculations, Physical Review B 2001; 63: 224106.
- [17] Liu J, Zhao JZ, Hu ZQ. Pressure effect on the formation and the thermal stability of glassy Cu, Computational Materials Science 2006; 37: 234-238.
- [18] Özgen S. Sayısal hesaplama yöntemlerinin şekil hatırlamalı alaşımlarda difüzyonsuz dönüşümlere uygulanması, Doktora Tezi, Fırat Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, 1997.
- [19] Gürbüz Y. Bakır ve Nikel Amorf Metallerinin Termodinamik Kararlılığının Moleküler Dinamik Yöntemle İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Fırat Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, 2012.
- [20] Nosé S. A unified formulation of the constant temperature molecular-dynamics methods, Journal of Chemical Physics 1984; 81 (1): 511-519.
- [21] Parrinello M, Rahman A. Polymorphic transitions in single crystals: a new molecular dynamics method, J Appl Phys 1981; 52(12), 7182-7190.
- [22] Kittel C. Introduction to Solid State Physics, 7th ed. New York, John Wiley & Sons, Inc., 1996.
- [23] Cohen Y, Karmakar S, Procaccia I, Samwer K. The nature of the  $\beta$ -peak in the loss modulus of amorphous solids, Europhysics Letters 2012; 100(3): 36003.