T.C.
TRAKYA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

ÇOK BİLEŞENLİ Cu ve Zr BAZLI BULK METALİK CAMSI ALAŞIMLARININ FİZİKSEL ÖZELLİKLERİNİN MD SİMÜLASYON METODU İLE İNCELENMESİ

Murat ÇELTEK

DOKTORA TEZİ
FİZİK ANABİLİM DALI

Danışman : Prof. Dr. Serap ŞENTÜRK DALGIÇ

EDİRNE – 2011

T.C.

TRAKYA ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

ÇOK BİLEŞENLİ Cu ve Zr BAZLI BULK METALİK CAMSI ALAŞIMLARININ FİZİKSEL ÖZELLİKLERİNİN MD SİMÜLASYON METODU İLE İNCELENMESİ

DOKTORA TEZİ

FİZİK ANA BİLİM DALI

Murat ÇELTEK

Bu tez 25.10.2011. tarihinde aşağıdaki jüri tarafından kabul edilmiştir.

Prof. Dr. Serap ŞENTÜRK DALGIÇ
Tez Yöneticisi

Prof. Dr. Handan GÜRBÜZ
Üye

Prof. Dr. Aydın ULUBEY
Üye

Doç. Dr. Seyfettin DALGIÇ
Üye

Yrd. Doç. Dr. Mehmet YILMAZ
Üye

Doktora Tezi

Çok Bileşenli Cu ve Zr Bazlı Bulk Metalik Camsı Alaşımlarının Fiziksel Özelliklerinin Moleküler Dinamik (MD) Simülasyon Metodu İle İncelenmesi.

Trakya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü
Fizik Anabilim Dalı

ÖZET

Bu tezde, çok bileşenli Cu-bazlı $Cu_{50}Zr_{50-x}Ti_x$ (x=0-50), $Cu_{60}Zr_{40-x}Ti_x$ (x=0-40), bulk metalik camsı (BMG) alaşımları ile Zr-bazlı $Cu_{55-x}Zr_{45}Ag_x$ (x=0-55) BMG alaşımları ve Cu-bazlı Cu-Ti-Zr-Ni-BMG dörtlü alaşımlarının bazı fiziksel özellikleri moleküler dinamik (MD) simülasyon yöntemiyle incelenmiştir. Sıcaklığın ve alaşım konsantrasyonun, ele alınan çok bileşenli BMG sistemlerinin erime ve soğutma sürecindeki fiziksel özelliklerine olan etkisi tanımlanmıştır. MD simülasyonlarında atomlar-arası etkileşmeleri tanımlamak için sıkı bağ (TB) çok cisim potansiyeli kullanılmıştır.

Sabit parçacık sayısı, hacim ve sıcaklıklı (NVT) ve sabit parçacık sayısı, basınç ve sıcaklıklı (NPT) topluluklarının kullanıldığı MD simülasyon metotları ile çalışılan BMG sistemlerinin erime noktaları hacim-sıcaklık, entalpi-sıcaklık, ısı sığası-sıcaklık değişim eğrileri gibi bazı enerjik eğrilerin ve yapısal olarak çiftler dağılım fonksiyonlarının (PDF), difüzyon, viskozite gibi sıvı karakteristik özellikleri incelenerek belirlenmiştir. Hesaplanan erime noktaları, PDF larının deneysel sonuçlar ile uyum içerisinde olduğu gözlenmiştir.

Ayrıca tezde sistemlerin farklı soğutma oranları kullanılarak elde edilen kristalleşme davranışları ve camsı yapı oluşturma (GFA) yetenekleri geniş bir konsantrasyon aralığında sunulmuştur. Kristalleşme ve camsı geçiş sıcaklıklarını belirlemek için Wendt-Abraham parametresi kullanılmıştır. Soğutulmuş sıvı sistemlerin kinematiğini veren parametreleri de hesaplanmıştır. Cu ve Zr bazlı BMG sistemlerinin hesaplanan GFA yeteneklerinin, aynı sistemler için ölçülen deneysel sonuçlarla uyum içinde olduğu görülmüştür.

Saf metallerin TB çok cisim potansiyellerinden bu tezde geliştirilen potansiyellerin BMG sistemlerinin atomik etkileşmelerini iyi tanımladığı ve yapısal, dinamik ve GFA gibi özelliklerini doğru bir şekilde açıklayabildiği görülmektedir.

Yılı : 2011
Sayfa Sayısı :246
Anahtar Kelimeler : Bulk Metalik Camsılar, Camsı Oluşturma Yeteneği, Camsı Geçiş Sıcaklığı, Kristalleşme Sıcaklığı, Amorf Metaller, Moleküler Dinamik Simülasyonu, Aşırı Soğutulmuş Sıvılar, Atomlar-arası Çiftler Potansiyelleri.

PhD Thesis

Investigation of Physical Properties of Multicomponent Cu and Zr-Based Bulk Metallic Glassy Alloys by Molecular Dynamics (MD) Method
Trakya University Institute of Natural Science
Department of Physics

SUMMARY

In this thesis, several physical properties for pure Cu, Ti, Zr, Ag and Ni metals and multi-composite bulk metallic glassy (BMG) Cu-based $Cu_{50}Zr_{50-x}Ti_x$ (x=0-50), $Cu_{60}Zr_{40-x}Ti_x$ (x=0-40), Zr based $Cu_{55-x}Zr_{45}Ag_x$ (x=0-55), Zr-based $Cu_{55-x}Zr_{45}Ag_x$ (x=0-55) ternary alloys and Cu-based Cu-Ti-Zr-Ni quaternary alloys have been investigated with molecular dynamics simulation method. Temperature and alloy compositions effect on the physical properties of studied multicomponent BMG alloys have been determined during the heating and cooling processes. In MD simulations, a many-body tight binding (TB) potential has been applied to obtain an interactions between atomic species for binary alloys based on previously developed potentials for pure systems.

The NPT and NVT ensembles with number of atoms N, pressure P, volume V and temperature T constant are used in MD calculations of BMG systems. The melting temperature of bulk system has been described by analyzing of characteristic properties of energetic curves, such as enthalpy-temperature, heat capacity-temperature and diffusion, viscosity, pair distribution function (PDF) known as key quantity for structure. It is observed that, the obtained results for melting temperatures and PDFs are in a good agreement with experimental data.

Also,in this thesis, crystallization behaviour and glass forming ability (GFA) of the systems have been presented over a wide concentration range using different cooling rates in MD simulations. The Wendt-Abraham parameter is also used to define the crystallization and glass transition temperatures. Kinematic parameters of the systems were calculated in supercooled liquid region. It was demonstrated that the GFA results obtained for the Cu and Zr-based BMG systems, are in accordance with the experiments.

TB many-body potentials first developed in this thesis are well-defined the interatomic interactions in BMG systems and explained properly the structural, dynamic properties and the GFA of the studied systems.

Year: 2011

Number of Pages: 246

Keywords: Bulk Metallic Glasses, Glass Forming Ability, Glass Transition Temperature, Crystallization Temperature, Amorphous Metals, Molecular Dynamics Simulation, Supercooled liquids, Inter Atomic Pair Potentials.

TEŞEKKÜR

Tezimin konusunu belirleyip bana yol gösteren, bilgilerinden ve deneyimlerinden her aşamada faydalandığım ve Moleküler Simülasyon ve Sıvıhal Fiziği Laboratuarını kuran ve bu laboratuarda çalışma imkanını sağlayan değerli hocam Prof. Dr. Serap ŞENTÜRK DALGIÇ' a, sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Tezimin altı aylık kısa dilimlerinde yaptığım savunmalarımda beni sabırla dinleyen ve daha azimle çalışmam için beni cesaretlendiren değerle hocalarım, Prof. Dr. Handan GÜRBÜZ, Prof. Dr. Aydın ULUBEY ve Doç. Dr. Seyfettin DALGIÇ'a ayrıca teşekkür ederim.

Her adımda verdikleri destek, moral ve sayısız yardımlar için değerli dostlarım Yrd.Doç.Dr.Sedat ŞENGÜL, Arş. Gör. Ünal DÖMEKELİ ve Arş. Gör. Cem CANAN'a teşekkür ederim.

Ayrıca, her türlü yardım ve desteklerinden dolayı Yrd.Doç.Dr. Yılmaz ÇAKICI, Yrd.Doç.Dr. Emrah OĞUZHAN DİNÇER, Yrd.Doç.Dr. Aslı OSMANOĞLU ve Ögr.Gör. Hakan GÜLDAL'a teşekkür ederim.

Bu tez, Trakya Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Müdürlüğü altında TÜBAP-2011/60 nolu proje ile desteklenmiştir. Desteklerinden dolayı TÜBAP'a teşekkür ederim.

Son olarak, sevgili eşim Büşra ÇELTEK ve kızım Zeren ÇELTEK'e fedakarlıkları, her zaman yanımda oldukları, desteklerini esirgemedikleri ve sevgilerini hiç eksik etmedikleri için teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

ÖZET…… i
SUMMARY……..…….…… ii
TEŞEKKÜR……..... iii
SEMBOLLER ve KISALTMALAR……..…… vi
TABLOLARIN LİSTESİ……..….. viii
ŞEKİLLERİN LİSTESİ…….……. ix
GİRİŞ……..... 1
2. BULK METALİK CAMSI ALAŞIMLAR……..…….... 5
2. 1. Bulk Metalik Camsılar (BMG)…… 5
2. 2. Cu ve Zr Bazlı BMG Alaşımların Faz Diyagramları ve Kristal Yapıları……... 8
2. 2. 1. Cu-Zr, Cu-Ti ve Ag-Zr İkili Alaşımları…… 8
2. 2. 2. Cu-Ti-Zr Üçlü Alaşımları……..….. 13
2. 2. 3. Cu-Zr-Ag Üçlü Alaşımları……. 15
2. 3. Alaşımların Camsı Oluşturma Yeteneği (GFA)..... 17
2. 3. 1. Camsı Geçiş Sıcaklığı (T_g)……..……..... 22
2. 3. 2. Metalik Camsıların Kristalizasyonu……..…….…. 24
2. 3. 3. İndirgenmiş Camsı Geçiş Sıcaklığı (T_{rg})…… 25
2. 4. Aşırı Soğutulmuş Sıvının Kinetiği ve Viskozitesi……..... 28
3. BMG İÇİN MOLEKÜLER DİNAMİK SİMÜLASYONLARI…..... 30
3. 1. Atomlar-arası Çiftler Potansiyelleri……..……..…… 31
3. 1. 1. Çiftler Potansiyelleri…… 32
3. 1. 2. Sıkı Bağlı (TB) Çok Cisim Potansiyelleri…….…….…. 33
3. 2. Hesaplama Yöntemleri……..…… 34
3. 2. 1. DLPOLY MD Simülasyon Kodu…….…….…… 35
3. 2. 2. MD Simülasyonlarında Kullanılan İntegrasyon Algoritmaları…….…… 37
3. 2. 3. Periyodik Sınır Şartları……..……..…….…… 38

3. 2. 4. MD Simülasyonlarında Kullanılan Topluluklar 39
3. 3. Yapısal ve Dinamik Özellikler..... 40
3. 3. 1. Çiftler Dağılım Fonksiyonu (PDF)..... 40
3. 3. 2. Statik Yapı Faktörü (SF)..... 43
3. 3. 3. Wendt-Abraham (WA) Parametresi..... 43
3. 3. 4. Öz Difüzyon Katsayısı..... 44
3. 4. Termodinamik Büyüklükler..... 45
4. SONUÇLAR ve TARTIŞMA..... 47
4. 1. Bulk Saf Sistemler..... 48
4. 2. Cu-bazlı BMG Cu-Ti-Zr Alaşım Serileri 52
4. 2. 1. Cu-bazlı BMG $Cu_{50}Zr_{50-x}Ti_x$ (x=0-50) Alaşım Serisi 53
4. 2. 1. 1. BMG CuZr ($Cu_{50}Zr_{50}$) İkili Alaşımı 54
4. 2. 1. 2. BMG Cu_2TiZr ($Cu_{50}Ti_{25}Zr_{25}$) Üçlü Alaşımı 58
4. 2. 1. 3. BMG $Cu_{50}Ti_{50}$ (x=50) İkili Alaşımı..... 68
4. 2. 2. Cu-bazlı BMG $Cu_{60}Zr_{40-x}Ti_x$ (x=0-40) Alaşım Serisi 89
4. 2. 2. 1. BMG $Cu_{60}Zr_{40}$ (x=0) İkili Alaşımı..... 90
4. 2. 2. 2. BMG $Cu_{60}Zr_{30}Ti_{10}$ (x=10) Üçlü Alaşımı..... 95
. 4. 2. 2. 3. BMG $Cu_{60}Zr_{20}Ti_{20}$ (x=20) Üçlü Alaşımı 112
4. 3. Zr-bazlı BMG $Cu_{55-x}Zr_{45}Ag_x$ (x=0-55) Alaşım Serisi..... 129
4. 3. 1. BMG $Cu_{55}Zr_{45}$ (x=0) İkili Alaşımı..... 131
4. 3. 2. BMG $Cu_{45}Zr_{45}Ag_{10}$ (x=10) Üçlü Alaşımı..... 140
4. 3. 3. BMG $Cu_{35}Zr_{45}Ag_{20}$ (x=20) Üçlü Alaşımı..... 151
4. 3. 4. BMG $Cu_5Zr_{45}Ag_{50}$ (x=50) Üçlü Alaşımı..... 160
4. 3. 5. BMG $Zr_{45}Ag_{55}$ (x=55) İkili Alaşımı..... 176
4. 4. Cu-bazlı BMG Cu-Ti-Zr-Ni Dörtlü Alaşımları..... 192
4. 4. 1. BMG $Cu_{47}Ti_{34}Zr_{11}Ni_8$ Dörtlü Alaşımı 195
4. 4. 2. BMG $Cu_{53.1}Ti_{31.4}Zr_{9.5}Ni_6$ Dörtlü Alaşımı..... 204
4. 5. Tartışma..... 219

KAYNAKLAR

SEMBOLLER ve KISALTMALAR

SEMBOLLER

D : Difüzyon katsayısı

D* : Güç parametresi

D_0 : Morse potansiyelin kuyu derinliği

E : Sistemin toplam enerjisi

E_a : Aktivasyon enerjisi

F : Kuvvet

G : Gibbs enerjisi

g(r) : Çiftler dağılım fonksiyonu

H : Entalpi

k_B : Boltzmann sabiti

m_i : i.parçacığın kütlesi

N : Sistemdeki parçacık sayısı

P_{ex} : Dış basınç

r_c : Kesme yarıçapı

S(q) : Toplam yapı faktörü

T_0 : VFT sıcaklığı

T_b : Kaynama sıcaklığı

T_f : Donma sıcaklığı

T_g : Camsı geçiş sıcaklığı

U : Sistemin iç enerjisi

U(r) : Potansiyel enerji fonksiyonu

α_{ij} : Morse potansiyelin genişliğini kontrol eden bir parametre

Δt : Zaman adımı

ε_{ij} : Lennard-Jones potansiyelinde kuyu derinliği

η : Viskozite katsayısı

σ_{ij} : Parçacıklar arasındaki mesafe

τ : Gevşeme zamanı

KISALTMALAR

AIMD : ab initio moleküler dinamik
BCC : Cisim merkezli kübik
BMG : Bulk Metalik Camsı
EAM : Gömülü atom metodu
FCC : Yüzey merkezli Kübik
FS : Finnis-Sinclair potansiyeli
GK : Green-Kubo bağıntısı
LJ : Lennard-Jones potansiyeli
MC : Monte Carlo
MD : Moleküler dinamik
MP : Morse potansiyeli
MSD : Ortalama kare yer değiştirme
ND : Nötron kırınım
PDF : Çiftler dağılım fonksiyonu
PPDF : Kısmi çiftler dağılım fonksiyonu
SC : Sutton Chen potansiyeli
SF : Yapı faktörü
SW : Stillinger-Weber
TB : Sıkı bağ potansiyeli
VFT : Volger-Fulcher-Tammann
XRD : x-ray kırınım

TABLOLARIN LİSTESİ

Tablo 2.1: Cu-Zr ikili alaşımının kristal fazları ve kristal yapıları…..……..……..... 9
Tablo 2.2: Cu-Ti ikili alaşımının kristal fazları ve kristal yapıları…..……..……..... 11
Tablo 2.3 : Ag-Zr ikili alaşımının kristal fazları ve kristal yapıları…..……..……..... 12
Tablo 2.4: Cu-Ti-Zr alaşımlarının katı fazları ve konsantrasyonları.……. 15
Tablo 2.5: Cu-Zr-Ag sisteminin katı fazları ve kristal yapıları …….…… 16
Tablo 2.6: Camsı oluşum gösteren bazı alaşımlar için T_{rg} değerleri…….. 27
Tablo 4.1**:** Cu, Ti ve Zr metallerinin Morse Potansiyeli için fiziksel giriş parametreleri…….. 53
Tablo 4.2: Cu-Ti-Zr üçlü alaşım serisi için Morse potansiyel parametreleri …..……..... 54
Tablo 4.3: Cu-Ti-Zr alaşımı için TB çok cisim potansiyel parametreleri …..…….. 54
Tablo 4.4: BMG $Cu_{50}Zr_{25}Ti_{25}$ alaşım için hesaplanan GFA parametreleri……..…… 67
Tablo 4.5: CuTi için farklı fazlarda hesaplanan yapısal parametreleri…….…..….. 70
Tablo 4.6 : $Cu_{50}Ti_{50}$ alaşımı için hesaplanan GFA parametreleri……..….. 82
Tablo 4.7: $Cu_{50}Zr_{50-x}Ti_x$ alaşımı için hesaplanan GFA parametreleri……..……..…. 88
Tablo 4.8: $Cu_{60}Zr_{20}Ti_{20}$ alaşımı için hesaplanan GFA parametreleri ……..……. 121
Tablo 4.9: $Cu_{60}Zr_{40-x}Ti_x$ alaşımı için hesaplanan GFA parametreleri…….…….. 128
Tablo 4.10: Cu-Zr-Ag alaşımı için TB çok cisim potansiyel parametreleri……..…… 131
Tablo 4.11: $Cu_{55}Zr_{45}$ ikili alaşımı için hesaplanan GFA parametreleri……...….. 139
Tablo 4.12: $Cu_{45}Zr_{45}Ag_{10}$ alaşımı için hesaplanan GFA parametreleri……..……...…. 150
Tablo 4.13: $Cu_{35}Zr_{45}Ag_{20}$ alaşımı için hesaplanan GFA parametreleri…….…. 160
Tablo 4.14: $Cu_{55-x}Zr_{45}Ag_x$ (x=0-55) alaşım serisi için hesaplanan GFA parametreleri……. 191
Tablo 4.15: Dörtlü Cu-Ti-Zr-Ni alaşımı için TB potansiyel parametreleri……..…….. 193
Tablo 4.16: $Cu_{47}Ti_{34}Zr_{11}Ni_8$ alaşımı için hesaplanan GFA parametreleri…….……..… 204
Tablo 4.17 : Cu-Ti-Zr-Ni alaşımları için hesaplanan GFA parametreleri…….. 218

ŞEKİLLERİN LİSTESİ

Şekil 2.1: Katı, camsı ve sıvı fazlarındaki atomik düzenin şematik gösterimi…….. 6
Şekil 2.2: Cu-Zr ikili alaşımının faz diyagramı……..…. 9
Şekil 2.3: CsCl-B2 kristal yapısı…… 10
Şekil 2.4 : Cu-Ti ikili alaşımının faz diyagramı……. 11
Şekil 2.5: . γCuTi –B11 kristal yapısı……. 12
Şekil 2.6: Ag-Zr ikili alaşımının faz diyagramı…….. 13
Şekil 2.7: . Cu-FCC kristal yapısı……... 13
Şekil 2.8: Cu-Ti-Zr sisteminin 800 ^{0}C sıcaklıktaki faz diyagramı……. 14
Şekil 2.9: Cu-Zr-Ag üçlü alaşımının faz diyagramı ……. 16
Şekil 2.10: Kristal ve camsı materyal için spesifik hacmin sıcaklıkla değişim eğrileri…..... 17
Şekil 2.11: Camsı ve kristalin öz ısılarının sıcaklıkla değişiminin şematik gösterimi…….. 20
Şekil 2.12: Camsı ve kristalin viskozitelerinin sıcaklıkla değişiminin şematik gösterimi….. 21
Şekil 2.13. Materyal serileri için, a-) ısıtma ve b-) soğutma süreçlerindeki spesifik hacmin sıcaklığa göre değişiminin şematik gösterimi……. 22
Şekil 2.14: Sıvının soğutulması esnasındaki yapı oluşumunun sistematiği…… 25
Şekil 3.1: Simülasyonun, a-) mikroskobik ve makroskobik; b-) teori ve deney arasında ki ilişkisinin şematik gösterimi……..……..…….. 30
Şekil 3.2: DLPOLY Simulasyon Programının giriş/çıkış dosyaları……...… 35
Şekil 3.3: Leap frog algoritmasının işleyişinin şematik gösterimi…….. 38
Şekil 3.4: Katıların g(r) çiftler dağılım fonksiyonunun şematik gösterimi…… 41
Şekil 3.5: FCC ve SC kristal yapılarının çiftler dağılım fonksiyonlarının şematik gösterimi……. 42
Şekil 4.1: Bulk Cu, Ag, Ti ve Zr için atom başına toplam enerjinin örgü sabitine ve hacme göre değişimleri…….……. 50

Şekil 4.2: Sıvı Cu, Ti, Zr ve Ag sistemlerinin hesaplanan PDF eğrileri …….…….. 51
Şekil 4.3: Cu-bazlı $Cu_{50}Zr_{50-x}Ti_x$ (x=0-50) ve $Cu_{60}Zr_{40-x}Ti_x$ (x=0-40) alaşımlarının üçlü konsantrasyon faz diyagramı……..…….... 52
Şekil 4.4: CuZr için ısıtma ve soğutma süreçlerinde elde edilen hacim-sıcaklık eğrileri….. 55
Şekil 4.5: $Cu_{50}Zr_{50}$ ikili alaşımı için hesaplanan PDF eğrileri ……... 57
Şekil 4.6: $Cu_{50}Zr_{50}$ alaşımı için hesaplanan kismi çiftler dağılım fonksiyonu (PPDF) eğrileri ……..... 58
Şekil 4.7: $Cu_{50}Zr_{25}Ti_{25}$ üçlü alaşımı için ısıtma ve soğutma süreçlerinde elde edilen hacim-sıcaklık eğrileri……..…... 60
Şekil 4.8: $Cu_{50}Zr_{25}Ti_{25}$ üçlü alaşımı için ısıtma sürecinde erime noktası civarında elde edilen PDF eğrileri……..…… 61
Şekil 4.9: $Cu_{50}Zr_{25}Ti_{25}$ üçlü alaşımı için ısıtma ve soğutma süreçlerinde farklı sıcaklıklarda elde edilen PDF eğrileri……..….. 62
Şekil 4.10: $Cu_{50}Zr_{25}Ti_{25}$ üçlü alaşımı için soğutma sürecinde farklı sıcaklıklarda elde edilen PPDF eğrileri…….……..…... 63
Şekil 4.11: $Cu_{50}Zr_{25}Ti_{25}$ üçlü alaşımı için ısıtma ve farklı soğutma işlemi ile elde edilen R^{WA} parametre eğrileri…….……..…... 65
Şekil 4.12: $Cu_{50}Zr_{25}Ti_{25}$ üçlü alaşımı için γ=5 K/ps soğutma oranında elde edilen R^{WA} parametresinin sıcaklığa göre değişim eğrisi…….…..……. 66
Şekil 4.13: CuTi için farklı kristal yapılarında hesaplanan atom başına enerji- hacim eğrileri…….…….. 69
Şekil 4.14: CuTi için ısıtma ve soğutma süreçlerinde elde edilen hacim-sıcaklık eğrileri… 71
Şekil 4.15: $Cu_{50}Ti_{50}$ için farklı soğutma oranından elde edilen hacim-sıcaklık eğrileri……. 73
Şekil 4.16: $Cu_{50}Ti_{50}$ alaşımı için ısıtma sürecinde erime noktası civarında elde edilen PDF eğrileri……..…..…… 73
Şekil 4.17: $Cu_{50}Ti_{50}$ ikili alaşımının farklı soğutma ornlarında ve 300 K sıcaklıkta y-z düzlemindeki atomik pozisyonlarının görünümü……... 74
Şekil 4.18: $Cu_{50}Ti_{50}$ ikili alaşımının 300 K sıcaklıkta farklı soğutma oranlarıyla elde edilen PPDF eğrileri…….…. 76
Şekil 4.19: $Cu_{50}Ti_{50}$ alaşımı için ısıtma ve soğutma süreçlerinde farklı sıcaklıklarda elde edilen PDF eğrileri……..… 77
Şekil 4.20: $Cu_{50}Ti_{50}$ ikili alaşımı için hesaplanan SF eğrileri…..…….. 79
Şekil 4.21: $Cu_{50}Ti_{50}$ alaşımı için farklı soğutma oranlarında hesaplanan R^{WA} parametre

eğrileri…….. 80
Şekil 4.22: $Cu_{50}Ti_{50}$ alaşımı için γ=0.5 K/ps soğutma oranında hesaplanan R^{WA} eğrisi……. 81
Şekil 4.23: $Cu_{50}Zr_{50-x}Ti_x$ alaşımı için enerji-hacim eğrileri…… 83
Şekil 4.24: $Cu_{50}Zr_{50-x}Ti_x$ alaşımı için enerji-örgü parametresi eğrileri……..…… 84
Şekil 4.25: $Cu_{50}Zr_{50-x}Ti_x$ alaşımı için ısıtma sürecinde farklı sıcaklıklarda elde edilen PDF eğrileri……..…… 85
Şekil 4.26: $Cu_{50}Zr_{50-x}Ti_x$ alaşımı için soğutma sürecinde farklı sıcaklıklarda elde edilen PDF eğrileri……..…… 86
Şekil 4.27: $Cu_{60}Zr_{40}$ alaşımı için enerji-hacim ve enerji-örgü parametre eğrileri……..…. 91
Şekil 4.28: $Cu_{60}Zr_{40}$ alaşımı için hesaplanan PDF eğrisinin deneysel sonuçla karşılaştırılması……. 93
Şekil 4.29: Camsı $Cu_{60}Zr_{40}$ ikili alaşımı için hesaplanan PPDF eğrileri…..... 94
Şekil 4.30: $Cu_{60}Zr_{40}$ ikili alaşımının ısıtma sürecinde elde edilen enerji-sıcaklık ve ısı sığası-sıcaklık eğrileri……..…… 95
Şekil 4.31: $Cu_{60}Zr_{30}Ti_{10}$ alaşımı için enerji-hacim ve enerji-örgü parametresi değişim eğrisi…… 96
Şekil 4.32: $Cu_{60}Zr_{30}Ti_{10}$ alaşımı için ısıtma ve soğutma süreçlerinde elde edilen hacim-sıcaklık eğrileri……..……... 97
Şekil 4.33: $Cu_{60}Zr_{30}Ti_{10}$ alaşımı için soğutma sürecinde farklı sıcaklıklarda elde edilen PPDF eğrileri……..…….. 100
Şekil 4.34: $Cu_{60}Zr_{30}Ti_{10}$ alaşımı için ısıtma ve soğutma süreçlerinde farklı sıcaklıklarda elde edilen PDF eğrileri……..……..…. 101
Şekil 4.35: $Cu_{60}Zr_{30}Ti_{10}$ alaşımı için hesaplanan PDF eğrileri……... 102
Şekil 4.36: $Cu_{60}Zr_{30}Ti_{10}$ alaşımı için hesaplanan PDF eğrileri……... 103
Şekil 4.37: $Cu_{60}Zr_{30}Ti_{10}$ alaşımı için hesaplanan SF eğrileri…….…… 104
Şekil 4.38: $Cu_{60}Zr_{30}Ti_{10}$ alaşımı için, a-) entalpi-sıcaklık, b-) ısı sığası-sıcaklık eğrileri….. 106
Şekil 4.39: $Cu_{60}Zr_{30}Ti_{10}$ alaşımı için, a-) hacim-sıcaklık, b-) R^{WA}-sıcaklık eğrileri……... 107
Şekil 4.40: $Cu_{60}Zr_{30}Ti_{10}$ alaşımı için ısıtma ve soğutma süreçlerinde hesaplanan R^{WA} parametrelerinin sıcaklıkla değişim eğrileri……..…… 109
Şekil 4.41: $Cu_{60}Zr_{30}Ti_{10}$ alaşımı için ısıtma ve soğutma sürecinde elde edilen öz difüzyon katsayılarının sıcaklıkla değişim eğrileri……..……... 111
Şekil 4.42: $Cu_{60}Zr_{20}Ti_{20}$ alaşımı için ısıtma ve soğutma süreçlerinde elde edilen hacim-sıcaklık eğrileri……..…… 113

Şekil 4.43: $Cu_{60}Zr_{20}Ti_{20}$ alaşımı için hesaplanan PPDF eğrileri…….…….. 115
Şekil 4.44: $Cu_{60}Zr_{20}Ti_{20}$ alaşımı için ısıtma ve soğutma süreçlerinde farklı sıcaklıklarda elde edilen PDF eğrileri……..……. 116
Şekil 4.45: $Cu_{60}Zr_{20}Ti_{20}$ alaşımı için hesaplanan SF eğrileri…… 118
Şekil 4.46: $Cu_{60}Zr_{20}Ti_{20}$ alaşımı için ısıtma ve soğutma süreçlerinde hesaplanan R^{WA} parametrelerinin sıcaklıkla değişim eğrileri……..…… 119
Şekil 4.47: $Cu_{60}Zr_{20}Ti_{20}$ alaşımı için γ=0.5 K/ps soğutma oranında hesaplanan R^{WA} eğrisi…….. 120
Şekil 4.48: $Cu_{60}Zr_{20}Ti_{20}$ alaşımı için hesaplanan viskozite-sıcaklık eğrisi……..….. 123
Şekil 4.49: $Cu_{60}Zr_{20}Ti_{20}$ alaşımı için soğutma sürecinde elde edilen viskozite eğrisi…… 124
Şekil 4.50: $Cu_{60}Zr_{20}Ti_{20}$ alaşımı için hesaplanan öz ısı değerlerinin sıcaklıkla değişim eğrileri……... 125
Şekil 4.51: $Cu_{60}Zr_{40-x}Ti_x$ alaşımı için elde edilen enerji-hacim eğrileri……..….... 126
Şekil 4.52: $Cu_{60}Zr_{40-x}Ti_x$ alaşım için elde edilen enerji-örgü parametresi eğrileri……..... 127
Şekil 4.53: $Cu_{55-x}Zr_{45}Ag_x$ (x=0-55) alaşımlarının üçlü konsantrasyon diyagramı……. 130
Şekil 4.54: $Cu_{55}Zr_{45}$ alaşımı için ısıtma ve soğutma süreçlerinde elde edilen hacim-sıcaklık eğrileri……..… 133
Şekil 4.55: $Cu_{55}Zr_{45}$ alaşımı için ısıtma sürecinde erime noktası civarında elde edilen PDF eğrileri……..…..…… 134
Şekil 4.56: $Cu_{55}Zr_{45}$ alaşımı için ısıtma sürecinde hesaplanan atom başına enerji-sıcaklık ve ısı sığası-sıcaklık eğrileri…….……..…… 135
Şekil 4.57: $Cu_{55}Zr_{45}$ alaşımı için hesaplanan PDF eğrileri……. 136
Şekil 4.58: $Cu_{55}Zr_{45}$ alaşımı için ısıtma ve soğutma süreçlerinde hesaplanan R^{WA} parametrelerinin sıcaklıkla değişim eğrileri……..... 137
Şekil 4.59: $Cu_{55}Zr_{45}$ alaşımı için γ=0.5 K/ps soğutma oranında hesaplanan R^{WA} eğrisi…… 138
Şekil 4.60: $Cu_{45}Zr_{45}Ag_{10}$ alaşımı için ısıtma ve soğutma süreçlerinde elde edilen hacim-sıcaklık eğrileri……..... 141
Şekil 4.61: $Cu_{45}Zr_{45}Ag_{10}$ alaşımı için ısıtma ve soğutma sürecinde farklı sıcaklıklarda elde edilen PDF eğrileri…… 142
Şekil 4.62: $Cu_{45}Zr_{45}Ag_{10}$ alaşımı için soğutma sürecinde hesaplanan PPDF eğrileri……. 144
Şekil 4.63: $Cu_{45}Zr_{45}Ag_{10}$ alaşımı için hesaplanan PDF eğrileri…… 145
Şekil 4.64: $Cu_{45}Zr_{45}Ag_{10}$ alaşımı için γ=0.5 K/ps soğutma oranı ile elde edilen öz difüzyon katsayıları……..….... 146

Şekil 4.65: $Cu_{45}Zr_{45}Ag_{10}$ alaşımı için soğutma sürecinde hesaplan entalpi-sıcaklık eğrisi…….. 147
Şekil 4.66: $Cu_{45}Zr_{45}Ag_{10}$ alaşımı için soğutma sürecinde hesaplana R^{WA} –sıcaklık ve öz ısı-sıcaklık eğrileri…… 148
Şekil 4.67: $Cu_{35}Zr_{45}Ag_{20}$ alaşımının farklı kristal yapıları için hesaplanan atom başına enerji- hacim eğrileri……. 152
Şekil 4.68: $Cu_{35}Zr_{45}Ag_{20}$ alaşımı için ısıtma ve soğutma süreçlerinde elde edilen hacim-sıcaklık eğrileri……. 153
Şekil 4.69: $Cu_{35}Zr_{45}Ag_{20}$ alaşımı için ısıtma ve soğutma sürecinde farklı sıcaklıklarda elde edilen PDF eğrileri…… 154
Şekil 4.70: $Cu_{35}Zr_{45}Ag_{20}$ alaşımı için soğutma sürecinde farklı sıcaklıklarda elde edilen PPDF eğrileri…… 157
Şekil 4.71: $Cu_{35}Zr_{45}Ag_{20}$ alaşımı için soğutma sürecinde elde edilen viskozite-sıcaklık eğrileri……... 158
Şekil 4.72: $Cu_{35}Zr_{45}Ag_{20}$ üçlü alaşımı için soğutma sürecinde elde edilen log η-T_g/T eğrisi……..... 159
Şekil 4.73: $Cu_5Zr_{45}Ag_{50}$ alaşımının farklı kristal yapıları için hesaplanan atom başına enerji- hacim eğrileri……..…….. 161
Şekil 4.74: $Cu_5Zr_{45}Ag_{50}$ alaşımının farklı kristal yapıları için hesaplanan atom başına enerji- örgü sabiti eğrileri…….. 162
Şekil 4.75: $Cu_5Zr_{45}Ag_{50}$ alaşımı için ısıtma ve soğutma süreçlerinde elde edilen hacim-sıcaklık eğrileri…….. 163
Şekil 4.76: $Cu_5Zr_{45}Ag_{50}$ alaşımı için ısıtma ve soğutma sürecinde farklı sıcaklıklarda elde edilen PDF eğrileri…… 165
Şekil 4.77: $Cu_5Zr_{45}Ag_{50}$ alaşımının soğutma sürecinde elde edilen y-z düzlemindeki atomik pozisyonlarının görünümü…… 167
Şekil 4.78: $Cu_5Zr_{45}Ag_{50}$ alaşımı için iki farklı soğutma oranıyla farklı sıcaklıklarda hesaplanan PDF eğrileri…… 168
Şekil 4.79: Cu-Cu, Cu-Zr ve Cu-Ag atom çiftleri için iki farklı soğutma oranıyla farklı sıcaklıklarda elde edilen PPDF eğrileri……. 170
Şekil 4.80: Zr-Zr, Zr-Ag ve Ag-Ag atom çiftleri için iki farklı soğutma oranıyla farklı sıcaklıklarda elde edilen PPDF eğrileri…… 171
Şekil 4.81: $Cu_5Zr_{45}Ag_{50}$ alaşımı için ısıtma ve soğutma süreçlerinde hesaplanan atom

başına enerji-sıcaklık ve öz ısı-sıcaklık eğrileri……..... 172
Şekil 4.82: $Cu_5Zr_{45}Ag_{50}$ alaşımı için farklı soğutma oranlarıyla elde edilen entalpi-sıcaklık eğrileri…… 174
Şekil 4.83: $Cu_5Zr_{45}Ag_{50}$ alaşımı için ısıtma ve soğutma süreçlerinde hesaplanan R^{WA}-sıcaklık eğrileri……. 175
Şekil 4.84: $Zr_{45}Ag_{55}$ alaşımının farklı kristal yapıları için hesaplanan atom başına enerji-hacim eğrileri……..…… 176
Şekil 4.85: $Zr_{45}Ag_{55}$ alaşımı için ısıtma ve soğutma süreçlerinde elde edilen hacim-sıcaklık eğrileri…….. 178
Şekil 4.86: $Zr_{45}Ag_{55}$ alaşımı için ısıtma sürecinde erime noktası civarında elde edilen PDF eğrileri…….. 179
Şekil 4.87: $Zr_{45}Ag_{55}$ alaşımı için ısıtma ve soğutma sürecinde farklı sıcaklıklarda elde edilen PDF eğrileri……... 180
Şekil 4.88: $Zr_{45}Ag_{55}$ alaşımı için ısıtma ve soğutma sürecinde farklı sıcaklıklarda elde edilen PDF eğrileri…… 182
Şekil 4.89: $Zr_{45}Ag_{55}$ alaşımı için soğutma sürecinde hesaplanan PPDF eğrileri……..... 183
Şekil 4.90: $Zr_{45}Ag_{55}$ alaşımı için ısıtma ve soğutma süreçlerinde hesaplanan R^{WA}-sıcaklık eğrileri……. 184
Şekil 4.91: $Zr_{45}Ag_{55}$ alaşımı için γ=1 K/ps soğutma oranında hesaplanan R^{WA} eğrisi…..... 185
Şekil 4.92: $Cu_{55-x}Zr_{45}Ag_x$ (x=0- 55) alaşım serisi için ısıtma sürecinde elde edilen hacim-sıcaklık eğrileri…….. 187
Şekil 4.93: $Cu_{55-x}Zr_{45}Ag_x$ alaşım serisi için soğutma sürecinde hesaplanan PDF eğrileri..... 188
Şekil 4.94: B2 kristal yapılı $Cu_{55-x}Zr_{45}Ag_x$ (x=5-50) alaşım serisi için enerji-hacim eğrileri……... 189
Şekil 4.95: B2 kristal yapılı $Cu_{55-x}Zr_{45}Ag_x$ (x=5-50) alaşım serisi için enerji-örgü parametresi eğrileri……... 189
Şekil 4.96: Cu-Ti-Zr-Ni dörtlü alaşımları için atom başına enerji-hacim eğrileri…….. 194
Şekil 4.97: Cu-Ti-Zr-Ni dörtlü alaşımları için atom başına enerji-örgü sabiti eğrileri…….... 194
Şekil 4.98: $Cu_{47}Ti_{34}Zr_{11}Ni_8$ alaşımı için ısıtma ve soğutma süreçlerinde elde edilen hacim-sıcaklık eğrileri. ……. 196
Şekil 4.99: $Cu_{47}Ti_{34}Zr_{11}Ni_8$ alaşımı için ısıtma sürecinde erime noktası civarında elde edilen PDF eğrileri……... 197
Şekil 4.100: $Cu_{47}Ti_{34}Zr_{11}Ni_8$ alaşımı için ısıtma ve soğutma sürecinde farklı

sıcaklıklarda elde edilen PDF eğrileri……. 199
Şekil 4.101: $Cu_{47}Ti_{34}Zr_{11}Ni_8$ alaşımı için ısıtma sürecinde elde edilen enerji-sıcaklık ve öz ısı-sıcaklık eğrileri……..... 200
Şekil 4.102: $Cu_{47}Ti_{34}Zr_{11}Ni_8$ alaşımı için ısıtma sürecinde hesaplanan viskozite-sıcaklık eğrisi…….. 201
Şekil 4.103: $Cu_{47}Ti_{34}Zr_{11}Ni_8$ alaşımı için ısıtma ve soğutma süreçlerinde elde edilen R^{WA} –sıcaklık eğrileri……..... 202
Şekil 4.104: $Cu_{47}Ti_{34}Zr_{11}Ni_8$ alaşımı için γ=0.5 K/ps soğutma oranıyla elde edilen R^{WA} –sıcaklık eğrisi…… 203
Şekil 4.105: $Cu_{53.1}Ti_{31.4}Zr_{9.5}Ni_6$ alaşımı için ısıtma ve soğutma süreçlerinde elde edilen hacim-sıcaklık eğrileri…… 206
Şekil 4.106: $Cu_{53.1}Ti_{31.4}Zr_{9.5}Ni_6$ alaşımı için ısıtma ve soğutma sürecinde farklı sıcaklıklarda elde edilen PDF eğrileri……. 207
Şekil 4.107: $Cu_{53.1}Ti_{31.4}Zr_{9.5}Ni_6$ alaşımı için soğutma sürecinde farklı sıcaklıklarda elde edilen PPDF eğrileri…… 209
Şekil 4.108: $Cu_{53.1}Ti_{31.4}Zr_{9.5}Ni_6$ alaşımı için soğutma sürecinde farklı sıcaklıklarda elde edilen PPDF eğrileri…… 210
Şekil 4.109: $Cu_{53.1}Ti_{31.4}Zr_{9.5}Ni_6$ alaşımı için ısıtma ve soğutma süreçlerinde elde edilen öz difüzyon katsayısı-sıcaklık eğrileri…… 211
Şekil 4.110: $Cu_{53.1}Ti_{31.4}Zr_{9.5}Ni_6$ alaşımı için ısıtma ve soğutma süreçlerinde elde edilen R^{WA} –sıcaklık eğrileri……. 213
Şekil 4.111: $Cu_{53.1}Ti_{31.4}Zr_{9.5}Ni_6$ alaşımı için soğutma sürecinde elde edilen R^{WA} –sıcaklık ve öz ısı-sıcaklık eğrileri……. 214
Şekil 4.112: $Cu_{53.1}Ti_{31.4}Zr_{9.5}Ni_6$ alaşımı için ısıtma ve soğutma sürecinde 300 K elde edilen x-y doğrultusundaki atomik görüntüler……... 215
Şekil 4.113: Çok bileşenli Cu-bazlı alaşımların soğutma sürecinde elde edilen PDF eğrileri……..... 216
Şekil 4.114: Çok bileşenli Cu-bazlı alaşımların soğutma sürecinde elde edilen R^{WA}-sıcaklık eğrileri……..... 217

BÖLÜM 1

GİRİŞ

Doğada saf olarak bulunan elementler kullanılarak kendilerine has dayanıklı malzemeler yapmak mümkünken, iki veya daha fazla farklı elementin belirli oranlarla karıştırılmasıyla elde edilen alaşımlarla daha dayanıklı malzemeler yapılabilmektedir. İkili bir alaşım sistemine bir, iki, üç ve daha fazla elementin eklenmesi bu alaşım sisteminin makroskobik ve mikroskobik özellikleri üzerinde büyük ölçüde değişmeler meydana getirmektedir. Buradan yola çıkarak bilim insanları, teknolojik malzemelere istenilen özellikleri kazandırmak için, alaşım sistemleri üzerinde çalışmalar sürdürmektedir.

İlk metalik camsı $Au_{75}Si_{25}$ sıvı ikili alaşımı hızlı soğutularak Duwez vd. (Klement, 1960) tarafından 1960 yılında keşfedildi. Bundan birkaç yıl sonra Chen ve Tumbull (Chen ve Turnbull, 1969) deneysel olarak Pd-Si-N (N=Ag, Cu veya Au) üçlü alaşımının amorf kürelerini yapabildiler. Bu üçlü alaşımların $Rd_{77.5}Cu_6Si1_{6.5}$ konsantrasyonunun 0.55 mm yarıçaplı camsı yapabildiği ve bir camsı geçişinin olduğu gösterildi. Buna ilave olarak Chen (Chen, 1974) 1974 yılında Pd-T-P (T=Ni, Co, Fe) alaşımı üzerine sistematik araştırmalar yaptı ve bu alaşımlarda tam 1 mm'lik kritik dökme kalınlığı elde etti. 1982 yılında bundan biraz daha yüksek kritik dökme kalınlığı $Au_{55}Pb_{22.5}Sb_{22.5}$ üçlü alaşımında elde edildi (Lee vd, 1982). 1980'li yılların başlarında Turnbull'un grubu Pd-Ni-P üçlü alaşımını yeniden gözden geçirdi. Pürüzlü yüzeyleri düzleştirmek için numuneleri ısıtma ve soğutma işlemlerine maruz bırakarak heterojen nükleasyonunu azaltarak 5 mm çaplı $Pd_{40}Ni_{40}P_{20}$ üçlü alaşımının camsı külçelerini yapmayı başardılar. Aynı grup 1984 yılında Pd-Ni-P sıvısını bir boron oksit karışımına tabi tutarak kritik dökme kalınlığını 1 cm'ye genişletti (Kui vd, 1984). Buradan yola çıkarak Pd-Ni–P üçlü alaşımı ilk geliştirilen bulk metalik camsı olarak düşünülebilir.

1980'li yıllarda Japon Inoue grubu Sendai de alüminyum ve demir içeren metaller ile nadir toprak materyalleri incelediler. Bu sistemlerde hızlı soğutma üzerine çalışma yaparken, La-Al-Ni ve La-Al-Cu üçlü alaşımlarında olağan dışı bir cam oluşum yeteneği olduğunu keşfettiler (Inoue vd, 1989). Aynı grup 1991 yılında Mg-Cu-Y ve Mg-Ni-Y camsı alaşımlarını geliştirdiler ve bunların içinde en yüksek cam oluşum yeteneği $Mg_{65}Cu_{25}Y_{10}$ alaşım konsantrasyonunda elde ettiler (Inoue vd, 1991).

1994'den önce Fe, Co, Ni ve Cu bazlı alaşım sistemlerinde bulk camsı alaşım bulunmamasına rağmen günümüzde bütün bu alaşım sistemlerinde 10 mm'lik çaptan daha büyük çaplı bulk camsı alaşımlar üretilebilmektedir. Son on yıl için bulk camsı oluşumları ile ilgili büyük ilerlemelerin olduğunu göz önünde bulundurursak sonraki çalışmalarda çok daha büyük çaplı camsı alaşımların üretilebileceği tahmin edilebilir. Bulk camsı alaşımların geleceği dikkate alındığında kilit nokta 30 mm üzerindeki çapları ile daha büyük ölçekli bulk camsı alaşımların Fe, Co, Ni, ve Cu-bazlı alaşımlar gibi önemli alaşım sitemlerinin mühendislikte oluşturulacak olma olasılığıdır. Böylece bulk camsı alaşımları sosyal yaşamımızdaki kullandığımız araç-gereçlerin yanı sıra daha pek çok alanda kullanılabileceğimiz yeni bir metalik çağa yaklaştığımızı söylemek mümkün olacaktır. Vitroley (sıvı metal olarak bilinen) için dünya genelinde tek lisanslı ürünler için başlıca alanlar arasında spor, lüks eşyalar, elektronik, tıp ve savunma vardı. İlk uygulandığı alanlar arasında golf kulüplerinde kullanılan malzemeler başı çeker. Titanyumdan iki kat daha sert ve dört kat daha esnek olan golf sopasının BMG'den yapılmış başlığı darbe enerjisinin % 99'unu topa aktarır. Bu durum titanyum (Ti) başlık için %70 civarındadır.

Bugünlerde bulk metalik camsılarla ilgili araştırmalarda önemli sayıda artış vardır. Pek çok araştırmacı yeni alaşım kompozisyonları keşfetmek ve bu alaşımların mekanik, yapısal, termofiziksel ve manyetik özelliklerini araştırmak için çalışmalar yapmaktadırlar. Teknolojik olarak gelişmiş dünya ülkelerinin çoğunda bulk metalik camsılarla ilgili araştırma yapmak için laboratuarlar kurulmakta ve gelecekteki önemini anlatmak için konferanslar düzenlenmektedir. Şu ana kadar yapılan çalışmaların sonucu olarak elde edilen gelişmelerden yola çıkarak yakın gelecekte bulk metalik camsıların teknolojinin birçok alanında önemli derecede kullanılacağını söylemek mümkündür.

BMG alaşımların termal kararlılıklarını ve yapılarını anlamak, hem temel hem de pratik açıdan çok büyük öneme sahiptir. Üç ve daha üstü çok bileşenli camsı

alaşımlarla ilgili birçok deneysel çalışma yapılmış olmasına rağmen, bu materyallerin sıvıdan camsı yapıya geçişleri henüz tam olarak anlaşılamamış ve halen net olarak cevaplandırılamamış bir soru olarak durmaktadır. Bir materyalin temel özelliklerini anlamak için, mikroskobik düzeydeki enerjilerinin ve etkileşim mekanizmasının altında yatan bilgiye ihtiyaç vardır. Çoğu durumlarda bu bilgiyi deneysel araçlarla elde etmek mümkün olmamaktadır. Materyal sistemler ve olayların çoğunu kapsayan bu durumlarda, nümerik metotlar ve bilgisayar teknikleri, metal ve metal alaşımlarının fiziksel özelliklerini araştırmada büyük katkılar sağlamaktadır.

BMG camsı alaşımların içinde en çok tercih edilen ve araştırılan sistemlerin başında Cu-bazlı BMG alaşımlar gelmektedir. Ultra yüksek dayanıklılığa sahip olmaları, daha esnek olmaları, diğer BMG alaşımlarla karşılaştırıldığında daha düşük malzeme maliyetine sahip olmaları ve iyi camsı oluşturma yeteneğinin (GFA) olması Cu-bazlı alaşımları daha cazip hale getirmektedir. Cu-bazlı BMG alaşım sistemleri ile ilgili her ne kadar çok deneysel çalışmalar yapılıyor olsa da, bu sistemlerin sıvı yapıdan camsı yapıya geçiş esnasındaki özellikleri tam olarak açıklanabilmiş değildir

Bu tezde çalıştığımız, Cu-bazlı üçlü alaşım serilerinin ilki olan, $Cu_{50}Zr_{50-x}Ti_x$ alaşım ailesinin hem kristalizasyon kinetiği hem de camsı oluşturma yetenekleri son yıllarda Men vd. (Men vd, 2005, Men vd, 2007) tarafından deneysel olarak araştırılmıştır. Bilgilerimiz doğrultusunda $Cu_{50}Zr_{50-x}Ti_x$ (x=5, 10, 15, 20, 25, 30, 35, 40, ve 45) üçlü alaşım serisiyle ilgili, (Dalgıc ve Celtek, 2011) $Cu_{50}Zr_{25}Ti_{25}$ üçlü alaşım MD simülasyon çalışması haricinde başka bir MD simülasyon çalışması bulunmamaktadır. Cu-bazlı üçlü alaşımların ikinci serisi olan ve tezde MD simülasyon metot ile incelenen, $Cu_{60}Zr_{40-x}Ti_x$ alaşım ailesinin yapısal özellikleri, kinetik özellikleri ve GFA özellikleri Mattern vd. (Mattern vd, 2007- Mattern vd, 2007), Concustell vd. (Concustell vd, 2004) ve Inoue vd. (Inoue vd, 2001) tarafından deneysel olarak araştırılmıştır.

Son yıllarda bilim insanları, tam olarak şekillenemeyen BMG alaşımları ve bu alaşımların düşük GFA özelliklerini daha da geliştirmek için çalışmalar sürdürmektedir. Son yapılan çalışmalar, gelişmiş GFA özellikleri ile yeni BMG malzemeler geliştirmeye yoğunlaşmıştır. Buna bağlı olarak Cu-Zr ikili alaşımları, BMG sistemlerin hem GFA özelliklerinin artırılması hem de kolay şekillenebilme yeteneklerinin geliştirilmesi ve eklenen küçük elementlerin etkilerinin araştırılması için oldukça iyi bir model sistemdir.

Buradan yola çıkarak Inoue ve Mattern 'in çalışma grupları, Cu-Zr ikili alaşımına Ag metali ilave ederek yeni oluşturdukları $Cu_{55-x}Zr_{45}Ag_x$ alaşım ailesinin GFA özelliklerini, kristalizasyon kinetiğini ve yapısal özelliklerini deneysel olarak araştırdılar. Bu alaşım serisi içerisinden $Cu_{55-x}Zr_{45}Ag_x$ (x=0, 10 ve 20) konsantrasyonları ile ilgili MD simülasyon çalışması tarafımızdan (Dalgıc ve Celtek, 2011) yapılmıştır.

Bilim insanları ikili ve üçlü BMG alaşımlara yeni metallerler ekleyerek, bu alaşımların dayanıklılık, esneklik gibi birçok özelliğinin yanı sıra düşük maliyetli çok cisimli yeni BMG alaşımlar geliştirmek için çalışmalar sürdürmektedirler. Bunların içerisinde ilk Cu-bazlı dörtlü Cu-Ti-Zr-Ni alaşımı, Lin ve Johnson (Lin ve Johnson, 1995) tarafından 1995 yılında geliştirilen $Cu_{47}Ni_8Ti_{34}Zr_{11}$ dörtlü alaşımıdır. O zamandan bugüne birçok çok cisimli BMG alaşımı geliştirilmiştir. Son zamanlarda Cu-bazlı dörtlü alaşımlarla ilgili olarak Yang vd. (Yang vd, 2007), Zhang vd. (Zhang vd, 2009) tarafından deneysel araştırmalar yapılmıştır.

Bu tezde, bölüm 2'de BMG alaşım sistemleri, BMG alaşımların kullanım alanları ve GFA özellikleri hakkında bilgiler sunulmaktadır. Bölüm 3'te MD simülasyon, simülasyonda kullanılan algoritmalar ve topluluklar, atomlar-arası etkileşme potansiyelleri, yapısal özellikler, dinamik özellikler ve termodinamik büyüklükler hakkında bilgiler verilmektedir. Bölüm 4'te saf Cu, Ti, Zr ve Ag sistemleri, Cu-bazlı BMG $Cu_{50}Zr_{50-x}Ti_x$ (x=0-50) ve $Cu_{60}Zr_{40-x}Ti_x$ (x=0-40) alaşım serileri, Zr-bazlı $Cu_{55-x}Zr_{45}Ag_x$ (x=0-55) alaşım serisi ve $Cu_{47}Ti_{34}Zr_{11}Ni_8$, $Cu_{53.1}Ti_{31.4}Zr_9$, $Cu_{50.4}Ti_{31}Zr_{13}Ni_{5.6}$ ve $Cu_{52.5}Ti_{30}Zr_{11.5}Ni_6$ dörtlü alaşım sistemleri için, sıkı bağ (TB) çok cisim potansiyeli kullanılarak MD simülasyon ile elde edilen yapısal, dinamik ve GFA özellikleri ile ilgili sonuçlar verilmektedir. TB çok cisim potansiyeli kullanılarak MD simülasyondan elde edilen değerler ile literatürde verilen deneysel değerler arasındaki uyumdan yola çıkılarak, TB çok cisim potansiyelinin ele alınan çok bileşenli Cu ve Zr bazlı sistemlerin yapısal, dinamik ve camsı oluşturma ile ilgili GFA özelliklerini doğru bir şekilde açıklayabildiği sonucuna varılmıştır.

BÖLÜM 2

BULK METALİK CAMSI ALAŞIMLAR

2. 1. Bulk Metalik Camsılar (BMG)

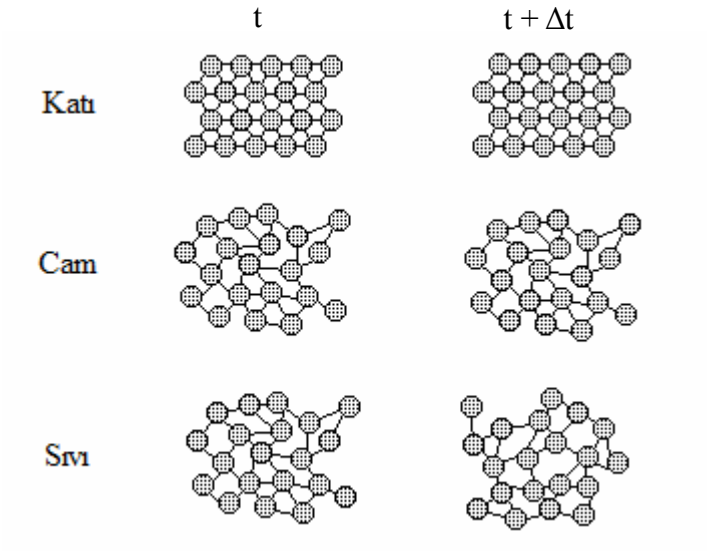
Metalik camsıların yapıları, geleneksel bir metalden çok farklıdır. Tane modelleri kendi kendilerini tekrarlamak yerine, metalik camsıların atomları rasgele düzensiz bir yapı şeklinde dondurulur. Şekilleri bildiğimiz pencere camlarına benzemektedir ve hatta camlarınki gibi pürüzsüz bir yüzeye sahiptirler. Yüzeyinin pürüzsüz olmasından dolayı, metalik camsılara boya iyi yapışmaz. Bu amorf ve tanelerindeki kusurlu yapılar, metalik camsılara güç, dayanıklılık ve esneklik sağlar, ayrıca aşınma ve korosyon direnci verir.

Camsılar; ergime noktaları iyi tanımlanmaksızın sıvıdan katıya kademeli geçiş gösteren amorf yapılı materyallerdir. Yapıları sıvıya benzer ve mode coupling teori ile bu geçişin temelleri açıklanır. Camsıların yapıları ve makroskobik özellikleri arasındaki ilişkiyi anlamak, mevcut olan performanslarını daha da artırmak için önemli ve yeni materyaller tasarlamak kaçınılmazdır. Titanyumdan iki kat daha güçlü oluşu, seramikten daha esnek ve daha sağlam olması, çürüme ve paslanmaya karşı dayanıklı olmaları ve çok çeşitli uygulama alanlarının olması gibi artılar bu metalleri daha çekici hale getirmektedir.

Camsı, Katı ve Sıvı Sistemlerin Karşılaştırılması

Camsılar bazen bir sıvı olarak adlandırılır. Bu durum oldukça ilginçtir, çünkü genellikle camsılar herhangi bir katı madde gibi oldukça sert görünürler. Gerçekte hemen hemen bütün camsılar erime noktasının altına kadar soğutulan, bir katının mekanik özelliğine sahip ve son derece viskoz (kolayca akmayan) olan bir sıvı olarak

tanımlanır. Camsıların sıvı olarak tanımlanmasının nedeni doğada kristal yapıda olan diğer katılardan ayırt etmek içindir. Bir kristalde her atom tam olarak belli bir düzendedir. Her atom en yakın komşularından belli bir uzaklıktadır ve her zaman atomlar arasındaki bağlar diğer bağlarla aynı açıya sahiptir. Bir sıvıdaki moleküller, birbirlerine göre sürekli hareket halindedirler, böylece eğer bir saniye bile beklenirse moleküllerin yerleri değişecektir. Bir camsı bir sıvının anlık bir görüntüsü gibidir. Her zaman ne atomlar arasındaki uzaklıklar aynıdır nede onlar arasındaki açılar aynıdır. Fakat atomların konumları bir kristalde olduğu gibi nadiren değişir.



Şekil 2.1 Katı, camsı ve sıvı fazlarındaki atomik düzenin şematik gösterimi

Burada, bir camsı ve bir kristal faz arasındaki farkı göstermek için basit bir dondurma işlemi yapılabilir. Dondurucu içine biraz su ve biraz glikoz konur. Su soğudukça, buz formu büyüyerek bütün hacmi kaplar. Buz ve su arasında her zaman kesin bir sınır vardır, çünkü buz (bir kristal) ve su (bir sıvı) farklı yapılara sahiptirler. Burada bahsi geçen camsı, sıvı ve katı sistemler ile ilgili verilen bilgiler http://www.genuineideas.com/ArtandScience/ScienceQA/march91clearup.html web adresinden alınmıştır.

Yüksek performanslarıyla sıvı metaller, spor malzemeleri için ideal malzemelerdir. Bu malzemelerin tercih edilme nedenlerinden bazıları;daha az titreşimle saf enerji transferi sağlamaları, Süper metaller olarak bilinen metallerden 10 kat daha

esnek olmaları, Üstün ağırlık avantajları ile kendi grubundaki metallerden yaklaşık 3 kat daha güçlü olmaları, Bildiğimiz geleneksel metallerden daha çok deformasyona dayanıklı olmaları, Çelik ve titanyum arasında ideal orta yoğunlukta olmaları, Titanyum ve paslanmaz çelikten iki kat daha sert olmaları, Kenar keskinliklerini üstün olması ve aşınmaya karşı direnç göstermeleri, Çürümemeleri, leke ve pas geçirmez olmaları, şekil alma yeteneklerinin benzersiz olması olarak sayılabilir. Sıvı metal alaşımların malzeme özellikleri ve karakteristikleri, bu metalleri uzay, hava, kara ve deniz gibi birçok askeri alanda kullanma olanağı vermektedir. Savunma sanayinde tercih edilme nedenlerin başında; yüksek dayanıklılık ve sertlik, yüksek güç ağırlık oranı, üstün elastik özellikler, yüksek korozyon ve aşınma direnci, eşsiz akustik özellikleri, düşük erime sıcaklığı, net olarak şekillenebilmesi ve döküm yapılabilmesi, plastik benzeri üretim süreci, manyetik olmayışları olarak sayılabilir.

Camsı metal alaşımların sıklıkla kullanıldığı en önemli alanlardan biride sağlık sektörüdür. Özellikle ameliyat araç gereçlerinde kullanılacak olan metallerin birçok önemli özelliğinin ve avantajının olması gerekmektedir. Bu yüzden sıvı metal teknolojileri, bu alanda da diğer metallere göre daha eşsiz olan, yeniliklere açık olan ve daha üstün performanslarından dolayı tıp sektöründe bu sıvı metallerin kullanıldığı ürünler geliştirmektedir. Bu sıvı metal alaşımları, döküm esnasında aşınma direnci gösterdiğinden, üstün bileşik oluşturma özelliği gösterdiğinden ve yüzey doku denetimi sağlanabildiğinden özellikle ortopedi alanında kullanılmaktadır. Bu alanda sıvı metallerin kullanım nedenlerin en önemlileri; biyo uyumluluk göstermeleri, mükemmel derecede aşınma direnci göstermeleri, titanyum veya paslanmaz çeliğe göre daha yüksek dayanıklılık göstermeleri ve daha hafif olmaları, yine titanyum ve çelikle karşılaştırıldığında bunlara göre iki kat daha güçlü olmaları, işleme sırasında net şekillenebilme yeteneğine sahip olmaları gibi özellikler sayılabilir.

21. yüzyılda bilim insanları metallerin plastiklere benzer davranışlar gösterebilecekleri bir teknoloji geliştirdiler. Alaşımların bu yeni sınıfı, amorf veya sıvı atomik yapısı yüzünden sıvı metal olarak adlandırılır. Bu alaşımlar uzay araçları ve onların değişik malzemelerinde de kullanılmaktadır. Camsıların bu verilen alanlar dışında daha birçok farklı kullanım alanları vardır. Bunlardan bazılarını şu şekilde sıralayabiliriz**;** çeşitli optik aynalarda, cep telefonlarının dış kaplamalarında, USB bellek ve çeşitli bilgisayar ürünlerinde, otomobil cantlarında ve aksesuarlarında, elektro-

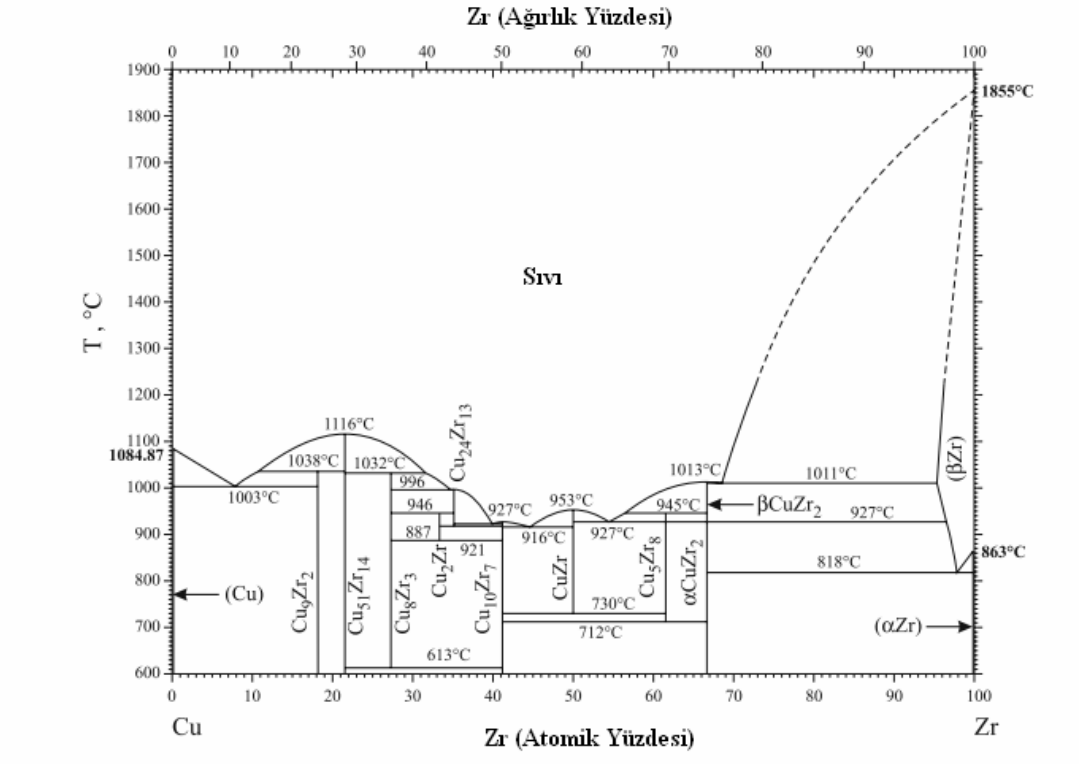
manyetik aletlerin dış muhafaza ve kaplamalarında, optik fiberler için bağlantı parçası, hafif manyetik şok bobinleri, hafif manyetik yüksek frekanslı güç bobinleri, yüksek torklu motor parçası dişlileri, yüksek korozyona dayanıklı kaplama plakalar, kurşunsuz lehim kaplamalarında, yüksek hassasiyet tipi, yüksek yük tipi ve otomobil gibi çeşitli araçlarda küçük boyuttaki basınç sensörlerinde, Colliori tipi sıvı debimetre, baskı plakaları, yüksek bilgi depolama malzemeleri, yüksek frekans tipi anten malzemeleri, yüksek dönme hızlı motorlar için manyetik demir çekirdeği, endoskop parçaları gibi biyomedikal aletler ve bunların dışında birçok farklı malzeme sıralanabilir.

2. 2. Cu ve Zr Bazlı BMG Alaşımların Faz Diyagramları ve Kristal Yapıları

Faz diyagramları, maddenin halini ve faz durumlarını gösterir. Bu yüzden kimya, madde bilimi ve fizikte maddelerin yapıları hakkında bilgi almak için çoğunlukla kullanılmaktadır. Maddelerin donma noktaları, erime noktaları ve basınç noktaları gibi birçok değerli bilgiyle faz diyagramları oluşturulabilir. Normalde bir madde, bağ kuvvetlerinin altında en düşük enerjili denge durumunda bulunan atomlardan oluşmaktadır. Fakat var olan koşulların değişmesiyle birlikte enerji de değişir ve var olan denge bozularak atomlar daha düşük enerjili başka bir denge konumuna geçerek yeni bir diziliş oluşturur. Bunun sonucunda da yeni faz oluşur. Faz oluşumlarında ana etken enerjidir ve bu etkeni değiştiren üç yan etken ise sistemin sıcaklığı, basıncı ve konsantrasyonudur. Bu bölümde, analizi yapılan sistemlerin faz diyagramları ve kristal yapıları hakkında bilgiler sunulmaktadır.

2. 2. 1. Cu-Zr, Cu-Ti ve Ag-Zr İkili Alaşımları

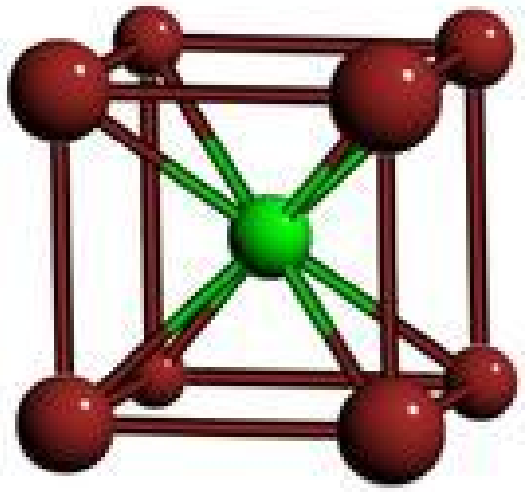
Okamoto (Okamoto, 2008) tarafından (Arias ve Abriata, 1990) çalışmasından alınarak yeniden düzenlenen Cu-Zr ikili alaşımlarının faz diyagramı Şekil 2.2'de verilmektedir. Bu şekil üzerinde verilen Cu_9Zr_2, $Cu_{51}Zr_{14}$, Cu_8Zr_3, Cu_2Zr, $Cu_{24}Zr_{13}$ $Cu_{10}Zr_7$, Cu_5Zr_8, CuZr ve $CuZr_2$ fazları ve bu fazların kristal yapıları ile ilgili özellikler Tablo 2.1de verilmektedir. Bu tezde $Cu_{50}Zr_{50}$ ikili alaşımının başlangıç koşulları Tablo 2.1'de verilen CuZr fazında oluşturuldu. CsCl protipli ve B2 kristal yapılı CuZr fazının birim hücresi şematik olarak Şekil 2.3'de gösterilmektedir.



Şekil 2.2: Cu-Zr ikili alaşımının faz diyagramı

Tablo 2.1: Cu-Zr ikili alaşımın katı fazları ve kristal yapıları

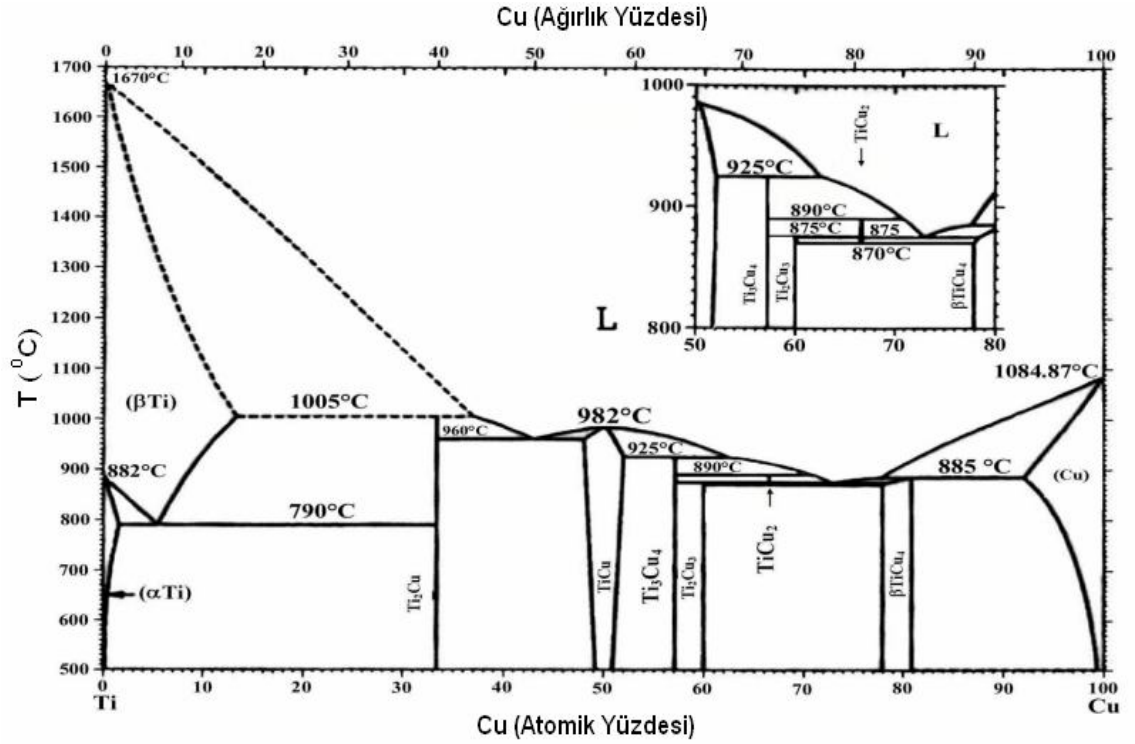
Faz	Zr (%)	Pearson sembol	Structur bericht gösterimi	Uzay grubu	Prototip
(Cu)	0	*cF*4	$Fm\bar{3}m$	*A*1	Cu
Cu_9Zr_2	18.2	...	...	...	...
$Cu_{51}Zr_{14}$	21.5	*hP*65	*P*6/*m*	...	$Ag_{51}Gd_{14}$
Cu_8Zr_3	27.3	*oP*44	*Pnma*	...	Cu_8Hf_3
Cu_2Zr	33.3	...	...	...	...
$Cu_{24}Zr_{13}$	35.1	*o**37	...	...	...
$Cu_{10}Zr_7$	41.2	*oC*68	*C*2*ca*	...	$Ni_{10}Zr_7$
CuZr	50	*cP*2	$Pm\bar{3}m$	*B*2	CsCl
Cu_5Zr_8	61.5	*o**26	...	...	...
$\beta CuZr_2$	66.7	*tI*6	*I*4/*mmm*	$C11_b$	$MoSi_2$
$\alpha CuZr_2$	66.7	*tP*150	...	...	...
(βZr)	95.3-100	*cI*2	$Im\bar{3}m$	*A*2	W
(αZr)	100	*hP*2	$P6_3/mmc$	*A*3	Mg



Şekil 2.3: CsCl-B2 kristal yapı

Sezyun klorür (CsCl)-BCC örgü noktalarında yerleşen anyon ve katyonların sayıları eşittir. Her iyon 8 tane karşı yüklü iyon tarafından koordine edilmektedir. CsCl-B2 kristal yapısını atomik koordinatları; Cs : 0.0 0.0 0.0 ve Cl : 0.5 0.5 0.5 olarak verilmektedir. $Pm\bar{3}m$ uzay gruplu CsCl-B2 kristal yapılı diğer bileşikler, CsBr, CsI, RbCl, AlCo, AgZn, BeCu, MgCe, RuAl ve SrTl olarak bilinmektedir. Bu tezde kullanılan B2 kristal yapı ile ilgili genel bilgiler (http://cst-www.nrl.navy.mil/lattice/struk/b2.html) adresinden alındı.

Cu-Ti ikili alaşımının βCu4Ti,Cu_2Ci, Cu_3Ti_2, Cu_4Ti_3, CuTi, $CuTi_2$ ve $CuTi_3$ fazları için faz diyagramları, Okamoto (Okamoto, 2002) tarafından (Murray, 1987) çalışmasından alınarak yeniden düzenlenmiş hali Şekil 2.4'de verilmektedir. Faz diyagramında verilen Cu-Ti fazlarının kristal yapıları ile ilgili özellikler Tablo 2.2'de verilmektedir. Bu tezde $Cu_{50}Ti_{50}$ ikili alaşımının başlangıç koşulları Tablo 2.1'de verilen CuTi fazında oluşturuldu. γCuTi protipli ve B11 kristal yapılı CuTi fazının birim hücresi şematik olarak Şekil 2.5'de gösterilmektedir.



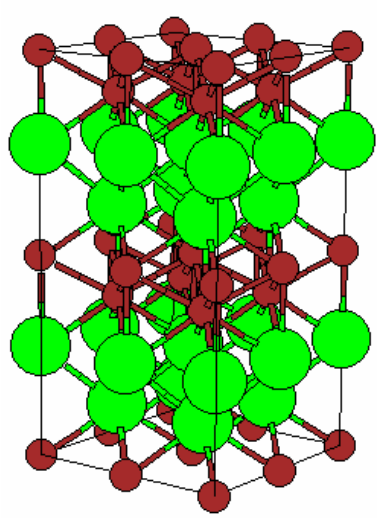
Şekil 2.4 : Cu-Ti ikili alaşımının faz diyagramı.

Tablo 2.2: Cu-Ti ikili alaşımının katı fazları ve kristal yapıları

Faz	Ti (%)	Pearson sembol	Structur bericht gösterimi	Uzay grubu	Prototip
(Cu)	0-10	*cF*4	$Fm\bar{3}m$	*A*1	Cu
βCu_4Ti	17-21	*oP*20	*Pnma*	…	Au_4Zr
αCu_4Ti(a)	?	*tI*10	*I*4/*m*	$D1_a$	$MoNi_4$
Cu_2Ti	33.3	*oC*12	*Amm*2	…	Au_2V
Cu_3Ti_2	40	*tP*10	*P*4/*nmm*	…	…
Cu_4Ti_3	42.9	*tI*14	*I*4/*mmm*	…	…
CuTi	48.5-51.8	*tP*4	*P*4/*nmm*	*B*11	γCuTi
$CuTi_2$	66.7	*tI*6	*I*4/*mmm*	$C11_b$	$MoSi_2$
$CuTi_3$	74-77.1	*oP**	*Pbam*	…	…
(βTi)	84.1-100	*cI*2	$Im\bar{3}m$	*A*2	W
(αTi)	98.7-100	*hP*2	$P6_3/mmc$	*A*3	Mg

Gamma bakır titanyum γCuTi-B11 kristal yapısı, tetragonal simetrili bir örgüye sahiptir. B11 kristal yapısını atomik koordinatları; Cu : -0.25 0.25 0.1, Cu : 0.25 -0.25 -0.1, Ti : -0.25 0.25 0.65 ve Ti : 0.25 -0.25 -0.65 olarak verilmektedir. P4/nmm uzay gruplu γCuTi-B11 kristal yapılı diğer bileşikler AuCu ve AlRe olarak bilinmektedir. Bu

tezde kullanılan B11 kristal yapı ile ilgili genel bilgiler (http://cst-www.nrl.navy.mil/lattice/struk/b11.html) adresinden alındı.

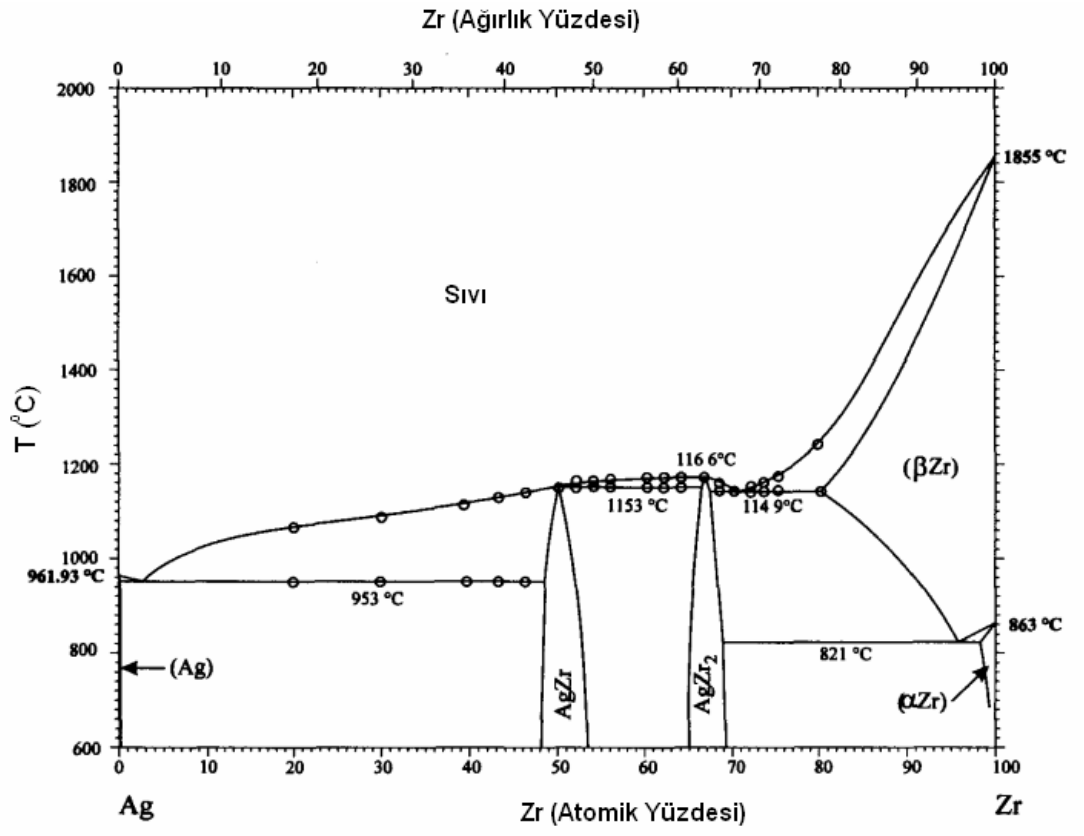


Şekil 2.5: . γCuTi –B11 kristal yapısı

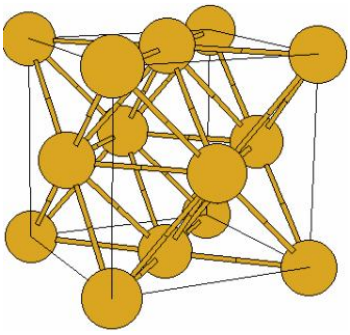
Okamoto (Okamoto, 1997) tarafından (Karakaya ve Thompson, 1992) çalışmasından alınarak yeniden düzenlenen Ag-Zr ikili alaşımının faz diyagramı Şekil 2.6'da verilmektedir. Bu şekil üzerinde verilen (Ag), AgZr, $AgZr_2$, (βZr) ve (αZr) fazları ve bu fazların kristal yapıları ile ilgili özellikler Tablo 2.3'te verilmektedir. Bu tezde $Ag_{55}Zr_{45}$ ikili alaşımının başlangıç koşulları daha kararlı olduğu FCC kristal yapıda alındı. Cu protipli FCC kristal yapının birim hücresinin şematik gösterimi Şekil 2.7'de verilmektedir. FCC kristal yapıda atomik koordinatlar; Cu : 0.0 0.0 0.0, Cu : 0.5 0.5 0.0, Cu : 0.0 0.5 0.5 ve Cu : 0.5 0.0 0.5 olarak verilmektedir.

Tablo 2.3 : Ag-Zr ikili alaşımının katı fazları ve kristal yapıları.

Faz	Zr(%)	Person sembol	Structur-bericht gösterimi	Uzay grubu	Prototip
(Ag)	0-01	*cF4*	$Fm\bar{3}m$	*A1*	Cu
AgZr	48.5-51.5	*tP4*	*P4/nmm*	*B11*	γCuTi
$AgZr_2$	66-67	*tI6*	*I4/mmm*	$C11_b$	$MoSi_2$
(βZr)	80.2-100	*cI2*	$Im\bar{3}m$	*A2*	W
(αZr)	97.8-100	*hP2*	*P6/mmc*	*A3*	Mg



Şekil 2.6: Ag-Zr ikili alaşımının faz diyagramı.

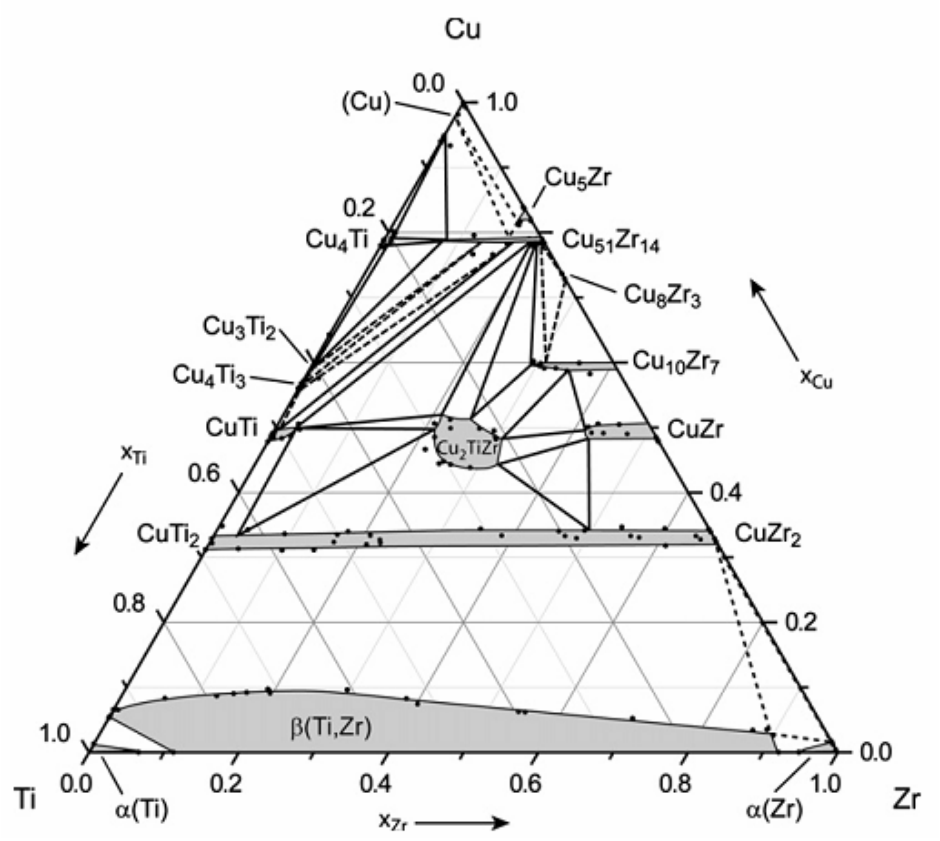


Şekil 2.7: Cu-FCC kristal yapısı

2. 2. 2. Cu-Ti-Zr Üçlü Alaşımları

Şekil 2.8'de verilen faz diyagramında; Cu-Ti-Zr sisteminin 800 ^{0}C'daki izotermal bölümü, difüzyon çiftleri ve seçilen dengelenmiş alaşımları içeren kombine bir yaklaşım kullanılarak Klotz vd (Klotz vd, 2007) tarafından deneysel yöntemle

belirlenmiştir. Bu metot, deneysel zorlukların ve çabanın azaltılması, diğer taraftan daha güvenilir sonuçların alınması açısından oldukça verimli görülmektedir. Şekil 2.8'de görüldüğü gibi, sistem faz diyagramının orta noktasında C14 Laves faz yapılı üçlü metaller arası Cu_2TiZr fazında görülmektedir. Bu faz, Cu-Ti ve Cu-Zr sistemlerinin bütün ikili bileşikleri yanlarında üçlü-faz denge durumu oluşturmaktadır. Cu-Zr ikili bileşikleri Ti için yüksek çözünürlük gösterir ve buda üçlü sistemde kontrollü faz ilişkilerinde önemlidir. Ayrıca Cu-Ti-Zr üçlü alaşımında görülen fazlarla ilgili özellikler Tablo 2.4'de verilmektedir. Faz diyagramı ve fazlarla ilgili özellikler (Klotz vd, 2007) çalışmasından alınmıştır.



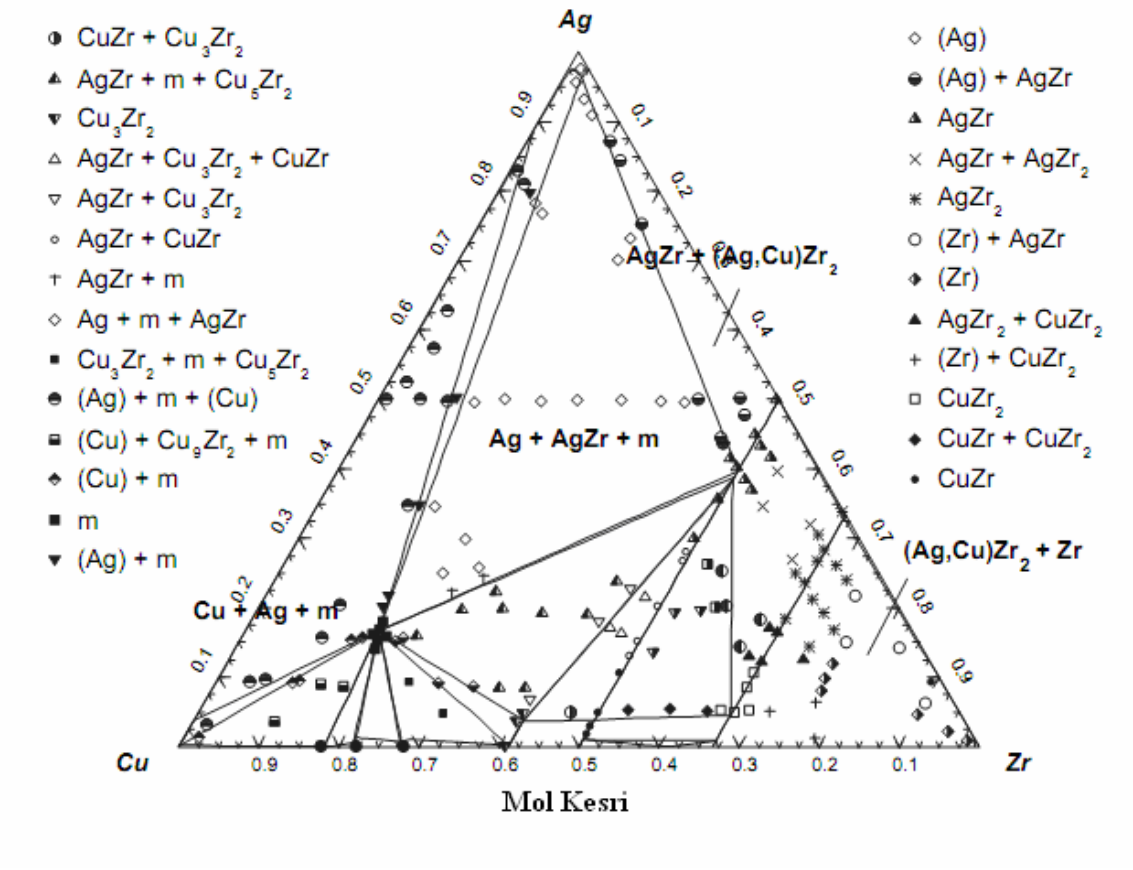
Şekil 2.8: Cu-Ti-Zr sisteminin 800 ^{0}C sıcaklıktaki faz diyagramı

Tablo 2.4: Cu-Ti-Zr alaşımının katı fazları ve konsantrasyonları.

No	Cu (%)	Ti (%)	Zr (%)	Fazlar	Isıtma başlangıç sıcaklığı (°C)
01	82.0	14.5	3.5	(Cu), $Cu_{51}Zr_{14}$, Cu_4Ti	879.4
02	75.0	21.5	3.5	$Cu_{51}Zr_{14}$, Cu_4Ti, Cu_3Ti_2	865.4
03	63.9	32.5	3.6	$Cu_{51}Zr_{14}$, Cu_4Ti_3, Cu_3Ti_2	872.2
04	55.4	41.1	3.5	$Cu_{51}Zr_{14}$, CuTi, Cu_4Ti_3	885.2
05	81.8	5.1	13.1	(Cu), $Cu_{51}Zr_{14}$	933.2
06	68.3	4.9	26.9	$Cu_{51}Zr_{14}$, $Cu_{10}Zr_7$, Cu_8Zr_3?	873.2
07	50.1	25.0	24.9	Cu_2TiZr	859.7
08	75.0	12.4	12.6	$Cu_{51}Zr_{14}$, Cu_4Ti_3	879.8
61	45.0	43.0	12.0	Cu_2TiZr, $Cu(Ti,Zr)_2$, CuTi	–
62	58.0	26.9	15.1	Cu_2TiZr, CuTi, $Cu_{51}Zr_{14}$	–
63	66.1	9.0	24.9	Cu_2TiZr, $Cu_{10}Zr_7$, $Cu_{51}Zr_{14}$	–
65	54.0	8.0	38.0	Cu_2TiZr, $Cu_{10}Zr_7$, CuZr	–
66	45.0	13.0	42.0	Cu_2TiZr, $Cu(Ti,Zr)_2$, CuZr	–

2. 2. 3. Cu-Zr-Ag Üçlü Alaşımları

Cu-Zr-Ag üçlü sistemiyle ilgili olarak, Zhou vd (Zhou vd, 1988) tarafından belirlenen deneysel veriler ile birlikte 1023 K sıcaklıkta Kang ve Jung (Kang ve Jung, 2010) tarafından hesaplanan üçlü faz diyagramı Şekil 2.9'da verilmektedir. Şekil 2.9'da Cu-Zr-Ag üçlü sisteminin 1023 K'de belirlenen, m+ Cu +Ag, Cu9Zr2 +m+ Cu, Cu9Zr2 +Cu51Zr14 +m, Cu51Zr14 +Cu8Zr3 +m, Cu8Zr3 +Cu10Zr7 +m, Cu10Zr7 +AgZr+m, AgZr+Ag+m, AgZr+Cu10Zr7 + CuZr, AgZr + CuZr + (Cu, Ag)Zr2 izotermal bölümleri verilmektedir. Tablo 2.5'de Cu-Zr-Ag üçlü sisteminin içinde bululan kristal fazlar ve bu fazların kristal yapıları ile ilgili bazı özellikler verilmektedir. Bu tabloda Cu-Zr-Ag sistemi ve bileşikleri için verilen özellikler (He vd, 2007) çalışmasından alınmıştır.



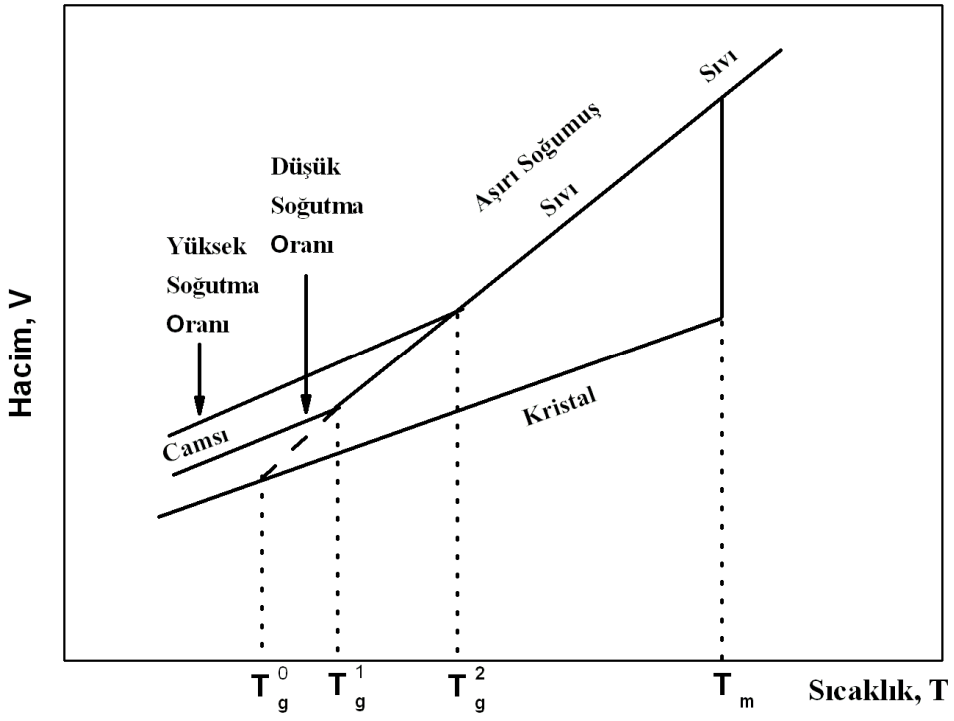
Şekil 2.9: Cu-Zr-Ag üçlü alaşımının faz diyagramı (Kang ve Jung, 2010).

Tablo 2.5: Cu-Zr-Ag sisteminin katı fazları ve kristal yapıları

Faz	Structur bericht gösterimi	Prototip	Pearson sembol	Uzay grubu
(Ag, Cu)	A1	Cu	cF4	$Fm\bar{3}m$
α-Zr	A3	W	hP2	$P6_3/mmc$
β-Zr	A2	Mg	cI2	$Im\bar{3}m$
Cu_9Zr_2	–	[a]	–	–
$Cu_{51}Zr_{14}$	–	$Ag_{51}Gd_{14}$	hP65	$P6/m$
Cu_8Zr_3	–	Cu_8Hf_3	oP44	$Pnma$
$Cu_{10}Zr_7$	–	$Ni_{10}Zr_7$	oC68	$C2ca$
CuZr	B2	CsCl	cP2	$Pm\bar{3}m$
$CuZr_2$	$C11_b$	$MoSi_2$	tI6	$I4/mmm$
AgZr	B11	γCuTi	tP4	$P4/nmm$
$AgZr_2$	$C11_b$	$MoSi_2$	tI6	$I4/mmm$

2. 3. Alaşımların Camsı Oluşturma Yeteneği (GFA)

Bir camsı, sıvı yapıdaki bir malzemenin sürekli soğutulması sonucu oluşan kristal olmayan bir katıdır. Metalik camsılar temelde silikat, oksit camsılar ve organik polimerlerden farklı değillerdir. Şekil 2.10'da spesifik hacmin (birim kütle başına hacim) sıcaklığın fonksiyonu olarak değişimi gösterilmektedir. Sıvı bir metalin sıcaklığı düşürüldüğünde hacmi erime noktasının altında sıcaklığın düşmesiyle birlikte azalır. Donma sıcaklığında metalin spesifik hacim değeri katı kristal metalin karakteristik değerine ulaşana kadar spesifik hacim değerinde hızlı bir düşüş vardır. Sıcaklık erime sıcaklığından çok daha küçük sıcaklıklara düşürüldüğünde termal genleşme katsayısına bağlı olarak metalin hacmindeki azalma yavaşlar. Bu spesifik hacimdeki ani azalma donma noktasının üzerinde olmasına rağmen, normalinde kristalizasyon başlamadan önce sıvı aşırı soğumuştur. Diğer bir değişle erime noktasının çok altındaki sıcaklıklarda kristalizasyon olmadan sıvı yapı korunabilir.



Şekil 2.10: Kristal ve camsı materyal için spesifik hacmin sıcaklıkla değişim eğrileri

Katı çekirdeğin erimeden önce aktivasyon enerji seviyesine ulaşması gerekir. Bu aktivasyon seviyesi en büyük aşırı soğutulmuş değerde en küçük değere sahiptir. Elde edilen aşırı soğutma derecesi, sıvının ilk viskozitesi, azalan sıcaklıkla viskozitenin artma oranını, eriyik ve kristal arasındaki ara-yüzey enerjisi, aşırı soğumuş eriyik ve kristal faz arasındaki serbestlik enerji farkının sıcaklığa bağlılığı, uygulanan soğutma oranı ve heterojen çekirdeklenme faktörlerinin verimliliği gibi birkaç faktöre bağlıdır. Aşırı soğutmanın gerçek değeri farklı metaller için farlılık gösterir fakat genelde bu değer en fazla birkaç onluk derece mertebesindendir. Örneğin eritme metotlarıyla heterojen çekirdeklenme bölgelerini çıkarmak için özel çapa gösterilirse o zaman elde edilen aşırı soğutma birkaç yüz derece olabilir. Elde edilen aşırı soğutma miktarını artırmanın bir diğer yolu da uygulanan soğutma oranını artırmaktır; en yüksek soğutma oranı, en geniş aşırı soğuma miktarı demektir.

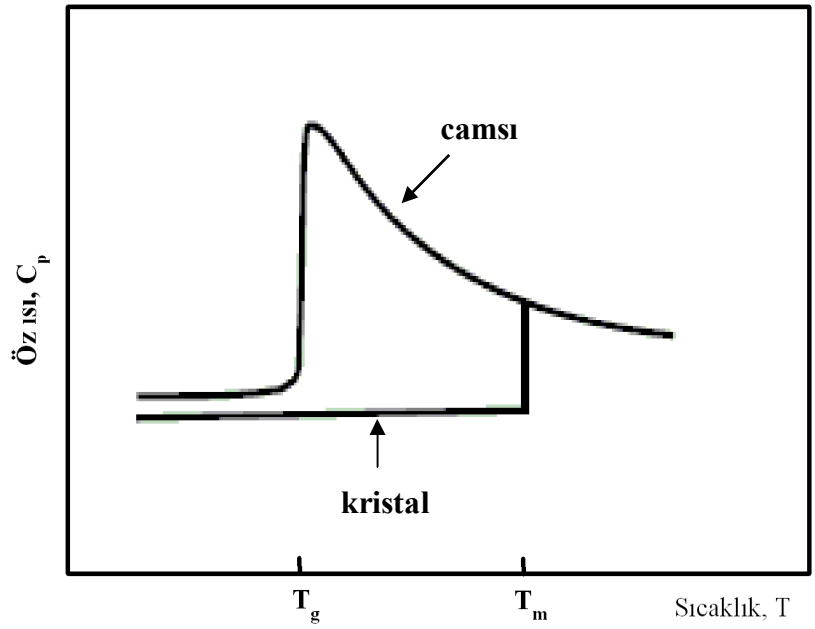
Bir camsı-oluşum için durum sıvı halinden daha farklıdır. Sıvı yapıdaki materyallerin sıcaklığının azaltılmasıyla birlikte materyallerin çoğunun hacmi azalır. Fakat normal bir metal ve camsı-oluşum gösteren bir metal arasındaki fark, camsı-oluşum sıvı halinde, sıvı önemli derecede aşırı soğutulabilir yani ya yüksek bir soğutma oranının uygulanması veya heterojen çekirdeklenme bölgelerinin çıkarılması veya diğer nedenlerle. Hacim değerleri aşırı soğutulmuş bölgede de azalır ve viskozitesi artmaya devam eder. Bazı sıcaklıklarda, normalde T_m ergime sıcaklığının çok altındaki sıcaklıklarda, viskozite çok yüksek olur böylece sıvı donar ve bu donmuş sıvıda camsı olarak adlandırılır. Aşırı soğumuş sıvının viskozitesi 1012 Pa.s gibi değere ulaştığındaki sıcaklık geleneksel olarak camsı geçiş sıcaklığı T_g olarak belirlenmiştir. Fakat gerçekte bunun gerçekleştiği kesin bir sıcaklık yoktur. Diğer yandan sıvının bir camsıya dönüştüğü bir sıcaklık aralığı vardır, bu aralılığı Kauzmann (Kauzmann, 1948) "camsı geçiş aralığı" olarak adlandırdı. Viskozite camsı oluşumlarda önemli bir rol oynadığı için bu ifadenin daha ayrıntılı olarak incelenmesi gerekir. Viskozite bir sistemin akışa karşı gösterdiği direnç demektir ve iç sürtünmenin bir ölçüsüdür. Viskozitenin uluslar arası sistemde birimi, Pa.s = kg m^{-1} s^{-1}'dir. Daha eski birimi Poise'dir ve P harfiyle gösterilir: 1 P = 0.1 Pa.s. bir referans nokta olarak su 20°C 'da 1 santiPoise, cP (10^{-2} Poise) viskozite değerine sahiptir.

Yukarıda da belirtildiği gibi, camsı geçiş sıcaklığı T_g, aşırı soğutulmuş sıvının katı camsı olduğu sıcaklıktır. Daha doğru olması için, bunun termal veya kalorimetrik

camsı geçiş olarak adlandırılması gerekir. Bu geçiş doğru bir termodinamik faz geçişi değildir, T_g'nin değeri soğutma oranına bağlı olduğu için bu tam anlamıyla bir kinetiktir. T_g'nin altındaki camsı yapıya genellikle vitrifiye (camsı) maddenin termodinamik yapısı denir. Camsı katıların özelliklerinin çok uzun gözlem süreleri ve T_g'nin çok altındaki değerler için zamana bağımlılık göstermediği doğrudur. Bu nedenle katı camsı, düzgün tanımlanan termodinamik bir yapıda görünür. Ancak bu durumda bile, zaman, camsının açıklanmasında ve oluşumunda her zaman önemli bir rol oynar. Camsıların statik olmayan doğası en yakın camsı geçişte görülür. Yukarıda açıklandığı gibi camsı oluşum olayı, genellikle metalik olmayan malzemeler ve organik polimerler için camlaştırma (vitrikasyon) olarak anılır. Benzer şekilde camsı fazın yüksek sıcaklıklara ısıtılması sonucu oluşan kristal faz oluşumu da, metalik malzemelerde kristalizasyon ve metalik olmayan malzemelerde ise camsılaştırma olarak anılır.

T_g değerinin uygulanan soğutma oranı ve aşırı soğumanın büyüklüğü gibi bazı faktörlere bağlı olduğu anlaşılmaktadır. Diğer bir deyişle, verilen bir materyal için T_g'nin tek bir değeri yoktur (termodinamik olarak tanımlanan donma ve erime sıcaklıklarının aksine), fakat bir kinetik parametredir. Bu yüzden T_g ve camsının yapısı, soğutma oranına bağlıdır. Sıvı yapıdan en yüksek hızla katılaştırılan alaşım Şekil 2.10'da görüldüğü gibi en yüksek T_g değerine sahiptir. Camsının yapısı büyük ölçüde yüksek sıcaklıklara sonraki ısıtma esnasında oluşan yapısal gevşemeye bağlıdır, fakat kristalizasyon T_x sıcaklığı düşüktür. Yapısal gevşeme ne kadar yüksek olursa, camsı oluşum da o kadar iyi tanımlanır.

Öz ısı C_p ve viskozitenin η sıcaklıkla değişim eğrileri Şekil 2.11'de gösterilmektedir. Sıcaklığın azalmasıyla aşırı soğutulmuş sıvının C_p'si artıyor. Aşırı soğutulmuş sıvı ve camsının C_p'leri arasındaki fark T_g 'ye kadar artmaya devam ediyor. Şekil 2.11'de görüldüğü gibi, T_g sıcaklığında aşırı soğutulmuş sıvının C_p değerinde ani bir düşüş gözleniyor buda sıvının donmasının bir sonucu olarak serbestlik derecesinin daha az olduğunun bir göstergesidir. Camsı oluştuktan sonra, camsı ve kristalin C_p'leri arasında çok az bir fark vardır.

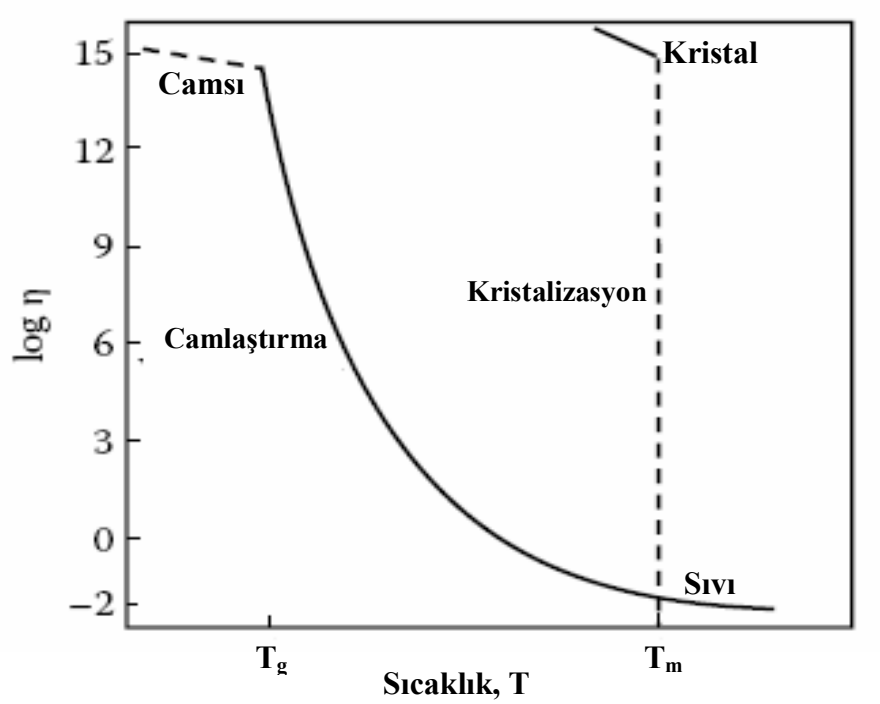


Şekil 2.11: Camsı ve kristalin öz ısılarının sıcaklıkla değişiminin şematik gösterimi.

Sıvı yapıdan soğutma işlemi devam ederken, metalik bir sıvının viskozitesi, sıcaklıktaki azalmayla birlikte yavaşça artmaya başlar. Fakat Şekil 2.12'de de görüldüğü gibi, donma sıcaklığında (erime sıcaklığında) materyalin viskozitesi ani bir sıçrama yaparak kendi büyüklüğünün yaklaşık 15 katına çıkar. Ancak bir camsı-oluşumun sıvıdaki viskozitenin değişimi farklıdır. Viskozite sıvı yapıdaki sıcaklığın azalmasıyla birlikte yavaş yavaş artar. Fakat bu artma oranı aşırı soğutulmuş sıvıdaki sıcaklığın daha da azalmasıyla en hızlı seviyede olsa bile bu trent donma noktasının altında da devam eder. Fakat T_g sıcaklığında, viskozite sıvının akışından daha fazla olmayıp, oldukça yüksektir ve madde tüm pratik amaçlar için bir katıdır. Yani, viskozite sabit kalmaktadır.

Verilen bir camsı için bir kristaldeki gibi tek bir yapı yoktur. Konfigürasyonal dengeden ayrılan sıcaklıkta yapı belirlenir ve bu sıcaklık soğutma oranının bir fonksiyonu şeklindedir. Ayrıca, verilen herhangi bir sıcaklıkta, yapıda geçici bir değişme olur ve gevşeme zamanı farklı sıcaklıklarda farklılık gösterir. Metalik camsıların çoğunda, C_p veya η değerlerinde önemli değişmelerin olduğu T_g sıcaklığında, tersinir bir cam $\leftrightarrow$ sıvı geçişi meydana gelir. Camsı örneklerin tekrar ısıtılması esnasında, T_g noktasında, C_p de ani bir artma ve aynı anda η da bir azalma

olur. Bu gözlenen tersinir değişmeler, camsıların diğer tiplerine benzer olarak, metalik camsılarda kristalleşmeden aşırı soğutulmuş sıvı yapıya tekrar dönüşebilir.



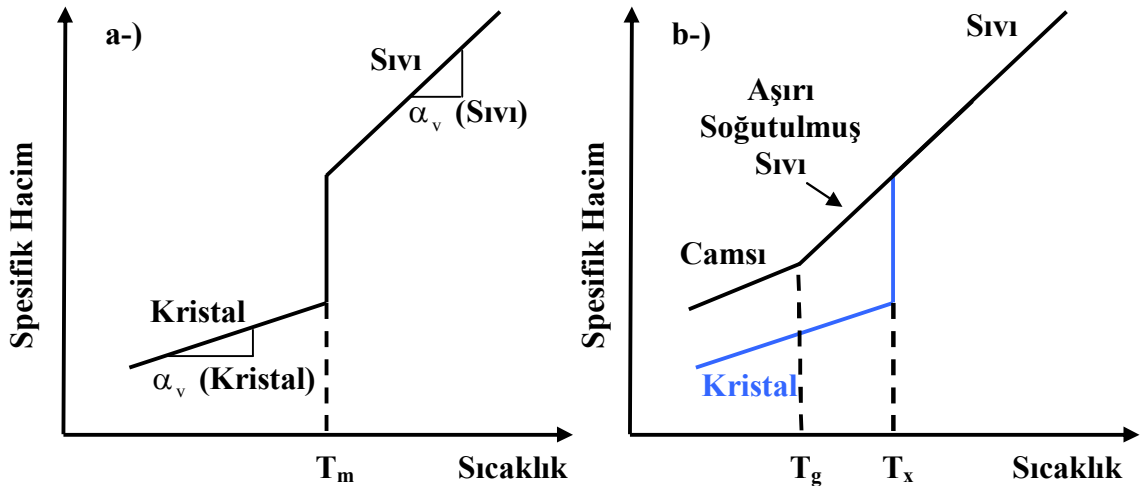
Şekil 2.12: Camsı ve kristalin viskozitelerinin sıcaklıkla değişiminin şematik gösterimi.

Literatürde BMG alaşımlarla yapılan çalışmalarda, bu durum normalde aşırı soğutulmuş bölge (supercooled region) olarak adlandırılır. Bu tersinirlik, camsının yapısının (atomik düzeni) sıvı yapıdaki atomik düzenle yakından ilişkili olduğunu göstermektedir. T_g'den daha yüksek olan T_x sıcaklığında aşırı soğutulmuş sıvı kristal faza geçer. Daha öncede belirtildiği gibi, T_x ve T_g arasındaki sıcaklık aralığı aşırı soğutulmuş sıvı bölgenin genişliği olarak adlandırılır ve $\Delta T_x = T_x - T_g$ ifadesiyle gösterilir. ΔT_x değeri farklı camsılar için farklı değerler alır ve genellikle üretilen camsıların termal kararlılığının bir ölçüsü olarak alınır. BMG'lerde bu sıcaklık aralığı genellikle geniştir ve yaklaşık olarak 120 K üzerindeki değerlere sahip olduğu bilinmektedir. BMG alaşımlar içersinde şu ana kadar rapor edilen en yüksek değer 131 K ile $Pd_{43}Cu_{27}Ni_{10}P_{20}$ konsantrasyonlu dörtlü alaşıma (Lu vd., 1999) aittir. İnce şeritli camsılar ve az bulunan camsı oluşumların hızlı katılaştırılması durumunda ΔT_x değeri çok küçüktür. Sıradan katıların (kristal) ve camsıların dönüşüm davranışlarında bir fark vardır. Bir kristal T_m erime sıcaklığında sıvı yapıya dönüşüyor olsa da, diğer taraftan bir

metalik camsı, camsı geçiş sıcaklığında T_g aşırı soğutulmuş sıvı yapıya ve T_x kristalizasyon sıcaklığında kristal yapıya dönüşür. Sonuçta kristal katı, T_m sıcaklığında eriyiktir.

2. 3. 1. Camsı Geçiş Sıcaklığı (T_g)

Camsı geçiş sıcaklığı, organik polimerler, metalik camsı veya diğer inorganik camsı gibi nanokristal materyallerin bir karakteristiğidir. Sıcaklığın azaltılmasıyla bir materyalin soğutulması esnasında, sıvının spesifik hacmi azalır. Katılaşma oranları ve kristallerin büyüklüğü yeterince küçükse, bir sıvı T_l sıvılaşma sıcaklığının (liquidus temperature) altındaki sıcaklıklara soğutulabilir. T_l sıvılaşma sıcaklığından çok düşük sıcaklıklarda, sıvı yarı kararlı dengededir. Örneğin ani ısıtma veya soğutma ile yapıda küçük değişmeler meydana gelirse, sıvı özellikleri yavaş yavaş denge değerlerine yaklaşır. Denge sıvı yaklaşımındaki gibi fiziksel özelliklerdeki zamana bağlı varyasyon; yapısal gevşeme veya fiziksel yaşlanma olarak adlandırılır. Camsı geçiş, gevşeme oranındaki (viskozitenin $\eta \approx 10^{11} - 10^{13}$ Pa.s değer aralığında) ölçümlerin zaman skalasında karşılaştırması olan sıcaklık bölgesidir.



Şekil 2.13. Materyal serileri için, **a-)** ısıtma ve **b-)** soğutma süreçlerindeki spesifik hacmin sıcaklığa göre değişiminin şematik gösterimi.

Şekil 2.13 a'da kristal yapıdan sıvı yapıya geçiş gösterilmektedir. Hacimdeki

süreksiz değişme T_m sıcaklığında gerçekleşir. Şekil 2.13 b'de ise sıvıdan camsı yapıya ve kristal yapıya geçişler gösterilmektedir. Spesifik hacim (V) ve entalpi (H) gibi özelliklerin sıcaklığa bağlı değişim eğrilerinde camsı geçiş noktasında bir değişme meydana gelir. Şekil 2.13'de de görüldüğü gibi hacimsel termal genleşme katsayısı;

$$\alpha_v = \frac{1}{V}\frac{dV}{dT} = \frac{d(\ln V)}{dT} \tag{2.1}$$

camsı geçiş sıcaklığı civarında dengedeki sıvının yüksek karakteristik değerinden katı camsının en küçük karakteristik değerine doğru azalır. Soğutma oranı yeterince yüksek değilse, materyal T_x kristalizasyon sıcaklığı olarak adlandırılan sıcaklıkta kristalize olabilir. Bu durumda, Şekil 2.13 b'de görüldüğü gibi T_x 'de sıcaklığa karşı hacim eğrisinde ani bir düşüş gözlemlenir. Bu düşüş, sıvı yapıdan kristal katı yapıya geçişin bir sonucudur. T_m erime sıcaklığının altındaki sıcaklıklarda, spesifik hacim sıcaklıkla lineer olarak azalmaya devam eder. Kristal bir malzeme en düşük enerji durumundadır ve bu yüzden bir malzeme için düşük sıcaklıkta en kararlı durumdadır. Bazı malzemelerde, sıvıyı yüksek soğutma oranıyla soğutarak kristalizasyonu önlemek mümkün olmaktadır. Şekil 2.13 b'de görüldüğü gibi bu durumda, malzemenin hacmi, erime sıcaklığı ve camsı geçiş sıcaklığı arasında (aşırı soğutulmuş sıvı bölge) sıvıdaki gibi aynı eğimle azalmaya devam eder. Aşırı soğutulmuş sıvılar için eğrinin eğimi, aşırı soğutulmuş bir sıvı kristalden daha küçük bir hacme sahip olmadığından kristal erime sıcaklığı T_m altındaki belli bir T_g sıcaklığında azalır. Aynı T_g sıcaklığında entalpinin sıcaklığa göre eğimi de değişmektedir. Bu eğrilerin eğiminde değişmenin olduğu sıcaklık, camsı geçiş sıcaklığı T_g olarak adlandırılır. Sıvının sıcaklığa bağlılığı atomların serbest olarak dağılma veya difüze olma durumlarıyla açıklanabilir. Böylece sıcaklıktaki değişmeler titreşim genliğindeki değişmelere ek olarak farklı atomik düzenler meydana getirebilir. Camsıdaki atomlar belirlenmiş konumlarda donmuş vaziyettedir ve yalnızca sıcaklığın yol açtığı özelliklerdeki değişim bu konumların çevresindeki atomların titreşim genliğini etkiler.

Camsı Geçiş Sıcaklığının Soğutma Oranına Bağlılığı

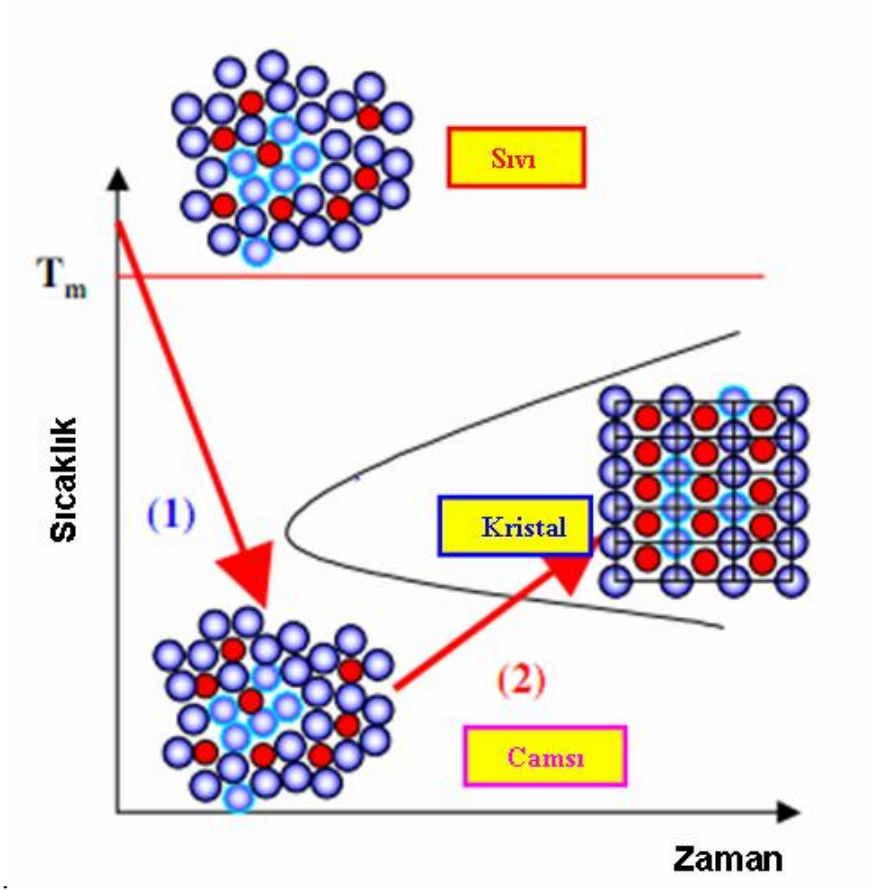
Camsı geçiş sıcaklığının soğutma oranına bağlılığı, $\beta = dT/dt$ camsı geçişin kinetik doğasını gösterir. En yüksek β değerinde en yüksek T_g gözlenir (Cahn, 1988). Δt süreci viskozite ile orantılı olan gevşeme zamanından daha uzun olduğu için sıvı dengede kalır.

$$\tau = \frac{\eta}{\zeta} \tag{2.2}$$

Burada ζ materyale bağlı bir sabit ve τ gevşeme zamanı veya gevşeme oranıdır. Yüksek sıcaklıklarda τ, Δt değerinden çok yüksektir fakat $\tau \approx \Delta t$ ise o zaman T_g civarındadır. Böylece tek bir sıcaklık adımının gevşemesi bir sonraki adım gerçekleşmeden tamamlanmaz ve soğuma süreci devam ederken yapı denge durumundan uzaklaşır. Büyük soğutma oranlarında her bir adımın gevşemesi için çok az zaman kullanılır ve Δt çok küçük olduğu için yüksek sıcaklıklarda geçiş meydana gelir.

2. 3. 2. Metalik Camsıların Kristalizasyonu

Herhangi bir faz dönüşümü için gerekli olan itici kuvvet (güç), başlangıç ve son durumların serbestlik enerjisindeki (genellikle Gibbs enerjisi, G) farktır ve bu enerjiler, ilgili fazların hakim olduğu bölgelerdeki uygun termodinamik parametreler tarafından belirlenir. Erime sıcaklığının T_m üzerindeki sıcaklıklarda Gibbs serbestlik enerjisi bu atomik konfigürasyon için minimumda olduğundan dolayı sıvı, termodinamik olarak kararlı bir yapıdadır. Bununla birlikte, sistem soğutulduğu zaman kristalizasyon oluşabilir çünkü kristal katı $T<T_m$ olduğu durumda en düşük Gibbs serbestlik enerjili atomik konfigürasyondadır. Soğutma oranı yeterince yüksekse, kristalizasyon önlenebilir veya baskılanabilir ve bu durumda aşırı soğutulmuş sıvı T_g sıcaklığında camsı haline gelir. Bu nedenle bir camsının yarı kararlı yapısı, olası bütün dalgalanmalara karşı dayanıklıdır. Herhangi bir dönüşüm, kristal yapıyı elde etmek için daha yüksek enerjili durumlar gerektirir.



Şekil 2.14: Sıvının soğutulması esnasındaki yapı oluşumunun sistematiği (Mattern, 2005).

Burada eğer kristal yapıya ulaşılma zorunluluğu varsa, ulaşılması gereken bir kritik konfigürasyon vardır. Bu kritik konfigürasyonu elde etmek için gerekli olan serbestlik enerjisindeki artış, birim adım ilerlemek için harcanan zamanı belirler. Böylece bu süreç için gerekli olan bir aktivasyon E_a enerjisi, sistemin termal enerjisindeki yerel bir dalgalanma tarafından sağlanmalıdır.

2. 3. 3. İndirgenmiş Camsı Geçiş Sıcaklığı (T_{rg})

Bir sıvı alaşım, eriyik veya sıvı, T_g sıcaklığının altındaki sıcaklıklara soğutulduğunda, eriyiğin viskozitesi en yüksek değere çıkar ve bir camsı oluşur. T_g sıcaklığındaki viskozitenin 10^{12} Pa.s olarak alınabileceği Turnbull (Turnbull, 1969) tarafından önerilmiştir. Alaşımın T_g camsı geçiş sıcaklığının T_l sıvı olma sıcaklığına oranı, alaşımın camsı oluşturma yeteneğinin (GFA) iyi bir göstergesi olmalıdır. Bu

değerin yüksek olması demek viskozitenin de yüksek olması anlamına gelmektedir. Böylece eriyik alaşım, düşük kritik soğutma oranında camsı yapıya kolayca katılaştırılabilir. Diğer bir deyişle, T_g değeri yüksek ve T_l değeri düşük olan bir alaşım daha kolay bir camsı oluşturur. Bu oran indirgenmiş camsı geçiş sıcaklığı T_{rg} olarak tanımlanır ve;

$$T_{rg} = \frac{T_g}{T_l} \tag{2.3}$$

şeklinde gösterilir. Çekirdeklenme teorisine dayanarak, Turnbull kristal fazın homojen çekirdeklenmesinin $T_{rg} \geq 2/3$'de tamamen önlendiğini göstermiştir. Bir alaşımın camsı oluşturabilmesi için bu değerin minimum $T_{rg} \cong 0.4$ olması gerekir, fakat T_{rg}'nin yüksek olması demek alaşımın daha kolay camsı forma dönüşmesi demektir. Şu ana kadar rapor edilen bazı BMG alaşımlar için verilen T_{rg} değerleri Tablo 2.6'da gösterilmektedir. BMG'lerın ve ince şeritli eriyiklerin T_g, T_x ve T_l değerleri arasında gözlenen bir fark olmadığı için ince şeritli eriyikler için de birkaç data verilebilir. Burada verilen T_{rg} değerleri camsı örneğin boyutundan bağımsızdır. Buda ilginç bir noktadır.

T_{rg} değeri yeterince yüksek ise bir alaşımın camsı yapıya dönüşebileceği tahmin edilebilir. Ancak bu olay, camsı oluşum için katılaştırma esnasında kritik soğutma oranı aşıldığı zaman mümkün olacaktır. Eğer eriyik alaşım camsı oluşum için kritik soğutma oranından daha düşük bir oranla katılaştırılırsa, o zaman alaşım T_{rg} değeri çok yüksek olsa bile camsı form oluşturamayacaktır. Tüm olgular, literatürde camsı oluşum gösteren materyallerle ilgili yapılan deneysel çalışmalar sonucunda elde edilmiştir. Tablo 2.6'da verilen değerlere bakıldığında, bütün camsı oluşum gösteren alaşımlar için T_{rg} değerleri yeterince yüksektir ve bu değer listelenen alaşım örneklerinin çoğu için yaklaşık olarak 0.6 civarındadır. Bu değer çok bileşenli alaşım sistemleri için oldukça yüksektir. Böylece camsı yapıya sahip olan çok bileşenli bir alaşım üretmek kolaylaşır. Örnek olarak, T_{rg}'nin bu değeri $Ca_{65}Al_{35}$ alaşımı için 0.69 (Giessen vd, 1978), $Pd_{40}Ni_{40}P_{20}$ (Chen, 1976) ve $Pd_{40}Cu_{30}Ni_{10}P_{20}$ (Inoue vd, 1997) alaşımları için 0.67 iken, $La_{55}Al_{25}Ni_{20}$ (Inoue vd, 1993) üçlü alaşımı için 0.71'dir. Lu vd. (Lu vd, 2000), BMG için T_{rg} ve kritik soğutma oranı R_c arasında aynı zamanda T_{rg} ve maksimum kesit kalınlığı t_{max} veya camsı çubuğun çapı arasında güçlü bir bağıntının var olduğunu

göstermişlerdir. Bununla birlikte, bu bağıntılar T_{rg}'nin denklem 2. 3. ile belirlendiğinde bulunmuştur. Fakat aynı bağıntılar $T_{rg}=T_g/T_m$ denkleminden hesaplandığında bulunamamıştır. Burada T_m sıcaklığı erimenin başladığı noktaya karşılık gelmektedir.

Tablo 2.6: Camsı oluşum gösteren bazı alaşımlar için T_{rg} değerleri.

Alaşım	**T_{rg}**	**Kaynak**
$Ca_{65}Al_{35}$	0.690	(Giessen vd, 1978)
$Ca_{67}Mg_{19}Cu_{14}$	0.600	(Amiya ve Inoue, 2002)
$Ca_{57}Mg_{19}Cu_{24}$	0.640	(Amiya ve Inoue, 2002)
$Cu_{65}Hf_{35}$	0.620	(Xia vd, 2006)
$Cu_{49}Hf_{42}Al_9$	0.620	(Jia vd, 2006)
$Cu_{64}Zr_{36}$	0.640	(Xu vd, 2004)
$La_{55}Al_{25}Ni_{20}$	0.710	(Inoue vd, 1993)
$La_{62}Al_{15.5}(Cu,Ni)_{22.3}$	0.580	(Tan vd, 2003)
$La_{50.2}Al_{20.5}(Cu,Ni)_{29.3}$	0.470	(Tan vd, 2003)
$Ni_{62}Nb_{38}$	0.600	(Xia vd, 2006)
$Ni_{61}Nb_{33}Zr_6$	0.490	(Chen vd, 2007)
$Pd_{40}Ni_{40}P_{20}$	0.670	(Chen, 1976)
$Pd_{40}Cu_{30}Ni_{10}P_{20}$	0.670	(Nishiyama ve Inoue, 2002, Inoue vd, 1997)
$Zr_{41.2}Ti_{13.8}Cu_{12.5}Ni_{10}Be_{22.5}$	0.624	(Mukherjee vd, 2004)
$Zr_{45.38}Ti_{9.62}Cu_{8.75}Ni_{10}Be_{26.25}$	0.500	(Waniuk vd, 2001)

Bu gözlem, erime sürecinin tamamladığı andaki sıcaklığın önemini belirtmektedir. Buda şunu göstermektedir ki, diferansiyel tarama kalorimetre eğrilerinde, sıvı olma sıcaklığı olarak erimenin başladığı nokta değil de sıvı faz geçişinin tamamlandığı andaki nokta alınmalıdır. T_{rg} kriteri, tamamen istisna olan ve faklı olduğu bildirilmiş olan camsıların hepsinde takip edilmez. Örneğin ikili Cu-Zr BMG alaşımlar %34-40 Zr konsantrasyon aralığında üretilmektedir. $Cu_{64}Zr_{36}$ ikili alaşımı (Xu vd, 2004) T_{rg} değerinin çok yüksek olmamasına rağmen çok iyi bir camsı oluşum kompozisyonudur. Benzer bir ilişkide Tan vd. (Tan vd, 2003) tarafından bildirilmiştir. Bu grup çalışmalarında La-Al-(Cu, Ni) üçlü alaşımındaki camsı oluşumu araştırmışlar ve en iyi GFA 'nin ötektik olmayan bir kompozisyon tarafından sergilendiğini ve GFA'nın T_{rg} ile aralarında bir bağın

olmadığını rapor etmişlerdir. Gerçekte pek çok alaşım sistemindeki camsı oluşum, ötektik olmayan (off-eutectic) kompozisyonlarda gözlemlenir. T_{rg} kriteri için diğer durumlardaki istisnai hallerde bildirilmiştir. T_g çözünenin içeriğinin çok zayıf bir fonksiyonudur ve çözünenin konsantrasyonuyla T_l sıcaklığında olduğundan çok daha yavaş değişir. Dolaysıyla, çözünenin içeriğinin artmasıyla birlikte T_{rg} değeri ötektik kompozisyona kadar artar ve bu sayede ötektik kompozisyondaki eriğin kristalleşmesini önlemek kolaylaşır (Davies, 1983).

Bu mantık basit ikili alaşım sistemlerinde iyi çalışıyor görünmektedir. Fakat çok bileşenli BMG alaşım sistemlerinde, T_g ve T_l değerleri önemli ölçüde değişmektedir. Viskozitenin sıcaklıkla değişimi farklı alaşım sistemleri için farklı olduğundan (bir camsının kırılgan veya dayanıklı olup olmamasına bağlı olarak), yalnız başına T_g değeri, viskozitenin sıcaklıkla değişimi hakkında bilgi vermeyebilir ve böylece T_{rg} kriteri bazı sistemlerde geçerli olmayabilir. Yüksek T_{rg}'ye karşılık gelen kompozisyonlardaki kolay camsı oluşum, faz diyagramlarında derin ötektik reaksiyon özelliği olan alaşım sistemlerinde kolayca gerçekleştirilebilir.

2. 4. Aşırı Soğutulmuş Sıvının Kinetiği ve Viskozitesi

Difüzyon sabiti ve viskozite, Stokes-Einstein (SE) formülü ile bir birlerine bağlıdır. Şekil 2.4'de verilen ve SE eşitliği olarak bilenen denklem; çözelti ortamında bulunan küresel bir molekülün veya bir parçacığın difüzyon katsayısı ile sıcaklık, ortam viskozitesi ve parçacığın yarı çapı arasındaki ilişkiyi vermektedir

$$\eta = \frac{k_B T}{c \pi a D} \tag{2.4}$$

Burada k_B Boltzmann sabiti, T, sistemin sıcaklığı, a, difüze olan parçacıkların etkin yarıçapını göstermektedir. Bu çalışmada a yarıçapı sistemin toplam çiftler dağılım fonksiyonunun ilk maksimum piki olarak alındı. D, çok bileşenli sistemler için difüzyon katsayısı, Ko vd (Ko vd, 2004) tarafından CdTe ikili alaşımının difüzyon katsayısını hesaplamak için uyguladıkları yaklaşım kullanılarak belirlendi. Denklem 2.4'de verilen c ise; akışkanın hız alanı ve kürenin yüzeyi arasındaki etkileşmeler hakkında yapılan

varsayımlara bağlı olan bir sabittir. Eğer sistemde periyodik sınır şartları kullanılıyorsa o zaman c=3 olarak alınır (Guerdane, 2000). Viskozite η aşırı soğutulmuş bir sıvının en önemli kinetik parametresidir. Çünkü diğer kinetik parametreler de genellikle η'dan elde edilir. Örnek olarak, gevşeme zamanları τ ve iç viskozite denge zamanı, katsayı oranları farklı zamanlarda farklılıklar gösterebilmesine rağmen direkt olarak η ile orantılıdır (Masuhr vd., 1999). Stokes-Einstein denklemi tarafından formüle edilen difüzyon katsayısı D, η ile ters orantılıdır.

$$D = \frac{k_B T}{3 \pi a \eta} \tag{2.5}$$

Sıcaklığın bir fonksiyonu olarak aşırı soğutulmuş bir sıvının viskozitesini çalışmak sistemin doğasının anlaşılması için önemlidir. Aşırı soğutulmuş bir sıvının denge viskozitesinin (tamamen gevşetilmiş) sıcaklığa bağlı deneysel ölçümlerini tanımlamak için birkaç model vardır. Bunlardan en çok kullanılanların başında Vogel-Fulcher-Tamman (VFT) modeli (Angell, 1995, Vogel, 1921, Fulcher, 1925, Tammann ve Hesse, 1926) ve serbest hacim modeli (Grest ve Cohen, 1981)gelmektedir.

Vogel-Fulcher-Tamman (VFT) viskozitesi: VFT modelinde kısmen Angell (Angell, 1995) tarafından modifiye edilen viskozite ifadesi;.

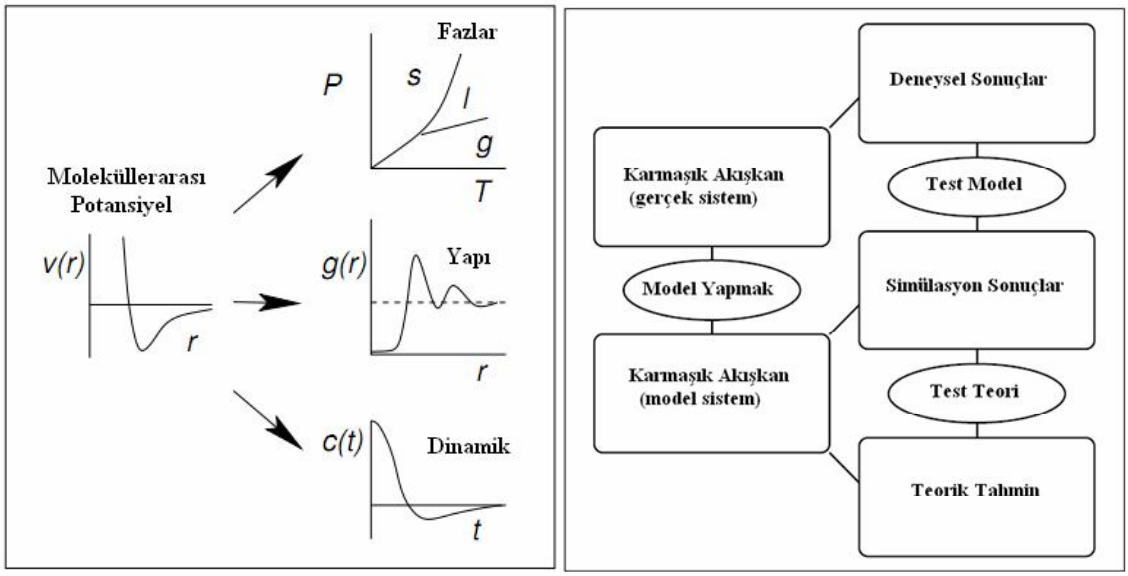
$$\eta(T) = \eta_0 \exp\left(\frac{D^* T_0}{T - T_0}\right) \tag{2.6}$$

şeklinde verilmektedir. Burada η_0, D* ve T_0 deneysel veriye fitlenerek elde edilen üç sabittir. Fiziksel olarak η_0, sistemi sonsuz sıcaklığa çıkaracak viskoziteyi göstermektedir. D*, bir güç parametresidir (en yüksek D* değeri, en güçlü sıvıdır). Burada verilen D* güç parametresinin değeri güçlü sıvılar için 100 civarında iken kırılgan (fragile liquid) sıvılar için bu değer D*<10 civarındadır. Genellikle VFT sıcaklığı olarak adlandırılan T_0 sıcaklığı viskoziteyi saptırabilecek olan önemli bir parametredir. Genel olarak T_0 sıcaklık parametresi, camsı sistemlerin T_g camsı geçiş sıcaklığından yaklaşık olarak %40 ile %60 arasında daha küçük değerler vermektedir.

BÖLÜM 3

BMG İÇİN MOLEKÜLER DİNAMİK SİMÜLASYONLARI

Bir materyalin temel özelliklerini anlamak için, mikroskobik düzeydeki enerjilerin ve etkileşim mekanizmasının altında yatan bilgiye ihtiyaç vardır. Çoğu durumlarda bu bilgiyi deneysel araçlarla elde etmek mümkün olmamaktadır. Materyal sistemler ve olayların çoğunun kapsayan bu durumlarda, bilgisayar tabanlı teknikler kullanılarak belirli başarılar sağlanabilmektedir. Bilgisayar simülasyonları mikroskobik uzunluk ve zaman skalaları ve laboratuarın makroskobik dünyası arasında Şekil 3.1''de görüldüğü gibi bir köprü görevi üstlenir. Böylece, moleküller arasındaki etkileşmelerde bir tahminde bulunur ve bulk özelliklerin tahminleri "kesin" olarak elde edilir. Simülasyonların başka bir köprü vazifesi de, deney ve teori arasındadır. Aynı model kullanılarak bir simülasyon yapılarak bir teori test edilebilir.



Şekil 3.1. Simülasyonun, **a-)** mikroskobik ve makroskobik; **b-)** teori ve deney arasındaki ilişkisinin şematik gösterimi.

Deneysel sonuçlarla karşılaştırılarak model test edilebilir. Laboratuar ortamında yapılması zor veya imkansız olan şeylerin (aşırı yüksek sıcaklılarda veya basınçlarda) bilgisayarla simülasyonu yapılabilir.

MD çok parçacıklı sistemlerin klasik mekaniğidir ve sistemin zamana bağlı davranışını hesaplayan nümerik bir simülasyon metodudur. Bu metotla atomlar arasındaki hesaplanan kuvvetler açıklanır. Bir atomun hareketi, temelde Newton hareket denklemi çözülerek uygun bir nümerik integrasyon metot kullanılarak hesaplanır. MD simülasyon, sistem hakkında bilgi elde etmek için kullanılan yollardan biridir. MD simülasyon sistemin dinamik özellikleri hesaplamanın yanı sıra statik özelliklerini hesaplamaya da olanak sağlar. N parçacıklı bir sistem için MD simülasyonda, faz uzayı araştırması 3N birleştirilmiş Newton hareket denklemlerinin nümerik integrasyonuyla gerçekleştirilir. N atomdan oluşan bir sistemdeki her bir. atom için en yaygın Newton denklemi:

$$F_i = m_i \frac{d^2 r_i}{dt^2} = -\nabla_i U(r_1, r_2, r_3, ...r_N) \tag{3.1}$$

olarak verilmektedir. Bura da m_i i. atomun kütlesi, $a_i=d^2r_i/dt^2$ i. atomun ivmesi, r_i i. atomun konum vektörü, F_i diğer atomlarla etkileşmelerden kaynaklanan i. atom üzerine etkiyen kuvvet ve $U(\{r_i\})$ sıklıkla atomlar arası çiftler potansiyellerin toplamı olarak yazılan sistemin potansiyel enerjisidir..

3. 1. Atomlar-arası Çiftler Potansiyelleri

Çiftler potansiyeller genellikle metalik sistemlerle ilgili simülasyon çalışmalarında kullanılır. Bu basit formdaki potansiyeller, tek başlarına oldukça başarılıdır. Bu yaklaşım, çeşitli termodinamik özelliklerin hesaplamalarında en basit istatistik formalizmi kullanır ve pek çok araştırmacıya nispeten daha küçük ve daha az güçlü bilgisayarlarla simülasyon yapma olanağı sağlar. Fakat bu çiftler potansiyeller, bazı eksikliklerden dolayı (Daw ve Baskes, 1984, Finnis ve Sinclair, 1984, Rafii-Tabar ve Chirazi, 2002) metalik bağları tanımlamada yetersiz kalmaktadırlar. Bu eksikliklerden bazılarını şu şekilde sıralayabiliriz; çiftler potansiyeller elastik sabitlerin

$C_{11}=C_{44}$ Cauchy bağıntısını verirken bu bağıntı metaller için geçerli değildir ve metallerde C_{12}/C_{44} oranı 1 den uzaktır. Metaller için boşluk oluşturma enerjisinin deneysel değeri, kohesif enerjinin üçte biri civarındayken, çiftler potansiyellerden elde edilen sonuçlarda boşluk oluşturma enerjisinin değerleri kohesif enerji değerine yakın sonuçlar verir. Erime noktası, deneysel sonuçlardan elde edilen değerden yaklaşık olarak %20-30 daha yüksek değerler vermektedir. Bu problemlerinin üstesinden gelmek için 1980'li yıllardan başlayarak araştırmacılar tarafından çok cisim potansiyelleri geliştirilmeye başlamıştır. Bu potansiyellere çok cisim etkileri için yerel yoğunluk hesaplaması görüşüne bağlı yeni bir terim girerek bu problemler çözülmeye çalışıldı. Çoğunlukla geçiş metalleri için kullanılan bazı metalik potansiyeller; gömülü atom metodu (EAM) (Daw ve Baskes, 1984), Finnis-Sinclair (FS) (Finnis ve Sinclair, 1984), Sutton-Chen (SC) (Sutton ve Chen, 1990) potansiyeli ve sıkı-bağ (tight binding) (TB) potansiyeli (Cleri ve Rosato, 1993) potansiyeli olarak verilebilir. Bu çalışmada metalik camsıların fiziksel özelliklerini araştırmak için çok cisim TB çiftler potansiyeli kullanıldı. Ayrıca bu tezde üçlü sistemler için yeniden parametrize edilen Morse çiftler potansiyeli kullanıldı.

3. 1. 1. Çiftler Potansiyelleri

Popüler olan çiftler potansiyellerden Morse potansiyeli, üçlü sistemler için parametrize edilmeye çalışıldı. Bu potansiyel diğer nadir gazlardan materyaller tanımlamak için önerilir ve kullanım alanı oldukça geniş bir potansiyeldir. Morse potansiyel enerji fonksiyonu;

$$V_{ij}(r_{ij}) = D_0\left(e^{-2\alpha_{ij}(r_{ij}-r_0)} - 2e^{-\alpha_{ij}(r_{ij}-r_0)}\right) \tag{3.2}$$

formunda verilir. Bu potansiyel, materyallerin deneysel özelliklerine fitlenebilen üç parametreye sahiptir. r_{ij}, i. ve j. atomlar arasındaki uzaklığı, r_0, denge bağ uzaklığını, D_0, kuyu derinliğini göstermektedir.α_{ij} parametresi ise potansiyelin genişliğini kontrol eden bir parametredir.

3. 1. 2. Sıkı Bağlı (TB) Çok Cisim Potansiyelleri

İki cisim etkileşmelerinin hızlı hesaplamalar yapılabilmesine imkan sağlamasına ve kolayca yorumlanabilmesine rağmen küresel simetrik etkileşmelere uygulanması gibi bazı sınırlamaları vardır. Bu sınırlamalardan dolayı araştırmacılar, son yıllarda geliştirilen ve çalışılan metalik sistemlerin yapısal ve termodinamik özelliklerini iyi tanımlayabilen çok cisim potansiyellerine yönelmişlerdir. Bu tarz çok cisim potansiyellerinin iki cisim potansiyellerine göre en büyük avantajı, çalışılan metalik sistemlerin kohesif enerji ve elastik sabitleri gibi önemli temel özellikleri en iyi şekilde tanımlayabilmeleridir.

Güçlü bağ ikinci derece bir Hamiltonyen yaklaşımına dayandırılan potansiyellerin büyük bir grubu Rosato vd. (Cleri ve Rosato, 1993) tarafından geliştirilmiştir. Metot, metal özelliklerinin büyük bir kısmının dıştaki d-elektron yapılarının yoğunluğundan türetebileceği gerçeğine dayanmaktadır. Bu çalışmada bütün atomlar arası etkileşmeleri belirlemek için sıkı-bağ ikinci moment yaklaşımı (TB_SMA) kullanıldı. Bu modele göre, kuantum mekanik kökene sahip ve çok-cisim toplamlarını içeren bant enerjisinin E_B^i formu;

$$E_B^i = -\left\{ \sum_j \xi_{\alpha\beta}^2 \exp\left[-2q_{\alpha\beta} \left(\frac{r_{ij}}{r_0^{\alpha\beta}} - 1 \right) \right] \right\}^{1/2} \tag{3.3}$$

şeklinde verilmektedir. Denklem (3.3)'de verilen $\xi_{\alpha\beta}$ ve $q_{\alpha\beta}$ parametreleri ise bant enerji teriminde bulunan parametrelerdir. Bu terim gömülü atom metodundaki F(ρ) gömme fonksiyonunun yaptığı görevin aynısına sahiptir.

Ayrıca model, sistemdeki itici etkileşmelerden E_R^i sorumlu olan Born-Mayer iyon-iyon çiftler potansiyellerinin bir toplamı olarak ifade edilir.

$$E_R^i = \sum_j A_{\alpha\beta} \exp\left[-p_{\alpha\beta} \left(\frac{r_{ij}}{r_0^{\alpha\beta}} - 1 \right) \right] \tag{3.4}$$

Sistem içinde etkileşen atom türleri, α ve β ile gösterilir. r_{ij}, iki atom arasındaki uzaklığı

verir. Buradaki $A_{\alpha\beta}$, $p_{\alpha\beta}$ ve $r_o^{\alpha\beta}$ parametreleri, potansiyelin itici kısmındaki parametrelerdir. Denklem (3.4)'de verilen $r_o^{\alpha\beta}$ parametresi, α ve β örgülerindeki birinci en yakın komşu uzaklığıdır. Böylece sistemin toplam enerji formu;

$$E_C = \sum_i \left(E_R^i + E_B^i \right) \tag{3.5}$$

olarak verilmektedir. $\xi_{\alpha\beta}$, $q_{\alpha\beta}$, $A_{\alpha\beta}$ ve $p_{\alpha\beta}$ parametreleri, kohesif enerjinin, örgü sabitlerinin, hacim modülünün ve elastik sabitlerin deneysel değerlerine fitlenerek elde edilirler. Basit fonksiyonel formuna rağmen, güçlü bağ modeli çok sayıdaki FCC ve HCP metallerin erimelerinin, karakteristik kusurlarının ve elastik özelliklerinin iyi açıklanmasını sağlar. Denklem (3.3) ve (3.4)'de verilen ifadeler ξ ve A parametrelerinin fitlenmesi için kullanılan bağıntılardır.

$$\xi = \frac{p}{p-q} \frac{E_c}{\sqrt{Z}} \tag{3.6}$$

$$A = q \frac{E_c}{Z} \tag{3.7}$$

Burada E_c bulk enerjisini ve Z koordinasyon sayını göstermektedir. İki cisim ve çok cisim potansiyellerinde farklı atom çiftlerinin etkileri belirlemek için potansiyel parametrelerine çeşitli yaklaşımlar uygulanmaktadır. Bu çalışmada, farklı atom çiftlerinin potansiyel parametreleri belirlenirken, $A_{\alpha\beta}$, $\xi_{\alpha\beta}$ parametrelerinin geometrik ortalamaları $r_{0\alpha\beta}$, $p_{\alpha\beta}$ ve $q_{\alpha\beta}$ parametrelerinin ise aritmetik ortalamaları alındı.

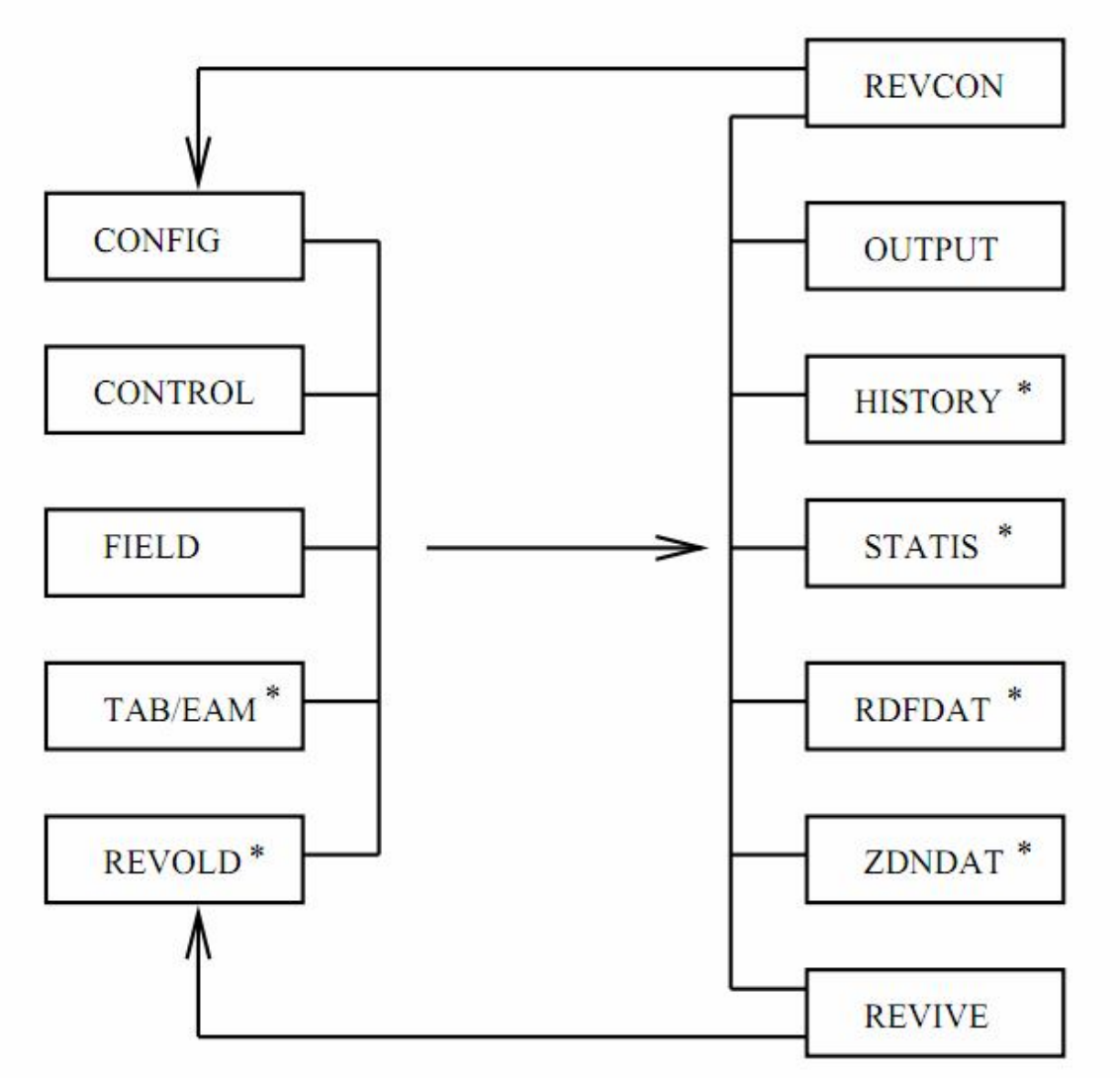
3. 2. Hesaplama Yöntemleri

Bu bölümde, BMG alaşım sistemleri için uygulanan MD simülasyon ve bu simülasyonda kullanılan, integrasyon algoritmaları, periyodik sınır şartları, atomlar-arası potansiyelleri ve kanonik toplulukların yanı sıra yapısal, dinamik özellikler ve son

olarak ta termodinamik büyüklükler hakkında bilgiler verilmektedir.

3. 2. 1. DL_POLY MD Simülasyon Kodu

Bu tezde BMG alaşım sistemlerinin klasik MD simülasyon çalışmaları için Daresbury Laboratuarında Smith ve arkadaşları (http://www.ccp5.ac.uk/DL_POLY) tarafından geliştirilen DL_POLY paket programı kullanılmıştır. Şekil 3.2'de, DLPOLY MD simülasyon programı için kullanılan girdi dosyaları ve çıktı dosyalarının şematik gösterimi verilmektedir.



Şekil 3.2: DLPOLY simülasyon programının giriş/çıkış dosyaları

Şekil 3.2'de verilen DLPOLY girdi dosyalarından CONFIG dosyası; periyodik sınır şartları için bir anahtar olan birim hücrenin boyutlarını, atomik etiketleri, koordinatları, hızları ve kuvvetleri içeren bir girdi dosyasıdır. FIELD dosyası; moleküler kuvvetlerin doğasını açıklayan kuvvet alan bilgilerini içerir. Bu dosyaya çalışılan sisteme ait potansiyel parametreleri girilir. DLPOLY programının altında tanımlanan potansiyeller için verilen anahtar kelimeler girilirken, tanımlanmayan potansiyeller için TABLE dosyası oluşturulur. Bu tezde kullanılan sıkı bağ (TB) çok cisim potansiyeli DLPOLY programının altında metalik potansiyellerden olan Gupta (gupt) potansiyeli olarak verilmektedir. Diğer önemli bir dosya ise CONTROL dosyasıdır. Bu dosya, DLPOLY programını çalıştırmak için gerekli olan kontrol dosyalarını içerir ve direktiflerin ve anahtar kelimelerin geniş kullanımını sağlar. Burada kullanılan direktifler ve anahtar kelimeler, DLPOLY programında gömülü olan veri kaydını çağırmak için kullanılır. REVOLD dosyası; bir önceki işten kalan istatistik bilgileri içeren bir girdi dosyasıdır. Eğer bir önceki işten devam edilmek istenilmiyorsa, o zaman bu dosyaya gerek yoktur.

DLPOLY programı, HISTORY, OUTPUT, REVCON, REVIVE, RDFDAT, ZDNDAT, STATIS ve CFGMIN olmak üzere 7 tane çıktı dosyası üretmektedir. Bunlardan HISTORY dosyası, sistemin her adımındaki atomik koordinatların, hızların ve kuvvetlerin dökümünü veren bir dosyadır. HISTORY dosyası formatlı ve formatsız yazılabilmektedir. Özellikle dataların grafiksel olarak analizinde oldukça önemli bir dosyadır. Çıktı dosyaları arasında OUTPUT çıktı dosyası, her zaman DLPOLY programı tarafından çıktı dosyası olarak üretilmektedir. Bu dosya 7 temel başlık altında bilgi sunmaktadır. Bunlar; üst bilgi; simülasyon kontrol özellikleri; kuvvet alan özellikleri; başlangıç konfigirasyonların özetleri; simülasyon süreci; istatistik verilerin özeti; son konfigirasyonların örneği ve son olarak radyal dağılım fonksiyonları olarak verilmektedir. REVCON dosyası ise yapılan işin sonucunda oluşan yeni atom düzeni gösteren bir dosyadır. Eğer DLPOLY programı başarılı olarak çalıştırılırsa her zaman REVCON dosyası çıkar. RDFDAT dosyası radyal dağılım fonksiyonlarını veren formatlı bir dosyadır. STATIS çıktı dosyası, sistemin pek çok istatistik verisini içeren formatlı bir dosyadır.

3. 2. 2. MD Simülasyonlarında Kullanılan İntegrasyon Algoritmaları

Potansiyel enerji sistemde bulunan tüm atomların atomik konumlarının (3N) fonksiyonudur. Bu fonksiyonun karmaşık doğası yüzünden, hareket denklemlerinin analitik bir çözümü yoktur ve bundan dolayı bu denklemlerin nümerik olarak çözülmesi gerekir. Hareket denklemlerini integre etmek için çok sayıda nümerik algoritma geliştirilmiştir. Bu algoritmalar arasında moleküler dinamik (MD) çalışmalarda sıkça kullanılanlardan bazıları, Verlet algoritması, Leap-frog algoritması, Velosity Verlet algoritması ve Beeman algoritmasıdır. Moleküler dinamik simülasyonda, çalışma için hangi algoritmanın kullanılacağını belirlemek çok önemlidir. Bu tezde hareket denklemini çözdürmek için Verlet Leap-frog algoritması kullanıldı.

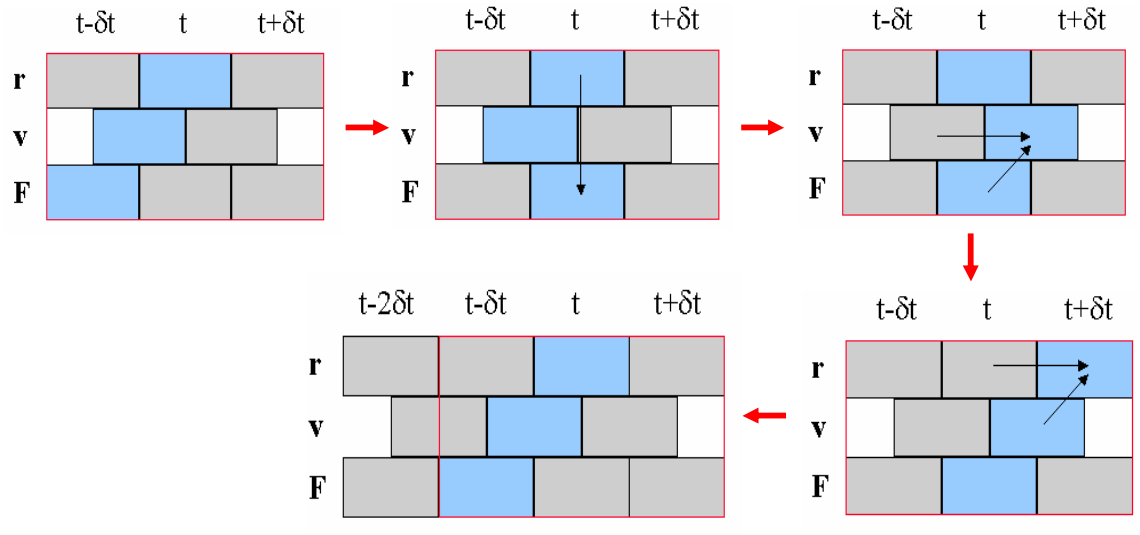
Orijinal adı yarım-adım (half-step) olan Verlet Leap frog algoritması, Verlet algoritmasındaki bazı eksikliklerden yola çıkarak geliştirilen bir algoritmadır. Bu algoritmada Verlet algoritmasından farklı olarak, hızlar ilk olarak t+(δt/2) zamanında hesaplanır ve bu hesaplanan hızlar t+δt zamanındaki r konumlarını hesaplamak için kullanılır. Bu yolla, hızlar konumlar üzerinden sıçrar (atlar), sonra konumlar hızlar üzerinden sıçrar (atlar). Bu algoritmanın konum ve hız denklemlerinin zamana bağlı denklemleri;

$$r(t+\delta t)=r(t)+v(t+\frac{1}{2}\delta t)\delta t \tag{3.8}$$

$$v(t+\frac{1}{2}\delta t)=v(t-\frac{1}{2}\delta t)+a(t)\delta t \tag{3.9}$$

Şeklinde verilmektedir. Verlet Leap frog algoritmasının avantajı, hızların açıkça hesaplanmış olmasıdır. Ancak dezavantajı ise konumlarının aynı anda hesaplanamamasıdır. Yukarıda bahsedilen sıçramalar esnasında, t anındaki hızlar aşağıdaki ifade ile hesaplanabilir. Verlet Leap frog algoritmasının özellikle bilgisayar programlamada bazı avantajları vardır.

$$v(t)=\frac{1}{2}\left[v(t-\frac{1}{2}\delta t)+v(t+\frac{1}{2}\delta t)\right] \tag{3.10}$$



Şekil 3.3: Verlet Leap frog algoritmasının işleyişinin şematik gösterimi

Şekil 3.3'de Verlet Leap frog algoritmasının işleyiş diyagramları sıralanmaktadır. Birinci adımda başlangıçtaki konum ve son yarım adımdaki hız verilir, sonraki adımda verilenlerden yararlanarak o andaki kuvvet hesaplanır, bu adımdan sonra bir sonraki yarım adımdaki hızlar hesaplanır, son adımda ise hesaplanan büyüklüklerden yararlanarak bir sonraki adımdaki konum hesaplanır. Bu işlemler bittikten sonra, bir sonraki zaman adımına geçmek için aynı işlemler tekrarlanarak devam edilir.

3. 2. 3. Periyodik Sınır Şartları

Atomik potansiyeller kullanılarak yapılan bilgisayar simülasyonlar, genellikle birkaç yüz veya birkaç bin moleküllü küçük sistemlerin termodinamik ve yapısal özelliklerini araştırmak için uygulanır. Periyodik sınır şartları moleküler dinamik simülasyonda önemli bir tekniktir. Sonsuz boyuttaymış gibi davranan fakat yalnızca birkaç yüz atomlu simülasyonlar yapmak için zekice geliştirilmiş bir oyundur. Periyodik sınırları kullanmayı gerektiren en temel neden, sonlu maddede oluşan ve maddenin iç yapısında yüzey kuvvetlerinin bulk kuvvetlerden daha baskın olması şeklinde ortaya çıkan yüzey etkilerini ortadan kaldırmaktır (yüzey gerilimi gibi…). Çünkü küçük sistemlerde yüzey etkileşmeleri sistemin özelliklerini etkilemektedir.

Periyodik sınır şartlarının uygulandığı sistemde, bir atom simülasyon hücresinden her ayrıldığında, kesin olarak aynı hıza sahip herhangi bir atom, tam karşısındaki hücre yüzeyinden girerek bu atomla yer değiştirir. Böylece hücredeki atomların sayısı korunmuş olur. Simülasyon hücresindeki eş atom kesme mesafesinden çok uzakta olduğu için göz ardı edilir. Diğer durumlardaki etkileşmeler ise referans atomun kendi simülasyon hücresindeki atomlardan gelir. Böylece, hesaplanan etkileşme her zaman en yakın görüntüyle olur. Kesme yarıçapı her zaman, bir atom verilen herhangi bir atomun yalnız bir görüntüsüyle etkileşebileceği şekilde seçilir. Diğer bir değişle r_{cut} kesme yarıçapının büyüklüğü hücrenin genişliğinin yarısından (L/2) daha büyük olamaz. Burada L, simülasyon kutusunun boyunu göstermektedir. Bu varsayım daha çok kübik hücreli sistemler için geçerlidir. Kübik olmayan hücrelerde ise r_c kesme mesafesi kübik hücrelere nazaran bir miktar daha büyük alınabilir.

3. 2. 4. MD Simülasyonlarında Kullanılan Topluluklar

Geleneksel mikrokanonik moleküler dinamik (MD) simülasyonlarda, boyutu ve şekli sabit olan bir simülasyon kutusundaki parçacıkların hareketi incelenir. Sisteme dışarıdan herhangi bir kuvvetin etki etmediği varsayılır ve böylece toplam enerji korunmuş olur. Bu topluluğu ele almak kolaydır, ancak laboratuar deneyleri genellikle sabit basınç altında yürütüldüğü için deneysel sonuçlarla doğrudan karşılaştırmasını yapmak zordur. MD simülasyon çalışmalarında kullanılan belirli başlı birkaç topluluk arasında çok kullanılanlardan bazılarını NVE, NVT, NPT ve NPH olarak sıralayabiliriz. Burada N, V, E, T, P ve H sırasıyla, parçacıkların sayısı, sistemin hacmi, sistemin toplam enerjisi, sistemin sıcaklığı, sistemin basıncı ve sistemin entalpi değerleri olarak tanımlanmaktadırlar. Bu tezde sistemin ısıtılması ve soğutulması süreçlerinde MD simülasyonu, sabit P basıncı ve T sıcaklığı altında yapıldı. Bu istatistik mekanikte (NPT) izotermal-izobarik topluluğuna karşılık gelmektedir. Bu toplulukta, dışarıdan bir ısı ile termal olarak temas yoluyla ve bir piston ile etkileşimle toplam enerjide dalgalanmalar olur. T sıcaklığı klasik olarak kinetik enerjiyle ilişkilidir.

Bu tezde, çalışılan katı ve sıvı sistemleri dengeye getirmek için sabit hacim ve sıcaklıklı, N parçacıklı NVT kanonik topluluğu kullanıldı. Bu toplulukta sistemin sıcaklığını kontrol etmek için Evans termostatı kullanıldı.

3. 3. Yapısal ve Dinamik Özellikler

Bütün başlangıç şatları düzgünce oluşturulmuş bir simülasyon, sistemin mikroskopik özelliklerini hesaplamak için kullanılacak olan tüm bilgiyi içerir. Sistemdeki parçacıkların konumlarının, hızlarının ve parçacığa etkiyen kuvvetlerin zamana bağlılığını da içeren bir bilgi, zaman korelasyon fonksiyonlarının da bulunmasında kullanılabilir. Yapısal özellikler, tek bir konfigürasyona bağlı sonlu değere sahip olduğundan, sistem henüz simüle edilirken hesaplanabilir.

3. 3.1. Çiftler Dağılım Fonksiyonu (PDF)

Çiftler dağılım fonksiyonu g(r), aynı yoğunluğa sahip bir sistemde rasgele dağılmış olan atomların içerisinden verilen referans bir atomdan r kadar uzaklıkta başka bir atomun bulunma olasılığıdır. Çiftler dağılım fonksiyonun analizi, özellikle sıvılar ve amorf yapılar için, bir sistemin yapı özellikleri açıklamada kullanılan yöntemler arasında en önemlilerinden biridir. Dengedeki katı ve sıvıların yapıları ve bazı fiziksel özellikleri en iyi bu fonksiyonla tanımlanır. PDF eğrisinin birinci pikinin altında kalan alan, en yakın komşu atomların sayısı olarak tanımlanabilir. PDF sıvılar için önemli bir parametredir, çünkü sıvıların özellikleri birinci koordinasyon sayısı açısından tanımlanabilir. MD simülasyonda kullanılan g(r)'nin ifadesi;

$$g(r) = \frac{V}{N^2}\left\langle \sum_{i=1}^{n} \frac{n(r)}{4\pi r^2 \Delta r} \right\rangle \tag{3.11}$$

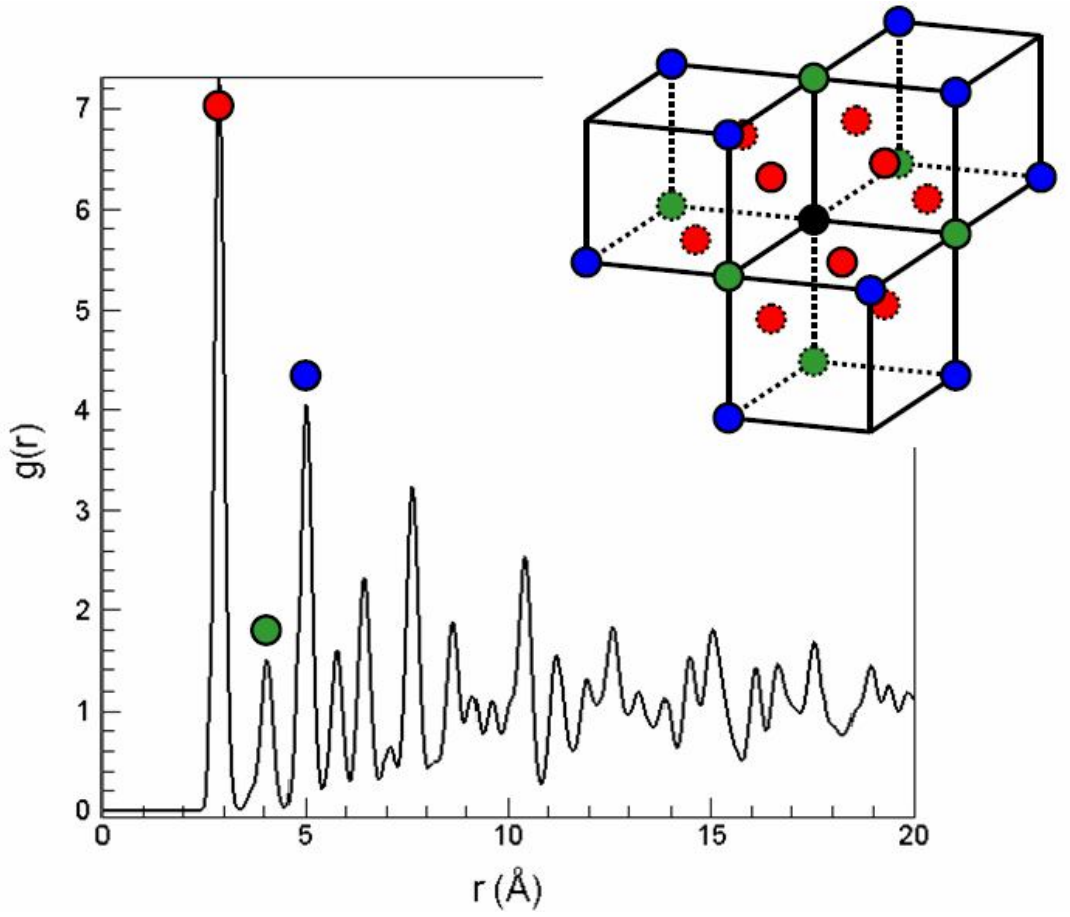
şeklinde verilir. Burada N simülasyon hücresindeki atomların sayısını ve V ise aynı hücrenin hacmini göstermektedir. n(r), r 'den r+Δr kabuğuna kadar olan mesafe arasındaki parçacıkların sayısıdır.

Çok bileşenli sistemlerde (2 ve üzeri), çiftler dağılım fonksiyonu kullanılarak, sistemdeki aynı cins atomlar arasındaki veya farklı cins atomlar arasındaki atom-atom korelasyonu da incelenebilir. İkili alaşımlarda üç tane çiftler dağılım fonksiyonu vardır yani, $g_{11}(r)$, $g_{12}(r)$ ve $g_{22}(r)$ kısmi çiftler dağılım fonksiyonları, sistemin yapısının tam bir tanımı için gereklidir. Aynı şekilde üçlü alaşımlarda , $g_{11}(r)$, $g_{12}(r)$, $g_{13}(r), g_{22}(r)$,

$g_{23}(r)$ ve $g_{33}(r)$ kısmi çiftler dağılım fonksiyonları üçlü sistemin tam olarak tanımlanabilmesi için gereklidir. İkili sistemler için kısmi çiftler dağılım fonksiyonu, α ve β atom için;

$$g_{\alpha\beta}(r) = \frac{V}{N_\alpha N_\beta} \left\langle \sum_{i=1}^{N_\alpha} \frac{n_{i\beta}(r)}{4\pi r^2 \Delta r} \right\rangle \tag{3.12}$$

ifadesiyle hesaplanabilir. Çiftler dağılım fonksiyonu g(r), simülasyon sonucunda elde edilen atomik konumlar ve simülasyon kutsusunun boyunun yarısını (L/2) geçmeyen uzaklıklarda ki her atomun çevresindeki en yakın atomların belirlenmesi ve normalize edilmesi ile hesaplanır. Katı fazda, çiftler dağılım fonksiyonu Şekil 3.4'te görüldüğü gibi keskin piklere sahiptir. Alaşımların çiftler dağılım fonksiyonlarının pikleri, erime noktası civarlarındaki sıcaklıklarda yumuşamaya başlar ve yaklaşık 1 civarında salınım gösterir.



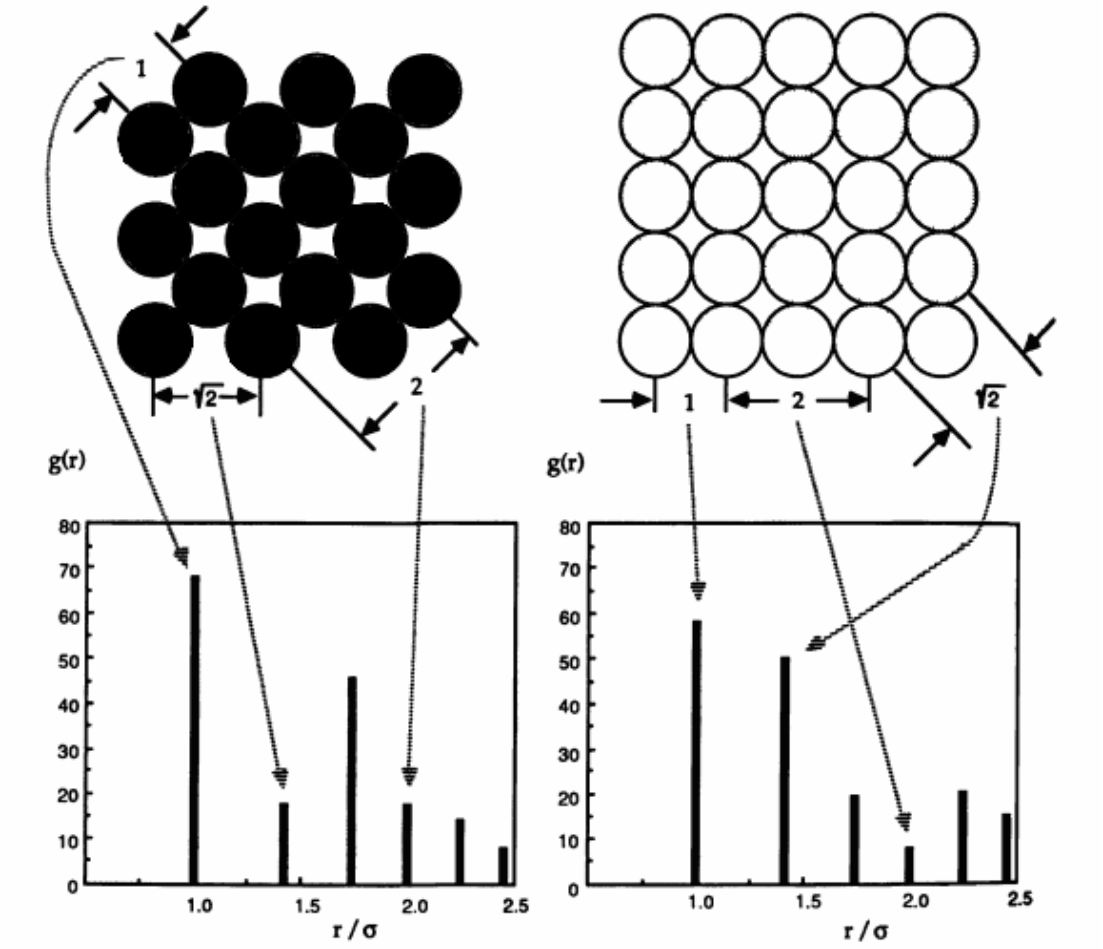
Şekil 3.4: Katıların g(r) çiftler dağılım fonksiyonunun şematik gösterimi.

İdeal bir çözelti için, toplam çiftler dağılım fonksiyonu (PDF), sistemi oluşturan farklı atom çiftlerinin kısmi çiftler dağılım fonksiyonları (PPDF) $g_{ij}(r)$ cinsinden aşağıdaki bağıntıdan hesaplanabilir.

$$g(r) = \sum_{\alpha,\beta} \sum_{=A,B,C,\ldots} \frac{C_\alpha C_\beta F_\alpha F_\beta}{\langle F \rangle^2} g_{\alpha\beta}(r) \qquad (3.13)$$

burada A, B ve C harfleri farklı metalleri sembolize etmektedir. $\langle F \rangle = \sum_i C_i F_i$ açılımıyla verilmektedir ve buradaki ifadede sırasıyla C_i ve F_i , i. elementin atomik konsantrasyon ve atomik form faktörlerini göstermektedir.

a-) Yüzey merkezli kübik (FCC) örgü **b-)** Basit kübik (SC) örgü



Şekil 3.5: FCC ve SC kristal yapıların çiftler dağılım fonksiyonlarının şematik gösterimi (Haile, 1992).

Bu fonksiyon sistemin yapısı hakkında bilgi verir. Bir kristal için, verilen bir atomun çevresindeki kabuklara karşılık gelen konumlardaki pikleri gösterir. Bu piklerin büyüklükleri ve konumları sistemin kristal yapısının (HCP, FCC, BCC,….) bir imzasıdır. Çiftler dağılım fonksiyonu, Şekil 3.5'te görüldüğü gibi ideal bir yüzey merkezli kübik (FCC) kristal yapı için en yakın atomlar-arası uzaklık olan σ değerinin,1σ, $\sqrt{2}\,\sigma$, $\sqrt{3}\,\sigma$, $\sqrt{4}\,\sigma$, ... katları uzaklıklarda ve ideal bir cisim merkezli kübik (BCC) kristal yapı için en yakın atomlar-arası uzaklık olan σ değerinin, 1σ, $\sqrt{\frac{4}{3}}\,\sigma$, $\sqrt{\frac{8}{3}}\,\sigma$, $\sqrt{\frac{11}{3}}\,\sigma$, ... katları uzaklıklarda keskin piklere sahiptir.

3. 3. 2. Statik Yapı Faktörü (SF)

Moleküler dinamik simülasyondan direkt olarak statik yapı faktörleri (SF) elde edilmemektedir. Bunun yerine elde edilen kısmi çiftler dağılım fonksiyonlarının Fourier dönüşümü yapılarak SF elde edilmektedir Bu yaklaşımda yapı faktörünün farklı kimyasal türler arasındaki ilişkisi aşağıda verilmektedir. α ve β kimyasal türleri arasındaki ilişkiyi tanımlamak için kısmi yapı faktörü $S_{\alpha\beta}(q)$;

$$S_{\alpha\beta}(q) = 1 + \rho_0 \int 4\pi r^2 \left[g_{\alpha\beta}(r) - 1 \right] \frac{\sin(qr)}{qr} dr \qquad (3.14)$$

şeklinde tanımlanır. Burada ρ_0 i-j alt-sisteminin ortalama sayı yoğunluğu ve $g_{\alpha\beta}(r)$, kısmi çiftler dağılım fonksiyonudur. Toplam S(q) yapı faktörünü elde etmek için, toplam çiftler dağılım fonksiyonunun Fourier dönüşümü alınmıştır.

3. 3. 3. Wendt-Abraham (WA) Parametresi

Bu tezde BMG sistemlerin soğutma sürecinde elde edilen T_g camsı geçiş sıcaklıkları ve T_x kristalizasyon sıcaklıkları Wendt-Abraham (R^{WA}) parametresi kullanılarak belirlendi. R^{WA} parametresi T_g camsı geçiş sıcaklığını belirlemek için kullanılan yöntemlerin içinde ilk başlarda gelmektedir. Bu parametre çiftler dağılım fonksiyonunu karakteristik özelliklerini kullanarak, yapı ve camsı oluşum arasında bir

ilişki kurar. R^{WA} parametresinin ifadesi (Wendt ve Abraham, 1978);

$$R^{WA} = \frac{g_{min}}{g_{maks}} \tag{3.15}$$

olarak verilmektedir. Burada g_{min}, çiftler dağılım fonksiyonun ilk minimum değerini, g_{maks} ise çiftler dağılım fonksiyonun ilk maksimum değerini göstermektedir.

3. 3. 4. Öz Difüzyon Katsayısı

Difüzyon, herhangi bir maddedeki moleküllerin her birinin, rasgele ve kendine özgü hareketlerle derişim farkına bağlı olarak bulundukları bir ortamdan daha az yoğun oldukları diğer bir ortama doğru hareket etmesi veya bir kütlenin atomik ölçekte bir noktadan diğer bir noktaya taşınmasıdır. Katılarda difüzyon sadece örgü kusurları ve boşluklar söz konusu iken ortaya çıkmaktadır. Sıvılarda ise, atomların sürekli yerlerini değiştiriyor olmaları, difüze olmaları anlamına gelmektedir. Atomik öz difüzyon, bir sıvı için en karakteristik özelliklerden biridir. Sistemde bulunan molekülerin difüzyonu kinetik bir olaydır ve difüzyonun kolaylığı veya zorluğu sistem içinde bulunan moleküllerin karşılaştığı direnç veya zorluğa bağlıdır. Ayrıca öz difüzyon, korozyon, faz ayrımları, kristal büyüme ve heterojen reaksiyonlar gibi bazı süreçlerde büyük öneme sahiptir. MD simülasyonda, öz difüzyon katsayıları temelde birbirine eşit teori olan Green-Kubo (Allen ve Tildesley, 1987) ve Einstein bağıntılarıyla belirlenebilir.

Einstein bağıntısı ortalama kare yer değiştirme bağıntısı (MSD) olarak adlandırılır. Bu bağıntı, tek bir parçacığın hareketini rasgele bir yürüyüş olarak kabul eder. Diğer bir deyişle parçacık, t zamanında ve bir önceki zamanında bağımsız hareket eder. Öz difüzyon katsayısı için bağıntı;

$$D = \lim_{t \to \infty} \frac{r^2(t)}{6t} \tag{3.16}$$

olarak verilir. Bu denklemdeki $r^2(t)$ ortalama kare yer değiştirme ifadesi,

$$r^2(t) = \frac{1}{N}\left\langle \sum_{i=1}^{N} \left[\vec{r}_i(t) - \vec{r}_i(0)\right]^2 \right\rangle \qquad (3.17)$$

şeklinde tanımlanır. Buradaki $\vec{r}_i(t)$, i. atomun konumunu ve N sistemdeki toplam parçacık sayısını göstermektedir.

3. 4. Termodinamik Büyüklükler

Çalışılan fiziksel sistemler istatistik mekanik bakımından, gözlenebilir bir faz uzayı üzerinden topluluk ortalamaları alınarak değerlendirilirler. Faz uzayındaki yolun yeterince uzun tutulması durumunda, topluluk ortalamaları zaman ortalamalarına eşit olarak alınır. Moleküler dinamik simülasyon çalışmalarında sistemin potansiyel ve kinetik enerjileri, hacmi, entalpisi ve çalışılan kanonik topluluğa göre sabit hacim altında, NVT kanonik topluluk kullanıldığında, C_v ısı kapasitesi ve sabit basınç altında, NPT izobarik-izotermal topluluk kullanıldığında, C_p ısı kapasitesi gibi termodinamik büyüklükleri doğrudan hesaplamak mümkündür. Fakat bunların yanı sıra, sistemin entropisi, serbestlik enerjisi ve kimyasal enerjisi gibi büyüklükleri MD simülasyon ile doğrudan hesaplamak mümkün değildir. Fiziksel sistemler için oldukça önemli olan büyüklüklerin hesaplanması için değişik yollar vardır.

Özgül Isı

Termodinamik büyüklüklerden özgül ısı, termofizikte önemli bir parametredir. Özgül ısı, bir sıvı sistemin hem termodinamik hem de dinamik davranışlarının anlaşılmasında çok büyük bir öneme sahiptir. Diğer yandan öz ısı, saf sistemlerin yanı sıra ikili, üçlü ve dörtlü sistemler içinde oldukça açıklayıcı bilgiler vermektedir. Özgül ısının ifadesi simülasyonda kullanılan topluluğa bağlı olarak, NVT kanonik topluluğunda sabit hacimli özgül ısı C_v ve NPT izobarik-izotermal topluluk kullanıldığında sabit basınçlı özgül ısı C_p olmak üzere iki metot şeklinde kullanılmaktadır.

Sabit basınçta özgül ısı (C_p), entalpi fonksiyonunun sıcaklığa bağlı değişiminden;

$$C_p(T) = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p \approx \left[\frac{H(T+\Delta T) - H(T)}{\Delta T}\right]_p \tag{3.18}$$

olarak hesaplanabilir (Alper ve Politzer, 1999). Burada T, sıcaklığı ve H, entalpiyi göstermekte olup,

$$H = \langle U \rangle + P\langle V \rangle \tag{3.19}$$

Şeklinde tanımlanmaktadır. Burada U sistemin iç enerjisini, P sistemin basıncını ve V sistemin hacmini göstermektedir.

BMG MD Simülasyonlarında Erime Sıcaklığının Belirlenmesi

Kare ortalama yer değiştirme fonksiyonunun zamana bağlı davranışı katı ve sıvı arasındaki ayrımı kolaylıkla yapmaya izin verir. Difüzyon ortaya çıkıncaya kadar kristal sistemin sıcaklığını artırarak simüle edilen maddenin T_m erime sıcaklığı tespit edilebilir ve kalorik eğri, gizli ısının (erime sıcaklığının) emilimine karşılık gelen sıçrama davranışı gösterir. Bu davranış katıdan sıvıya geçişi gösterirken, MD simülasyonda bu geçişin olduğu sıcaklık erime sıcaklığından daha yüksektir. Aslında, tanım olarak erime noktası katı ve sıvı fazların bir arada var olduğu sıcaklıktır. Erime sıcaklığı sistemin basıncına bağlıdır. Son durumdaki basınç ölçümü, basıncı termodinamik olarak karakterize etmek için gereklidir. Sistemin erime sıcaklığının tayini için, sabit basınç teknikleri başarıyla uygulanabilir. Bu durumda, malzeme eridiğinde ya da kristalize olduğunda, sabit basınçta iki faz arasındaki yoğunluk farkını düzenlemek için kutunun hacmi, otomatik olarak değişir (Ercollessi, 1997).

MD simülasyonda erime sıcaklığı değişik analiz yöntemleri kullanılarak belirlenebilir. Bu yöntemlerden bazıları şu şekilde sıralanabilir; enerji-sıcaklık ve hacim-sıcaklık eğrilerindeki kırılmalar, sıcaklığa bağlı olarak difüzyon eğrilerindeki ani sıçramalar ve ısı sığasının sıcaklığa bağlı değişimindeki ani artmalar. Diğer yandan sistemin erime noktası civarındaki g(r) veya S(q) eğrileri incelenebilir.

BÖLÜM 4

SONUÇLAR VE TARTIŞMA

Bu bölümde ikili, üçlü ve dörtlü bulk metalik camsı (BMG) alaşımlar ve bu alaşımları oluşturan saf metallerle ilgili MD simülasyon tekniği kullanılarak elde edilen sonuçlar verilmektedir. Tek bileşenli sistem olarak, FCC kristal yapılı Cu, HCP kristal yapılı Ti, HCP kristal yapılı Zr ve FCC kristal yapılı Ag bulk metalleri ile ilgili analizler sunulmuştur. Bu tezde Cu-bazlı BMG alaşımların ısıtma ve soğutma sürecindeki yapısal özellikleri yanı sıra soğutma sürecindeki camsı oluşturma yetenekleri (GFA) ile ilgili sonuçlar verilmektedir. Bu çalışmada Cu-bazlı üçlü alaşımların içinde yalnızca $Cu_{50}Zr_{25}Ti_{25}$ üçlü alaşımının hem yapısal hem de GFA özellikleri Morse (Morse, 1929) atomlar arası çiftler potansiyeli ve çok cisim tipi potansiyel olan sıkı bağ (TB) (Cleri ve Rosato, 1993) atomlar arası çiftler potansiyeli kullanılarak araştırılmıştır. Diğer yandan Cu-bazlı $Cu_{50}Zr_{50-x}Ti_x$ (x=0, 5, 10, 15, 20, 25, 30, 35, 40, 45 ve 50) ve $Cu_{60}Zr_{40-x}Ti_x$ (x=0, 5, 10, 15, 20, 25, 30, 35 ve 40) alaşım serilerinin yapısal ve GFA özellikleri, TB çok cisim potansiyeli kullanılarak elde edilmiştir. Ayrıca yine Cu-Ti-Zr üçlü sistemindeki Ti metali yerine Ag metali eklenerek yeni oluşan Zr-bazlı Cu-Zr-Ag sisteminin $Cu_{55-x}Zr_{45}Ag_x$ (x=0, 5, 10, 15, 20, 25, 30, 35, 40, 45, 50 ve 55) üçlü alaşım serisi için TB atomlar arası potansiyeli kullanılarak MD simülasyon tekniği ile sistemin hem yapısal özellikleri hem de GFA özellikleri gibi özellikleri tartışıldı. Son olarak Cu-bazlı Cu-Ti-Zr üçlü sistemine Ni atomu ekleyerek yeni oluşan dörtlü Cu-Ti-Zr-Ni BMG alaşımlarının farklı konsantrasyonlarının bazı fiziksel ve GFA özellikleri hesaplandı ve tartışıldı. Bu tezde çalışmalar bulk saf sistemler, Cu-bazlı $Cu_{50}Zr_{50-x}Ti_x$ (x=0-50),

$Cu_{60}Zr_{40-x}Ti_x$ (x=0-40), Zr-bazlı $Cu_{55-x}Zr_{45}Ag_x$ (x=0-55) üçlü alaşım serisi ve son olarak Cu-bazlı Cu-Ti-Zr-Ni alaşım serisi olmak üzere dört ana başlık altında verildi.

4. 1. Bulk Saf Sistemler

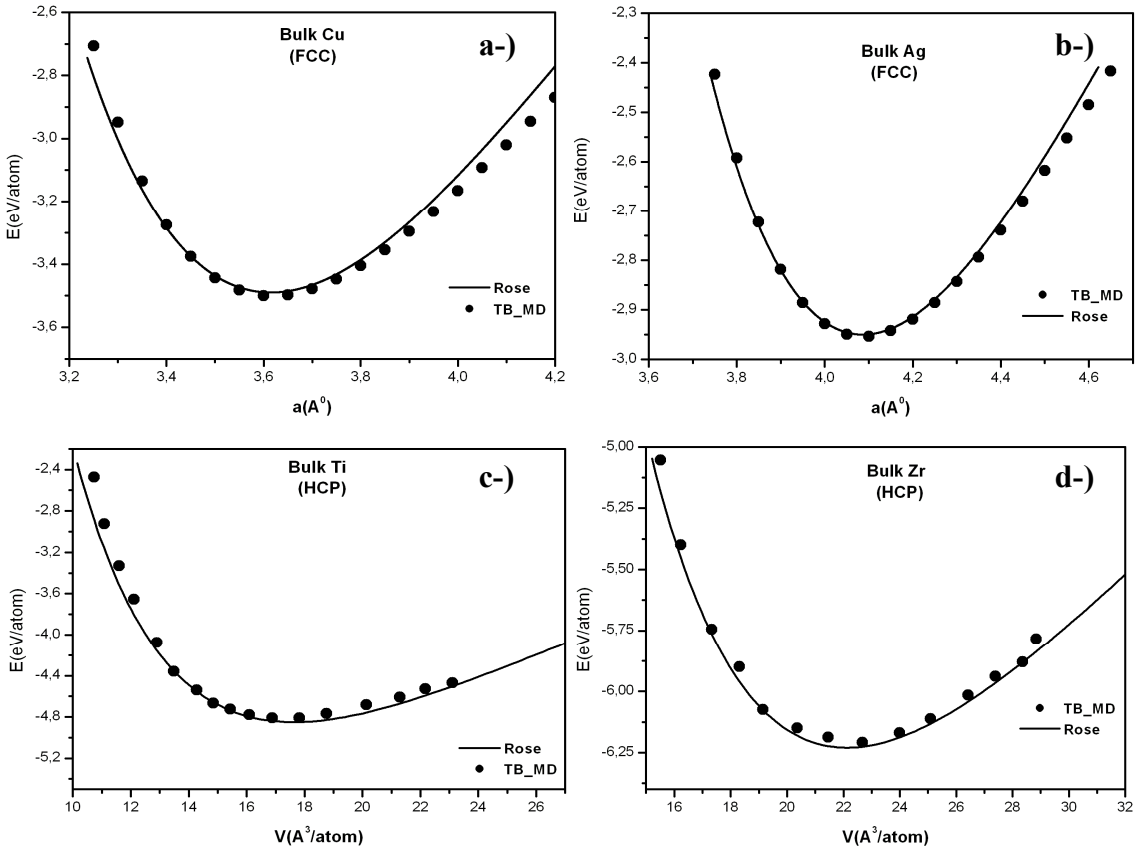
Bu bölümde çok bileşenli sistemlerle ilgili sonuçlardan önce, bu karmaşık sistemleri oluşturan saf metallerle ilgili sonuçlar verilmektedir. Öncelikli olarak MD simülasyon sonuçlarının güvenirliği, sistemdeki atomik etkileşmeleri en iyi şekilde tanımlayabilecek olan atomlar arası etkileşme potansiyelin belirlenmesine bağlıdır. Atomlar arası etkileşme potansiyellerinin çok bileşenli sistemlerle ilgili güvenilir sonuçlar verebilmesi için, ilk şart olarak bu sistemleri oluşturan saf metallerin fiziksel özelliklerini iyi tanımlayabilmesi gerekmektedir. Bu yüzden TB çok cisim potansiyeli, ilk olarak çok bileşenli sistemleri oluşturan Cu, Ti, Zr ve Ag sistemlerinin MD simülasyon çalışması için uygulanmıştır. MD simülasyonun sağlıklı ve güvenilir sonuçlar vermesi, atomlar arası etkileşme potansiyelin seçilmesinin yanı sıra sistem için en kararlı yapının belirlenmesine büyük ölçüde bağlıdır. Buradan yola çıkarak saf sistemlerin MD simülasyon çalışması için, bu sistemlerin doğada en kararlı bulundukları yapılar alınmıştır. Saf sistemlerden Cu ve Ag sistemlerinin doğada bulundukları en kararlı yapı, yüzey merkezli kübik (FCC) yapıdır. Diğer saf Ti ve Zr sistemleri için en kararlı yapı ise, hegzagonal (HCP) yapıdır. FCC kristal örgülü Cu ve Ag sistemlerinin MD simülasyon kutuları (7x7x7)x4 olmak üzere toplamda 1372 atomdan oluşmaktadır. HCP kristal örgülü Ti ve Zr sistemlerinin simülasyon kutusu (8x8x8)x2 olmak üzere toplamda 1024 atomdan oluşmaktadır.

Bu tezde bütün saf, ikili, üçlü ve dörtlü sistemler için iki tür MD simülasyon yöntemi uygulanmıştır. Birinci simülasyon türü, sistemlerin katı ve sıvı denge durumlarını elde etmek için kullanılan sabit hacim ve sabit sıcaklık altındaki NVT kanonik topluluğu ile yapılan MD simülasyondur. Diğer simülasyon türü ise ısıtma sürecinde sistemin yapısal, termal ve dinamik özelliklerini, soğutma sürecinde ise yine termal, yapısal, dinamik ve GFA özelliklerini elde etmek için kullanılan; sabit basınç ve sıcaklık altındaki izotermal-izobarik NPT topluluğu ile yapılan MD simülasyondur. Sistemleri dengeye getirmek için uygulanan NVT MD simülasyonların da sistemin sıcaklığını kontrol edebilmek için Evans termostatı kullanılmıştır. Sistemlerin ısıtılma

ve soğutulma süreçlerinde uygulanan NPT MD simülasyonlarında ise sistemin basınç ve sıcaklığını kontrol altında tutabilmek için çoğunlukla tercih edilen Berendsen barostat ve termostatı kullanılmıştır. MD simülasyon çalışmasında bütün sistemler için uygulanan periyodik sınır şartları sistemlerin simülasyon kutularının her üç boyutuna da uygulanmıştır. MD simülasyonda ısıtma sürecine başlamadan önce, bütün bulk sistemler ilk olarak 300 K oda sıcaklığına ısıtıldı. Bu aşamadan sonra sistemler ΔT=50 K sıcaklık adımları ile 0 K'ne kadar soğutuldu. Bunu yapmaktaki amaç; sistemler üzerinde bulunan gerilim veya sitresin alınması ve sistemi dengelemektir. Uygulanan bu simülasyon sürecinden sonra sistemin dengeye getirilmesi sağlanmış olur. Dengeye gelen sistemin ısıtma ve soğutma süreçlerinde ΔT=50 K sıcaklık adımlarında, Δt=2 fs zaman aralıklı Verlet Leap-frog algoritması kullanılmıştır. Isıtma sürecinde her bir sıcaklık adımında sistemlerin dengeye gelebilmesi için 40000 simülasyon adımı kullanılmış ve istatistik ortalamaları almak içinde 10000 simülasyon adımı olmak üzere toplamda 50000 simülasyon adımı kullanılmıştır. MD simülasyonda ısıtma sürecinde her bir sıcaklığın dengeye getirilmesi toplamda 100 ps sürmüştür. Bu sıcaklık artımı her bir sistem için, sistemin sıvı olduğundan emin olunan erime noktasından yaklaşık olarak 300 K-400 K daha yukarıdaki sıcaklıklara kadar devam ettirildi. Sistemlerin T_m erime ve T_l sıvı olma sıcaklıklarının daha iyi belirlenebilmesi için ΔT=50 K olarak alınan sıcaklık adımı erime noktası civarında ΔT=10 K olarak uygulandı. Her bir sistemin sıvı olduğundan emin olunan sıcaklık değerlerinde, sistemler NVT kanonik topluluk kullanılarak 200000 simülasyon adımı ile dengelendi. Dengeye gelen sistemler ΔT=50 K sıcaklık adımı ile farklı soğutma hızları ve dolaysıyla farklı simülasyon zamanları ile 0 K sıcaklığa kadar soğutuldu. Sistemlerin GFA özelliklerinin araştırmasında kullanılan soğutma oranları ve simülasyon zaman adımları; γ=10 K/ps soğutma oranı için 2500 simülasyon adımı, γ=5 K/ps soğutma oranı için 5000 simülasyon adımı, γ=2 K/ps soğutma oranı için 12500 simülasyon adımı, γ=1 K/ps soğutma oranı için 25000 simülasyon adımı, γ=0.5 K/ps soğutma oranı için 50000 simülasyon adımı, γ=0.2 K/ps soğutma oranı için 125000 simülasyon adımı, γ=0.1 K/ps soğutma oranı için 250000 simülasyon adımı, γ=0.05 K/ps soğutma oranı için 500000 simülasyon adımı, γ=0.02 K/ps soğutma oranı için 1250000 simülasyon adımı ve son olarak γ=0.01 K/ps soğutma oranı için 2500000 simülasyon adımı olarak alınmıştır.

Saf Cu, Ti, Zr ve Ag sistemleri için NVT simülasyonu ve Rose hal denklemi ile

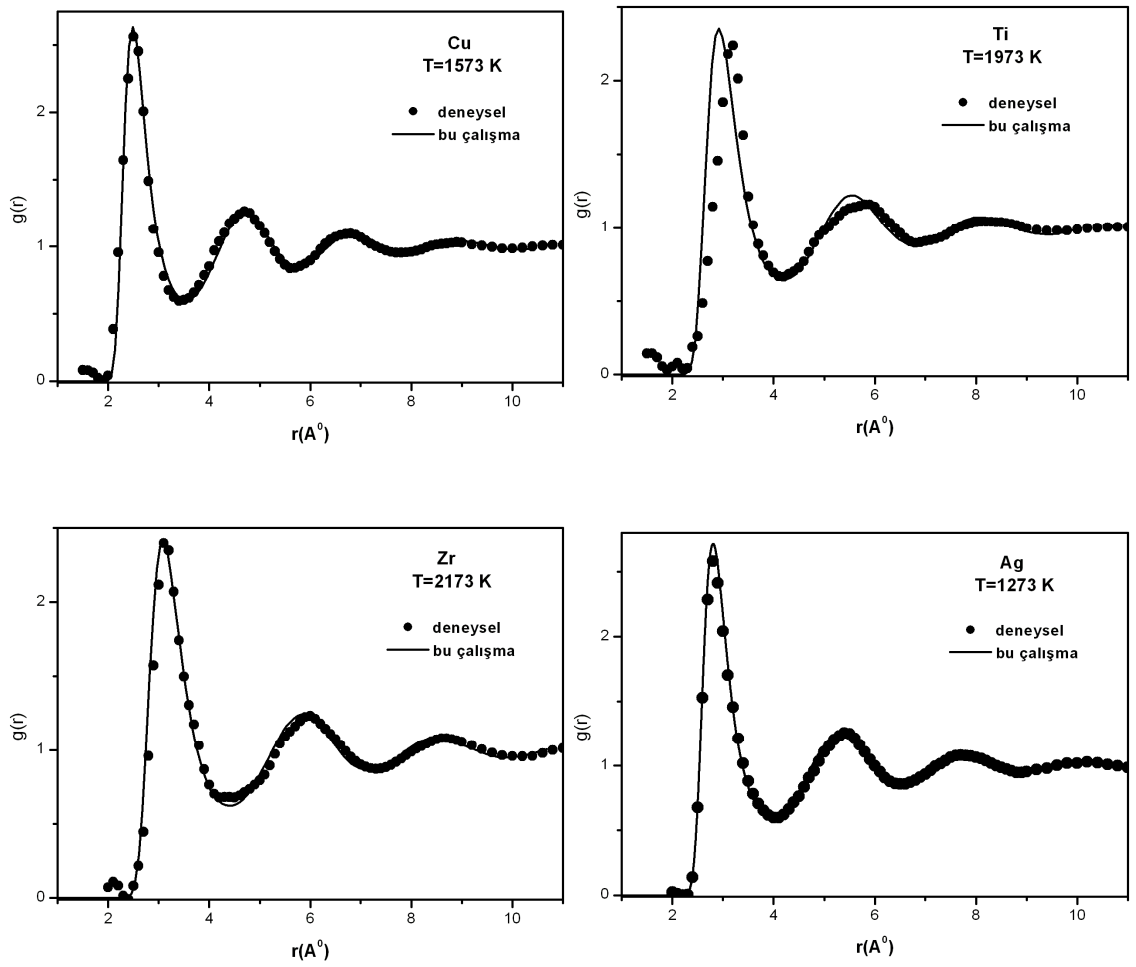
elde edilen atom başına toplam enerjinin örgü sabitine göre değişim eğrileri Şekil 4.1'de verilmektedir.



Şekil 4.1: Bulk Cu, Ag, Ti ve Zr için atom başına toplam enerjinin örgü sabitine ve hacme göre değişimleri.

Saf Cu,Ti,Zr ve Ag sistemleri için Şekil 4.1'de verilen TB çok cisim potansiyeli kullanılarak MD simülasyondan elde edilen sonuçlarla, saf sistemlerin deneysel sonuçları kullanılarak Rose hal denkleminden hesaplanan sonuçların birbirleriyle uyumlu olduğu görülmektedir. Buda TB çok cisim potansiyel parametrelerinin bu sistemlerin fiziksel özelliklerini iyi tanımladığının bir göstergesidir. Diğer bir kontrol yöntemi de yapı değiştirerek katı fazdan sıvı faza geçiş yapan sistemlerin sıvı yapısal özelliklerinin incelenmesidir. Bunun içinde deney ve simülasyonun karşılaştırılabileceği en iyi yöntem olarak çiftler dağılım fonksiyon (PDF) eğrilerinin incelenmesi gerekmektedir. MD simülasyon sonuçlarda atomlar arası etkileşme potansiyellerinin sistemlerin başlangıç fiziksel özelliklerini tanımlayabilmesinin yanı sıra sıvı sistemlerin özelliklerini de iyi tanımlayabilmesi oldukça önemlidir. Bu yüzden saf Cu, Ti, Zr ve Ag

sistemlerinin hesaplanan sıvı g(r) eğrileri ile deneysel (Waseda, 1980) g(r) eğrileri karşılaştırmalı olarak Şekil 4.2'de verilmektedir.



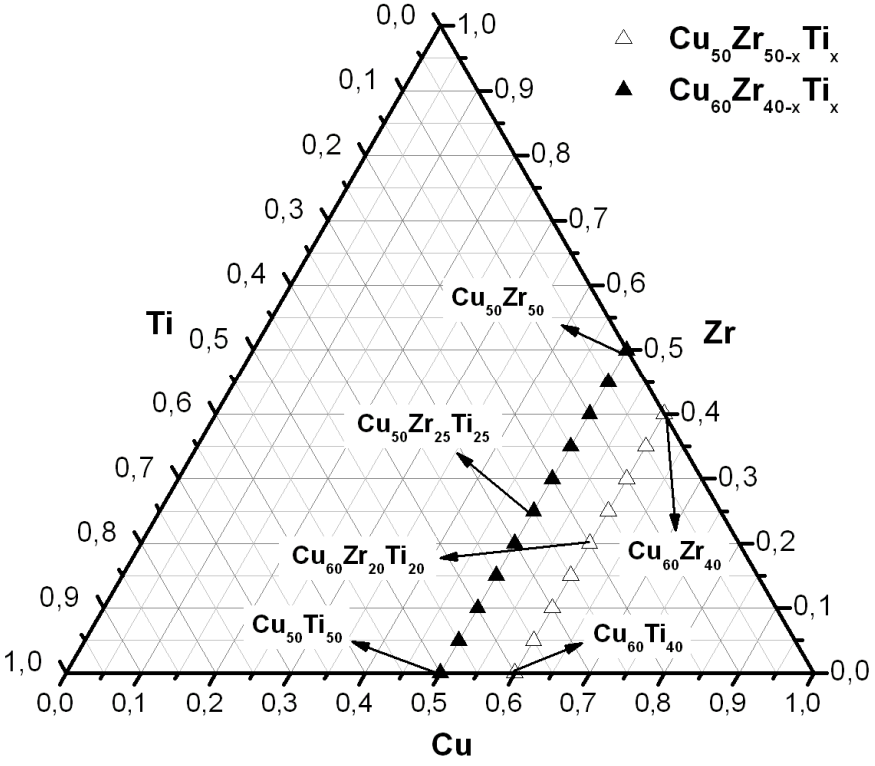
Şekil 4.2: Sıvı Cu, Ti, Zr ve Ag sistemlerinin hesaplanan PDF eğrileri

Şekil 4.2'de Cu, Zr ve Ag sıvı sistemleri için verilen sonuçlarda; MD simülasyon ile elde edilen g(r) eğrileri ile deneysel g(r) eğrilerinin birbiriyle tamamen uyum içinde oldukları görülmektedir. Saf Ti sistemi için hesaplan g(r) eğrisinin en yakın komşu uzaklığına karşılık gelen ilk pikinin konumu, deneysel g(r)'nin soluna doğru kaymaktadır. Fakat ana pikten sonra gelen ardıl piklerin konum ve genliklerinin deney ile oldukça uyumlu olduğu görülmektedir. Şu ana kadar saf Cu, Ti, Zr ve Ag sistemleri için elde edilen sonuçlara bakarak, TB çok cisim potansiyelinin sistemlerin atomik etkileşmelerini iyi tanımladığı ve MD simülasyonun ise sistemin yapısal özelliklerini

doğru olarak açıkladığı söylenebilir.

4. 2. Cu-bazlı BMG Cu-Ti-Zr Alaşım Serileri

Bu bölümde Cu-bazlı Cu-Ti-Zr alaşımlarının MD simülasyondan elde edilen bazı fiziksel ve GFA özellikleri verilmektedir. Cu-bazlı ikili ve üçlü alaşımlar olarak iki farklı Cu serisi ile çalışılmıştır. Bunlardan ilki Cu konsantrasyonunun Cu_{50} olduğu, $Cu_{50}Zr_{50-x}Ti_x$ (x=0-50) alaşım serisidir. Diğer alaşım serisi ise Cu konsantrasyonunu Cu_{60} olduğu $Cu_{60}Zr_{40-x}Ti_x$ (x=0-40) alaşım serisidir. Her iki alaşım serisi de diğer BMG alaşım serilerine göre daha çok kullanım alanlarını olması ve en önemlisi de elde ediliş maliyetlerinin diğer alternatiflerine göre çok daha ucuz olması, bu sistemleri cazip hale getirmektedir. Her ne kadar çok deneysel çalışmaları yapılıyor olsa da bu sistemlerin sıvı yapıdan camsı yapıya geçiş esnasındaki özellikleri tam olarak açıklanabilmiş değildir. Bu yüzden Cu bazlı BMG sistemler halen bilim insanlarının büyük ilgisini çekmektedir.



Şekil 4.3: Cu-bazlı $Cu_{50}Zr_{50-x}Ti_x$ (x=0-50) ve $Cu_{60}Zr_{40-x}Ti_x$ (x=0-40) alaşımlarının üçlü konsantrasyon faz diyagramı

Bu tezde çalışılan Cu-bazlı Cu-Ti-Zr üçlü alaşımını iki farklı serisinin konsantrasyona bağlı üçlü diyagramları Şekil 4.3'de verilmektedir.

4. 2. 1 Cu-bazlı BMG $Cu_{50}Zr_{50-x}Ti_x$ (x=0-50) Alaşım Serisi

İlk olarak Cu-bazlı alaşım serilerinden $Cu_{50}Zr_{50-x}Ti_x$ (x=0, 5, 10, 15, 20, 25, 30, 35, 40, 45 ve 50) konsantrasyonlu alaşımların yapısal ve GFA özelliklerinin araştırılması için, çok cisim potansiyeli olan TB atomlar arası çiftler potansiyeli kullanılarak MD simülasyon çalışması yapıldı. Bu konsantrasyon aralığının içinde Cu-bazlı $Cu_{50}Zr_{25}Ti_{25}$ (x=25) üçlü BMG alaşımının fiziksel ve GFA özelliklerini araştırmak için, TB atomlar arası çiftler potansiyeline alternatif olarak sadece ikili etkileşmeleri içeren Morse atomlar arası çiftler potansiyeli kullanıldı. Morse potansiyelinin giriş parametreleri, saf Cu, Ti ve Zr metallerinin kohesif enerjisi E_c, örgü sabitleri ve hacim modülü gibi bazı fiziksel parametrelerine fitlenerek elde edilmiştir. Bu metaller hesaplanan ve deneysel datalar karşılaştırmalı olarak Tablo 4.1'de verilmektedir. Cu-Ti, Cu-Zr ve Ti-Zr farklı atom çiftleri için $D_{\alpha\beta}$, $\alpha_{\alpha\beta}$ ve $r_{0\alpha\beta}$ Morse potansiyel parametreleri α ve β atomlarının aritmetik ortalamaları alınarak belirlenmiştir. Cu-Ti-Zr sistemi için belirlenen Morse potansiyeli fit parametreleri Tablo 4.2'de verilmektedir.

Tablo 4.1**:** Cu, Ti ve Zr metallerinin Morse Potansiyeli için fiziksel giriş parametreleri.

		a(Å)		c(Å)		E_c(eV)	
Metal	Kristal yapı	Diğer*	Morse	Diğer*	Morse	Diğer*	Morse
Cu	FCC	3.6148	3.6110	-	-	3.49	3.49
Ti	HCP	2.9512	2.9485	4.6845	4.6776	4.85	4.85
Zr	HCP	3.2313	3.2302	5.1479	5.1503	6.25	6.25

*Deneysel data, (Kittel, 1986).

Tablo 4.2: Cu-Ti-Zr üçlü alaşım serisi için Morse potansiyel parametreleri.

	$D_{\alpha\beta}$(eV)	$\alpha_{\alpha\beta}$(Å^{-1})	$r_{0\alpha\beta}$(Å)
Cu-Cu	0.3324	1.334	2.870
Cu-Ti	0.3697	1.173	3.124
Cu-Zr	0.4294	1.126	3.250
Ti-Ti	0.4112	1.032	3.400
Ti-Zr	0.4776	0.990	3.537
Zr-Zr	0.5548	0.950	3.680

Cu-bazlı Cu-Ti-Zr sistemlerin fiziksel özelliklerini araştırmada kullanılan TB atomlar arası çiftler potansiyeli giriş parametreleri Tablo 4.3 'de verilmektedir. Cu-Ti, Cu-Zr ve Ti-Zr farklı atom çiftleri için TB potansiyel parametrelerini belirlemek için, $A_{\alpha\beta}$, $\xi_{\alpha\beta}$ parametrelerinin geometrik ortalaması, $r_{0\alpha\beta}$, $p_{\alpha\beta}$ ve $q_{\alpha\beta}$ fit parametrelerinin ise aritmetik ortalamaları alındı.

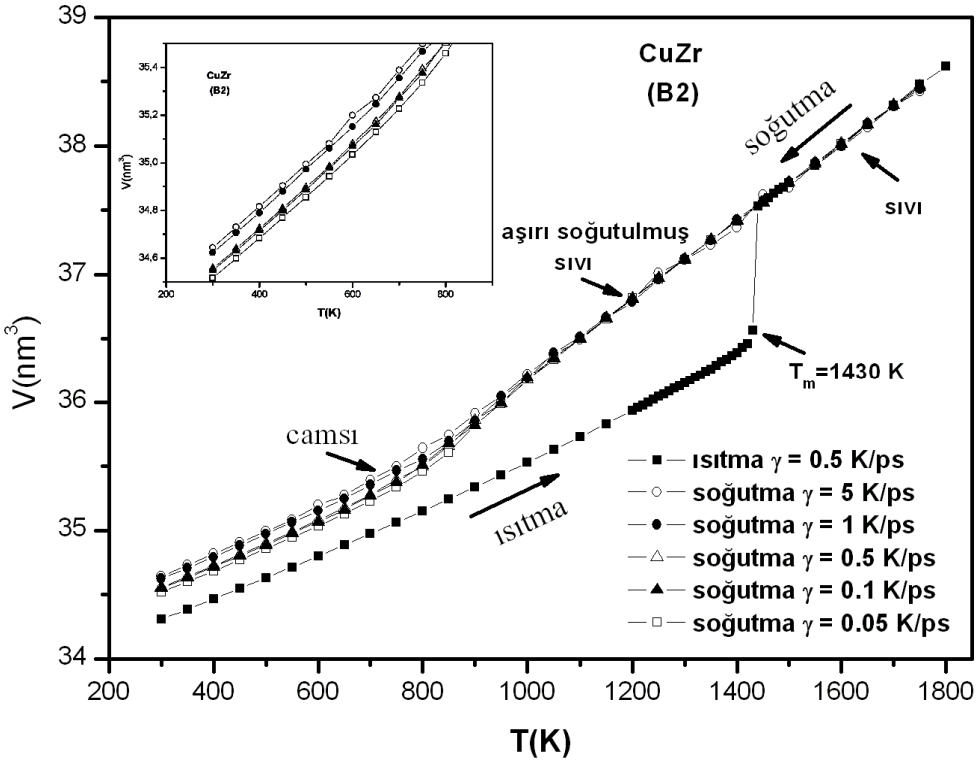
Tablo 4.3: Cu-Ti-Zr alaşımı için TB çok cisim potansiyel parametreleri.

	$A_{\alpha\beta}$ (eV)	$\xi_{\alpha\beta}$ (eV)	$p_{\alpha\beta}$	$q_{\alpha\beta}$	$r_{0\alpha\beta}$(Å)
Cu-Cu	0.08550	1.2240	10.960	2.278	2.556
Cu-Ti	0.11395	1.4849	9.7900	2.334	2.725
Cu-Zr	0.12860	1.6702	9.6050	2.264	2.865
Ti-Ti	0.15190	1.8112	8.6200	2.390	2.890
Ti-Zr	0.17135	2.0320	8.4350	2.319	3.030
Zr-Zr	0.19340	2.2792	8.2500	2.249	3.170

4. 2. 1. 1. BMG CuZr ($Cu_{50}Zr_{50}$) İkili Alaşımı

$Cu_{50}Zr_{50-x}Ti_x$ (x=0-50) alaşım serisindeki x=0 olan $Cu_{50}Zr_{50}$ (CuZr) ikili BMG alaşımının başlangıç konfigürasyonu kübik hacim merkezli B2-tipi kristal yapıda kuruldu. Sistemin simülasyon kutusuna toplamda (10x10x10)x2=2000 tane atom yerleştirildi. Bu atomların 1000 tanesi Cu atomu ve 1000 tanesi de Zr atomundan

oluşmaktadır. CuZr fazının deneysel örgü parametresi a=3.2587 Å (Carvalho ve Harris, 1980), Ghosh tarafından *ab initio* hesaplamalarından elde edilen örgü parametresi a=3.2614 Å (Ghosh, 2007) olarak verilirken, çok cisim tipi TB atomlar arası çiftler potansiyelini kullanılarak moleküler dinamik simülasyondan sonucundan örgü sabiti a=3.249 Å olarak bulunmuştur. Sisteme sonuçlar kısmının başında verilen simülasyon prosedürü uygulanmıştır. Gerilimi alınan sistemi ΔT=50 K sıcaklık aralıklarıyla kesin olarak sıvı olduğundan emin olunan, T_m erime noktasının birkaç yüz Kelvin (K) üzerindeki 1800 K'ne kadar ısıtıldı. Sıvı olan sistem, NVT kanonik topluluk ile 300000 büyük simülasyon adımı kullanılarak dengeye getirildi. Bu adımdan sonra dengeye gelen sistemi farklı soğutma oranlarıyla soğutularak hem yapısal hem de GFA gibi özellikleri araştırıldı. $Cu_{50}Zr_{50}$ ikili BMG alaşımının γ=0.5 K/ps ısıtma oranı ve farklı soğutma oranlarıyla (γ=10 K/ps, γ=5 K/ps, γ=1 K/ps, γ=0.5 K/ps, γ=0.1 K/ps, γ=0.05 K/ps ve γ=0.01 K/ps) elde edilen hacme karşı sıcaklık eğrileri Şekil 4.4'te verilmektedir.

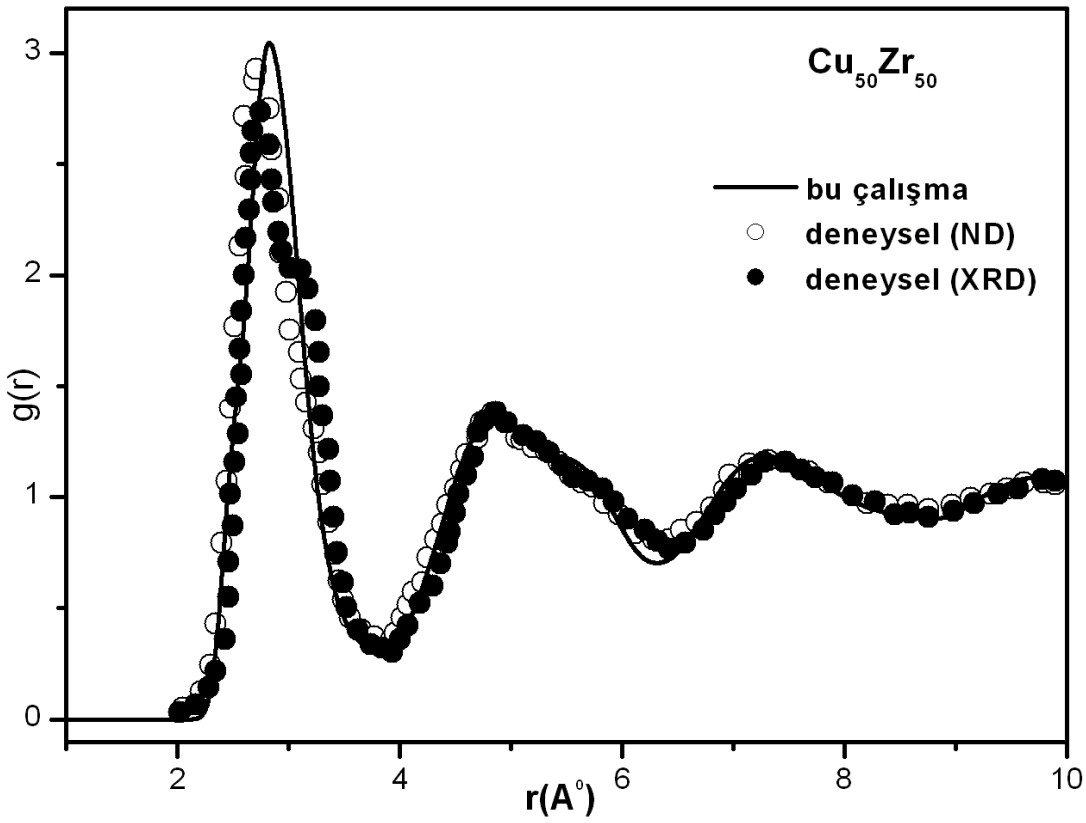


Şekil 4.4: CuZr için ısıtma ve soğutma süreçlerinde elde edilen hacim- sıcaklık eğrileri.

Şekil 4.4'te görüldüğü gibi sistemin erime noktasını daha net olarak belirlemek için 1200 K-1500 K aralığı ΔT=10 K adımlarla ısıtıldı. Isıtılan sistemin hacim sıcaklık eğrisi

1420 K sıcaklığa kadar lineer olarak artarken 1420 K ve 1440 K arasında büyük bir kırılma olmaktadır. Bu kırılmanın başladığı nokta erime noktası olarak adlandırılmaktadır. Sistem 1430 K'de katı fazda iken yalnız 10 K daha yukarıdaki 1440 K'de ise sistemin tamamen sıvı faza geçtiği hacim-sıcaklık eğrisinden görülmektedir. Sistem eridikten sonra 1440 K ve 1800 K aralığında yine hacim-sıcaklık eğrisinde farklı bir eğim açısı ile lineer bir artış gözlenmektedir. Buda sıcaklıktaki değişmeye bağlı olarak sistemdeki atomların yeterince hızlı hareket edebildiklerini göstermektedir. Erime noktasının üzerindeki sıcaklıklarda hem ısıtma hem de farklı soğutma oranlarıyla elde edilen eğriler, neredeyse birbirleriyle üst üste çıkmaktadır. Erime noktası ve camsı geçişin başladığı noktalar arasında ise yine farklı soğutma oranlarıyla elde edilen sıcaklığa karşı hacim eğrileri hemen hemen aynı eğim açısı ile düşerken, sistemin bu noktada halen sıvı gibi davrandığını söylemek mümkün. Bu davranışın olduğu bölge aşırı soğutulmuş bölge (supercooled region) olarak bilinmektedir. Daha düşük sıcaklıklara inildiğinde yaklaşık 900 K civarında farklı soğutma oranlarıyla elde edilen eğrilerin eğimlerinin soğutma hızına bağlı olarak farklılık göstermeye başladığı görülmektedir. Bu ayrımı daha net görebilmek için 300 K-900 K aralığındaki sıcaklığa karşı hacim eğrilerini daha geniş olarak çizdirilerek Şekil 4.4'ün sol üst köşesinde verilmektedir. Genişletilmiş şekilden hızlı soğutma oranlarıyla soğutulan sistemin daha büyük hacme sahip olduğu görülmektedir. Soğutma hızı yavaşladıkça sistemin hacminin sıcaklıktaki değişime bağlı olarak düştüğünü görülmektedir. Buda beklenen bir sonuçtur, çünkü sistemin daha yavaş soğutma oranlarında gevşemesi için daha çok simülasyon adımı, dolaysıyla daha çok zamanı vardır.

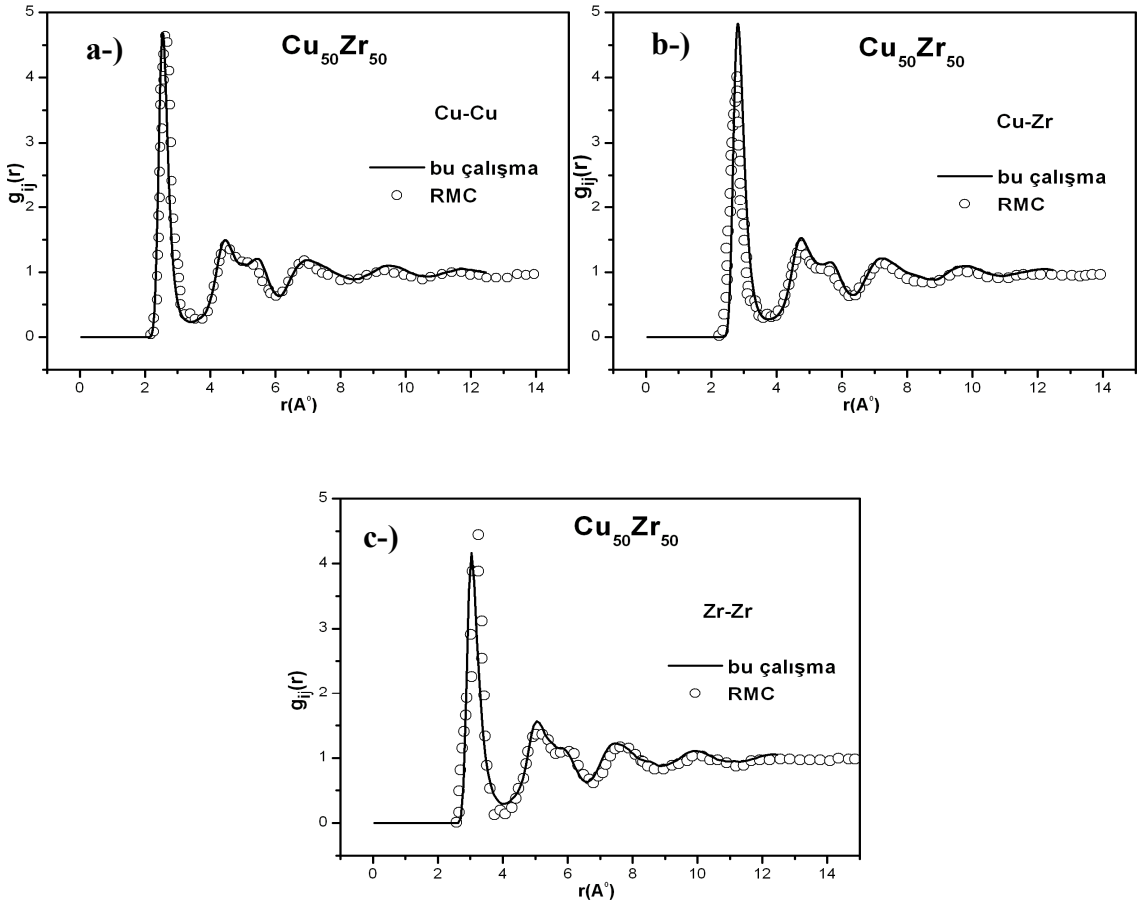
Deney ile simülasyon sonuçlarının karşılaştırılabileceği en iyi eğrilerden bir tanesi de PDF eğrileridir. Şekil 4.5'de görüldüğü gibi, TB potansiyeli kullanarak γ=5 K/ps soğutma oranıyla oda sıcaklığında elde edilen PDF eğrisi, Mattern vd. (Mattern vd, 2009) tarafından farklı deneysel yöntemlerle elde edilen PDF eğrileriyle uyumlu görülmektedir. Mattern vd. bulduğu sonuçlarda XRD ile elde ettiği PDF'nin birinci maksimum pikinde bir bükülme veya bir yan pik noktasına sahip olduğu görülürken, ND ile elde edilen sonuçlarda bu yan pik noktası çok belirgin olarak görülmemektedir. Buna göre bizim elde ettiğimiz PDF eğrisinin, ND ile elde edilen PDF eğrisi ile daha uyumlu çıktığı görülmektedir.



Şekil 4.5: $Cu_{50}Zr_{50}$ alaşımı için hesaplanan PDF eğrileri

PDF eğri grafikleri belki de MD simülasyon ve deneysel sonuçlar arasındaki ilişkiyi en iyi anlatan eğrilerdir. Bu yüzden sistemlerin yapısal özelliklerinin araştırması yapılırken ilk olarak PDF veya yapı faktörlerine (SF) bakılır. Şekil 4.6'da ters Monte Carlo (RMC) modeli kullanılarak deneysel PDF ve MD simülasyondan elde edilen Cu-Cu, Cu-Zr ve Zr-Zr atom çiftlerinin kısmi çiftler dağılım fonksiyonları (PPDF) karşılaştırmalı olarak verilmektedir. Bu sonuçlara göre Şekil 4.6'da verilen RMC ve MD simülasyondan elde edilen PPDF eğrileri birbirleriyle büyük ölçüde uyumlu olduğu görülmektedir. Şekil 4.6 a,b,c 'de görüldüğü gibi hem RMC den elde edilen hem de MD simülasyondan elde edilen PPDF eğrilerinin ikinci maksimum piklerinde camsı alaşımların karakteristik özelliklerinden olan bir bölünme görülmektedir. Bu bölünmelerin konumları her üç şekilde de MD simülasyon ve deneysel sonuçlarla neredeyse üst üste çıkmaktadır. MD simülasyonla elde edilen sonuçlara göre bütün PPDF eğrilerinin ilk maksimum pikleri dahil bütün salınımları, RMC ile elde edilen

PPDF eğrileriyle aynı genlikli ve aynı konumlara sahip pikler vermektedir.



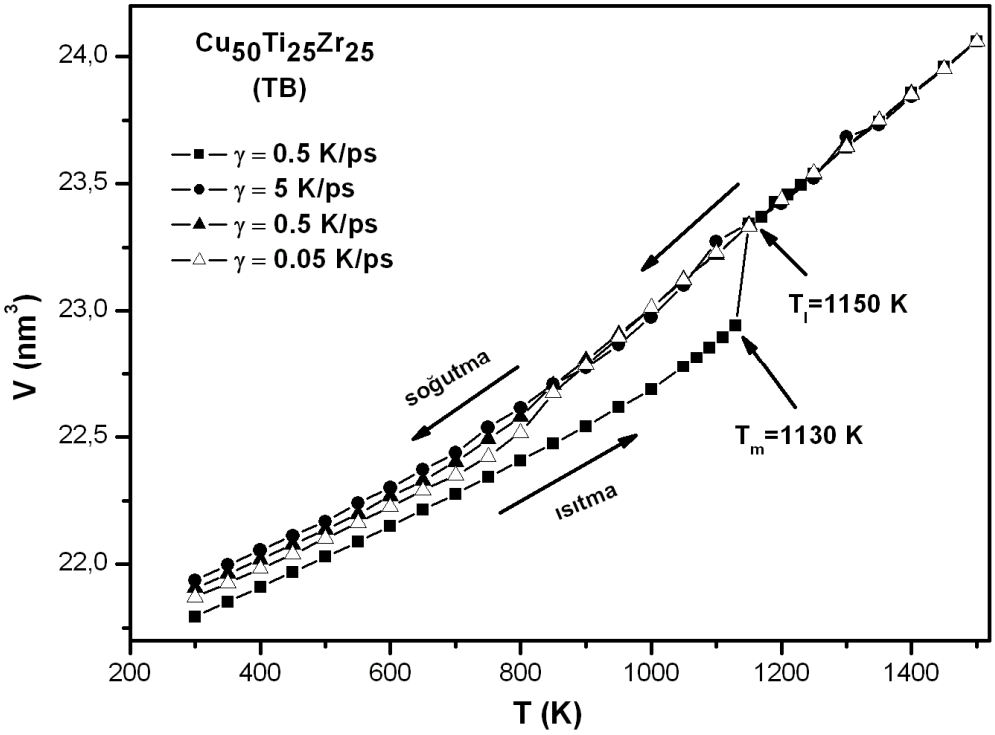
Şekil 4.6: $Cu_{50}Zr_{50}$ alaşımı için hesaplanan kısmi çiftler dağılım fonksiyonu (PPDF) eğrileri

4. 2. 1. 2. BMG Cu_2TiZr ($Cu_{50}Ti_{25}Zr_{25}$) Üçlü Alaşımı

BMG camsı alaşımların termal kararlılıklarını ve yapılarını anlamak, hem temel hem de pratik açısından çok büyük öneme sahiptir. Üç ve daha üstü çok bileşenli camsı alaşımlarla ilgili birçok deneysel çalışma yapılmış olmasına rağmen, bu materyallerin sıvıdan camsı yapıya geçişleri henüz tam olarak anlaşılamamış ve halen açık bir soru olarak durmaktadır. Son yıllarda $Cu_{50}Zr_{50-x}Ti_x$ alaşım ailesinin hem kristalizasyon kinetiği hem de camsı oluşturma yetenekleri (GFA) Men vd. (Men vd, 2005, Men vd, 2007) tarafından deneysel olarak araştırılmıştır. Bilgilerimiz doğrultusunda $Cu_{50}Zr_{50-x}Ti_x$ (x=0, 5, 10, 15, 20, 25, 30, 35, 40, 45 ve 50) alaşım serisiyle ilgili, x=25

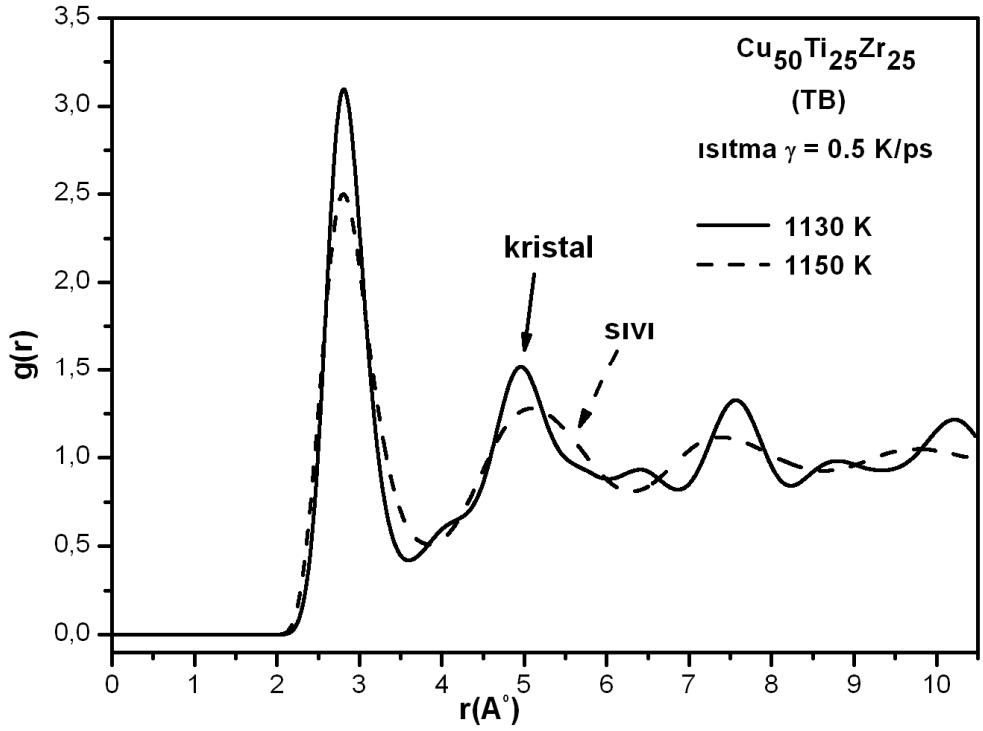
$Cu_{50}Zr_{25}Ti_{25}$ (Dalgic ve Celtek, 2011) ve x=50 $Cu_{50}Ti_{50}$ (Dalgic ve Celtek, 2011) çalışmaları haricinde, yapılan bir MD simülasyon çalışması bulunmamaktadır. BMG $Cu_{50}Ti_{25}Zr_{25}$ üçlü alaşımı, $Cu_{50}Zr_{50-x}Ti_x$ (x=0, 5, 10, 15, 20, 25, 30, 35, 40, 45 ve 50) alaşım serisinin tam ortasında ve yüksek GFA sahip bir alaşımdır. Hem yapısal hem de camsı oluşturma yeteneği açısından ilginç bir alaşımdır. Bu alaşımın fiziksel ve camsı özellikleri araştırılırken kullanılan yeniden parametrize edilen Morse atomlar arası çiftler potansiyeli ve TB çok cisim potansiyelin karşılaştırmaları yapıldı. $Cu_{50}Ti_{25}Zr_{25}$ üçlü alaşımının simülasyon kutusu (Cu_2TiZr) FCC kristal yapıda kuruldu. Simülasyon kutusuna toplamda (7x7x7)x4=1372 tane atom yerleştirildi. Bu atomlardan 686 tanesi Cu atomu, 343 tanesi Ti atomu ve 343 tanesi Zr atomudur. Bu sistemde de, bütün bulk sistemlerde olduğu gibi aynı ısıtma ve soğutma MD simülasyon prosedürü takip edildi. TB çok cisim potansiyeli kullanılarak yapılan MD simülasyonda, sistem 0 K sıcaklıktan 1700 K sıcaklığa ΔT=50 K sıcaklık adımıyla ısıtılırken Morse potansiyeli kullanılarak yapılan MD simülasyonda ΔT=100 K sıcaklık adımı kullanıldı. Sistemin erime noktasını tayin etmek için 1050 K ve 1250 K aralığı daha düşük sıcaklık aralığı olan ΔT=20 K ile ısıtıldı. Soğutma işlemine başlamadan önce sistemin sıvı olduğundan emin olunan 1700 K sıcaklıkta NVT kanonik topluluk kullanılarak 300000 simülasyon adımıyla sistem dengeye getirildi. Dengeye gelen sistemin sıcaklığı ΔT=50 K sıcaklık adımıyla azaltılarak 0 K sıcaklığa, TB potansiyeli için γ=5 K/ps, γ=0.5 K/ps ve γ=0.05 K/ps soğutma oranları ve Morse potansiyeli, için γ=2 K/ps, γ=0.2 K/ps ve γ=0.02 K/ps soğutma oranları ile soğutuldu. $Cu_{50}Ti_{25}Zr_{25}$ üçlü alaşımındaki faz geçişi, PDF eğrilerindeki kristal fazdan sıvı faza geçme ve Şekil 4.7'de verilen hacim-sıcaklık grafiğindeki ısıtma eğrisinin eğimindeki ani değişim olarak belirlendi. Şekil 4.7'de görüldüğü gibi ısıtma eğrisindeki faz geçişinin başladığı sıcaklık erime (T_m) sıcaklığını ve sistemin katı fazdan sıvı faza ilk geçtiği noktadaki sıcaklık ise sıvı olma sıcaklığını (T_l) göstermektedir. Bu çalışmada hesaplanan sıvı olma sıcaklığı T_l=1150±10 K, deneysel T_l=1140 K (Men vd, 2007) değeri ile oldukça uyumlu çıkmaktadır. Sistem için T_l=1150±10 K sıcaklığının üzerindeki sıcaklıklarda γ= 0.5 K/ps ısıtma oranı ve üç γ=5 K/ps, γ=0.5 K/ps ve γ=0.05 K/ps farklı soğutma oranlarıyla elde edilen eğrilerin neredeyse üst üste oldukları görülmektedir. T_l=1150±10 K ile 800 K civarındaki sıcaklığa kadar olan bölgede ise γ=5 K/ps, γ=0.5 K/ps ve γ=0.05 K/ps farklı soğutma oranlarıyla elde edilen hacim eğrilerinin lineer olarak aynı açıyla azaldığı

görülmektedir. Aynı hacim eğrilerinin 800 K'nin altındaki düşük sıcaklıklarda ise lineer düşüşün bozulduğu ve soğutma hızına bağlı olarak farklı açılarla düşüşün devam ettiği görülmektedir.



Şekil 4.7: $Cu_{50}Zr_{25}Ti_{25}$ üçlü alaşımı için ısıtma ve soğutma süreçlerinde elde edilen hacim-sıcaklık eğrileri

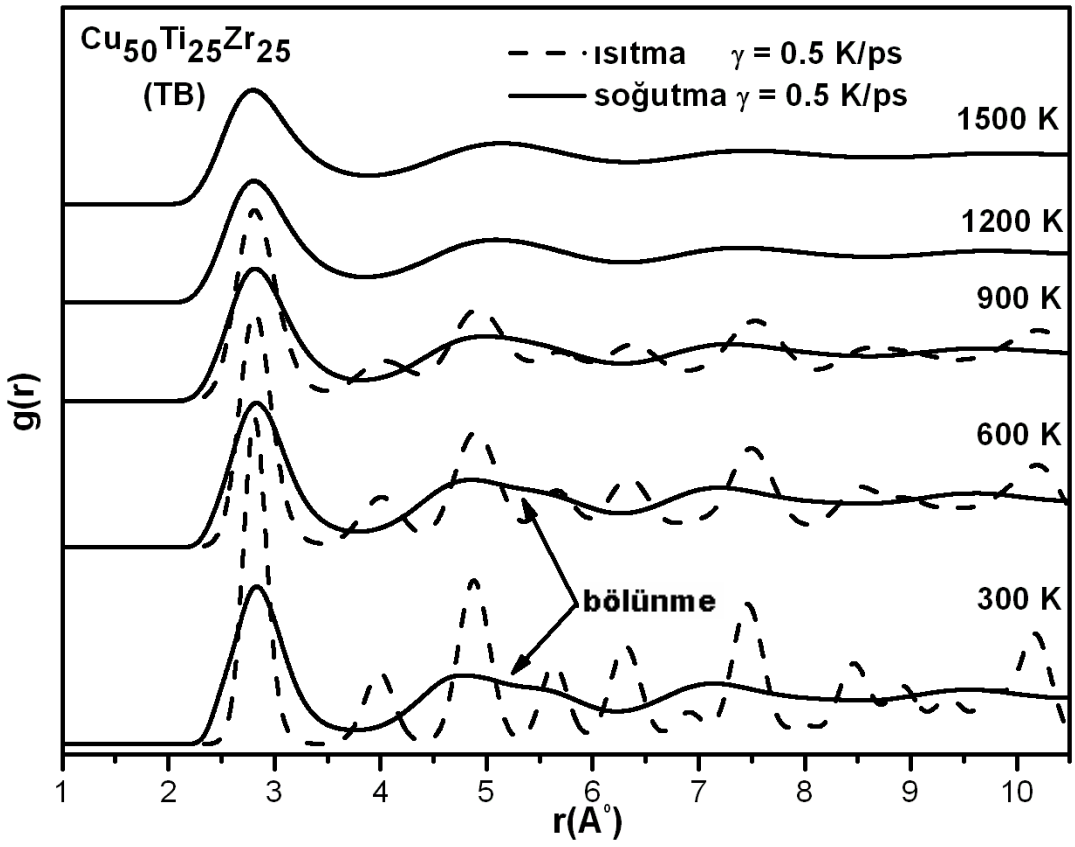
Şekil 4.8'de görüldüğü gibi erime noktası civarındaki PDF eğrileri, 1130 K sıcaklıkta klasik kristal davranışı gösterirken, 20 K üzerindeki 1150 K sıcaklıkta ise tipik sıvı g(r) özelliği göstermektedir. PDF eğrilerinden bu sıcaklık aralığında sistemin katı fazdan sıvı faza geçtiği çok net olarak görülebilmektedir. Hem hacim-sıcaklık eğrilerindeki ani artış hem de PDF eğrilerindeki gözle görülür değişim aynı sıcaklık aralığına karşılık gelmektedir. $Cu_{50}Ti_{25}Zr_{25}$ üçlü alaşımının yapısal özelliklerini araştırmak için farklı sıcaklıklarda PDF'ler analiz edildi. Bu sistem için 300 K, 600 K, 900 K, 1200 K ve 1500 K farklı sıcaklıklarda γ=0.5 K/ps ısıtma ve soğutma oranıyla elde edilen PDF eğrileri Şekil 4.9'da karşılaştırmalı olarak verilmektedir.



Şekil 4.8: $Cu_{50}Zr_{25}Ti_{25}$ üçlü alaşımı için ısıtma sürecinde erime noktası civarında hesaplanan PDF eğrileri.

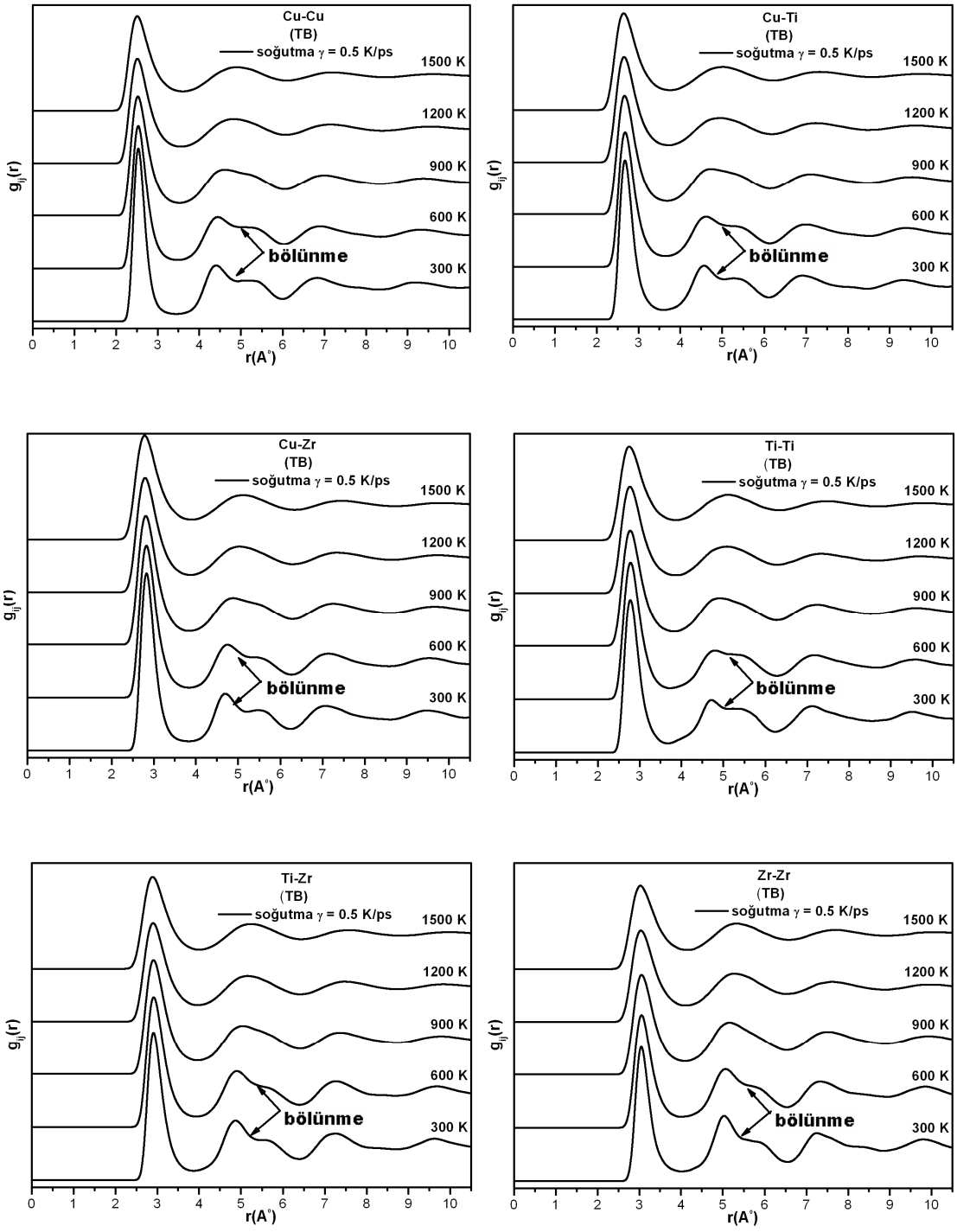
Şekil 4.9'da görüldüğü gibi erime noktasının üzerinde sıvı faz olarak bilinen 1200 K ve 1500 K sıcaklıklardaki ısıtma ve soğutmadan elde edilen PDF eğrileri tamamen üst üstedir. Isıtma sürecinde 900 K'de sistemin PDF eğrisi kristal yapı davranışı gösterirken, soğutma sürecinde elde edilen PDF eğrisi gerçekte aşırı soğutulmuş bölgeye karşılık gelen bu sıcaklıkta halen sıvı yapı davranışı göstermektedir. $Cu_{50}Ti_{25}Zr_{25}$ üçlü alaşım sistemi 600 K ve 300 K sıcaklıklara soğutulduğunda, elde edilen PDF eğrilerinin ikinci piklerinde metalik camsıların karakteristik özelliği olarak bilinen (splitting) fazların ayrımını niteleyen bir bölünme görülmektedir. Bu bölünme sistem için uygulanan tüm farklı soğutma oranlarında gözlemlenmiştir.. Aynı sıcaklıklarda ısıtma sürecinde elde edilen PDF eğrileri tipik FCC kristal yapılara ait keskin pikler vermektedir. Soğutma sürecinde 300 K, 600 K, 900 K, 1200 K ve 1500 K sıcaklılarında γ=0.5 K/ps soğutma oranı ile Cu-Cu, Cu-Ti, Cu-Zr, Ti-Ti, Ti-Zr ve Zr-Zr atom çiftleri için elde edilen PPDF eğrileri Şekil 4.10'da verilmektedir. Erime sıcaklığının T_m=1130±10 K, üzerindeki 1200 K ve 1500 K sıcaklıklarda bütün çiftler için elde edilen PPDF eğrilerinin, sıvı sistemlere özgü davranış sergilediği görülmektedir. Aşırı soğutulmuş bölgeye karşılık gelen 900 K'de

Cu-Cu, Cu-Zr ve Cu-Ti atom çiftleri için elde edilen PPDF eğrilerinin ikinci piklerinde çok hafif bölünme görülmesine rağmen Ti-Ti, Ti-Zr ve Zr-Zr atom çiftleri için bu bölünme görülmemektedir. Bütün PPDF çiftleri kullanılarak 900 K'de hesaplanan PDF eğrisi sıvı sistemlere has bir g(r) eğrisi üretmektedir.



Şekil 4.9: $Cu_{50}Zr_{25}Ti_{25}$ üçlü alaşımı için ısıtma ve soğutma süreçlerinde farklı sıcaklıklarda hesaplanan PDF eğrileri.

Düşük 600 K ve 300 K sıcaklıklarda bütün Cu-Cu, Cu-Ti, Cu-Zr, Ti-Ti, Ti-Zr ve Zr-Zr atom çiftleri için elde edilen PDF eğrilerine nazaran PPDF eğrilerinin ikinci pikinde daha keskin bölünmeler görülmektedir. Bütün atom çiftlerinde görülen bu bölünmeler sistemin sıvı yapıdan camsı yapıya geçişinin bir göstergesidir. $Cu_{50}Ti_{25}Zr_{25}$ üçlü alaşım sistemi için γ=5 K/ps, γ=0.5 K/ps ve γ=0.05 K/ps üç farklı soğutma oranlarıyla elde edilen bütün PDF ve PPDF eğrilerinde aynı davranış gözlemlendi.



Şekil 4.10: $Cu_{50}Zr_{25}Ti_{25}$ üçlü alaşımı için soğutma sürecinde farklı ıcaklıklarda elde edilen PPDF eğrileri.

BMG $Cu_{50}Ti_{25}Zr_{25}$ üçlü alaşımı için farklı soğutma γ=5 K/ps, γ=0.5 K/ps ve γ=0.05 K/ps oranlarıyla yapılan çalışmada, sistem sıvı yapıdan camsı yapıya geçiş

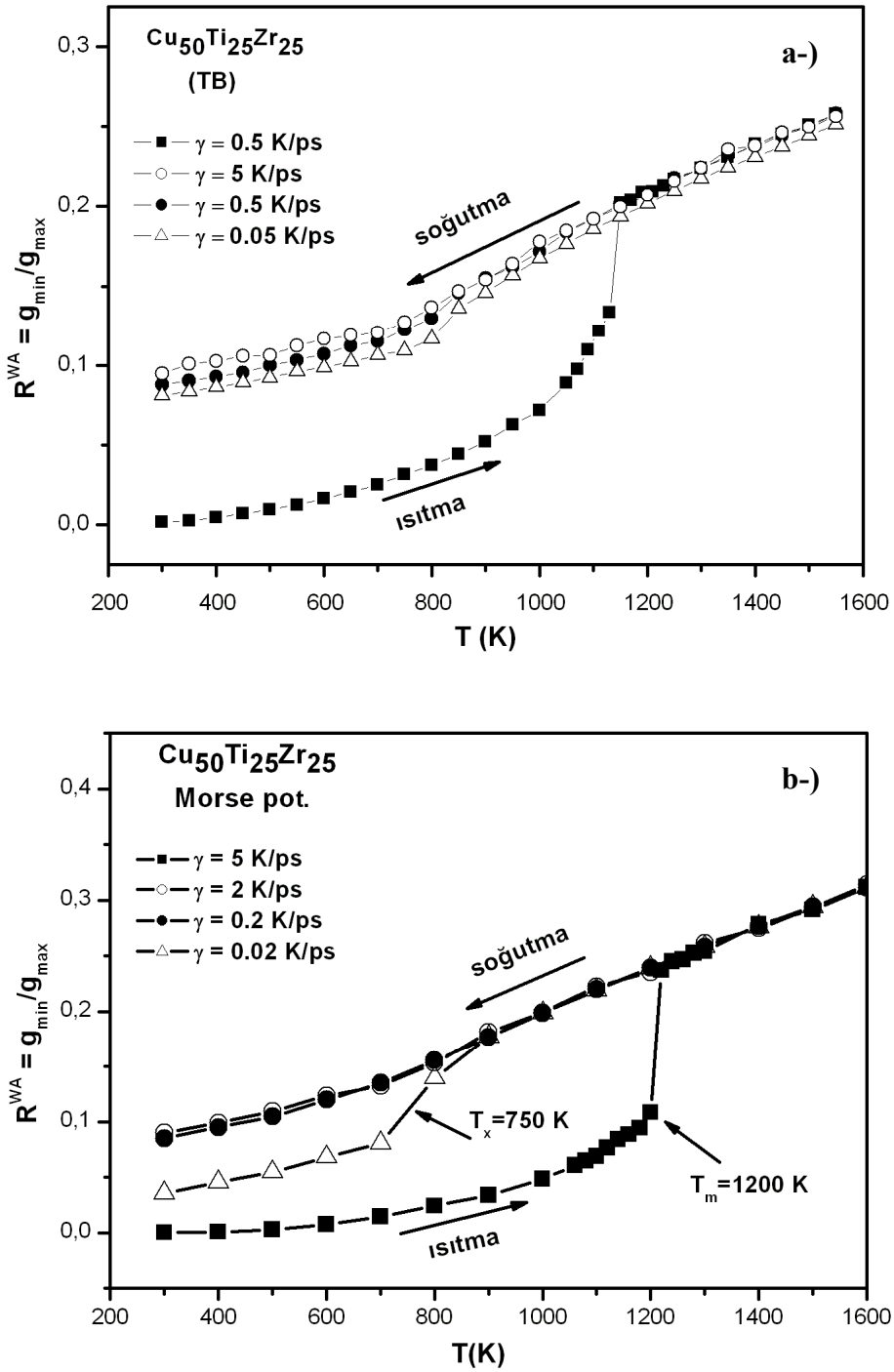
yaptığı gözlenmiştir. TB çok cisim potansiyeli kullanarak yapılan MD simülasyon çalışmasında sistem için kristalizasyon olayı gerçekleşmemiştir. Bu sıvı-kristal faz geçişinin gerçekleşmeyişi, hacim-sıcaklık, PDF ve PPDF eğrilerinden de görülebilmektedir.

BMG alaşımların GFA parametrelerinden T_g camsı geçiş sıcaklığını belirlemek için belli başlı yöntemler; hacmin sıcaklıkla değişim eğrileri, ısı sığasının sıcaklıkla değişim eğrileri, entalpinin sıcaklıkla değişim eğrileri ve Wendt-Abraham (R^{WA}) parametresinin sıcaklıkla değişim eğrileri olarak sayılabilir. Bu çalışmada çoğunlukla çoklu sistemlerin T_g'sini belirlemek için R^{WA} parametresinin sıcaklıkla değişim eğrileri kullanıldı.

R^{WA} parametresi $R^{WA}=g_{min}/g_{max}$ olarak verilmektedir. Burada g_{min}, PDF eğrisinin birinci minimum, g_{max} ise PDF eğrisinin birinci maksimum değerini göstermektedir. R^{WA} parametresi sistemin yapıları arasında doğrudan karşılaştırmaya izin veren ve T_g değerini daha iyi belirleyebilen bir parametredir. Bu yüzden yapısal hesaplamalar yapıldığında genelde camsı geçiş sıcaklığını belirlemek için R^{WA} parametresi tercih edilir. Bu yöntemle camsı geçişin olduğu noktaları belirlemek hem güvenilir hem de daha kolaydır.

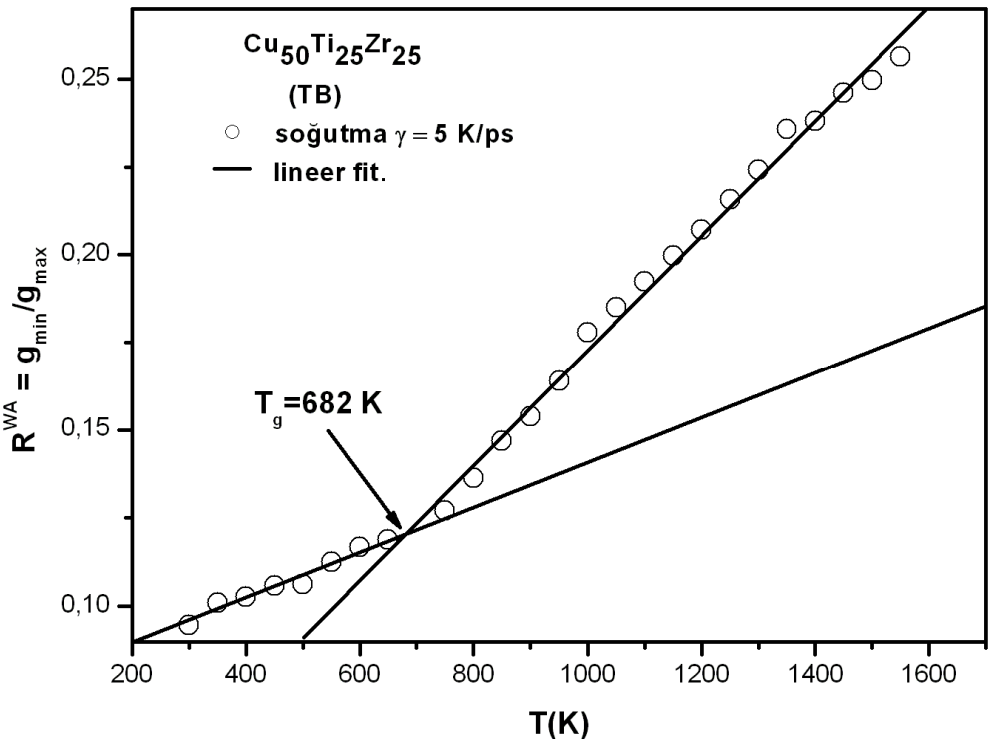
Şekil 4.11'de Cu-Ti-Zr üçlü alaşımları için yeniden parametrize edilen Morse atomlar arası çiftler potansiyeli ve TB çok cisim potansiyeli kullanılarak ısıtma ve farklı soğutma oranlarından elde edilen R^{WA} parametrelerinin sıcaklıkla değişim eğrileri verilmektedir. Morse potansiyeli kullanılarak yapılan MD simülasyon çalışmasın da sistemi ısıtmak için γ=5 K/ps ısıtma oranı ve sistemi soğutmak için γ=2 K/ps, γ=0.2 K/ps ve γ=0.02 K/ps farklı soğutma oranları kullanılırken, TB potansiyeli kullanılarak yapılan MD simülasyon çalışmasında ısıtmak için γ=0.5 K/ps oranı ve soğutmak için γ=5 K/ps, γ=0.5 K/ps ve γ=0.05 K/ps farklı soğutma oranları kullanıldı. Şekil 4.11'de verilen şekillerin her ikisinde de yüksek sıcaklıklarda R^{WA} parametrelerinin neredeyse aynı oldukları görülmektedir. Aşırı soğutulmuş bölgeye karşılık gelen 800 K civarındaki sıcaklıklarda sistemin R^{WA} parametrelerinin düşüşünde soğutma hızına bağlı olarak farklılıklar oluşmaya başlamaktadır. Her iki potansiyel kullanılarak elde edilen R^{WA} parametreleri değerlerinin hızlı soğutma oranlarında daha büyük değerler alırken yavaş soğutma oranlarında daha küçük değerler aldığı görülmektedir. Morse atomlar arası çiftler potansiyelinde, TB çok cisim potansiyelinden farklı olarak düşük γ=0.02 K/ps

soğutma oranında sistemin T_g sıcaklıkğından daha büyük sıcaklıkta kristalize olduğu görülmektedir. Morse potansiyel sonuçlarında görülen bu düşüş, yaklaşık 800 K-700 K aralığında görülmektedir. Tam bu iki sıcaklığın arası 750 K T_x kristalizasyon sıcaklığı olarak alınmaktadır.



Şekil 4.11: $Cu_{50}Zr_{25}Ti_{25}$ üçlü alaşımı için ısıtma ve farklı soğutma işlemi ile elde edilen R^{WA} parametre eğrileri.

BMG alaşımların GFA özelliklerini en iyi şekilde tanımlayabilmek için, öncelikli olarak T_g camsı geçiş sıcaklığının iyi tanımlanabilmesi gerekmektedir. Diğer GFA parametreleri direk olarak T_g parametresine bağlı olduğundan bu parametrenin doğru analiz edilmesi oldukça önemlidir. TB çok cisim potansiyeli kullanılarak ve γ=5 K/ps soğutma oranıyla elde edilen PDF eğrilerinden yararlanılarak hesaplanan R^{WA} parametrelerinin sıcaklıkla değişim eğrisi Şekil 4.12'de verilmektedir.



Şekil 4.12: $Cu_{50}Zr_{25}Ti_{25}$ üçlü alaşımı için γ=5 K/ps soğutma oranında elde edilen R^{WA} parametresinin sıcaklığa göre değişim eğrisi.

Şekil 4.12'de $Cu_{50}Zr_{25}Ti_{25}$ üçlü alaşımının TB çok cisim potansiyeli kullanarak γ=5 K/ps soğutma oranından elde edilen PDF eğrilerinin ilk minimum ve maksimum oranlarından elde edilen R^{WA} parametresinin sıcaklığa karşı değişim eğrisi gösterilmektedir. Bu eğriden, T_g camsı geçiş sıcaklığı belirlemek için R^{WA} parametresinin eğiminin değiştiği noktalar bölünerek farklı iki eğri elde edildi ve bu eğrilere ayrı ayrı lineer fit çekildi. Şekil 4.12'de görüldüğü gibi her iki eğrinin lineer fitlerinden elde edilen doğruların kesiştiği nokta, γ=5 K/ps soğutma oranıyla soğutulan sistem için T_g camsı geçiş sıcaklığını vermektedir. İki farklı atomlar arası potansiyel

kullanılarak farklı soğutma oranları için elde edilen tüm R^{WA} parametrelerine aynı yöntem uygulandı ve her bir soğutma oranı için T_g camsı geçiş sıcaklıkları belirlendi. BMG $Cu_{50}Zr_{25}Ti_{25}$ üçlü alaşım sistemi için ısıtma ve soğutma süreçlerinden iki farklı potansiyel kullanılarak elde edilen GFA parametreleri Tablo 4.4'de verilmektedir.

Tablo 4.4: BMG $Cu_{50}Zr_{25}Ti_{25}$ alaşım için hesaplanan GFA parametreleri.

Potansiyel	T_m^{MD} (K)	Soğutma oranları γ^{MD} (K/ps)	T_g(K) MD	T_g(K) Diğer*	T_x(K) MD	T_x(K) Diğer*	T_l(K) MD	T_l(K) Diğer*	T_{rg} (T_g/T_l) MD	T_{rg} (T_g/T_l) Diğer*
		5	682		-				0.593	
TB	1130±10	0.5	655		-		1150±10		0.570	
		0.05	633		-				0.550	
				645[a]		697[a]		1140[a]		0.566[a]
		2	657		-				0.538	
Morse	1200±10	0.2	605		-		1220±10		0.496	
		0.02	-		750				-	

*Deneysel data.

[a](Men vd, 2005, Men vd, 2007)

Tablo 4.4'de görüldüğü gibi TB çok cisim potansiyeli kullanılarak yapılan MD simülasyon çalışmasından elde edilen sıvı olma sıcaklığı T_l=1150±10 K, Men vd. (Men vd, 2007) tarafından deneysel yöntemle bulunan T_l=1140 K değerinden yalnızca 10 K daha yüksektir. Diğer yandan Morse atomlar arası çiftler potansiyeli ile elde edilen T_l=1220±10 K sıcaklığı, deneysel T_l=1140 K sıcaklığından 80 K ve TB ile elde edilen T_l=1150±10 K sıcaklığından 70 K daha yüksektir. Bu sonuçlara göre TB potansiyeli sistemin katı fazdan sıvı faza geçişini veya sistemin erime noktasını daha iyi tanımlamaktadır. Farklı soğutma oranları kullanılarak R^{WA} parametrelerinin fitinden hesaplanan T_g değerleri sırasıyla; γ=5 K/ps için 682 K, γ=0.5 K/ps için 655 K, ve γ=0.05 K/ps için 633 K olarak bulunurken, deneysel değeri (Men vd, 2007) 645 K olarak verilmektedir. Hesaplanan T_g değerleriyle deneysel T_g değeri oldukça uyumlu görülmektedir. Aynı şekilde Morse potansiyeli kullanılarak elde edilen T_g değerleri hızlı soğutma oranlarında sırasıyla; γ= 2 K/ps için 657 K ve γ=0.2 K/ps için 605 K olarak elde edildi. Bu T_g değerleri de deneysel T_g değeri ile uyumlu görülmektedir. Daha hızlı soğutma oranlarıyla soğutulan sistemlerde daha büyük T_g değerleri ve daha yavaş soğutma oranlarıyla soğutulan sistemlerde ise daha küçük T_g değerleri elde edilmiştir.

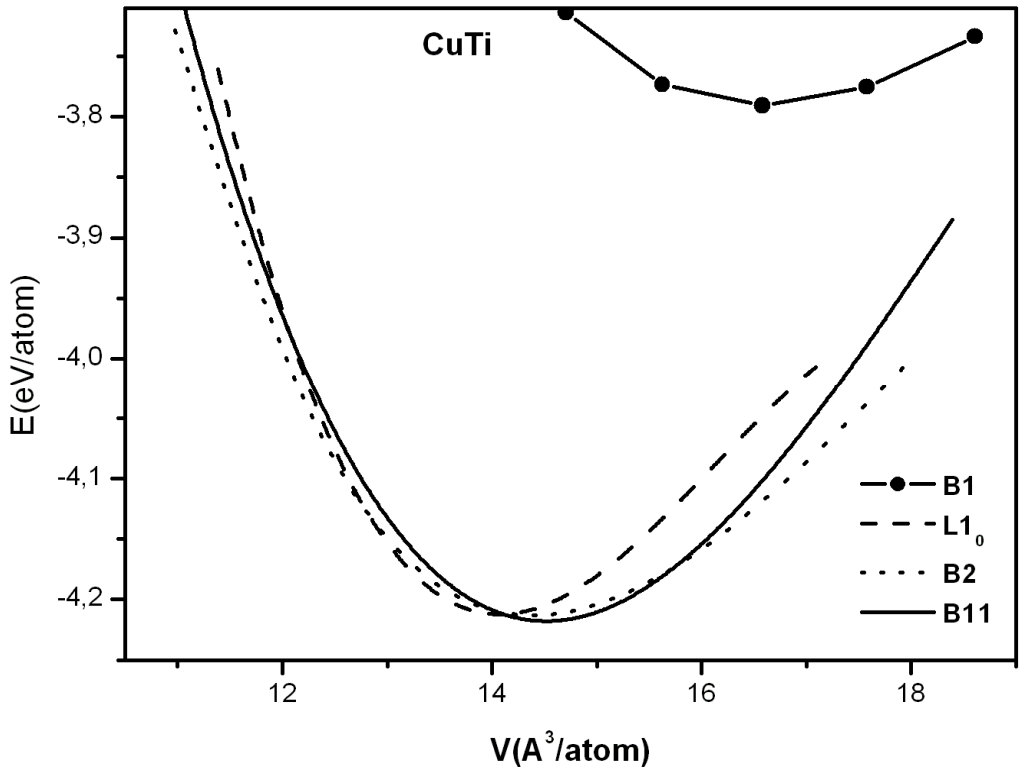
TB potansiyelinden farklı olarak Morse potansiyelinde γ=0.02 K/ps yavaş soğutma oranında sistemin 750 K civarında sıvı fazdana katı faza geçiş yaptığı görülmektedir. Bu geçiş TB potansiyeliyle γ=0.02 K/ps soğutma hızından daha yavaş olan γ=0.01 K/ps yavaş soğutma hızında dahi görülmemiştir.

Çok bileşenli BMG alaşımların en önemli GFA parametrelerinden biride T_{rg} indirgenmiş camsı geçiş sıcaklığıdır. Bu değerin belirlenmesi için iki farklı yaklaşım vardır. Bunlar ilki, T_g camsı geçiş sıcaklığının sistemin erime sıcaklığına oranı olan $T_{rg}=T_g/T_m$ bağıntısı ve ikincisi, T_g camsı geçiş sıcaklığının sıvı olma sıcaklığına oranı olan $T_{rg}=T_g/T_l$ bağıntısıdır. Her iki bağıntıda sisteme göre farklılık gösterebilmektedir. Bu çalışmada analizi yapılan çok bileşenli sistemlere uygun olarak daha çok $T_{rg}=T_g/T_l$ bağıntısı kullanılmıştır. TB çok cisim potansiyeli kullanılarak elde edilen T_{rg} indirgenmiş camsı geçiş sıcaklık değerleri soğutma oranına bağlı olarak 0.593 ve 0.550 aralığında değişirken, deneysel T_{rg} değeri 0.566 (Men vd, 2007) olarak verilmektedir. Elde edilen değerlerle deneysel değerin oldukça uyumlu olduğu görülmektedir. Morse potansiyeli kullanılarak elde edilen T_{rg} değerleri sırasıyla γ=2 K/ps soğutma oranı için T_{rg} =0.538 ve γ=0.2 K/ps soğutma oranı için T_{rg} =0.496 olarak hesaplandı. Bu değerler deneysel T_{rg} =0.566 değerinden daha küçük değerlerdir. Bunun nedeni Morse potansiyeli ile ısıtılan sistemin TB potansiyeline göre daha yüksek sıcaklıklarda erimesi ve sıvı faza geçmesidir. Çünkü indirgenmiş camsı geçiş sıcaklık parametresinin doğası gereği T_l'lin büyümesi demek T_{rg} değerinin küçülmesi anlamına gelmektedir. BMG $Cu_{50}Zr_{25}Ti_{25}$ üçlü alaşımı ile ilgili daha ayrıntılı bilgi, (Dalgıc ve Celtek, 2011) çalışmasından alınabilir.

4. 2. 1. 3. BMG CuTi ($Cu_{50}Ti_{50}$) İkili Alaşımı

BMG $Cu_{50}Ti_{50}$ (CuTi) ikili alaşımı, $Cu_{50}Zr_{50-x}Ti_x$ (x=0-50) serisinin içinde x=50 olan sonuncu konsantrasyondur. İkili $Cu_{50}Ti_{50}$ alaşımı da hem yapısal hem de camsı oluşturma yeteneği açısından oldukça ilginç bir alaşımdır. Cu-Ti alaşım serilerinin GFA ve BMG oluşumlarıyla ilgili Men vd. (Men vd, 2005), ayrıca Lin vd. (Lin vd, 2007) tarafından deneysel çalışmalar yapılmıştır. Yine son yıllarda $Cu_{1-x}Ti_x$ ikili alaşım serisi için Ghosh (Ghosh, 2007) tarafından Ab initio simülasyon tekniği ile çalışmalar yapılmıştır.

Bu çalışmada TB çok cisim potansiyeli kullanarak $Cu_{50}Ti_{50}$ ikili alaşımı ile ilgili MD simülasyon çalışması yapıldı. Bu süreçte sistemin hem yapısal hem de GFA özellikleri analiz edildi. Elde edilen sonuçlar literatürde verilen uygun deneysel (Lin vd, 2007) ve Ab initio (Ghosh, 2007) simülasyon sonuçlarıyla karşılaştırıldı.



Şekil 4.13: CuTi için farklı kristal yapılarında hesaplanan atom başına enerji- hacim eğrileri.

Şekil 4.13'de $Cu_{50}Ti_{50}$ ikili alaşımı dört farklı fazdaki yapıları için NVT MD simülayonla hesaplanan atom başına enerji ve atom başına hacim eğrileri verilmektedir. Bu dört yapı (B2, B11, B1 ve $L1_0$) içinden $Cu_{50}Ti_{50}$ sistemi için en kararlı yapı Şekil 4.13'de verildiği gibi B11 kristal yapı olarak görülmektedir. B11 yapısı bu sistem için en kararlı yapıda görülürken B1 kristal yapısı ise en kararsız yapı olarak görülmektedir. Bu doğrultuda sistemin MD simülasyonu için gerekli olan atomların başlangıç konumları B11 kristal yapıya uygun olarak oluşturuldu. B11 γ-CuTi tetragonal yapısının örgü parametreleri, kohesif enerjisi ve atomik hacim gibi bazı fiziksel özellikleri ve ayrıca bu yapının haricinde B2, $L1_0$ ve B19 kristal yapıları için hesaplanan örgü parametreleri deneysel ve Ab initio simülasyon sonuçlarıyla karşılaştırmalı olarak Tablo

4.5'de verilmektedir. $Cu_{50}Ti_{50}$ ikili alaşımı için bu çalışmada TB çok cisim potansiyeli kullanarak MD simülasyonla hesaplanan örgü parametreleri, Kim ve Lee (Kim ve Lee, 2007)'nin MEAM çok cisim potansiyelini yeniden parametrize ederek elde ettikleri örgü parametrelerine göre deneysel sonuçlara çok daha yakın sonuçlar vermektedir. Tablo 4.5.'de verilen E_c kohesif enerjisi eV, a, b ve c örgü parametreleri Å birimindedir.

Tablo 4.5: CuTi için farklı fazlarda hesaplanan yapısal parametreleri.

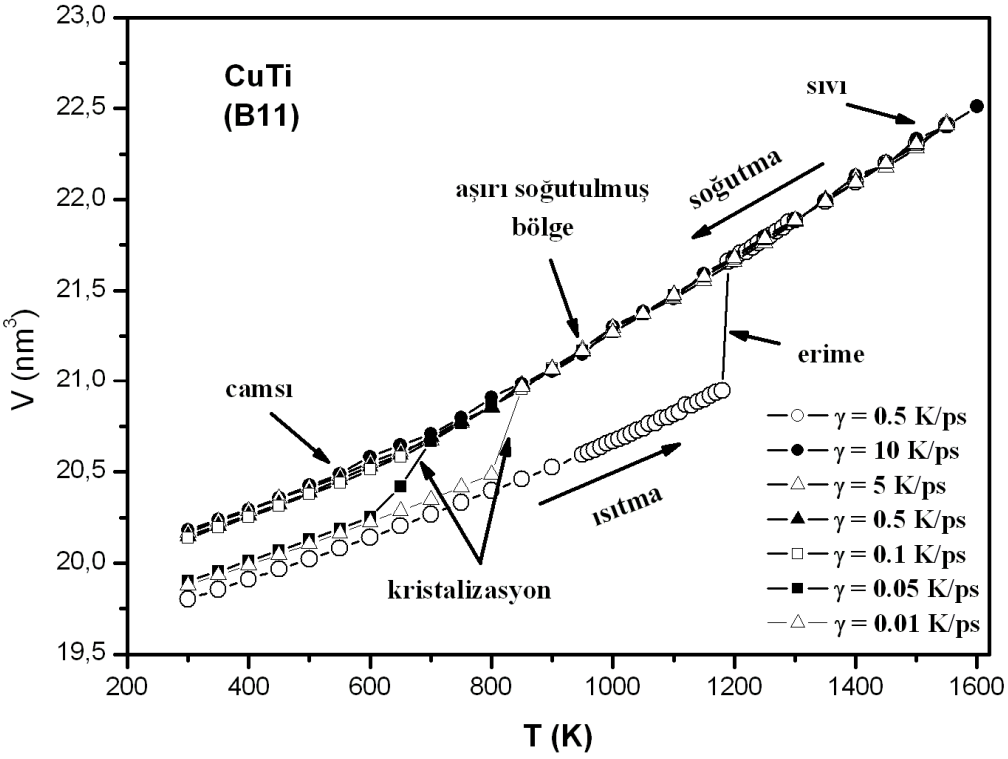
Yapı		Bu çalışma	Deneysel	Diğer çalışmalar	
				Ab initio	MEAM
B11	a(Å)	3.1075	3.1070[a]-3.1080[b]	3.1256[d]	3.0850[e]
	c(Å)	5.8860	5.9190[a]-5.8870[b]	5.9152[d]	6.3700[e]
	c/a	1.8941	1.9050[a]-1.8941[b]	1.8925[d]	2.0648[e]
	E_c(eV/atom)	4.2115	4.2814[c]	4.2258[d]	
$L1_0$	a(Å)	3.8159		3.8202[d]	
	c(Å)	3.9040		3.9079[d]	
	c/a	1.0231		1.0229[d]	
	E_c(eV/atom)	4.2100			
B2	a(Å)	3.0569		3.0804[d]	
	E_c(eV/atom)	4.2109			
B19	a(Å)	4.4459		4.4469[d]	
	b(Å)	2.6817		2.6823[d]	
	c(Å)	4.7901		4.7911[d]	
	E_c(eV/atom)	4.1955			

[a](Eremonko vd, 1966), [b](Karlsson, 1951, Kim vd, 2003) , [c](Kleppa ve Watanabe, 1982), [d](Ghosh, 2007), [e](Kim ve Lee, 2007).

Tablo 4.5.'de verilen değerlerde TB çok cisim potansiyeli ve B11 tetragonal yapısı kullanılarak yapılan MD simülasyon çalışmasından elde edilen E_c kohesif enerjisi, a ve c örgü parametreleri değerleri, deneysel sonuçlarla tutarlılık göstermektedir. Diğer yapı tipleriyle yapılan MD simülasyon sonucunda $L1_0$ için hesaplanan a ve c örgü parametreleri, B2 yapısı için hesaplanan a örgü parametresi ve B19 yapısı için hesaplanan a, b ve c örgü parametreleri, Ghosh (Ghosh, 2007) 'un ab initio simülasyonla elde ettiği sonuçlarla tutarlı çıkmaktadır. Bu çalışmada daha çok $Cu_{50}Ti_{50}$ sistemi için en kararlı yapı olan tetragonal B11 kristal yapısı üzerine

odaklanılmış ve bu yapı için yapısal ve GFA parametreleri hesaplanarak analiz edilmiştir. B11 kristal yapılı simülasyon kutusuna toplam (7x7x7)x4=1372 tane atom yerleştirildi. Simülasyon kutusu, 686 tanesi Cu atomu ve diğer 686 tanesi Ti atomu olmak üzere toplamda 1372 atomdan oluşmaktadır.

$Cu_{50}Ti_{50}$ ikili alaşımın T_m erime ve T_l sıvı olma sıcaklıklarını belirmek için sistem γ=0.5 K/ps ısıtma oranıyla ve ΔT=50 K sıcaklık aralığıyla ısıtıldı. T_m erime ve T_l sıvı olma sıcaklık noktalarını daha duyarlı belirlemek için sistemin erime noktası civarı ΔT=10 K sıcaklık adımlarıyla çalışıldı. Sistemin sıvı olduğu 1600 K sıcaklıkta NVT kanonik topluluk ile 200000 simülasyon adımı kullanılarak sistem dengeye getirildi. Dengelenen sistem, γ=10 K/ps, γ=5 K/ps, γ=0.5 K/ps, γ=0.1 K/ps, γ=0.05 K/ps ve γ= 0.01 K/ps altı farklı soğutma oranı ile soğutuldu ve bu soğutma oranlarının T_g camsı geçiş sıcaklığı ve T_x kristalizasyon sıcaklığı üzerine etkileri araştırıldı.



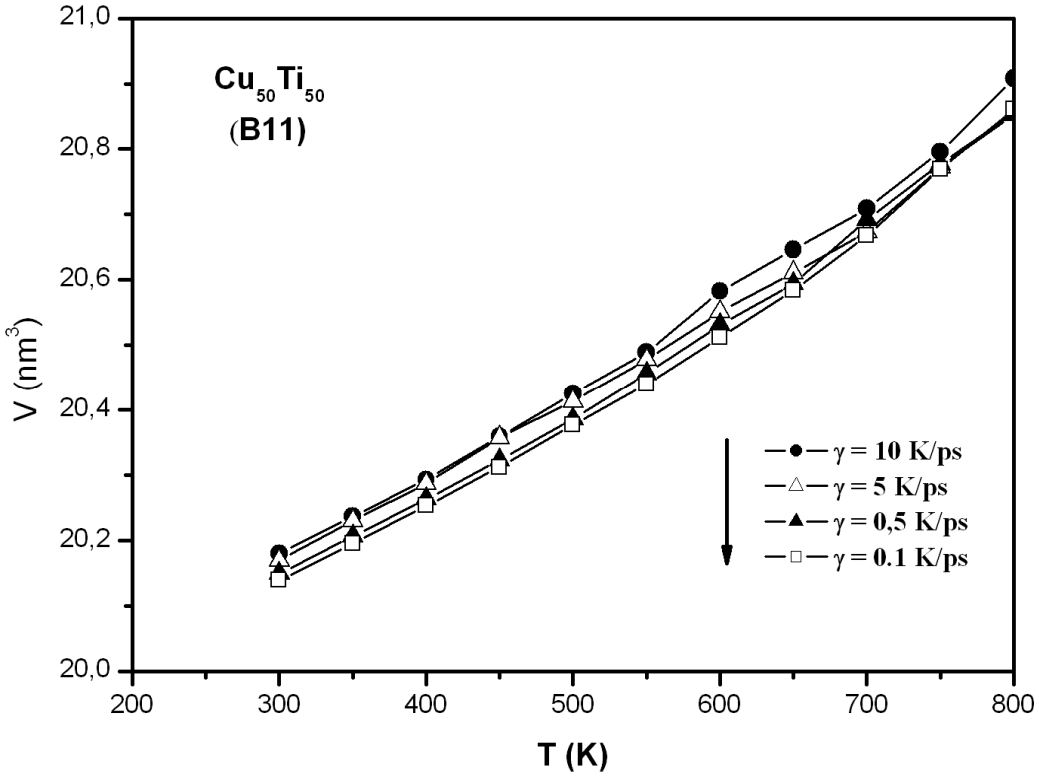
Şekil 4.14: CuTi için ısıtma ve soğutma süreçlerinde elde edilen hacim-sıcaklık eğrileri.

$Cu_{50}Ti_{50}$ sisteminin katı fazdan sıvı faza geçişini belirlemek için iki farklı yöntem kullanıldı. Bunlardan ilki ısıtılan sistemin sıcaklığa karşı hacim eğrisidir. Şekil 4.14'e bakıldığında γ=0.5 K/ps ile ısıtılan sistemin hacim-sıcaklık eğrisi 300 K ile 1180

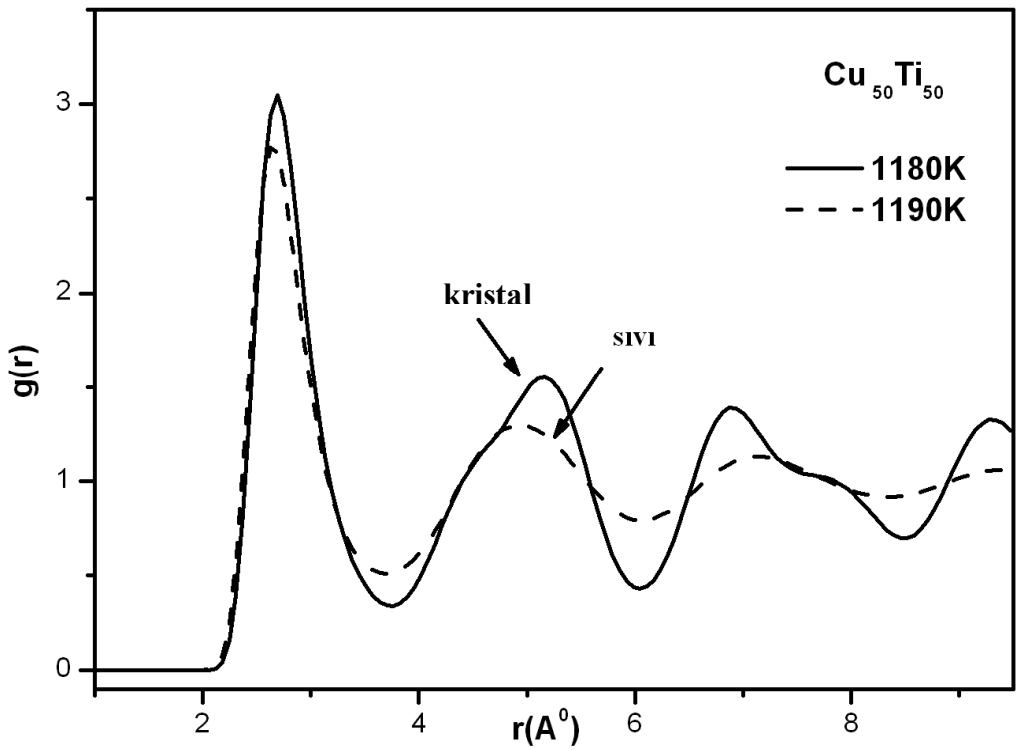
K arasında lineer olarak artmakta iken tam 1180 K'de, hacim değerinde ani bir artış görülmektedir. Bu hacimdeki ani değişimden sonra hacim-sıcaklık eğrisi 1190 K ile 1600 K arasında düşük sıcaklıklardakinden daha farklı bir eğim açısıyla lineer artışını sürdürmektedir. Hacimdeki ani artışın başladığı 1180 K noktası erime sıcaklığı T_m=1180±5 K, ani artışın son bulduğu ve sistemin tamamen sıvı olduğu ilk nokta (T_l=1190±5 K) ise T_l sıvı olma sıcaklığı olarak adlandırılmaktadır.

Sistem için ısıtma ve altı farklı soğutma oranından elde edilen hacim-sıcaklık eğrileri karşılaştırıldığında, 1190 K sıcaklık noktasından sonra bütün eğrilerin hemen hemen üst üste oldukları görülmektedir. Buda atomların sıcaklıktaki değişime bağlı olarak yeterince hızlı hareket edebildiklerini gösterir. Lineer düşüşün, aynı eğim açısı ile aşırı soğutulmuş bölge olarak bilinen 1190 K ve 850 K aralığında da devam ettiği görülmektedir. Bu lineer düşüş 850 K sıcaklığına altındaki düşük sıcaklıklarda bozulmakta ve hacim-sıcaklık eğrileri farklı γ=10 K/ps, γ=5 K/ps, γ=0.5 K/ps ve γ=0.1 K/ps soğutma oranlarında farklı eğim açılarıyla düşüş göstermektedir. Daha yavaş soğutma oranlarında ise hacim-sıcaklık eğrilerinde sırasıyla γ=0.05 K/ps soğutma oranında 750 K civarında ve γ=0.01 K/ps soğutma oranında ise 850 K civarında ani bir düşüş görülmektedir. Bu ani düşüşlerin olduğu noktalar sistemin kristalize olduğu geçiş sıcaklıklarıdır. Sistemin camsı olarak elde edildiği hızlı γ=10 K/ps, γ=5 K/ps, γ=0.5 K/ps ve γ=0.1 K/ps soğutma oranlarında, sistem daha hızlı soğutma hızında daha büyük hacme sahipken daha yavaş soğutma hızında ise daha küçük hacme sahip olduğu görülmektedir. Bu sıralamayı daha iyi görebilmek için yalnız γ=10 K/ps, γ=5 K/ps, γ=0.5 K/ps ve γ=0.1 K/ps soğutma oranlarıyla elde edilen hacim-sıcaklık eğrileri 300-800 K dar aralığı için Şekil 4.15'de verilmektedir.

En hızlı γ=10 K/ps soğutma oranıyla elde edilen hacim-sıcaklık eğriyi en üste iken, bu dört soğutma oranı içinde en yavaş γ=0.1 K/ps soğutma oranıyla elde edilen hacim-sıcaklık eğrisi en alttadır. Çünkü daha yavaş soğutma oranındaki MD simülasyon adımı hızlı olan soğutma oranına göre daha fazladır ve buda sistemdeki atomların birbirleriyle etkileşmeleri ve sistemin gevşemesi için daha çok zaman demektir.

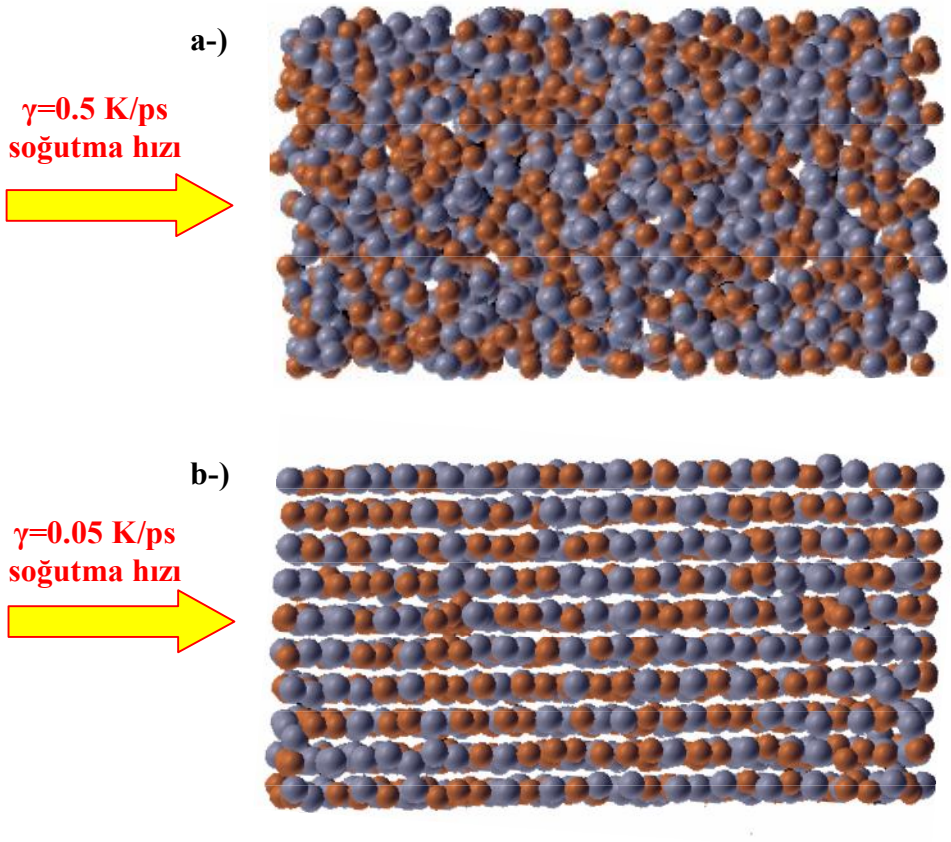


Şekil 4.15: $Cu_{50}Ti_{50}$ için farklı soğutma oranından elde edilen hacim-sıcaklık eğrileri.



Şekil 4.16: $Cu_{50}Ti_{50}$ alaşımı için ısıtma sürecinde erime noktası civarında elde edilen PDF eğrileri

Sistemin katı fazdan sıvı faza geçişinin gözlenebildiği ikinci yöntem ise; erime noktası civarındaki PDF eğrilerinin karşılaştırılmasıdır. Şekil 4.16'da $Cu_{50}Ti_{50}$ B11 tetragonal yapısının erime noktası civarındaki toplam PDF eğrileri verilmektedir. Şekil 4.16'da görüldüğü gibi sistemin PDF eğrilerinden 1180 K'deki eğri, katı PDF davranışı gösterirken yalnızca 10 K daha yukarıdaki 1190 K sıcaklıktaki PDF eğrisi ise tamamen sıvı sistemlere has davranış göstermektedir. İki eğrinin yapısal olarak farklılık gösterdiği bu aralıkta sistemde bir yapı değişikliğinin olduğu ve sistemin katı fazdan sıvı faza geçtiği görülmektedir. Şekil 4.15'de görüldüğü gibi sistem, γ=10 K/ps, γ=5 K/ps, γ=0.5 K/ps ve γ=0.1 K/ps soğutma oranlarıyla soğutulduğunda sıvı yapıdan camsı yapıya geçerken, γ=0.05 K/ps ve γ=0.01 K/ps yavaş soğutma hızı ile soğutulurken sıvı yapıdan katı yapıya geçiş yapmaktadır.



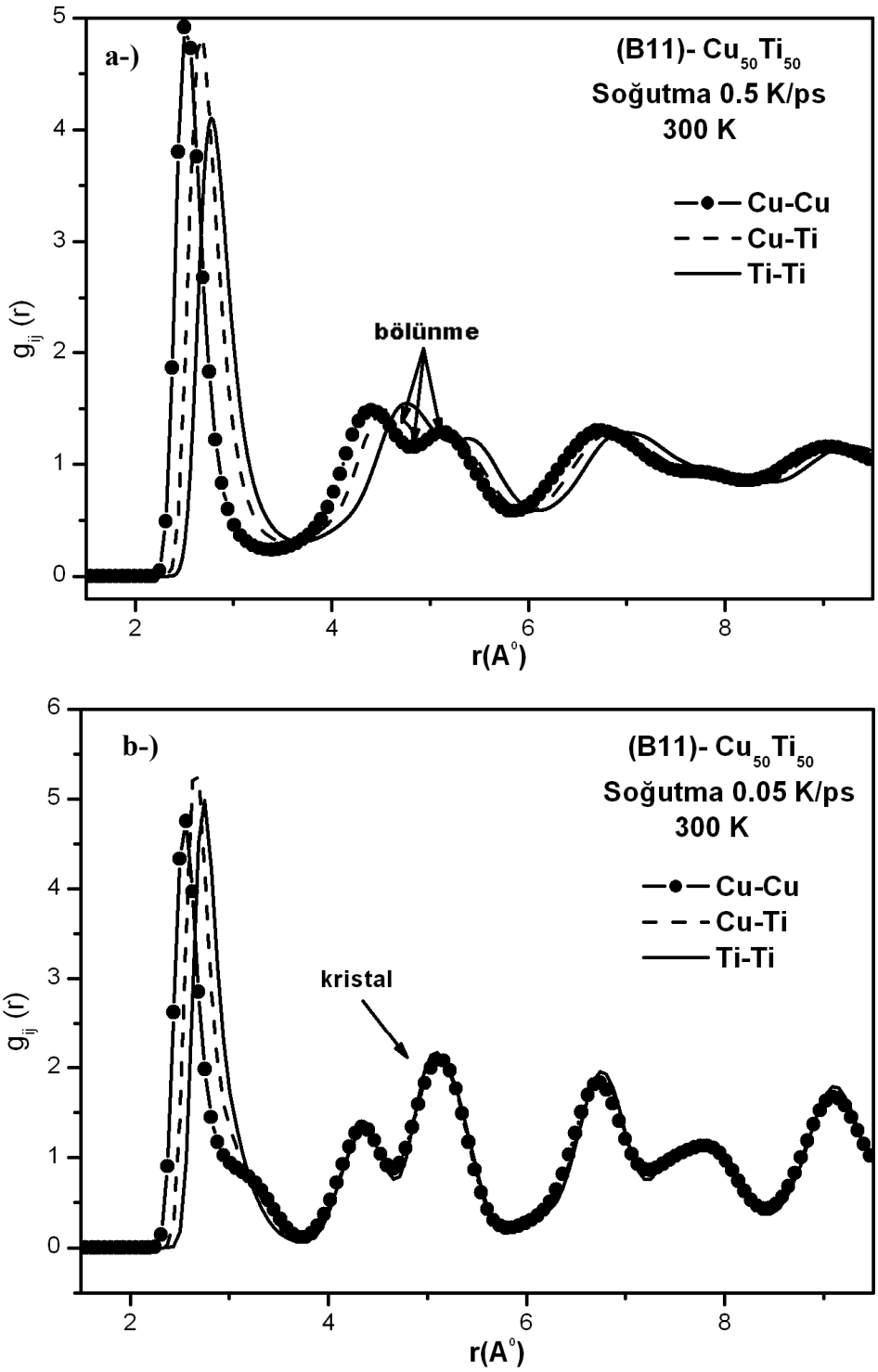
Şekil 4.17: $Cu_{50}Ti_{50}$ ikili alaşımının farklı soğutma oranlarında ve 300 K sıcaklıkta y-z düzlemindeki atomik pozisyonlarının görünümü.

Şekil 4.17'de verilen simülasyon görüntülerinde turuncu toplar Cu atomlarını,

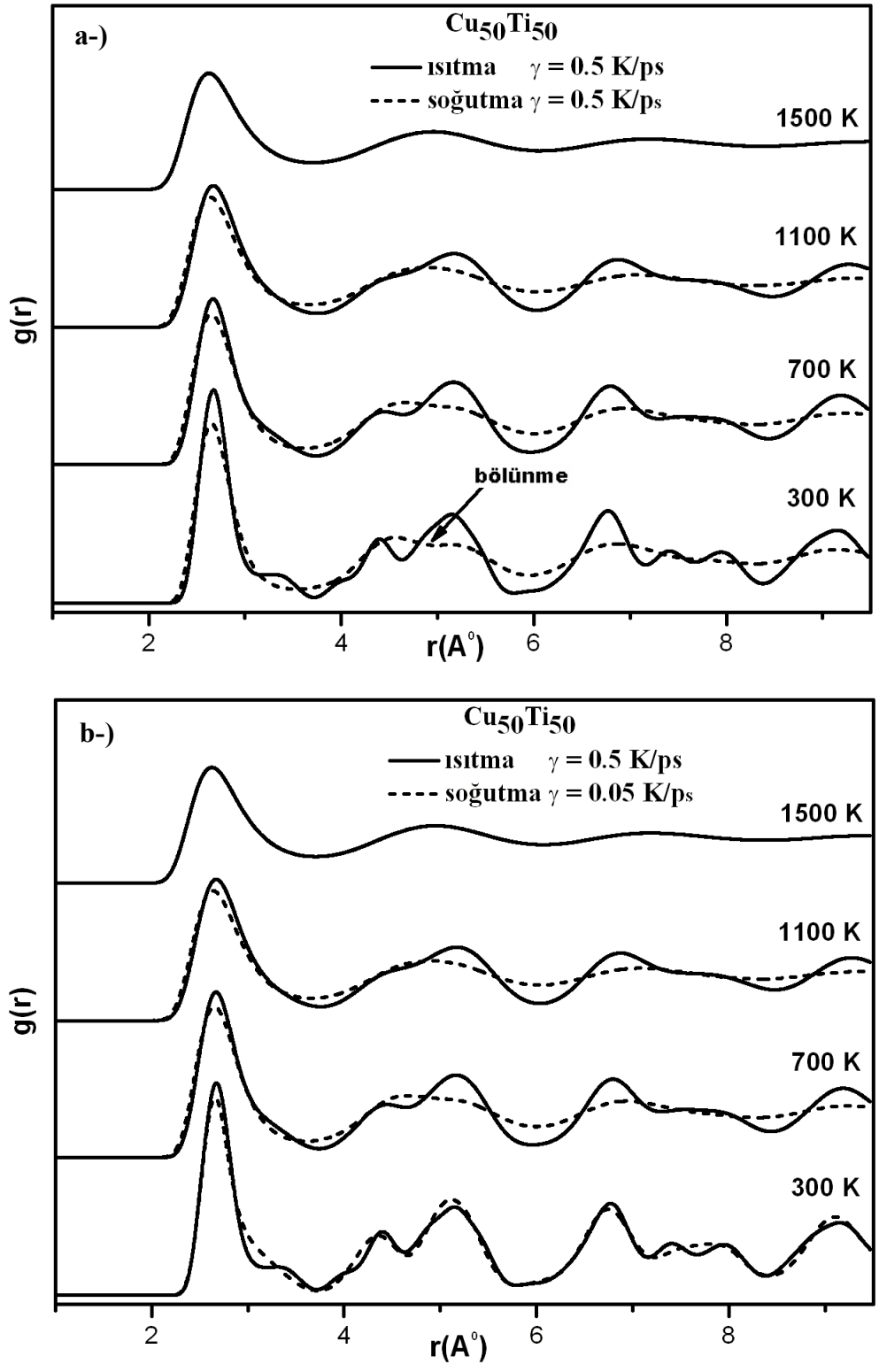
gri toplar ise Ti atomlarını temsil etmektedir. Şekil 4.17a'da görüldüğü gibi sistemin 300 K sıcaklığa γ=0.5 K/ps hızlı soğutma oranıyla soğutulduğunda elde edilen y-z düzlemindeki atomik pozisyonları rasgele dağınık yapıda görülürken, yavaş γ=0.05 K/ps soğutma oranıyla soğutulduğunda ise sistemdeki atomları katı sistemlere has düzenli bir sıralanışa sahip oldukları Şekil 4.17b'de görülmektedir. Şekil 4.17a'daki simülasyon kutusundaki atomik dağılım bir sıvının atomik dağılımı gibi görülmesine rağmen gerçekte amorf (camsı) yapıyı göstermektedir. Bir sıvı ve camsı arasındaki fark; sıvı içinde bulunan moleküller, birbirlerine göre sürekli hareket halindedirler, saniyede moleküllerin yerleri sürekli değişmektedir. Camsı ise bir sıvının anlık bir görüntüsü gibidir ve ne atomlar arasındaki uzaklıklar aynıdır nede atomlar arasındaki açılar aynıdır. Sıvı sistemde moleküllerin yerleri sürekli değişirken camsı sitemdeki atomların konumları bir kristalde olduğu gibi çok nadiren değişir.

Şekil 4.17 a ve b'de verilen farklı iki yapıya ait olan atomik konfigirasyonların yapısal olarak nasıl farklılık gösterdiğini daha iyi görebilmek için 300 K sıcaklıkta iki farklı soğutma oranıyla elde edilen PPDF eğrileri Şekil 4.18 a ve b'de verilmektedir. Şekil 4.18 a'da γ=0.5 K/ps soğutma oranıyla soğutulan sistemin Cu-Cu, Cu-Ti ve Ti-Ti atom çiftlerinin PPDF eğrilerinin ikinci maksimum piklerinde camsı yapıların imzası olan içe doğru bölünmeler oluşmaktadır. Şekil 4.18 b'de γ=0.05 K/ps yavaş soğutma oranıyla soğutulan sistemin Cu-Cu, Cu-Ti ve Ti-Ti atom çiftlerinin hepsinin PPDF eğrileri kristal yapı davranışı göstermekte ve kristallere has keskin pikler vermektedir. Hızlı γ=0.5 K/ps soğutma oranıyla soğutulan sistemden elde edilen PPDF eğrilerinin ikinci maksimum piklerinden itibaren piklerin konumları farklılık gösterirken, yavaş γ=0.05 K/ps soğutma oranıyla soğutulan sistemin PPDF eğrilerinin ikinci maksimum piklerinden itibaren her üç atom çifti için aynı konumlarda pikler vermektedir. Bunun nedeni de hızlı soğutma oranıyla soğutulan sistem daha düzensiz (camsı) bir yapıya sahipken yavaş soğutma oranıyla soğutulan sistem ise düzenli (kristal) yapıya sahip olması olabilir.

Soğutulan sistemin farklı sıcaklıklardaki PDF eğrilerindeki değişimi gözlemek için γ=0.5 K/ps ve γ=0.05 K/ps soğutma oranlarıyla elde edilen PDF eğrileri 300 K, 700 K, 1100 K ve 1500 K sıcaklıklarda karşılaştırmalı olarak Şekil 4.19 a ve b'de verilmektedir.



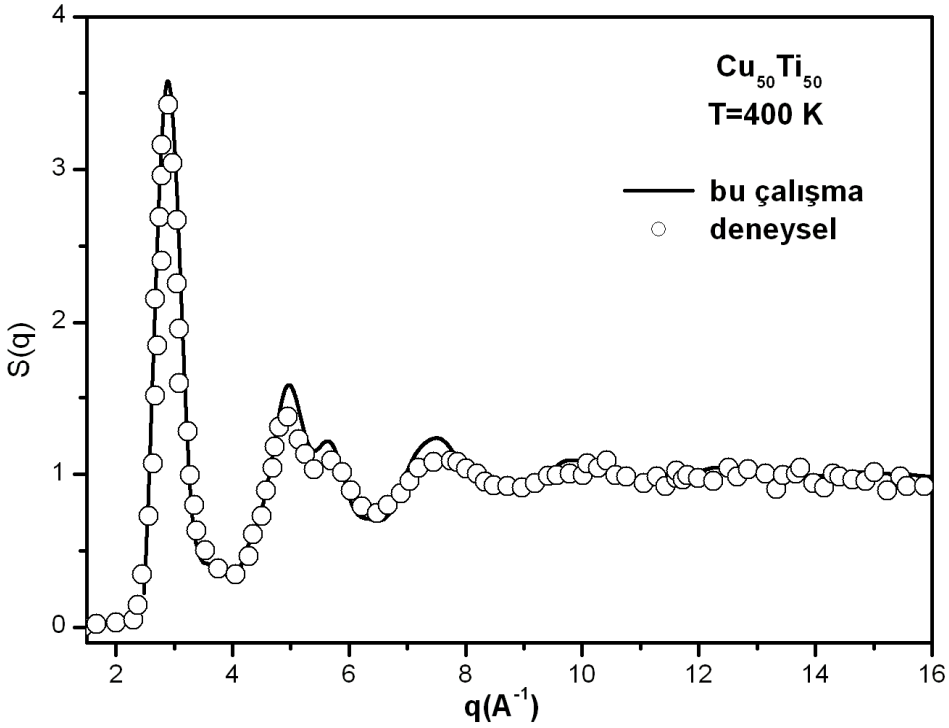
Şekil 4.18: $Cu_{50}Ti_{50}$ ikili alaşımının 300 K sıcaklıkta farklı soğutma oranlarıyla elde edilen PPDF eğrileri.



Şekil 4.19: $Cu_{50}Ti_{50}$ alaşımı için ısıtma ve soğutma süreçlerinde farklı sıcaklıklarda elde edilen PDF eğrileri.

Şekil 4.19 a ve b'de görüldüğü gibi erime noktasının üzerindeki 1500 K'de γ=0.5 K/ps ısıtma ve γ=0.5 K/ps ile γ=0.05 K/ps soğutma hızlarıyla soğutularak elde edilen PDF eğrilerinin bütün salınımları tamamen üst üste çıkmaktadır. Buda bu sıcaklıkta sistemdeki atomların sıvı fazda olduğunu ve yeterince hızlı hareket edebildikleri göstermektedir. Isıtma sürecinde 700 K ve 1100 K sıcaklıklarda sistemin PDF eğrileri kristal yapı davranışı gösterirken, sistem 700 K ve 1100 K'ne soğutulduğunda PDF eğrisi gerçekte aşırı soğutulmuş bölge olan bu sıcaklık aralığında halen sıvı yapı davranışı göstermektedir. B11 tetragonal $Cu_{50}Ti_{50}$ ikili alaşım sistemi 300 K sıcaklığa soğutulduğunda, elde edilen PDF eğrilerinin ikinci piklerinde metalik camsıların karakteristik özelliği olarak bilinen içe doğru bölünme oluşmaktadır. Bu bölünme sistemi soğutmada kullanılan diğer hızlı γ=10 K/ps, γ=5 K/ps, γ=0.1 K/ps soğutma oranlarıyla elde edilen PDF eğrilerinde de oluşmaktadır. Fakat γ=0.05 K/ps yavaş soğutma oranıyla soğutulan sistemin 300 K sıcaklıktaki PDF eğrisi, γ=0.5 K/ps ısıtma oranıyla elde edilen kristal PDF eğrisi ile neredeyse üst üste çıkmakta ve uzun menzilli salınımları da aynı davranışı göstermektedir. Diğer yavaş soğutma hızı olan γ=0.01 K/ps ile elde edilen sonuçlar, γ=0.05 K/ps soğutma oranıyla elde edilen sonuçlarla benzerlik göstermektedir. Bu soğutma oranıyla daha yavaş soğutulan sistemin γ=0.05 K/ps soğutma oranıyla soğutulan sisteme göre daha büyük sıcaklıklarda kristalizasyon geçişi gerçekleştirdiği veya kristalize olmaya başladığı Şekil 4.18'de verilen hacim-sıcaklık grafiğinde görülmektedir.

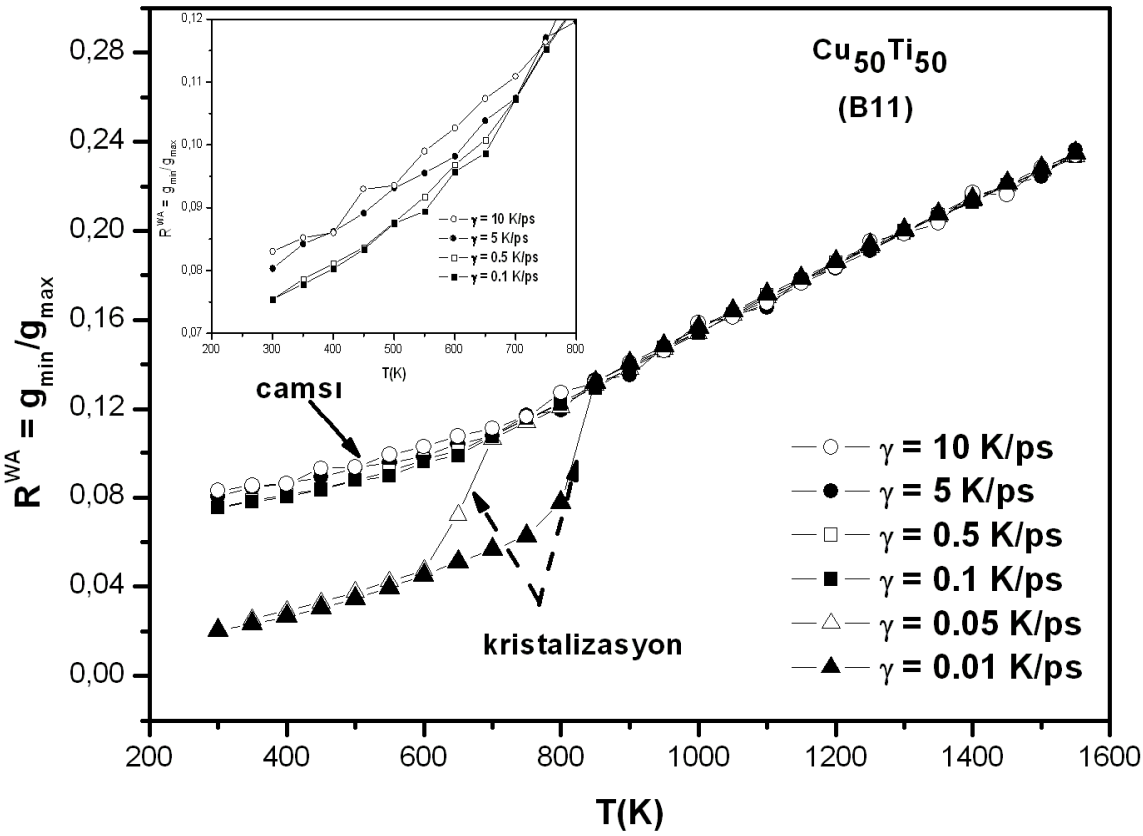
Deneysel tekniklerle doğrudan ölçülebilen S(q) yapı faktörü (SF), PDF gibi deney ve simülasyon arasındaki karşılaştırmaların yapılabileceği önemli bir özelliktir. MD simülayonları ile yapı faktörü doğrudan elde edilemez. Bunun yerine elde edilen PDF'nun Fourier dönüşümü alınarak sistemin o sıcaklıktaki kısmi veya toplam yapı faktörü (SF) hesaplanır. Deney ve simülasyondan elde edilen sonuçların karşılaştırmasını yapmak için, B11 tetragonal $Cu_{50}Ti_{50}$ ikili alaşımın 400 K sıcaklıkta x-ray kırınım deneysel yöntemiyle Gržeta vd. (Gržeta vd, 1985) tarafından elde edilen deneysel S(q) değerleri ile MD simülasyonundan PDF eğrisinin Fourier dönüşümünden elde edilen SF'nun bir karşılaştırılması Şekil 4.20'de verilmektedir.



Şekil 4.20: $Cu_{50}Ti_{50}$ ikili alaşımı için hesaplanan SF eğrileri

Şekil 4.20' de görüldüğü gibi, 400 K sıcaklıkta deneysel S(q) eğrisi ile PDF eğrisinin Fourier dönüşümü kullanılarak elde edilen SF eğrisinin tam bir uyum gösterdiği görülmektedir. Deney ve simülasyondan elde edilen S(q) eğrilerinin ikinci maksimum piklerinde camsı sistemlere ait bir bölünme görülmekte ve bu bölünmelerin konumları ve genlikleri birbiriyle örtüşmektedir. Aynı şekilde ilk maksimum pikin ve uzun menzildeki piklerinin de konumları deneyselle uyum içindedir. Buda gösteriyor ki, TB çok cisim potansiyeli bu sistem için atomik etkileşmeleri oldukça iyi tanımlayabilmekte ve BMG alaşımların camsı özelliklerini iyi verebilmektedir.

Bu sistem için T_g camsı geçiş sıcaklıkları ve T_x kristalizasyon sıcaklıkları R^{WA} parametresi yardımıyla belirlendi. Altı farklı γ=10 K/ps, γ=5 K/ps, γ=0.5 K/ps, γ=0.1 K/ps, γ=0.05 K/ps ve γ=0.01 K/ps soğutma oranı için hesaplanan R^{WA} parametre eğrileri Şekil 4.21'de karşılaştırmalı olarak verilmektedir.



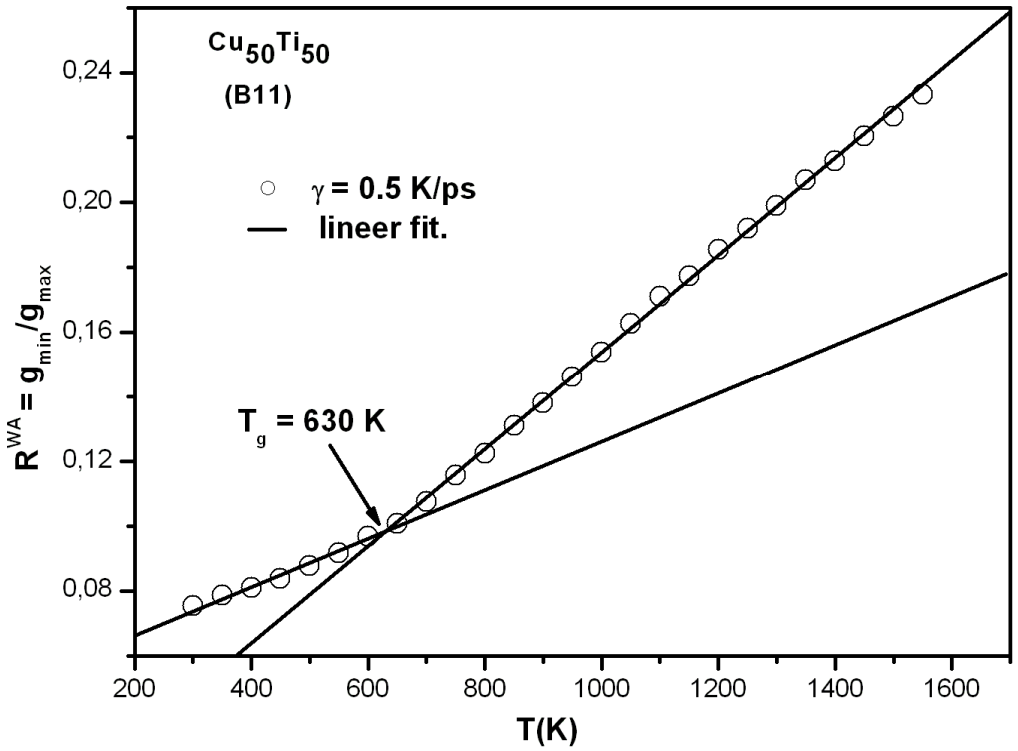
Şekil 4.21: $Cu_{50}Ti_{50}$ alaşımı için farklı soğutma oranlarında hesaplanan R^{WA} parametre eğrileri.

Bütün soğutma oranları için hesaplanan R^{WA} eğrileri 850 K üzerindeki sıcaklıklarda neredeyse birbirleriyle üst üste çıkmaktadır. Fakat 850 K'den daha düşük sıcaklıklarda ise hızlı γ=10 K/ps, γ=5 K/ps, γ=0.5 K/ps ve γ=0.1 K/ps soğutma oranlarıyla soğutulan sistemin R^{WA} parametre eğrilerinin düşüş açılarında farklılıklar görülmeye başlamaktadır. Bu farklıkları daha iyi görebilmek için, Şekil 4.21'in sol üst köşesinde verilen ve 300 K-800 K aralığında yeniden çizdirilen grafiğe bakıldığında; soğutma oranının hızı yavaşladıkça R^{WA} parametrelerinin de daha küçük değerler verdiği görülmektedir. Camsı yapının elde edildiği dört hızlı soğutma oranından γ=10 K/ps ile elde edilen R^{WA} parametreleri en büyük değere sahipken γ=0.1 K/ps soğutma oranıyla elde edilen R^{WA} parametreleri ise en küçük değere sahiptir.

Daha yavaş γ=0.05 K/ps ve γ=0.01 K/ps soğutma oranlarıyla soğutulan sistemin R^{WA} eğrilerinde ise sırasıyla 600 K-700 K aralığında ve 800 K-850 K aralığında ani ve keskin bir düşüş görülmektedir. Bu düşüşlerin başladığı noktalar T_x kristalizasyon sıcaklığı olarak bilinmektedir. Sistem bu noktalarda faz değiştirerek sıvı yapıdan katı

yapıya geçiş yapmaktadır. Yine bu iki farklı yavaş soğutma oranıyla elde edilen R^{WA} eğrilerine bakarak soğutma hızının yavaşlamasıyla T_x kristalizasyon sıcaklık değerinin büyük sıcaklıklara doğru kaydığı görülmektedir.

Şekil 4.22'de γ=0.5 K/ps soğutma hızıyla elde edilen R^{WA} eğrilerine fitleme yöntemin uygulandığı, R^{WA} değerlerinin sıcaklıkla değişi eğrileri verilmektedir.



Şekil 4.22: $Cu_{50}Ti_{50}$ alaşımı için γ=0.5 K/ps soğutma oranında hesaplanan R^{WA} eğrisi.

Şekil 4.22'de görüldüğü gibi iki lineer fit doğrularının uzantılarının kesiştiği nokta, γ=0.5 K/ps soğutma oranıyla soğutulan sistemin T_g camsı geçiş sıcaklığını vermektedir. Diğer hızlı γ=10 K/ps, γ=5 K/ps ve γ=0.1 K/ps soğutma oranlarıyla elde edilen R^{WA} eğrilerine de aynı yöntem uygulanarak T_g camsı geçiş sıcaklıkları belirlendi ve hesaplanan değerler Tablo 4.6'da verildi.

Tablo 4.6 : $Cu_{50}Ti_{50}$ alaşımı için hesaplanan GFA parametreleri.

Alaşım	Süreç		T_g (K)		T_m (K)		T_x (K)		T_l (K)		$T_{rg} = T_g/T_m$	
		γ^{MD} (K/ps)	MD	Diğer*	MD	Diğer*	MD	Diğer*	MD	Diğer*	MD	Diğer*
	Isıtma	0.5			1180±5	1171[a]			1190±5	1218[a] 1248[b]		
	Soğutma	10	680	658[a]			-				0.576	0.562[a]
$Cu_{50}Ti_{50}$		5	674				-				0.571	
		0.5	630				-				0.534	
		0.1	615				-				0.521	
		0.05	-				700	682[a]			-	
		0.01	-				850				-	

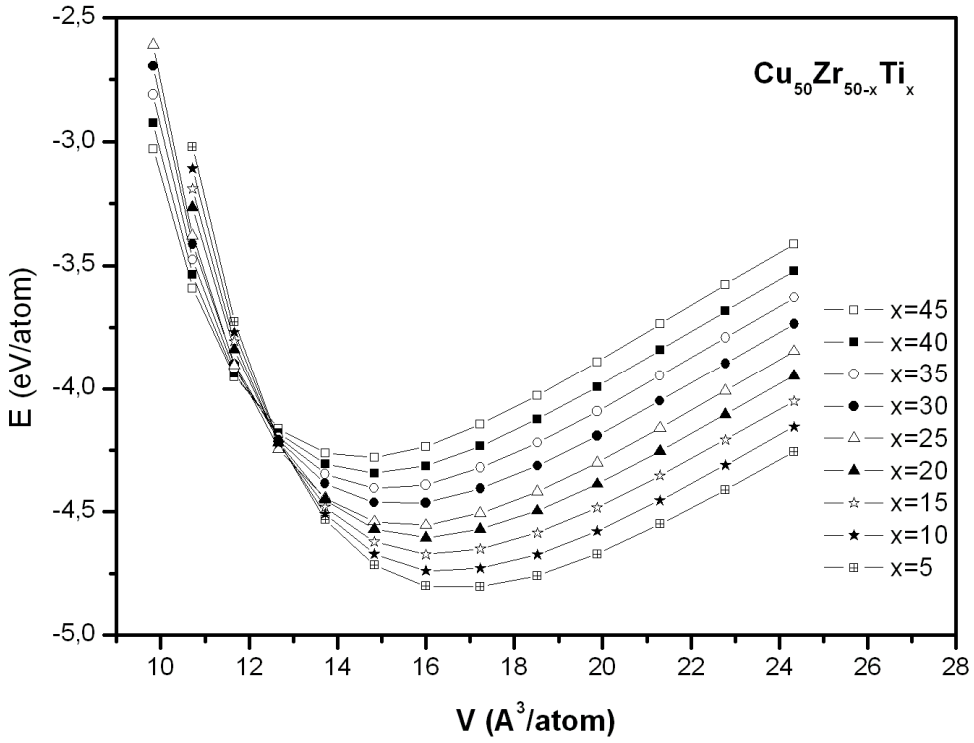
*Deneysel data.

[a](Lin vd, 2006), [b](Men vd, 2005).

$Cu_{50}Ti_{50}$ B11 tetragonal sisteminin γ=0.5 K/ps ısıtma oranıyla tayin edilen T_m erime noktası sıcaklığı ve T_l sıvı olma sıcaklığı değerleri, Lin vd. (Lin vd, 2006) tarafından deneysel yöntemle bulunan değerlere çok yakın çıkmaktadır. Deneysel T_m=1171 K iken MD simülasyondan elde edilen T_m=1180±5 K olarak bulunmuştur. Aynı şekilde deneysel T_l=1218 K (Lin vd, 2006) ve T_l=1248 K (Men vd, 2005) iken MD simülasyon sonucundan T_l=1190±5 K olarak bulunmuştur. Hesaplanan T_l değeri Lin vd. (Lin vd, 2006) tarafından bulunan deneysel değere daha yakın çıkmaktadır.

Hızlı soğutma oranları kullanılarak R^{WA} eğrilerinin fitinden hesaplanan T_g değerleri sırasıyla; γ=10 K/ps için 680 K, γ=5 K/ps için 674 K, γ=0.5 K/ps için 630 K ve γ=0.1 K/ps için 615 K olarak bulunurken deneysel T_g değeri (Lin vd, 2006) 658 K verilmektedir. Hesaplanan T_g değerleri 680 K-615 K aralığında soğutma hızına bağlı olarak değişirken, deneysel T_g değeri ile tutarlı olduğu görülmektedir. TB çok cisim potansiyeli ile hızlı soğutma oranlarında elde edilen T_g değerleri daha büyükken, daha düşük soğutma oranlarında ise T_g'lerin daha küçük değerler aldığı görülmektedir. BMG alaşımların GFA parametrelerinden T_{rg} indirgenmiş camsı geçiş sıcaklığı en önemli parametrelerden biridir. Bu çalışmada analizi yapılan ikili sistemin deneysel verilerine paralel olarak $T_{rg}=T_g/T_m$ bağıntısı kullanılmıştır. TB potansiyeli kullanılarak elde edilen T_{rg} indirgenmiş camsı geçiş sıcaklık değerleri soğutma oranına bağlı olarak 0.576 ve 0.521 aralığında değişirken, deneysel T_{rg} değeri 0.562 (Lin vd, 2006) olarak verilmekte ve elde edilen değerlerle deneysel sonucun tutarlı olduğu görülmektedir. $Cu_{50}Ti_{50}$ ikili alaşım sistemi ile ilgili daha fazla bilgi, (Dalgıc ve Celtek, 2011) çalışmasından alınabilinir.

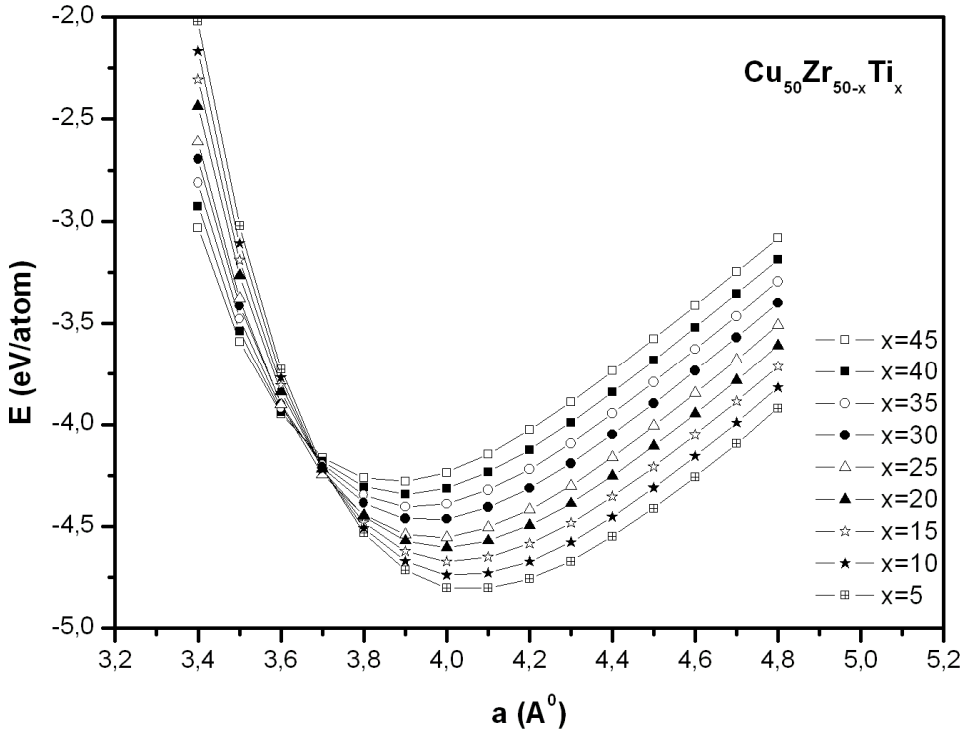
Bu bölüme kadar Cu-bazlı üçlü $Cu_{50}Zr_{50-x}Ti_x$ (x=0, 5, 10, 15, 20, 25, 30, 35, 40, 45 ve 50) alaşım serisinden x=0, 25 ve 50 konsantrasyonlarıyla ilgili ayrıntılı analizler sunuldu. Aynı şekilde diğer (x=5, 10, 15, 20,30, 35, 40 ve 45) serileri içinde benzer çalışmalar yapılarak bunlar için elde edilen GFA parametre değerleri ve erime noktasında elde edilen bazı fiziksel parametre değerleri sunuldu. Bütün FCC kristal yapılı $Cu_{50}Zr_{50-x}Ti_x$ (x=5, 10, 15, 20, 25, 30, 35, 40 ve 45) alaşım serileri için hesaplanan enerji hacim eğrileri Şekil 4.23'de verilmektedir.



Şekil 4.23: $Cu_{50}Zr_{50-x}Ti_x$ alaşımı için enerji-hacim eğrileri.

Şekil 4.23'de $Cu_{50}Zr_{50-x}Ti_x$ (x=0, 5, 10, 15, 20, 25, 30, 35, 40 ve 45) alaşım serileri için enerji-hacim eğrileri gösterilmektedir. $Cu_{50}Zr_{50-x}Ti_x$ üçlü alaşımında Zr oranının artmasıyla enerji hacim eğrilerinin daha minimum değerler verdiği ve daha kararlı olduğu görülmektedir. $Cu_{50}Zr_{50-x}Ti_x$ alaşımında x=45 konsantrasyonundan en küçük enerji ve hacim değeri elde edilirken x=5 konsantrasyonunda ise en büyük enerji ve hacim değerleri vermektedir. Sistemde Cu oranı sabit olduğu için Ti oranın azalmasıyla Zr oranı artmaktadır. Buna bağlı olarak $Cu_{50}Zr_5Ti_{45}$ üçlü alaşımında sistem, en küçük hacim ve enerji değerine sahipken, serinin en sonunda olan $Cu_{50}Zr_{45}Ti_5$ üçlü alaşımı için sistem, en büyük enerji ve hacim değerini vermektedir. Aynı davranış örgü

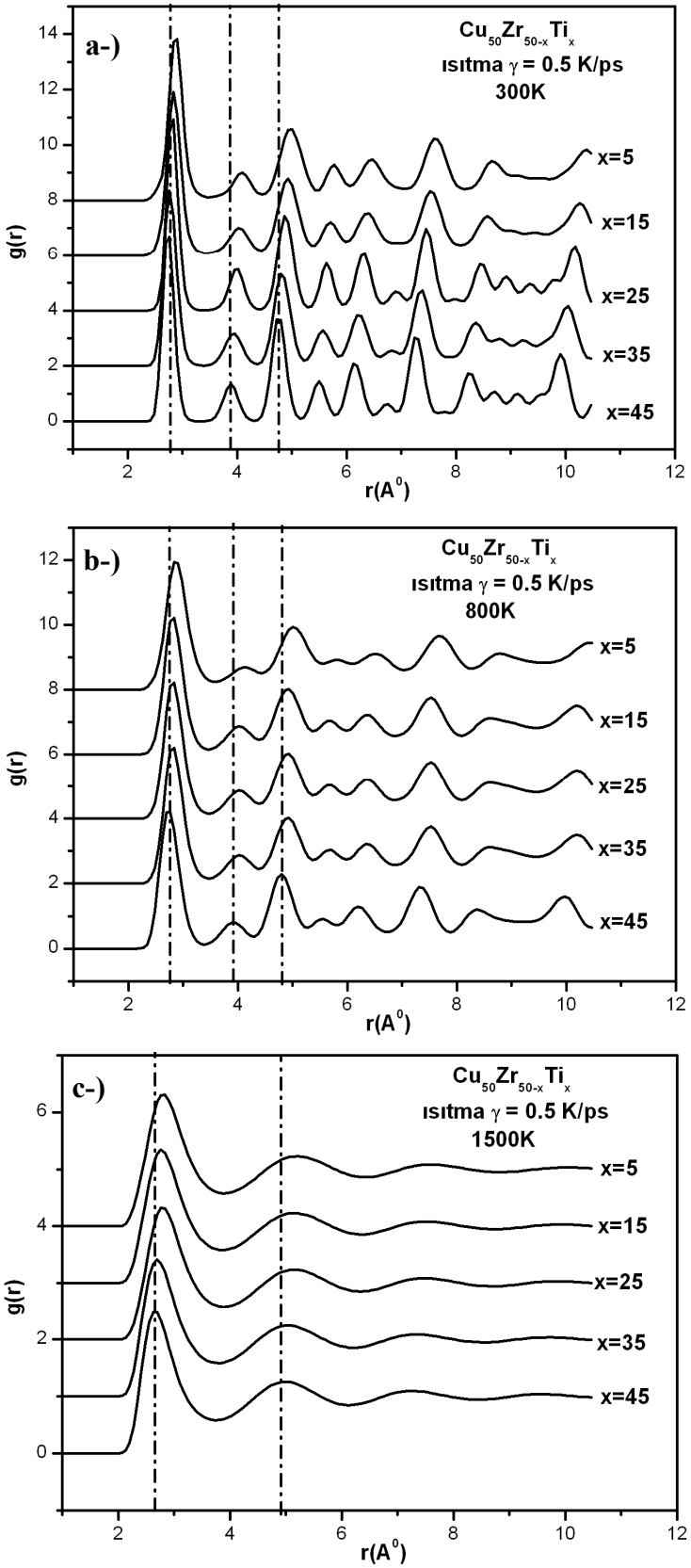
parametresine karşı enerji eğrilerinde de Şekil 4.24'de görülmektedir.



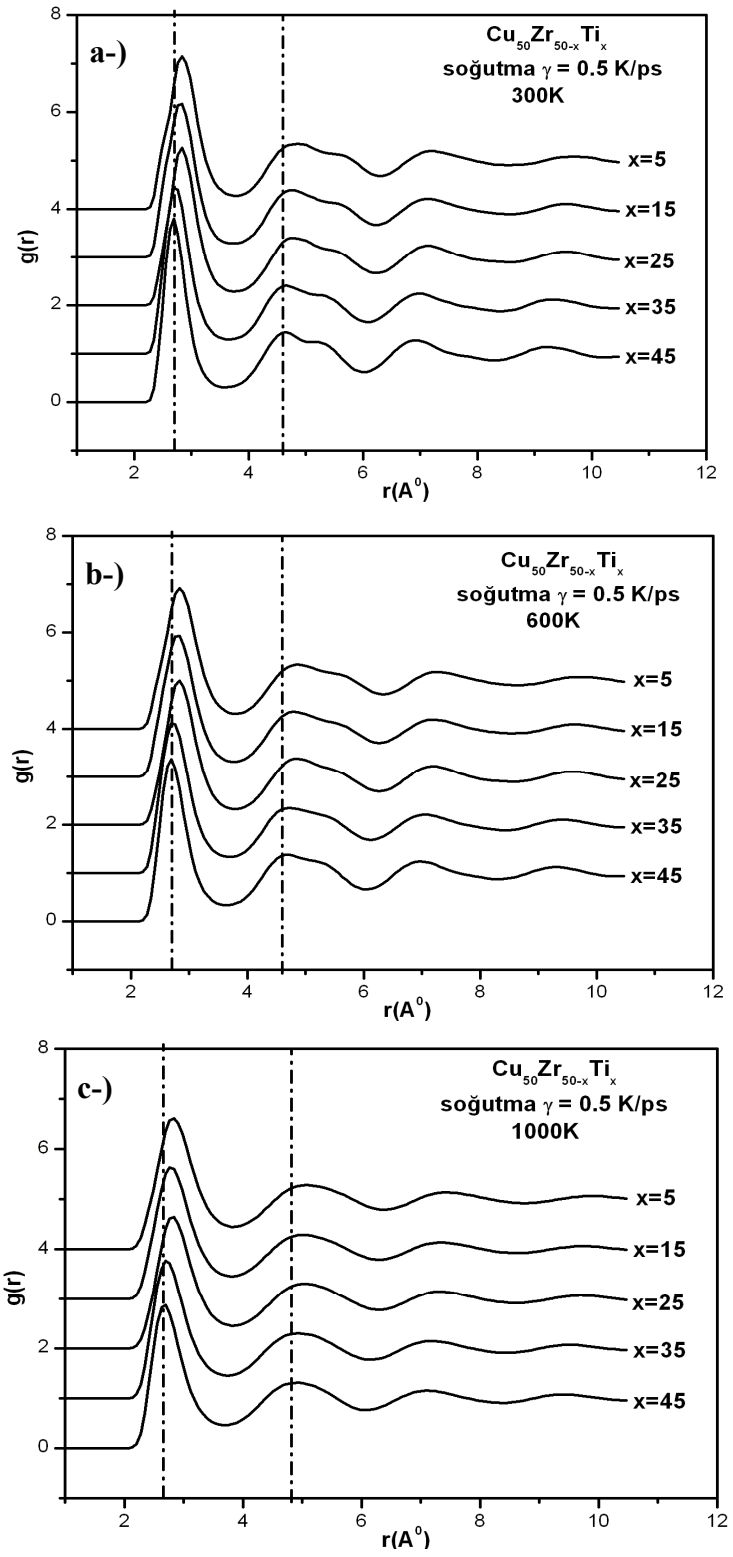
Şekil 4.24: $Cu_{50}Zr_{50-x}Ti_x$ alaşımı için enerji-örgü parametresi eğrileri.

Şekil 4.24'de $Cu_{50}Zr_5Ti_{45}$ üçlü alaşım sistemi en küçük örgü parametresi ve enerji değerine sahipken, $Cu_{50}Zr_{45}Ti_5$ üçlü alaşım sistemi ise en büyük örgü parametresi ve enerji değerine sahip olduğu görülmektedir.

MD simülasyon çalışmasından ısıtma süreci sonucunda $Cu_{50}Zr_{50-x}Ti_x$ (x=5, 15, 25, 35 ve 45) alaşım serileri için hesaplanan g(r)'ler Şekil 4.25'de farklı sıcaklıklar için gösterilmektedir. $Cu_{50}Zr_{50-x}Ti_x$ (x=5, 15, 25, 35 ve 45) alaşım serileri için 300 K ve 800 K sıcaklıklardaki PDF eğrilerinin keskin piklerinden sistemin bu sıcaklıklarda kristal yapıda oldukları görülmektedir. Diğer yandan 1500 K sıcaklıkta bütün alaşım konsantrasyonları için simülasyondan hesaplanan g(r)'lerin sıvılara ait davranış gösterdikleri görülmektedir. Katıların g(r)'leri daha keskin ve daha dar genlikli piklere sahipken sıvılarda bu pikler daha yumuşak ve daha geniş genlikli piklere dönüşmektedir.



Şekil 4.25: $Cu_{50}Zr_{50-x}Ti_x$ alaşımı için ısıtma sürecinde farklı sıcaklıklarda elde edilen PDF eğrileri.



Şekil 4.26: $Cu_{50}Zr_{50-x}Ti_x$ alaşımı için soğutma sürecinde farklı sıcaklıklarda elde edilen PDF eğrileri.

Şekil 4.25'de farklı sıcaklıklarda $Cu_{50}Zr_{50-x}Ti_x$ (x=5, 15, 25, 35 ve 45) alaşım serisi için verilen PDF eğrilerinin en yakın komşu atom uzaklığına karşılık gelen ana piklerin konumlarının Zr konsantrasyonunun artmasıyla birlikte daha büyük r değerlerine doğru kaydığı görülmektedir. Bu davranışın aynısı ana piki takip eden ardıl piklerin konumlarında da görülmekte ve Zr konsantrasyonunun artmasıyla birlikte ardıl piklerin daha büyük r değerlerine doğru salındığı görülmektedir. Aynı alaşım serisi için γ=0.5 K/ps soğutma oranıyla 300 K, 600 K ve 1000 K sıcaklıklarında hesaplanan g(r) eğrileri Şekil 4.26'da verilmektedir. Isıtma sürecindeki davranışların benzerleri bu süreçte de görülmektedir. g(r) eğrilerinin en yakın komşu uzaklığına karşılık gelen birinci piklerin konumlarının Zr atom oranı arttıkça daha büyük r değerlerine doğru kaydığı görülmektedir. Bütün alaşım serisi için soğutma sürecinde 1000 K sıcaklıkta verilen PDF eğrilerinin sıvı davranışı gösterdiği görülmektedir ve gerçekte bu sıcaklık sistem için aşırı soğutulmuş bölgeye denk gelmektedir. $Cu_{50}Zr_{50-x}Ti_x$ (x=5, 15, 25, 35 ve 45) alaşım serisi için γ=0.5 K/ps soğutma oranından 600 K sıcaklıkta hesaplanan g(r) eğrilerin ikinci piklerinde camsıların karakteristik özelliği olan bölünmelerin oluşmaya başladığı rahatlıkla görülmektedir. Sistem 300 K sıcaklığa soğutulduğunda bu bölünmeler daha belirginleşmekte ve daha derinleşmektedir.

BMG $Cu_{50}Zr_{50-x}Ti_x$ (x=0, 5, 10, 15, 20, 25, 30, 35, 40, 45 ve 50) üçlü alaşım serisinin TB çok cisim potansiyeli kullanılarak MD simülasyondan sistem için elde edilen bazı fiziksel ve GFA parametreleri Tablo 4.7'de verilmektedir. Buradaki T_g camsı geçiş sıcaklıkları R^{WA} eğrileri kullanılarak belirlenmiştir. MD simülasyondan hesaplanan değerler literatürdeki uygun deneysel (Men vd, 2005) ve (Lin vd, 2006) sonuçlarıyla karşılaştırıldı.

Tablo 4.7'de $Cu_{50}Zr_{50-x}Ti_x$ (x=0-50) üçlü alaşım serileri için farklı soğutma oranlarıyla soğutulan sistemlerin bu soğutma oranlarında elde edilen PDF eğrilerinin ilk minimum pik değerinin g_{min}, ilk maksimum pik değerine g_{max} oranı olan, $R^{WA}= g_{min} / g_{max}$ parametrelerinin eğiminden yararlanılarak elde edilen, T_g camsı geçiş sıcaklıkları ve buna bağlı değişen diğer GFA parametreleri verilmektedir. Tablo 4.7'de görüldüğü gibi $Cu_{50}Ti_{50}$ ikili alaşımı hariç diğer bütün alaşım serileri için her soğutma oranında camsı geçiş gerçekleşmiştir.

Tablo 4.7: $Cu_{50}Zr_{50-x}Ti_x$ alaşımı için hesaplanan GFA parametreleri.

	Soğutma oranı	T_g (K)		T_x (K)		ΔT_x (K)		T_l (K)		$T_{rg}=T_g/T_l$	
x	γ(K/ps)	Diğer*	MD	Diğer*	MD	Diğer*	MD	Diğer*	MD	Diğer*	MD
0	5	670[a]	681	718[a]	-	48[a]	-	1204[a]	1440	0.556[a]	0.473
	0.5		640								0.444
	0.05		623								0.433
5	5	673[a]	689	740[a]	-	67[a]	-	1165[a]	1250	0.578[a]	0.551
	0.5		656								0.525
	0.05		640								0.512
10	5	680[a]	692	743[a]	-	63[a]	-	1168[a]	1200	0.582[a]	0.577
	0.5		666								0.555
	0.05		623								0.519
15	5	672[a]	720	705[a]	-	33[a]	-	1116[a]	1050	0.602[a]	0.686
	0.5		696								0.663
	0.05		680								0.648
20	5	-	770	-	-	-	-	-	1150	-	0.669
	0.5		706								0.614
	0.05		665								0.578
25	5	645[a]	682	697[a]	-	52[a]	-	1140[a]	1150	0.566[a]	0.593
	0.5		655								0.569
	0.05		633								0.550
30	5	-	681	-	-	-	-	-	1200	-	0.568
	0.5		670								0.558
	0.05		662								0.552
35	5	640[a]	686	694[a]	-	54[a]	-	1134[a]	1270	0.564[a]	0.540
	0.5		650								0.512
	0.05		625								0.492
40	5	652[a]	671	696[a]	-	44[a]	-	1173[a]	1350	0.556[a]	0.497
	0.5		650								0.481
	0.05		604								0.447
45	5	652[a]	715	687[a]	-	35[a]	-	1212[a]	1450	0.538[a]	0.493
	0.5		620								0.428
	0.05		603								0.416
	0.01		582								0.401
50	10	658[b]	680	682[b]	-	24[b]	-	1218[b]	1190	0.562[b]	0.576
	5		674		-		-				0.571
	0.5		630		-		-				0.534
	0.1		615		-		-				0.521
	0.05		-		700		26				-
	0.01		-		850		168				-

*Deneysel data.
[a](Men vd, 2005), [b](Lin vd, 2006).

$Cu_{50}Ti_{50}$ ikili alaşımında ise hızlı soğutma oranlarında, γ=10 K/ps, γ=5 K/ps, γ=0.5 K/ps ve γ=0.1 K/ps sistem camsı geçiş gösterirken daha yavaş soğutma oranı olan γ=0.05 K/ps ve γ=0.01 K/ps oranlarında camsı geçiş sıcaklıklarının daha üzerindeki noktalarda soğutma oranına bağlı olarak kristalizasyon gerçekleşmiştir. Daha yavaş olan γ=0.01 K/ps soğutma oranında sistem 850 K civarında geçiş gösterirken, γ=0.05 K/ps soğutma oranında ise 700 K civarında geçiş göstermektedir. Diğer yandan Cu-Zr bazlı alaşımlarda TB çok cisim potansiyeli kullanılarak yapılan MD simülasyon çalışmasında çok yavaş soğutma oranlarında bile kristalizasyon olayı gözlenmemiştir.

Tablo 4.7'deki $Cu_{50}Zr_{50-x}Ti_x$ (x=0-50) üçlü alaşım serilerine bakıldığında her konsantrasyonda farklı soğutma oranlarıyla elde edilen T_g camsı geçiş sıcaklıkları ile deneysel sonuç arasında uyum olduğu görülmektedir (Celtek ve Dalgıc, 2011). Diğer yandan $Cu_{50}Zr_{50-x}Ti_x$ (x=0-50) serisi içinde x=0, 40 ve 45 konsantrasyonları hariç T_l sıvı olma sıcaklık değerlerinin deneysel sonuçlarla tutarlı olduğu görülmektedir. T_l değeri de GFA özellikler için oldukça önemli bir parametredir. Çünkü T_g ve T_l kullanılarak GFA sistemler için en önemli parametrelerden olan T_{rg} indirgenmiş camsı geçiş sıcaklık parametresi elde edilebilmektedir. T_{rg} indirgenmiş camsı geçiş sıcaklığı, bir sistemin GFA özellikleri hakkında önemli bilgiler verir. Soğutulan sistemlerden elde edilen T_g değerinin büyük olması ve ısıtılan sistemlerden elde edilen T_l değerinin küçük olması demek, $T_{rg}=T_g/T_l$ ifadesinden, T_{rg} değerinin de büyük olması anlamına gelmektedir. İstisnalar hariç, T_{rg} değerinin büyük olması demek BMG sisteminin iyi bir GFA özelliğine sahip olması ve iyi bir camsı sistem olması anlamına gelmektedir. $Cu_{50}Zr_{50-x}Ti_x$ (x=0-50) alaşımı için TB çok cisim potansiyeli kullanılarak elde edilen sonuçlardan, MD simülasyonun sistemin yapısal ve GFA özelliklerini oldukça iyi tanımlayabildiği görülmektedir (Celtek ve Dalgıc, 2011).

4. 2. 2. Cu-bazlı BMG $Cu_{60}Zr_{40-x}Ti_x$ (x=0-40) Alaşım Serisi

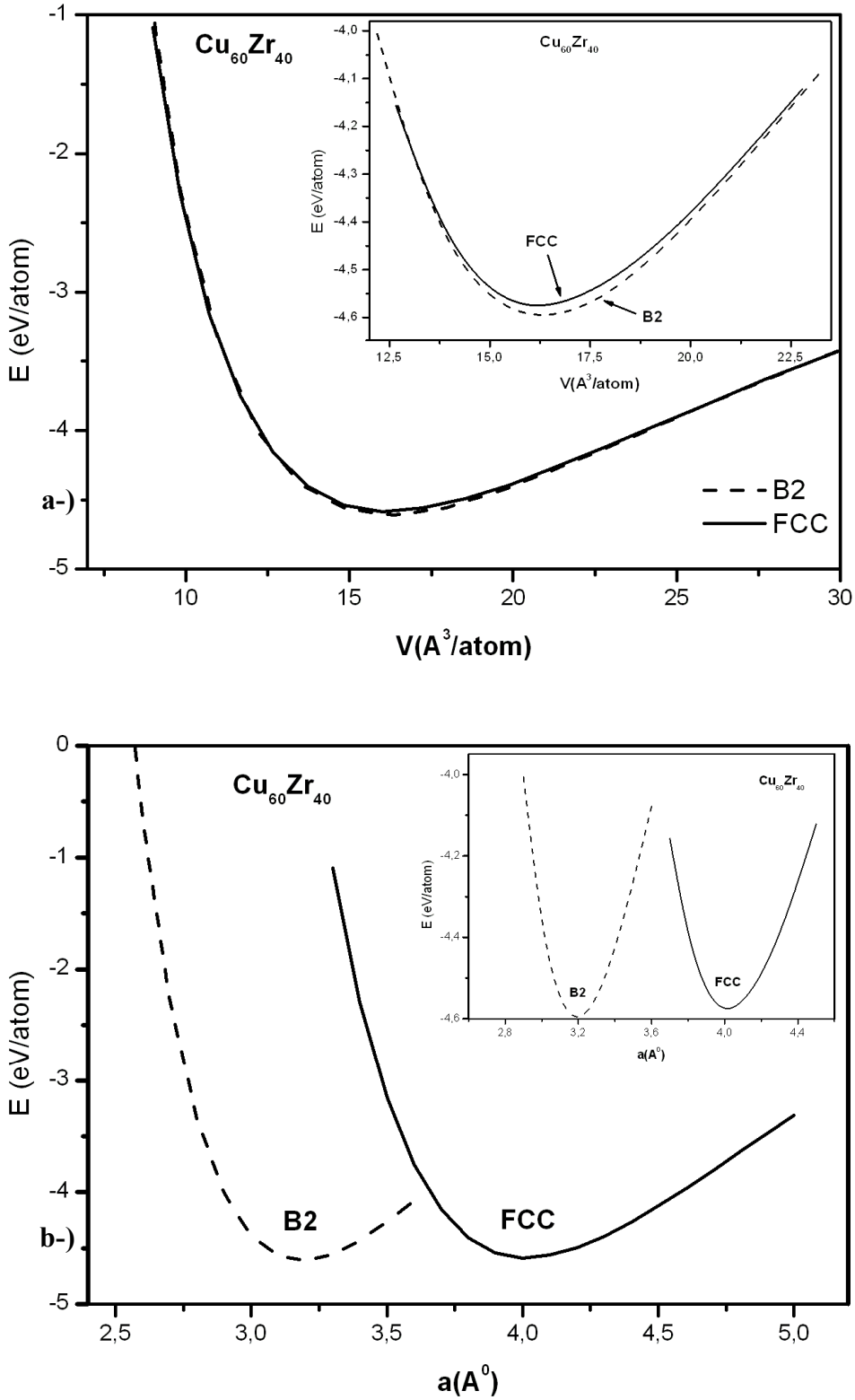
Tezin bu bölümde, $Cu_{60}Zr_{40-x}Ti_x$ (x=0, 5, 10, 15, 20, 25, 30, 35 ve 40) konsantrasyonlu alaşım serileriyle ilgili TB çok cisim potansiyeli kullanılarak elde edilen MD simülasyon sonuçları verilmektedir. $Cu_{60}Zr_{40-x}Ti_x$ (x=0-40) alaşım serisi de hem teknolojideki kullanım alanları açısından hem de MD simülasyon sonuçları açısından oldukça ilginç alaşım serileridir. Şuana kadarki bilgilerimiz doğrultusunda bu

alaşım serisi içinde çok fazla MD simülasyon çalışması yapılmamıştır. $Cu_{60}Zr_{40-x}Ti_x$ (x=0-40) alaşım serisi içinde x=20 olan $Cu_{60}Ti_{20}Zr_{20}$ üçlü alaşımıyla ilgili MD simülasyon çalışması Han ve Teichler (Han ve Teichler, 2007) tarafından Stillinger-Weber (SW) atomlar arası çiftler potansiyeli kullanılarak yapılmıştır. Diğer yandan x=0 olduğu $Cu_{60}Zr_{40}$ ikili alaşımıyla ilgili MD simülasyon çalışması Sun ve Shen (Sun ve Shen, 2009) tarafından Finnis–Sinclair (FS) çok cisim potansiyeli kullanılarak yapılmıştır. Sun ve Shen tarafından MD simülasyon sonuçlarından elde edilen T_g camsı geçiş sıcaklığının deneysel T_g camsı geçiş sıcaklığı değerinden çok büyük çıktığı rapor edilmiştir.

$Cu_{60}Zr_{40-x}Ti_x$ (x=0-40) alaşım serisi için yapılan MD simülasyon çalışmasından elde edilen yapısal özellikler ve GFA parametreleri gibi bazı fiziksel sonuçlar literatürde verilen uygun deneysel sonuçlar ile karşılaştırıldı.

4. 2. 2. 1. BMG $Cu_{60}Zr_{40}$ (x=0) İkili Alaşımı

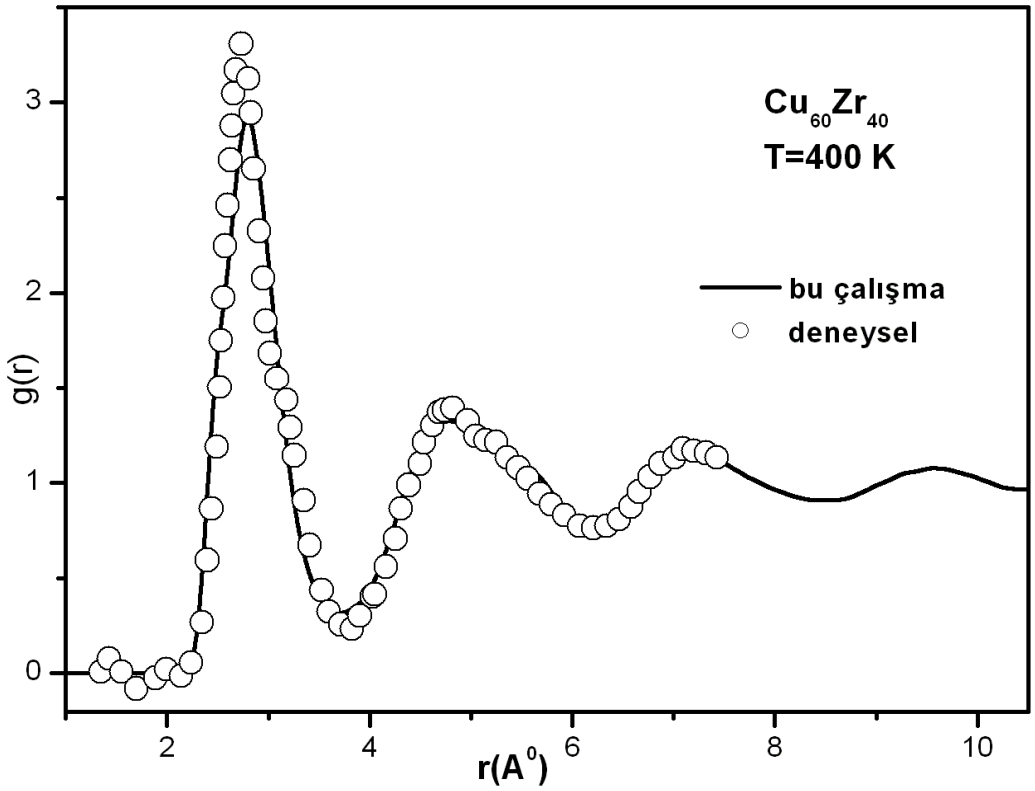
$Cu_{60}Zr_{40-x}Ti_x$ (x=0, 5, 10, 15, 20, 25, 30, 35 ve 40) alaşım serisi içinde x=0 olan $Cu_{60}Zr_{40}$ ikili alaşım serisi için TB çok cisim potansiyeli kullanılarak MD simülasyon çalışmasıyla elde edilen bazı fiziksel özellikler ve GFA parametresi gibi bazı camsı özellikler hesaplandı ve analiz edildi. Sistemin GFA özelliklerini araştırırken farklı soğutma oranlarının T_g camsı geçiş sıcaklığına etkileri araştırıldı. Sistemin kararlı kristal yapısını belirlemek için B2 ve FCC kristal yapılardan elde edilen atom başına hacme karşı atom başına enerji eğrileri ve örgü parametresine karşı enerji değerleri, NVT MD simülasyonla elde edilerek Şekil 4.27'de gösterildi.



Şekil 4.27: $Cu_{60}Zr_{40}$ alaşımı için **a-)** enerji-hacim, **b-)** enerji-örgü parametre eğrileri.

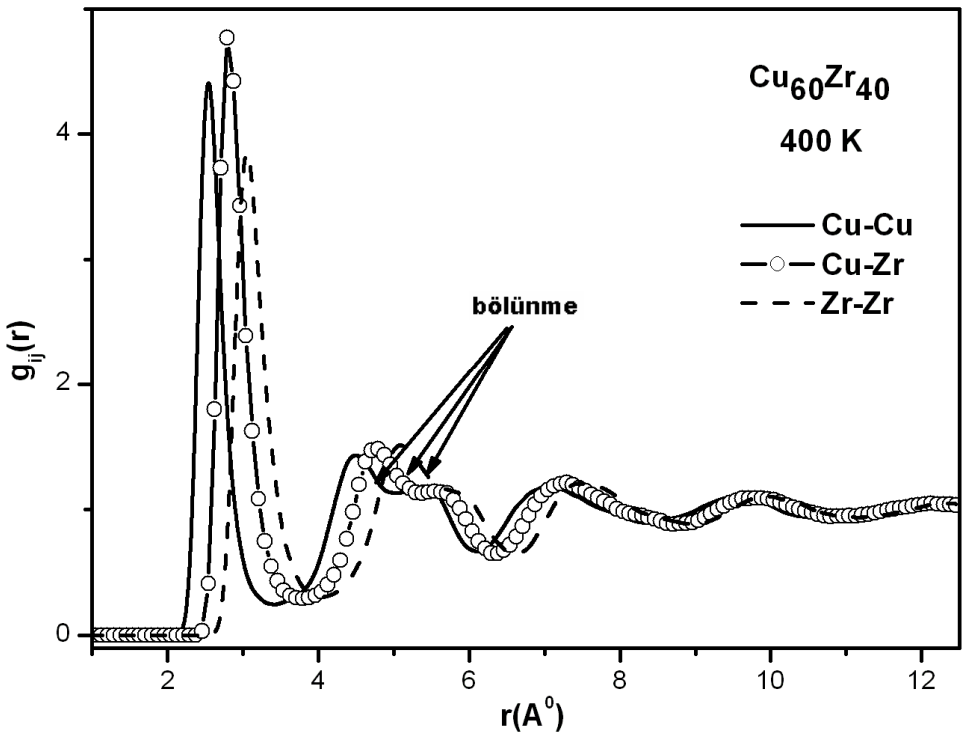
Şekil 4.27 a'da iki farklı kristal B2 ve FCC yapı ile kurulan sistemin enerji-hacim eğrilerinden, B2 kristal yapı ile kurulan sistemin FCC kristal yapıya göre daha minimum enerji ürettiği ve dolaysıyla daha kararlı olduğu görülmektedir. Aynı şekilde Şekil 4.27 b'de BMG $Cu_{60}Zr_{40}$ ikili alaşımı için B2 ve FCC kristal yapılarının örgü parametresine karşı enerji eğrileri verilmektedir. Şekil 4.27 b'de B2 yapısının FCC kristal yapısına göre bu sistem için daha kararlı olduğu görülmektedir. Bu yüzden MD simülasyon çalışması yapılacak olan $Cu_{60}Zr_{40}$ ikili alaşım sistemi B2 kristal yapıya uygun olarak kuruldu. B2 kristal yapılı $Cu_{60}Zr_{40}$ simülasyon kutusunu elde etmek için ilk olarak, B2 kristal yapılı $Cu_{50}Zr_{50}$ sisteminin (10x10x10)x2=2000 atomlu simülasyon kutusu oluşturuldu. Bu adımdan sonra, $Cu_{50}Zr_{50}$ ikili alaşım sisteminin simülasyon kutusunu, $Cu_{60}Zr_{40}$ konsantrasyonlu sisteme dönüştürmek için simülasyon kutusundaki rasgele 200 tane Zr atomu yerine 200 tane Cu atomu yerleştirildi ve başlangıç şartları oluşturuldu. Yeniden oluşturulan simülasyon kutusunda 1200 Cu atomu ve 800 Zr atomu olmak üzere toplamda 2000 atom korunmuş oldu. Daha sonra sistem için gevşeme, ısıtma, dengeye getirme ve soğutma simülasyon prosedürü uygulandı.

Bu sistem için soğutma sürecinde elde edilen MD simülasyon sonuçlarıyla uygun deneysel sonuçların karşılaştırılması yapıldı. $Cu_{60}Zr_{40}$ sistemi için TB çok cisim potansiyeli kullanılarak MD simülasyondan γ=0.5 K/ps soğutma oranı kullanılarak 400 K sıcaklıkta hesaplanan PDF eğrisi ile Mattern vd. (Mattern vd, 2008) tarafından x-ray kırınım yöntemi uygulayarak elde edilen PDF eğrisi, Şekil 4.28'de birlikte verilmektedir. Şekil 4.28'de karşılaştırılan g(r) eğrilerinden görüldüğü gibi, TB çok cisim potansiyeli kullanılarak MD simülasyondan γ=5 K/ps soğutma oranı kullanılarak 400 K sıcaklıkta hesaplanan PDF eğrisi ile deneysel PDF eğrisi oldukça uyumlu görülmektedir. Mattern vd. deneysel PDF eğrisinin ilk maksimum pikinde hafif bir yan pik oluşmaktadır. Bu pik MD simülasyondan elde edilen g(r) eğrisinde görülmemektedir. Diğer yandan birinci maksimum piki takip eden diğer ardıl piklerin genliklerinin ve pik konumlarının deneyselle oldukça tutarlı oldukları görülmektedir. Camsı metaller için adeta bir imza görevi gören g(r) eğrisinin ikinci maksimum pikindeki bölünme, hem deneysel hem de MD simülasyonla elde edilen PDF eğrisiyle aynı yerde oluşmaktadır. Buda TB çok cisim potansiyelinin bu sistemin yapısal özelliklerini iyi tanımlayabildiğinin bir göstergesidir.



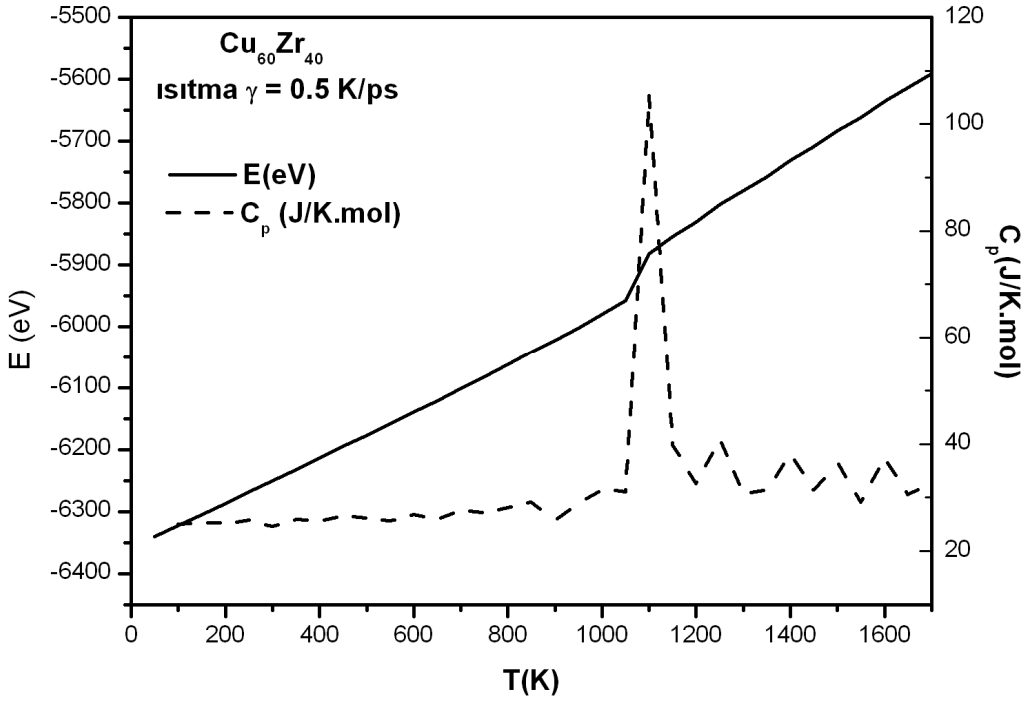
Şekil 4.28: $Cu_{60}Zr_{40}$ alaşımı için hesaplanan PDF eğrileri

Bu sıcaklıktaki camsı davranışı daha net görebilmek için Cu-Cu, Cu-Zr ve Zr-Zr atom çiftleri için 400 K sıcaklıkta elde edilen PPDF eğrileri Şekil 4.29'da verilmektedir. Şekil 4.29'da görüldüğü gibi MD simülasyonla Cu-Cu, Cu-Zr ve Zr-Zr atom çiftleri için hesaplanan g(r) eğrilerinin herbirinin ikinci maksimum piklerinde camsı yapı olduğunun göstergesi olan içe doğru bölünmeler görülmektedir. Cu-Cu atom çifti için elde edilen g(r) eğrisinin en yakın komşu uzaklığını gösteren ilk maksimum piki daha küçük r değerine karşılık gelirken Zr-Zr atom çiftinin en yakın komşu uzaklığı daha büyük r değerine karşılık gelmekte ve Cu-Zr atom çiftinin ilk maksimum piki ise Cu-Cu ve Zr-Zr atom çiftlerinin arasına karşılık gelen r konumunda pik vermektedir.



Şekil 4.29: Camsı $Cu_{60}Zr_{40}$ ikili alaşımı için hesaplanan PPDF eğrileri.

$Cu_{60}Zr_{40}$ ikili alaşımı için ısıtma sürecinde elde edilen sistemin toplam enerjisinin sıcaklıkla değişimi ve sistemin ısı sığası C_p'nin sıcaklıkla değişimi Şekil 4.30' da verilmektedir. Burada verilen sabit basınç altındaki C_p ısı sığası değerleri sistemin entalpisinin sıcaklığa göre türevi alınarak belirlenmiştir. Sistemin oda sıcaklığındaki ısı sığası değeri katılar için verilen 3R değeriyle uyumlu çıkmaktadır. Sistemin düşük sıcaklıklardaki ısı sığası değerleri neredeyse lineer düşerken, sistem için C_p eğrisinde 1050 K civarında büyük bir artış gözlenmektedir. Daha sonra bu artış, yüksek sıcaklıklara doğru lineer olarak düşüş şeklinde görülmektedir. C_p eğrisindeki 1050 K civarındaki artış, sistemin erime noktasına karşılık gelmektedir. Şekil 4.30'da verilen diğer eğri ise sistemin ısıtılması sonucu elde edilen sıcaklığa karşı enerji eğrisidir. Bu eğride de görüldüğü gibi 1050 K civarına kadar olan düşük sıcaklıklarda lineer bir artış gözlenirken 1050 K civarında ise ani artış gözlenmekte ve bu artışın olduğu noktadan itibaren yine lineer fakat farklı bir eğim açısı ile artmaktadır. C_p eğrisinde olduğu gibi enerji-sıcaklık eğrisindeki ani artışın olduğu nokta sistemin erime sıcaklığını karşılık gelmektedir.



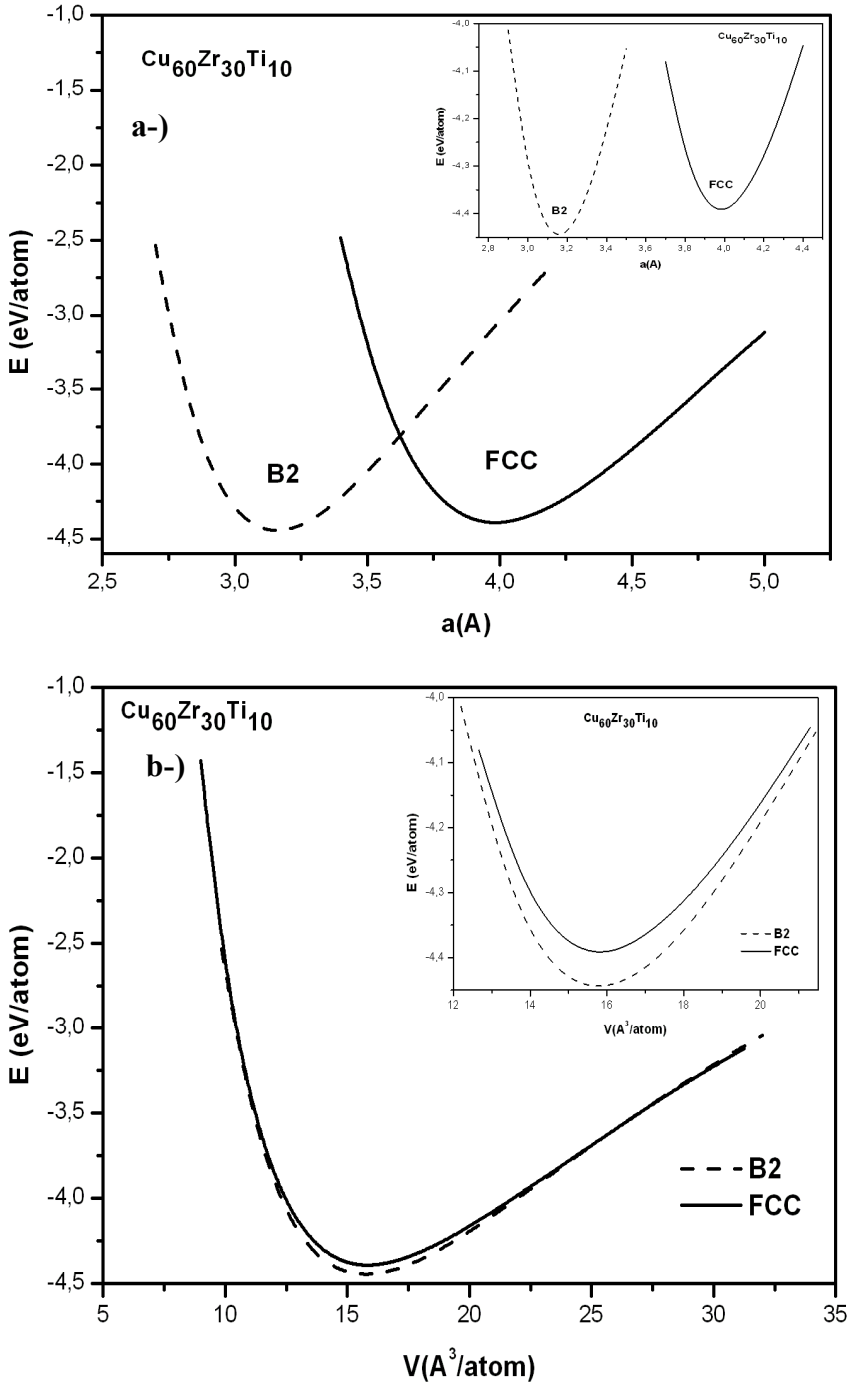
Şekil 4.30: $Cu_{60}Zr_{40}$ ikili alaşımının ısıtma sürecinde elde edilen enerji-sıcaklık ve ısı sığası-sıcaklık eğrileri.

BMG $Cu_{60}Zr_{40}$ ikili alaşımın GFA özelliklerinin ve soğutma hızının T_g camsı geçiş sıcaklığına etkisinin araştırılması için γ=5 K/ps, γ=0.5 K/ps ve γ=0.05 K/ps üç farklı soğutma hızı kullanıldı. Farklı soğutma süreçlerinde elde edilen T_g, T_l ve T_{rg} gibi GFA parametreleri bu bölümün sonunda Tablo 4.9'da verilmektedir.

4. 2. 2. 2. BMG $Cu_{60}Zr_{30}Ti_{10}$ (x=10) Üçlü Alaşımı

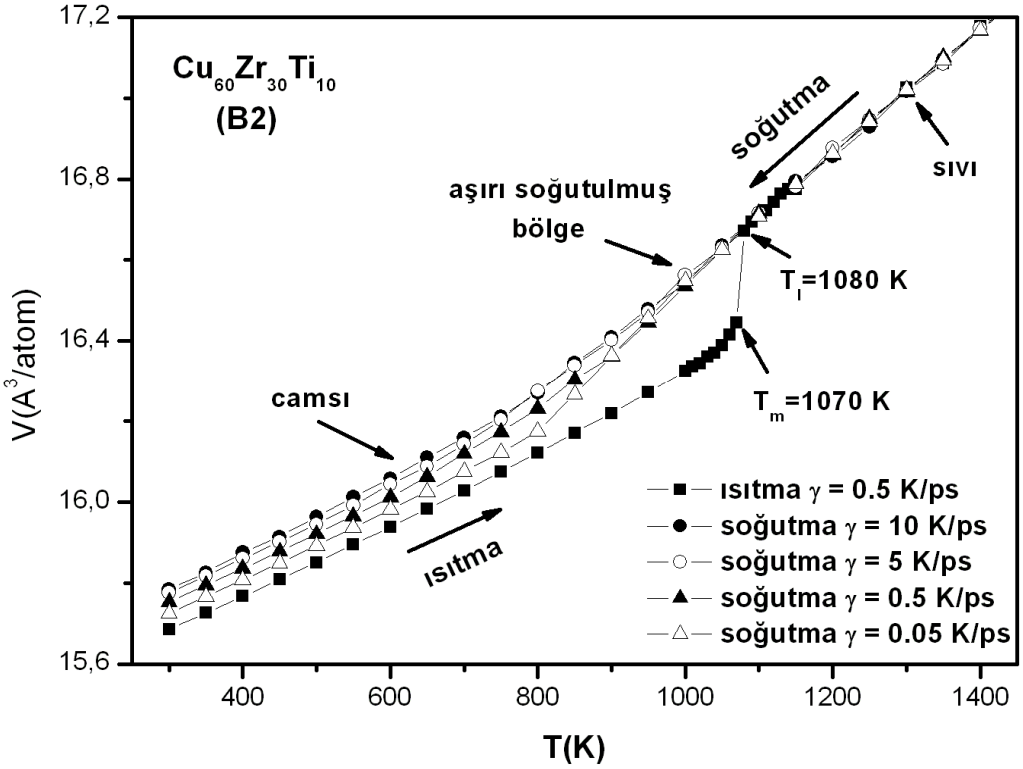
BMG $Cu_{60}Zr_{40-x}Ti_x$ (x=0, 5, 10, 15, 20, 25, 30, 35 ve 40) konsantrasyonlu alaşımların içerisinde en iyi GFA özelliği gösteren üçlü alaşımlardan biride x=10 olan $Cu_{60}Zr_{30}Ti_{10}$ üçlü alaşımıdır. Bu alaşım, hem endüstriyel uygulamalar açısından hem de MD simülasyon çalışması açısından oldukça ilginçtir. Üçlü Cu-Ti-Zr alaşım sistemlerine olan ilgi, bu alaşımların iyi GFA özelliği göstermelerinden dolayı son yıllarda artmaktadır. $Cu_{60}Zr_{30}Ti_{10}$ üçlü alaşım sisteminin TB çok cisim potansiyelli MD simülasyon çalışması için en kararlı yapısını belirmek üzere sistemin oda sıcaklığında hacme karşı enerji ve örgü parametresine karşı enerji eğrileri NVT MD simülasyon ile elde edildi ve Şekil 4.31 a ve b'de karşılaştırmalı olarak verildi. Şekil 4.31 a, b'de

verilen her iki şekilde de yapıların davranışını daha net görebilmek için eğriler daha küçük alanlarda çizdirilerek şekillerin sağ üst köşelerinde verildi. Bu şekillerden de görüldüğü gibi B2 kristal yapı ile elde edilen hem enerji-örgü parametresi hem de enerji-hacim eğrilerinin FCC kristal yapıdan daha derin eğriler vermektedir. Dolayısıyla B2 kristal yapının bu sistem için FCC kristal yapıya göre daha kararlı olduğu görülmektedir.



Şekil 4.31: $Cu_{60}Zr_{30}Ti_{10}$ alaşımı için **a-)** enerji-örgü parametre, **b-)** enerji-hacim değişim eğrileri.

MD simülasyon çalışması yapılacak olan $Cu_{60}Zr_{30}Ti_{10}$ üçlü alaşım sisteminin 0 K sıcaklıktaki kristal yapısı B2 kristal yapıya uygun olarak oluşturuldu. Simülasyon kutusuna toplamda (10x10x10)x2=2000 atom yerleştirildi. Başlangıçta simülasyon kutusu 1000 tane Cu ve 1000 tane Zr atomu olmak üzere toplamda 2000 atomlu B2 kristal yapılı $Cu_{50}Zr_{50}$ sistemi olarak oluşturuldu. Bu ikili alaşım konsantrasyonundan, $Cu_{60}Zr_{30}Ti_{10}$ üçlü alaşım konsantrasyonunu oluşturmak için B2 kristal yapılı simülasyon kutusu içindeki 200 tane Zr atomu yerine rasgele 200 tane Ti atomu ve yine 200 tane Zr atomu yerinede 200 tane Cu atomları rasgele yerleştirildi. $Cu_{60}Zr_{30}Ti_{10}$ sistemi için oluşturulan simülasyon kutusundaki yeni dağılıma göre, simülasyon kutusu 1200 tane Cu atomu, 200 tane Ti atomu ve 600 tane Zr atomu olmak üzere 2000 atom bulunmaktadır. Başlangıç şartları oluşturulan sisteme daha sonra gevşeme, ısıtma, dengeye getirme ve soğutma gibi MD simülasyon prosedürleri uygulandı. BMG $Cu_{60}Zr_{30}Ti_{10}$ üçlü alaşımının γ=0.5 K/ps ısıtma oranı ve farklı soğutma oranlarıyla (γ=10 K/ps, γ=5 K/ps, γ=0.5 K/ps ve γ=0.05 K/ps) elde edilen sıcaklığa karşı hacim eğrileri Şekil 4.32'de verilmektedir (Celtek ve Dalgıc, 2011).



Şekil 4.32: $Cu_{60}Zr_{30}Ti_{10}$ alaşımı için ısıtma ve soğutma süreçlerinde elde edilen hacim-sıcaklık eğrileri.

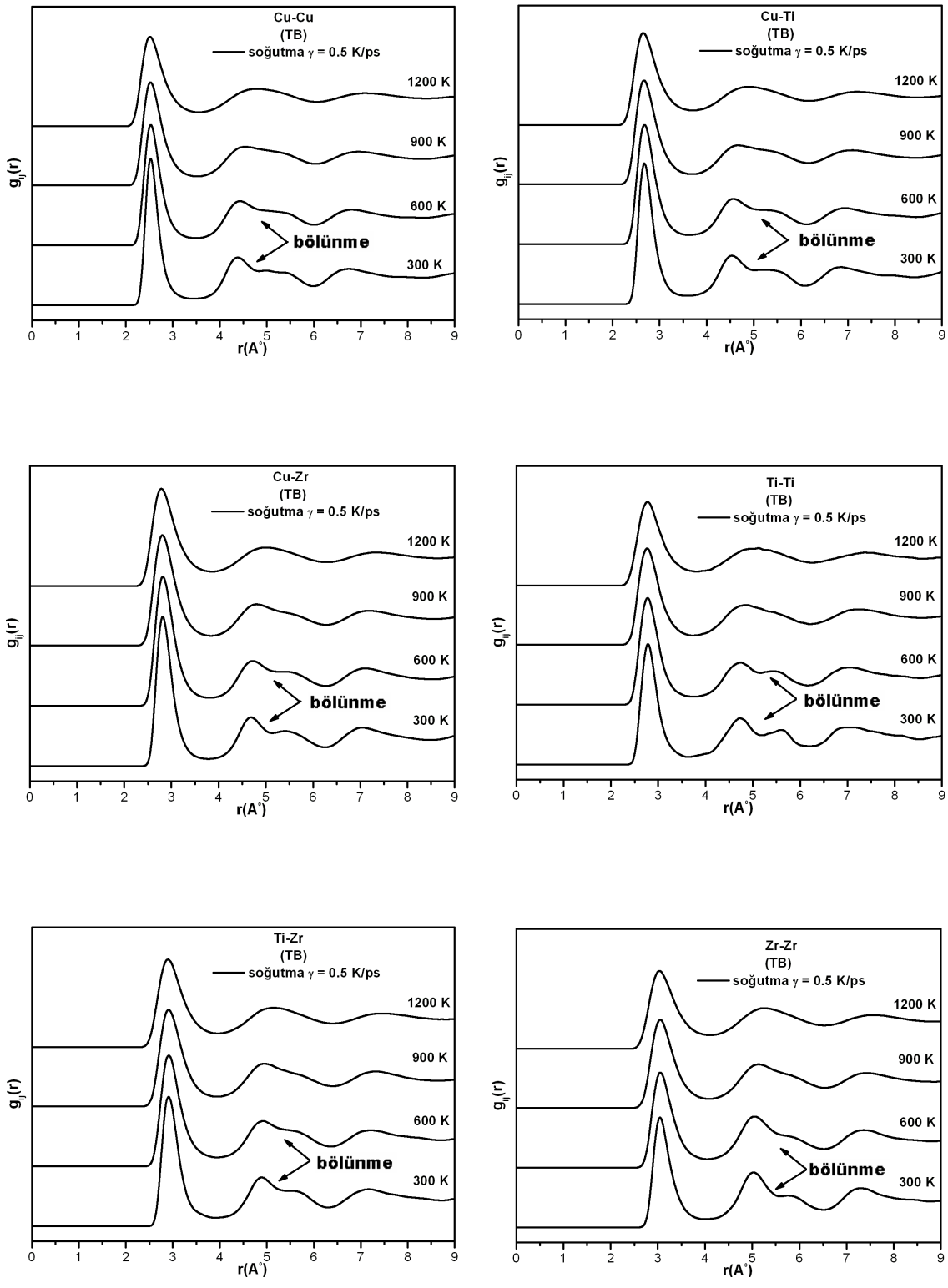
Isıtılan sistemin hacim sıcaklık eğrisi 1070 K sıcaklığa kadar belli bir açıyla lineer olarak artarken 1070 K ve 1080 K arasında hacim değerinde büyük bir artış gözlenmektedir. Bu artışın veya kırılmanın başladığı nokta sistemin erime noktasını göstermektedir. Sistemin 1080 K sıcaklıkta faz değiştirerek katı fazdan tamamen sıvı faza geçtiği hacim-sıcaklık eğrisinden görülebilmektedir. Sistemin eriyip sıvı faza geçmesinden sonra 1080 K ve 1450 K aralığında yine hacim-sıcaklık eğrisinde farklı bir eğim açıyla lineer artış devam etmektedir.

Sistemin sıvı faza geçtiği 1080 K üzerindeki sıcaklıklarda γ=0.5 K/ps ısıtma oranıyla ısıtılan ve dört farklı γ=10 K/ps, γ=5 K/ps, γ=0.5 K/ps ve γ=0.05 K/ps soğutma oranıyla soğutulan sistemin sıcaklığa karşı hacim eğrileri neredeyse tamamen üst üste çıkmaktadır. Buda sistem içinde bulunan atomların bu sıcaklık aralığında yeterince hızlı hareket edebildiklerinin ve diğer bir deyişle sistemin bu sıcaklık aralığında sıvı olduğunun göstergesidir. Sistemin soğutma sürecinde erime noktası ve camsı geçişin başladığı noktalar arasında ise yine farklı soğutma oranlarıyla elde edilen sıcaklığa karşı hacim eğrileri hemen hemen aynı eğim açısı ile düşerken, gerçekte aşırı soğutulmuş bölge olan bu aralıkta sistemin halen sıvı yapı özelliklerine sahip olduğu görülmektedir. Daha düşük sıcaklıklara inildiğinde bu lineer düşüşün bozulduğu ve farklı soğutma oranlarıyla elde edilen eğrilerin eğimlerinin farklılık göstermeye başladığı görülmektedir. Şekil 4.32'de görüldüğü gibi daha hızlı soğutma oranlarıyla soğutulan sistem daha büyük hacme sahipken, soğutma hızı azaldıkça sistemin hacminin de sıcaklıktaki değişime bağlı olarak düştüğü görülmektedir. Daha hızlı soğutma oranlarına göre daha yavaş soğutma oranlarıyla yapılan MD simülasyon çalışmalarında sistemin gevşemesi veya dengeye gelmesi için daha çok simülasyon adımına sahip olması bu ayrımın oluşmasına neden olmaktadır.

BMG $Cu_{60}Zr_{30}Ti_{10}$ üçlü alaşımının γ=0.5 K/ps soğutma oranı ile soğutulması sonucu sistemin yapısal değişimini daha iyi görebilmek veya anlayabilmek için 300 K, 600 K, 900 K ve 1200 K'deki Cu-Cu, Cu-Zr, Cu-Ti, Zr-Zr, Ti-Zr ve Ti-Ti atom çiftleri için elde edilen PPDF eğrileri Şekil 4.33'de verilmektedir. Sistem için erime sıcaklığının T_m=1070 K üzerindeki sıcaklıklar olan 1080 K ve 1450 K arasında bütün atom çiftleri için elde edilen PPDF eğrilerinin sıvılara has olan PDF eğrileri ürettiği veya klasik sıvı yapı davranışı gösterdiği görülmektedir. Sistemin erime sıcaklığı noktası ve camsı geçiş gösterdiği noktaya karşılık gelen aşırı soğutulmuş bölgede olan

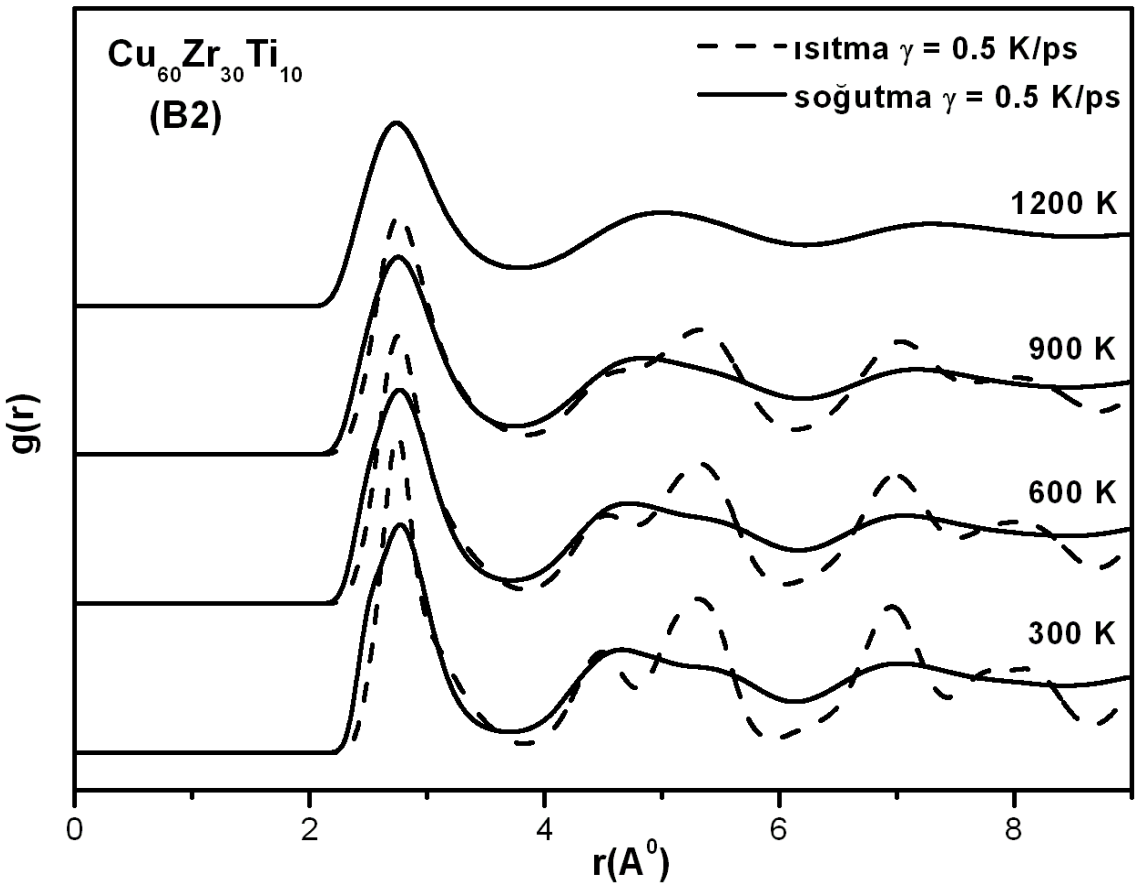
900 K sıcaklıktaki bütün atom çiftleri için elde edilen PPDF eğrilerinin ikinci piklerinde bölünme görülmesine rağmen bu bölünme tamda camsı geçiş göstergesi olmamaktadır. Camsı geçişi daha iyi görebilmek için hacim-sıcaklık, entalpi-sıcaklık, ısı sığası-sıcaklık ve R^{WA} parametresi-sıcaklık eğrilerinin incelenip analiz edilmesi gerekir. Ama yinede BMG $Cu_{60}Zr_{30}Ti_{10}$ üçlü alaşım sisteminin B2 kristal yapılı $Cu_{50}Zr_{50}$ ikili alaşımında olduğu gibi daha yüksek sıcaklıklarda camsı geçiş göstereceği aşikardır. Daha düşük sıcaklıklar olan 600 K'de bütün Cu-Cu, Cu-Ti, Cu-Zr, Ti-Ti, Ti-Zr ve Zr-Zr atom çiftleri için elde edilen PPDF eğrilerinin ikinci pikinde BMG camsı sistemlerin en belirgin karakteristik özelliklerinden olan bölünmelerin oluştuğu görülmektedir. Bu bölünmeler oda sıcaklığı olan 300 K'de daha derinleşerek kendini göstermektedir. Düşük sıcaklıklarda bütün atom çiftlerinde görülen bu bölünmeler sistemin sıvı yapıdan direkt olarak camsı yapıya geçişinin bir göstergesidir. $Cu_{60}Zr_{30}Ti_{10}$ üçlü alaşım sistemi için diğer γ=10 K/ps, γ=5 K/ps ve γ=0.05 K/ps soğutma oranlarıyla elde edilen bütün PPDF eğrilerinde aynı davranış gözlemlendi.

BMG $Cu_{60}Zr_{30}Ti_{10}$ üçlü alaşımı için dört farklı soğutma γ=10 K/ps, γ=5 K/ps, γ=0.5 K/ps ve γ=0.05 K/ps oranlarıyla yapılan çalışmada, sistemin sıvı yapıdan camsı yapıya geçiş yaptığı gözlenmiştir. TB çok cisim potansiyeli kullanarak yapılan MD simülasyon çalışmasında bu sistem için çok yavaş soğutma oranlarında bile kristalizasyon olayı gerçekleşmemiştir. Bu sıvı-kristal faz geçişinin gerçekleşmeyişi, hacim-sıcaklık, PDF ve PPDF eğrilerinden de görülebilmektedir. $Cu_{60}Zr_{30}Ti_{10}$ üçlü alaşım sisteminin yapısal olarak değişimini daha iyi inceleyebilmek için, yine 300 K, 600 K, 900 K ve 1200 K sıcaklıklarda elde edilen PDF eğrileri Şekil 4.34'de verilmektedir. Bu şekilden de görüldüğü gibi hem ısıtma hem de soğutma sürecinde erime noktasının üzerinde olan 1200 K sıcaklıkta her iki eğrinin de tamamen üst üste olduğu görülmektedir. Aşırı soğutulmuş bölgeye karşılık gelen 900 K sıcaklıkta ise ısıtma sürecinden elde edilen g(r) eğrisinin katılara has olan ikinci ve üçüncü maksimum piklerinde daha keskin pikler verdiği görülürken soğutma sürecinde elde edilen g(r) eğrisinin tamamen sıvılara has bir PDF eğrisi üretttiği görülmektedir. Daha düşük sıcaklıklarda 600 K'de ısıtmadan elde edilen g(r) eğrilerinin derinlikleri ve maksimum piklerinin yükseklikleri 900 K sıcaklıktaki g(r) eğrilerine göre daha belirginleşirken, soğutma sonucu elde edilen PDF eğrisinin ikinci maksimum pikinde bir bölünme gözlenmektedir. Sistem daha da düşük sıcaklıklarda incelendiğinde;



Şekil 4.33: $Cu_{60}Zr_{30}Ti_{10}$ alaşımı için soğutma sürecinde farklı sıcaklıklarda elde edilen PPDF eğrileri.

300 K'de ısıtmadan elde edilen PDF eğrilerinin 600 K ve 900 K sıcaklıklardaki g(r) eğrilerine göre daha derin ve daha yüksel pikler verdiği görülürken, γ=0.5 K/ps soğutma oranıyla soğutulan sistemden elde edilen PDF eğrisinin ikinci pikindeki camsı sistemler has olan bu bölünme daha da netleşmektedir.

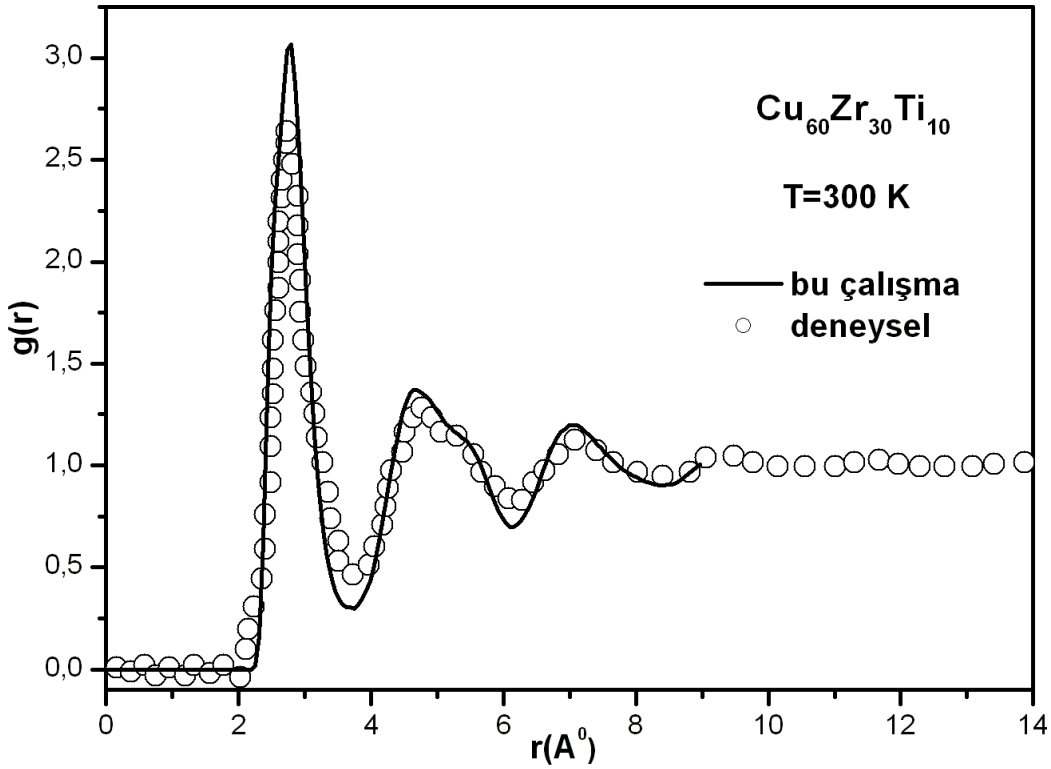


Şekil 4.34: $Cu_{60}Zr_{30}Ti_{10}$ alaşımı için ısıtma ve soğutma süreçlerinde farklı sıcaklıklarda elde edilen PDF eğrileri.

Bu bölümde çalışılan sistemin literatürdeki deneysel sonuçlarıyla MD simülasyon elde edilen sonuçların karşılaştırması verildi. Özellikle tezin amacı çok bileşenli (ikili ve daha çok bileşenli alaşımlar) BMG alaşımların GFA özelliklerinin araştırılması olduğu için deneysel olarak soğutma sürecinden elde edilen hem yapısal hem de GFA parametrelerinin karşılaştırılması yapıldı.

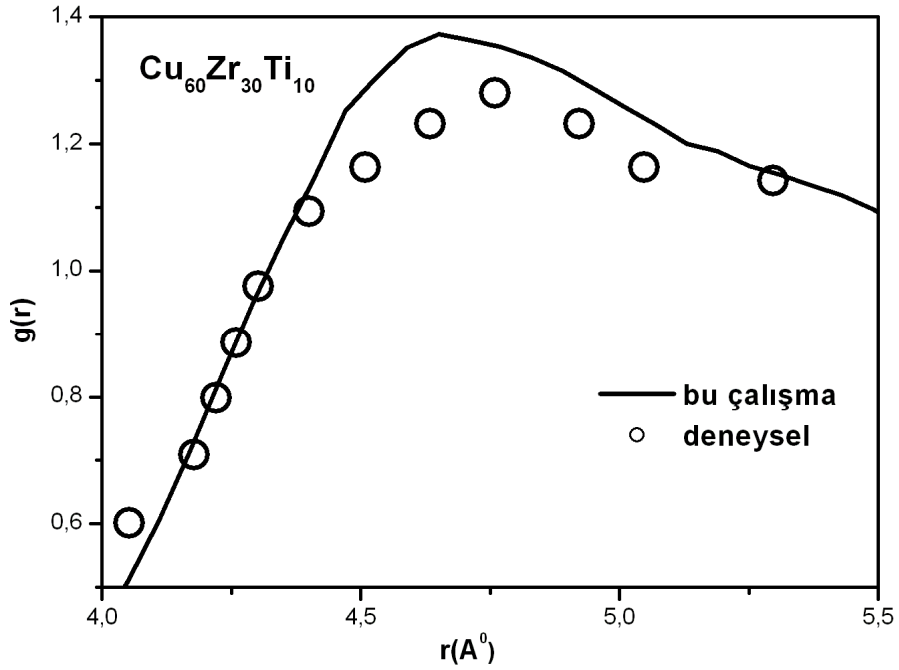
$Cu_{60}Zr_{30}Ti_{10}$ üçlü sistem için γ=0.5 K/ps soğutma oranıyla soğutulan sistemin 300 K sıcaklıkta elde edilen PDF eğrisi ile Louzguine-Luzgin vd. (Louzguine-Luzgin vd, 2008) tarafından deneysel x-ray kırınım yöntemiyle elde ettikleri PDF eğrileri Şekil

4.35'de verilmektedir.



Şekil 4.35: $Cu_{60}Zr_{30}Ti_{10}$ alaşımı için hesaplanan PDF eğrileri

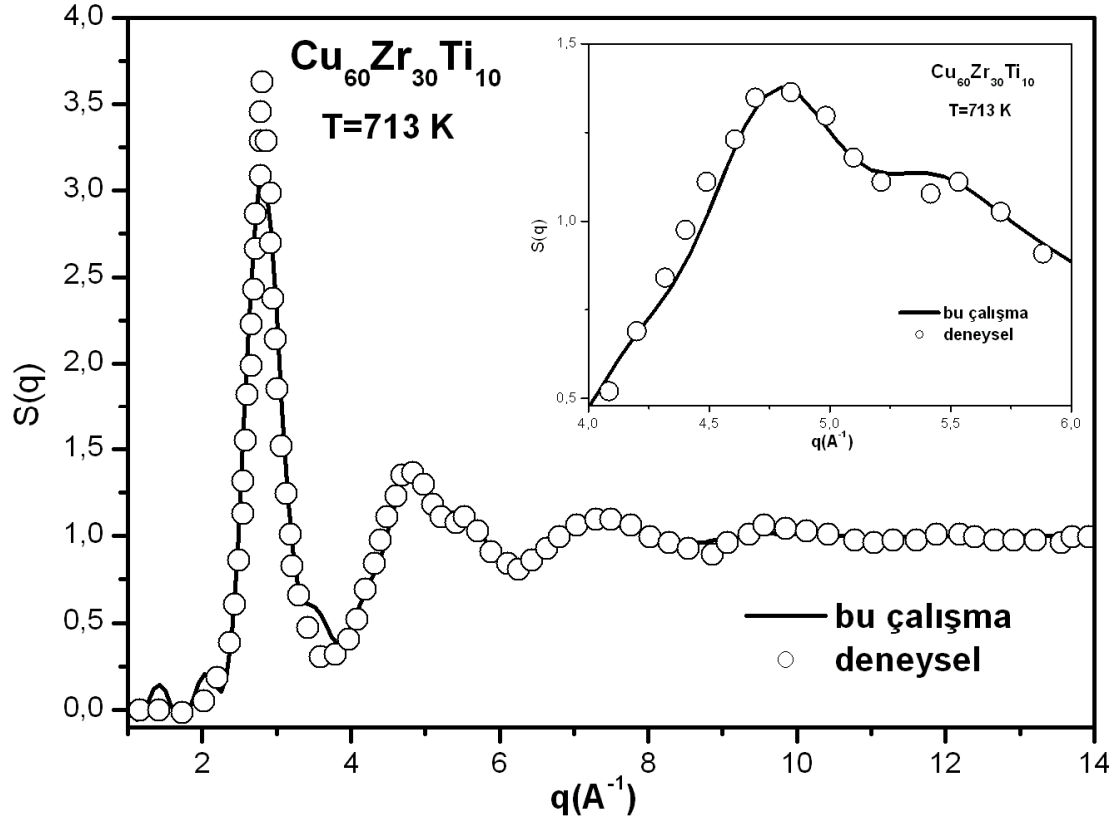
Şekil 4.35'de görüldüğü gibi deneysel g(r) eğrisinin en yakın komşu uzaklığına karşılık gelen ilk maksimum pikinin konumu ile TB çok cisim potansiyeli kullanılarak MD simülasyon yöntemden elde edilen PDF eğrisinin ilk maksimum pikinin konumu örtüşmektedir. MD simülasyon yöntemiyle hesaplanan PDF eğrisinin ilk maksimum pikinin yüksekliği deneysele göre daha yüksek pik vermektedir. Aynı şekilde ikinci ve üçüncü komşu uzaklıklarına karşılık gelen diğer piklerin konumları da uyuşmaktadır. MD simülasyon ve deneysel yöntemden elde edilen PDF eğrilerinin ikinci ve üçüncü maksimum ve minimum piklerinin hem yükseklikleri hem de bu piklerin genlikleri oldukça uyumlu çıkmaktadır. En önemlisi çalışılan camsı sistemler ait olan ve adeta bu sistemler için bir kriter olan ikinci maksimum pikteki bölünme her iki yöntemle elde edilen g(r) eğrilerinde aynı yerde görülmektedir. Bu bölünmelerin daha net görülebilmesi için PDF eğrilerinin ikinci maksimum pikine karşılık gelen 4 Å - 5.5 Å aralığı daha genişletilmiş olarak çizdirilerek Şekil 4.36'da verilmektedir.



Şekil 4.36: $Cu_{60}Zr_{30}Ti_{10}$ alaşımı için hesaplanan PDF eğrileri

Şekil 4.36'da görüldüğü gibi her iki yöntemle elde edilen PDF eğrilerinin ikinci maksimum piklerindeki bölünme yaklaşık olarak 5 Å ile 5.25 Å arasında görülmektedir. Bu sonuçlara göre MD simülasyon yöntem ile hesaplanan PDF eğrisi ile deneysel (Louzguine-Luzgin vd, 2008) g(r) eğrisi oldukça uyumlu çıkmaktadır. Bu sonuçlardan da TB çok cisim potansiyelinin Cu-Ti-Zr alaşımlarının hem yapısal hem de GFA özelliklerini açıklamada oldukça başarılı olduğu söylenebilir.

Diğer yandan BMG $Cu_{60}Zr_{30}Ti_{10}$ üçlü alaşımı için γ=0.5 K/ps soğutma oranıyla soğutulan sistemden 713 K sıcaklıkta elde edilen PDF eğrisine Fourier dönüşümü yapılarak elde edilen SF eğrisi ile Mattern vd. (Mattern vd, 2007) tarafından deneysel yöntemle elde edilen SF eğrisi karşılaştırmalı olarak Şekil 4.37'de verilmektedir.



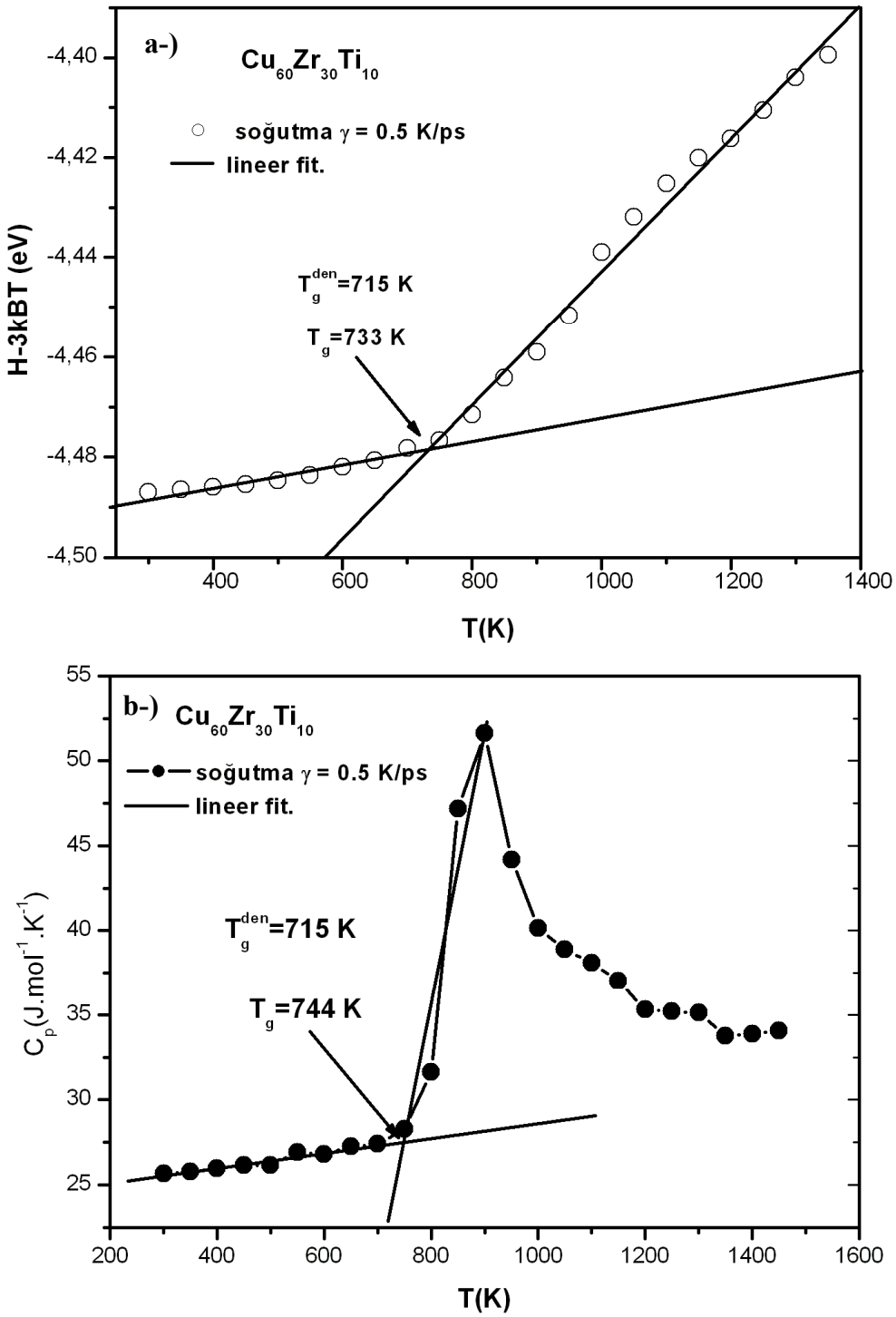
Şekil 4.37: $Cu_{60}Zr_{30}Ti_{10}$ alaşımı için hesaplanan SF eğrileri

Şekil 4.37'de görüldüğü gibi deneysel ve MD simülasyon sonucu elde edilen SF eğrilerinin ilk maksimum piklerinin konumları üst üste çıkmaktadır. Deneysel SF eğrisinin ilk maksimum piki MD simülasyonla elde edilen SF eğrisine göre daha yüksek pik verirken ikinci maksimum pikler ise birbiriyle neredeyse üst üste çıkmaktadır. Ayrıca BMG'lere ait olan SF eğrilerinin ikinci maksimum piklerindeki bölünme, hem deneysel SF eğrisinde hem de MD simülasyonla elde edilen SF eğrisinde görülmektedir. Şekil 4.31'den de görüldüğü gibi ikinci maksimum pikte bölünmenin olduğu noktalardaki piklerin hem konumları hem de genlikleri deneyselle oldukça tutarlıdır. Bu uyumu daha net görebilmek için toplam SF eğrileri, ikinci maksimum piklerine karşılık gelen q=4 $Å^{-1}$ ile q=6 $Å^{-1}$ dar aralığında çizdirilerek Şekil 4.31'in sağ üst köşesinde verildi. Bu büyültülmüş şekilden de görüldüğü gibi MD simülasyon ile deneysel SF eğrilerinin camsıların yapısal karakteristik özelliği olan ikinci maksimum pikteki bölünmeler birbiriyle üst üste çıkarak iyi bir uyum göstermektedir. Aynı MD ve deneysel SF eğrilerinin ardıl piklerinin konumları ve genlikleri birbiriyle uyumlu

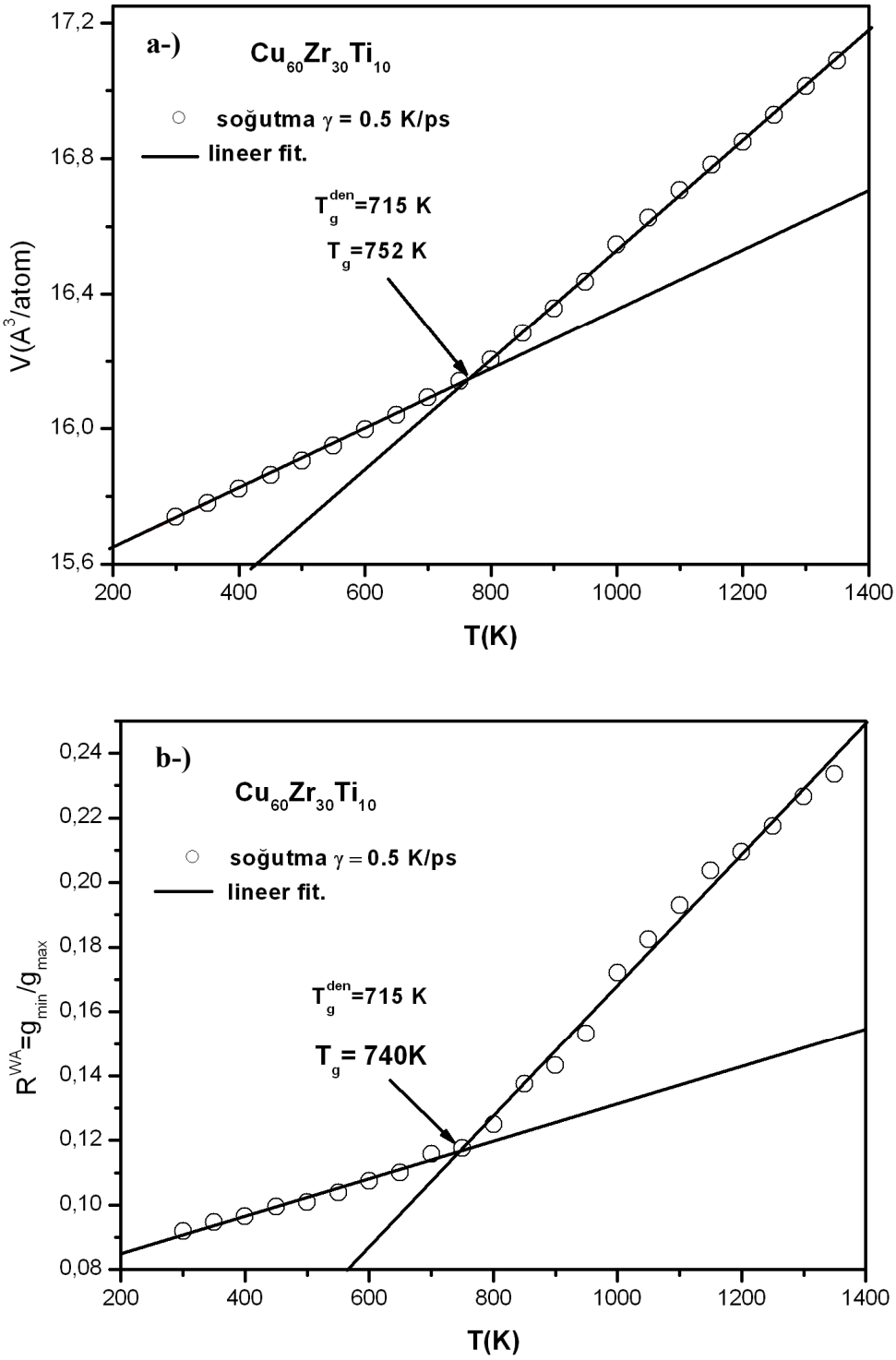
çıkmaktadır.

$Cu_{60}Zr_{30}Ti_{10}$ üçlü alaşımı erime noktasından daha yüksek sıcaklıklarda NVT kanonik topluluğu kullanılarak dengeye getirildikten sonra farklı soğutma oranlarıyla soğutuldu. Soğutulan sistem soğutma oranına bağlı olarak farklı sıcaklık noktalarında camsı yapıya geçmektedir. Camsı yapıya geçen bir sistemde en önemli parametre, T_g camsı geçiş sıcaklığıdır. Bu parametreyi belirlemek için daha öncede bahsedilen birçok yöntem vardır. Bu çalışmada çoğunlukla, T_g camsı geçiş sıcaklığını ve T_x kristalizasyon sıcaklığını belirlemek için R^{WA} parametresine başvuruldu.

Diğer çalışmalardan farklı olarak $Cu_{60}Zr_{30}Ti_{10}$ üçlü alaşımı için bu dört farklı yöntem kullanılarak γ=0.5 K/ps soğutma oranı için T_g camsı geçiş sıcaklığı belirlendi ve bu sonuçlar tartışıldı. Aynı soğutma oranı kullanılarak hesaplanan ve çizdirilen entalpi-sıcaklık ve ısı sığası-sıcaklık eğrileri Şekil 4.38 a ve b'de, hacim-sıcaklık ve R^{WA} parametresi-sıcaklık eğrileri ise Şekil 4.39 a ve b'de verilmektedir. Şekil 4.38 a'da verilen sıcaklığa karşı atom başına entalpinin değişimi grafiğinde, düşük sıcaklıklarda, 300 K-750 K arasında, sıcaklığın artmasıyla birlikte lineer bir artış gözlenirken, 800 K civarında entalpi-sıcaklık eğrisinde ani bir kırılmayla birlikte daha büyük sıcaklıklara doğru farklı bir açıyla lineer olarak arttığı gözlenmektedir. Her iki lineer artışın olduğu noktalara kendi içinde fitlendi ve bu fit doğrularının kesiştiği nokta belirlendi. Belirlenen bu nokta sistemin T_g camsı geçiş sıcaklığına karşılık gelmektedir. Şekil 4.38 a'nın y eksenindeki verilen H-3kBT ifadesinde H, entalpiyi ve 3kBT ise sistemin T sıcaklığındaki salınım enerjisini ifade etmektedir. Şekil 4.38 b'de verilen grafikte ise aynı soğutma oranıyla soğutulan sistemin sabit basınç altında hesaplanan C_p ısı sığasının sıcaklıkla değişim eğrisi verilmektedir. Isı sığası sabit basınç altında entalpinin sıcaklığa göre türevi alınarak hesaplanmıştır. Şekil 4.38 b'de görüldüğü gibi soğutulan sistemin sıcaklığının düşmesiyle birlikte yüksek sıcaklıklarda 1000 K-1400 K arasında C_p değerleri düzgün olarak artarken 950 K sıcaklıktan itibaren ani bir artış göstererek en büyük değerine 900 K'de ulaşmaktadır. Sıcaklığın azalmasıyla birlikte bu noktadan itibaren C_p değerleri 750 K sıcaklığa kadar ani düşüşünü sürdürmektedir. 750 K'den itibaren düşük sıcaklıklara doğru sıcaklığın azalmasıyla birlikte C_p eğrisinde neredeyse lineer bir azalış görülmektedir. Düşük sıcaklıklarda C_p değeri harmonik katılar için klasik Dulong-Petit değeri olarak bilinen $C_p \approx 25$ J mol^{-1} K^{-1} değerine çok yakın sonuçlar vermektedir.



Şekil 4.38: $Cu_{60}Zr_{30}Ti_{10}$ alaşımı için, **a-)** entalpi-sıcaklık, **b-)** ısı sığası-sıcaklık eğrileri.

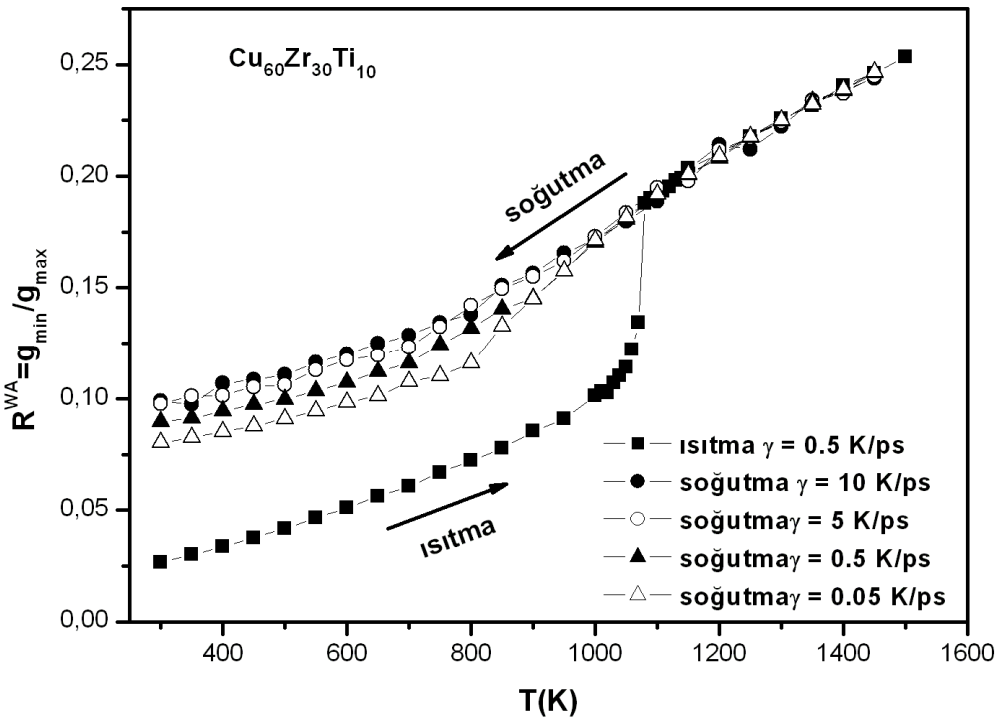


Şekil 4.39: $Cu_{60}Zr_{30}Ti_{10}$ alaşımı için, **a-)** hacim-sıcaklık, **b-)** R^{WA}-sıcaklık eğrileri.

Şekil 4.39 a'da γ=0.5 K/ps soğutma hızı ile soğutulan sistemin sıcaklığa karşı hacim eğrisi verilmektedir. Bu grafikte de verildiği gibi, hacim sıcaklık eğrisinden T_g camsı geçiş sıcaklığını belirlemek diğer grafik çeşitlerine göre daha zor görülmektedir. Sıcaklığın azalmasıyla birlikte düşük sıcaklıklarda bir değişimin olup olmadığı belli belirsizdir. Oysa diğer grafiklerde bu değişim çok net belli olmaktadır. Şekil 4.39 a'da 300 K ile 750 K arasında sıcaklığın armasıyla birlikte hacim eğrisi de lineer olarak artmaktadır. Tam 750 K civarında bir kırılma olmakta ve 800 K ile 1400 K arasındaki yüksek sıcaklıklarda farklı bir açı ile hacim eğrisi sıcaklığın artmasıyla birlikte tekrar lineer bir artış göstermektedir. Bu iki farklı açıyla lineer olarak artan hacim-sıcaklık doğrularına lineer fitler çekilerek kesişme noktaları belirlenmiştir. Diğer entalpi-sıcaklık ve ısı sığası-sıcaklık grafikerinde olduğu gibi bu kesişme noktası γ=0.5 K/ps soğutma oranıyla soğutulan sistemin T_g camsı geçiş sıcaklığını vermektedir. Burada belirlenen T_g=752 K değeri deneysel T_g=715 K (Concustell vd, 2004) ve diğer metotlarla hesaplanan değerlere göre daha büyük değer vermektedir. Bunun nedeni ise hacim-sıcaklık eğrisinde değişimin veya kırılmasının olduğu noktanın diğer metotlara göre çok net belirlenememesidir.

Şekil 4.39 b'de ise bu çalışmada diğer alaşım türleri içinde tercih edilen R^{WA} parametresinin sıcaklıkla değişim eğrisi görülmektedir. Diğer metotlar arasında T_g camsı geçiş sıcaklığının belirlenmesinde en çok başvurulan metot R^{WA} parametresidir. Bu yüzden çoğunlukla bu çalışmada da bu yöntem tercih edilmiştir. Şekil 4.39 b'de de görüldüğü gibi R^{WA} parametresinin sıcaklıkla değişim eğrisinde 300 K ile 750 K arasında daha küçük açıyla lineer artış devam ederken, 750 K sıcaklıktan itibaren daha yüksek sıcaklıklara doğru daha büyük bir açı ile lineer olarak artmaya devam etmektedir. Yine bu iki farklı açı ile lineer olarak artan doğrulara çekilen lineer fit doğrularının kesişme noktalarından yararlanarak sistemin T_g camsı geçiş sıcaklığı belirlenmiştir. Yukarıda verilen dört farklı metot ile hesaplanan T_g camsı geçiş değerleri birbirlerine çok yakın çıkmıştır. Diğer yandan deneysel T_g değerinden biraz büyük çıkmalarına rağmen deneyden gelebilecek hatalar ve MD simülasyondan gelebilecek hatalar göz önünde bulundurulduğunda değerlerin oldukça uyumlu çıktığını söylemek mümkündür.

Farklı soğutma oranları ve γ=0.5 K/ps ısıtma oranı ile hesaplanan R^{WA} parametre değerlerinin sıcaklıkla değişim eğrileri Şekil 4.40'da verilmektedir.

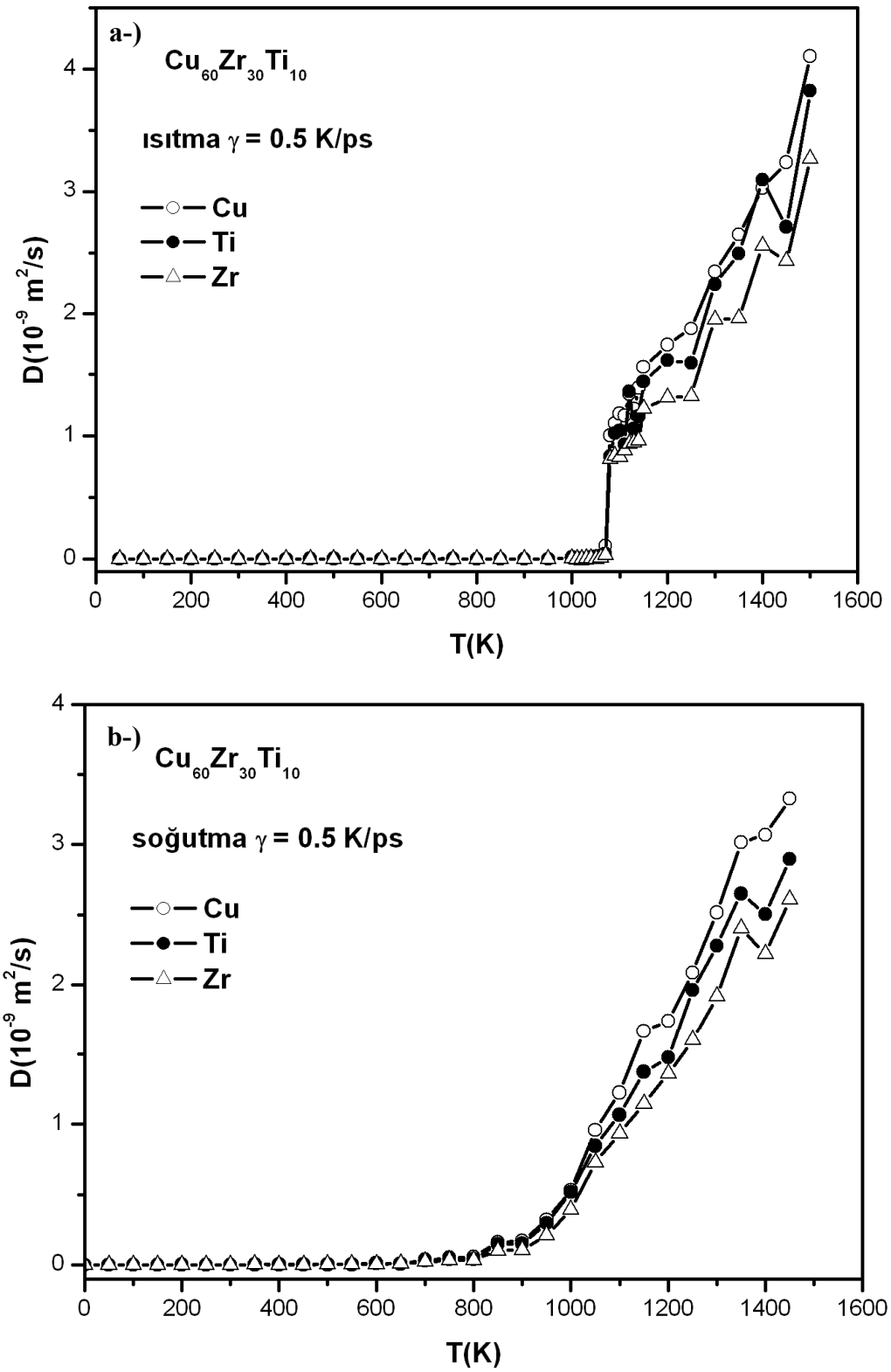


Şekil 4.40: $Cu_{60}Zr_{30}Ti_{10}$ alaşımı için ısıtma ve soğutma süreçlerinde hesaplanan R^{WA} parametrelerinin sıcaklıkla değişim eğrileri.

Şekil 4.40'da görüldüğü gibi ısıtma sürecinde elde edilen R^{WA} parametresinin sıcaklıkla değişim eğrisinde, 300 K'den başlayarak erime noktası civarına kadar lineer bir artış gözlenirken, 1070 K'de ani bir sıçrama veya R^{WA} parametresinde ani bir artış meydana gelmektedir. Bu artışın meydana geldiği nokta T_m erime noktası olarak bilinmekte ve artışın bittiği 1080 K ise T_l sıvı olma sıcaklığı olarak bilinmektedir. T_l sıvı olma sıcaklığından itibaren daha büyük sıcaklıklara doğru R^{WA} parametre değerlerinin farklı bir açı ile lineer artış gösterdiği görülmektedir. Diğer yandan dört farklı γ=10 K/ps, γ=5 K/ps, γ=0.5 K/ps ve γ=0.05 K/ps soğutma oranıyla elde edilen R^{WA} parametre değerlerinin T_l sıvı olma sıcaklığı ile 1500 K arasında neredeyse üst üste çıktığı görülmektedir. Bu da, bu noktalarda hesaplanan PDF eğrilerinin hem ısıtma sürecinde hem de soğutma süreçlerinde aynı değerleri verdiğini gösterir. Diğer bir deyişle sıcaklıktaki artmaya bağlı olarak bu yüksek sıcaklık değerlerinde sistem içinde bulunan atomların yeterince hızlı hareket edebildiklerini gösterir. Dört farklı soğutma oranıyla

elde edilen R^{WA} parametre değerleri 1500 K'den 950 K sıcaklığa kadar neredeyse aynı açı ile lineer olarak azalırken, 950 K'den itibaren sistemin soğutma hızına bağlı olarak farklı açılarla azalmaktadır. Sistemin soğutma oranı azaldıkça R^{WA} parametre değerlerinin daha küçük değerlere doğru değiştiği görülmektedir. En hızlı soğutma oranında (γ=10 K/ps) R^{WA}, en büyük değerini alırken en yavaş soğutma oranında (γ=0.05 K/ps) R^{WA} parametresinin en küçük değerini aldığı görülmektedir. Soğutma oranına bağlı olarak R^{WA} parametresinin sıcaklıkla değişimindeki farklılıklar çok net olarak görülebilmektedir.

$Cu_{60}Zr_{30}Ti_{10}$ üçlü alaşımı için γ=0.5 K/ps ısıtma oranıyla ısıtılan sistem ve yine aynı oranla soğutulan sistem için elde edilen öz difüzyon katsayıları sırasıyla Şekil 4.41 a ve b'de verilmektedir. Şekil 4.41 a'da görüldüğü gibi, $Cu_{60}Zr_{30}Ti_{10}$ sistemindeki Cu, Ti ve Zr atomlarının ısıtma sürecinde elde edilen öz difüzyon katsayılarının sıcaklığa göre değişimleri verilmektedir. Her üç atom için 50 K-1070K sıcaklık aralığında öz difüzyon katsayılarının sıfıra gittiği görülmektedir. Sistem bu sıcaklık aralığında halen katı fazda olduğundan difüze olamamaktadır. Diğer yandan 1070 K'de Cu, Ti ve Zr atomlarının öz difüzyon katsayılarında ani bir artış olarak sistemin difüze olmaya başladığı, sistemin katı fazdan sıvı faza geçerek eridiği görülmektedir. Sıcaklık artışına bağlı olarak her üç atom içinde öz difüzyon katsayılarının büyük değerlere doğru gittiği görülmektedir. Sıralamaya bakıldığında yüksek sıcaklıklarda difüze olan sistemde Cu atomlarının öz difüzyon katsayılarının en büyük değere sahip olduğu daha sonra Ti atomların ve en son olarak ta Zr atomlarının geldiği görülmektedir. Soğutma sürecinde γ=0.5 K/ps soğutma oranıyla soğutulan $Cu_{60}Zr_{30}Ti_{10}$ sistemin öz difüzyon katsayılarının sıcaklığa karşı değişim eğrileri Şekil 4.41 b'de verilmektedir. Yüksek sıcaklıklardan soğutulan sistem içinde bulunan Cu, Ti ve Zr atomlarının öz difüzyon katsayı değerlerinin sıcaklıktaki düşüşe bağlı olarak azaldığı görülmektedir. Öz difüzyon katsayısındaki bu azalış 750 K-800 K aralığına kadar sürerken bu aralıktan itibaren her üç atom içinde öz difüzyon katsayılarının sıfıra doğru gittiği ve sistemin iyi difüze olamadığı görülmektedir. Soğutulan sistem için yaklaşık olarak 750 K civarında öz difüzyon katsayılarının çok küçük değerlere gitmesi sistemin bu noktalarda yapı değiştirerek sıvı yapıdan camsı yapıya geçtiğinin bir göstergesidir.



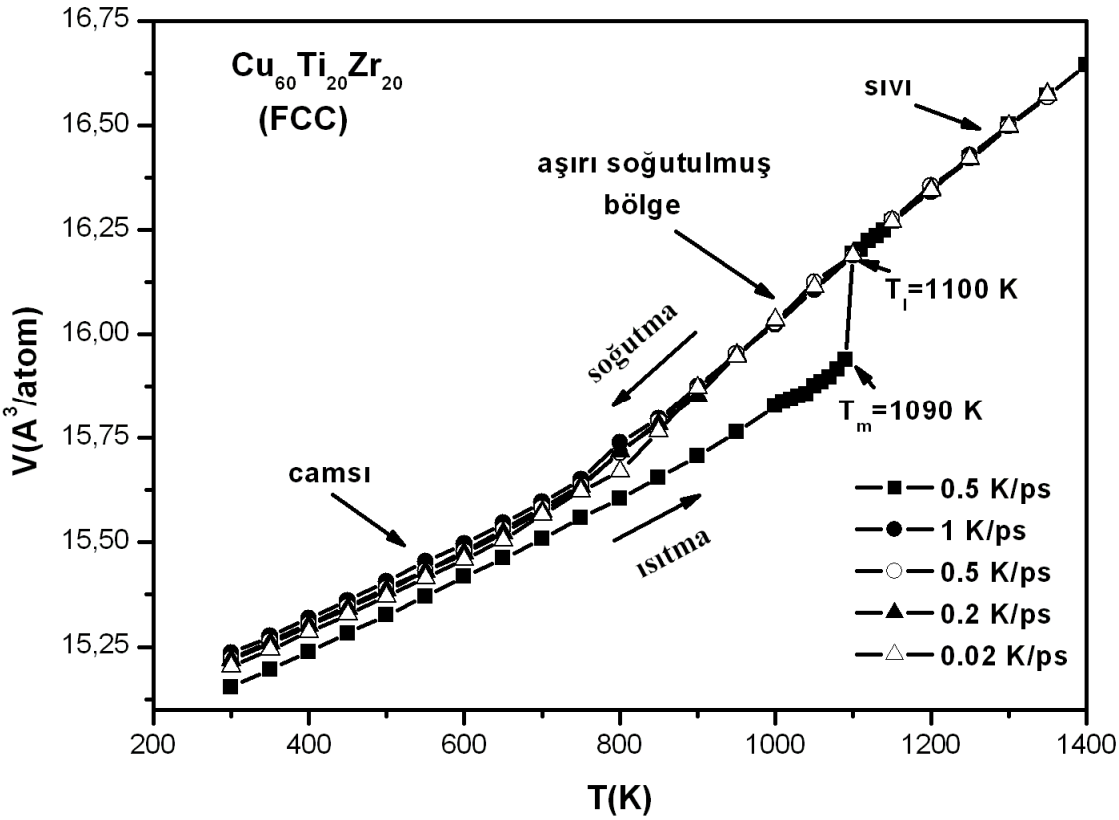
Şekil 4.41: $Cu_{60}Zr_{30}Ti_{10}$ alaşımı için ısıtma ve soğutma sürecinde elde edilen öz difüzyon katsayılarının sıcaklıkla değişim eğrileri.

4. 2. 2. 3. BMG $Cu_{60}Zr_{20}Ti_{20}$ (x=20) üçlü alaşımı

Çalışmanın bu kısmında, BMG $Cu_{60}Zr_{40-x}Ti_x$ (x=0, 5, 10, 15, 20, 25, 30, 35 ve 40) konsantrasyonlu alaşımların içerisinde, yine en ilginç camsı alaşımlardan olan $Cu_{60}Zr_{20}Ti_{20}$ (x=20) üçlü alaşımı ile ilgili MD simülasyon sonuçları ve bu sistemler ilgili deneysel sonuçların analizleri verilmektedir. Bu çalışmada, $Cu_{60}Zr_{20}Ti_{20}$ üçlü alaşımının seçilmesinin nedenlerinden bazıları şu şekilde sıralanabilir. Birinci olarak $Cu_{60}Zr_{20}Ti_{20}$ üçlü alaşımının teknolojik olarak çok ilginç bir malzeme olmasıdır. İkinci olarak bu malzemenin Cu-bazlı BMG alaşım ailesi içinde en yüksek dayanıklılığa sahip malzemelerden biri olması sayılabilir. Üçüncü olarak $Cu_{60}Zr_{40-x}Ti_x$ alaşımları arasında $T_{rg} = T_g/T_l = 0.63$ indirgenmiş camsı geçiş sıcaklığı değeri ile en yüksek camsı oluşturma yeteneğine (GFA) sahip olmasıdır. Son olarak ta MD simülasyon analizi açısından ilginç bir yapıya sahip olması söylenebilir.

MD simülasyon çalışmasında $Cu_{60}Zr_{20}Ti_{20}$ üçlü alaşımının kristal yapısı FCC kristal örgüye uygun olarak alındı. Başlangıçta oluşturulan FCC kristal örgülü simülasyon kutusuna toplamda (7x7x7)x4 olmak üzere 1372 tane atom yerleştirildi. $Cu_{60}Zr_{20}Ti_{20}$ üçlü alaşımının simülasyon kutusu ilk olarak Cu_2TiZr fazında oluşturuldu. Bu durumda toplam 1372 atomun; 686 tanesi Cu iken 343 tanesi Ti ve 343 tanesi Zr atomundan oluşmaktadır. Simülasyon kutusundaki atomların dağılımını $Cu_{60}Zr_{20}Ti_{20}$ üçlü alaşım konsantrasyonuna uygun hale getirmek için; rasgele 68 tane Ti atomu ve rasgele 68 tane Zr atomunun yerine Cu atomu yerleştirildi. Bu durumda yeni oluşan simülasyon kutusunda 822 tane Cu atomu, 275 tane Ti atomu ve 275 tane Zr atomu olmak üzere toplam 1372 bulunmaktadır. Sistemin ısıtma ve soğutma sürecinde sabit basınç ve sabit sıcaklık altında NPT izobarik-izotermal topluluğu kullanıldı. Sistemin basıncını ve sıcaklığını kontrol etmek için Berensen barostatı ve termostatı kullanıldı.

Diğer alaşım serilerinde olduğu gibi bu sistem için de ısıtma, gevşeme, dengeye getirme ve γ=1 K/ps, γ=0.5 K/ps, γ=0.2 K/ps ve γ=0.02 K/ps farklı soğutma oranları ile soğutma prosedürleri uygulandı. Sistem için γ=0.5 K/ps ısıtma ve dört farklı soğutma oranıyla elde edilen hacim değerleri, sıcaklığın bir fonksiyonu olarak Şekil 4.42'de karşılaştırmalı olarak verilmektedir.



Şekil 4.42: $Cu_{60}Zr_{20}Ti_{20}$ alaşımı için ısıtma ve soğutma süreçlerinde elde edilen hacim-sıcaklık eğrileri

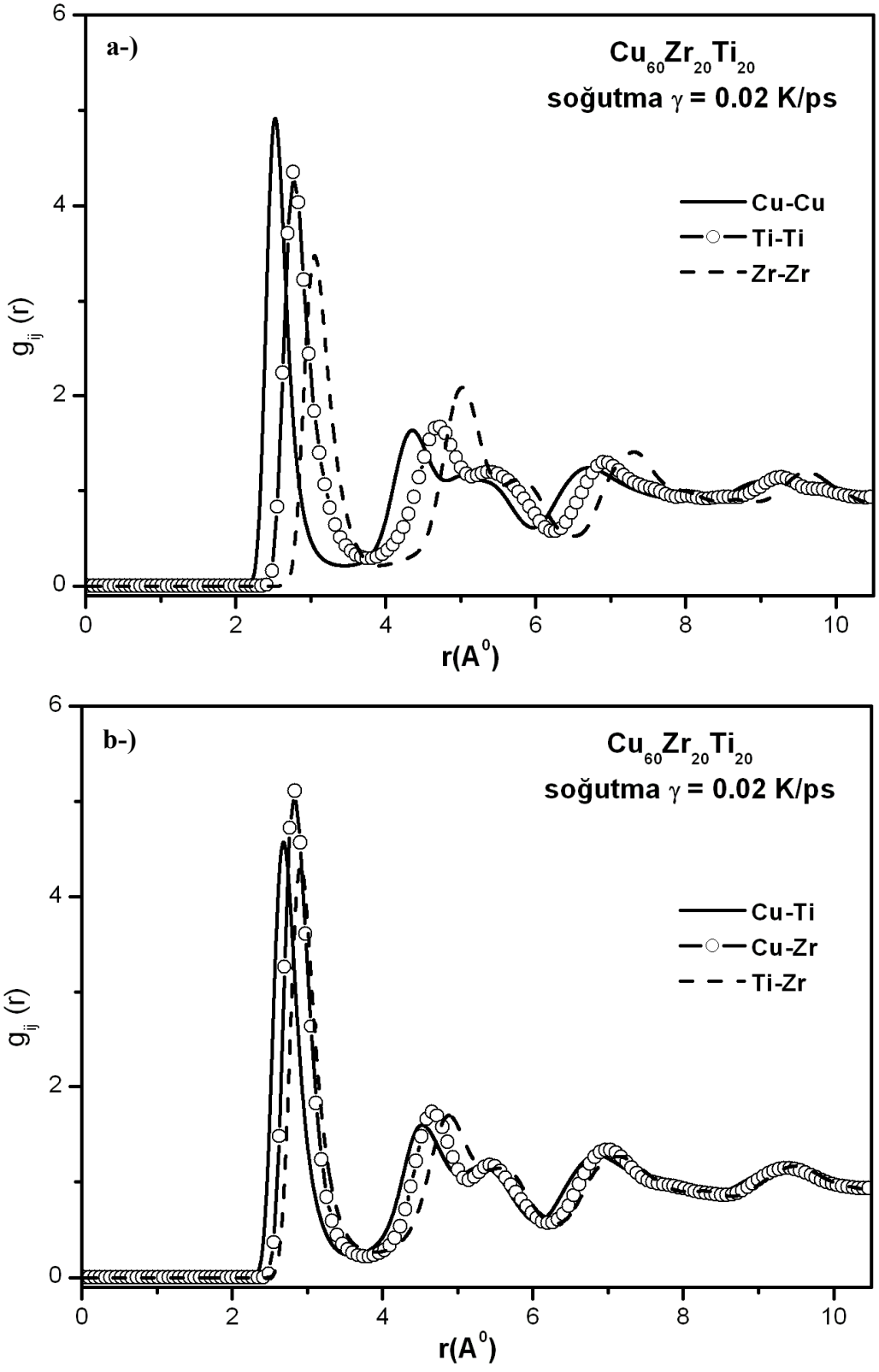
MD simülasyon ısıtma prosedürü uygulanarak elde edilen hacim sıcaklık eğrisinde, düşük sıcaklıklardan başlayarak 1090 K sıcaklığa kadar belli bir açıyla lineer artış gözlenirken tam bu noktadan itibaren 1090 K ve 1100 K arasında hacim-sıcaklık eğrinde ani bir artış veya hacimde ani bir atlama görülmektedir. Bu artışın veya atlamanın başladığı sıcaklık noktası, sistemin erime noktasını göstermektedir. Şekil 4.42'de görüldüğü gibi sistemin tam 1100 K sıcaklığa ulaştığında faz değiştirdiği görülmektedir. Sistemin fiziksel özellikleri incelendiğinde katı fazdan sıvı faza geçiş yaptığı görülmektedir. Sistem eriyip sıvı faza geçtikten sonra 1100 K ve 1400 K aralığında yine hacim-sıcaklık eğrisinde düşük sıcaklıklardaki artış açısına oranla daha farklı bir eğim açıyla lineer artışını sürdürmektedir.

Sistemin sıvı faza geçtiği 1100 K ve üzerindeki sıcaklıklarda, γ=0.5 K/ps ısıtma oranıyla ısıtılan ve dört farklı γ=1 K/ps, γ=0.5 K/ps, γ=0.2 K/ps ve γ=0.02 K/ps soğutma

oranıyla soğutulan sistemin hacim-sıcaklık eğrileri neredeyse tamamen üst üste çıkmaktadır. Gerçekte aşırı soğutulmuş bölge olan bu bölgede, soğutma sürecinde erime noktası ve camsı geçişin başladığı noktalar arasında ise yine farklı soğutma oranlarıyla elde edilen sıcaklığa karşı hacim eğrileri hemen hemen aynı eğim açısı ile azalmaktadır. Daha düşük sıcaklıklara inildiğinde ise bu lineer düşüşün bozulduğu ve soğutma hızına bağlı olarak Şekil 4.42'de görüldüğü gibi daha hızlı soğutma oranlarıyla soğutulan sistemin daha büyük hacme sahip olduğu ve soğutma hızı azaldıkça sistemin hacminin sıcaklıktaki değişime bağlı olarak azaldığı görülmektedir. Camsı sistemler için yapısal olarak gevşemenin soğutma oranına bağlılığı kaçınılmazdır.

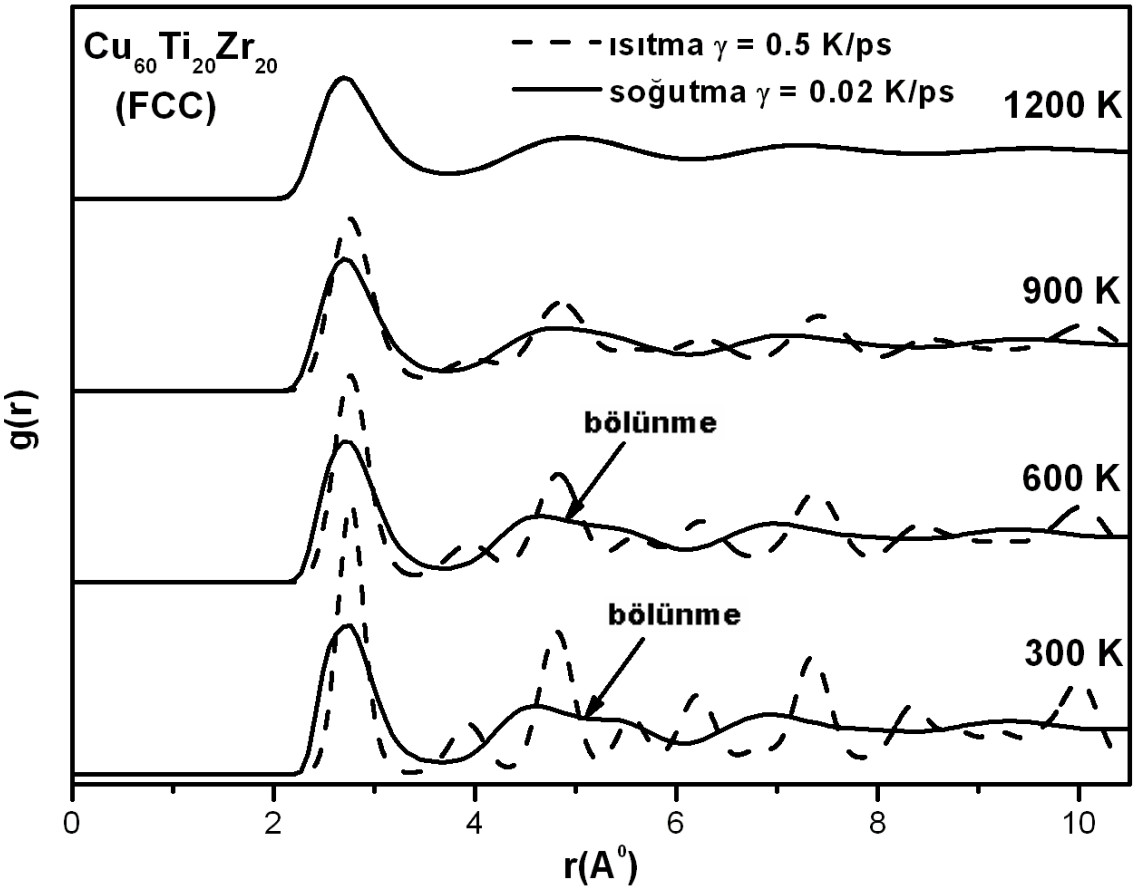
$Cu_{60}Zr_{20}Ti_{20}$ üçlü sistemi için en yavaş γ=0.02 K/ps soğutma oranı ile elde edilen camsı yapının 300 K sıcaklıktaki PPDF eğrileri; Cu-Cu, Ti-Ti ve Zr-Zr aynı tür atom çiftleri için Şekil 4.43 a'da, Cu-Ti, Cu-Zr ve Ti-Zr farklı atom çiftleri için Şekil 4.43b'de verilmektedir. Şekil 4.43 a'da görüldüğü gibi 300 K sıcaklıkta Cu-Cu, Ti-Ti ve Zr-Zr atom çiftleri için elde edilen PPDF eğrilerinin ikinci maksimum piklerinde oldukça belirgin ve derin bölünmeler oluşmaktadır. Saf Cu, Ti ve Zr atomlarının en yakın komşu uzaklıklarına bağlı olarak camsı yapıda bu trendin devam ettiği görülmektedir. Cu atomu için en yakın komşu uzaklığına karşılık gelen birinci maksimum pikin konumu 2.555 Å iken Ti ve Zr atomları için daha büyük r değerlerine kayarak sırasıyla; Ti için 2.765 Å ve Zr için 3.045 Å değerlerinde pikler vermektedir. Hızlı soğutma oranlarından farklı olarak γ=0.02 K/ps yavaş soğutma oranıyla elde edilen bu PPDF eğrilerin orta menzilli ardıl piklerinde de bölünmeler görülebilmektedir.

Aynı şekilde Cu-Ti, Cu-Zr ve Ti-Zr farklı atom çiftleri için soğutma sürecinde 300 K sıcaklıkta elde edilen PPDF eğrileri Şekil 4.43 b'de gösterilmektedir. Bu farklı atom çiftleri için hesaplanan PPDF eğrilerinde ikinci maksimum piklerinde camsılara ait olan bir bölünme görülmektedir. Aynı tür atom çiftlerinin üçüncü minimum piklerinde görülen dalgalanmalar veya bölünmeler aynı şekilde farklı tür atom çiftleri için elde edilen PPDF eğrilerinin de üçüncü minimum piklerinde de görülmektedir.



Şekil 4.43: $Cu_{60}Zr_{20}Ti_{20}$ alaşımı için hesaplanan PPDF eğrileri.

Isıtılan ve soğutulan sistemin sıcaklıklara bağlı olarak yapısal değişimlerini daha iyi inceleyebilmek için γ=0.5 K/ps ısıtma oranıyla ısıtılan ve γ=0.02 K/ps soğutma oranı ile soğutulan sistemin 300 K, 600 K, 900 K ve 1200 K farklı sıcaklıklardaki PDF eğrileri analiz edilerek karşılaştırmalı olarak Şekil 4.44'de verildi.



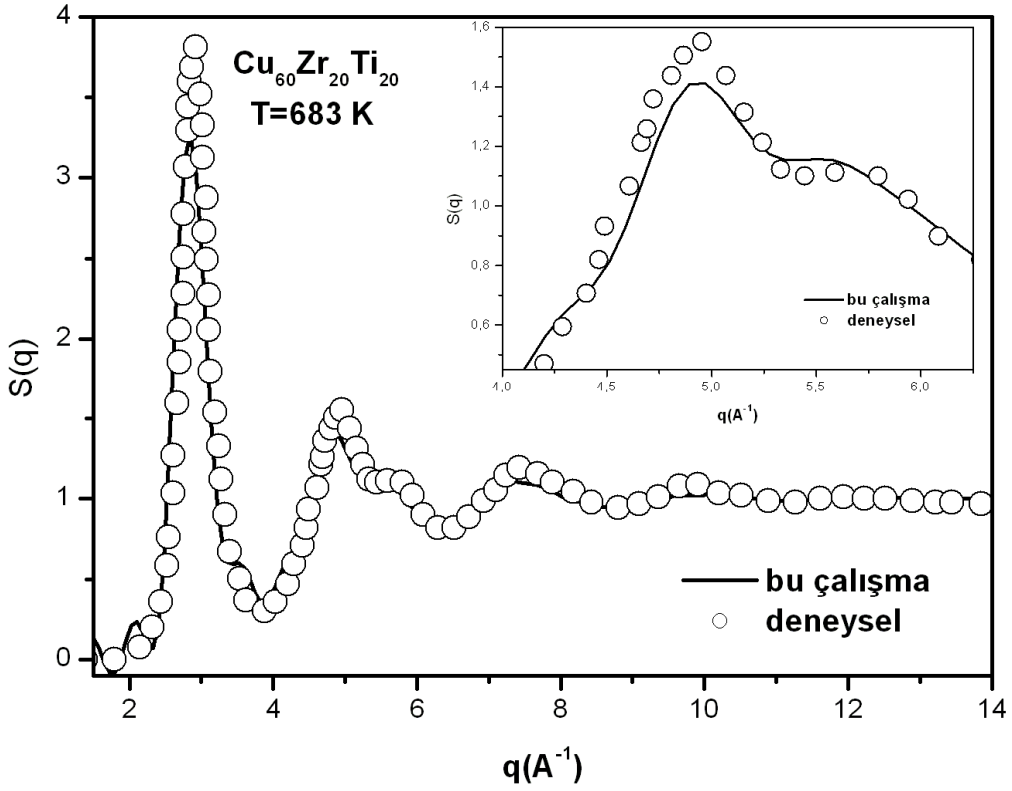
Şekil 4.44: $Cu_{60}Zr_{20}Ti_{20}$ alaşımı için ısıtma ve soğutma süreçlerinde farklı sıcaklıklarda elde edilen PDF eğrileri

Şekil 4.44'de görüldüğü gibi, 1090 K erime noktasının üzerindeki 1200 K sıcaklıktaki sıvı sistemin hem ısıtma hem de soğutma sürecinde elde edilen PDF eğrileri birbiriyle tamamen üst üste çıkmaktadır. Sistem için erime noktasının altında olan 900K'ne inildiğinde ısıtma sürecinde elde edilen sistemin PDF eğrisinin, kristallere ait olan keskin pikler verdiği görülürken, soğutma sürecinde elde edilen PDF eğrisinin sıvı sistemlere ait olan g(r) davranışı gösterdiği görülmektedir. Soğutma sürecinde sistemin erime noktası ile camsı geçiş noktaları arasına karşılık gelen bu nokta gerçekte aşırı soğutulmuş bölge olarak bilinmektedir. $Cu_{60}Ti_{20}Zr_{20}$ üçlü alaşım sistemi için 600 K'de

ise ısıtma sürecinden elde edilen PDF eğrisinin daha keskin ve derin piklerinin verdiği görülürken, soğutma işlemi sonucu elde edilen PDF eğrisinin sıvı yapılara ait g(r)'lere benzediği fakat PDF eğrisinin ikinci maksimum pikinde camsı sistemlere ait olan bir bölünmenin oluştuğu görülmektedir. Sıcaklığı daha da düşürerek 300 K'ne inildiğinde mutlak sıcaklığa çok yakın olan bu sıcaklıkta sistemin ısıtılması sonucu elde edilen g(r) eğrisinin tipik FCC kristal yapıya ait keskin pikler verdiği görülürken soğutma sürecinden elde edilen PDF eğrisinin ikinci maksimum pikindeki bölünmenin daha belirgin ve daha derin olduğu görülmektedir. Camsı sistemlere ait bu davranış $Cu_{60}Ti_{20}Zr_{20}$ üçlü alaşım sistemine uygulanan γ=1 K/ps, γ=0.5 K/ps ve γ=0.2 K/ps soğutma oranlarının her birinde de aynı şekilde görülmüştür.

BMG $Cu_{60}Zr_{20}Ti_{20}$ üçlü alaşımı için γ=0.5 K/ps soğutma oranıyla soğutulan sistemden 683 K'de elde edilen çiftler dağılım fonskiyonuna Fourier dönüşümü uygulanarak bu sıcaklıktaki yapı faktörü (SF) hesaplandı. Hesaplanan SF eğrisi, Mattern vd. (Mattern vd, 2007) tarafından deneysel yöntemle elde edilen SF eğrisi ile üst üste çizdirilerek Şekil 4.45'de verildi. Şekil 4.45'de görüldüğü gibi deneysel ve MD simülasyon sonucu elde edilen S(q) eğrilerinin ilk maksimum piklerinin konumları neredeyse üst üste çıkmaktadır. Deneysel S(q) eğrisinin ilk maksimum piki, MD simülasyonla elde edilen SF eğrisine göre daha yüksek pik verirken, ikinci maksimum piklerde de aynı durum gözlenmektedir. Diğer BMG camsı alaşımlarda da olduğu gibi, $Cu_{60}Ti_{20}Zr_{20}$ üçlü alaşımı için elde edilen S(q) eğrisinin ikinci maksimum pikinde de bölünme oluşmaktadır. Aynı bölünmenin deneysel S(q) eğrisinin ikinci maksimum pikinde de oluştuğu görülmektedir. Şekil 4.45'de görüldüğü gibi ikinci maksimum pikte bölünmenin olduğu noktalardaki piklerin hem konumlarının hem de genliklerinin birbiriyle oldukça uyumlu çıktığı görülmektedir. İkinci piklerde oluşan bu bölünmelerin daha iyi görülebilmesi ve incelenebilmesi için S(q) eğrilerinin ikinci maksimum piklerinin oluştuğu q=4 $Å^{-1}$ ile q=6.25 $Å^{-1}$ aralıkları daha dar olarak çizdirildi ve Şekil 4.45'in sağ üst köşesine yerleştirildi. Bu şekilden de görüldüğü gibi, MD simülasyon elde edilen ve deneyden SF eğrilerinin ikinci maksimum piklerinde bulunan ve adeta camsı yapıların imzası olan bölünmelerin, konumlarının ve genliklerinin biribiryle tutarlı olduğu görülmektedir. Aynı şekilde, MD ve deneysel olarak elde edilen S(q) eğrilerinin ikinci maksimum piklerinden sonra oluşan ve birbirini takip eden ardıl piklerin hem konumları hem de genlikleri birbiriyle uyumlu görülmektedir. Bu da TB

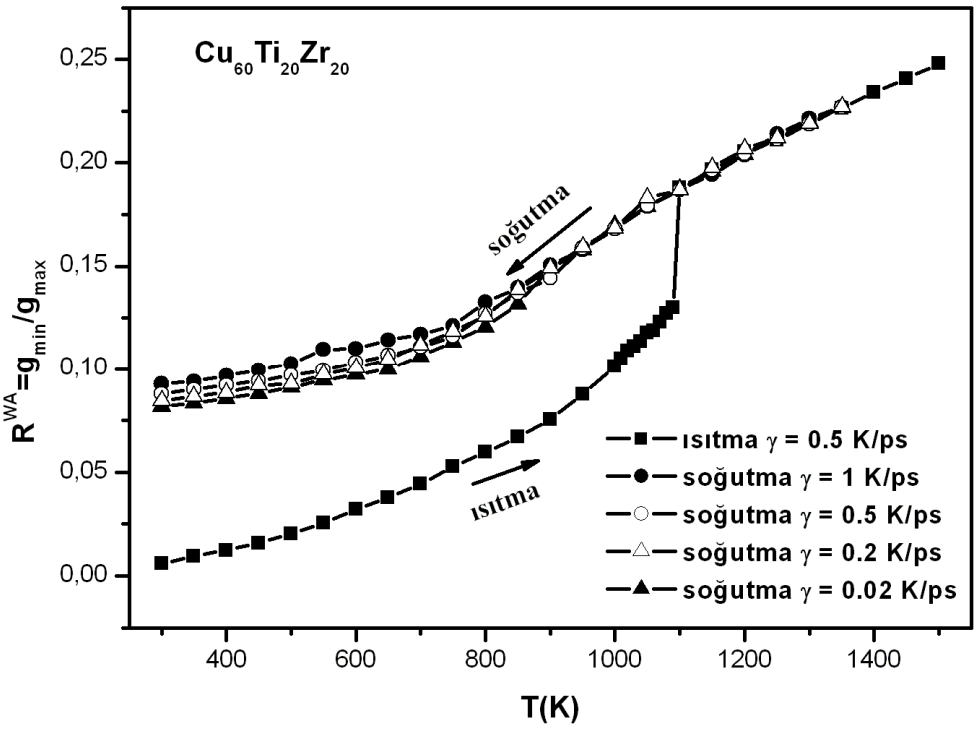
çok cisim potansiyelinin $Cu_{60}Ti_{20}Zr_{20}$ üçlü alaşım sistemi içindeki atomlar-arası etkileşmeleri iyi tanımlayabildiğinin bir göstergesidir. Diğer taraftan, bu potansiyel ile yapılan MD simülasyon çalışmasının, $Cu_{60}Ti_{20}Zr_{20}$ sisteminin camsı özelliklerini de oldukça iyi tanımladığının bir ispatıdır.



Şekil 4.45: $Cu_{60}Zr_{20}Ti_{20}$ alaşımı için hesaplanan SF eğrileri

$Cu_{60}Ti_{20}Zr_{20}$ alaşım sisteminin T_g camsı geçiş sıcaklıklarını belirlemek için γ=0.5 K/ps ısıtma oranı ve dört farklı γ=1 K/ps, γ=0.5 K/ps, γ=0.2 K/ps ve γ=0.02 K/ps soğutma oranları ile hesaplanan R^{WA} parametre değerlerinin sıcaklıkla değişim eğrileri Şekil 4.46'da verilmektedir. Şekil 4.46'da görüldüğü gibi, ısıtma sürecinde elde edilen R^{WA} parametresinin sıcaklıkla değişim eğrisinde 300 K'den 1100 K sıcaklığa kadar lineer bir artış gözlenirken 1100 K sıcaklıkta R^{WA} parametresinde ani bir artış meydana gelmektedir. Diğer bir deyişle sistemin bu sıcaklıktan itibaren erime sürecine girdiği söylenebilir. Artışın bittiği nokta olan T_l sıvı olma sıcaklığından itibaren daha büyük sıcaklıklara doğru R^{WA} parametre değerlerinde farklı bir açı ile lineer bir artış

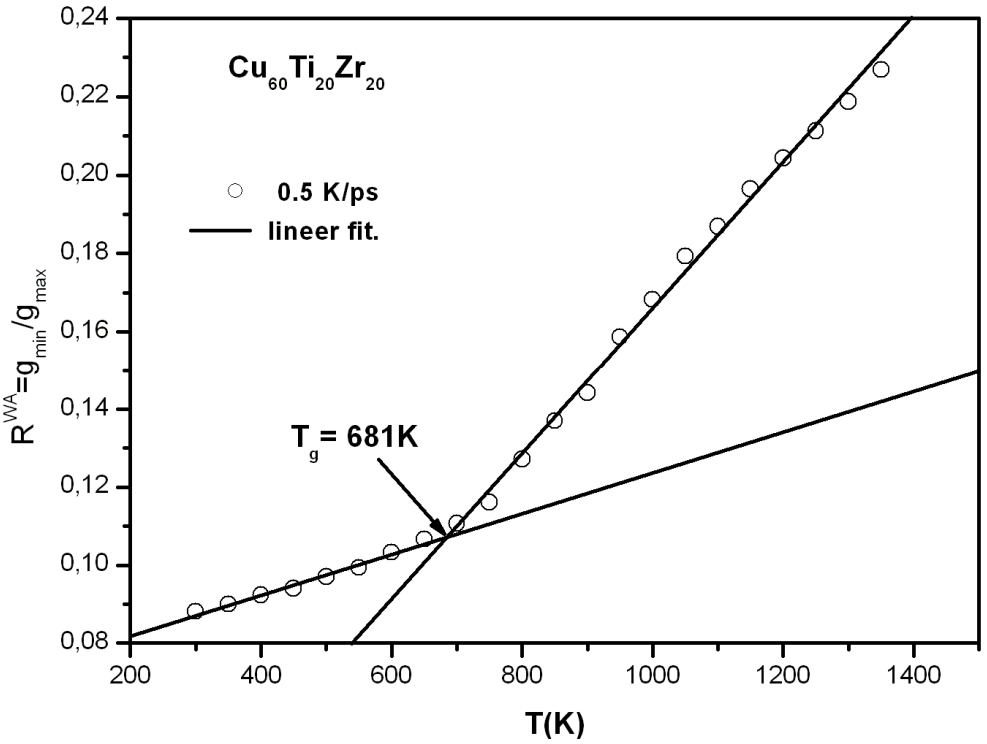
gözlenmektedir.



Şekil 4.46: $Cu_{60}Zr_{20}Ti_{20}$ alaşımı için ısıtma ve soğutma süreçlerinde hesaplanan R^{WA} parametrelerinin sıcaklıkla değişim eğrileri

Diğer yandan dört farklı dört farklı γ=1 K/ps, γ=0.5 K/ps, γ=0.2 K/ps ve γ=0.02 K/ps soğutma oranıyla elde edilen R^{WA} parametre değerlerinin T_l sıvı olma sıcaklığı ve daha yüksek sıcaklık aralıklarında neredeyse üst üste çıktığı görülmektedir. Buda sıcaklıktaki artış miktarına bağlı olarak bu yüksek sıcaklık değerlerinde sistem içinde bulunan atomların yeterince hızlı hareket edebildiklerini gösterir. Dört farklı soğutma oranıyla elde edilen R^{WA} parametre değerleri 1500 K'den yaklaşık 900 K sıcaklığa kadar neredeyse aynı açı ile lineer olarak azalırken yaklaşık olarak 900 K'den itibaren sistemin soğutma hızına bağlı olarak farklı eğim açıları ile azalmaktadır. Sistemin soğutma oranı azaldıkça R^{WA} parametre değerlerinin daha küçük değerlere doğru değiştiği görülmektedir. En hızlı γ=1 K/ps soğutma oranında, R^{WA} parametresinin en büyük değeri aldığı görülürken, en yavaş soğutma oranında γ=0.02 K/ps R^{WA} parametresinin en küçük değeri aldığı görülmektedir. Soğutma oranına bağlı olarak R^{WA} parametresinin sıcaklıkla değişimindeki farklılıklar çok net olarak görülebilmektedir.

Sistemin farklı soğutma oranlarıyla soğutulması sonucu camsı yapıya geçiş yaptığı T_g camsı geçiş sıcaklığı, R^{WA} parametresi kullanılarak belirlendi. Dört farklı soğutma oranından biri olan γ=0.5 K/ps soğutma oranı ile elde edilen R^{WA} parametresinin sıcaklıkla değişim eğrisi ve lineer fit doğruları Şekil 4.47'de verilmektedir.



Şekil 4.47: $Cu_{60}Zr_{20}Ti_{20}$ alaşımı için γ=0.5 K/ps soğutma oranında hesaplanan R^{WA} eğrisi

Şekil 4.47'de görüldüğü gibi her iki eğrinin lineer fitlerinden elde edilen doğruların kesiştiği nokta, γ=0.5 K/ps soğutma oranıyla soğutulan sistemin T_g camsı geçiş sıcaklığını vermektedir. Bu soğutma oranıyla elde edilen R^{WA} parametrelerine çekilen lineer fit doğrularının kesiştiği nokta T_g=681 K olarak bulundu. Aynı yöntem diğer soğutma oranları içinde uygulandı. Elde edilen GFA parametre değerleri Tablo 4.8'de uygun deneysel datalarla birlikte verilmektedir.

Tablo 4.8: $Cu_{60}Zr_{20}Ti_{20}$ alaşımı için hesaplanan GFA parametreleri.

Alaşım	Süreç		T_g (K)		T_m (K)		T_l (K)		$T_{rg} = T_g/T_l$	
		γ^{MD} (K/ps)	MD	Diğer*	MD	Diğer*	MD	Diğer*	MD	Diğer*
	Isıtma	0.5			1090	1123[b]	1100	1135[a] 1127[b]		
	Soğutma	1	728	681[a]					0.662	0.600[a]
$Cu_{60}Zr_{20}Ti_{20}$		0.5	681	708[b]					0.619	0.630[b]
		0.2	675	712[c]					0.614	
		0.02	667						0.606	

*Deneysel data.

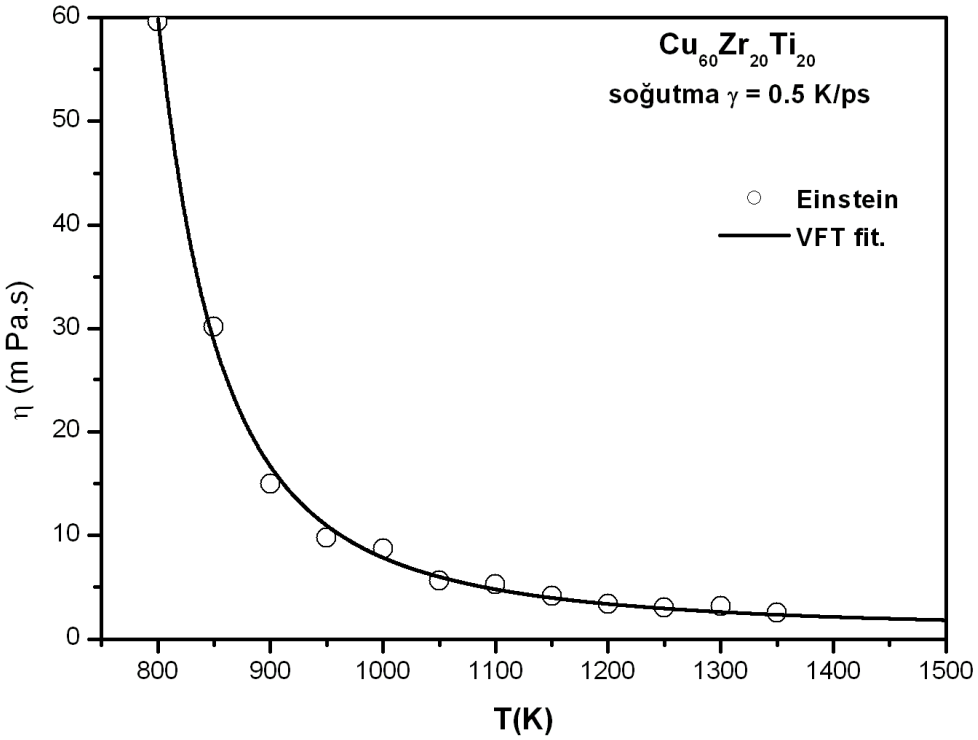
[a](Concustell vd, 2004),[b](Inoue vd, 2001),[c](Mattern vd, 2007).

FCC kristal yapılı $Cu_{60}Zr_{20}Ti_{20}$ üçlü alaşım sisteminin γ=0.5 K/ps ısıtma oranıyla ısıtılması sonucu elde edilen T_m erime noktası sıcaklığı ve T_l sıvı olma noktası sıcaklığı değerleri sırasıyla Inoue vd. (Inoue vd, 2001) ve Concustell vd. (Concustell vd, 2004) tarafından deneysel yöntemlerle elde ettikleri değerlerle oldukça uyumlu çıkmaktadır (Celtek ve Dalgic, 2011). Deneysel T_m=1171 K (Inoue vd, 2001) iken MD simülasyondan elde edilen T_m=1090±5 K olarak bulunmuştur. Aynı şekilde deneysel T_l=1135 K (Concustell vd, 2004) ve T_l=1127 K (Inoue vd, 2001) iken MD simülasyon sonucundan T_l=1100±5 K olarak bulunmuştur. MD simülasyondan elde edilen bu değerler, deneysel değerlerle tutarlı çıkmaktadır.

Dört farklı γ=1 K/ps, γ=0.5 K/ps, γ=0.2 K/ps ve γ=0.02 K/ps soğutma oranı kullanılarak elde edilen R^{WA} parametrelerinin fitinden hesaplanan T_g değerleri sırasıyla; γ=1 K/ps için 728 K, γ= 0.5 K/ps için 681 K, γ=0.2 K/ps için 675 K ve γ=0.02 K/ps için 667 K olarak bulunurken, deneysel T_g değerleri 681 K (Concustell vd, 2004) ve 708 K (Inoue vd, 2001) olarak verilmektedir. Dört farklı soğutma oranı için hesaplanan T_g camsı geçiş sıcaklık değerleri 728 K- 667 K aralığında soğutma oranına bağlı olarak değişirken, elde edilen değerlerin deneysel T_g değerleri ile uyumlu olduğu görülmektedir. MD simülasyon çalışmasında TB çok cisim potansiyeli ile dört farklı γ=1 K/ps, γ=0.5 K/ps, γ=0.2 K/ps ve γ=0.02 K/ps soğutma oranı ile elde edilen T_g değerlerinin, daha hızlı soğutma oranlarında daha büyük değerler alıdığı ve soğutma oranının hızı yavaşladıkça daha küçük değerlere doğru gittiği veya azaldığı görülmektedir. $Cu_{60}Zr_{20}Ti_{20}$ üçlü alaşımı için literatürde verilen deneysel çalışmalara

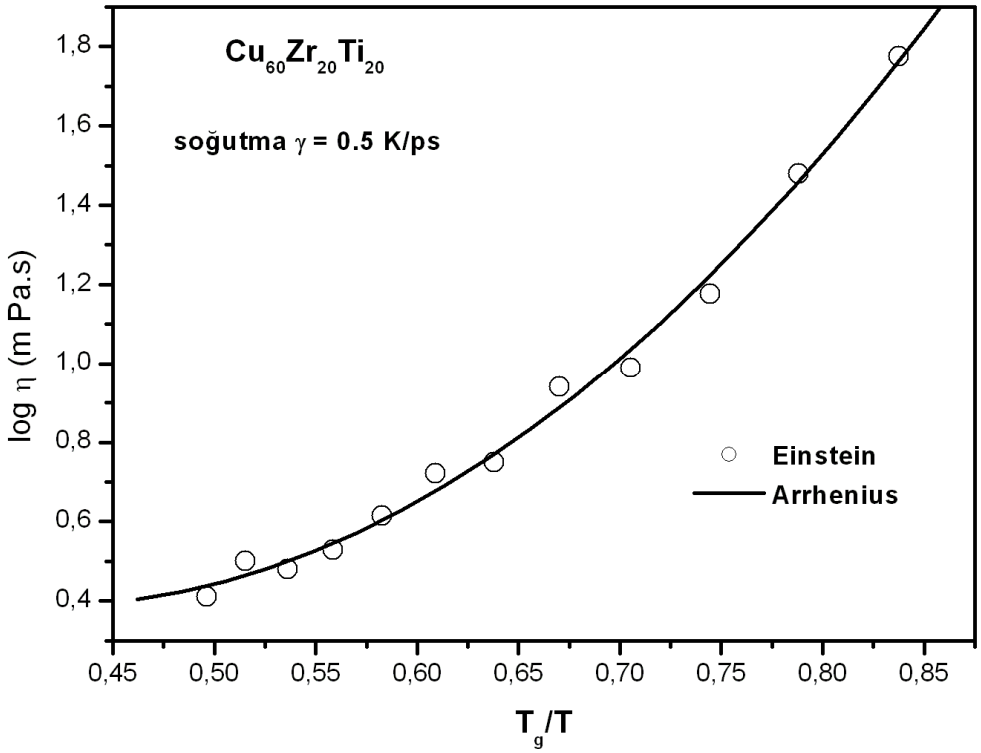
paralel olarak T_{rg} indirgenmiş camsı geçiş sıcaklığını belirlemek için $T_{rg}=T_g/T_l$ bağıntısı kullanıldı. TB çok cisim potansiyeli kullanılarak MD simülasyon çalışmasından elde edilen T_{rg} indirgenmiş camsı geçiş sıcaklık değerleri soğutma oranına bağlı olarak 0.662 ile 0.606 aralığında değişirken, deneysel T_{rg} değerleri 0.630 (Inoue vd, 2001), 0.600 (Inoue vd, 2001) olarak verilmekte ve MD simülasyondan elde edilen sonuçlar ile deneysel sonuçların uyumlu olduğu görülmektedir.

Çok bileşenli BMG alaşımlar için analizi yapılabilecek diğer önemli bir parametrede viskozitedir. Viskozite η aşırı soğutulmuş bir sıvının en önemli kinetik parametresidir. Çünkü diğer kinetik parametreler de genellikle η'dan elde edilir. Bu nedenle, sıcaklığın bir fonksiyonu olarak aşırı soğutulmuş bir sıvının viskozitesini çalışmak önemli bir konudur. $Cu_{60}Ti_{20}Zr_{20}$ üçlü alaşım için γ=0.5 K/ps soğutma oranı ile elde edilen viskozite değerlerinin sıcaklıkla değişim eğrileri Şekil 4.48'de verilmektedir. Şekil 4.48'de görüldüğü gibi viskozite eğrisine VFT denklemi fit çekilerek bu denklemde bulunan, η_0 sıvının molar hacmi ile ters orantılı olan viskozite sabiti, D* güç parametresi ve T_0 VFT sıcaklığı parametreleri elde edildi. Burada verilen D* güç parametresinin değeri güçlü sıvılar için 100 civarında iken kırılgan (fragile liquid) sıvılar için bu değer D*<10 civarındadır. D* güç parametresi $Cu_{60}Ti_{20}Zr_{20}$ üçlü alaşımı için γ=0.5 K/ps soğutma oranından elde edilen viskozite değerlerinin sıcaklıkla değişim eğrisine çekilen VFT fit denkleminden 2.66 olarak elde edilmiştir. Bu değer 10'dan küçük bir değer olduğundan $Cu_{60}Ti_{20}Zr_{20}$ alaşımı kırılgan bir sıvı olarak sınıflandırılabilinir. Diğer önemli olan parametrede T_0 VFT sıcaklık parametresidir. Genel olarak T_0 sıcaklık parametresi, sistemin T_g camsı geçiş sıcaklığının altında olan daha düşük sıcaklık değerleri vermektedir. $Cu_{60}Ti_{20}Zr_{20}$ üçlü alaşımı için γ=0.5 K/ps soğutma oranından elde edilen T_0 değeri 518 K iken bu sistem için R^{WA} parametresinin fitinden elde edilen T_g değeri 681 K dir. Elde edilen bu T_0 değeri T_g camsı geçiş sıcaklığından yaklaşık olarak %24 daha düşüktür. Buda yukarıda adı geçen genellemeye uymaktadır.



Şekil 4.48: $Cu_{60}Zr_{20}Ti_{20}$ alaşımı için hesaplanan viskozite-sıcaklık eğrisi.

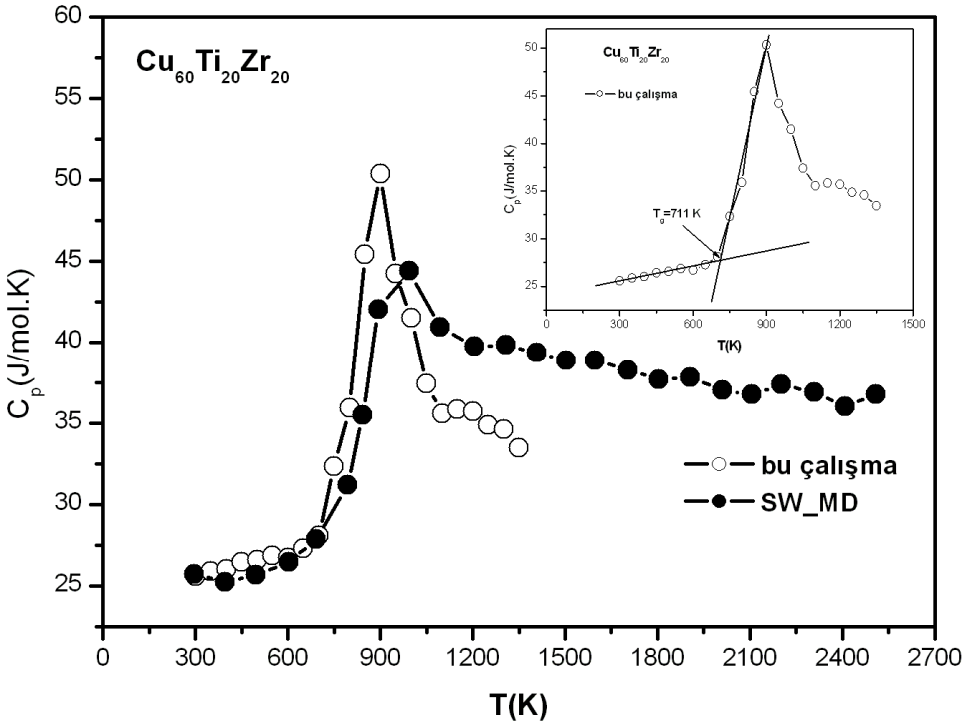
$Cu_{60}Zr_{20}Ti_{20}$ üçlü alaşımı için elde edilen viskozite değerlerinin logaritması alınarak (log η) ve T_g camsı geçiş sıcaklığının sistemin sıcaklığına oranı (T_g/T) belirlenerek γ=0.5 K/ps soğutma oranı ile soğutulan sistemin log η - T_g/T eğrisi ve Arrhenius fit eğrisi Şekil 4.49'da verilmektedir. Şekil 4.49'da görüldüğü gibi $Cu_{60}Zr_{20}Ti_{20}$ üçlü alaşım sisteminin fit eğrisinden Arrhenius tipi davranış gösterdiği görülmektedir.



Şekil 4.49: $Cu_{60}Zr_{20}Ti_{20}$ alaşımı için soğutma sürecinde elde edilen viskozite eğrisi.

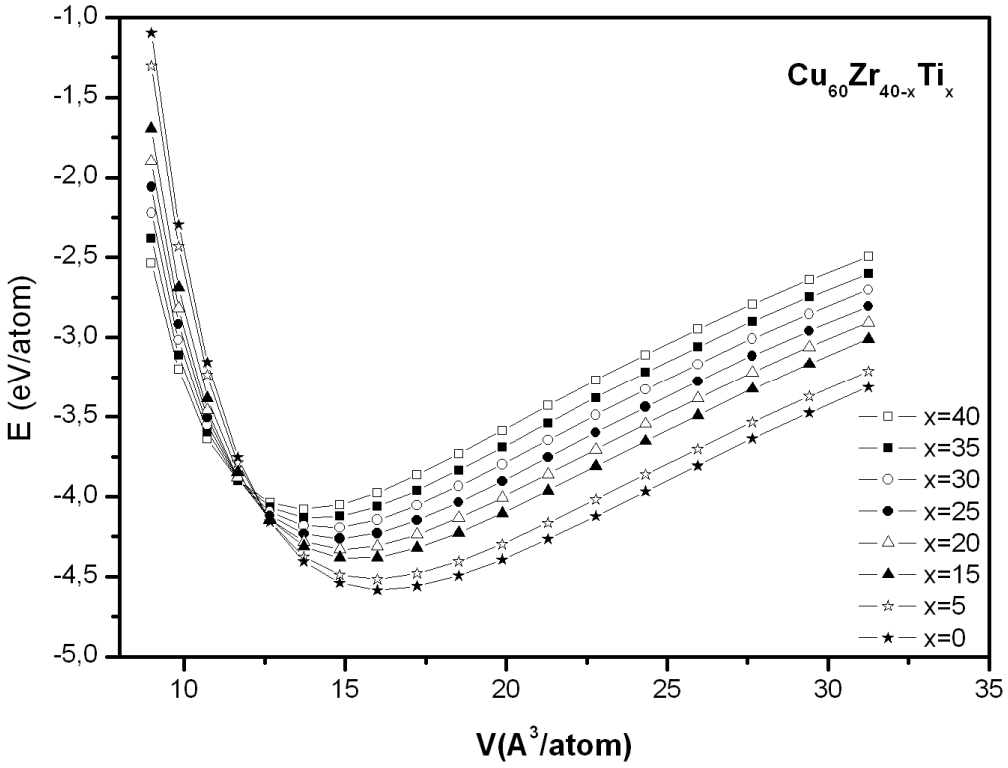
Şekil 4. 50'de BMG $Cu_{60}Zr_{20}Ti_{20}$ üçlü alaşımı için TB çok cisim potansiyeli kullanılarak γ=0.02 K/ps soğutma oranı ile hesaplanan ısı sığası eğrisi ile Han ve Teichler'in (Han ve Teichler, 2007) SW potansiyeli kullanarak γ=0.03 K/ps soğutma oranı ile elde ettikleri ısı sığası değerlerinin sıcaklığa göre değişim eğrileri verilmektedir. Şekil 4.50'de görüldüğü gibi, her iki potansiyelle kullanılarak soğutulan sistemin sıcaklığının düşmesiyle birlikte, C_p değerleri yüksek sıcaklıklardan başlayarak düşük sıcaklık değerlerine doğru artmaktadır. Bu artışlar sırasıyla SW_MD için 1000 K ve TB_MD için 900 K'de en büyük değerini almaktadır. Her iki durum için, sıcaklıktaki düşüşe bağlı olarak bu noktadan itibaren C_p değerleri yaklaşık 700 K'ne kadar hızlı düşüşünü sürdürmektedir. Bu sıcaklıktan itibaren bizim değerlerimiz düşük sıcaklıklara doğru neredeyse lineer bir azalış göstermektedir. Her iki potansiyel için verilen C_p değerleri harmonik katılar için klasik Dulong-Petit değeri olarak bilinen $C_p \approx 25$ J mol^{-1} K^{-1} değerine yakın sonuçlar vermektedir. C_p eğrilerine çekilen lineer fit doğrularınnı kesiştiği noktalar o soğutma oranı için T_g camsı geçiş sıcaklığını vermektedir. Han ve Teichler (Han ve Teichler, 2007) bu yöntemle, T_g değerini yaklaşık olarak 750 K olarak bulduklarını rapor etmişlerdir. Bizim aynı yöntemi takip ederek elde ettiğimiz T_g değeri;

yaklaşık olarak 711 K civarındadır. Bizim elde ettiğimiz T_g değeri, deneysel yöntemler kullanılarak Mattern vd. (Mattern vd, 2007) 712 K, Concustell vd. (Concustell vd, 2004) 681 K ve Inoue ve arkdaşları (Inoue vd, 2001) tarafından elde edilen 708 K değerler ile daha tutarlı çıkmaktadır.



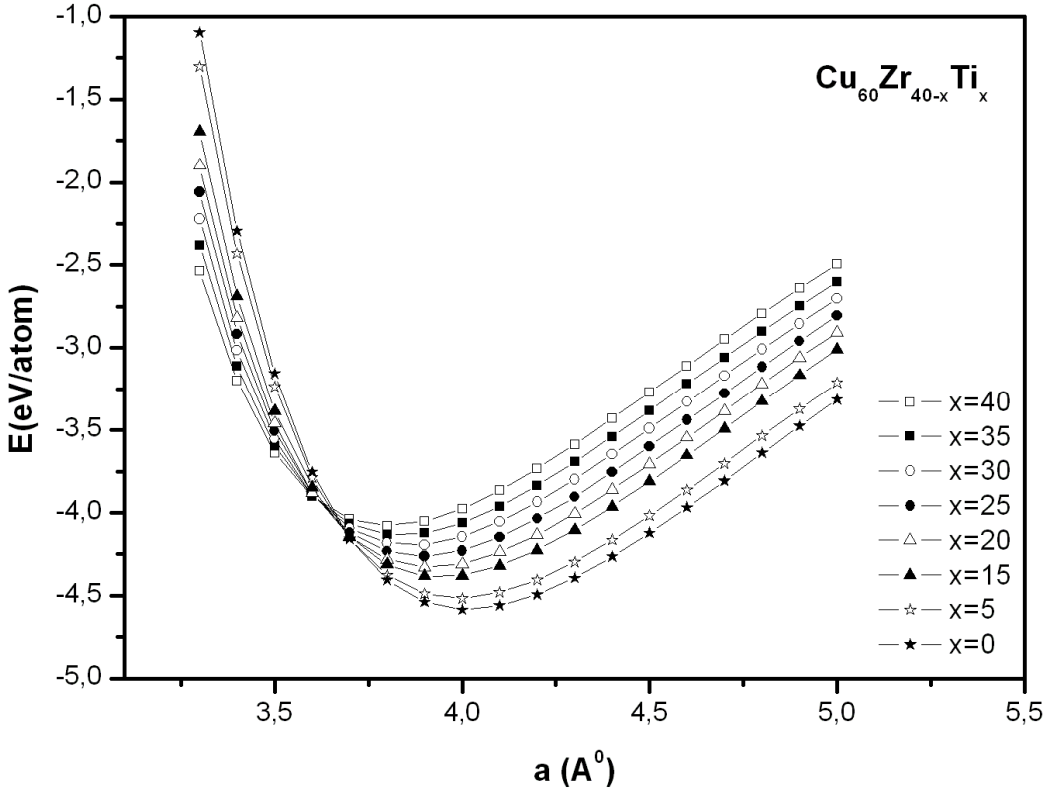
Şekil 4.50: $Cu_{60}Zr_{20}Ti_{20}$ alaşımı için hesaplanan öz ısı değerlerinin sıcaklıkla değişim eğrileri

Cu-bazlı üçlü $Cu_{60}Zr_{40-x}Ti_x$ (x=0, 5, 10, 15, 20, 25, 30, 35 ve 40) alaşım serilerinin hepsi için aynı çalışmalar tekrarlandı. Bu çalışmada ayrıntılı olarak verilen alaşımlar, verilen seri içersindeki yüksek GFA özelliğine sahip olan ve teknolojik olarak ilginç olan alaşımlardır. Bu kısma kadar $Cu_{60}Zr_{40-x}Ti_x$ alaşım serisi içersinden x=0, 10 ve 20 konsantrasyonlarıyla ilgili ayrıntılı analizler sunuldu. Bu konsantrasyonlardan farklı olarak diğer (x=5, 10, 15, 20, 30, 35 ve 40) serileri içinde sistemlerin GFA parametre değerleri ve erime noktası civarında elde edilen bazı fiziksel parametre değerleri elde edildi ve Tablo 4.9'da ayrıntılı olarak verildi. Diğer yandan $Cu_{60}Zr_{40-x}Ti_x$ (x=0-40) alaşım serisi için FCC kristal yapıda hesaplanan enerji hacim eğrileri Şekil 4.51'de karşılaştırmalı olarak sunulmaktadır.



Şekil 4.51: $Cu_{60}Zr_{40-x}Ti_x$ alaşımı için elde edilen enerji-hacim eğrileri.

$Cu_{60}Zr_{40-x}Ti_x$ üçlü alaşımında Zr oranının artmasıyla enerji hacim eğrilerinin daha minimum değerler verdiği ve daha kararlı olduğu görülmektedir. $Cu_{60}Zr_{40-x}Ti_x$ alaşımında x=40 konsantrasyonlu $Cu_{60}Zr_0Ti_{40}$ alaşımı için, en küçük enerji ve hacim değeri elde edilirken, x=0 konsantrasyonlu $Cu_{60}Zr_{40}Ti_0$ alaşımı için ise, en büyük enerji ve hacim değerleri elde edilmektedir. Cu-bazlı $Cu_{60}Zr_{40-x}Ti_x$ alaşım serisinde bulunan Cu oranı sabit olduğu için Ti oranın azalmasıyla Zr oranı artmaktadır. Şekil 4.51'de görüldüğü gibi Ti oranının azalmasıyla birlikte bütün seri için enerji değerlerinin daha minimuma gittiği ve aynı şekilde hacim değerlerinin de daha büyük V değerlerine doğru değiştiği görülmektedir. $Cu_{60}Zr_{40-x}Ti_x$ üçlü alaşım serisi için enerjinin örgü parametresiyle değişimi incelendiğinde benzer davranışların burada da olduğu Şekil 4.52'de görülmektedir.



Şekil 4.52: $Cu_{60}Zr_{40-x}Ti_x$ alaşım için elde edilen enerji-örgü parametresi eğrileri.

Şekil 4.52'de görüldüğü gibi $Cu_{60}Zr_0Ti_{40}$ ikili alaşım sistemi en küçük örgü parametresi ve enerji değerine sahipken, $Cu_{60}Zr_{40}Ti_0$ ikili alaşım sistemi ise en büyük örgü parametresi ve enerji değerine sahip olduğu görülmektedir. $Cu_{60}Zr_{40-x}Ti_x$ alaşım sistemi için x konsantrasyon değerinin azalmasıyla birlikte Cu-Zr konsantrasyonu artmakta ve buna bağlı olarak da enerji değerleri daha minimumlara giderken örgü parametresi de daha büyük a değerlerine doğru kaymaktadır.

BMG $Cu_{60}Zr_{40-x}Ti_x$ (x=0, 5, 10, 15, 20, 25, 30, 35 ve 40) alaşım serisinin TB çok cisim potansiyeli kullanılarak MD simülasyondan sistem için elde edilen bazı fiziksel ve GFA parametreleri Tablo 4.9'da verilmektedir. Farklı soğutma oranları kullanılarak elde edilen T_g camsı geçiş sıcaklık değerleri R^{WA} parametresinin sıcaklıkla değişim eğrilerine çekilen lineer fit doğruları sayesinde belirlenmiştir. TB çok cisim potansiyeli kullanılarak MD simülasyondan hesaplanan değerler, çalışılan sistem için literatürde uygun olan deneysel sonuçlarla karşılaştırıldı.

Tablo 4.9: $Cu_{60}Zr_{40-x}Ti_x$ alaşımı için hesaplanan GFA parametreleri.

	Soğutma oranı	T_g (K)		T_x (K)		ΔT_x (K)		T_l (K)		$T_{rg}=T_g/T_l$	
x	γ(K/ps)	Diğer*	MD	Diğer*	MD	Diğer*	MD	Diğer*	MD	Diğer*	MD
0	5	719[a]	770	750[a]	-	39[a]	-	1141[a]	1100	0.630[a]	0.700
	0.5	711[b]	740								0.672
	0.05		699								0.635
10	10	714[a]	770	750[a]	-	37[a]	-	1172[c]	1080	0.610[c]	0.712
	5	715[c]	750	741[c]		26[c]					0.694
	0.5		740								0.685
	0.05		716								0.662
15	5	703[c]	729	729[c]	-	26[c]	-	1152[c]	1100	0.610[c]	0.663
	0.5		694								0.630
	0.05		675								0.614
20	1	681[c]	728	718[c]	-	37[c]	-	1135[c]	1100	0.600[c]	0.662
	0.5	708[d]	681	743[d]		37[d]		1127[d]		0.630[d]	0.619
	0.2	712[a]	675								0.614
	0.02		667								0.606
25	5	706[c]	713	736[c]	-	30[c]	-	1157[c]	1200	0.610[c]	0.594
	0.5		681								0.568
	0.05		656								0.547
30	5	-	679	-	-	-	-	-	1300	-	0.522
	0.5		643								0.495
	0.05		600								0.462
35	5	-	706	-	-	-	-	-	1400	-	0.504
	0.5		643								0.459
	0.05		616								0.440

*Deneysel data.

[a](Mattern vd, 2007),[b](Mattern vd, 2008),[c](Concustell vd, 2004),[d](Inoue vd, 2001).

Tablo 4.9'da $Cu_{60}Zr_{40-x}Ti_x$ (x=0-40) alaşım serileri için her sisteme ait farklı soğutma oranlarıyla soğutulan sistemlerin bu soğutma oranlarında elde edilen toplam PDF eğrilerinin g_{min} ilk minimum pik değerinin, g_{max} ilk maksimum pik değerine oranı olan $R^{WA}= g_{min} / g_{max}$ parametre değerlerinin eğimlerinin değişim noktalarına çekilen lineer fit doğrularından yararlanılarak elde edilen T_g camsı geçiş sıcaklığı, bunun dışında T_x kristalizasyon sıcaklıkları, T_l sıvı olma sıcaklıkları ve $T_{rg}=T_g/T_l$ indirgenmiş camsı geçiş sıcaklığı gibi bazı GFA parametreleri verilmektedir. Tablo 4.9'daki $Cu_{60}Zr_{40-x}Ti_x$ (x=0-40) alaşım serilerine bakıldığında oluşabilecek MD simülasyon ve deneysel hatalar göz önünde tutulduğunda her konsantrasyonda farklı soğutma oranlarıyla elde edilen T_g camsı geçiş sıcaklıkları ile deneysel sonuç arasında uyum olduğu görülmektedir. $Cu_{60}Zr_{40-x}Ti_x$ (x=0-40) serisi için elde edilen T_l sıvı olma sıcaklık

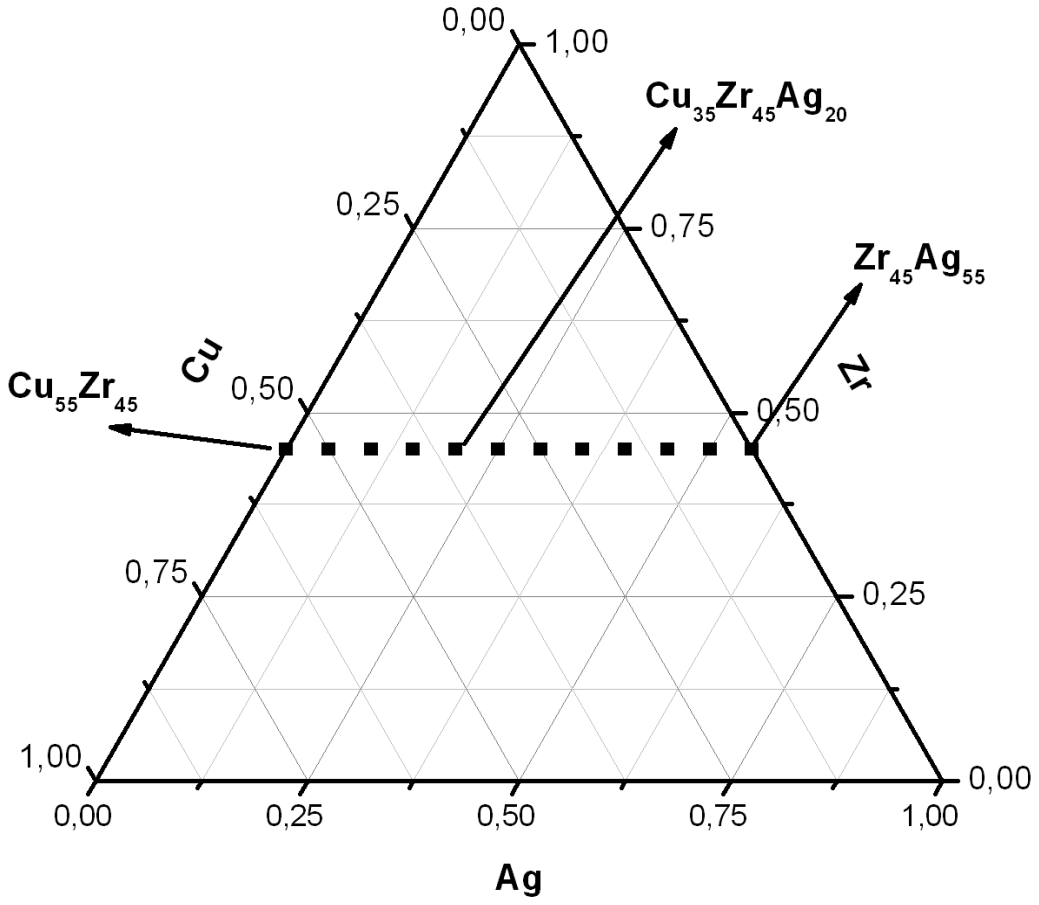
değerlerinde deneysel sonuçlarla tutarlı olduğu görülmektedir. T_g ve T_l değerlerinin deneysel sonuçlarla örtüşmesi, BMG sistemler için en kritik GFA parametresi olan T_{rg} değerlerinde iyi ve uyumlu çıkması anlamına gelmektedir. Bu sonuçlardan TB çok cisim potansiyelinin Cu-Ti-Zr alaşımlarının GFA özelliklerini analiz etmede oldukça başarılı olduğu görülmektedir (Celtek ve Dalgıc, 2011).

4. 3. Zr-bazlı BMG $Cu_{55-x}Zr_{45}Ag_x$ (x=0-55) Alaşım Serisi

BMG alaşımlar ümit verici üstün özelliklerinden dolayı ve nispeten daha düşük malzeme maliyetlerinden dolayı son yıllarda birçok dünya ülkesinin bilim insanları tarafından oldukça çok ilgilenilen ve tercih edilen malzemeler olmuştur. Bu kadar çekici hale gelmelerinin en büyük nedenlerinden biride kullanım alanlarının çok geniş bir yelpazeye dağılması ve ihtiyaca göre şekillendirilebilmeleridir. Bilim insanları düşük GFA özellikleri ve tam olarak şekillenemeyen BMG alaşımları daha da geliştirmek için çalışmalar sürdürmektedirler. Son yapılan çalışmalar, gelişmiş GFA özellikleri ile yeni BMG malzemeler geliştirmeye yoğunlaşmıştır. Buna bağlı olarak Cu-Zr ikili alaşımları, BMG sistemlerin hem GFA özelliklerinin artırılması hem de kolay şekillenebilme yeteneklerinin geliştirilmesi ve eklenen küçük elementlerin etkilerinin araştırılması için oldukça iyi bir model sistemdir (Mattern vd, 2008), (Zhang ve Inoue, 2006), (Zhang vd, 2007), (Louzguine-Luzgin vd, 2009; Louzguine-Luzgin vd, 2010). Son zamanlarda, Cu-Zr-Ag üçlü alaşımının BMG oluşumu Inoue vd. (Zhang ve Inoue, 2006), (Zhang vd, 2007), (Louzguine-Luzgin vd, 2009), Mattern vd. (Mattern vd, 2008) tarafından çalışıldı. Adı geçen çalışma grupları $Cu_{55-x}Zr_{45}Ag_x$ alaşım ailesindeki GFA özelliklerini, kristalizasyon kinetiğini ve yapısal değişmelerini, Cu-Zr ikili alaşımına Ag metali ilave edilerek analiz ettiler. Diğer yandan BMG alaşımların GFA özelliklerinin daha iyi açıklanabilmesi için Inoue vd. (Suryanarayana vd, 2009) ve (Inoue, 200) tarafından birkaç yeni kriter geliştirildi. Buna ek olarak, alaşımların GFA özelliklerini açıklamak için daha az hesaplama gerektiren yaklaşımlar vardır.

Şuana kadarki bilgilerimiz doğrultusunda $Cu_{55-x}Zr_{45}Ag_x$ (x=0-55) alaşım serisinin GFA ve yapısal özellikleri ile ilgili bir MD simülasyon çalışması yoktur. Bu açıktan yola çıkarak $Cu_{55-x}Zr_{45}Ag_x$ (x=0-55) alaşım sistemleri için TB çok cisim potansiyeli kullanılarak MD simülasyon çalışması yapıldı ve sistemin hem erime

noktası civarındaki fiziksel özellikleri hem de soğutma sürecinde elde edilen GFA özellikleri araştırıldı. Bu sistem için TB çok cisim potansiyel parametreleri Tablo 4.1'de verilmektedir. Analizi yapılan alaşım sistemi için MD simülasyondan elde edilen sonuçlar literatürde verilen uygun deneysel sonuçlarla karşılaştırıldı. $Cu_{55-x}Zr_{45}Ag_x$ (x=0-55) alaşım serisinin tamamı için MD simülasyon çalışması yapılarak sonuçlar analiz edildi. Bu bölümde bu alaşım serisi içirisindeki bazı seriler (x=0, 10, 20, 55) ile ilgili açıklayıcı bilgiler verildi. Çalışılan $Cu_{55-x}Zr_{45}Ag_x$ alaşım serisinin (x=0, 5, 10, 15, 20, 25, 30, 35, 40, 45,50 ve 55) konsantrasyonlarının üçlü diyagram olarak Şekil 4.53'de verilmektedir.



Şekil 4.53: $Cu_{55-x}Zr_{45}Ag_x$ (x=0-55) alaşımlarının üçlü konsantrasyon diyagramı

Tablo 4.10. Cu-Zr-Ag alaşımı için TB çok cisim potansiyel parametreleri

	$A_{\alpha\beta}$ (eV)	$\xi_{\alpha\beta}$ (eV)	$p_{\alpha\beta}$	$q_{\alpha\beta}$	$r_{0\alpha\beta}$ (A)
Cu-Cu	0.08550	1.2240	10.960	2.278	2.560
Cu-Ag	0.11395	1.2008	10.944	3.010	2.725
Cu-Zr	0.12860	1.6702	9.6050	2.264	2.865
Ag-Ag	0.10280	1.1780	10.928	3.742	2.890
Ag-Zr	0.17135	1.6386	9.589	2.995	3.030
Zr-Zr	0.19340	2.2792	8.2500	2.249	3.170

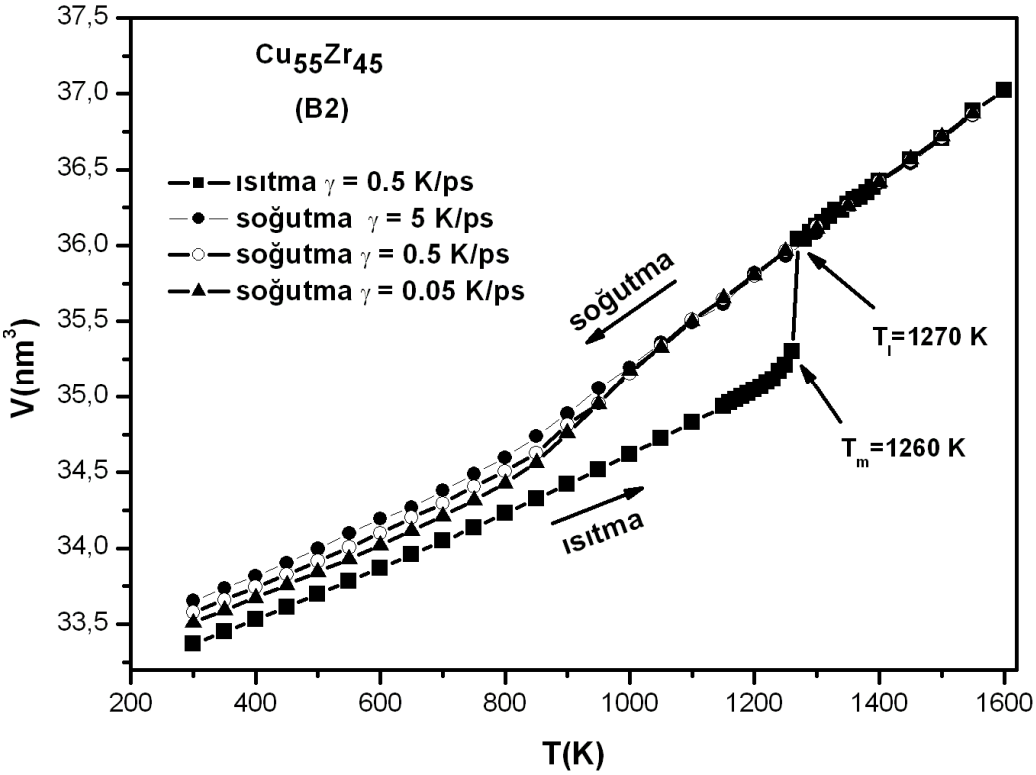
4. 3. 1. BMG $Cu_{55}Zr_{45}$ (x=0) İkili Alaşımı

Bu bölümde $Cu_{55-x}Zr_{45}Ag_x$ (x=0-55) alaşım serisi içinden x=0 serisi olan $Cu_{55}Zr_{45}$ ikili alaşımı için TB çok cisim potansiyeli kullanılarak yapılan MD simülasyon çalışmasından elde edilen bazı fiziksel özellikler ve GFA özellikleri ile ilgili bilgiler sunuldu. $Cu_{55}Zr_{45}$ ikili alaşım sistemi B2 kristal yapılı $Cu_{50}Zr_{50}$ ikili alaşımı şeklinde oluşturuldu. Simülasyon kutusunun içine toplamda (10x10x10)x2=2000 tane atom yerleştirildi. Başlangıçta simülasyon kutusunda bulunan atomların 1000 tanesi Cu ve 1000 tanesi Zr atomundan oluşmaktaydı. Yeni $Cu_{55}Zr_{45}$ ikili alaşım konsantrasyonu elde etmek için rasgele 100 tane Zr atomu yerine 100 tane Cu atomu yerleştirildi. Oluşan yeni simülasyon kutusunda 1100 tane Cu ve 900 tane Zr atomu olmak üzere toplamda 2000 atom sayısı korundu. Başlangıç şartları oluşturulan sisteme MD simülasyonda uygulanan ısıtma, gevşeme, dengeye getirme ve soğutma prosedürleri uygulandı. Sistemin erime noktası daha iyi belirleyebilmek için erime noktası civarı ΔT=20 K sıcaklık aralıklarıyla çalışıldı

Isıtma sürecinde sistem γ=0.5 K/ps soğutma hızı kullanılarak ısıtıldı. Sistemin GFA özellikleri incelemek ve T_g camsı geçiş sıcaklığına soğutma oranının etkisini araştırabilmek için sistem, γ=5 K/ps, γ=0.5 K/ps ve γ=0.05 K/ps üç farklı soğutma oranı ile soğutuldu. Sistemin ısıtma ve üç farklı soğutma oranlarıyla elde edilen sıcaklığa karşı hacim eğrileri Şekil 4.54'de verildi. Şekil 4.54'de görüldüğü gibi γ=0.5 K/ps ısıtma oranı ile ısıtılan sistemin hacim-sıcaklık eğrisi 300 K ile 1250 K sıcaklığa

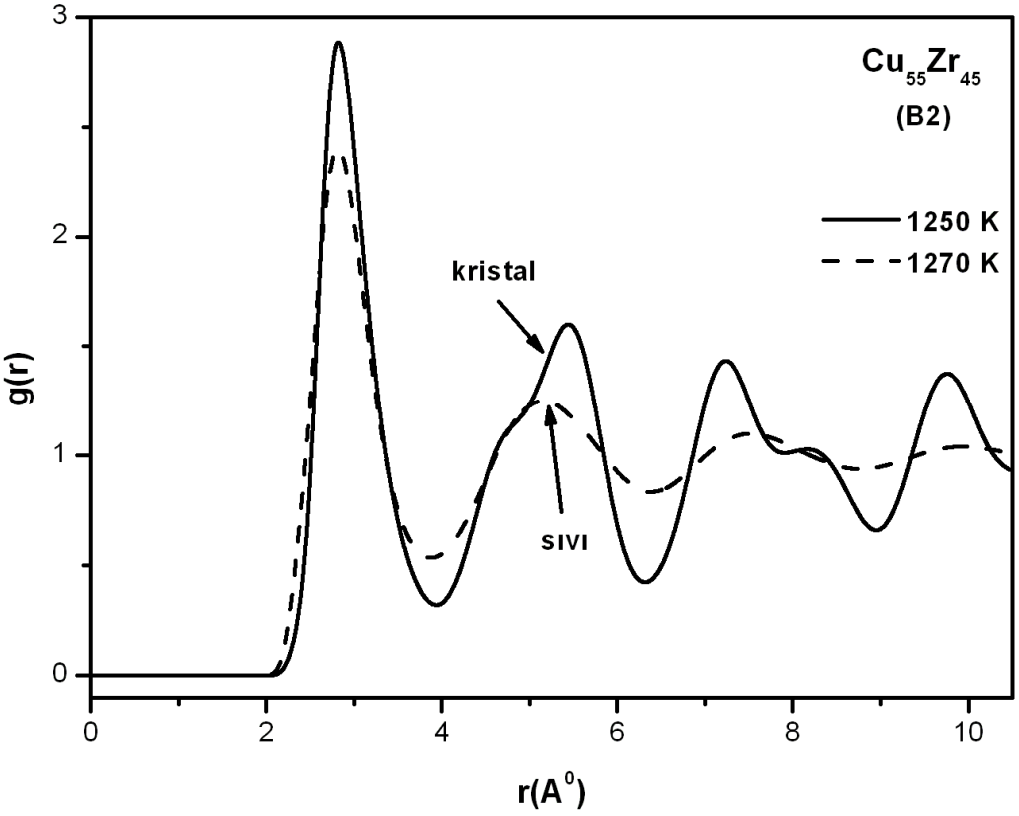
kadar lineer olarak artışına devam ederken tam 1250 K noktasında sistemin hacminde ani bir artış gözlenmektedir. B artışın başladığı nokta sistemin erime noktası (T_m=1250 K±10) olarak alınmaktadır. Sistemin hacminde 1250 K de başlayan artış, 1270 K'de sona ermekte ve bu sıcaklıktan daha büyük sıcaklıklara doğru farklı bir eğim açısı ile lineer artışını sürdürmektedir. Hacimdeki ani artışın bittiği nokta sistemin sıvı olma sıcaklığına (T_l=1270 K±10) karşılık gelmektedir. Sistem bu noktada tamamen faz değiştirerek katı fazdan sıvı faza geçmektedir. Sıcaklığa karşı hacim eğrilerindeki bu ani artışın olduğu nokta sistemin faz değiştirdiği noktayı göstermektedir.

Sisteme bir bütün olarak bakıldığında, hem ısıtma sürecinden hem de farklı soğutma oranlarıyla soğutma sürecinden elde edilen sıcaklığa karşı hacim eğrilerinin 1270 K ve üzerindeki sıcaklarda birbirleriyle nerdeyse tamamen üst üste çıktığı görülmektedir. Bu davranış, bu sıcaklık aralığında sıvı olan sistemdeki atomların yeterince iyi veya hızlı hareket edebildiklerininin, diğer bir deyişle sistemin sıvı fazda olmasının bir sonucudur. Üç farklı γ=5 K/ps, γ=0.5 K/ps ve γ=0.05 K/ps soğutma hızıyla soğutulan sistemin hacim-sıcaklık eğrilerinin yüksek sıcaklıklardan yaklaşık olarak 1000 K sıcaklığa kadar üst üste olduğu görülürken, bu noktadan itibaren eğrilerin eğimlerinde farklılıklar oluşmaya başlamaktadır. Bu farklılıklar soğutulan sistemin soğutma oranlarına bağlı olarak gerçekleşmektedir. Daha hızlı soğutulan sistemden elde edilen hacim değerleri, 1000 K sıcaklığın altında daha büyük değerlere doğru değişirken, daha yavaş soğutma oranı ile elde edilen hacim değerlerinin daha küçük değerlere doğru değiştiği gözlenmektedir. Şekil 4.54'de soğutma hızına bağlı olarak oluşan bu farklılıklar çok net görülebilmektedir.



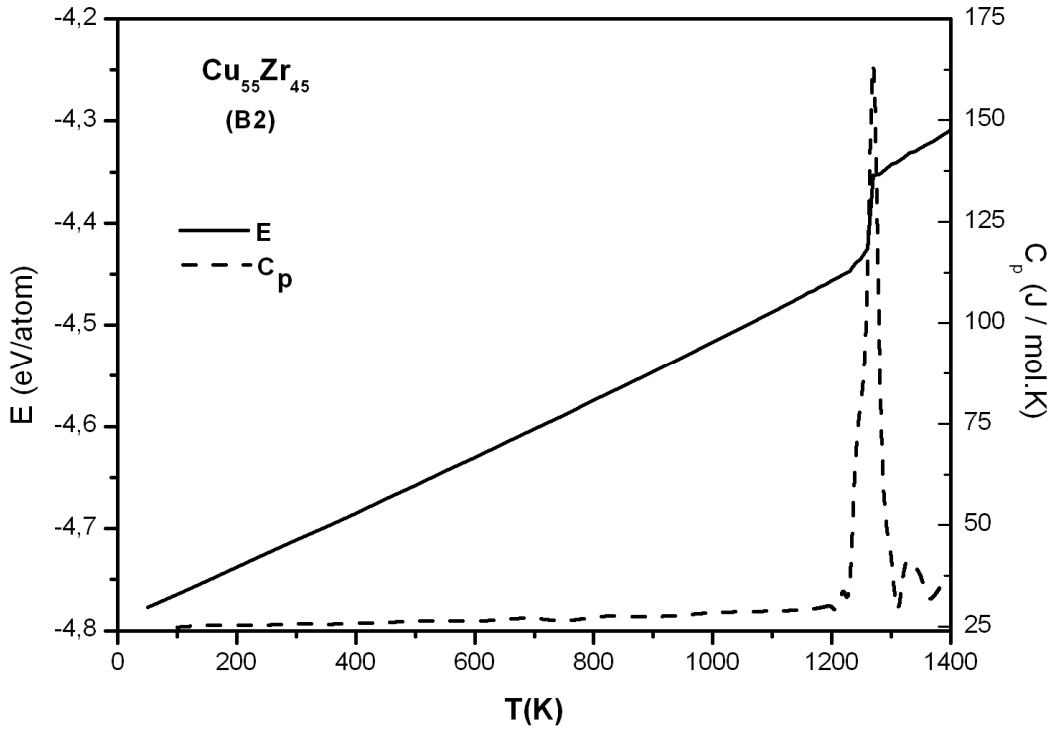
Şekil 4.54: $Cu_{55}Zr_{45}$ alaşımı için ısıtma ve soğutma süreçlerinde elde edilen hacim-sıcaklık eğrileri

Sistemin faz geçişinin daha iyi gözlenebildiği diğer bir analiz yöntemi ise sistemin erime noktası civarındaki PDF veya SF eğrilerinin karşılaştırılmasıdır. $Cu_{55}Zr_{45}$ ikili alaşım sisteminde bunu görebilmek için sistemin erime noktası civarındaki (1260 K ve 1270 K) PDF eğrileri Şekil 4.55'de verilmektedir. Şekil 4.55'de ısıtma sürecinde erime noktası civarındaki (1260 K) PDF eğrisinin piklerinin katılara has bir davranış olan sert ve derin pikler verdiği görülmektedir. Buda sistemin bu sıcaklıkta atomlarının halen düzenli yapısını koruduğunun, katı fazda olduğunun ve halen erimediğinin bir göstergesidir. Diğer yandan sistemin katı fazda olduğu 1260 K sıcaklıktan yalnızca 10 K daha yukarıdaki 1270 K sıcaklıkta, daha farklı bir davranış içinde olduğu görülmektedir. $Cu_{55}Zr_{45}$ ikili alaşımının 1270 K sıcaklıktaki PDF eğrisinin piklerinin metalik sıvılara ait olan daha yumuşak ve daha sığ pikler verdiği görülmektedir. Sistem bu sıcaklıkta katı fazdan tamamen sıvı faza geçmiş ve sistemdeki atomlar rasgele bir yapıya bürünmüştür. Kristal yapıdaki düzen artık kendini tamamen düzensizliğe bırakmıştır.



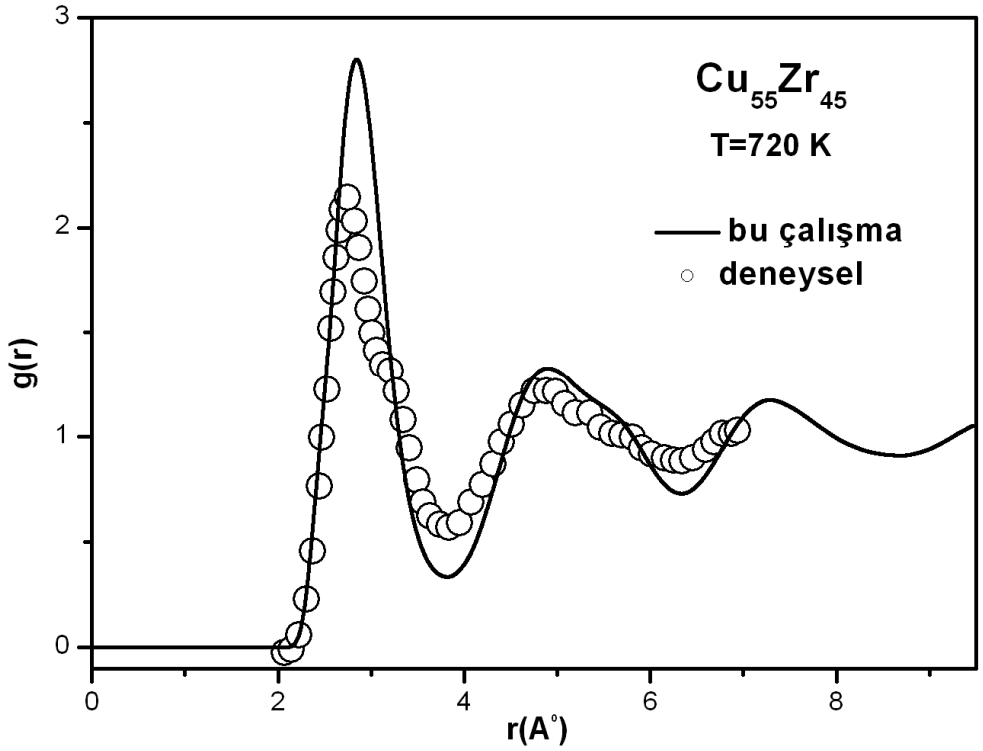
Şekil 4.55: $Cu_{55}Zr_{45}$ alaşımı için ısıtma sürecinde erime noktası civarında elde edilen PDF eğrileri.

B2 kristal yapılı $Cu_{55}Zr_{45}$ ikili alaşımının ısıtma sürecinde γ=0.5 K/ps ısıtma oranı ile elde edilen atom başına enerjinin sıcaklıkla değişimi ve ısı sığasının sıcaklıkla değişim eğrileri karşılaştırmalı olarak Şekil 4.56'da verilmektedir. Sabit basınç altındaki C_p ısı sığası değerleri entalpisinin sıcaklığa göre türevi alınarak belirlenmiştir. Sistemin düşük sıcaklıklardaki C_p ısı sığası değerleri katılar için verilen 3R değeriyle uyumlu çıkmaktadır. Diğer bir değişle bu değer harmonik katılar için klasik Dulong-Petit değeri olarak bilinen $C_p \approx 25$ J. $mol^{-1}.K^{-1}$ değerine çok yakın çıkmaktadır. Sistemin yaklaşık 1200 K sıcaklığından daha düşük sıcaklıklardaki ısı sığası değerleri neredeyse lineer düşüş gösterirken, sistemin C_p eğrisinde 1270 K civarında büyük bir artış gözlenmektedir. Artışın olduğu bu nokta sistemin enerji-sıcaklık eğrisindeki artışın olduğu noktaya karşılık gelmektedir. Sistem bu noktada katı fazdan sıvı faza geçerek yapı değişikliğine uğramıştır. Bu artışın olduğu noktadan itibaren daha yüksek sıcaklık değerlerine doğru C_p ısı sığası değerlerinin azaldığı görülmektedir.



Şekil 4.56: $Cu_{55}Zr_{45}$ alaşımı için ısıtma sürecinde hesaplanan atom başına enerji-sıcaklık ve ısı sığası-sıcaklık eğrileri

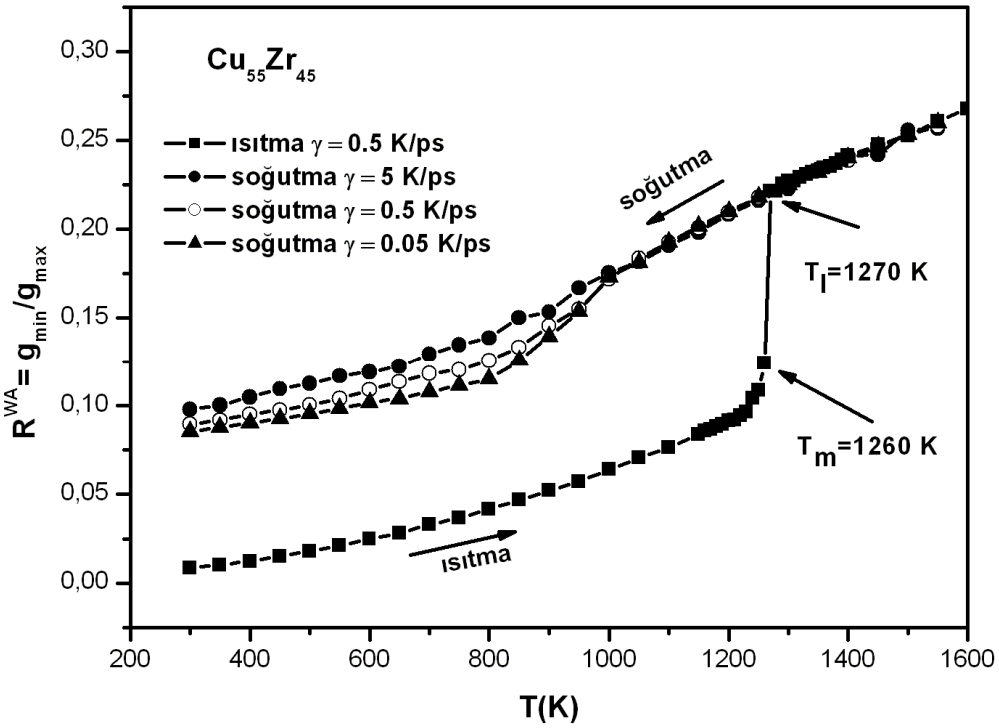
Sistemler için yapılan MD simülasyon çalışmaların güvenirliği, bu sistemler için yapılan deneysel çalışma ve elde edilen sonuçların birbiryle uyumuna bağlıdır. $Cu_{55}Zr_{45}$ ikili alaşımı için yapılan MD simülasyon çalışmasında, soğutma sürecinde sıvı yapıdan camsı yapıya geçen sistemin hem GFA özellikleri hem de yapısal özellikleri incelendi. $Cu_{55}Zr_{45}$ ikili alaşım sistemi için MD simülasyondan elde edilen PDF eğrisi ile Inoue vd. (Louzguine-Luzgin vd, 2009) tarafından deneysel yöntemlerle elde edilen PDF eğrisi Şekil 4.57'de karşılaştırmalı olarak verildi. Şekil 4.57'de görüldüğü gibi MD simülasyondan ve deneysel yöntemle elde edilen PDF eğrilerinin birbiriyle uyumlu olduğu görülmektedir. Deneysel g(r) eğrisinin birinci maksimum pikinde bir bölünme görülürken MD simülasyon ile elde edilen PDF eğrisinde bu bölünme görülmemektedir. Diğer yandan her iki yöntemle de elde edilen g(r) eğrilerinin birinci minimum piklerinin konumları bir biriyle uyumlu olmasına rağmen MD'den elde edilen g(r) eğrisi daha derin minimum vermektedir. Aynı şekilde ardıl piklerde de MD ve deneysel sonuçlar arasında uyum olduğu görülmektedir.



Şekil 4.57: $Cu_{55}Zr_{45}$ alaşımı için hesaplanan PDF eğrisinin deneysel sonuçla karşılaştırılması.

$Cu_{55}Zr_{45}$ ikili alaşım sisteminin GFA özellikleri incelenirken soğutma hızının veya oranının T_g camsı geçiş sıcaklığına etkisini araştırmak için sistem üç farklı γ=5 K/ps, γ=0.5 K/ps ve γ=0.05 K/ps soğutma oranıyla soğutuldu. $Cu_{55}Zr_{45}$ alaşımı için γ=0.5 K/ps ısıtma sürecinden ve üç farklı soğutma oranıyla soğutma sürecinden elde edilen R^{WA} parametreleri Şekil 4.58'de verildi. Şekil 4.58'de görüldüğü gibi sistemin γ=0.5 K/ps ısıtma oranıyla elde edilen R^{WA} parametrelerinin sıcaklıkla değişim eğrisi düşük sıcaklıklardan başlayarak erime sıcaklığına kadar, sıcaklığa bağlı olarak lineer bir şekilde artarken, erime noktası civarında R^{WA} parametre değerlerinde ani bir artış gözlenmektedir. Hacim-sıcaklık, entalpi-sıcaklık ve enerji-sıcaklık eğrilerinde olduğu gibi, R^{WA} parametresinde de görülen bu davranış, sistemin bu sıcaklıklarda faz değiştirdiğinin bir göstergesidir. Bu sıcaklıklarda sistem, sıcaklıktaki değişime bağlı olarak katı fazdan sıvı faza geçmektedir. Faz geçişinin tamamlandığı T_l=1270 K'den itibaren, R^{WA} parametre değerleri sıcaklığa bağlı olarak daha büyük sıcaklık değerlerine doğru farklı eğim açısı ile lineer olarak artmaktadır. Isıtma ve farklı soğutma oranlarıyla soğutulan sistemin 1270 K ile 1600 K sıcaklık aralığındaki R^{WA} parametre değerleri

neredeyse bir birleriyle üst üste çıkmaktadır. R^{WA} parametresi sistemin PDF eğrilerinin ilk maksimum g_{max} ve ilk minimum g_{min} değerlerine bağlı olduğundan bu aralıktaki g(r) eğrilerinin bir birleriyle aynı çıktığını söylemek mümkündür. Diğer bir ifade ile bu sıcaklık aralığında sistemdeki atomların sıvı faza uygun olarak yeterince hızlı hareket edebildiklerinin göstergesidir.

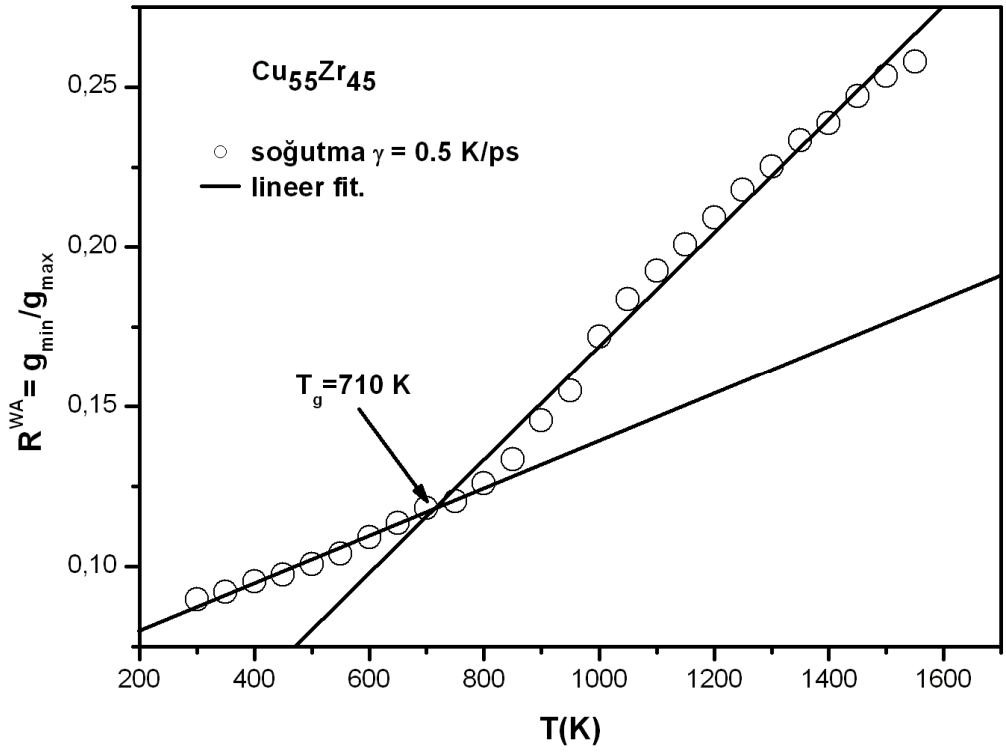


Şekil 4.58: $Cu_{55}Zr_{45}$ alaşımı için ısıtma ve soğutma süreçlerinde hesaplanan R^{WA} parametrelerinin sıcaklıkla değişim eğrileri

Üç farklı γ=5 K/ps, γ=0.5 K/ps ve γ=0.05 K/ps soğutma oranıyla soğultan sistemin R^{WA} parametre değerleri yaklaşık olarak 1000 K sıcaklığa kadar aynı davranışı gösterirken soğutma oranının hızına bağlı olarak bu sıcaklıktan itibaren daha farklı eğim açıları ile düşüş göstermektedirler. Daha hızlı soğutulan sistemden elde edilen R^{WA} değerleri daha büyük değerlere değişirken daha yavaş soğutma oranı elde edilen R^{WA} değerleri daha küçük değerlere doğru değişmektedir. Soğutma hızına bağlı olarak düşük sıcaklıklarda oluşan bu ayrım, Şekil 4.58'de verilen eğrilerden daha net olarak görülebilmektedir.

Bütün sistemler için R^{WA} parametresinin elde edilmesinin en önemli nedenlerinden birisi T_g camsı geçiş sıcaklığının daha kolay ve güvenilir bir şekilde

belirlenebilmesidir. $Cu_{55}Zr_{45}$ ikili alaşımı için γ=0.5 K/ps soğutma oranıyla elde edilen R^{WA} parametresinin sıcaklığa bağlı değişim eğrisi, Şekil 4.59'da verilmektedir. Bu eğrinin kırıldığı veya düşüş eğiminin farklık gösterdiği noktadan itibaren iki farklı doğru ayrı düşünülerek, bu doğrulara lineer fit çekildi ve bu lineer doğruların uzantıların kesiştiği nokta T_g camsı geçiş noktası olarak belirlendi. Şekil 4.59'da görüldüğü gibi γ=0.5 K/ps soğutma oranı için lineer fit doğrularından T_g=710 K olarak belirlendi. Bu işlem, diğer soğutma oranları içinde tekrarlanarak her bir soğutma oranı için, T_g değerleri belirlendi. Belirlenen T_g değerleri ve diğer GFA parametre değerleri Tablo 4.11'de verildi.



Şekil 4.59: $Cu_{55}Zr_{45}$ alaşımı için γ=0.5 K/ps soğutma oranında hesaplanan R^{WA} eğrisi.

Tablo 4.11'de görüldüğü gibi ısıtma sürecinde $Cu_{55}Zr_{45}$ ikili alaşım sistemi için erime noktası T_m=1260±5 K olarak bulunurken sıvı olma sıcaklığı T_l=1270±5 K olarak bulundu. Hesaplanan sıvı olma sıcaklığı T_l=1270±5 K deneysel 1137 K (Mattern vd, 2008), ve 1183 K (Louzguine-Luzgin vd, 2009) değerlerinden daha büyük çıkmıştır. MD simülasyondan elde edilen erime noktasının ve buna bağlı olarak sıvı olma noktasının deneysel sonuçlardan daha yüksek çıkması olası bir durumdur. Bu yüzden

bulunan sonucun deneysel sonuçlarla uyumlu olduğunu söylemek mümkündür. Diğer taraftan üç farklı γ=5 K/ps, γ=0.5 K/ps ve γ=0.05 K/ps soğutma oranıyla elde edilen T_g camsı geçiş sıcaklıklarına bakıldığında; soğutma hızının yavaşlamasıyla birlikte T_g değerlerinin de küçüldüğü veya azaldığı görülmektedir. MD simülasyondan elde edilen T_g değerleri 760 K ile 670 K aralığında değişirken deneysel yöntemlerle elde edilen değerler 682 K (Mattern vd, 2008) ve 694 K (Louzguine-Luzgin vd, 2009) olarak verilmektedir. MD simülasyon sonuçlarıyla deneysel yöntemlerle belirlenen T_g değerlerinin birbiriyle tutarlı oldukları görülmektedir.

Tablo 4.11: $Cu_{55}Zr_{45}$ ikili alaşımı için hesaplanan GFA parametreleri.

Alaşım	**Süreç**		**T_g (K)**		**T_m (K)**		**T_l (K)**		**$T_{rg} = T_g/T_l$**	
		γ^{MD} (K/ps)	MD	Diğer*	MD	Diğer*	MD	Diğer*	MD	Diğer*
	Isıtma	0.5			1260±5	-	1270±5	1137[a] 1183[c]		
$Cu_{55}Zr_{45}$	Soğutma	5	760	682[a]					0.598	0.600[a]
		0.5	710	694[b]					0.559	0.587[c]
		0.05	670						0.528	

*Deneysel data.

[a](Mattern vd, 2008), [b](Gale ve Totemeier, 2004), [c](Louzguine-Luzgin vd, 2009).

MD simülasyonla elde edilen T_{rg} değerleri 0.598 ile 0.528 aralığında değişirken deneysel yöntemlerle belirlenen değerler 0.600 (Mattern vd, 2008) ve 0.587 (Louzguine-Luzgin vd, 2009) olarak verilmektedir. MD simülasyondan elde edilen ve deneysel yöntemlerle belirlenen T_{rg} değerlerinin birbirleriyle oldukça uyumlu olduğu görülmektedir. Bu sistem içinde TB çok cisim potansiyelinin GFA özelliklerini iyi verdiğini ve atomlar arası etkileşmeleri iyi tanımladığı söyleyebiliriz. Bu çalışmayla ilgili daha ayrıntılı bilgi (Dalgıc ve Celtek, 2011) kaynağından alınabilinir.

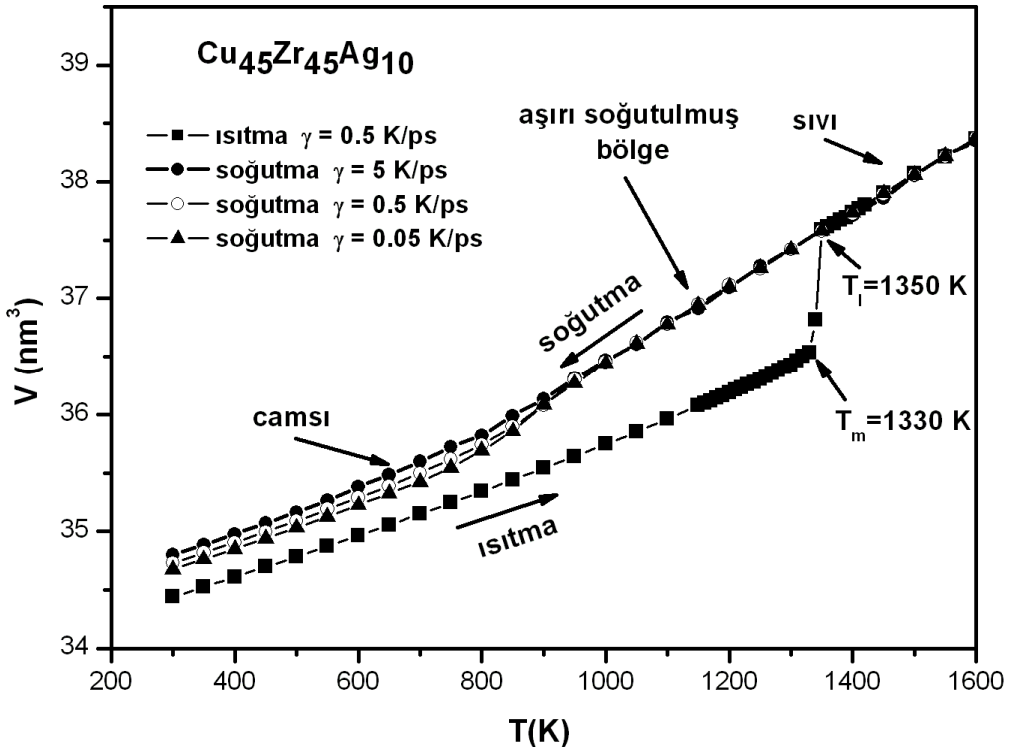
4. 3. 2. BMG $Cu_{45}Zr_{45}Ag_{10}$ (x=10) Üçlü Alaşımı

$Cu_{45}Zr_{45}Ag_{10}$ üçlü alaşımı $Cu_{55-x}Zr_{45}Ag_x$ (x=0-55) alaşım serisi içinde GFA özellikleri yüksek olan alaşımlar arasındadır. $Cu_{45}Zr_{45}Ag_{10}$ üçlü alaşımının başlangıç kristal yapısı B2 kübik yapı olarak alındı. Sistem ilk olarak $Cu_{50}Zr_{50}$ (Cu_1Zr_1) B2 kristal yapıda oluşturuldu. Simülasyon kutusunun içersine B2 kristal yapıya uygun olarak

toplamda (10x10x10)x2=2000 tane atom yerleştirildi. Bu atomlardan 1000 tanesi Cu atomu ve 1000 Zr atomu olmak üzere toplamda 2000 atom korundu. $Cu_{50}Zr_{50}$ (Cu_1Zr_1) ikili alaşım serisinden $Cu_{45}Zr_{45}Ag_{10}$ üçlü alaşımını oluşturmak için, simülasyon kutusundaki rasgele 100 tane Cu atomu ve rasgele 100 tane Zr atomu yerine Ag atomu yerleştirildi. Yeni dağılıma göre simülasyon kutusu 900 tane Cu atomu, 900 tane Zr ve 200 tane Ag atomu olmak üzere toplam 2000 tane atomdan oluşmaktadır. Sistemin ısıtma sürecinde erime noktası civarındaki fiziksel özelliklerinin araştırılması ve soğutma sürecinde de GFA özelliklerinin araştırılması için MD simülasyon prosedüründe verilen adımlar uygulanmıştır. Sistem önce oda sıcaklığına ısıtılmış, daha sonra 0 K sıcaklığa soğutularak bu sıcaklıktan itibaren erime noktasından yaklaşık 300 K - 400 K daha yukarıdaki sıcaklıklara ısıtılmış ve sistemin kesin olarak sıvı olduğu bu sıcaklıkta NVT kanonik topluluk kullanılarak, yüksek simülasyon adımları ile sistem dengeye getirilmiş ve bu sıcaklıktan başlayarak 0 K sıcaklığa kadar farklı soğutma oranları ile soğutulmuştur.

MD simülasyon prosedüründe sistem γ=0.5 K/ps ısıtma oranı ile ısıtılmış ve soğutma oranının T_g camsı geçiş sıcaklığına etkisini araştırmak için üç farklı γ=5 K/ps, γ=0.5 K/ps ve γ=0.05 K/ps soğutma oranıyla da soğutulmuştur. $Cu_{45}Zr_{45}Ag_{10}$ üçlü alaşımının γ=0.5 K/ps ısıtma oranı ile ısıtılması ve üç farklı soğutma oranıyla soğutulması sonucu elde edilen sıcaklığa karşı hacim eğrileri Şekil 4.60'da verilmektedir. Şekil 4.60'da görüldüğü gibi sistemin ısıtılması sonucu elde edilen sıcaklığa karşı hacim eğrisinde, sıcaklığın artmasıyla birlikte hacim eğrisinin de belli bir eğim açısıyla 300 K'den 1330 K sıcaklığa kadar lineer olarak artmaktadır. Isıtılan sistemin 1330 K civarında hacim eğrisinde ani bir atlama veya bir artış olmaktadır. Bu artışın başladığı 1330 K noktası sistemin erime noktası sıcaklığını verirken artışın bittiği 1350 K sıcaklık ise sistemin sıvı olma sıcaklığını vermektedir. $Cu_{45}Zr_{45}Ag_{10}$ üçlü alaşımının erime noktası ve sıvı olma noktasını belirlemek için sistemin erime noktası civarındaki 1150 K ile 1400 K aralığı ΔT=10 K sıcaklık aralığıyla ısıtıldı. Hacimdeki ani atlamanın olduğu T_l=1350 K sıvı olma sıcaklığından başlayarak 1600 K sıcaklığa kadar hacim eğrisinin sıcaklıktaki artışa bağlı olarak farklı bir eğim açısıyla lineer olarak artışını sürdürdüğü görülmektedir. Yüksek sıcaklıklarda (1350 K- 1600 K arasında) aynı davranışın üç farklı γ=5 K/ps, γ=0.5 K/ps ve γ=0.05 K/ps soğutma oranıyla elde edilen sıcaklığa karşı hacim eğrilerinde de olduğu görülmektedir. Hem

ısıtma sürecinden hem de üç farklı soğutma oranıyla soğutma sürecinden elde edilen hacim değerlerinin üst üste çıktığı görülmektedir. Bu aralık sistemin sıvı fazda olduğu aralıktır ve dolaysıyla sistem içindeki atomların sıcaklık değişimine bağlı olarak yeterince hızlı hareket edebildikleri bir aralıktır. Isıtma sürecinden farklı olarak üç farklı γ=5 K/ps, γ=0.5 K/ps ve γ=0.05 K/ps soğutma oranıyla soğutulan sistemden elde edilen hacim eğrilerinin 1350 K'den başlayarak yaklaşık olarak 900 K civarına kadar belli bir eğim açısı ile lineer olarak düşüş gösterdiği görülmektedir. Sistemin bu aralıkta anlık bir görüntüsü alındığında tamamen sıvı sistem gibi davrandığı görülmektedir. Fakat gerçekte bu bölge aşırı soğutulmuş bölgeye karşılık gelmektedir.

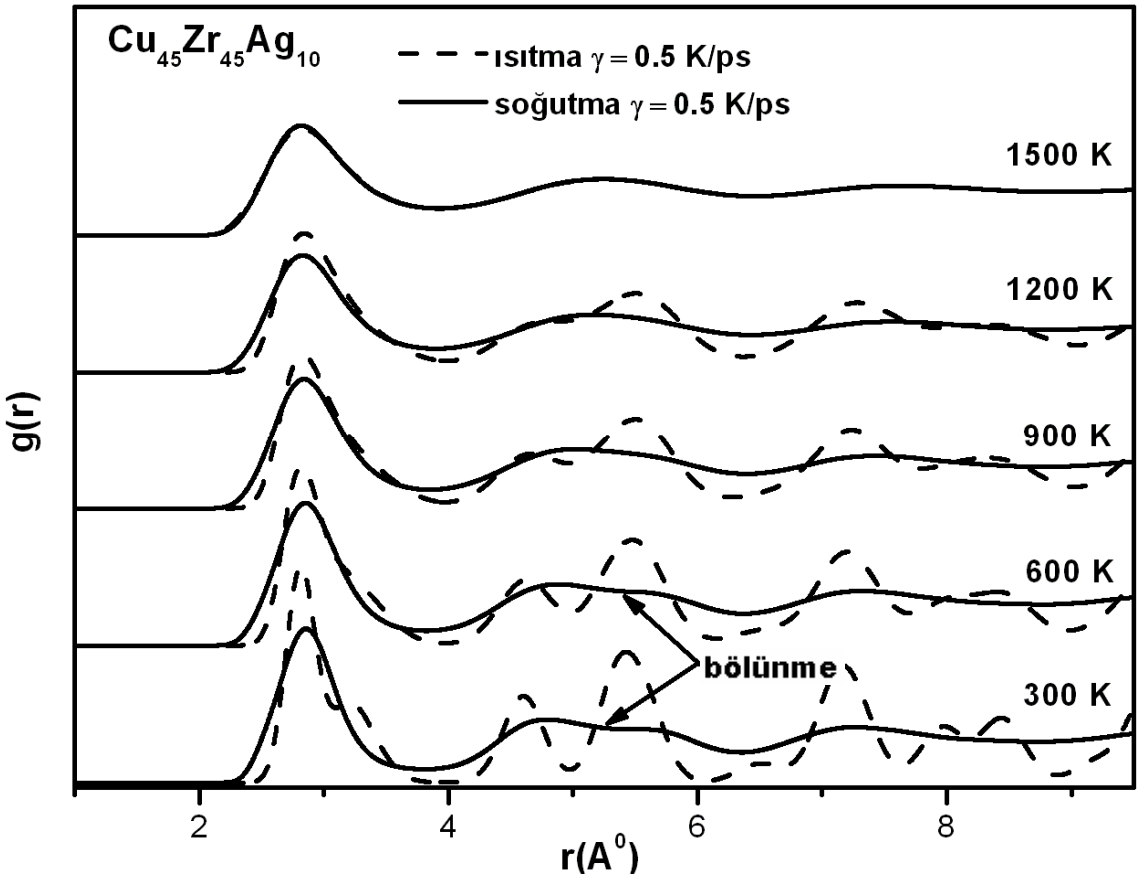


Şekil 4.60: $Cu_{45}Zr_{45}Ag_{10}$ alaşımı için ısıtma ve soğutma süreçlerinde elde edilen hacim-sıcaklık eğrileri

Sistemin üç farklı soğutma oranıyla soğutulmasında 900 K'den daha düşük sıcaklıklara inildiğinde artık yüksek sıcaklıklarda görülen lineer düşüşün bozulduğu ve bu düşüşün kendini soğutma hızına bağlı olarak farklı açılarla düşüşe bıraktığı görülmektedir. Daha hızlı soğutulan sistemden elde edilen hacim değerlerinin daha büyük değerlere doğru değiştiği görülürken, daha yavaş soğutma oranı ile soğutulan

sistemin hacim değerlerinin daha küçük değerlere doğru değiştiği görülmektedir. Buda farklı soğutma hızlarıyla soğutulan sistemlerin soğutma oranına bağlı olarak farklı noktalarda camsı yapıya geçtiğini göstermektedir.

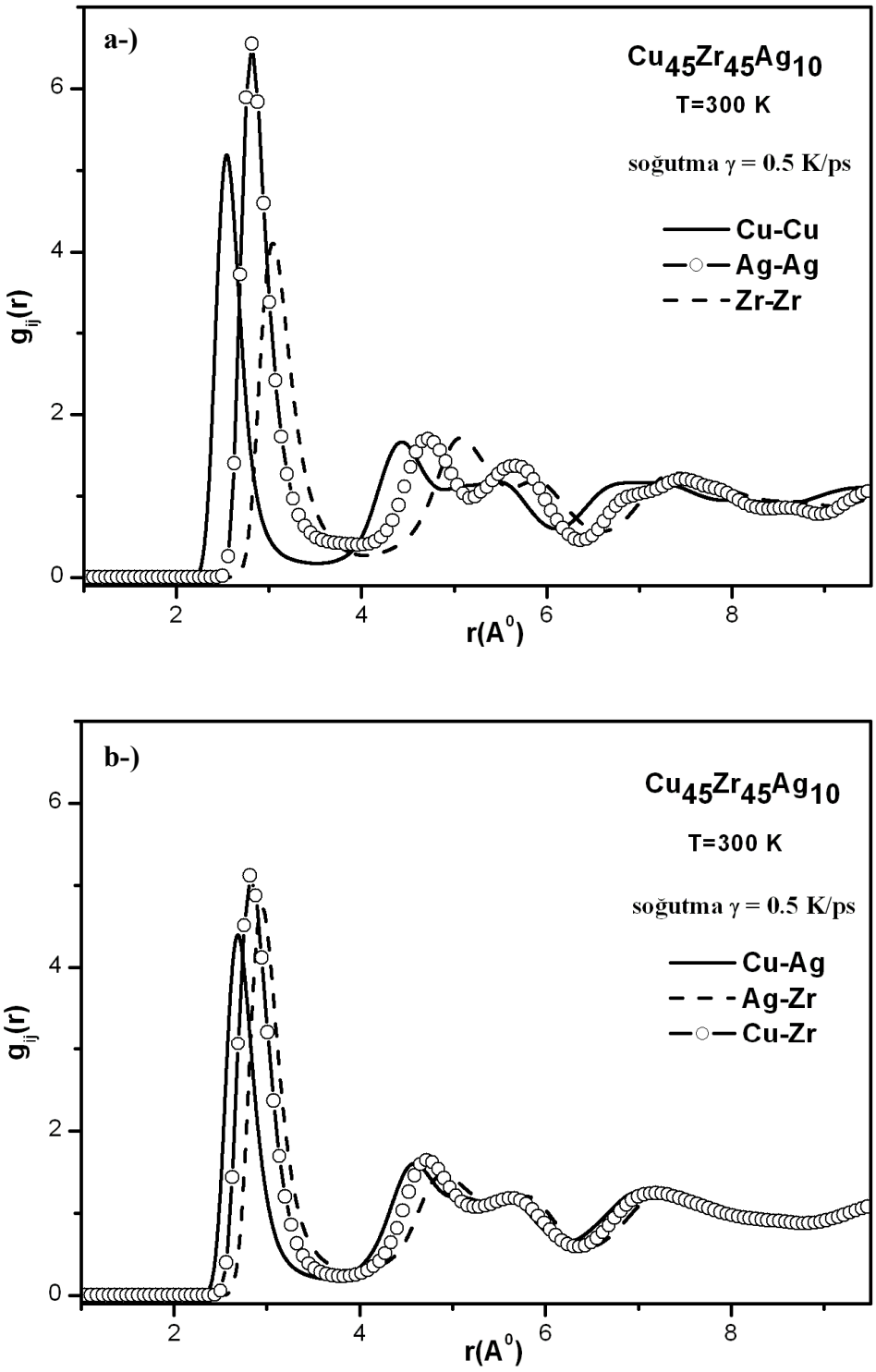
B2 kristal yapılı $Cu_{45}Zr_{45}Ag_{10}$ üçlü alaşım sisteminin hem ısıtma hem de soğutma sürecindeki yapısal değişimini daha iyi görebilmek için 300 K, 600 K, 900 K, 1200 K ve 1500 K sıcaklıklarındaki PDF eğrileri çizdirilerek Şekil 4.61'de verilmektedir.



Şekil 4.61: $Cu_{45}Zr_{45}Ag_{10}$ alaşımı için ısıtma ve soğutma sürecinde farklı sıcaklıklarda elde edilen PDF eğrileri

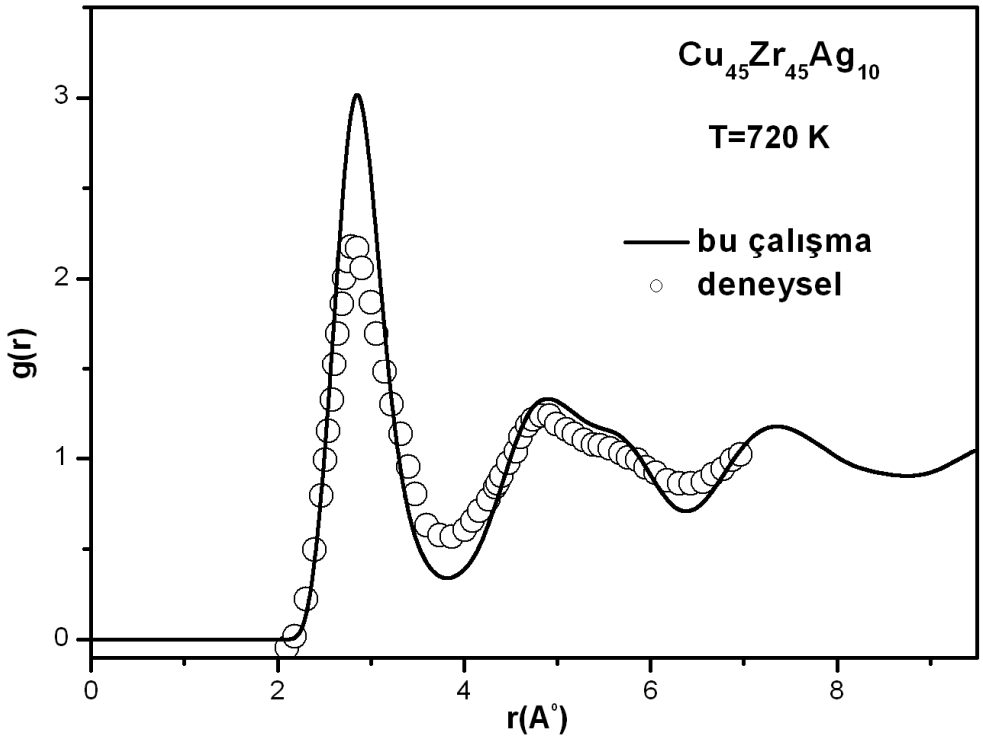
Şekil 4.61'de görüldüğü gibi hem ısıtma hem de soğutma sürecinden 1500 K'de elde edilen g(r) eğrilerinin birbiriyle tamamen aynı çıktığı görülmektedir. Sistem bu sıcaklıkta sıvı fazdadır. Daha düşük sıcaklıklara inildiğinde gerçekte aşırı soğutulmuş bölge olan 1200 K ve 900 K'de ısıtma sürecinde elde edilen g(r) eğrilerinin katı sistemlere ait olan keskin ve düzensiz pikler verdiği görülürken, soğutma sürecinden

elde edilen g(r) eğrilerinin tamamen sıvılara ait bir davranış gösterdiği görülmektedir. Sıcaklığa karşı hacim eğrisinde de hacim eğrisinin bu aralıkta lineer olarak düşüşünün devam ettiği Şekil 4.60'da görülmüştü. Sistemin 600 K ve 300 K düşük sıcaklıklardaki ısıtma sürecinden elde edilen g(r) eğrilerinin ikinci ve üçüncü maksimum piklerinin daha yüksek pikler verdiği aynı şekilde minimum piklerinin ise daha derin pikler verdiği görülürken, soğutma sürecinden elde edilen g(r) eğrilerinin sıvı sistemlere benzer bir g(r) verdiği, fakat g(r) eğrisinin ikinci maksimum pikinde adeta camsı sistemlerin imzası olan bir bölünmenin oluştuğu görülmektedir. Bu sıcaklıklarda görülen bölünmenin 300 K'de daha belirgin olduğu görülmektedir. Bunu daha iyi görebilmek için bu sıcaklıkta γ=0.5 K/ps soğutma elde edilen Cu-Cu, Cu-Zr, Cu-Ag, Zr-Zr, Zr-Ag ve Ag-Ag çiftlerinin 300 K sıcaklıktaki PPDF eğrileri Şekil 4.62 a ve b'de verilmektedir. Şekil 4.62 a'da Cu-Cu, Zr-Zr ve Ag-Ag aynı tür çiftler için verilen PPDF eğrilerinin hepsinin ikinci maksimum pikindeki bölünmeler çok net bir şekilde görülmektedir. Bu bölünmeler camsı sistemlere ait özelliklerdendir. Aynı şekilde Şekil 4.62 b'de Cu-Zr, Cu-Ag ve Zr-Ag farklı tür atom çiftleri için 300 K sıcaklıkta elde edilen PPDF eğrilerinde de aynı tür bölünmeler görülmektedir.



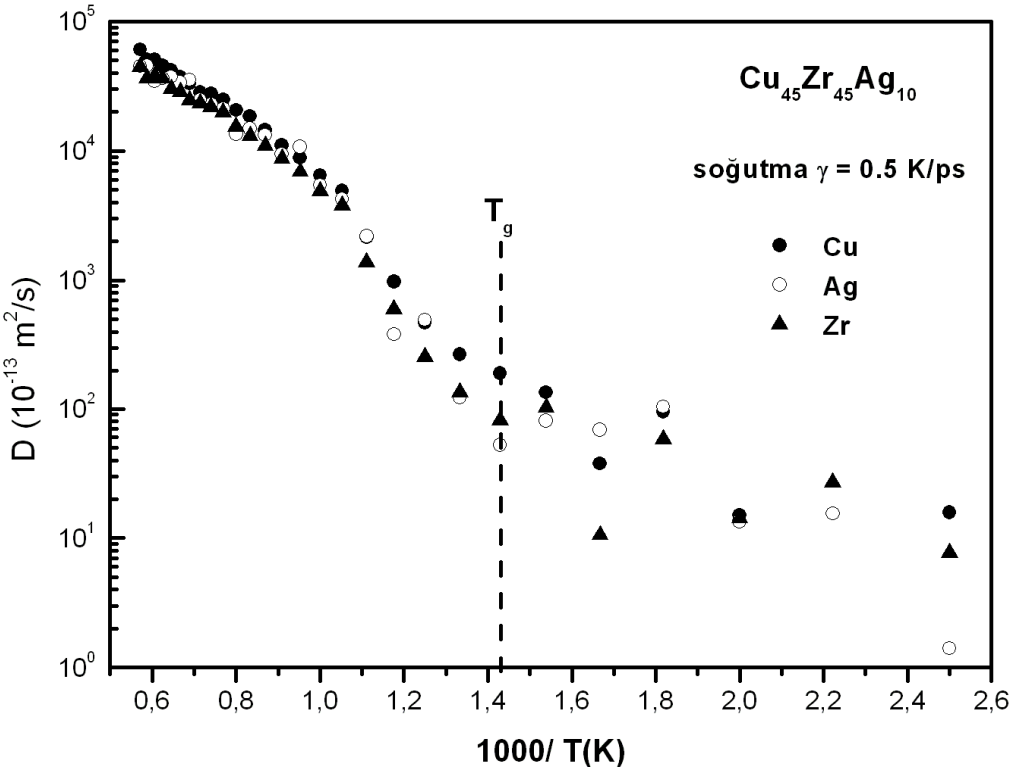
Şekil 4.62: $Cu_{45}Zr_{45}Ag_{10}$ alaşımı için soğutma sürecinde hesaplanan PPDF eğrileri

$Cu_{45}Zr_{45}Ag_{10}$ üçlü alaşım sistemi için soğutma sürecinde MD simülasyondan 720 K'de elde edilen PDF eğrisi ile Inoue vd. (Louzguine-Luzgin vd, 2009) tarafından deneysel yöntemlerle elde PDF eğrisi Şekil 4.63'de verilmektedir.



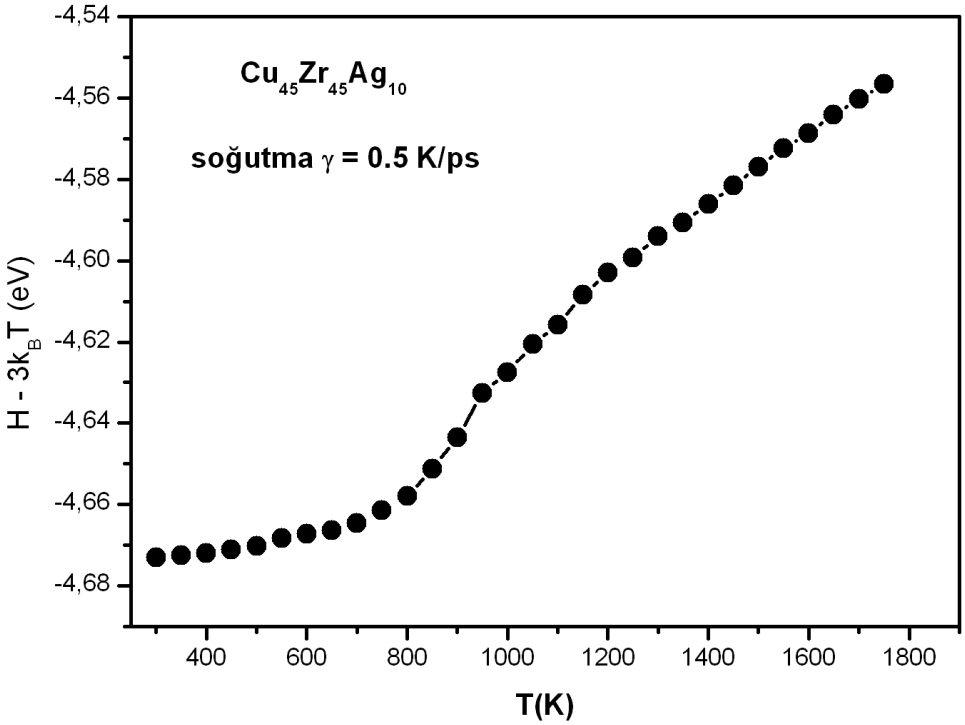
Şekil 4.63: $Cu_{45}Zr_{45}Ag_{10}$ alaşımı için hesaplanan PDF eğrileri

Şekil 4.63'de görüldüğü gibi MD simülasyon hesaplanan ve deneysel yöntemle elde edilen PDF eğrileri birbirleriyle uyumlu görülmektedir. Her iki yöntemle de elde edilen g(r) eğrilerinin en yakın komşu uzaklığına karşılık gelen birinci maksimum piklerinin ve birinci minimum piklerinin konumları birbiriyle uyuşmaktadır. Fakat MD simülasyondan elde edilen g(r) eğrilerinin maksimum piki daha yüksek ve minimum piki daha derin oluşmaktadır. Yine her iki yöntemle de elde edilen g(r) eğrilerinin ikinci maksimum piklerinde camsı sistemlerin karakteristik özelliği olan bölünmeler görülmektedir. Bu bölünmelerin oluştuğu konumlarda birbiriyle örtüşmektedir.



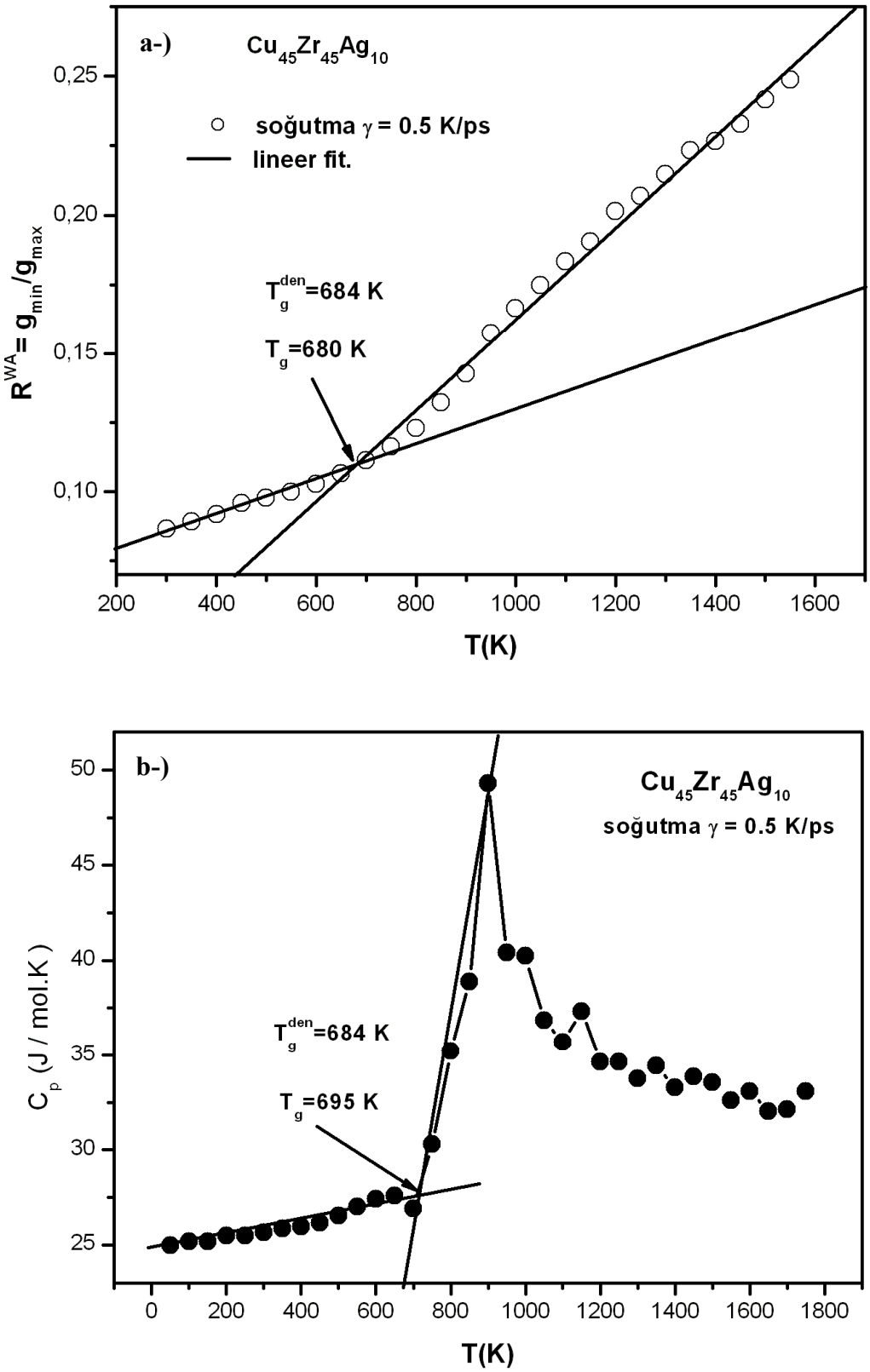
Şekil 4.64: $Cu_{45}Zr_{45}Ag_{10}$ alaşımı için γ=0.5 K/ps soğutma oranı ile elde edilen öz difüzyon katsayıları.

$Cu_{45}Zr_{45}Ag_{10}$ üçlü alaşımı için γ=0.5 K/ps soğutma oranıyla soğutulan sistem için elde edilen Cu, Ag ve Zr atomlarının öz difüzyon katsayıları Şekil 4.64'de verilmektedir. Sistem elde edilen öz difüzyon katsayıların yüksek sıcaklıklarda neredeyse lineer bir azalış gösterirken 700 K civarında bu lineerlik bozulmaktadır. Bu sıcaklıktan daha düşük sıcaklıklara inildikçe her üç atom içinde elde edilen öz difüzyon katsayı değerleri sıfıra doğru azalmaktadır. Öz difüzyon katsayılarındaki bu lineerliğin bozulduğu 700 K civarı sistemin sıvı yapıdan camsı yapıya geçtiği T_g camsı geçiş sıcaklığına karşılık gelmektedir. Bu değişim daha iyi görülebildiği diğer bir analiz yöntemi de sistemin atom başına entalpi değerlerinin sıcaklıkla değişiminin incelenmesidir. $Cu_{45}Zr_{45}Ag_{10}$ üçlü alaşımı için γ=0.5 K/ps soğutma oranıyla elde edilen sıcaklığın bir fonksiyonu olarak verilen atom başına entalpi değerleri Şekil 4.65'de verilmeketedir.



Şekil 4.65: $Cu_{45}Zr_{45}Ag_{10}$ alaşımı için soğutma sürecinde hesaplan entalpi-sıcaklık eğrisi.

Şekil 4.65'de verilen sıcaklığa karşı entalpi eğrisinin yüksek sıcaklıklardaki değerlerinin lineer olarak azaldığı görülürken, 900 K civarında bu düşüşün değiştiği ve entalpi eğrisinin 700 K civarında ise yeni eğim açısıyla daha düşük sıcaklıklara doğru azaldığı görülmektedir. Düşük sıcaklıklarda bu yeni lineerliğin başladığı nokta γ=0.5 K/ps soğutma oranıyla soğutulan $Cu_{45}Zr_{45}Ag_{10}$ üçlü alaşımı için T_g camsı geçiş sıcaklığıdır. BMG alaşım sistemleri için, T_g camsı geçiş sıcaklığının düzgün bir şekilde belirlenmesi oldukça önemlidir. Bunun içinde T_g camsı geçiş sıcaklığının daha iyi belirlenebileceği, R^{WA} parametreleri ve C_p ısı sığası değerleri hesaplandı. Sistemin γ=0.5 K/ps soğutma oranı için hesaplanan R^{WA} parametre değerleri ve C_p ısı sığası değerlerinin sıcaklığa karşı değişim eğrileri Şekil 4.66 a ve b'de verilmektedir.



Şekil 4.66: $Cu_{45}Zr_{45}Ag_{10}$ alaşımı için soğutma sürecinde hesaplana R^{WA} –sıcaklık ve öz ısı-sıcaklık eğrileri.

Şekil 4.66 a'da $Cu_{45}Zr_{45}Ag_{10}$ üçlü alaşımı için γ=0.5 K/ps soğutma oranı ile elde edilen sıcaklığa karşı R^{WA} parametre eğrisi verilmektedir. Burada görüldüğü gibi yüksek sıcaklıklardaki R^{WA} parametre değerleri düşük sıcaklıklara doğru lineer olarak düşüşünü sürdürürken yaklaşık 700 K-750 K arasında R^{WA} eğrisinde bir kırılma oluşmaktadır. Bu kırılmadan sonra R^{WA} değerlerinde daha düşük sıcaklıklara doğru yine farklı bir eğim açısı ile lineer düşüş görülmektedir. T_g camsı geçiş sıcaklığının net olarak belirlenebilmesi için yüksek sıcaklıklardaki ve düşüş sıcaklıklardaki, farklı eğimli doğrulara lineer fit çekildi ve bu fit doğrularının kesiştiği noktada T_g olarak alındı. Bu yöntemle belirlenen camsı geçiş sıcaklığı T_g=680 K iken, Inoue ve Zhang (Zhang ve Inoue, 2006) tarafından deneysel yöntemlerle belirlenen T_g^{den} =684 K değeriyle oldukça uyumludur. T_g değerini belirlemek için uygulanan diğer bir yöntemde C_p ısı sığasının sıcaklığa göre değişim eğrisidir. Şekil 4.66 b'de verilen grafikte ise γ=0.5 K/ps soğutma oranıyla soğutulan sistemin sabit basınç altında hesaplanan C_p ısı sığasının sıcaklıkla değişim eğrisi verilmektedir. Şekil 4.66 b'de görüldüğü gibi soğutulan sistemin sıcaklığının düşmesiyle birlikte yüksek sıcaklıklarda 950 K-1750 K arasında C_p değerleri düzgün olarak artarken 900 K'de C_p değerlerinde ani bir atış görülmektedir. En büyük değerini aldığı bu sıcaklıktan itibaren C_p değeri 700 K'ne kadar, sıcaklıktaki azalışa bağlı olarak hızlı bir düşüş göstermektedir. Isı sığası değerleri 650 K'den itibaren düşük sıcaklıklara doğru neredeyse lineer bir azalış görülmekte ve C_p değerleri 25 J mol^{-1} K^{-1} değerine doğru gitmektedir. Bu değer, harmonik katılar için klasik Dulong-Petit değeri olarak bilinen $C_p \approx 25$ J mol^{-1} K^{-1} değerine çok yakın bir değerdir. Isı sığasının sıcaklığa göre değişim eğrisinden yararlanılarak ta T_g camsı geçiş sıcaklığı belirlenebilmektedir. Bunun için C_p ısı sığası değerinin en büyük değerini aldığı 900 K sıcaklık ile bu sıcaklıktan başlayarak hızlı düşüşünü tamamladığı 700 K sıcaklık aralığındaki C_p değerlerine lineer bir fit çekildi. Aynı şekilde daha düşük sıcaklıklara doğru lineer olarak azalan (650 K- 0 K) C_p değerlerine de lineer bir fit çekildi ve bu iki lineer fit doğrusunun uzantılarının kesişim noktalarından yararlanılarak T_g değeri belirlendi. Bu yöntemle ısı sığası-sıcaklık eğrisinden bulunan camsı geçiş sıcaklığı T_g=695 K olarak bulunurken, deneysel (Zhang ve Inoue, 2006) camsı geçiş sıcaklığı T_g^{den} =684 K olarak verilmektedir. Bu yöntemle elde edilen değerde deneysel olarak verilen değere yakın çıkmakta fakat R^{WA} parametresiyle bulunan değerden daha büyük değer vermektedir. R^{WA} parametresiyle elde edilen T_g değeri deneysel yöntemle daha

uyumlu çıkmaktadır. Bu yüzden diğer iki farklı γ=5 K/ps ve γ=0.05 K/ps soğutma oranlarının analizinde de R^{WA} parametre eğrisi kullanıldı. Bu yöntemle bulunan T_g değerleri ve diğer GFA parametreleri Tablo 4.12'de verilmektedir

Tablo 4.12: $Cu_{45}Zr_{45}Ag_{10}$ alaşımı için hesaplanan GFA parametreleri.

Alaşım	Süreç		T_g (K)		T_m (K)		T_l (K)		$T_{rg} = T_g/T_l$	
		γ^{MD} (K/ps)	MD	Diğer*	MD	Diğer*	MD	Diğer*	MD	Diğer*
	Isıtma	0.5			1330±5	-	1350±5	1140[a] 1142[b]		
$Cu_{45}Zr_{45}Ag_{10}$	Soğutma	5	712	684[a]					0.527	0.600[a]
		0.5	680	683[b]					0.504	0.598[b]
		0.05	645						0.478	

*Deneysel data.

[a](Zhang ve Inoue, 2006), [b](Zhang vd, 2007).

Tablo 4.12'de görüldüğü gibi γ=0.5 K/ps ısıtma oranı ile ısıtılan $Cu_{45}Zr_{45}Ag_{10}$ üçlü alaşımı için erime noktası T_m=1330±5 K olarak bulunurken yalnızca bu sıcaklıktan 20 K daha yukarıda sıvı olma sıcaklığı, T_l=1350±5 K olarak bulundu. Hesaplanan sıvı olma sıcaklığı T_l=1350±5 K iken deneysel T_l değerleri 1140 K (Zhang ve Inoue, 2006) ve 1142 (Zhang vd, 2007) olarak verilmektedir. MD simülasyondan elde edilen T_l değeri deneysel yöntemlerle elde edilen T_l değerlerinden yüksek çıkmıştır. Diğer taraftan üç farklı γ=5 K/ps, γ=0.5 K/ps ve γ=0.05 K/ps soğutma oranıyla elde edilen T_g camsı geçiş sıcaklıklarına bakıldığında; soğutma hızının yavaşlamasıyla birlikte bu değerlerin azaldığı görülmektedir. MD simülasyon metodu ile belirlenen T_g değerleri 712 K ile 645 K aralığında değişirken deneysel yöntemlerle elde edilen değerler 684 K (Zhang ve Inoue, 2006) ve 683 K (Zhang vd, 2007) olarak verilmektedir. MD simülasyon sonuçlarıyla deneysel yöntemlerle belirlenen T_g değerlerinin birbiriyle oldukça uyumlu çıktığı görülmektedir.

BMG alaşımların GFA parametrelerinden biride, $T_{rg}=T_g/T_l$ (veya $T_{rg}=T_g/T_m$) indirgenmiş camsı geçiş sıcaklığıdır. Bu parametre MD simülasyonla elde edilen T_{rg} değerleri 0.527 ile 0.478 aralığında değişirken deneysel yöntemlerle belirlenen değerler 600 K (Zhang ve Inoue, 2006) ve 598 K (Zhang vd, 2007) olarak verilmektedir. MD simülasyondan elde edilen T_{rg} değerleri, deneysel yöntemlerle belirlenen T_{rg} değerlerinden daha küçük değerler üretmektedir. Bunun nedeni ise T_{rg} indirgenmiş

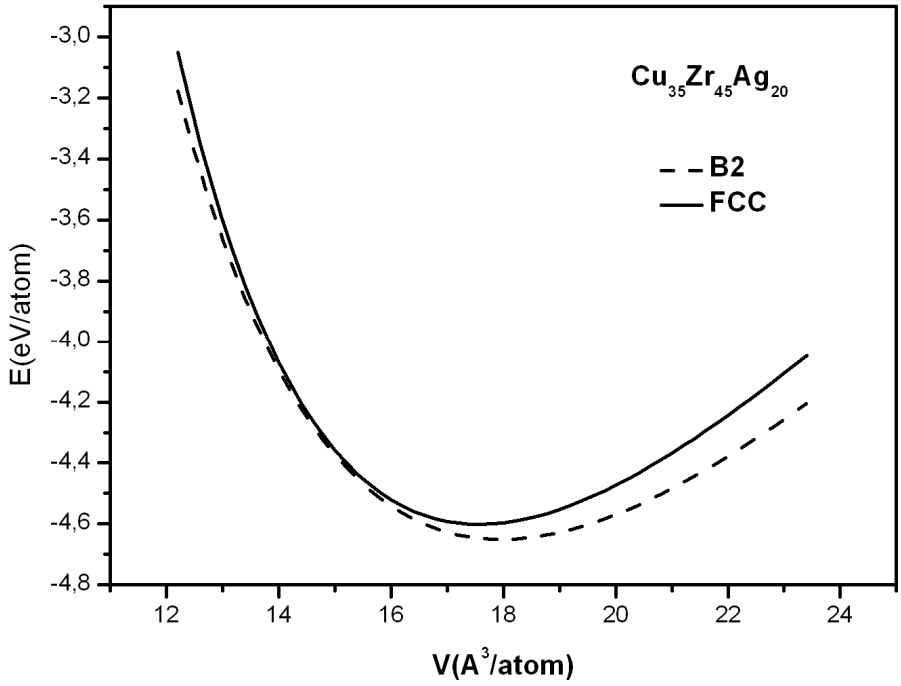
camsı geçiş sıcaklığının, sistemin T_g camsı geçiş sıcaklığına ve T_l sıvı olma sıcaklığına (veya T_m erime sıcaklığına) bağlı olmasıdır. MD simülasyonla elde edilen T_g değerleri deneysel değerlerle uyuşurken, T_l değerleri deneyselden daha büyük çıkmaktadır. Buda $T_{rg}=T_g/T_l$ ifadesine bağlı olarak T_{rg} indirgenmiş camsı geçiş sıcaklığının daha küçük değerler üretmesine neden olmaktadır. Bu çalışmayla ilgili daha ayrıntılı bilgi almak için (Dalgıc ve Celtek, 2011) kaynağından yararlanılabilinir.

4. 3. 3. BMG $Cu_{35}Zr_{45}Ag_{20}$ (x=20) Üçlü Alaşımı

BMG $Cu_{55-x}Zr_{45}Ag_x$ (x=0-55) alaşım serisi içersinde GFA özellikleri yüksek olan diğer bir alaşım ise x=20 konsantrasyonlu $Cu_{35}Zr_{45}Ag_{20}$ üçlü alaşımıdır. Bu sistemin kristal yapısını belirlemek için FCC ve B2 kristal yapı ile ilgili atom başına enerjinin atom başına hacimle değişim eğrileri hesaplandı ve Şekil 4.67'de karşılaştırmalı olarak verildi. Şekil 4.67'de de görüldüğü gibi $Cu_{35}Zr_{45}Ag_{20}$ üçlü alaşımı için B2 kristal yapının FCC kristal yapıya göre daha minimum enerji değerleri ve dolaysıyla bu sistem için B2 kristal yapısının FCC kristal yapıya göre daha kararlı olduğu görülmektedir. Bu yüzden MD simülasyon çalışması yapılacak olan $Cu_{35}Zr_{45}Ag_{20}$ üçlü sisteminin başlangıç şartları oluşturulurken sistemin simülasyon kutusu B2 kübik kristal yapıya uygun olarak oluşturuldu. B2 kristal yapılı $Cu_{35}Zr_{45}Ag_{20}$ üçlü alaşım konsantrasyonun elde edilmesi için öncelikli olarak B2 kristal yapılı $Cu_{50}Zr_{50}$ (Cu_1Zr_1) ikili alaşım sistemi oluşturuldu. Simülasyon kutusuna toplamda (10x10x10)x2=2000 tane atom yerleştirildi. Simülasyon kutusunda bulunan toplam 2000 atomun 1000 tanesi Cu atomu ve 1000 Zr atomudur. B2 kristal yapılı $Cu_{50}Zr_{50}$ (Cu_1Zr_1) ikili alaşımdan $Cu_{55-x}Zr_{45}Ag_x$ (x=0-55) alaşım serisi içersinden x=20 konsantrasyonlu $Cu_{35}Zr_{45}Ag_{20}$ üçlü alaşımını oluşturmak için, simülasyon kutusundaki rasgele seçilen 300 tane Cu atomu ve rasgele seçilen 100 tane Zr atomu yerine Ag atomu yerleştirildi. Yeni dağılıma göre simülasyon kutusunda 700 tane Cu atomu, 900 tane Zr ve 400 tane Ag atomu olmak üzere toplam 2000 tane atom bulunmaktadır.

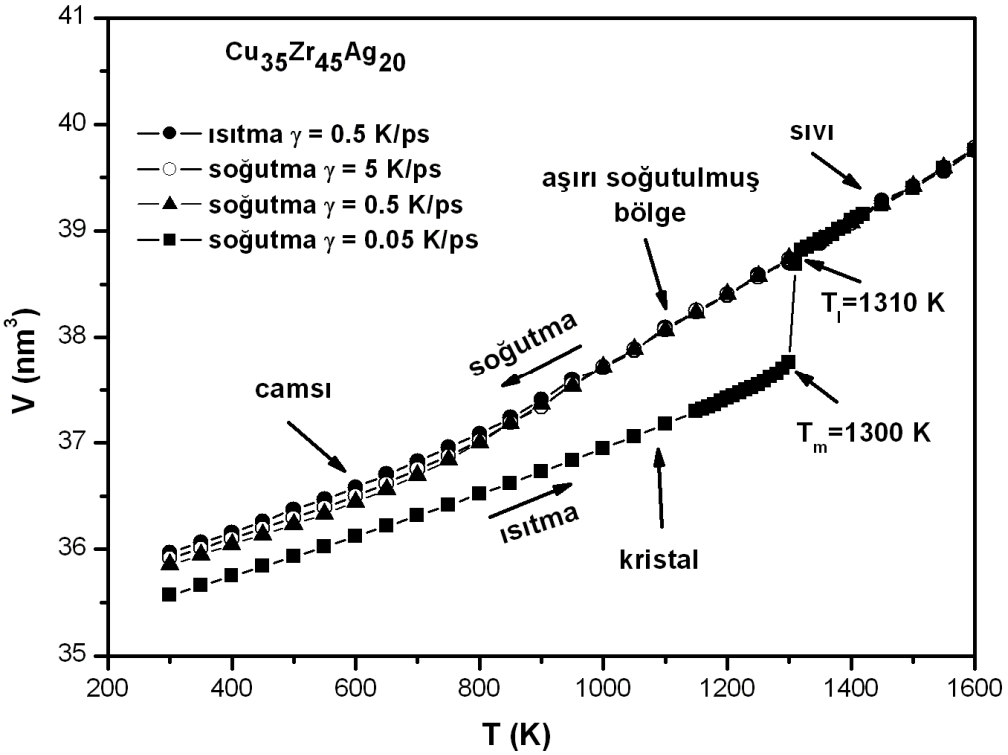
Sistemin ısıtma sürecindeki fiziksel özelliklerinin araştırılması ve soğutma sürecinde de GFA özelliklerinin araştırılması için MD simülasyon prosedüründe verilen adımlar uygulanmıştır. $Cu_{35}Zr_{45}Ag_{20}$ üçlü alaşım sistemi γ=0.5 K/ps ısıtma oranı ile ısıtılmış ve üç farklı γ=5 K/ps, γ=0.5 K/ps ve γ=0.05 K/ps soğutma oranı kullanılarak

sistemin T_g camsı geçiş sıcaklığına olan etkileri araştırılmıştır.



Şekil 4.67: $Cu_{35}Zr_{45}Ag_{20}$ alaşımının farklı kristal yapıları için hesaplanan atom başına enerji- hacim eğrileri.

BMG $Cu_{35}Zr_{45}Ag_{20}$ üçlü alaşımının γ=0.5 K/ps ısıtma oranı ile ısıtılması ve üç farklı γ=5 K/ps, γ=0.5 K/ps ve γ=0.05 K/ps soğutma oranıyla soğutulması sonucu elde edilen sıcaklığa karşı hacim eğrileri Şekil 4.68'de verilmektedir. Şekil 4.68'de görüldüğü gibi sistemin ısıtılması sonucu elde edilen hacim eğrisinin, sıcaklığa bağlı olarak belli bir eğim açısıyla 300 K'den 1300 K'ne kadar lineer olarak arttığı görülmektedir. $Cu_{35}Zr_{45}Ag_{20}$ üçlü sistemi için γ=0.5 K/ps ısıtma oranı ile elde edilen hacim eğrisinde, 1300 K başlayarak 1310 K aralığında ani bir artışın olduğu görülmektedir. Bu ani artışın başladığı 1300 K sistemin T_m erime sıcaklığını ve ani artışın son bulduğu 1310 K ise sistemin T_l sıvı olma sıcaklığını göstermektedir.

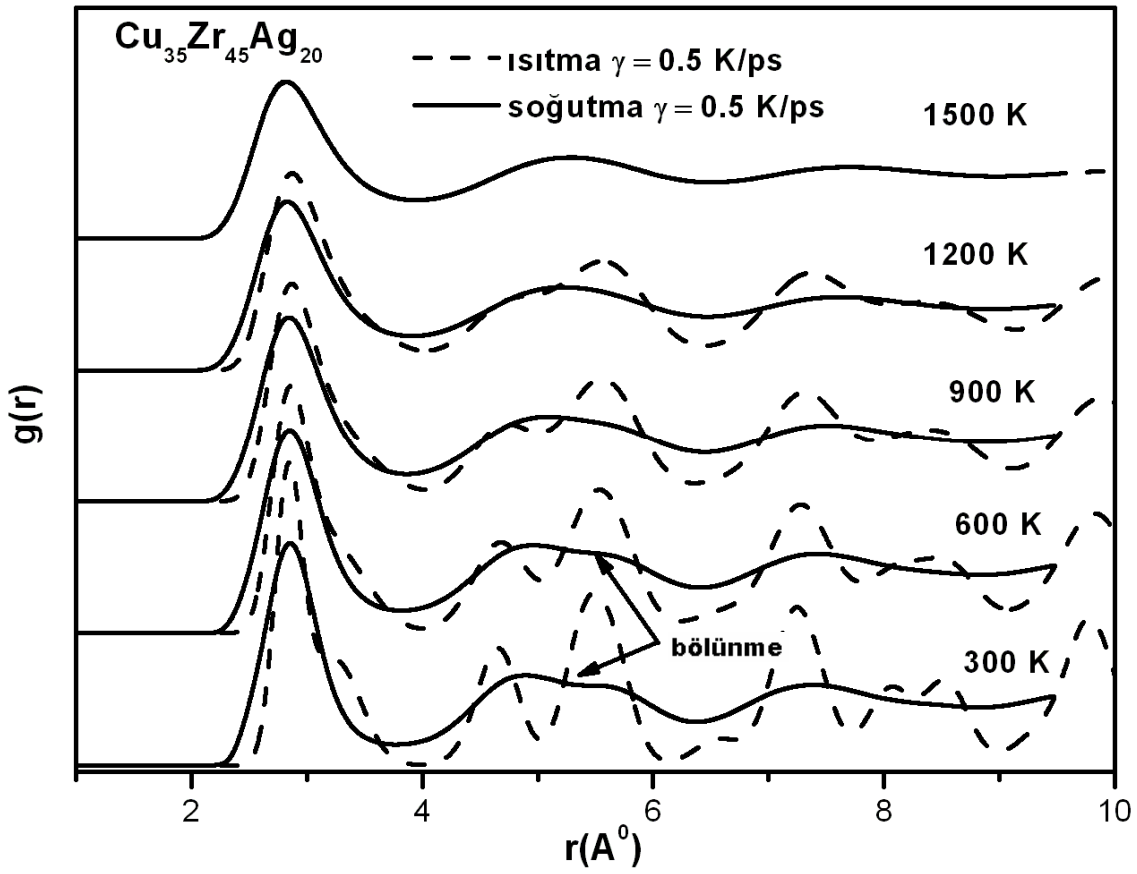


Şekil 4.68: $Cu_{35}Zr_{45}Ag_{20}$ alaşımı için ısıtma ve soğutma süreçlerinde elde edilen hacim-sıcaklık eğrileri.

Şekil 4.68'de da ısıtma sürecinde elde edilen sıcaklığa karşı hacim eğrisinden de görüldüğü gibi, BMG $Cu_{35}Zr_{45}Ag_{20}$ üçlü alaşımının T_m erime noktası ve T_l sıvı olma sıcaklıklarını daha hassas belirleyebilmek için sistem, 1150 K ile 1400 K aralığında ΔT=10 K küçük sıcaklık aralığıyla ısıtıldı. Hacim eğrisindeki ani arştın son bulduğu T_l=1310 K'den itibaren 1600 K'ne kadar sıcaklığa karşı hacim eğrisinde düşük sıcaklıklardaki eğim açısından daha farklı bir eğim açısıyla yine lineer bir atış görülmektedir. Aynı durum, sistem üç farklı γ=5 K/ps, γ=0.5 K/ps ve γ=0.05 K/ps soğutma oranıyla soğutulduğunda bu kez aynı eğim açısıyla hacim eğrisinde azalış olarak görülmektedir. Bu aralıkta ısıtma ve soğutma süreçlerinden elde edilen hacim değerlerinin sıcaklık değişimine bağlı olarak birbirleriyle aynı çıktığı görülmektedir. γ=0.5 K/ps ısıtma oranıyla elde edilen sıcaklığa karşı hacim eğrisine bakıldığında bu sıcaklık aralığında (1310K – 1600 K) $Cu_{35}Zr_{45}Ag_{20}$ üçlü sisteminin tamamen erimiş olduğu veya sıvı fazda olduğu görülmektedir. Bu yüzden hem ısıtma ve hem de soğutma süreçlerinde bu sıcaklık aralığında sistemdeki atomların yeterince hızlı hareket edebilmektedirler. Isıtma sürecinden elde edilen hacim eğrisinden farklı olarak üç farklı

γ=5 K/ps, γ=0.5 K/ps ve γ=0.05 K/ps soğutma oranıyla soğutulan sistemden elde edilen hacim eğrilerinin, 1310 K'den başlayarak yaklaşık olarak 900 K-950 K civarına kadar belli bir eğim açısı ile lineer olarak azalışını sürdürdüğü görülmektedir. Gerçekte aşırı soğutulmuş bölge olan bu bölgede, sistem sıvı gibi davranış göstermektedir. Daha da düşük sıcaklıklara inildiğinde Şekil 4.68'de görüldüğü gibi hacim eğrilerinde soğutma hızına bağlı olarak farklılıklar oluşmaktadır. Sistem, daha hızlı γ=5 K/ps soğutma oranı ile soğutulduğunda daha büyük hacim değerleri alırken, daha yavaş γ=0.05 K/ps soğutma oranıyla soğutulduğunda ise daha küçük hacim değerleri almaktadır. Buda sistemin daha yavaş soğutma oranlarında dengeye gelebilmek için daha hızlı soğutma oranlarından çok daha fazla zamanının veya MD simülasyon adımının olması demektir.

Sistemin hem ısıtma sürecindeki hem de soğutma sürecindeki yapısal davranışlarına daha iyi görebilmek için farklı sıcaklıklardaki PDF eğrileri Şekil 4.69'da karşılaştırmalı olarak verilmektedir.

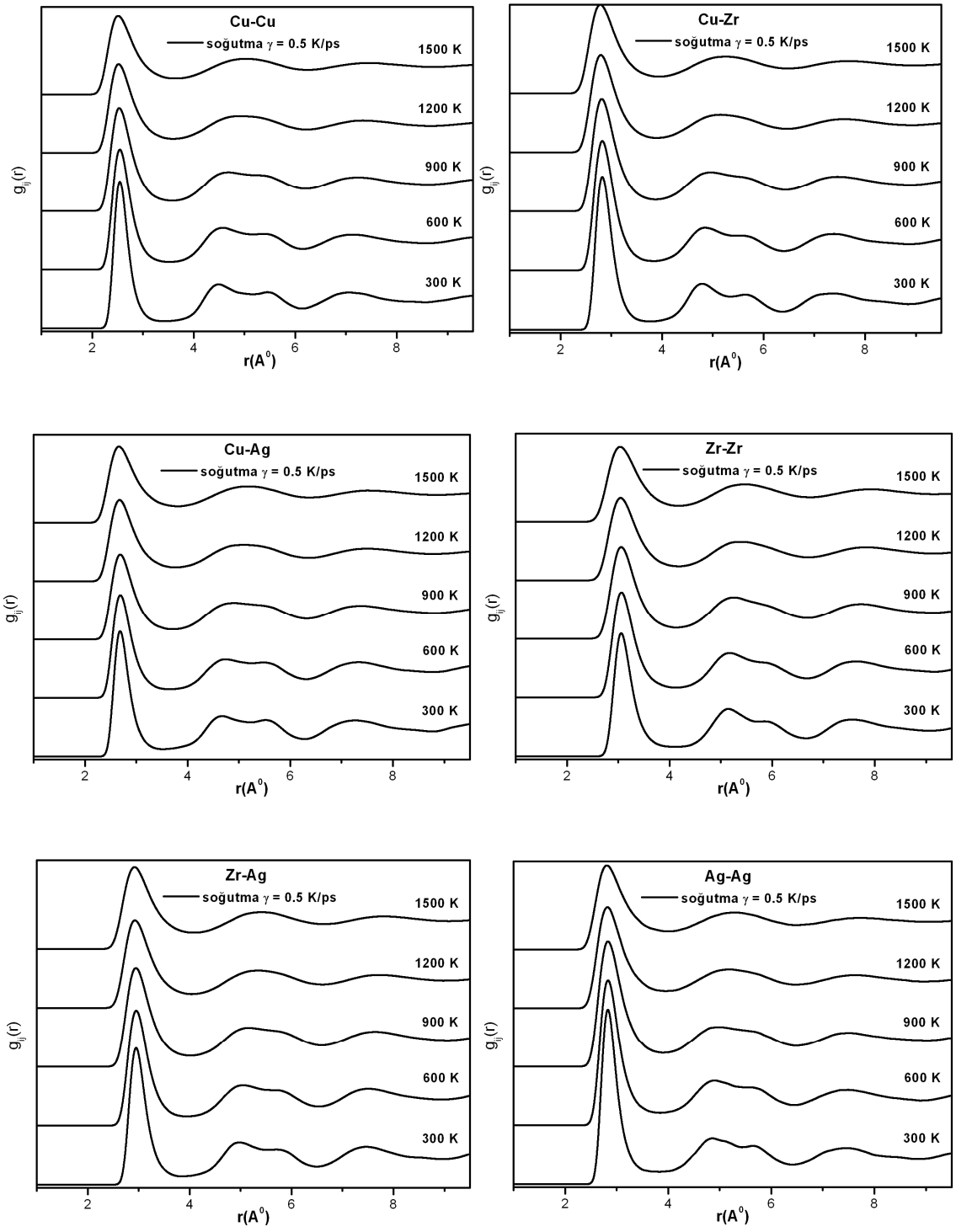


Şekil 4.69: $Cu_{35}Zr_{45}Ag_{20}$ alaşımı için ısıtma ve soğutma sürecinde farklı sıcaklıklarda elde edilen PDF eğrileri.

Şekil 4.69'da görüldüğü gibi sistemin erime noktasının üzerinde sıvı fazda olduğu 1500 K'de, γ=0.5 K/ps ısıtma ve soğutma oranı ile elde edilen PDF eğrilerinin birbiriyle tamamen üst üste çıktığı görülmektedir. $Cu_{35}Zr_{45}Ag_{20}$ üçlü alaşım sisteminin erime noktasının altındaki 1200 K ve 900 K sıcaklıklarında ısıtma sürecinde elde edilen g(r) eğrilerinin minimum ve maksimum piklerinin, katı sistemlerdeki gibi keskin pikler verdiği görülürken soğutma sürecinden elde edilen g(r) eğrilerinin tamamen sıvılara ait g(r) davranış gösterdiği görülmektedir. Soğutma sürecinde elde edilen bu sıcaklıkların bulunduğu bölge aşırı soğutulmuş bölgeye karşılık gelmektedir. Bu sıvı davranışının Şekil 4.69'da sıcaklığa karşı hacim eğrisinde de görmek mümkündür. Aşırı soğutulmuş bölgenin altında sistemin camsı yapıya geçtiği 600 K ve 300 K düşük sıcaklıklarda, ısıtma sürecinden elde edilen g(r) eğrilerinin maksimum piklerinin daha yüksek pikler verdiği ve minimum piklerinin daha derin pikler verdiği görülürken, soğutma sürecinden elde edilen g(r) eğrilerine genel olarak bakıldığında sıvı sistemlere çok benzer g(r)'ler verdiği, fakat daha iyi incelendiğinde bu sıcaklıklardaki g(r) eğrilerinin ikinci maksimum piklerinde camsı sistemlerin en karakteristik özelliği olan bir bölünme oluştuğu görülmektedir. Bu bölünmeler sistemin farklı sıcaklıklardaki PPDF eğrileri incelendiğinde daha belirgin olarak görülebilmektedir. Farklı sıcaklıklarda $Cu_{35}Zr_{45}Ag_{20}$ üçlü alaşım sisteminin yapısal değişimlerini daha iyi inceleyebilmek için γ=0.5 K/ps soğutma oranı ile soğutulan sistemden elde edilen Cu-Cu, Cu-Zr, Cu-Ag, Zr-Zr, Zr-Ag ve Ag-Ag çiftlerinin PPDF eğrileri Şekil 4.70'de verilmektedir.

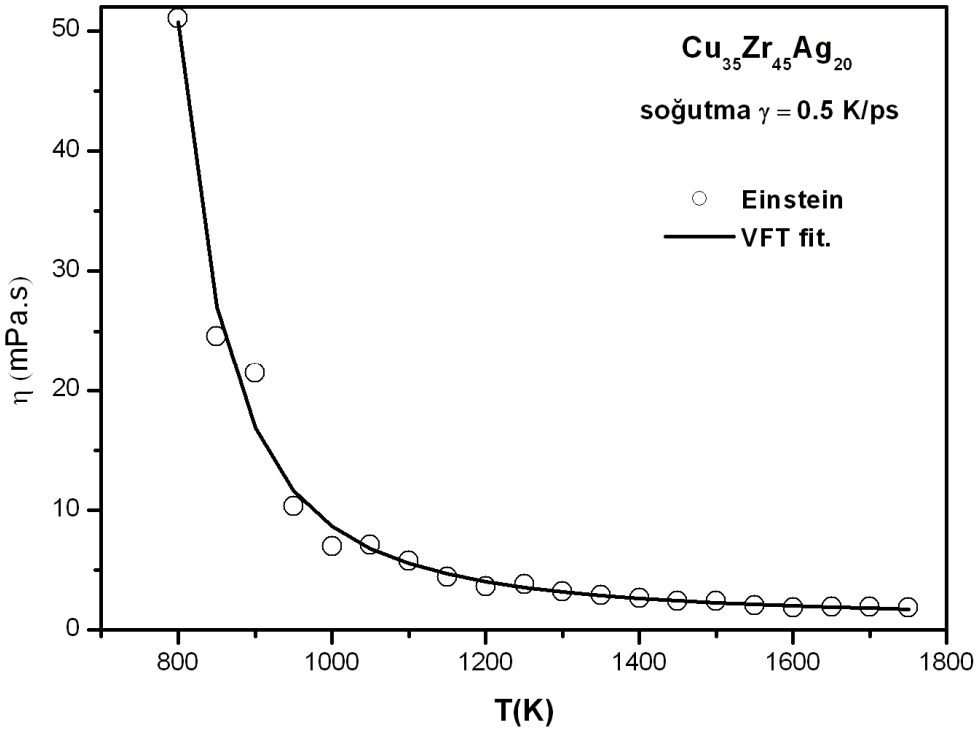
$Cu_{35}Zr_{45}Ag_{20}$ üçlü alaşım sistemi için erime sıcaklığı olan T_m=1300±5 K sıcaklığı üzerindeki 1500 K'de bütün atom çiftler için elde PPDF eğrilerinin sıvı sistemlere has olan PPDF eğrileri ürettiği veya klasik sıvı yapı davranışı gösterdiği görülmektedir. Sistemin erime sıcaklığı noktası ve camsı geçiş gösterdiği noktaya karşılık gelen aşırı soğutulmuş bölgede olan 1200 K'de bütün atom çiftleri için hesaplanan PPDF eğrilerinin sıvı g(r) eğrileri ürettiği görülmektedir. Aşırı soğutulmuş bölgenin en alt noktası olan 900 K sıcaklığında ise, bütün atom çiftleri için elde edilen PPDF eğrilerinin ikinci piklerinde de bölünmelerin oluşmaya bağladığı görülmektedir. Fakat sistem bu sıcaklıkta camsı yapıya geçmemiştir ve sıvı sistem özellikleri ağır basmaktadır. Bunu Şekil 4.70'deki PDF eğrilerinden daha iyi görmek mümkündür. Camsı geçişi g(r) veya S(q) eğrilerinden analizinden ziyade hacim-sıcaklık, entalpi-sıcaklık, ısı sığası-sıcaklık ve R^{WA} parametresi-sıcaklık eğrilerinin incelenip analiz

edilmesi gerekir. Daha aşağılara inildiğinde 600 K'de bütün Cu-Cu, Cu-Ti, Cu-Zr, Ti-Ti, Ti-Zr ve Zr-Zr atom çiftleri için elde edilen PPDF eğrilerinin ikinci pikinde, BMG alaşım sistemlerin en belirgin karakteristik özelliklerinden olan bölünmenin, belirgin bir şekilde oluştuğu görülmektedir. Bu bölünmeler oda sıcaklığı olan 300 K'ne inildiğinde daha belirginleşmekte ve derinleşmektedir. Düşük sıcaklıklarda bütün atom çiftlerinde görülen bu bölünmeler, sistemin sıvı yapıdan camsı yapıya geçişinin bir göstergesidir. BMG $Cu_{35}Zr_{45}Ag_{20}$ üçlü alaşım sistemi için diğer γ=5 K/ps ve γ=0.05 K/ps soğutma oranlarıyla elde edilen bütün PPDF eğrilerinde aynı davranış gözlemlendi. BMG $Cu_{35}Zr_{45}Ag_{20}$ üçlü alaşımı için, üç farklı soğutma γ=5 K/ps, γ=0.5 K/ps ve γ=0.05 K/ps oranıyla yapılan çalışmada, sistemin sıvı yapıdan camsı yapıya geçiş yaptığı gözlenmiştir.



Şekil 4.70: $Cu_{35}Zr_{45}Ag_{20}$ alaşımı için soğutma sürecinde farklı sıcaklıklarda elde edilen PPDF eğrileri.

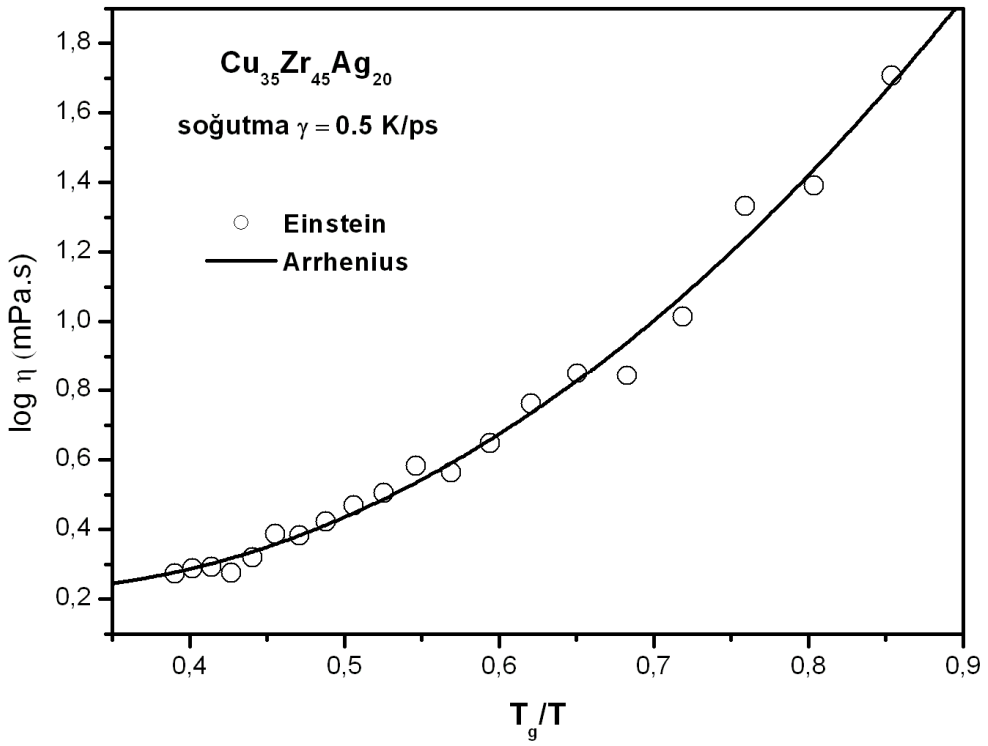
BMG alaşımlar için analizi yapılabilecek diğer önemli bir parametrede viskozite katsayısıdır. Viskozite η aşırı soğutulmuş bir sıvının en önemli kinetik parametresi olmasının nedeni diğer kinetik parametrelerin de genellikle η'dan elde edilebiliyor olmalarıdır. BMG $Cu_{35}Zr_{45}Ag_{20}$ üçlü alaşım sisteminin de sıcaklığın bir fonksiyonu olarak aşırı soğutulmuş bir sıvının viskozite katsayıları hesaplandı.



Şekil 4.71: $Cu_{35}Zr_{45}Ag_{20}$ alaşımı için soğutma sürecinde elde edilen viskozite-sıcaklık eğrileri.

BMG $Cu_{35}Zr_{45}Ag_{20}$ üçlü alaşımı için γ=0.5 K/ps soğutma oranı ile elde edilen viskozite katsayısı değerlerinin sıcaklığın bir fonksiyonu olarak değişim eğrileri Şekil 4.71'de verilmektedir. Şekil 4.71'de görüldüğü gibi viskozite katsayısı eğrisine VFT denklemi fit çekilerek bu denklemde bulunan, η_0 sıvının molar hacmi ile ters orantılı olan viskozite sabiti, D* güç parametresi ve T_0 VFT sıcaklığı parametreleri elde edildi. D* güç parametresi BMG $Cu_{35}Zr_{45}Ag_{20}$ üçlü alaşımı için γ=0.5 K/ps soğutma oranından elde edilen viskozite katsayı değerlerinin sıcaklıkla değişim eğrisine çekilen VFT fit denkleminden 2.729 olarak bulunmuştur. Bu değer D*<10 olmasından dolayı BMG $Cu_{35}Zr_{45}Ag_{20}$ üçlü alaşımı kırılgan bir sıvı olarak sınıflandırılabilinir. VFT fit denkleminden elde edilen diğer önemli olan parametrede T_0 VFT sıcaklık

parametresidir. Genel olarak T_0 sıcaklık parametresi, sistemin T_g camsı geçiş sıcaklığından yaklaşık olarak %40 ile %60 arasında daha küçük değerler vermektedir. BMG $Cu_{35}Zr_{45}Ag_{20}$ üçlü alaşımı için γ=0.5 K/ps soğutma oranı ile soğutulan sistemden elde edilen T_0 değeri 496 K iken bu sistem için R^{WA} parametresinin fitinden elde edilen T_g değeri 683 K dir. Elde edilen T_0 değeri, T_g camsı geçiş sıcaklığından yaklaşık olarak %38 daha küçük çıkmaktadır.



Şekil 4.72: $Cu_{35}Zr_{45}Ag_{20}$ üçlü alaşımı için soğutma sürecinde elde edilen log η-T_g/T eğrisi.

BMG $Cu_{35}Zr_{45}Ag_{20}$ üçlü alaşımı için elde edilen viskozite değerlerinin logaritması alınarak (log η) ve T_g camsı geçiş sıcaklığının sistemin sıcaklığına oranı (T_g/T) belirlenerek γ=0.5 K/ps soğutma oranı ile soğutulan sistemin log η - T_g/T eğrisi ve Arrhenius fit eğrisi Şekil 4.72'de verilmektedir. Şekil 4.72'de görüldüğü gibi BMG $Cu_{35}Zr_{45}Ag_{20}$ üçlü alaşım sisteminin fit eğrisinden Arrhenius tipi davranış gösterdiği görülmektedir.

BMG $Cu_{35}Zr_{45}Ag_{20}$ üçlü alaşım sisteminin GFA parametrelerinden en önemlilerinden olan T_g camsı geçiş sıcaklığı üç farklı γ=5 K/ps, γ=0.5 K/ps ve γ=0.05 K/ps soğutma oranından elde edilen R^{WA} parametrelerine çekilen fit doğruları sayesinde

elde edildi. Farklı soğutma oranlarından elde edilen T_g değerleri ve diğer GFA parametreleri Tablo 4.13'de verilmektedir. Tablo 4.13'de verilen değerlerden görüldüğü üzere, sistem için elde edilen T_g değerlerinin deneysel değerlerle tutarlı olduğu görülmektedir. TB çok cisim potansiyelinin sistemin diğer GFA parameterelerinide iyi tanımlayabildiği görülmektedir. Bu çalışmayla ilgili daha çok bilgi, (Dalgıc ve Celtek, 2011) çalışmasından alınabilir.

Tablo 4.13: $Cu_{35}Zr_{45}Ag_{20}$ alaşımı için hesaplanan GFA parametreleri.

Alaşım	Süreç		T_g (K)		T_m (K)		T_l (K)		$T_{rg} = T_g/T_l$	
		γ^{MD} (K/ps)	MD	Diğer*	MD	Diğer*	MD	Diğer*	MD	Diğer*
	Isıtma	0.5			1300±5	-	1310±5	1203[b]		
$Cu_{35}Zr_{45}Ag_{20}$	Soğutma	5	712	680[a]					0.542	0.563[b]
		0.5	683	677[b]					0.521	
		0.05	595						0.454	

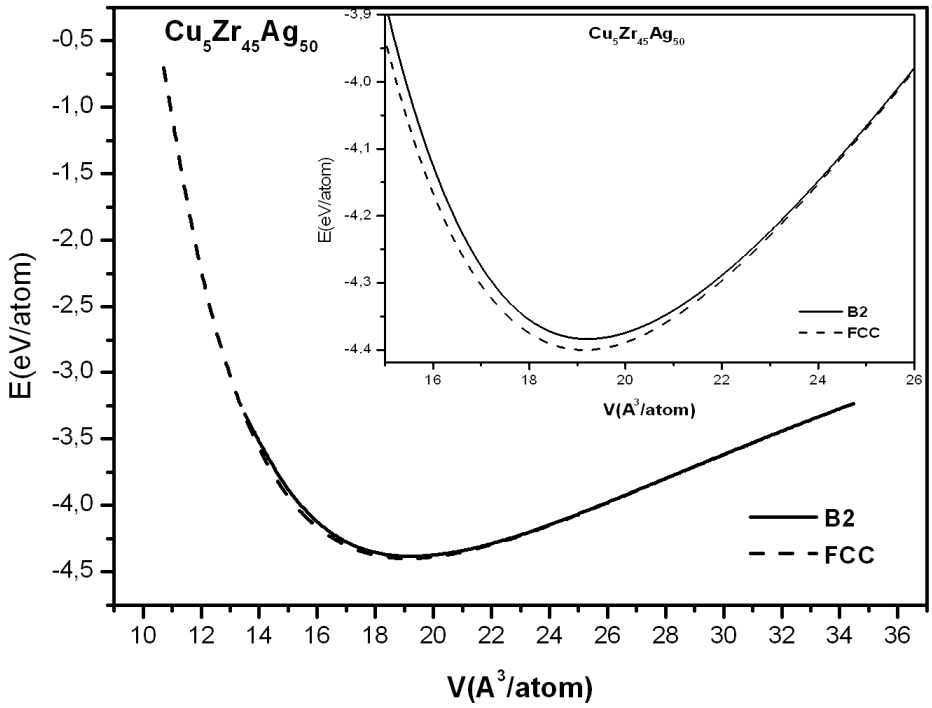
*Deneysel data.

[a](Kündig vd, 2006), [b](Louzguine-Luzgin vd, 2009).

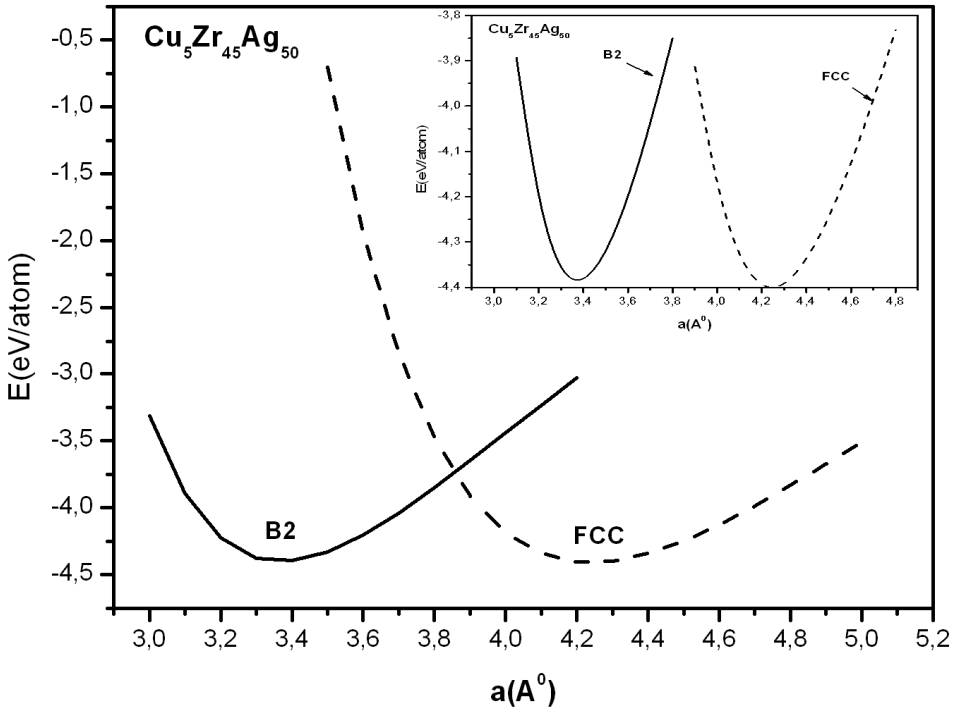
4. 3. 4. BMG $Cu_5Zr_{45}Ag_{50}$ (x=50) Üçlü Alaşımı

Bu bölümde BMG $Cu_{55-x}Zr_{45}Ag_x$ (x=0-55) alaşım serisinin en sonunda bulunan x=50 $Cu_5Zr_{45}Ag_{50}$ üçlü alaşımı için sonuçlar verilmektedir. BMG $Cu_5Zr_{45}Ag_{50}$ üçlü alaşımı diğer üçlü alaşımlardan MD simülasyon çalışması açısından farklılık gösteren bir alaşımdır. Cu-Zr konsantrasyonunun fazla olduğu ikili, üçlü ve dörtlü alaşımlarda TB çok cisim potansiyeli kullanarak MD simülasyon metodu ile yavaş soğutma oranlarında dahi kristalizasyon olayı gerçekleşmemiştir. Fakat bu alaşımda Cu-Zr konsantrasyonu azalıp Zr-Ag konsantrasyonu arttığında; Zr-Ag daha baskın gelerek yavaş soğutma oranlarında T_g camsı geçiş sıcaklığından daha yüksek sıcaklıklarda, (T_x kristalizasyon sıcaklığında) kristalizasyon gerçekleşmiştir. BMG $Cu_{55-x}Zr_{45}Ag_x$ alaşım serisi içindeki çoğu alaşımın MD simülasyon çalışmasında simülasyon kutusu B2 kristal yapının bu sistemler için daha kararlı olmasından dolayı kübik B2 kristal yapı ile kuruldu. Fakat $Cu_5Zr_{45}Ag_{50}$ üçlü alaşımında ise $Zr_{45}Ag_{55}$ ikili alaşımında olduğu gibi FCC kristal yapı B2 kristal yapıya göre daha minimum enerji vermekte ve dolaysıyla bu sistem için daha kararlı yapıyı oluşturmaktadır. $Cu_5Zr_{45}Ag_{50}$ üçlü alaşımı için B2 ve

FCC kristal yapılar için MD simülasyondan elde edilen atom başına hacme karşı atom başına enerji eğrileri Şekil 4.73'de verilmektedir. Bu şekilden de görüldüğü gibi $Cu_5Zr_{45}Ag_{50}$ sistemi için FCC kristal yapı ile çalışılan sistemin B2 kristal yapıya göre daha derin minimum enerji vermesinden dolayı bu sistem için FCC kristal yapı daha kararlı olduğu görülmektedir. Aynı durum Şekil 4.74'de verilen örgü parametresine karşı atom başına enerji eğrilerinde de görülmektedir. Şekil 4.74'de görüldüğü gibi FCC kristal örgünün yapısının doğası gereği, B2 kristal yapıya göre daha büyük örgü parametresi üretmektedir.

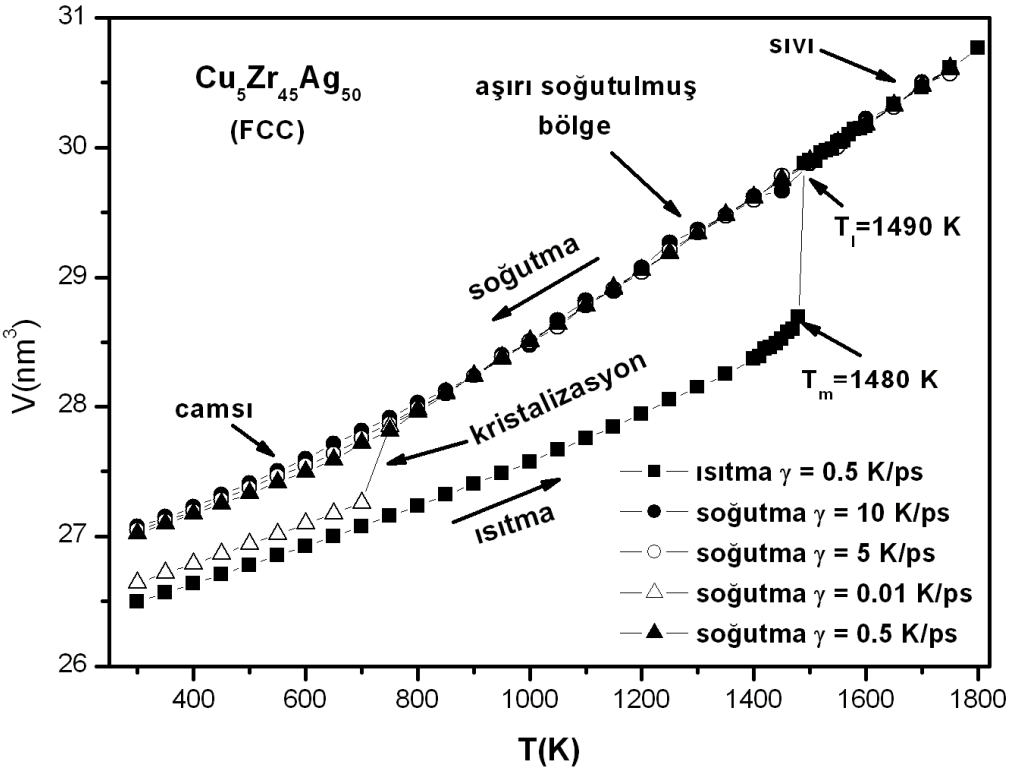


Şekil 4.73: $Cu_5Zr_{45}Ag_{50}$ alaşımının farklı kristal yapıları için hesaplanan atom başına enerji- hacim eğrileri



Şekil 4.74: $Cu_5Zr_{45}Ag_{50}$ alaşımının farklı kristal yapıları için hesaplanan atom başına enerji- örgü sabiti eğrileri

BMG $Cu_5Zr_{45}Ag_{50}$ üçlü alaşımının simülasyon kutusu kübik FCC kristal yapıda oluşturuldu. Başlangıç olarak FCC kristal yapılı $Zr_{50}Ag_{50}$ ikili alaşımı için simülasyon kutusu oluşturuldu. Simülasyon kutusuna toplamda (7x7x7)x4 olmak üzere 1372 tane atom yerleştirildi. Simülasyon kutusundaki atomların yarısı (686) Zr atomu ve diğer yarısı (686) Ag atomundan oluşmaktadır. $Zr_{50}Ag_{50}$ ikili alaşımı için oluşturulan simülasyon kutusundan yola çıkarak, $Cu_5Zr_{45}Ag_{50}$ üçlü alaşım konsantrasyonunu oluşturmak için simülasyon kutusunda bulunan rasgele 69 tane Zr atomu yerine 69 tane Ag atomu yerleştirildi. Daha sonra sisteme MD prosedürü uygulanarak sistem için elde edilen sonuçlar analiz edildi ve tartışıldı. Sistem γ=0.5 K/ps ısıtma oranıyla ısıtıldı ve soğutma oranının T_g camsı geçiş sıcaklığına etkisini araştırmak için dört farklı γ=10 K/ps, γ=5 K/ps, γ=0.5 K/ps ve γ=0.01 K/ps soğutma oranları ile soğutuldu. Hem ısıtma ve hem de soğutma sürecinden elde edilen hacim değerleri sıcaklığın bir fonksiyonu olarak Şekil 4.75'de verilmektedir.

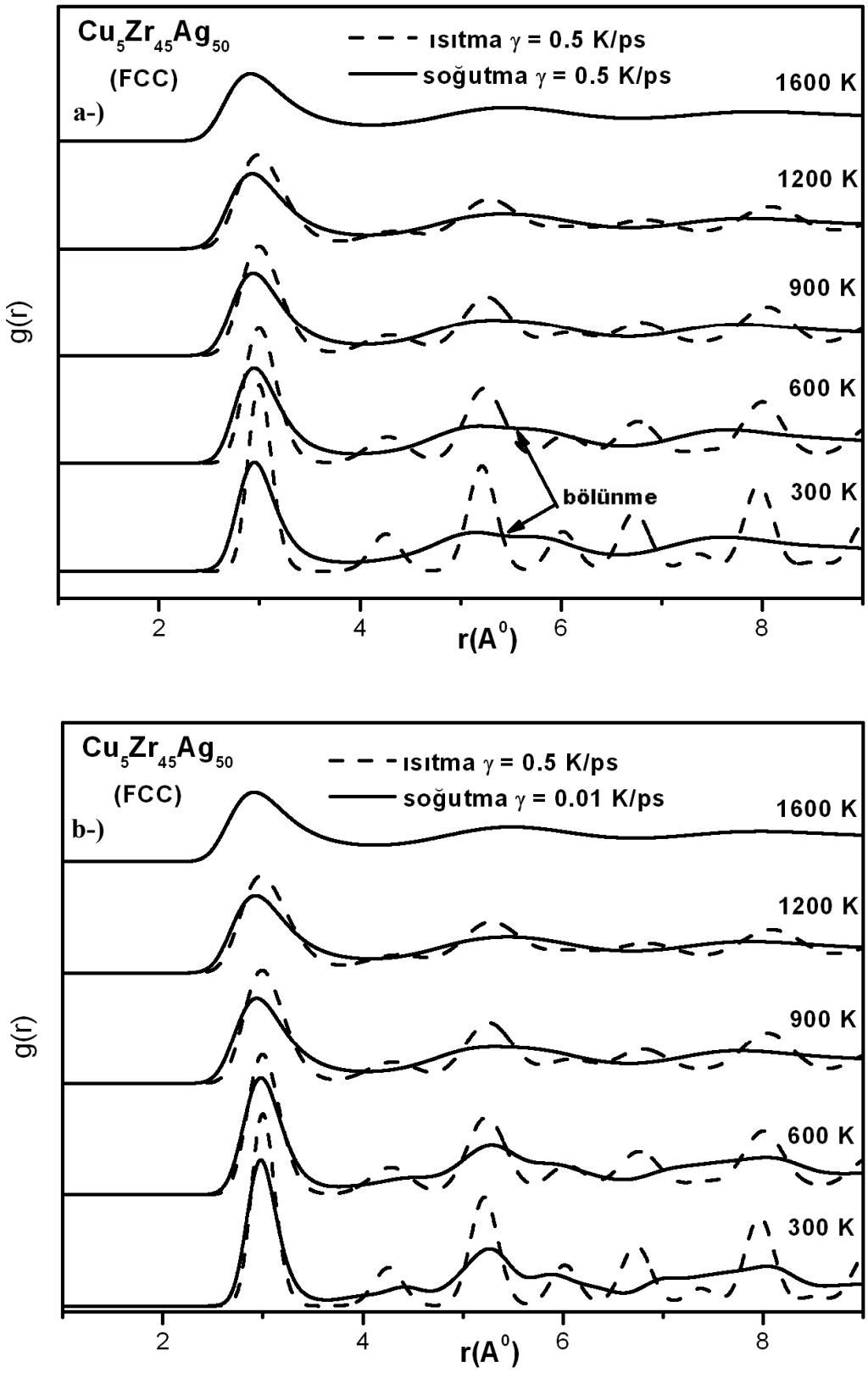


Şekil 4.75: $Cu_5Zr_{45}Ag_{50}$ alaşımı için ısıtma ve soğutma süreçlerinde elde edilen hacim-sıcaklık eğrileri

Şekil 4.75'de görüldüğü gibi γ=0.5 K/ps ısıtma oranı ile ısıtılan sistemin sıcaklığa karşı hacim eğrisi, 300 K'den başlayarak sistemin erime noktasına kadar (1500 K) belli bir eğim açısı ile lineer olarak artmaktadır. Bu lineer artış 1480 K erime noktasında hacimdeki ani bir artışla bozulmaktadır. $Cu_5Zr_{45}Ag_{50}$ sistemi bu sıcaklıktan başlayarak 1480K-1490K arasında faz değiştirerek katı fazdan sıvı faza geçiş yapmaktadır. Sıcaklık eğrisindeki ani artışın son bulduğu 1490 K'den başlayarak daha büyük sıcaklık değerlerine doğru düşük sıcaklıklardaki eğim açısından daha farklı bir eğim açısıyla lineer bir artış gözlenmektedir. Sistemin 1490 K ile 1800 K aralığındaki hacim eğrileri hem ısıtma ve hem de farklı soğutma süreçleri için ele alndığında, bu aralıkta hacim değerlerinini birbirleriyle neredeyse üst üste çıktığı görülmektedir. Buda şunu gösteriyor ki; her iki süreçte de simülasyon kutusundaki atomlar yeterince hızlı hareket edebilmektedirler. Diğer yandan 1490 K'nin altındaki yaklaşık olarak 750 K civarına kadar dört farklı γ=10 K/ps, γ=5 K/ps, γ=0.5 K/ps ve γ=0.01 K/ps soğutma oranları ile elde edilen hacim değerlerininde neredeyse birbirleriyle aynı çıktığı görülmektedir. Sistemin sıvı olduğu 1800 K sıcaklığından başlayan lineer düşüşü,

yaklaşık 750 K'ne kadar bozulmadan devam etmektedir. Buda sistemin sıvı yapısını bozmadığını bu sıcaklık aralığında sıvı gibi davranış sergilediğinin göstergesidir. Gerçekte 1490 K ile 750 K aralığı, sistem için aşırı soğutulmuş bölgeye karşılık gelmektedir. Daha düşük sıcaklıklara inildiğinde, γ=0.01 K/ps soğutma oranıyla soğutulan sistemin hacim eğrisinin 750 K'den başlayarak ani bir düşüş gösterdiği görülmektedir. Bu ani düşüş 750 K'den başlayarak 700 K'de son bulmuş ve daha sonra düşük sıcaklıklara doğru lineer olarak düşmeye devam etmiştir. Bu sonuca göre 750 K ile 700 K aralığında sistemin sıvı fazdan katı faza geçiş yaptığını söylemek mümkündür. Bu geçişi daha görsel ve ayrıntılı görmek için sistemin yapısal özelliklerinden toplam g(r) eğrilerine veya simülasyon kutusundaki atomların görüntülerine bakmak gerekir. Yine düşük sıcaklıklarda sistemin üç farklı γ=10 K/ps, γ=5 K/ps, γ=0.5 K/ps soğutma oranıyla elde edilen hacim eğrilerinde yaklaşık 700 K sıcaklıktan başlayarak soğutma oranına bağlı olarak farklılıklar görülmektedir. Fakat bu farklılıklar γ=0.01 K/ps soğutma oranıyla elde edilen ani düşüş gibi keskin olmamaktadır. Yüksek sıcaklıklardan başlayan lineer düşüş çok hafif olarak bozulmaktadır. Sistem bu soğutma oranlarında düşük sıcaklıklarda atomik olarak incelendiğinde sıvı sisteme çok benzeyen fakat gerçekte amorf yapıda olan camsı yapıya geçiş yapmaktadır. Bu yapıda atomlar sıvıda olduğu gibi düzensiz bir yapıya sahiptir, fakat sıvıların aksine atomların konumları çok nadiren değişir. Şekil 4.75'e bakıldığında camsı yapının elde edildiği soğutma oranları arasında en hızlı γ=10 K/ps soğutma oranında en büyük hacim değerleri elde edilirken, en yavaş olan γ=0.5 K/ps soğutma oranında ise en küçük hacim değerleri elde edilmektedir. Bunun nedenide sistemin soğutma oranına bağlı olarak soğutma sürecinde kullanılan zaman adımıdır. Daha yavaş olan soğutma oranlarında daha çok zaman adımı kullanılır ve dolaysıyla sistemin dengeye gelmesi için daha çok zamanı olmaktadır.

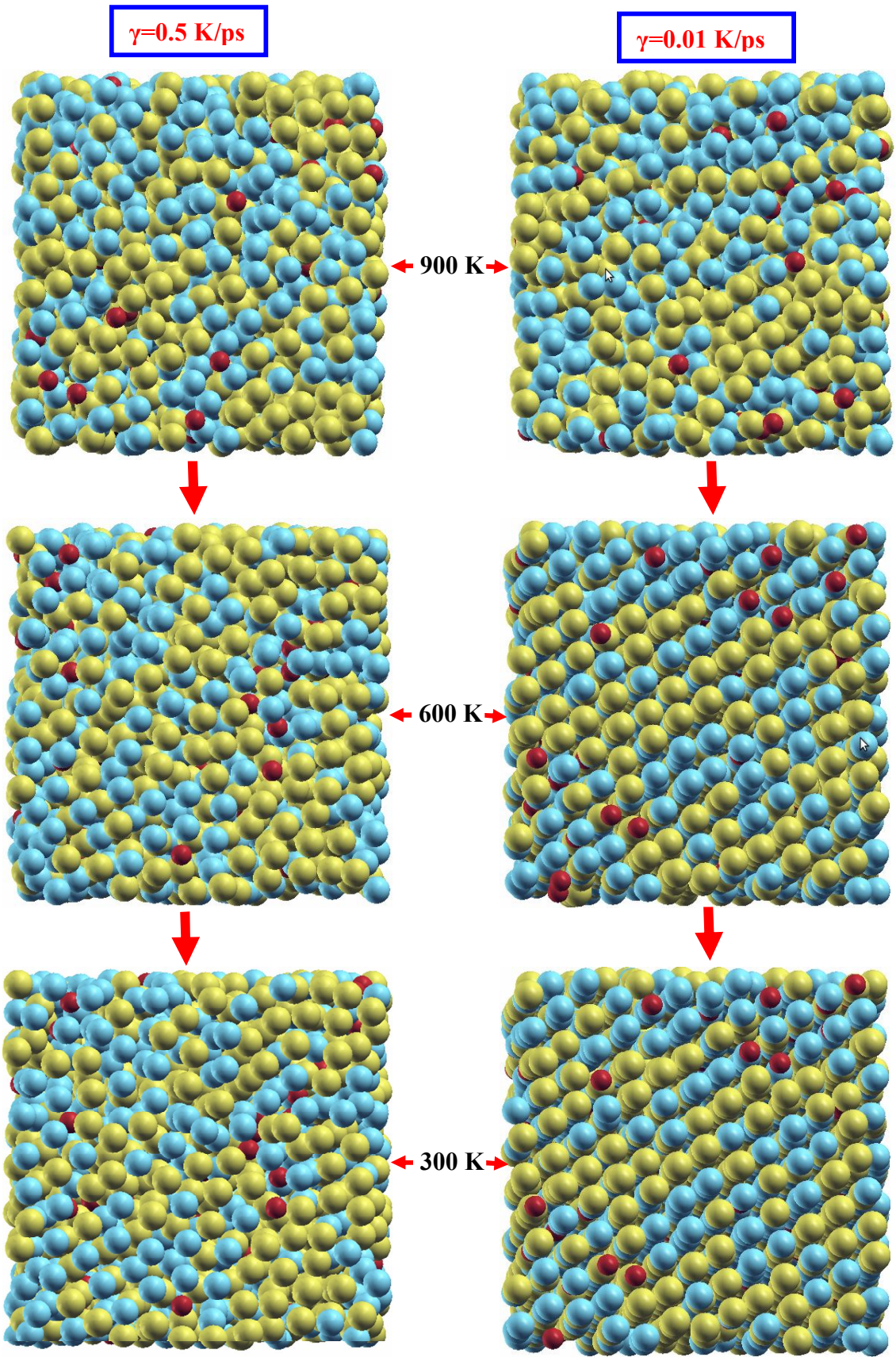
BMG $Cu_5Zr_{45}Ag_{50}$ üçlü alaşım sisteminin soğutma sürecinde hem camsı yapıya geçiş hem de katı yapıya geçiş esnasındaki yapısal değişimlerini incelemek için Şekil 4.76 a ve b'de farklı sıcaklıklarda hesaplanan PDF eğrileri verilmektedir.



Şekil 4.76: $Cu_5Zr_{45}Ag_{50}$ alaşımı için ısıtma ve soğutma sürecinde farklı sıcaklıklarda elde edilen PDF eğrileri.

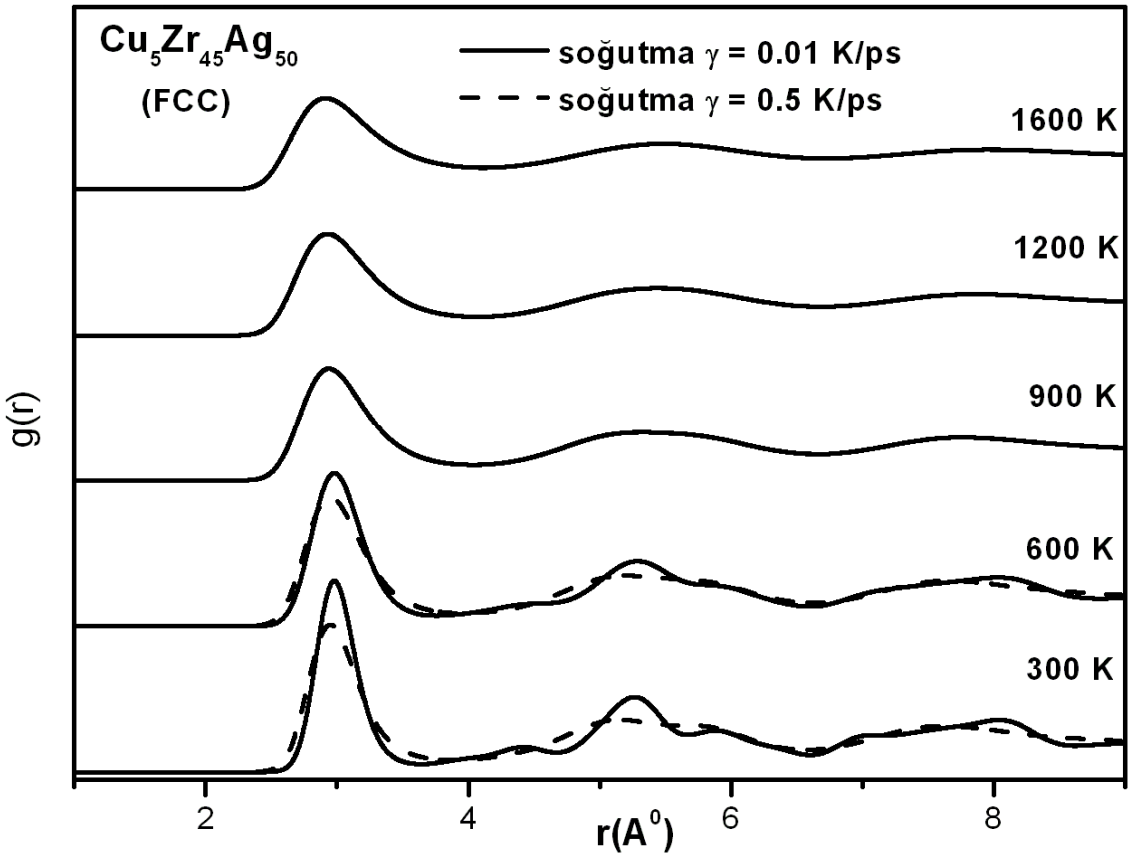
Şekil 4.76 a'da γ=0.5 K/ps soğutma oranıyla soğutulan sistemin ve Şekil 4.76 b'de de γ=0.01 K/ps soğutma oranıyla soğutulan sistemin 300 K, 600 K, 900 K, 1200 K ve 1600 K sıcaklıklarda hesaplanan PDF eğrileri, γ=0.5 K/ps ısıtma oranıyla ısıtılan sistemden elde edilen PDF eğrileriyle karşılaştırmalı olarak verilmektedir. Her iki soğutma oranıyla soğutulan sistemlerden sistemin sıvı olduğu 1600 K'deki ısıtma ve soğutmadan elde eidlen g(r) eğrilerinin üst üste çıktığı görülmektedir. Sistem bu sıcaklıkta dengeye gelmek için yeterince zamanı olduğundan sıvı sistemin ısıtma ve soğutmadaki g(r) eğrileri aynı çıkmaktadır. Aşırı soğutulmuş bölgeye karşılık gelen 1200 K ve 900 K sıcaklıklarında her iki soğutma oranıyla elde edilen g(r) eğrileri sıvı sistemler ait g(r) davranışı gösterirken ısıtma sürecinde elde edilen g(r) eğrileri katı sistemlere ait olan keskin minimum ve maksimum pikler vermektedir. Isıtma sürecinde elde edilen g(r) eğrilerinin bu keskin pikleri sıcaklığın artmasıyla birlikte yumuşamaktadır. Aşırı soğutulmuş bölgenin altındaki 600 K ve 300 K sıcaklıklarda ise soğutma oranına bağlı olarak büyük yapısal farklılıklar görülmektedir. Bu sıcaklıklarda daha hızlı olan γ=0.5 K/ps soğutma oranıyla elde edilen g(r) eğrilerini ilk bakışta sıvı g(r) eğrilerini andırmasına rağmen daha yakından incelendiğinde sıvı g(r)'lerinden farklı olarak, ikinci maksimum piklerde bölünmeler görülmektedir. Sistem bu sıcaklıklarda camsı yapıya dönüşmektedir. Bu davranış sıvı sistemlerde görülmemektedir. Aynı sıcaklıklarda daha yavaş olan γ=0.01 K/ps soğutma oranıyla elde edilen PDF eğrilerinin katı sistemlere ait keskin ve düzensiz pikler verdiği görülmektedir. Bu piklerin yükseklikleri sıcaklığın 600 K'den 300 K'ne düşmesiyle birlikte artış göstermektedir. Bu soğutma oranıyla elde edilen g(r) eğrileri ısıtma sürecinde elde edilen g(r) eğrileri ile ilk üç en yakın komşu uzaklıklarında aynı noktalarda pikler vermektedir. Yavaş soğutma oranından elde edilen g(r) pikleri ile FCC sistemin ısıtmadan elde edilen g(r) eğrilerinin piklerinin davranışları karşılaştırıldığında sistemin soğutma sürecinde de FCC kristal yapıda kararlı olduğu görülmektedir.

BMG $Cu_5Zr_{45}Ag_{50}$ üçlü alaşımının γ=0.5 K/ps ve γ=0.01 K/ps soğutma oranlarıyla soğutulması sonucu 900 K, 600 K ve 300 K sıcaklıklarda oluşan atomik konfigirasyonu veya simülasyon görüntüleri Şekil 4.77'de verilmektedir. Şekil 4.77'de gösterilen atomik görüntülerde, sarı toplar Ag atomlarını, mavi toplar Zr atomlarını ve kırmızı toplar Cu atomlarını temsil etmektedir.



Şekil 4.77: $Cu_5Zr_{45}Ag_{50}$ alaşımının soğutma sürecinde elde edilen y-z düzlemindeki atomik pozisyonlarının görünümü.

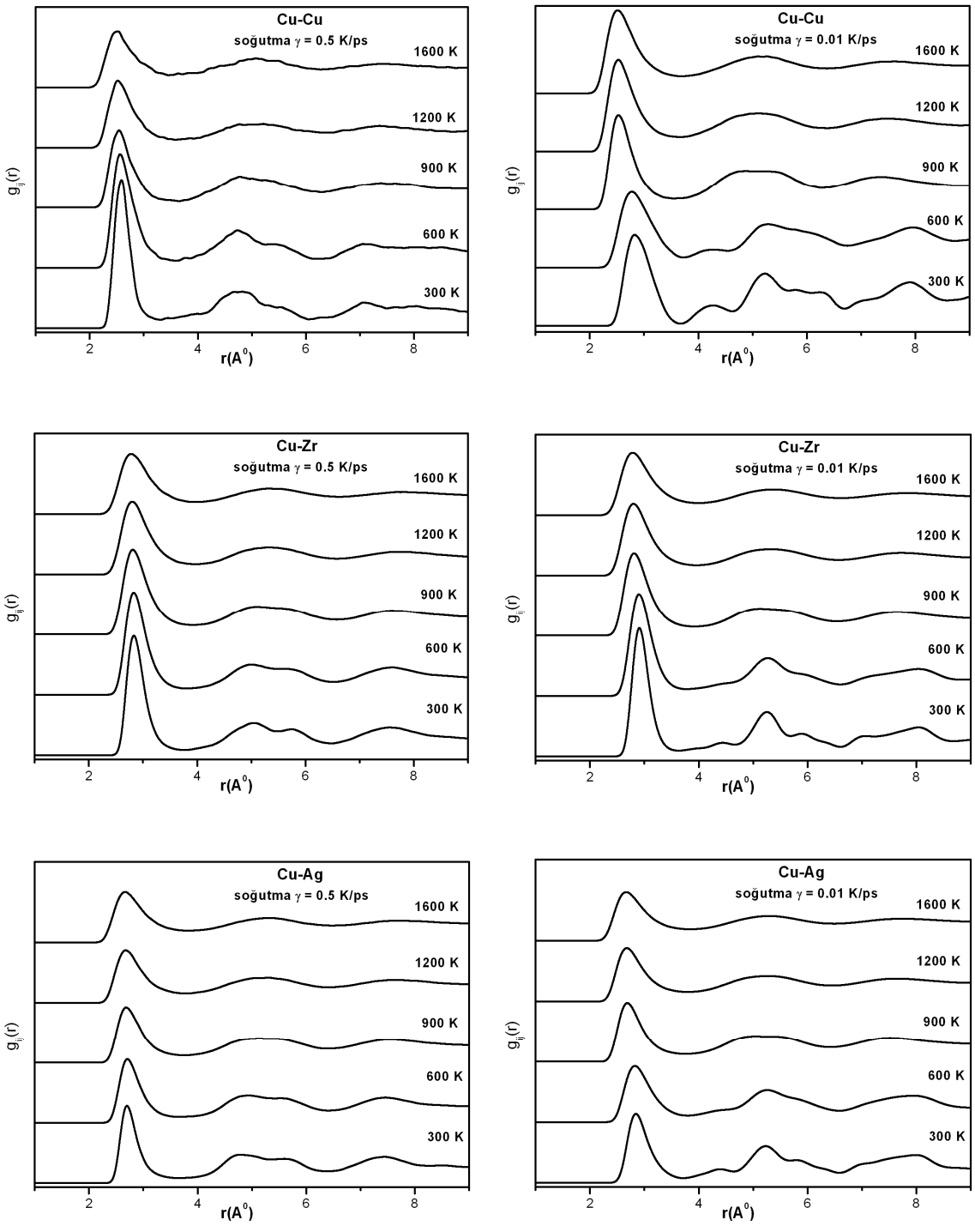
Şekil 4.77'de verilen γ=0.5 K/ps soğutma oranıyla elde edilen simülasyon görüntülerinde simülasyon kutusundaki atomların rasgele dağılım içinde olduğu ve belirli bir düzeninin olmadığı görülmektedir. Her üç sıcaklıklta elde edilen görüntüler sıvı sistemlere ait simülasyon görüntülerine benzemektedir. Diğer yandan γ=0.01 K/ps soğutma oranıyla elde edilen simülasyon görüntülerinde 900 K'de atomların düzensiz ve rasgele olarak dağılım gösterdikleri görülmektedir. Sistemin kristalize olduğu 700 K'nin altındaki 600 K ve 300 K sıcaklıklarda atomların katı sistemlerde olduğu gibi düzünli bir yapıya yada dizilişe sahip oldukları görülmektedir. Her iki sıcaklıktaki görüntüler bakıldığında simülasyon görüntüsünün çok fazla değişmediği atomların çok fazla yerdeğiştirmediği görülmektedir. Camsı sistemde ise 600 K ve 300 K sıcaklıklardaki görüntülerde biribirine çok benzemektedir. Fakat camsıda nadir de olsa atomlar yerdeğiştirebilir. Bu yüzden görüntülerde hafif farklılıklar görülebilmektedir.



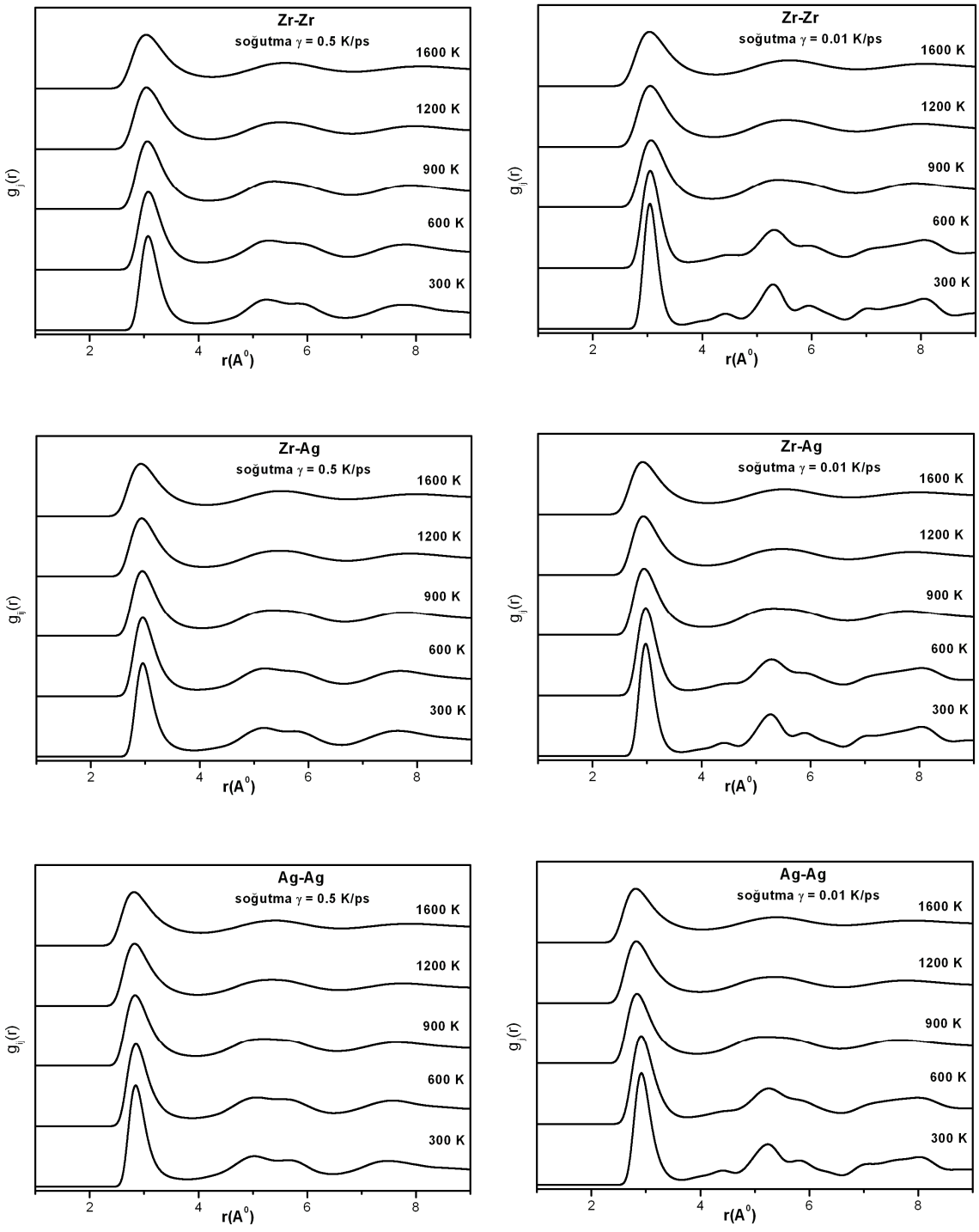
Şekil 4.78: $Cu_5Zr_{45}Ag_{50}$ alaşımı için iki farklı soğutma oranıyla farklı sıcaklıklarda hesaplanan PDF eğrileri.

BMG $Cu_5Zr_{45}Ag_{50}$ üçlü alaşımının γ=0.5 K/ps ve γ=0.01 K/ps soğutma oranlarıyla farklı sıcaklıklarda elde edilen g(r) eğrileri yapısal değişimi daha iyi görebilmek açısından Şekil 4.78'de karşılaştırmalı olarak verilmektedir. Şekil 4.78'de görüldüğü gibi her iki soğutma oranıyla da elde edilen g(r) eğrileri sistemin sıvı olduğu 1600 K ve aşırı soğutulmuş bölgeye karşılık gelen 1200 K ve 900 K sıcaklıklarında aynı g(r) eğrileri üretmektedir. Diğer yandan aşırı soğutulmuş bölgeden daha düşük sıcaklıklarda ise 300 K ve 600 K'de γ=0.5 K/ps soğutma oranıyla elde edilen g(r) eğrilerinin ikinci maksimum pikinde camsı sistemlerin adeta imzası haline gelen bir bölünme görülürken γ=0.01 K/ps soğutma oranıyla elde edilen g(r) eğrileri ise katı sistemlere ait keskin pikler vermektedir.

Her iki soğutma oranı için elde edilen PDF eğrilerinin analizinde görülen farkı daha da iyi görebilmek için sistemdeki atom çiftlerinin PPDF eğrilerine bakılabilinir. MD simülasyon metodu ile γ=0.5 K/ps ve γ=0.01 K/ps soğutma oranıylarıyla soğutulan $Cu_5Zr_{45}Ag_{50}$ üçlü alaşımının farklı sıcaklıklarda Cu-Cu, Cu-Zr, ve Cu-Ag atom çiftleri için elde edilen PPDF eğrileri Şekil 4.79'da, Zr-Zr, Zr-Ag ve Ag-Ag atom çiftleri için elde edilen PPDF eğrileri ise Şekil 4.80'de verilmektedir. Şekil 4.79'da verilen grafiklerden görüldüğü gibi Cu-Cu, Cu-Zr ve Cu-Ag atom çiftleri için 1600 K, 1200 K ve 900 K sıcaklıklarında elde edilen PPDF eğrilerinin her iki soğutma oranı içinde aynı olduğu görülmektedir. Sistem sıvı olduğu 1600 K sıcaklıkta sıvı g(r) eğrileri üretmektedir. Diğer yandan aşırı soğutulmuş bölgeye karşılık gelen 1200 K ve 900 K sıcaklıklarında da sıvı sistemler ait g(r) eğrileri üretmektedir. Daha düşük sıcaklıklara inildiğinde 600 K ve 300 K'de γ=0.5 K/ps soğutma oranıyla elde edilen PPDF eğrilerinin ikinci maksimum piklerinde camsı sistemlere has bölünmeler oluşurken γ=0.01 K/ps soğutma oranıylarıyla elde edilen PPDF eğrileri ise katı sistemler ait keskin pikler vermektedir. $Cu_5Zr_{45}Ag_{50}$ üçlü alaşım sisteminin düşük sıcaklıklarda γ=0.5 K/ps soğutma oranıyla soğutulduğunda sıvıdan camsı yapıya, γ=0.01 K/ps soğutma oranıyla soğutulduğunda ise sıvıdan katı yapıya geçiş yaptığı görülmektedir. Şekil 4.80'de Zr-Zr, Zr-Ag ve Ag-Ag atom çiftleri için verilen PPDF eğrilerinde de Cu-Cu, Cu-Zr ve Cu-Ag atom çiftlerinde görülen aynı davranışı gösterdiği görülmektedir.

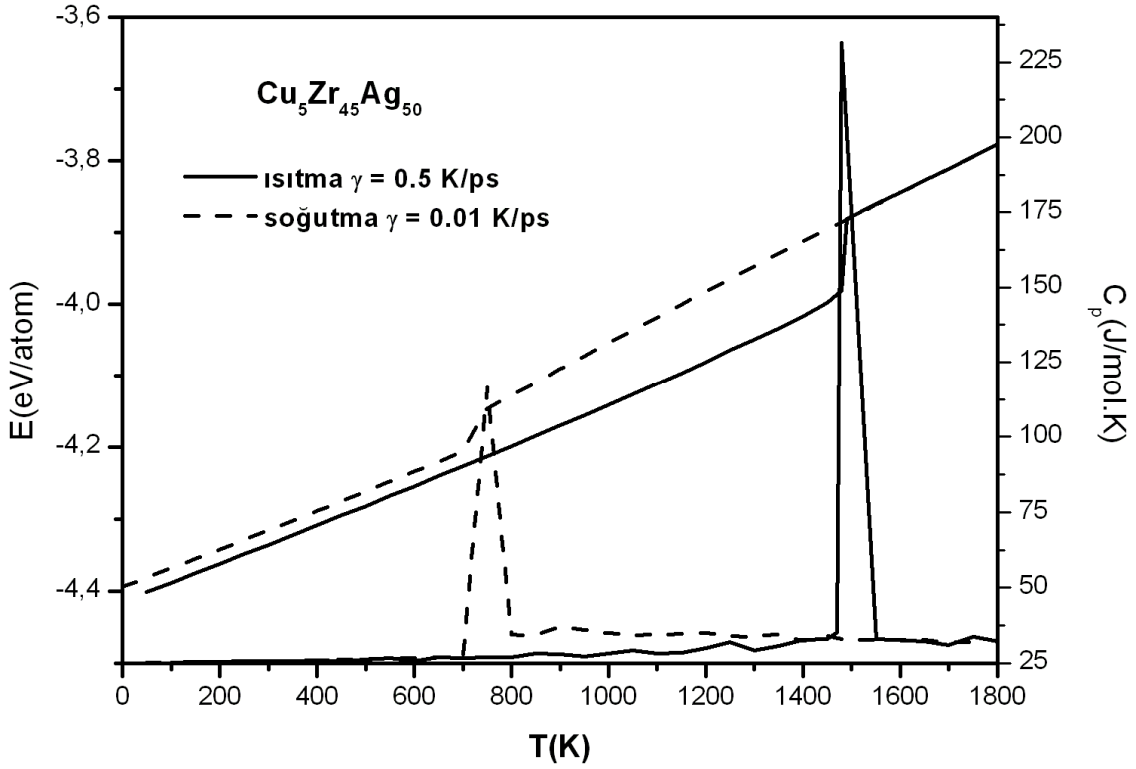


Şekil 4.79: Cu-Cu, Cu-Zr ve Cu-Ag atom çiftleri için iki farklı soğutma oranıyla farklı sıcaklıklarda elde edilen PPDF eğrileri.



Şekil 4.80: Zr-Zr, Zr-Ag ve Ag-Ag atom çiftleri için iki farklı soğutma oranıyla farklı sıcaklıklarda elde edilen PPDF eğrileri.

BMG $Cu_5Zr_{45}Ag_{50}$ üçlü alaşımının ısıtma ve γ=0.01 K/ps soğutma oranıyla elde edilen atom başına enerji değerlerinin sıcaklıkla değişim eğrileri ve ısı sığasının sıcaklıkla değişim eğrileri karşılaştırmalı olarak Şekil 4.81'de verilmektedir.

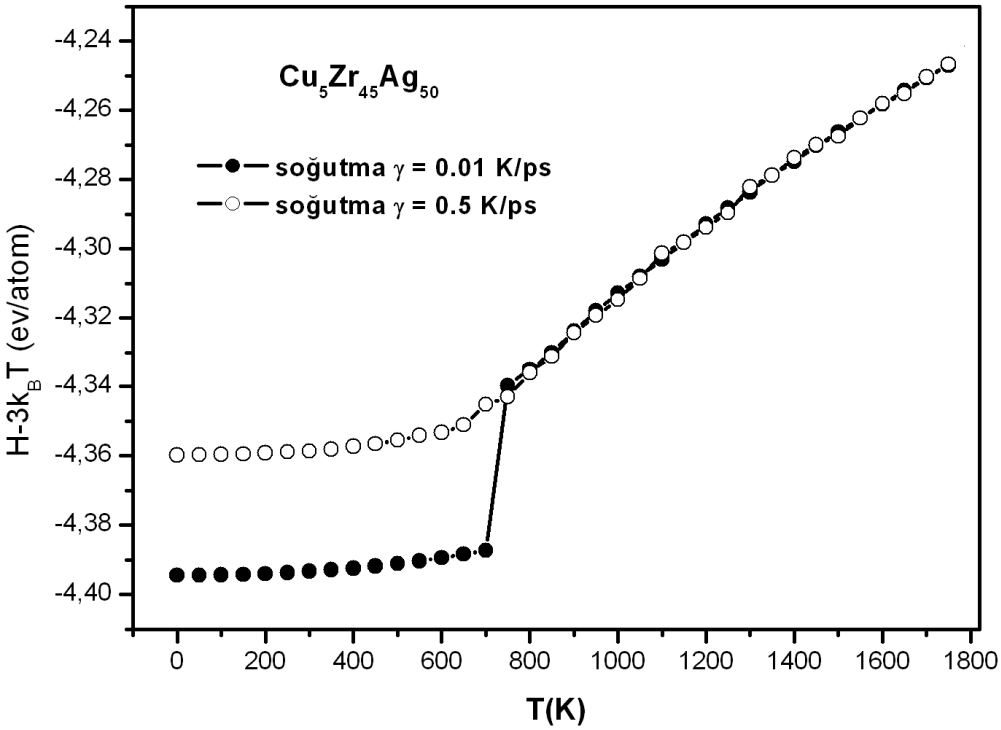


Şekil 4.81: $Cu_5Zr_{45}Ag_{50}$ alaşımı için ısıtma ve soğutma süreçlerinde hesaplanan atom başına enerji-sıcaklık ve öz ısı-sıcaklık eğrileri.

Şekil 4.81'de görüldüğü gibi γ=0.5 K/ps ısıtma oranıyla ısıtma sürecinden elde edilen atom başına enerji değerlerinin sıcaklık değişim eğrisi düşük sıcaklıklardan başlayarak 1480 K'e kadar lineer olarak artarken tam bu sıcaklıkta enerji değerinde ani bir artış gözlenmektedir. Sistem 1480 K ile 1490 K aralığında katı fazdan sıvı faza geçerek yapı değiştirmektedir. Aynı grafikte ısıtma sürecinden elde edilen ısı sığasının sıcaklıkla değişim eğrisi incelendiğinde; ısı sığası değerlerinin yaklaşık olarak $C_p \approx 25$ J mol^{-1} K^{-1} değerine yakın değerlerden başlayarak 1480 K'e kadar artış gösterdiği görülürken, bu değerden başlayarak ani bir yükseliş göstererek 1490 K'de en büyük değerini almaktadır. Şekil 4.81 incelendiğinde ısı sığasının en büyük değeri aldığı sıcaklık noktası, atom başına enerjinin sıcaklıkla değişim eğrisindeki ani artışın son bulduğu ve sistemin tamamen sıvı olduğu noktaya karşılık gelmektedir.

Şekil 4.81'de γ=0.01 K/ps soğutma oranıyla elde edilen enerji-sıcaklık eğrisi incelendiğinde; sistemin sıvı olduğu yüksek sıcaklıklardan enerji eğrisindeki lineer düşüş aşırı soğutulmuş bölgenin sonları olan 750 K noktasına kadar devam ederken, bu noktada enerji değerinde ani bir azalış görülmektedir. Bu azalış 700 K'de son bulmakta ve bu noktadan itibaren farklı bir eğim açısı ile lineer olarak azalmaktadır. Soğutma esnasında enerji-sıcaklı eğrinde görülen bu ani düşüş, sistemin sıvı yapıdan katı yapıya geçtiği kristalizasyon noktasıdır. Şekil 4.81'de görüldüğü gibi soğutulan sistemin sıcaklığının düşmesiyle birlikte yüksek sıcaklıklarda 800 K-1750 K arasında C_p değerleri düzgün olarak artarken 750 K'de C_p değerlerinde ani bir atış görülmektedir. En büyük değerini aldığı bu sıcaklıktan itibaren C_p değeri 700 K'ne kadar sıcaklığa bağlı olarak hızlı bir düşüş göstermektedir. Isı sığası değerlerinde bu sıcaklıktan itibaren düşük sıcaklıklara doğru neredeyse lineer bir azalış görülmekte ve C_p değerleri 25 J mol^{-1} K^{-1} değerine doğru gitmektedir. Bu değer harmonik katılar için klasik Dulong-Petit değeri olarak bilinen $C_p \approx 25$ J mol^{-1} K^{-1} değerine çok yakın çıkmaktadır. Soğutma sürecinde elde edilen ısı sığası eğrisinde görüldüğü gibi ani artışın olduğu nokta, sistemin sıvı yapıdan katı yapıya geçiş gösterdiği sıcaklık değerine karşılık gelmektedir.

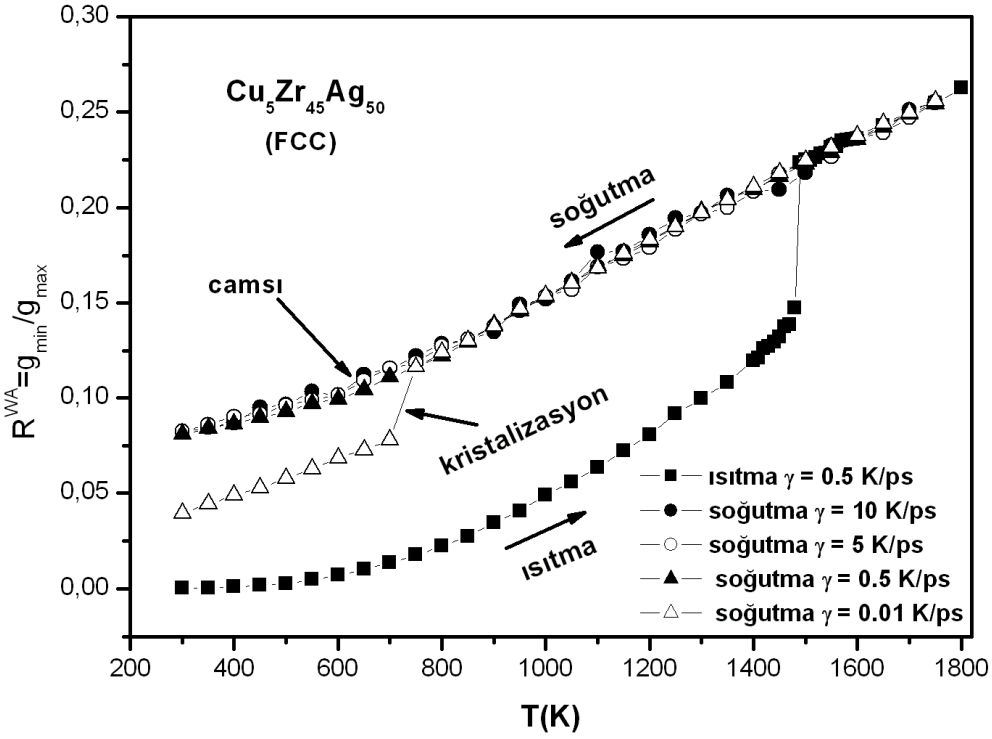
BMG $Cu_5Zr_{45}Ag_{50}$ üçlü alaşım sisteminin γ=0.5 K/ps ve γ=0.01 K/ps soğutma oranları için hesaplanan entalpi değerlerinin sıcaklıkla değişim eğrileri Şekil 4.82'de verilmektedir. Şekilde görüldüğü gibi her iki soğutma oranıyla yüksek sıcaklıklardan başlayarak 750 K civarına kadar elde edilen entalpi değerleri neredeyse üst üste çıkarken, bu noktalardan itibaren soğutma oranına bağlı olarak büyük farklılıklar oluşmaya başlamaktadır. γ=0.5 K/ps hızlı soğutma oranıyla soğutulan sistemden elde edilen entalpi eğrisi yaklaşık olarak 650 K civarında hafif bir krılmaya uğrayarak daha düşük sıcaklıklara doğru lineer olarak azalırken, daha yavaş olan γ=0.01 K/ps soğutma oranından elde edilen entalpi değerinde 750 K'den başlayarak 700 K aralığında ani ve keskin bir azalış görülmektedir. Bu noktalar arasında sistem yapı değiştirerek sıvı fazdan katı faza geçiş yapmaktadır. Ani düşüşün son buluğdu 700 K'den itibaren daha düşük sıcaklıklara doğru farklı bir eğim açısı ile lineer azalış devam etmektedir.



Şekil 4.82: $Cu_5Zr_{45}Ag_{50}$ alaşımı için farklı soğutma oranlarıyla elde edilen entalpi-sıcaklık eğrileri.

BMG $Cu_5Zr_{45}Ag_{50}$ üçlü alaşımının T_g camsı geçiş sıcaklığını belirleyebilmek için sistemin ısıtma ve dört farklı soğutma oranı için hesaplanan R^{WA} parametre değerleri sıcaklığın bir fonksiyonu olarak Şekil 4.83'de verilmektedir. Isıtma sürecinden elde edilen R^{WA} parametre değerleri yüksek sıcaklıklara doğru artmakta ve erime noktasında ani bir artış göstererek bu noktadan itibaren farklı bir eğim açısı ile lineer artışına devam etmektedir. 1550 K'nin üzerindeki sıcaklıklarda ısıtma ve soğutmadan elde edilen R^{WA} parametre değerleri neredeyse aynı çıkmaktadır. Dört farklı soğutma sürecinden elde edilen R^{WA} parametre değerleri 1550 K'nin altında yaklaşık 750 K civarına kadar aynı oranda lineer olarak azalırken bu noktalardan itibaren eğrilerin eğimleri soğutma oranına bağlı olarak değişiklik göstermektedir. Hızlı soğutma oranlarında soğutma hızının yavaşlamıyla birlikte R^{WA} parametre değerlerinin daha küçük değerlere doğru değiştiği görülmektedir. Sistem en hızlı γ=10 K/ps soğutma oranında en büyük değeri alırken γ=0.5 K/ps soğutma oranında en küçük değerini alarak camsı yapıya geçiş yapmaktadır. Soğutma oranına bağlı olarak değişen eğim açıları sistemin T_g camsı geçiş sıcaklığı değerini büyük ölçüde etkilemektedir. Diğer yandan sisteme uygulanan en yavaş soğutma oranı olan γ=0.01 K/ps'de, R^{WA} parametre değeri

750 K'de ani olarak azalarak sıvı fazdan katı faza geçiş gerçekleşmektedir. Daha düşük sıcaklıklardaki R^{WA} parametre değerleri lineer olarak azalmaktadır.

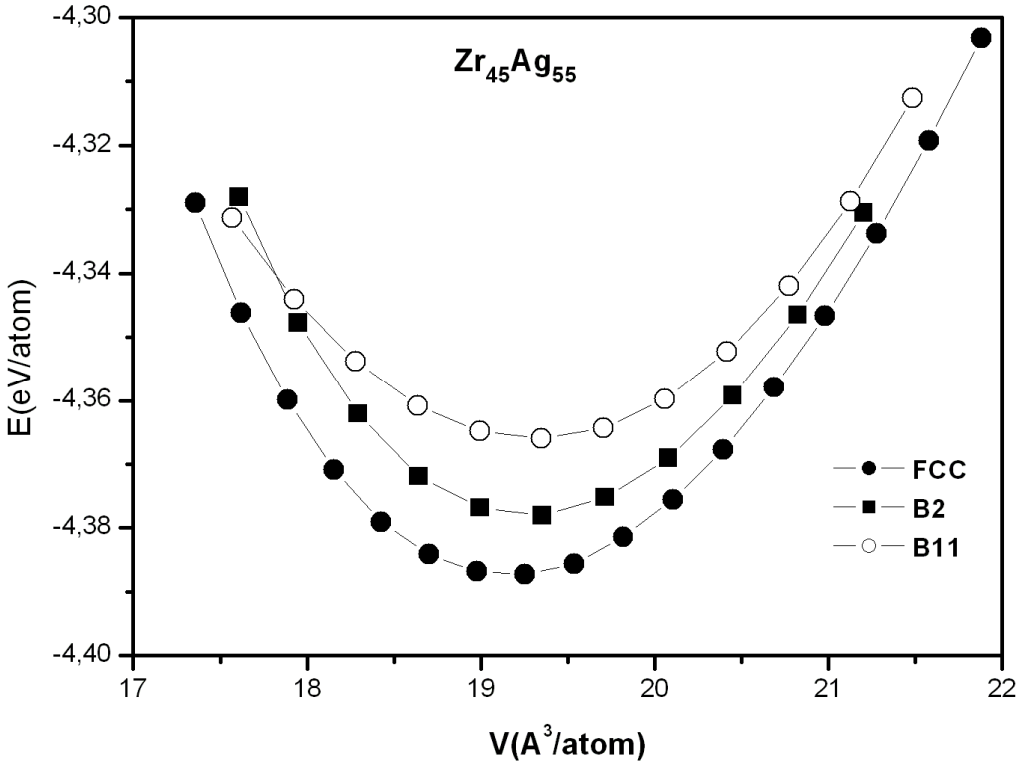


Şekil 4.83: $Cu_5Zr_{45}Ag_{50}$ alaşımı için ısıtma ve soğutma süreçlerinde hesaplanan R^{WA}-sıcaklık eğrileri.

$Cu_5Zr_{45}Ag_{50}$ üçlü alaşımı için camsı geçişin gerçekleştiği γ=10 K/ps, γ=5 K/ps ve γ=0.5 K/ps soğutma ornalarıyla elde edilen R^{WA} parametrelerine çekilen fit doğrularında elde edilen T_g camsı geçiş sıcaklıkları, γ=0.01 K/ps soğutma oranıyla elde edilen T_x kristalizasyon sıcaklığı ve diğer GFA parametreleri Tablo 4.14'de verilmektedir.

4. 3. 5. BMG $Zr_{45}Ag_{55}$ (x=55) İkili Alaşımı

Bu bölümde BMG $Cu_{55-x}Zr_{45}Ag_x$ (x=0-55) alaşım serisinin sonunda (x=55) bulunan $Zr_{45}Ag_{55}$ ikili alaşımıyla ilgili TB çok cisim potansiyeli kullanılarak yapılan MD simülasyon çalışmasının sonuçları sunulmaktadır. $Zr_{45}Ag_{55}$ ikili alaşımının B2, B11 ve FCC kristal yapıları için MD simülasyon çalışması yapılmıştır. MD simülasyon çalışmasında sistemler için kararlı kristal yapıyı belirlemek çok önemlidir. Bu yüzden B2, B11 ve FCC kristal yapıları arasında hangi yapının bu sistem için daha kararlı olduğunu belirlemek için her üç kristal yapı için hesaplanan atom başına hacme karşı atom başına enerji eğrileri Şekil 4.84'de verilmektedir.



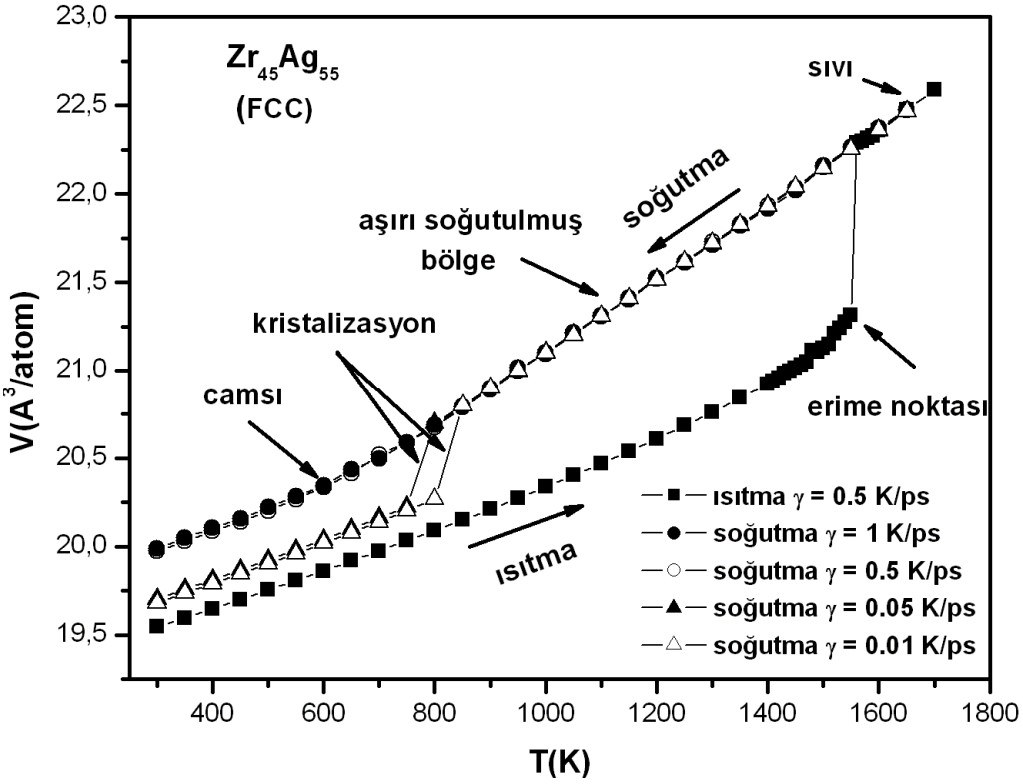
Şekil 4.84: $Zr_{45}Ag_{55}$ alaşımının farklı kristal yapıları için hesaplanan atom başına enerji-hacim eğrileri

Şekil 4.84'de görüldüğü gibi B2, B11 ve FCC kristal yapıları arasında en minimum enerjiyi FCC kristal yapı vermekte ve dolaysıyla bu sistem için en kararlı yapının FCC kristal yapı olduğu görülmektedir. BMG $Zr_{45}Ag_{55}$ ikili alaşımının erime sürecindeki fiziksel özelliklerinin incelenmesi için sistemin MD simülasyon kutusu

kübik FCC kristal yapıda oluşturuldu. $Zr_{45}Ag_{55}$ alaşım konsantrasyonunu oluşturmak için ilk olarak, FCC kristal yapılı $Zr_{50}Ag_{50}$ (Zr_1Ag_1) alaşımının simülasyon kutusu oluşturuldu. Başlangıçta simülasyon kutusu FCC kristal yapıya uygun olarak (7x7x7)x4 olmak üzere toplamda 1372 tane atomdan oluşmaktadır. Bu atomlardan 686 tanesi Zr atomu ve 686 tanesi Ag atomundan oluşmaktadır. $Zr_{45}Ag_{55}$ alaşım konsantrasyonunu oluşturmak için rasgele 69 tane Zr atomu yerine Ag atomu yerleştirildi. Simülasyon kutusundaki yeni dağılımda 755 Ag atomu ve 617 Zr atomu olmak üzere toplamda 1372 atom korunmuş olmaktadır.

BMG $Zr_{45}Ag_{55}$ ikili alaşımının ısıtma sürecindeki ve soğutma sürecindeki fiziksel özelliklerinin incelenmesinde, diğer sistemler için uygulanan MD simülasyon prosedür takip edilmiştir. Sistem γ=0.5 K/ps ısıtma oranıyla ısıtıldı ve soğutma oranının T_g camsı geçiş sıcaklığına ve T_x kristalizasyon sıcaklığına etkisini araştırmak için dört farklı γ=1 K/ps, γ=0.5 K/ps, γ=0.05 K/ps ve γ=0.01 K/ps soğutma oranı kullanıldı. Hem ısıtma sürecinden hem de dört farklı soğutma oranıyla soğutma sürecinden elde edilen hacim değerleri sıcaklığın bir fonksiyonu olarak Şekil 4.85'de sunulmaktadır. Şekilden de görüldüğü gibi γ=0.5 K/ps ısıtma oranıyla ısıtılan sistemin hacim eğrisinin sıcaklığın bir fonksiyonu olarak düşük sıcaklıklardan başlayarak yaklaşık 1500 K'ne kadar belli bir açı ile lineer olarak artığı görülmektedir. 1550 K ile 1600 K arasında ise sistemin hacminde ani bir artışın veya atlamanın olduğu görülmektedir. Bu ani değişimin gerçekleştiği aralık sistemin erime noktasına karşılık gelmektedir. Sistemin 1600 K'de tamamen eridiği görülmektedir. Sistemin erime noktasının başladığı ve bittiği noktalardaki yapısal özelliklerinden toplam g(r) eğrilerine bakarak bu noktalar arasındaki faz geçişini Şekil 4.86'da daha ayrıntılı görmek mümkündür. Şekil 4.85'deki hacim-sıcaklık grafiğine bakıldığında ısıtma sürecinde 1600 K ve üzerindeki sıcaklıklarda hacim eğrisinin düşük sıcaklıklardaki hacim eğrisinden daha farklı bir açı ile lineer artışını sürdürdüğü görülmektedir. Yine bu sıcaklık aralığında dört farklı γ=1 K/ps, γ=0.5 K/ps, γ=0.05 K/ps ve γ=0.01 K/ps soğutma oranı ile elde edilen hacim değerleri hem kendi aralarında hem de ısıtma sürecinden elde edilen hacim değerleriyle aynı çıkmaktadır. Gerçekte sıvı olan sistemde bulanan atomlar her iki süreçte de yeterince hızlı hareket edebilmektedirler. Sistemin sıvı fazdan başlayarak 850 K sıcaklığa kadar her bir soğutma oranıyla elde edilen hacim eğrilerinin, sıcaklığın azalmasına bağlı olarak lineer bir şekilde azaldığı görülmektedir. 1600 K ile 850 K

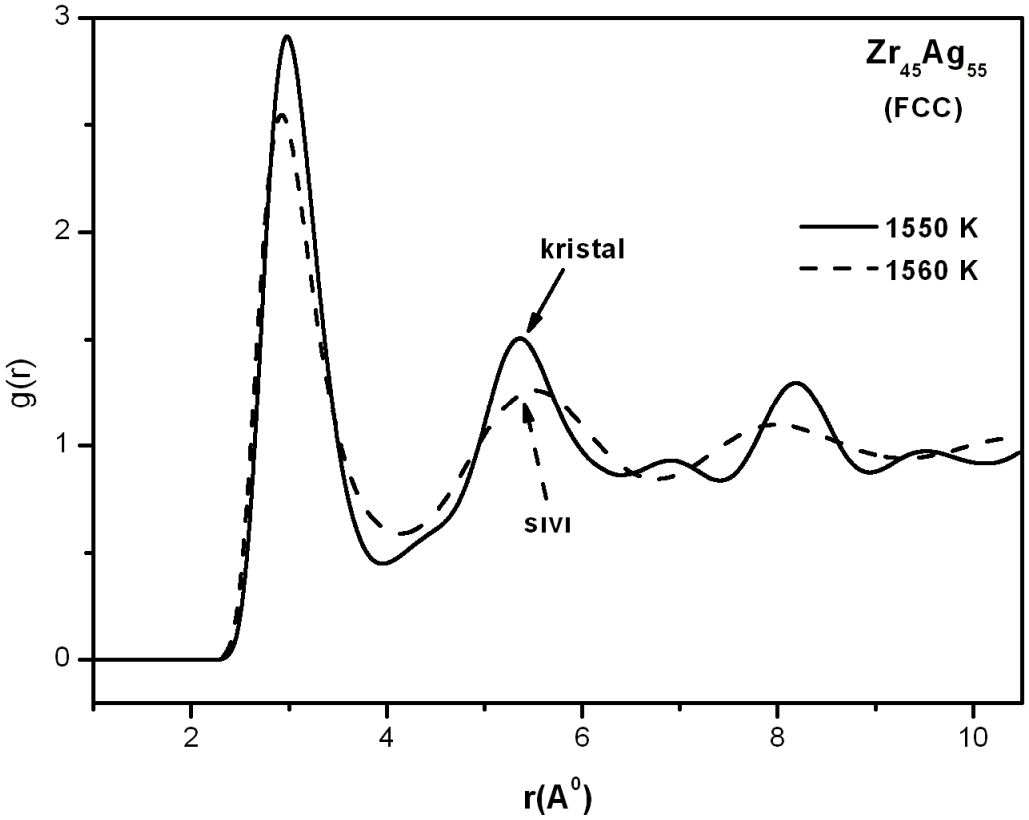
aralığındaki sıcaklıklarda sistemin dört farklı soğutma oranıyla elde edilen sıcaklığa karşı hacim değerlerinin birbirleriyle üst üste çıktığı görülmektedir. Gerçekte aşırı soğutulmuş bölge olan bu bölgede sistemin sıvı yapı davranışı gösterdiği görülmektedir. Daha düşük sıcaklıklara inildiğinde γ=0.05 K/ps ve γ=0.01 K/ps yavaş soğutma oranlarıyla elde edilen hacim değerlerinde sırasıyla 800 K ve 850 K sıcaklıklarından başlayarak ani bir düşüşün olduğu görülmektedir. $Zr_{45}Ag_{55}$ ikili alaşım sistemi bu noktalarda γ=0.05 K/ps ve γ=0.01 K/ps yavaş soğutma oranları için sıvı yapıdan kristal yapıya geçmektedir.



Şekil 4.85: $Zr_{45}Ag_{55}$ alaşımı için ısıtma ve soğutma süreçlerinde elde edilen hacim-sıcaklık eğrileri.

Şekil 4.85'de görüldüğü gibi γ=0.01 K/ps soğutma oranıyla daha yavaş olarak soğutulan sistemin daha büyük 850 K civarında kristalize olmaya başladığı ve bu soğutma oranına göre daha hızlı olan γ=0.05 K/ps soğutma oranıyla ise 800 K civarında kristalizasyon geçişi gözlenmektedir. Buradan da sistemin soğutma hızının yavaşlamasına bağlı olarak daha büyük sıcaklıklarda kristalizasyon geçişini gerçekleştirdiği görülmektedir. Diğer yandan bu yavaş soğutma oranları nazaran daha

hızlı olan γ=1 K/ps ve γ=0.5 K/ps soğutma oranları için elde edilen sıcaklığa karşı hacim eğrilerinde sistemin kristalize olmadığı bunun yerine camsı yapıya geçiş yaptığı görülmektedir.

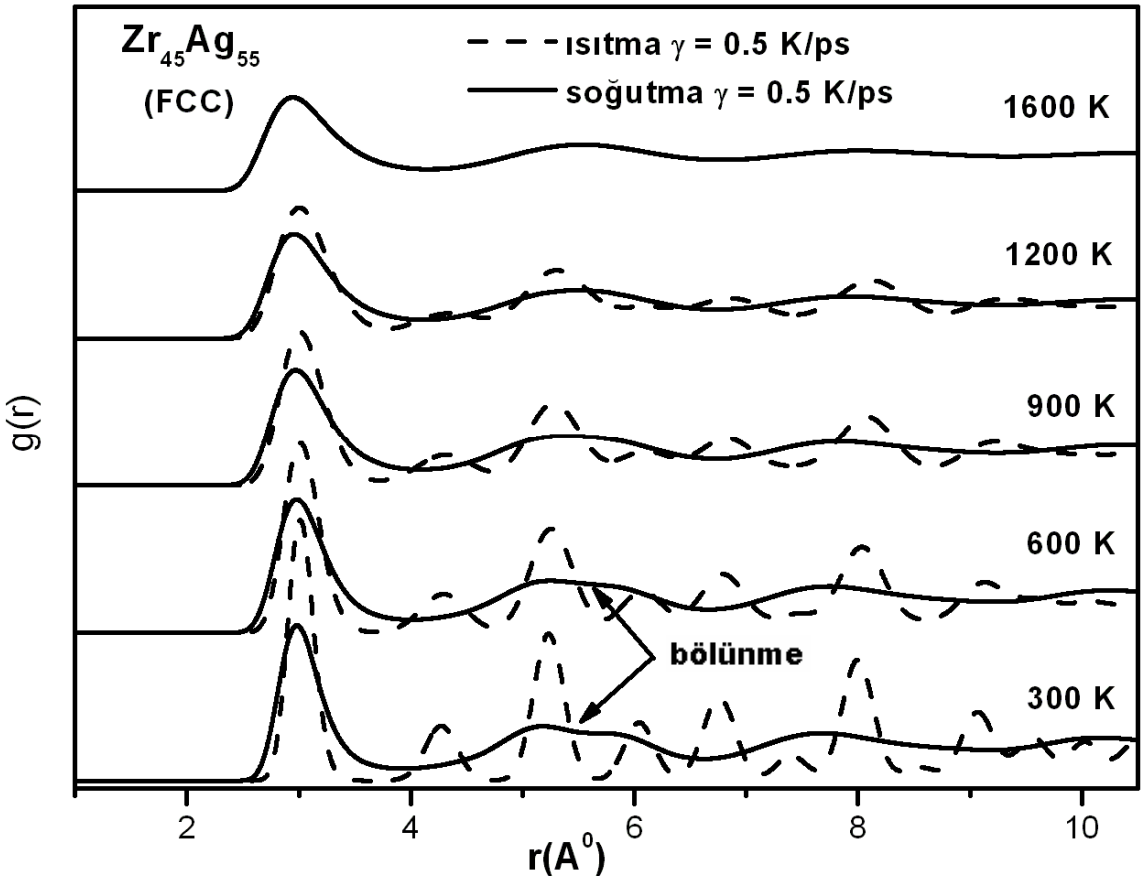


Şekil 4.86: $Zr_{45}Ag_{55}$ alaşımı için ısıtma sürecinde erime noktası civarında elde edilen PDF eğrileri

Şekil 4.86'da görüldüğü gibi $Zr_{45}Ag_{55}$ alaşım sisteminin erime noktası civarındaki g(r) eğrilerinden 1550 K'deki g(r) eğrisinin katı sistemlerde olduğu gibi düzensiz ve keskin pikler verdiği görülmektedir. Buda sistemin 1550 K sıcaklığında halen erimediğini ve var olan yapısını koruduğunun göstergesidir. Diğer yandan bu sıcaklıktan yalnızca 10 K daha yukarıda olan 1560 K'de ise sistemin PDF eğrisinin sıvılara ait tipik g(r) eğrisi olduğu görülmektedir. Sistemin bu sıcaklıkta faz geçişi gerçekleştirdiği katı fazdan sıvı faza geçtiği görülmektedir.

BMG $Zr_{45}Ag_{55}$ alaşımının ısıtma ve soğutma sürecindeki yapısal özelliklerinin daha iyi incelenebilmesi için γ=0.5 K/ps ısıtma oranı ile ısıtılan, γ=0.5 K/ps ve γ=0.05 K/ps soğutma oranları ile soğutulan sistemin 300 K, 600 K, 900 K, 1200 K ve 1600 K

sıcaklıklarındaki PDF eğrileri Şekil 4.87 ve Şekil 4.88'de karşılaştırmalı olarak verilmektedir.

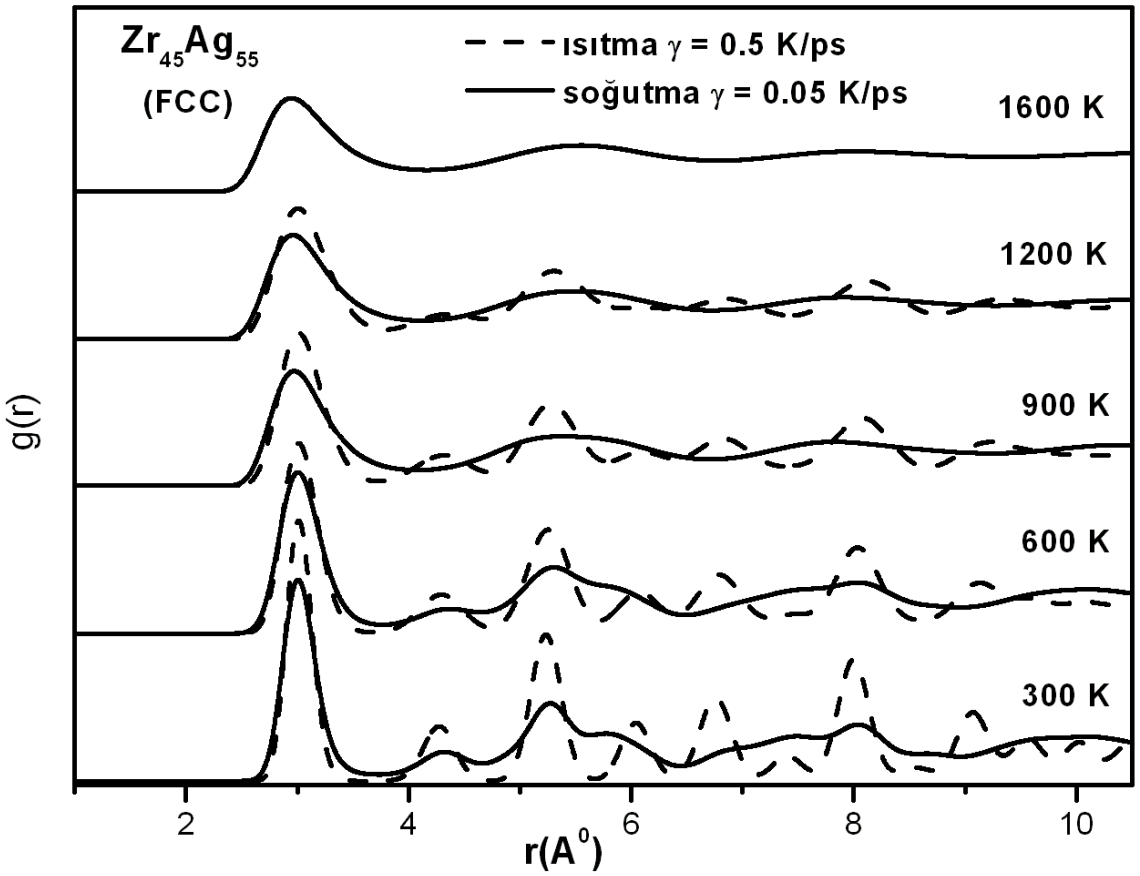


Şekil 4.87: $Zr_{45}Ag_{55}$ alaşımı için ısıtma ve soğutma sürecinde farklı sıcaklıklarda elde edilen PDF eğrileri

Şekil 4.87'de görüldüğü gibi sistemin sıvı fazda olduğu 1600 K sıcaklıkta ısıtma ve soğutma sürecinden elde edilen g(r) eğrileri üst üste çıkmaktadır. Buda bu sıcaklıkta her iki süreç içinde simülasyon kutusundaki atomların yeterince hızlı hareket edebildiklerinin ve düzensiz bir yapıya sahip olduklarının göstergesidir. Erime noktasının altındaki 1200 K sıcaklığa inildiğinde ısıtma sürecinden elde edilen g(r) eğrisinin halen katı sistemlere ait pikler verdiği görülürken soğutma sürecinden elde edilen g(r) eğrisinin ise tamamen sıvı sistemlere ait pikler verdiği görülmektedir. PDF eğrilerindeki bu davranış 900 K sıcaklığında da gözlenmektedir. 1200 K sıcaklığa göre tek fark; sistemin ısıtma sürecinde hesaplanan g(r) eğrisinin daha derin minimum pikler üretmesi ve daha yüksek maksimum pikler üretmesidir. Bu iki sıcaklığın bulunduğu

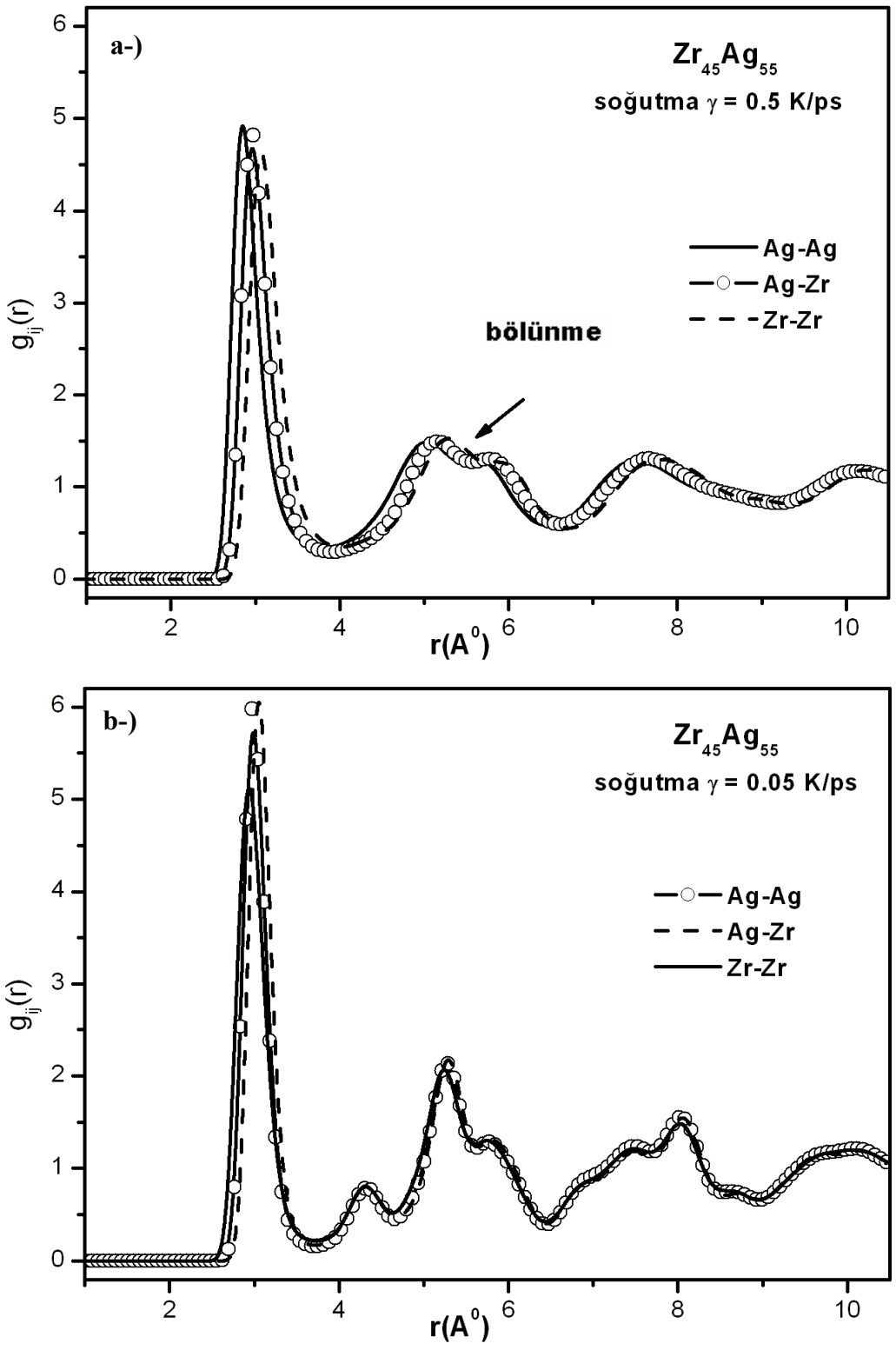
aralık gerçekte aşırı soğutulmuş bölgeye karşılık gelmektedir. Sistem bu bölgede sıvı özelliklerine sahiptir. Aynı davranış Şekil 4.85'de verilen hacim-sıcaklık grafiğinde de gözlendi. Aşırı soğutulmuş bölgenin altındaki 600 K ve 300 K düşük sıcaklıklarında ise ısıtma sürecindeki g(r) eğrilerinin piklerinin sıcaklık değişimine bağlı olarak azaldığı görülürken soğutma sürecinde elde edilen g(r) eğrilerinin sıvı sisteme ait g(r) eğrilerine çok benzediği fakat ikinci maksimum piklerinde bir bölünme oluştuğu görülmektedir. Bu bölünmelere bakarak sistemin 600 K ve 300 K sıcaklarda camsı yapıda olduğunu söylemek mümkündür. g(r) eğrilerinin ikinci piklerinde oluşan bu bölünme camsı sistemlere ait bir karakteristik özelliktir.

Şekil 4.88'de γ=0.5 K/ps ısıtma ve γ=0.05 K/ps soğutma oranlarıyla farklı sıcaklıklarda elde edilen PDF eğrileri verilmektedir. Isıtma ve soğutma sürecinde sistemin sıvı fazda olduğu 1600 K'de elde edilen g(r) eğrileri birbiriyle aynı çıkmaktadır. Aşırı soğutulmuş bölgeye karşılık gelen 1200 K ve 900 K sıcaklıklarda ise ısıtma sürecinden elde edilen g(r) eğrileri katı sistemlere has pikler verirken soğutma sürecinden elde edilen g(r) eğrilerinin sıvı sistemlere has pikler verdiği görülmektedir. Soğutma sürecinde bu sıcaklıklarda sistemin halen sıvı özellikleri gösterdiği görülmektedir. Daha düşük sıcaklıklara inildiğinde 600 K ve 300 K sıcaklıklarda, γ=0.05 K/ps soğutma oranıyla elde edilen g(r) eğrilerinin γ=0.5 K/ps soğutma oranındakinden farklı olarak katı sistemlere ait g(r) pikleri oluşturduğu görülmektedir. Bu pikler sıcaklığın azalmasıyla birlikte daha da keskinleşmektedir. Isıtma sürecinde sistem FCC kristal yapıda kurulduğundan 300 K ve 600 K sıcaklıklardaki g(r) eğrileri tipik FCC kristal yapıya ait pikler vermektedir. Aynı şekilde γ=0.05 K/ps soğutma oranıyla da bu sıcaklıklarda hesaplanan PDF eğrilerinin de FCC kristal yapıya ait pikler ürettiği Şekil 4.88'deki g(r) eğrilerinden görülmektedir. Sistemin başlangıçta kararlı olduğu FCC kristal yapıya soğutma sürecinde geri döndüğü görülmektedir.



Şekil 4.88: $Zr_{45}Ag_{55}$ alaşımı için ısıtma ve soğutma sürecinde farklı sıcaklıklarda elde edilen PDF eğrileri.

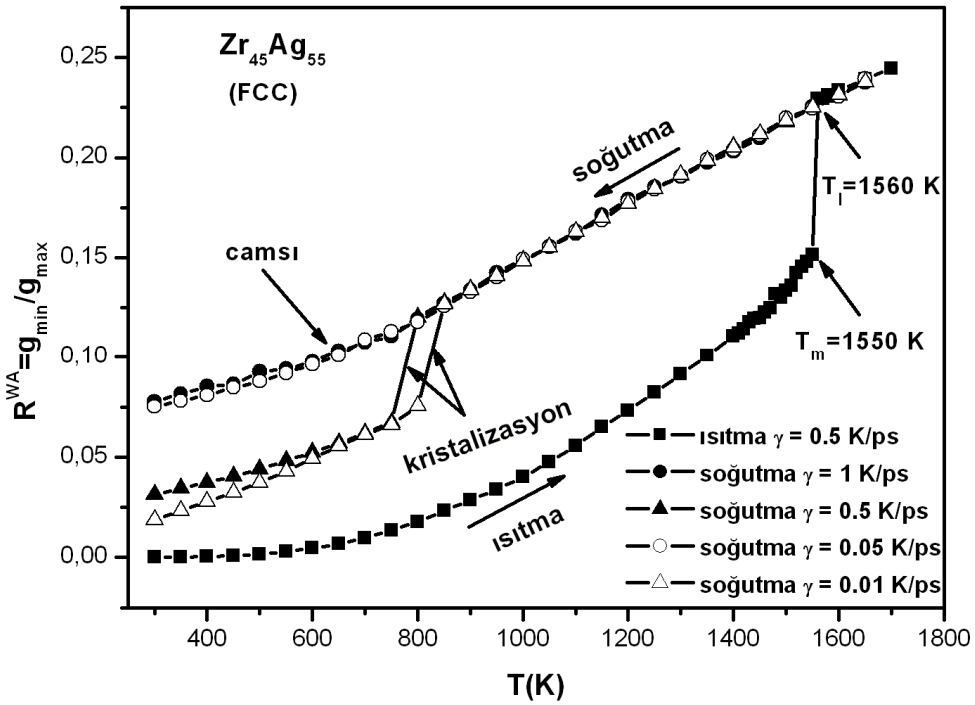
BMG $Zr_{45}Ag_{55}$ ikili alaşımının γ=0.5 K/ps ve γ=0.05 K/ps soğutma oranlarında farklılık gösteren yapısal değişimlerini daha iyi görebilmek için 300 K sıcaklıkta her iki soğutma oranı için elde edilen PPDF eğrileri çizdirilerek Şekil 4.89 a ve b'de verilmektedir. Şekil 4.89 a'da görüldüğü gibi 300 K sıcaklıkta γ=0.5 K/ps soğutma oranıyla elde edilen Zr-Zr, Ag-Zr ve Ag-Ag atom çiftlerinin PPDF eğrilerinin ikinci maksimum piklerindeki bölünme PDF eğrisine nazaran daha net olarak görülmektedir.



Şekil 4.89: $Zr_{45}Ag_{55}$ alaşımı için soğutma sürecinde hesaplanan PPDF eğrileri.

Şekil 4.89 b'de γ=0.05 K/ps soğutma oranı için 300 K sıcaklıkta verilen bütün atom çiftlerinin PPDF eğrilerinin FCC kristal yapıya has pikler verdiği sistemin sıcaklığın düşmesiyle birlikte sıvı fazdan katı faza geçiş yaptığı görülmektedir.

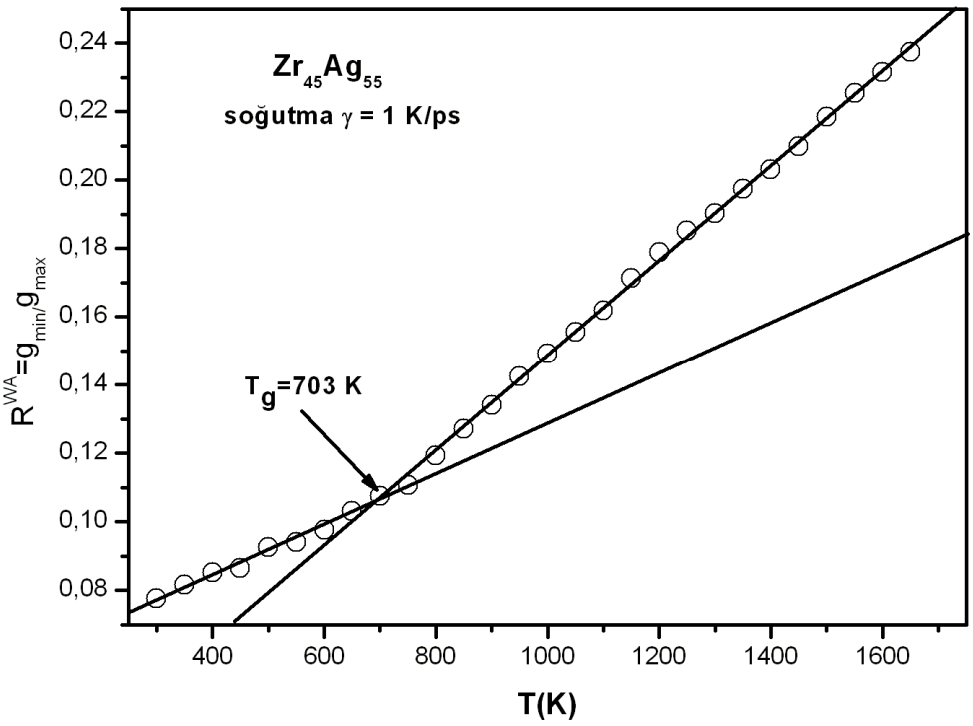
BMG $Zr_{45}Ag_{55}$ ikili alaşım sisteminin T_g camsı geçiş sıcaklığı ve T_x kristalizasyon sıcaklıklarına soğutma oranın etkileri araştırıldı. Şekil 4.90'da γ=0.5 K/ps ısıtma oranıyla ve dört farklı γ=1 K/ps, γ=0.5 K/ps, γ=0.05 K/ps ve γ=0.01 K/ps soğutma oranı ile elde edilen R^{WA} parametre değerlerinin sıcaklıkla değişim eğrileri verilmektedir.



Şekil 4.90: $Zr_{45}Ag_{55}$ alaşımı için ısıtma ve soğutma süreçlerinde hesaplanan R^{WA}-sıcaklık eğrileri

Şekil 4.90'da görüldüğü gibi ısıtma sürecinden elde edilen R^{WA} parametre değerleri düşük sıcaklıklardan itibaren sıcaklığın artmasıyla birlikte artmakta ve 1550 K'de ise R^{WA} parametresinin değerinde ani bir artış gözlenmektedir. Bu artışın gerçekleştiği aralık sistemin katı fazdan sıvı faza geçiş yaptığı aralığa karşılık gelmektedir. Dört farklı soğutma oranıyla elde edilen R^{WA} parametre değerlerinin sıcaklığa bağlı olarak yüksek sıcaklıklardan başlayarak 850 K sıcaklığa kadar neredeyse aynı çıktığı görülürken bu sıcaklıktan itibaren soğutma oranının hızına bağlı olarak

farklılıklar göstermeye başladığı görülmektedir. Aşırı soğutulmuş bölgeye karşılık gelen 1600 K ve 850 K aralığındaki R^{WA} parametre değerlerinin aynı çıkmasının nedeni sistemin PDF eğrilerinin birbirleriyle neredeyse aynı olmasıdır. R^{WA} parametre değerleri sistemin toplam g(r) eğrisinin birinci minimum ve birinci maksimum değerlerlerinin oranına bağlı olarak değişmektedir. Şekil 4.90'da sistemin γ=1 K/ps ve γ=0.5 K/ps hızlı soğutma oranlarında sıvı yapıdan camsı yapıya geçiş yaptığı görülürken γ=0.05 K/ps ve γ=0.01 K/ps yavaş soğutma oranlarında ise sistemin sıvı yapıda katı yapıya geçiş yaptığı görülmektedir. Yavaş soğutma oranlarında soğutma hızının daha da yavaşlamasıyla birlikte T_x kristalizasyon sıcaklığının da arttığı gözlenmektedir. Diğer bir deyişle daha yavaş soğutma oranında sistem daha yüksek sıcaklık değerlerinde kristalize olmaktadır. Daha hızlı soğutma oranlarında ise soğutma oranın azalması veya yavaşlamasıyla birlikte sistem daha küçük R^{WA} parametre değerleri üretmektedir. T_g camsı geçiş sıcaklığının daha iyi belirlenebilmesi için camsı geçişin gerçekleştiği soğutma oranlarındaki R^{WA} parametre değerlerinin kırılma noktalarına lineer fitler çekilerek bu fit doğruların kesim noktalarından T_g değerleri belirlenir. Bu sistem için γ=1 K/ps soğutma oranıyla hesaplanan R^{WA} parametre eğrisi ve fit doğruları Şekil 4.91'de verilmektedir.

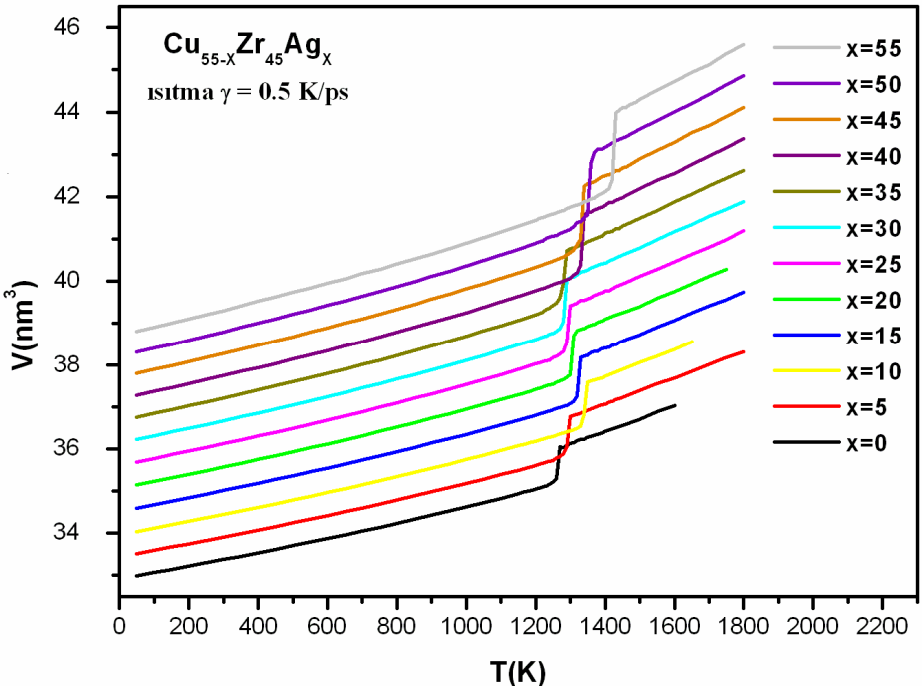


Şekil 4.91: $Zr_{45}Ag_{55}$ alaşımı için γ=1 K/ps soğutma oranında hesaplanan R^{WA} eğrisi

Şekil 4.91'de görüldüğü gibi yüksek sıcaklıklardan başlayarak yaklaşık 800 K'ne kadar lineer bir düşüş gözlenirken bu noktalardan itibaren farklı bir eğim açısı ile düşük sıcaklıklara doğru lineer bir düşüş görülmektedir. Bu iki farklı eğim açısı ile azalan eğrilere çekilen lineer fit doğruları yaklaşık olarak 703 K'de kesişmektedirler.

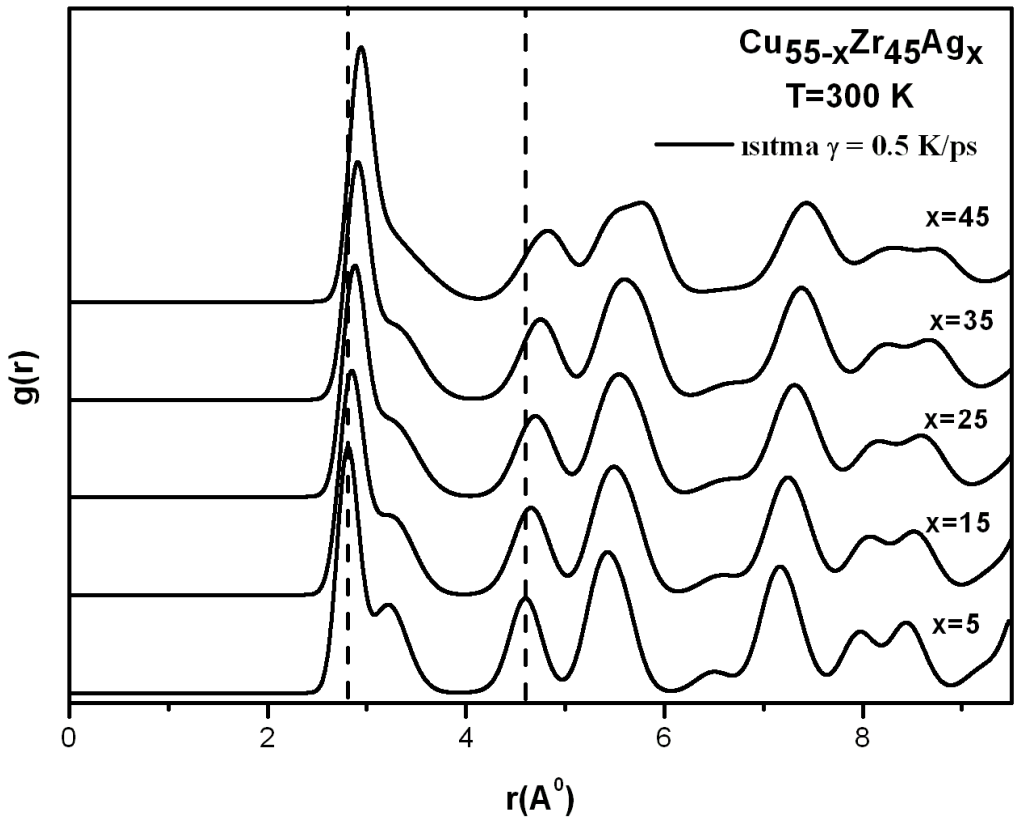
BMG $Cu_{55-x}Zr_{45}Ag_x$ (x=0, 5, 10, 15, 20, 25, 30, 35, 40, 45, 50 ve 55) alaşım serilerinin hepsi için aynı çalışmalar tekrarlandı. Bu çalışmada daha çok, literatürde deneysel sonuçları olan ve karşılaştırma yapılabilecek olan alaşım sistemleri ile ilgili ayrıntılı bilgiler sunuldu. Çalışmanın bu kısmana kadar BMG $Cu_{55-x}Zr_{45}Ag_x$ alaşım serisi içersinden x=0, 10, 20, 50 ve 55 konsantrasyonlarıyla ilgili ayrıntılı analizler sunuldu. Bu konsantrasyonlardan farklı olarak diğer (x=5, 15, 25, 30, 35, 40 ve 45) serileri içinde aynı çalışmalar yapılarak bütün sistemlerin GFA parametre değerleri ve erime noktası civarında elde edilen bazı fiziksel parametre değerleri hesaplandı ve bu değerler Tablo 4.14'de verildi.

BMG $Cu_{55-x}Zr_{45}Ag_x$ (x=0, 5, 10, 15, 20, 25, 30, 35, 40, 45, 50 ve 55) alaşımları için ısıtma sürecinde elde edilen sıcaklığa karşı hacim eğrileri Şekil 4.92'de verilmektedir. Şekil 4.92'den de görüldüğü gibi $Cu_{55-x}Zr_{45}Ag_x$ alaşım serisinde Ag konsantrasyonunun artmasıyla birlikte alaşımların hacim değerlerininde arttığı görülmektedir (Celtek ve Dalgıc, 2011). Bütün hacim eğrilerindeki hacim değerlerinin erime noktalarına kadar lineer bir artış sergilediği ve erime noktasında ani bir artış gösterdiği görülmektedir. Bu ani artışın olduğu nokta, x konasntrasyonlu alaşım için erime noktasına karşılık gelmektedir. Aynı şekilde hacim değerleri ani artışın bittiği T_l sıvı olma sıcaklığından başlayarak daha büyük sıcaklık değerlerine doğru farklı bir eğim açısı ile lineer artışını sürdürmektedir.



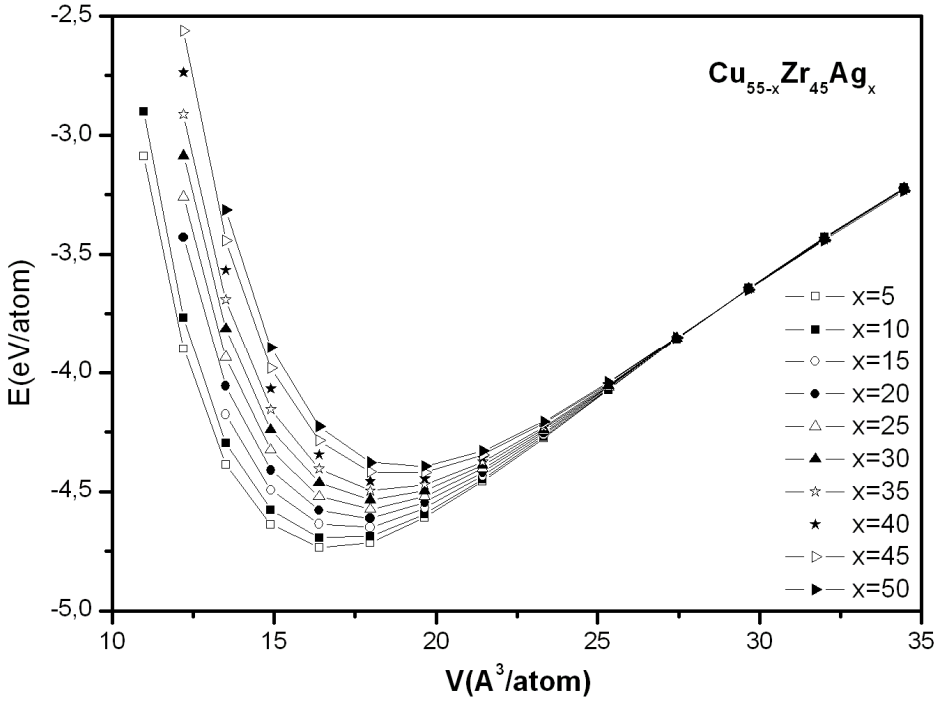
Şekil 4.92: $Cu_{55-x}Zr_{45}Ag_x$ (x=0- 55) alaşım serisi için ısıtma sürecinde elde edilen hacim-sıcaklık eğrileri.

BMG $Cu_{55-x}Zr_{45}Ag_x$ alaşımının x=5, 15, 25, 35 ve 45 konsantrasyonları için ısıtma sürecinde 300 K'de elde edilen PDF eğrileride Şekil 4.93'de verilmektedir. Bu şekilde görüldüğü gibi 300 K sıcaklıkta $Cu_{50}Zr_{45}Ag_5$ (x=5) alaşımı için elde edilen g(r) eğrisinin ilk maksimum pikinde belirgin bir hörgüç (veya yan pik) oluşmaktadır. Toplam g(r) eğrisinde görülen bu hörgüç Ag konsantrasyonun artması ve doğal olarak Cu konsantrasyonunun azalmasıyla birlikte yumuşamakta ve $Cu_{10}Zr_{45}Ag_{45}$ (x=45) alaşımında neredeyse tamamen kaybolmaktadır. Diğer yandan Ag oranının en düşük olduğu $Cu_{50}Zr_{45}Ag_5$ (x=5) alaşımı için elde edilen g(r) eğrisinin birinci maksimum pikine çekilen fit doğrusu takip edildiğinde, Ag konsantrasyonunun artmasıyla birlikte ilk komşu uzaklığının daha büyük **r** değerlerine doğru kaydığı görülmektedir. Aynı durum ikinci $Cu_{50}Zr_{45}Ag_5$ (x=5) alaşımının g(r) eğrisinini ikinci maksimum piklerinde daha belirgin olarak görülmektedir.

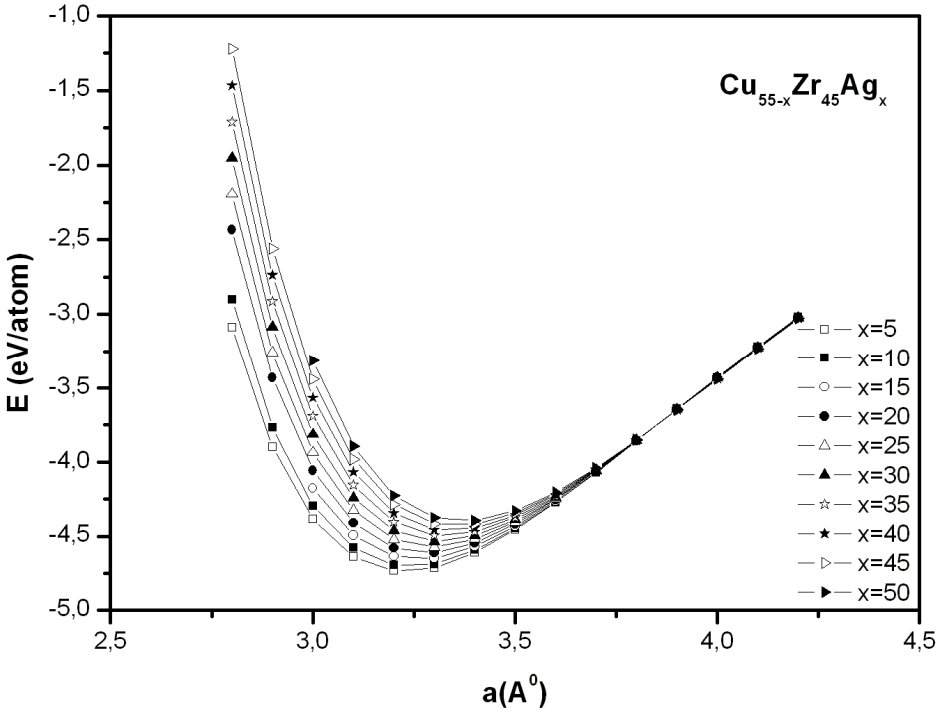


Şekil 4.93: $Cu_{55-x}Zr_{45}Ag_x$ alaşım serisi için soğutma sürecinde hesaplanan PDF eğrileri.

Diğer yandan BMG $Cu_{55-x}Zr_{45}Ag_x$ (x=0-55) alaşım serisi için B2 kristal yapıda hesaplanan enerji hacim eğrileri Şekil 4.94'de karşılaştırmalı olarak sunulmaktadır. Şekil 4.94'de görüldüğü gibi $Cu_{55-x}Zr_{45}Ag_x$ üçlü alaşımın serisinde Zr konsantrasyonu değişmemekte, yalnız Cu ve Ag konsantrasyonları birbirlerine bağlı olarak değişmektedir. Buna göre Ag oranının azalmasıyla ve doğal olarak Cu konsantrsayonunun artmasıyla birlikte enerji hacim eğrilerinin daha minimum değerler verdiği ve dolaysıyla da daha kararlı olduğu görülmektedir. $Cu_{55-x}Zr_{45}Ag_x$ alaşımında x=5 konsantrasyonlu $Cu_{50}Zr_{45}Ag_5$ alaşımı için en küçük enerji ve hacim değeri elde edilirken x=50 konsantrasyonlu $Cu_5Zr_{45}Ag_{50}$ alaşımı için ise en büyük enerji ve hacim değerleri elde edilmektedir. Şekil 4.94'de görüldüğü gibi Ag oranının azalmasıyla birlikte bütün seri için enerji değerlerinin daha minimuma gittiği ve aynı şekilde hacim değerlerinin de daha küçük V değerlerine doğru değiştiği görülmektedir. $Cu_{55-x}Zr_{45}Ag_x$ üçlü alaşım için enerjinin örgü parametresiyle değişim eğrileri incelendiğinde benzer davranışların burada da olduğu Şekil 4.95'de görülmektedir.



Şekil 4.94: B2 kristal yapılı $Cu_{55-x}Zr_{45}Ag_x$ (x=5-50) alaşım serisi için enerji-hacim eğrileri.



Şekil 4.95: B2 kristal yapılı $Cu_{55-x}Zr_{45}Ag_x$ (x=5-50) alaşım serisi için enerji-örgü parametresi eğrileri.

Şekil 4.95'de görüldüğü gibi $Cu_{55-x}Zr_{45}Ag_x$ alaşım serisi içinde x=50 $Cu_5Zr_{45}Ag_{50}$ üçlü alaşım sistemi en küçük örgü parametresi ve enerji değerine sahipken, x=5 olan $Cu_{50}Zr_{45}Ag_5$ üçlü alaşım sistemi ise, en büyük örgü parametresi ve enerji değerine sahip olduğu görülmektedir. $Cu_{55-x}Zr_{45}Ag_x$ alaşım sistemi için x konsantrasyon değerinin azalmasıyla birlikte Cu-Zr konsantrasyonu artmakta ve buna bağlı olarak da enerji değerleri daha minimumlara giderken örgü parametresi de daha küçük a değerlerine doğru kaymaktadır.

BMG $Cu_{55-x}Zr_{45}Ag_x$ (x=0, 5, 10, 15, 20, 25, 30, 35, 40, 45, 50 ve 55) alaşım serisinin TB çok cisim potansiyeli kullanılarak ısıtma ve soğutma süreçlerinde MD simülasyondan elde edilen bazı fiziksel ve GFA parametreleri Tablo 4.14'de verilmektedir. Bu tabloda verilen T_g camsı geçiş sıcaklık değerleri R^{WA} parametresinin sıcaklıkla değişim eğrilerine çekilen lineer fit doğruları sayesinde belirlenmiştir.

TB çok cisim potansiyeli kullanılarak MD simülasyondan hesaplanan değerler, çalışılan sistem için literatürde uygun olan deneysel sonuçlarla karşılaştırıldı. Tablo 4.14'de BMG $Cu_{55-x}Zr_{45}Ag_x$ (x=0-55) alaşım serileri için her sisteme ait farklı soğutma oranlarıyla soğutulan sistemlerin bu soğutma oranlarında elde edilen sıcaklığa karşı R^{WA} parametre eğrilerinin eğimlerinin değişim noktalarına çekilen lineer doğrulardan yararlanılarak elde edilen T_g camsı geçiş sıcaklığı, sistemin sıvı fazdan katı faza geçiş yaptığı T_x kristalizasyon sıcaklıkları, sistemin katı fazdan tamamen sıvı faza geçtiği ilk nokta olan T_l sıvı olma sıcaklıkları ve T_g camsı geçiş sıcklığının, T_l sıvı olma sıcaklığına (veya T_m erime sıcaklığı) oranı olan $T_{rg}=T_g/T_l$ ($T_{rg}=T_g/T_m$) indirgenmiş camsı geçiş sıcaklığı gibi bazı GFA parametreleri verilmektedir. Tablo 4.14'de görüldüğü gibi x konsantrasyonunun x=50 ve x=55 olduğu $Cu_5Zr_{45}Ag_{50}$ üçlü alaşımı ve $Zr_{45}Ag_{55}$ ikili alaşımı hariç tüm alaşım serilerinde hem hızlı hem de yavaş soğutma oranlarında sistem için sıvı yapıdan camsı yapıya geçiş gerçekleşmiştir. Bu çalışmada TB çok cisim potasiyeli kullanılarak elde edilen sonuçların analizinde üçlü alaşımlar içersinde yalnızca $Cu_5Zr_{45}Ag_{50}$ alaşımında kristalizasyon olayı gerçekleşmiştir (Celtek ve Dalgıc, 2011).

Tablo 4.14: $Cu_{55-x}Zr_{45}Ag_x$ (x=0-55) alaşım serisi için hesaplanan GFA parametreleri.

	Soğutma oranı	T_g (K)		T_x (K)		T_l (K)		$T_{rg}=T_g/T_l$	
x	γ(K/ps)	Diğer*	MD	Diğer*	MD	Diğer*	MD	Diğer*	MD
0	5	682[a] 694[b]	760	-	-	1137[a] 1183[b]	1270	0.600[a] 0.587[b]	0.589
	0.5		710						0.559
	0.05		670						0.528
5	5	-	713	-	-	-	1290	-	0.552
	0.5		649						0.503
	0.05		636						0.493
10	5	683[c] 684[d]	712	-	-	1140[d]	1350	0.598[c] 0.600[d] 0.596[b]	0.527
	0.5		680						0.504
	0.05		645						0.478
15	5	-	709	-	-	-	1330	-	0.533
	0.5		632						0.475
	0.05		585						0.440
20	5	680[e] 677[b]	710	-	-	1203[b]	1310	0.563[b]	0.542
	0.5		683						0.521
	0.05		595						0.454
25	5	-	675	-	-	-	1300	-	0.519
	0.5		623						0.479
	0.05		581						0.447
30	5	-	726	-	-	-	1280	-	0.567
	0.5		628						0.490
	0.05		620						0.484
35	5	-	700	-	-	-	1290	-	0.543
	0.5		640						0.496
	0.05		580						0.450
40	5	-	720	-	-	-	1340	-	0.537
	0.5		671						0.501
	0.05		590						0.440
45	5	-	662	-	-	-	1340	-	0.494
	0.5		653						0.487
	0.05		586						0.437
50	5	-	643	-	-	82	1490	-	0.431
	0.5		625		-	100			0.419
	0.01		-		725	-			-
55	1	-	703	-		-	1550	-	0.453
	0.5		680	-					0.439
	0.05		-	775					-
	0.01		-	825					-

*Deneysel data

[a](Mattern vd, 2008), [b](Louzguine-Luzgin vd, 2009), [c](Zhang vd, 2007), [d](Zhang ve Inoue, 2006).

Tablo 4.14'deki $Cu_{55-x}Zr_{45}Ag_x$ (x=0-55) alaşım serilerine bakıldığında TB çok cisim potansiyeli kullanılarak elde edilen MD simülasyon sonuçlarında, özellikle T_g camsı geçiş sıcaklıklarının literatürde verilen deneysel sonuçlarla tutarlı olduğu görülmektedir. Diğer yandan MD simülasyondan elde edilen T_{rg} değerlerinin deneysel değerlere göre daha küçük sonuçlar ürettiği görülmekte. Bunun nedenide T_{rg} indirgenmiş camsı geçiş sıcaklığının doğası gereği sistemin T_g camsı geçiş sıcaklığı ve T_l sıvı olma sıcaklığına (T_m erime sıcaklığı) bağlı olmasıdır. MD simülasyonun doğası gereği ede edilen T_m ve T_l değerleri deneysel değerlerden daha büyük çıkmaktadır. Buda T_{rg} değerlerinin deneysel sonuçlardan daha küçük sonuçlar vermesine neden olmaktadır. Çalışmaya bir bütün olarak bakıldığında TB çok cisim potansiyeli $Cu_{55-x}Zr_{45}Ag_x$ (x=0-55) alaşım serisi içindeki ikili ve üçlü alaşımların GFA özelliklerini oldukça iyi tanımlamaktadır.

4. 4. Cu-bazlı BMG Cu-Ti-Zr-Ni Dörtlü Alaşımları

Son yıllarda BMG alaşımlarla ilgili çalışmalarda önemli derecede artışlar gözlenmektedir. BMG camsı alaşımların içinde en çok tercih edilen ve araştırılan sistemlerin başında Cu-bazlı BMG alaşımlar gelmektedir. Cu-bazlı alaşımları; ultra yüksek dayanıklılığa sahip olmaları, daha esnek olmaları, diğer BMG alaşımlarla karşılaştırıldığında daha düşük malzeme maliyetine sahip olmaları ve iyi GFA özelliklerinin olması bu alaşımları daha cazip hale getirmektedir. Cu- bazlı ilk dörtlü Cu-Ti-Zr-Ni alaşımı, $Cu_{47}Ni_8Ti_{34}Zr_{11}$, Lin ve Johnson (Lin ve Johnson, 1995) tarafından 1995 yılında geliştirilmiştir. BMG dörtlü alaşımların GFA özelliği, sistemin karmaşıklığından dolayı aynı elementleri içeren ikili ve üçlü alaşımlara nazaran daha fazladır. Bu çalışmada da, Cu-bazlı ikili ve üçlü alaşımlara paralel olarak $Cu_{47}Ti_{34}Zr_{11}Ni_8$, $Cu_{50.4}Ti_{31}Zr_{13}Ni_{5.6}$, $Cu_{52.5}Ti_{30}Zr_{11.5}Ni_6$ ve $Cu_{53.1}Ti_{31.4}Zr_{9.5}Ni_6$ Cu-bazlı dörtlü alaşımların GFA özellikleri ve yapısal özellikleri, TB çok cisim potansiyeli kullanılarak MD simülasyon ile analiz edildi. Bu bölümde çalışılan dörtlü alaşımlar içinde $Cu_{47}Ti_{34}Zr_{11}Ni_8$ ve $Cu_{53.1}Ti_{31.4}Zr_{9.5}Ni_6$ alaşımıyla ilgili ayrıntılı analiz bilgileri verilmektedir. MD simülasyon metodu ile analizi yapılan dörtlü alaşımların sonuçları literatürde verilen uygun deneysel sonuçlar ile karşılaştırıldı. Cu-Ti-Zr-Ni alaşımları için TB çok cisim potansiyel parametreleri Tablo 4.15'de verilmektedir. FCC kristal

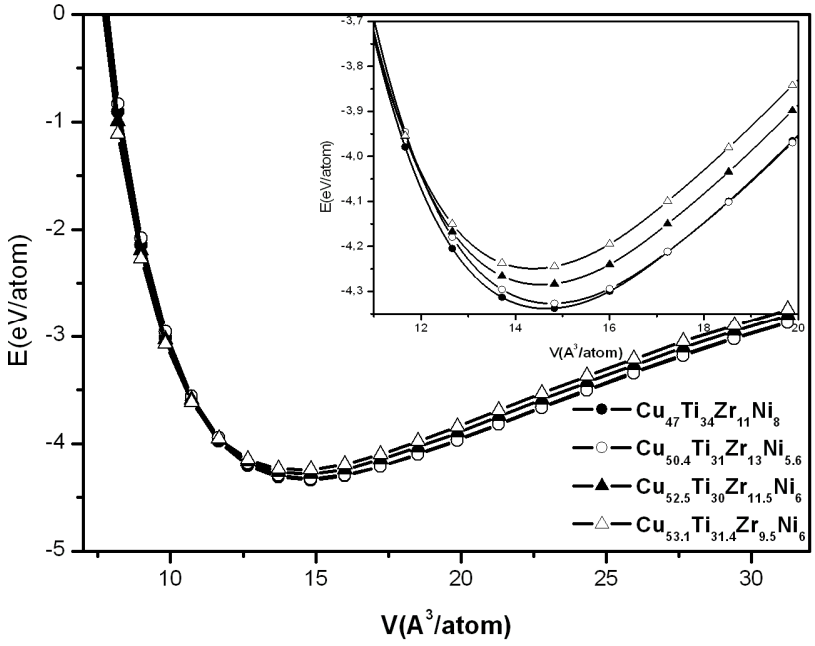
yapılı Cu, HCP kristal yapılı Ti, HCP kristal yapılı Zr ve FCC kristal yapılı Ni saf metalleri için TB çok cisim potansiyel parametreleri (Cleri ve Rosato, 1993)'den alınmıştır. Farklı atom çiftler için karışık kurullar uygulanarak $A_{\alpha\beta}$, $\xi_{\alpha\beta}$ parametrelerinin geometrik ortalamasını $r_{0\alpha\beta}$, $p_{\alpha\beta}$ ve $q_{\alpha\beta}$ parametrelerinin ise aritmetik ortalamaları alınmış ve hesaplanan parametre değerleri Tablo 4.15'de verilmektedir.

Tablo 4.15: Dörtlü Cu-Ti-Zr-Ni alaşımı için TB potansiyel parametreleri.

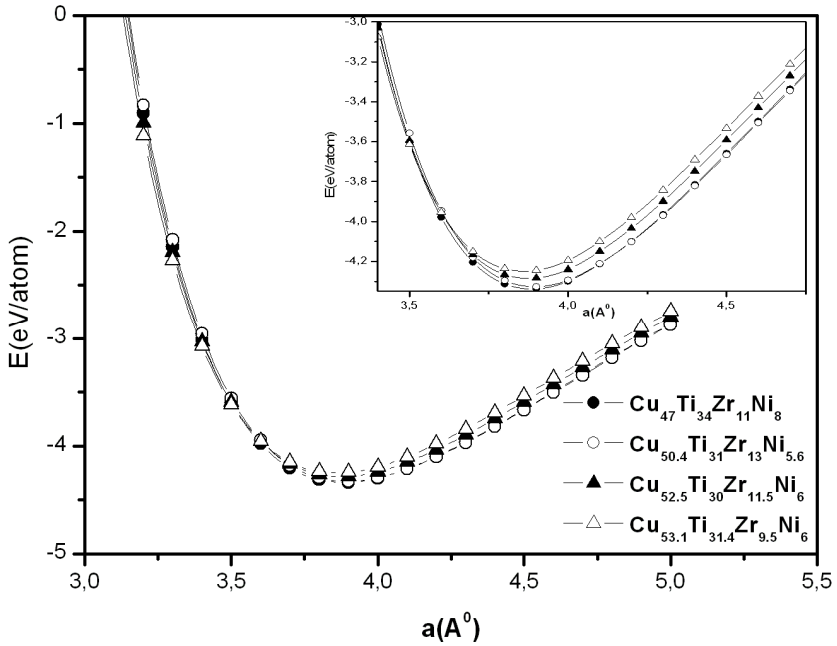
	$A_{\alpha\beta}$ (eV)	$\xi_{\alpha\beta}$ (eV)	$p_{\alpha\beta}$	$q_{\alpha\beta}$	$r_{0\alpha\beta}$(A)
Cu-Cu	0.08550	1.2240	10.960	2.278	2.556
Cu-Ti	0.11395	1.4849	9.7900	2.334	2.725
Cu-Zr	0.12860	1.6702	9.6050	2.264	2.865
Cu-Ni	0.05669	1.1444	13.979	1.734	2.523
Ti-Ti	0.15190	1.8112	8.6200	2.390	2.890
Ti-Zr	0.17135	2.0320	8.4350	2.319	3.030
Ti-Ni	0.07557	1.3921	12.809	1.789	2.690
Zr-Zr	0.19340	2.2792	8.2500	2.249	3.170
Zr-Ni	0.08527	1.5616	12.624	1.719	2.830
Ni-Ni	0.03760	1.0700	16.999	1.189	2.490

$Cu_{47}Ti_{34}Zr_{11}Ni_8$, $Cu_{50.4}Ti_{31}Zr_{13}Ni_{5.6}$, $Cu_{52.5}Ti_{30}Zr_{11.5}Ni_6$ ve $Cu_{53.1}Ti_{31.4}Zr_{9.5}Ni_6$ alaşımları FCC kristal yapıya uygun olarak hazırlandılar. Bu alaşımlar için hesaplanan atom başına hacme karşı atom başına enerji eğrileri karşılaştırmalı olarak Şekil 4.96'da verilmektedir. Şekil 4.96'da görüldüğü gibi dörtlü alaşımlar içersinde en minimum enerjiyi $Cu_{47}Ti_{34}Zr_{11}Ni_8$ alaşımı üretmektedir. Doğal olarak bu alaşımlar içinde $Cu_{47}Ti_{34}Zr_{11}Ni_8$ alaşımın diğer alaşımlardan daha kararlı olduğu görülmektedir. Şekil 4.96'nın sağ üst köşesinde daha dar aralıkta çizilen enerji-hacim eğrilerine bakıldığında; en minimum enerjiyi $Cu_{47}Ti_{34}Zr_{11}Ni_8$ alaşımı üretirken onu sırasıyla $Cu_{50.4}Ti_{31}Zr_{13}Ni_{5.6}$, $Cu_{52.5}Ti_{30}Zr_{11.5}Ni_6$ ve $Cu_{53.1}Ti_{31.4}Zr_{9.5}Ni_6$ alaşımları izlemektedir. Dörtlü alaşımların konsantrasyonlarının birbirlerine çok yakın olmasından dolayı enerji-hacim eğrileride biribirlerine oldukça yakın çıkmaktadır. Aynı durum Şekil 4.97'de verilen örgü sabitine karşı atom başına enerji eğrilerinde de görülmektedir. Bu alaşımlar içinde,

$Cu_{47}Ti_{34}Zr_{11}Ni_8$ alşımının örgü sabiti a=3.8739 Å, $Cu_{50.4}Ti_{31}Zr_{13}Ni_{5.6}$ alaşımının örgü sabiti a=3.8821 Å, $Cu_{52.5}Ti_{30}Zr_{11.5}Ni_6$ örgü sabiti a=3.8647 Å ve $Cu_{53.1}Ti_{31.4}Zr_{9.5}Ni_6$ dörtlü alaşımın örgü sabiti a=3.8516 Å olarak hesaplanmıştır. Bu alaşımların konsantrasyonlarının birbirlerine çok yakın olmasında dolayı örgü sabitlerindeki farklılığı şekil üzerinde görmek oldukça zordur (Celtek ve Dalgıc, 2011).



Şekil 4.96: Cu-Ti-Zr-Ni dörtlü alaşımları için atom başına enerji-hacim eğrileri.



Şekil 4.97: Cu-Ti-Zr-Ni dörtlü alaşımları için atom başına enerji-örgü sabiti eğrileri.

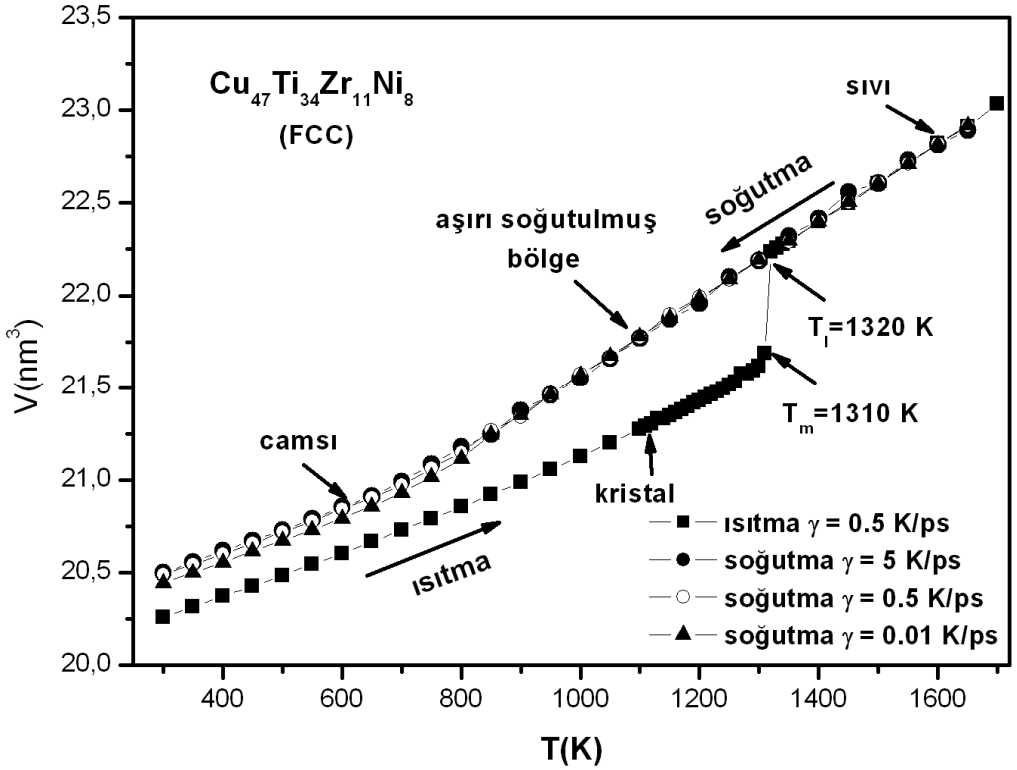
4. 4. 1. BMG $Cu_{47}Ti_{34}Zr_{11}Ni_8$ Dörtlü Alaşımı

Bu bölümde Cu-bazlı Cu-Ti-Zr-Ni dörtlü alaşımları içersinde yüksek GFA özelliklerine sahip $Cu_{47}Ti_{34}Zr_{11}Ni_8$ dörtlü alaşımı ile ilgili MD simülasyon sonuçları verilmektedir. $Cu_{47}Ti_{34}Zr_{11}Ni_8$ dörtlü alaşımının simülasyon kutusu kübik FCC kristal yapıda uygun olarak oluşturuldu. Başlangıçta simülasyon kutusu Cu_2TiZr fazına uygun olarak FCC kristal yapıda kuruldu. Simülasyon kutusunun içine (7x7x7)x4 olmak üzere toplamda 1372 tane atom yerleştirildi. Simülasyon kutusuna 686 tanesi Cu atomu, 343 tanesi Ti atomu ve 343 tanesi Zr atomu olmak üzere 1372 atom yerleştirildi. Bu Cu_2TiZr konfigirasyonundan $Cu_{47}Ti_{34}Zr_{11}Ni_8$ dörtlü alaşımının simülasyon kutusunu elde etmek için simülasyon kutusunda bulunan rasgele 41 Cu atomu ve 192 Zr atomu yerine rasgele 110 tane Ni atomu ve rasgele 123 tane Ti atomu yerleştirildi. Bu dağılımdan sonra FCC kristal yapılı simülasyon kutusunda 645 Cu atomu, 466 Ti atomu, 151 Zr atomu ve 110 Ni atomu olmak üzere 1372 atom sayısı korundu. Bu aşamadan sonra diğer alaşımlarda olduğu gibi sisteme ısıtma, soğutma ve dengeye getirme gibi MD simülasyon prosedürleri uygulandı.

$Cu_{47}Ti_{34}Zr_{11}Ni_8$ dörtlü alaşım sistemi γ= 0.5 K/ps ısıtma oranı kullanılarak 50 K'den başlayarak ΔT=50 K sıcaklık adımları ile erime sıcaklığında daha yukarıda olan 1700 K'ne kadar ısıtıldı. Bu sıcaklıkta sıvı olduğundan emin olunan sistem NVT kanonik topluluğu kullanılarak 200000 MD simülasyon adımı ile dengeye getirildi. Dengeye gelen $Cu_{47}Ti_{34}Zr_{11}Ni_8$ alaşım sistemi, ΔT=50 K sıcaklık adımları ile 1650 K'den başlayarak 0 K'ne kadar üç farklı γ= 5 K/ps, γ= 0.5 K/ps ve γ= 0.01 K/ps soğutma oranı kulanılarak soğutuldu. Sistem için üç farklı soğutma oranın kullanılmasının nedeni; soğutma oranının T_g camsı geçiş sıcaklığına etkisinin araştırılmasıdır.

$Cu_{47}Ti_{34}Zr_{11}Ni_8$ dörtlü alaşımı için ısıtma ve soğutma süreçlerinden elde edilen atom başına enerjinin sıcaklıkla değişim eğrileri Şekil 4.98'de verilmektedir. Isıtma sürecinde elde edilen sıcaklığa karşı hacim eğrisinin 300 K'den başlayarak erime sıcaklığı olan 1310 K'ne kadar lineer yükseliş gösterirken, tam erime noktasında hacim değerinde ani bir artış meydana gelerek lineer yükseliş bozulmaktadır. 1310 K'de başlayan ani artışın 1320 K'de son bularak bu noktadan itibaren farklı bir eğim açısıyla

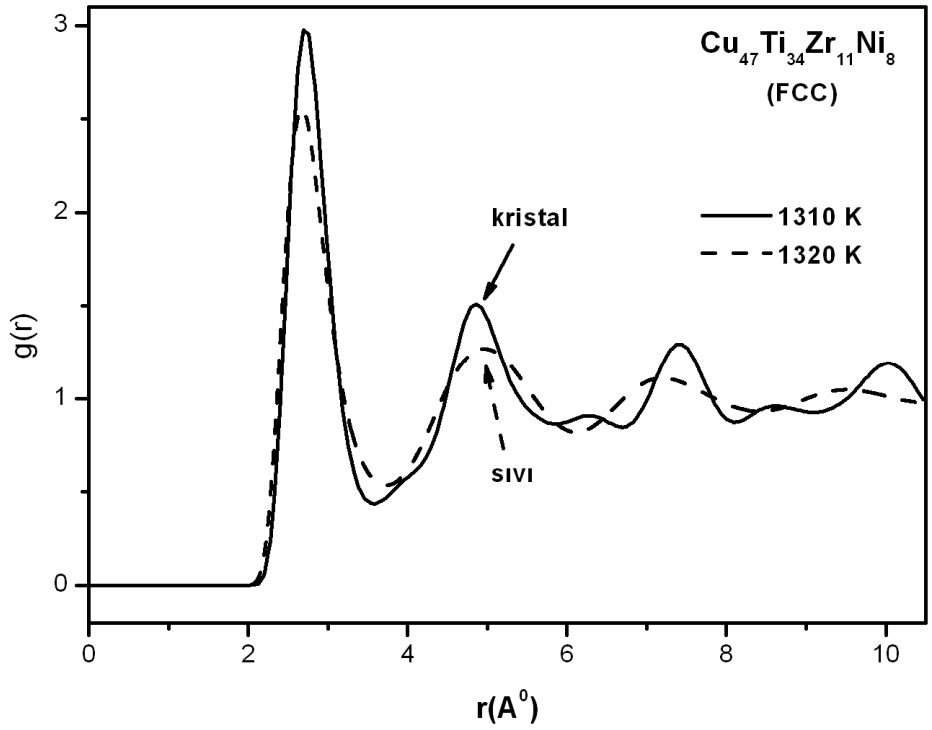
lineer yükselişini sürdürdüğü görülmektedir. Sistemin 1310 K'de hacminde gösterdiği ani artış; sistemin bu noktalarda yapı değiştirerek katı fazdan sıvı faza geçtiğinin bir göstergesidir. Bu geçişi daha iyi görebilmek için sistemin erime noktası civarındaki yapısal özelliklerinden PDF eğrilerine bakılabilir.



Şekil 4.98: $Cu_{47}Ti_{34}Zr_{11}Ni_8$ alaşımı için ısıtma ve soğutma süreçlerinde elde edilen hacim-sıcaklık eğrileri.

Şekil 4.98'de görüldüğü gibi γ= 0.5 K/ps ısıtma oranıyla 1320 K ile 1650 K arasında elde edilen hacim değerleri lineer olarak artarken, bu sürecin tam tersi olan soğutma sürecinde üç farklı γ= 5 K/ps, γ= 0.5 K/ps ve γ= 0.01 K/ps soğutma oranıyla elde edilen hacim değerleride, sıcaklıktaki değişime bağlı olarak ısıtma sürecindeki aynı eğim açısı ile azalmaktadır. Sistem bu sıcaklık değerlerinde sıvı fazda olduğundan, bu beklenen bir sonuçtur. Diğer yandan üç farklı soğutma oranıyla elde edilen hacim eğrileri, bu lineer düşüşlerini 1320 K'nin altındaki yaklaşık 800 K'ne kadar sürdürmektedir. Gerçekte bu sıcaklık aralığı sistem için aşırı soğutulmuş bölgeye karşılık gelmektedir. Yüksek sıcaklıklarda kararlı sıvı olan sistem bu aralıklarda sıcaklığın düşmesiyle birlikte yarı kararlı sıvı haline gelmektedir. Sıcaklığın daha da

düşmesiyle birlikte düzgün azalan lineer düşüş, soğutma oranının hızına bağlı olarak farklılıklar göstermekdir. En hızlı γ= 5 K/ps soğutma oranıyla soğutulan sistem 800 K'nin altındaki sıcaklıklarda en büyük hacim değerlerine doğru azalırken, en yavaş γ= 0.01 K/ps soğutma oranıyla soğutulan sistem ise daha küçük hacim değerlerine doğru değişmektedir. Düşük sıcaklıklarda hacim eğrilerinin soğutma oranına bağlı değişimi; simülasyonda kullanılan zaman adımıyla alakalıdır. Soğutma hızının yavaşlamasıyla birlikte sistemde bulunan atomların titreşimleri ve dengeye gelebilmeleri için çok daha fazla zamanları bulunmaktadır. Sistemin sıcaklığının azalmasıyla birlikte dengeye gelen atomlar birbirlerine daha da yaklaşarak birim hacimdeki yoğunlukları artar ve dolaysıyla da sistemin hacmi azalır.

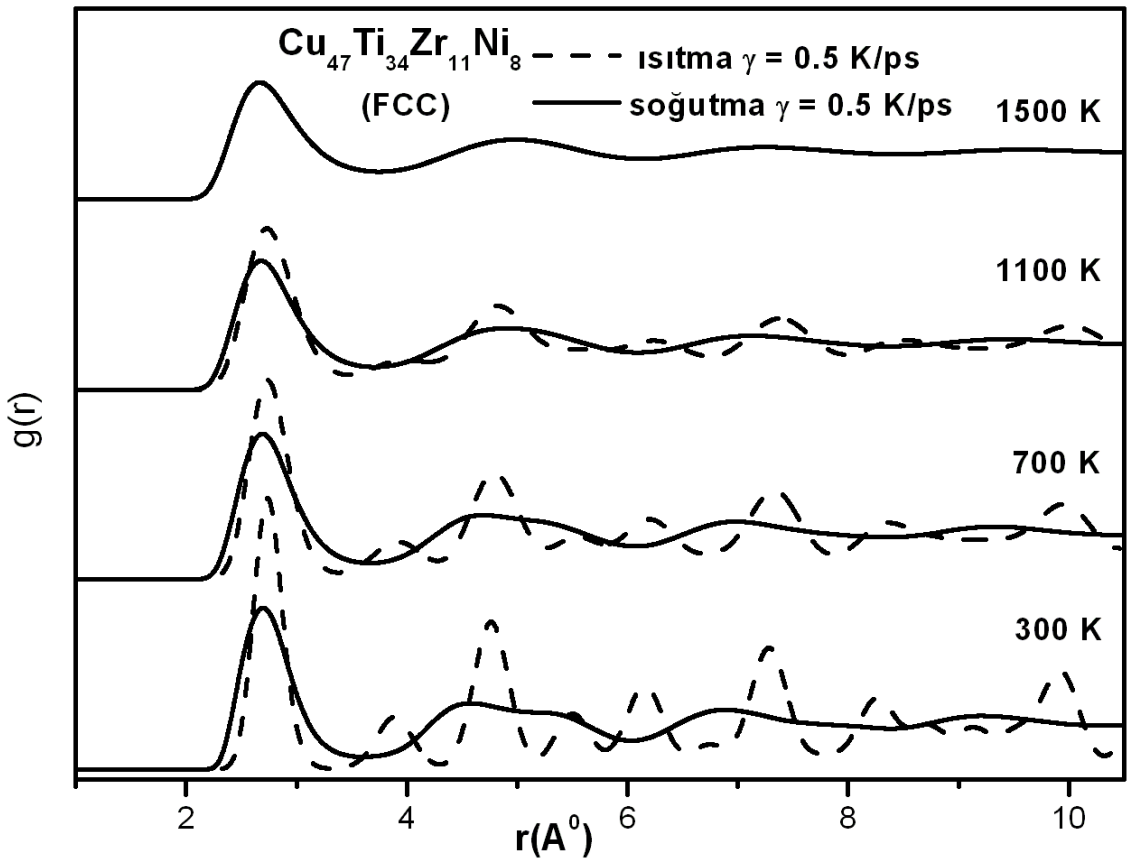


Şekil 4.99: $Cu_{47}Ti_{34}Zr_{11}Ni_8$ alaşımı için ısıtma sürecinde erime noktası civarında elde edilen PDF eğrileri

BMG $Cu_{47}Ti_{34}Zr_{11}Ni_8$ dörtlü alaşımının ısıtma sürecinde faz değişini daha iyi incelebilmek için erime noktası civarındaki 1310 K ve 1320 K sıcaklıklardaki PDF eğrileri Şekil 4.99'da verilmektedir. Şekil 4.99'da verilen g(r) eğrilerinden görüldüğü gibi, γ= 0.5 K/ps ısıtma oranı ile ısıtılan sistemin 1310 K erime noktasındaki g(r) eğrisi, katı sistemlere ait düzensiz ve keskin pikler vermektedir. Buda sistemin 1310 K'de

halen erimediğini var olan yapısını koruduğunu gösterir. Diğer yandan sistemin, 1310 K'den yalnızca 10 K daha yüksek olan 1320 K'de elde edilen PDF eğrisinin sıvı sistemlere ait g(r) eğrisi olduğu görülmektedir. İki sıcaklık birlikte ele alaındığında, sistemin bu sıcaklıklar arasında yapı değiştirerek katı fazdan sıvı faza geçiş yaptığı görülmektedir.

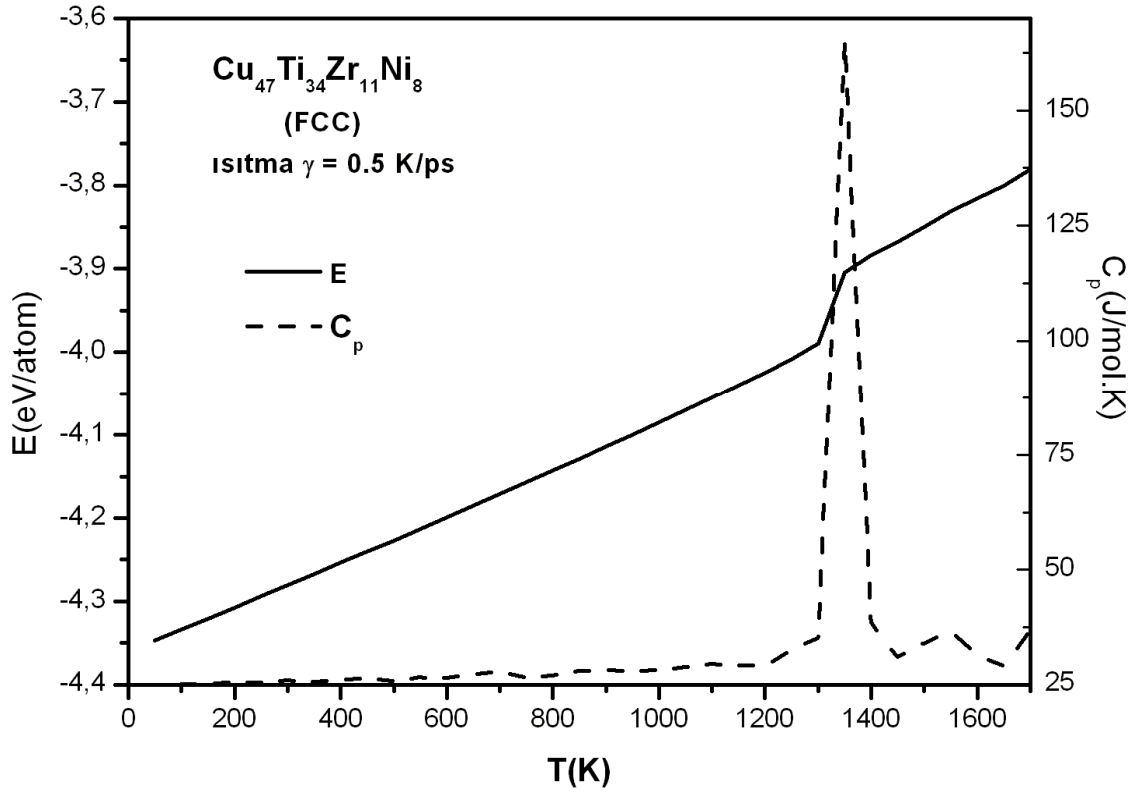
BMG $Cu_{47}Ti_{34}Zr_{11}Ni_8$ dörtlü alaşımı için 300 K, 700 K, 1100 K ve 1500 K sıcaklıklarda ısıtma ve soğutma sürecinden elde edilen PDF eğrileri karşılaştırmalı olarak Şekil 4.100'de verilmektedir. Şekilde görüldüğü gibi sistemin sıvı fazda olduğu 1500 K'de hem ısıtma ve hem de soğutma sürecinde elde edilen g(r) eğrilerini biribirleriyle üst üste çıkmaktadır. Aşırı soğutulmuş bölgeye karşılık gelen 1100 K'deki g(r) eğrilerinden, ısıtma sürecinde sistemin katı fazda ve soğutma sürecinde ise sıvı fazda olduğu görülmektedir. Daha düşük sıcaklıklara inildiğinde, 700 K'de ısıtmadan elde edilen g(r) eğrilerinin maksimum ve minimum pikleri daha keskin hale gelirken, soğutmadan elde edilen g(r) eğrisinin sıvı sistem g(r) eğrisine çok benzediği fakat ikinci maksimum bikinde bir bölünmenin oluşmaya başladığı görülmektedir. Son olarak 300 K oda sıcaklığına inildiğinde, katı sistemin g(r) eğrisininin pikleri daha keskinleşirken, soğutma sürecindeki g(r) eğrisinin camsı sistemler ait olan ikinci maksimum pikindeki bölünme daha da belirgin hale gelmektedir.



Şekil 4.100: $Cu_{47}Ti_{34}Zr_{11}Ni_8$ alaşımı için ısıtma ve soğutma sürecinde farklı sıcaklıklarda elde edilen PDF eğrileri.

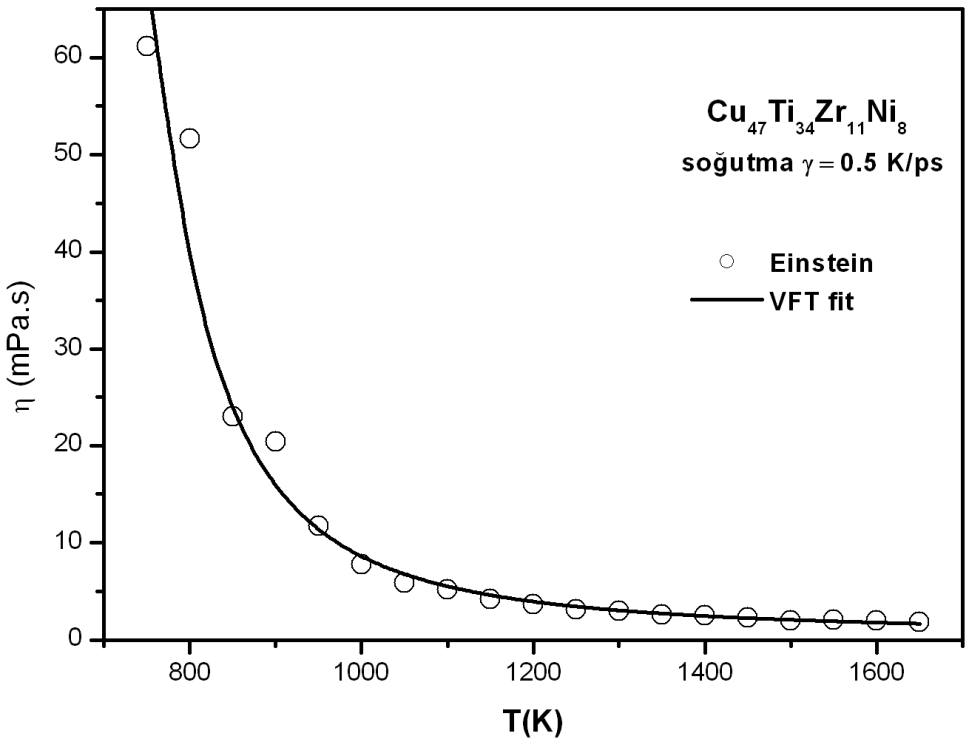
BMG $Cu_{47}Ti_{34}Zr_{11}Ni_8$ dörtlü alaşımı için γ= 0.5 K/ps ısıtma oranıyla elde edilen atom başına enerjinin sıcaklıkla değişim eğrisi ve ısı sığasının sıcaklıkla değişim eğrileri Şekil 4.101'de karşılaştırmalı olarak verilmektedir. Şekil 4.101'den de görüldüğü üzere ısıtma sürecinde enerji değerlerinin sıcaklığın bir fonsiyonu olarak 300 K'den 1310 K'ne kadar lineer artış gösterdiği görülürken, enerji eğrisi 1310 K'de ani bir sıçrama yapmakta ve bu sıçrama 1320 K'de son bulmaktadır. Bu sıçramanın olduğu 1310 K $Cu_{47}Ti_{34}Zr_{11}Ni_8$ sisteminin erime sıcaklığı ve sıçramanın sonladığı 1320 K ise sistemin sıvı olma sıcaklığıdır. Dörtlü alaşım sistemi bu sıcaklık aralığında sıcaklık artımına bağlı olarak yapı değiştirmekte ve katı fazdan sıvı faza geçmektedir. Aynı grafikte sabit basınç altında hesaplanan C_p ısı sığası eğrisi incelendiğinde, düşük sıcaklıklarda C_p değerleri 25 $J.mol^{-1}.K^{-1}$ değerine yakın değerlerden başlayarak yavaş yavaş artmakta ve 1310 K'de ani bir artış göstererek 1320 K en büyük değerine ulaşmaktadır. Isı sığası değeri maksimum yaptığı tepe noktadan ani bir düşüş göstererek büyük sıcaklık

değerlerine doğru azalarak devam etmektedir. C_p eğrisinin en büyük değere ulaştığı 1320 K sıcaklığı sistemin faz değiştirerek tamamen sıvı olduğu T_l sıcaklığına karşılık gelmektedir. Bu artışın başlangıç noktası ise, sistemin erime sıcaklığına karşılık gelmektedir.



Şekil 4.101: $Cu_{47}Ti_{34}Zr_{11}Ni_8$ alaşımı için ısıtma sürecinde elde edilen enerji-sıcaklık ve öz ısı-sıcaklık eğrileri.

Diğer ikili ve üçlü Cu-bazlı BMG alaşımların analizinde olduğu gibi $Cu_{47}Ti_{34}Zr_{11}Ni_8$ dörtlü alaşım sisteminin de sıcaklığın bir fonksiyonu olarak aşırı soğutulmuş sıvının viskozite katsayıları hesaplandı. Hesaplanan viskozite katsayısı ve VFT fit eğrileri Şekil 4.102'de sıcaklığın bir fonksiyon olarak verilmektedir.

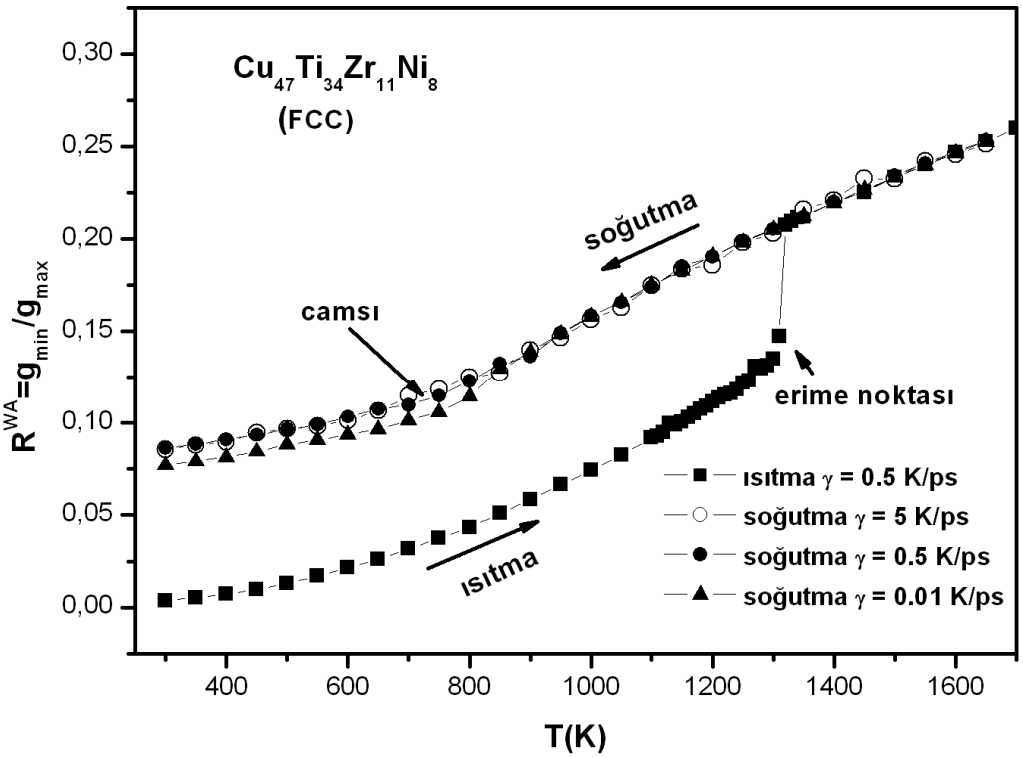


Şekil 4.102: $Cu_{47}Ti_{34}Zr_{11}Ni_8$ alaşımı için ısıtma sürecinde hesaplanan viskozite-sıcaklık eğrisi.

Şekil 4.102'de görüldüğü gibi viskozite katsayısı eğrisine VFT denklemi fit çekilerek bu denklemde bulunan, η_0 sıvının molar hacmi ile ters orantılı olan viskozite sabiti, D* güç parametresi ve T_0 VFT sıcaklığı parametre değerleri hesaplandı. D* güç parametresi BMG $Cu_{47}Ti_{34}Zr_{11}Ni_8$ dörtlü alaşımı için γ=0.5 K/ps soğutma oranından elde edilen viskozite katsayı değerlerinin sıcaklıkla değişim eğrisine çekilen VFT fit denkleminden 5.43 olarak hesaplanmıştır. D* güç parametresi ne kadar büyükse sistem o kadar güçlü bir sıvıdır. Bizim değerimiz D*<10 olmasından dolayı BMG $Cu_{47}Ti_{34}Zr_{11}Ni_8$ dörtlü alaşımı kırılgan bir sıvı olarak sınıflandırılabilinir. T_0 sıcaklık parametresi, sistemin T_g camsı geçiş sıcaklığından yaklaşık olarak %40 ile %60 arasında daha küçük değerler vermektedir. BMG $Cu_{47}Ti_{34}Zr_{11}Ni_8$ dörtlü alaşımı için γ=0.5 K/ps soğutma oranı ile soğutulan sistemden elde edilen T_0 değeri 369 K iken bu sistem için R^{WA} parametresinin fitinden elde edilen T_g değeri 683 K dir. Elde edilen T_0 değeri T_g camsı geçiş sıcaklığından yaklaşık olarak %46 daha küçük çıkmaktadır. Bu sonuçta yukarıda verilen %40 ile %60 kabullenimiyle uyumlu çıkmaktadır.

BMG $Cu_{47}Ti_{34}Zr_{11}Ni_8$ dörtlü alaşımının GFA özelliklerini araştırmak için üç farklı γ= 5 K/ps, γ= 0.5 K/ps ve γ= 0.01 K/ps soğutma oranı kullanılarak sistem sıvı

olduğu sıcaklıklardan oda sıcaklığına kadar ΔT=50 K sıcaklık aralıkları ile soğutuldu. Dörtlü alaşımların T_g camsı geçiş sıcaklığını belirlemek için çoğunlukla ikili ve üçlü alaşım sistemleri için terçih edilen R^{WA} parametresi kullanıdı. $Cu_{47}Ti_{34}Zr_{11}Ni_8$ dörtlü alaşım sistemi için ısıtma ve soğutma süreçlerinden elde edilen R^{WA} parametre değerlerinin sıcaklıkla değişim eğrileri Şekil 4.103'de verilmektedir.

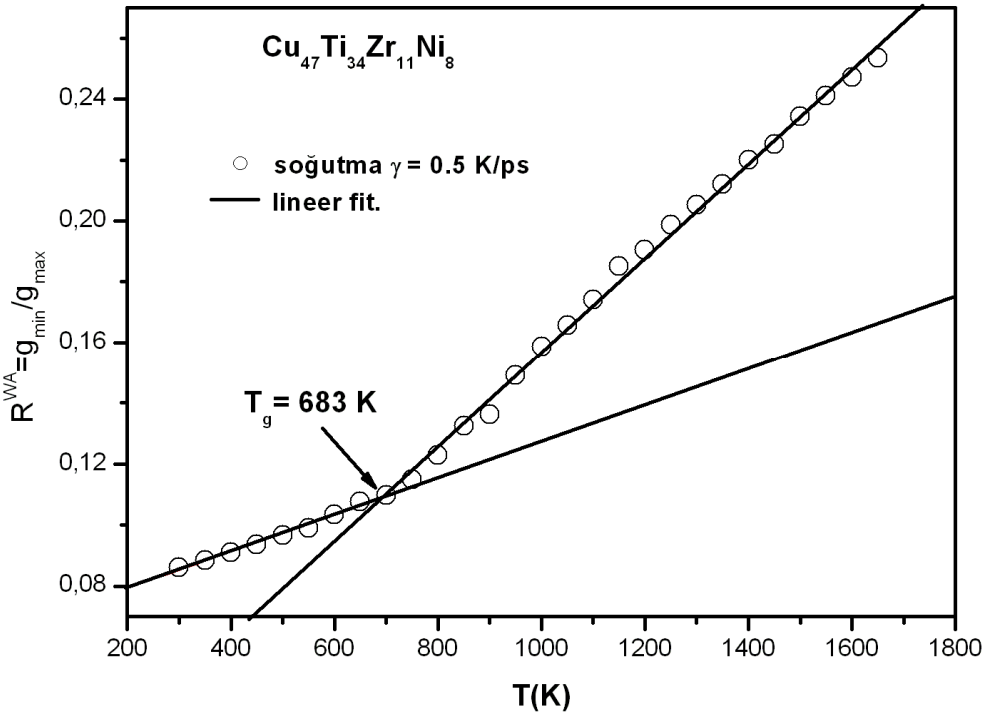


Şekil 4.103: $Cu_{47}Ti_{34}Zr_{11}Ni_8$ alaşımı için ısıtma ve soğutma süreçlerinde elde edilen R^{WA} –sıcaklık eğrileri.

$Cu_{47}Ti_{34}Zr_{11}Ni_8$ alaşımı için γ=0.5 K/ps ısıtma oranıyla elde edilen R^{WA} paremetre değerlerindeki sıcaklığa bağlı artış 1310 K'de bozulmaktadır. Bu sıcaklıktaki ani artış hacim-sıcaklık eğrilerisinde de görülen artışla aynı anlama gelmektedir. Sistemin bu sıcaklık noktalarında yapı değiştirerek katı yapıdan sıvı yapıya geçtiği görülmektedir. Isıtma sürecinde 1320 K ve üzerindeki sıcaklıklarda elde edilen R^{WA} paremetre değerleri, üç farklı soğutma oranıyla elde edilen R^{WA} paremetre değerleriyle neredeyse üst üste çıkmaktadır. Sistem bu noktalarda sıvı olduğunda her iki süreçte de hesaplanan toplam g(r) eğrileri aynı çıkmaktadır. R^{WA} paremetresinin yapısı büyük ölçüde g(r) eğrilerinin birinci maksimum ve minimum pikleri bağlı olduğundan, yüksek

sıcaklıklarda R^{WA} paremetre değerleri neredeyse üst üste çıkmaktadır. Soğutma sürecinde elde edilen üç R^{WA} paremetre eğriside aşırı soğutulmuş bölgede aynı çıkmaktadır. Daha düşük sıcaklıklara inildiğinde ise üç R^{WA} paremetre eğrilerinin soğutma oranının hızına bağlı olarak farklılık gösterdiği Şekil 4.103'de görülmektedir.

$Cu_{47}Ti_{34}Zr_{11}Ni_8$ alaşımının γ=0.5 K/ps ısıtma oranıyla elde edilen R^{WA} paremetre değerlerinden T_g camsı geçiş sıcaklığını belirlemek için R^{WA} değerlerinin farklılık göstermeye başladığı sıcaklık noktalarına lineer fit doğruları çekildi. Bu iki lineer fit doğrusunun kesişim noktaları, seçilen soğutma oranıyla soğutulan sistemin camsı geçiş sıcaklığını vermektedir.



Şekil 4.104: $Cu_{47}Ti_{34}Zr_{11}Ni_8$ alaşımı için γ=0.5 K/ps soğutma oranıyla elde edilen R^{WA} –sıcaklık eğrisi.

$Cu_{47}Ti_{34}Zr_{11}Ni_8$ alaşımının γ=0.5 K/ps soğutma oranıyla elde edilen R^{WA} eğrisi ve fit doğruları Şekil 4.104'de verilmektedir. Şekil 4.104'de verilen lineer fit doğrularının kesim noktasından T_g camsı geçiş sıcaklığı 683 K olarak bulundu. Bu değer Lin ve Johnson (Lin ve Johnson, 1995) tarafından deneysel yöntemle elde edilen T_g=671 K değeri ve Yang vd. (Yang vd, 2007) tarafından elde edilen T_g=683 K değeriyle uyumlu çıkmaktadır. Farklı soğutma oranları için belirlenen T_g değerleri ve

diğer GFA parametre değerleri Tablo 4.16'da verilmektedir.

Tablo 4.16: $Cu_{47}Ti_{34}Zr_{11}Ni_8$ alaşımı için hesaplanan GFA parametreleri.

Alaşım	Süreç		T_g (K)		T_m (K)		T_l (K)		$T_{rg} = T_g/T_l$	
		γ^{MD} (K/ps)	MD	Diğer*	MD	Diğer*	MD	Diğer*	MD	Diğer*
	Isıtma	0.5			1310±5	1105[a]	1320±5	1160[a] 1168[b]		
$Cu_{47}Ti_{34}Zr_{11}Ni_8$	Soğutma	5	722	671[a]					0.547	0.578[a]
		0.5	683	683[b]					0.517	0.585[b]
		0.01	643						0.487	

*Deneysel data.

[a](Lin ve Johnson, 1995), [b](Yang vd, 2007).

Tablo 4.16'da verilen değerlerden görüldüğü gibi sistemin her üç soğutma oranı için elde edilen T_g değerlerinin verilen deneysel sonuçlarla uyumlu çıkmaktadır. Diğer yandan MD simülasyon elde edilen T_m ve T_l değerleri deneysel sonuçlardan daha büyük sonuçlar vermektedir. MD simülasyondan elde edilen T_m erime sıcaklığının %20-30 arasında daha büyük sonuçlar verdiği araştırmacılar (Ercollessi, 1997) tarafından rapor edilmiştir. MD simülasyon elde edilen T_l veya T_m değerlerinin büyük çıkması $T_{rg}=T_g/T_l$ (veya $T_{rg}=T_g/T_l$) indirgenmiş camsı geçiş sıcaklığı değerini olumsuz yönde etkilemektedir. Fakat genel olarak bakıldığında, TB potansiyelinin $Cu_{47}Ti_{34}Zr_{11}Ni_8$ sisteminin GFA özelliklerini iyi tanımladığı görülmektedir.

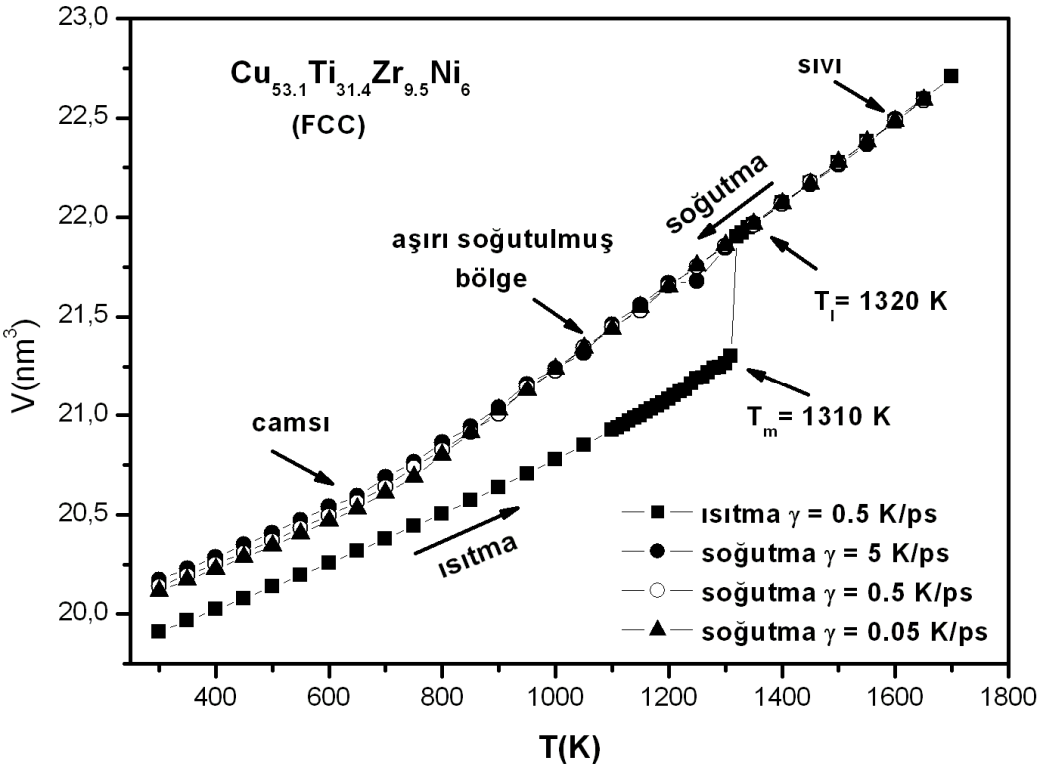
4. 4. 2. BMG $Cu_{53.1}Ti_{31.4}Zr_{9.5}Ni_6$ Dörtlü Alaşımı

Yeni geliştirilen dörtlü Cu-Ti-Zr-Ni alaşımları içinde $Cu_{53.1}Ti_{31.4}Zr_{9.5}Ni_6$ konsantrasyonu yüksek T_{rg} indirgenmiş camsı geçiş sıcaklık değeriyle en iyi GFA özelliğine sahip BMG alaşımlardandır. Bütün camsı sistemlerde olduğu gibi $Cu_{53.1}Ti_{31.4}Zr_{9.5}Ni_6$ dörtlü alaşım sisteminin de GFA özellikleri, doğrudan T_{rg} değeriyle ilişkilidir. BMG $Cu_{53.1}Ti_{31.4}Zr_{9.5}Ni_6$ sisteminin MD simülasyon çalışmasında başlangıç konfigirasyonu FCC Cu_2TiZr fazına uygun olarak oluşturuldu. Simülasyon kutusuna 686 Cu, 343 Ti ve 343 Zr atomu olmak üzere toplamda 1372 tane atom yerleştirildi. Bu atomik dağılımından $Cu_{53.1}Ti_{31.4}Zr_{9.5}Ni_6$ konsantrasyonunu verecek yeni atomik dağılımı elde etmek için; simülasyon kutusundaki rasgele 213 tane Zr atomu yerine, 43

tane Cu atomu, 88 tane Ti atomu ve 82 tane yeni Ni atomu yerdeğiştirildi. Oluşan yeni dağılıma göre simülasyon kutusunda 729 Cu atomu, 413 Ti atomu, 130 Zr atomu ve 82 Ni atomu olmak üzere toplamda 1372 atom korunmuş oldu. Sistem için diğer alaşım sistemlerine uygulanan simülasyon prosedürü izlendi. $Cu_{53.1}Ti_{31.4}Zr_{9.5}Ni_6$ alaşımı için oluşturulan başlangıç şartlarından sonra sistem ΔT=50 K sıcaklık aralıkları ile 50 K'den başlayarak sistemin sıvı olduğundan emin olunan 1700 K'ne kadar ısıtıldı. Bu sıcaklıkta sistemi dengeye getirmek için sabit hacim ve sıcaklık altında NVT kanonik topluluğu kullanıldı. Sistemin dengeye getirilmesinde 200000 simülasyon adımı kullanıldı. Dengeye gelen sistem üç farklı γ=5 K/ps, γ=0.5 K/ps ve γ=0.05 K/ps soğutma oranı kullanılarak 1650 K'den 0 K'ne kadar ΔT=50 K sıcaklık adımları ile soğutuldu. Hem ısıtma hem de soğutma süreçlerinde elde edilen hacim değerlerinin sıcaklıkla değişim eğrileri Şekil 4.105'de verilmektedir.

Şekil 4.105'de verilen hacim eğrilerinden görüldüğü üzere, ısıtma sürecinde kristal yapının hacim değerleri sıcaklığın bir fonskiyonu olarak olarak T_m erime sıcaklığına kadar belli bir eğim açısı ile lineer olarak artmaktadır. Diğer bir deyişle düşük sıcaklıklarda başlayan hacim değerlerindeki süreksiz artış erime noktasında son bulmaktadır. Sistemin hacmi, 1310 K ile 1320 K aralığında ani bir artış göstererk sistem yapı değişikliğine uğramaktadır. Sistem bu sıcaklık aralığında katı fazdan sıvı faza geçiş yapmıştır. Hacim eğrisi, faz değişiminin son noktası olan 1320 K'den başlayarak 1700 K'ne kadar başlangıçtaki eğim açısından daha farklı bir eğimle lineer artışını sürdürmektedir.

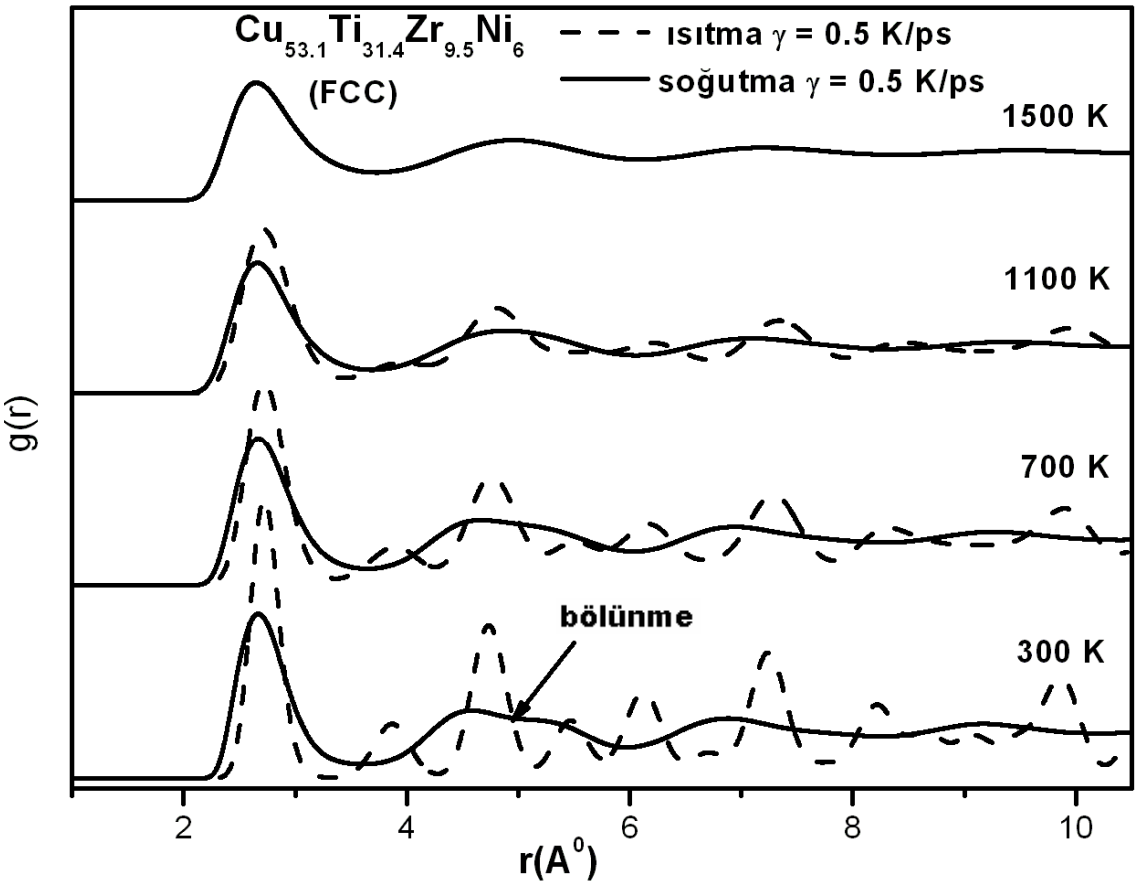
$Cu_{53.1}Ti_{31.4}Zr_{9.5}Ni_6$ alaşım sisteminin üç farklı soğutma oranıyla elde edilen bu tersinir süreçteki hacim eğrileri incelendiğinde, yüksek sıcaklıklardan başlayarak 800 K civarına kadar lineer bir azalışın olduğu görülmektedir. Bu azalışın soğutma oranının hızına bağlı olarak 800 K'nin altındaki sıcaklıklarda farklılıklar gösterdiği görülmektedir. Soğutma oranlarına bağlı olan bu farklılıklar; hızlı soğutma oranında büyük hacim değerleri ve yavaş soğutma oranında ise küçük hacim değerleri olarak görülmektedir. Şekil 4.105'de bütün soğutma oranlarında sistemin sıvı yapıdan camsı yapıya geçiş yaptığı görülmektedir. Çalışmada kullanılan diğer Cu-bazlı alaşımlarda olduğu gibi TB çok cisim potansiyeli kullanılarak yapılan MD simülasyon çalışmasında, Cu-bazlı dörtlü alaşımlarda da kristalizasyon gerçekleşmemiştir.



Şekil 4.105: $Cu_{53.1}Ti_{31.4}Zr_{9.5}Ni_6$ alaşımı için ısıtma ve soğutma süreçlerinde elde edilen hacim-sıcaklık eğrileri.

BMG $Cu_{53.1}Ti_{31.4}Zr_{9.5}Ni_6$ dörtlü alaşımının farklı sıcaklıklarda ısıtma ve soğutma sürecindeki yapısal değişimleri incelemek için PDF eğrileri Şekil 4.106'da karşılaştırmalı olarak sunulmaktadır. Şekil 4.106'da görüldüğü gibi $Cu_{53.1}Ti_{31.4}Zr_{9.5}Ni_6$ dörtlü alaşımı için γ= 0.5 K/ps ısıtma oranıyla 300 K'den 1500 K'ne kadar olan g(r) eğrileri verilmektedir. Bu eğrilerin tipik FCC krisyal yapılara ait keskin pikler verdiği 300 K oda sıcaklığında görülebilmektedir. Sıcaklığın arttırılmasıyla birlikte keskin maksimum piklerin yumuşamaya başladığı görülürken 1500 K'de tipik sıvı g(r) eğrisi ürettiği görülmektedir. Soğutma süreci değerlendirildiğinde, yüksek sıcaklıklarda sistemin sıvı yapıya ait g(r) eğrilerine sahip olduğu görülürken 700 K'den itibaren tipik sıvı g(r) davranışının bozulmaya başladığı görülmektedir. Bu bozulma 300 K'de g(r) eğrisinin ikinci maksimum pikinde oluşan bir bölünme olarak çok daha net olarak görülebilmektedir. Bu davranış, sistemin yapı değişikliğine uğradığının bir göstergesidir. Sistem düşük sıcaklık değerlerine doğru sıvı yapıdan camsı yapıya geçmektedir. Sistemin soğutma sürecindeki yapısal değişiklerinin daha iyi görülebilmesi açısından, farklı sıcaklıklardaki Cu-Cu, Cu-Ti, Cu-Zr, Cu-Ni, Ti-Ti ve Ti-Zr atom

çiftlerinin PPDF eğriler Şekil 4.107'de, Ti-Ni, Zr-Zr, Zr-Ni ve Ni-Ni atom çiftlerinin PPDF eğrileri ise Şekil 4.108'de verilmektedir.

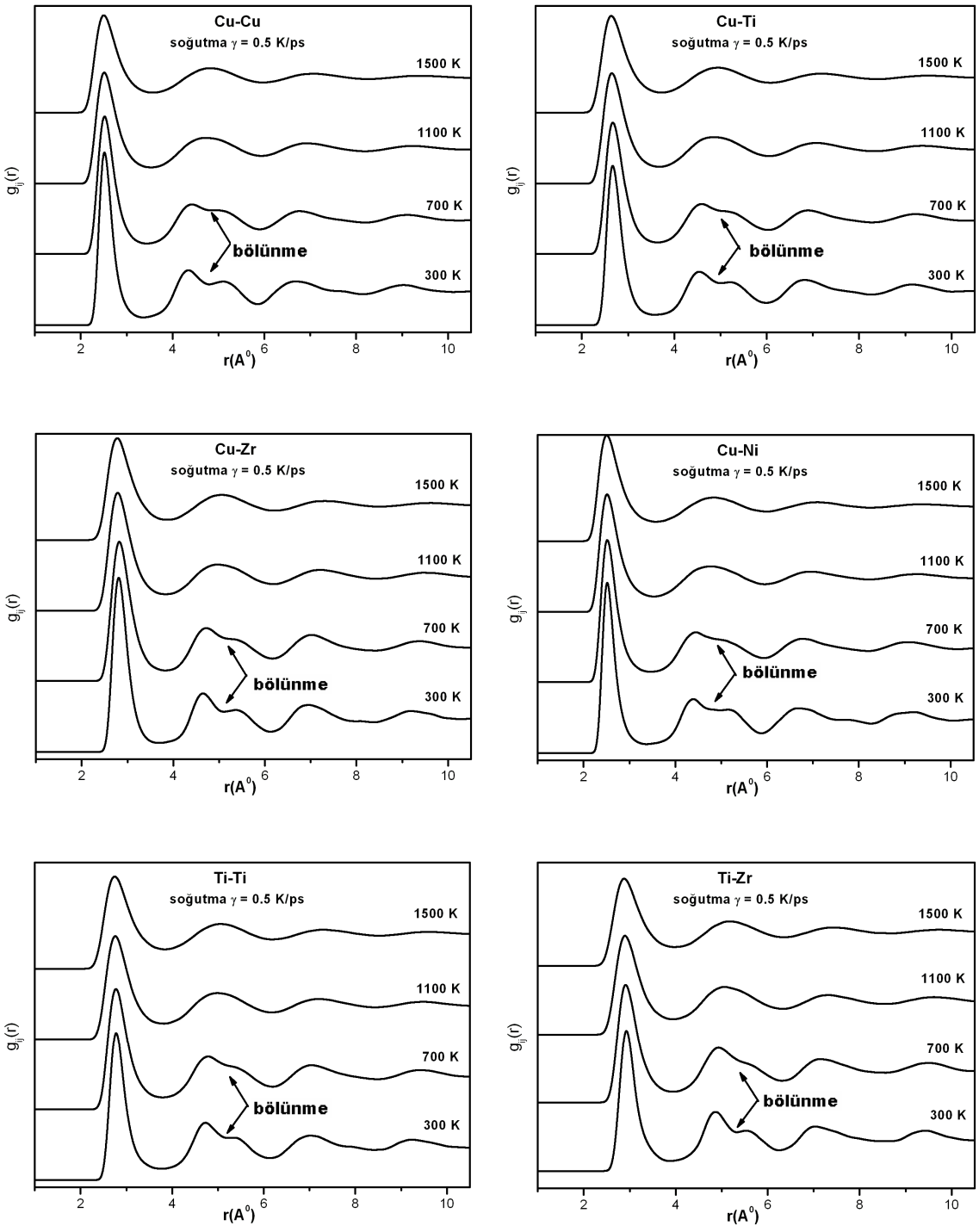


Şekil 4.106: $Cu_{53.1}Ti_{31.4}Zr_{9.5}Ni_6$ alaşımı için ısıtma ve soğutma sürecinde farklı sıcaklıklarda elde edilen PDF eğrileri

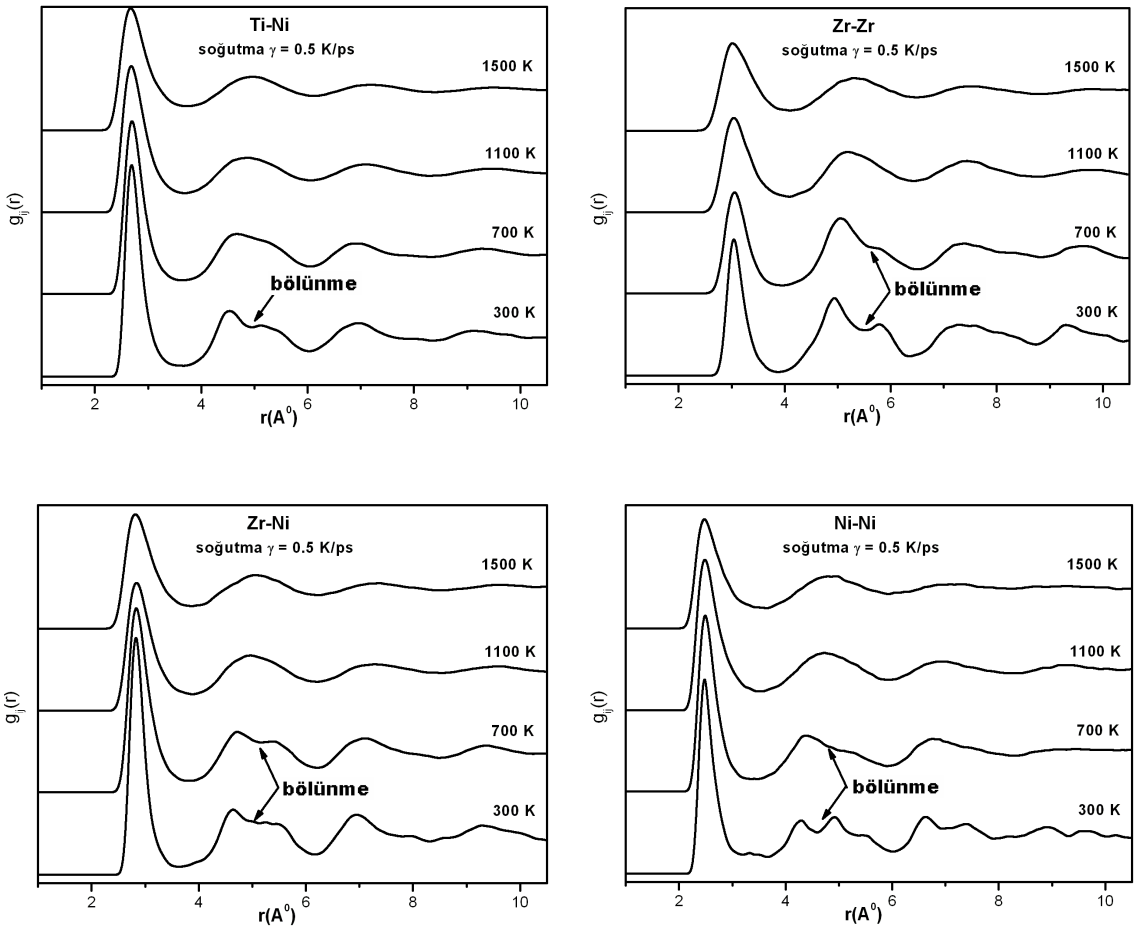
Şekil 4.107'de Cu-Cu, Cu-Ti, Cu-Zr, Cu-Ni, Ti-Ti ve Ti-Zr atom çiftleri için verilen g(r) eğrileri, 1500 K ve 1100 K'de sıvı g(r) davranışı göstermektedir. Sistem 700 K'ne soğutulduğunda aynı atom çiftleri için elde edilen PPDF eğrilerinin ikinci maksimum piklerinde bölünmeler oluşmaya başlamaktadır. Bu bölünme 300 K oda sıcaklığına inildiğinde çok daha belirgin görülmektedir. Şekil 4.107'de verilen atom çiftlerinin neredeyse tamamen aynı davranışı göstermektedir.

Şekil 4.108'de Ti-Ni, Zr-Zr, Zr-Ni ve Ni-Ni atom çiftleri için verilen PPDF eğrilerinde de yüksek sıcaklıklarda aynı davaranışlar görülmektedir. Sistem 1500 K ve 1100 K sıcaklıklarında sıvı PPDF eğrileri üretmektedir. Aşırı soğutulmuş bölgenin altında olan 700 K'de yine bu atom çiftler için bir bölünme oluşmaktadır. Sistem

soğutulmaya devam edildiğinde, 300 K'de Ti-Ni, Zr-Zr ve Zr-Ni atom çiftler için bölünmelerin daha da derinleştiği görülmektedir. Ni-Ni atom çifti ise diğer çiftlerden farklı bir davranış sergilemektedir. Ni-Ni atom çiftinin PPDF eğrisinin neredeyse bütün maksimum piklerinde belirgin bölünmeler oluşmaktadır. Yine bu seride farklı olarak Zr-Zr atom çiftinin PPDF eğrileri incelendiğinde, 700 K'den başlayarak 300 K'ne kadar bütün PPDF eğrilerinin ikinci maksimum piklerinin diğer atom çiftlerine nazaran çok yüksek pikler verdiği görülmektedir. Şekil 4.108'de görüldüğü gibi Zr-Zr atom çiftinin 700 K'deki PPDF eğrisinin birinci ve ikinci maksimum pikleri birbirine çok yakın çıkmaktadır.

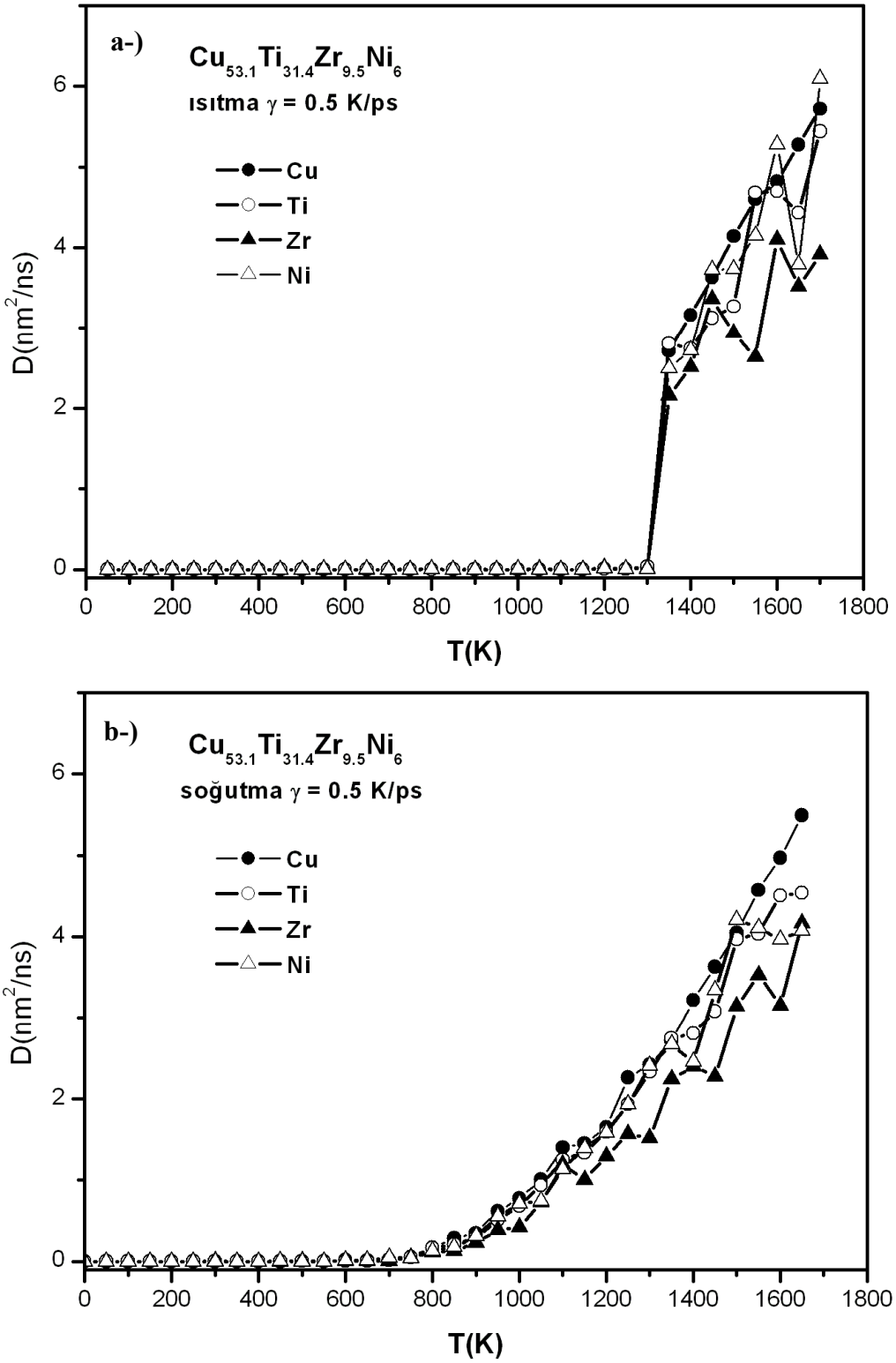


Şekil 4.107: $Cu_{53.1}Ti_{31.4}Zr_{9.5}Ni_6$ alaşımı için soğutma sürecinde farklı sıcaklıklarda elde edilen PPDF eğrileri.



Şekil 4.108: $Cu_{53.1}Ti_{31.4}Zr_{9.5}Ni_6$ alaşımı için soğutma sürecinde farklı sıcaklıklarda elde edilen PPDF eğrileri.

Öz difüzyon katsayısı, çalışılan sistemin ısıtma ve soğutma sürecindeki faz geçişlerinin (katı-katı faz geçişi, katı-sıvı faz geçişi, sıvı-katı faz geçişi gibi) en iyi gözlenebildiği büyüklüklerin başında gelmektedir. Bu yüzden BMG $Cu_{53.1}Ti_{31.4}Zr_{9.5}Ni_6$ alaşımınının γ=0.5 K/ps ısıtma ve soğutma oranlarından elde edilen Cu, Ti, Zr ve Ni atomlarının öz difüzyon katsayıları Şekil 4.109 a ve b'de verilmektedir.



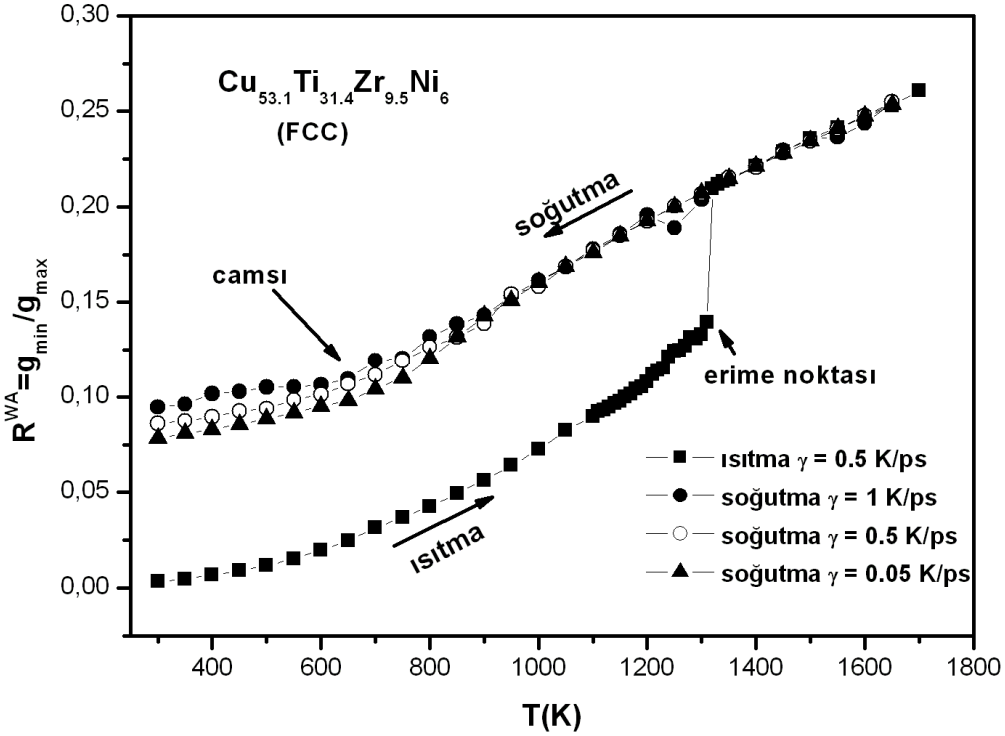
Şekil 4.109: $Cu_{53.1}Ti_{31.4}Zr_{9.5}Ni_6$ alaşımı için ısıtma ve soğutma süreçlerinde elde edilen öz difüzyon katsayısı-sıcaklık eğrileri.

Şekil 4.109 a'da görüldüğü gibi $Cu_{53.1}Ti_{31.4}Zr_{9.5}Ni_6$ sistemindeki Cu, Ti, Zr ve Ni

atomlarının ısıtma sürecinde elde edilen öz difüzyon katsayılarının sıcaklığa göre değişim eğrileri verilmektedir. Sistemde bulunan dört atom için 50 K-1300 K aralığında öz difüzyon katsayılarının sıfıra gittiği görülmektedir. Sistem bu sıcaklık aralığında var olan kristal yapısını koruğundan atomlar difüze olmamaktadır. Cu, Ti, Zr ve Ni atomlarının öz difüzyon değerlerinde 1300 K civarında çok keskin ani bir yükseliş görülmektedir. Diğer hacim-sıcaklık, R^{WA}-sıcaklık eğrilerinde bu noktada görülen ani artış öz difüzyon değerlerinde de aynı noktada görülmektedir. Sistem, öz difüzyon değerlerinin artmaya başladığı bu noktalarda yapı değiştirerek katı fazdan sıvı faza geçiş yapmaktadır. Sıcaklık artışına bağlı olarak her dört atom için elde edilen öz difüzyon katsayılarının büyük değerlere doğru artmaya devam ettiği görülmektedir. Soğutma sürecinde γ=0.5 K/ps soğutma oranıyla soğutulan $Cu_{53.1}Ti_{31.4}Zr_{9.5}Ni_6$ dörtlü alaşım siteminin, Cu, Ti, Zr ve Ni atomları için elde edilen öz difüzyon katsayılarının sıcaklığa karşı değişim eğrileri Şekil 4.109 b'de verilmektedir. Yüksek sıcaklıklardan soğutulan sistem içinde bulunan Cu, Ti, Zr ve Ni atomlarının öz difüzyon katsayı değerlerinin sıcaklıktaki düşüşe bağlı olarak azaldığı görülmektedir. Öz difüzyon katsayılarındaki bu düşüş 700 K civarına kadar sürerken bu sıcaklıktan itibaren dört atom içinde öz difüzyon katsayılarının sıfıra doğru gittiği ve bir yapısal değişimin olduğu görülmektedir. Sistem bu sıcaklık değlerinde, sıvı yapıdan camsı yapıya geçiş yapmaktadır. Camsı yapıların atomik konfigirasyonu sıvılardaki gibi düzensiz olmasına rağmen sistemdeki atomlar katılarda olduğu gibi çok nadiren konumlarını değiştirirler. Bu yüzden camsı yapılardaki atomlar iyi difüze olamamaktadır.

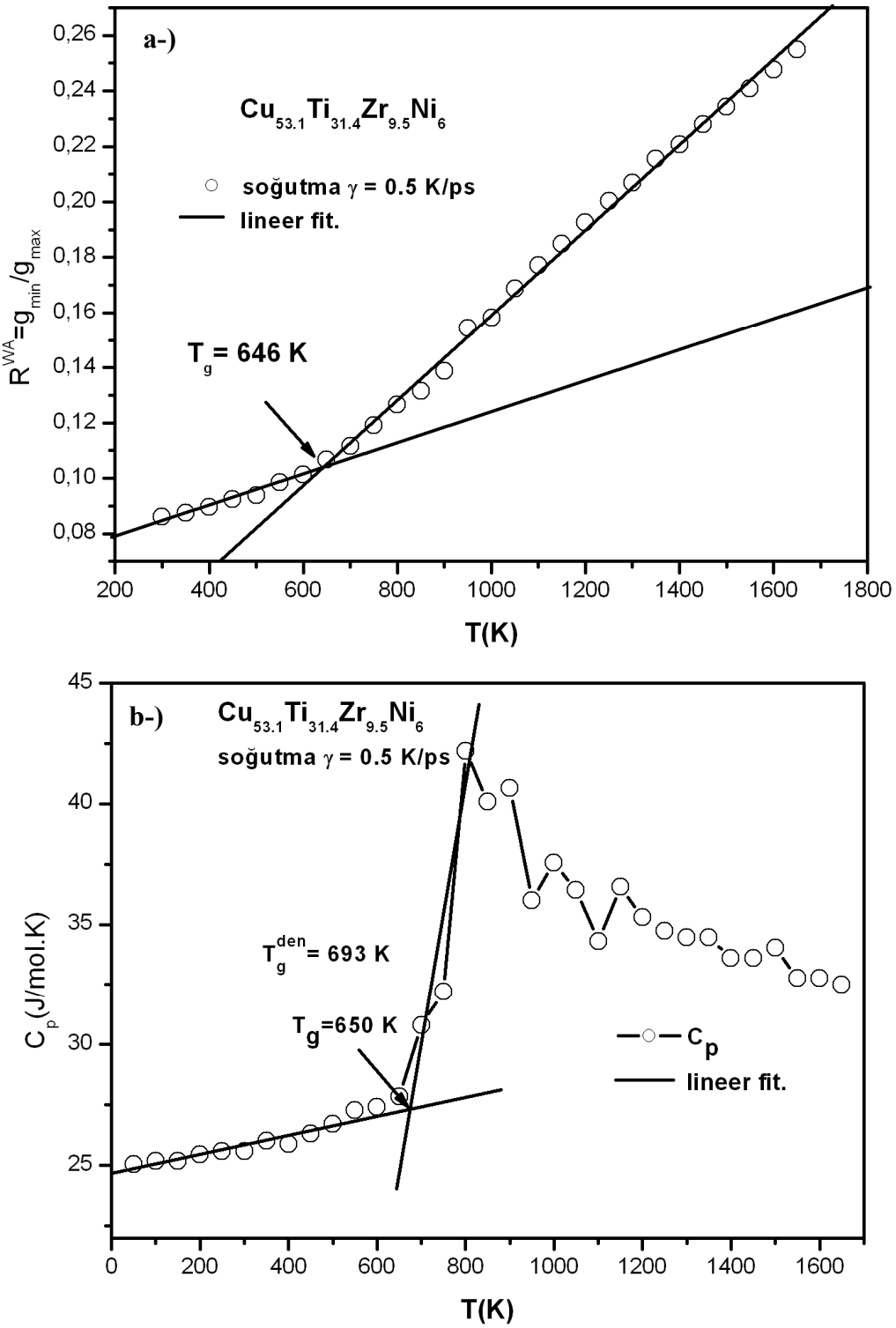
BMG $Cu_{53.1}Ti_{31.4}Zr_{9.5}Ni_6$ alaşımının ısıtıma ve soğutma süreçlerinden elde edilen R^{WA} parametre eğrileri Şekil 4.110'da verilmektedir. Isıtma sürecinde elde edilen R^{WA} değerlerinin sıcaklığa bağlı artışı erime noktasına kadar devam etmektedir. Sistemin erime noktası civarındaki R^{WA} eğrisinde ani bir artış görülmektedir. Artışın başladığı ve bittiği noktalar arasında sistem katı fazdan sıvı faza geçerek yapı değiştirmiştir. Sistemin R^{WA} parametre değerleri, ilk sıvı olduğu T_l sıvı olma sıcaklığından başlayarak ve daha yüksek sıcaklık değerlerine doğru artışını sürdürmektedir. Sistemin γ=5 K/ps, γ=0.5 K/ps ve γ=0.05 K/ps soğutma oranları ile elde edilen R^{WA} eğrileride T_l değerinin üzerindeki sıcaklarda hem kendi aralarında hem de ısıtma sürecinden elde edilen R^{WA} eğrisi ile neredeyse üst üste çıkmaktadırlar. Soğutma sürecinde elde edilen R^{WA} eğrilerinin 1700 K'den başlayarak yaklaşık 900 K'ne kadar lineer düşüşünü sürdürdüğü

görülmektedir. R^{WA} eğrileri, soğutma hızının oranına bağlı olarak 900 K'nin altındaki sıcaklıklarda farklılıklar göstermektedir. Bu farklılıklar Şekil 4.110'da çok net olarak görülebilmektedir.



Şekil 4.110: $Cu_{53.1}Ti_{31.4}Zr_{9.5}Ni_6$ alaşımı için ısıtma ve soğutma süreçlerinde elde edilen R^{WA} –sıcaklık eğrileri.

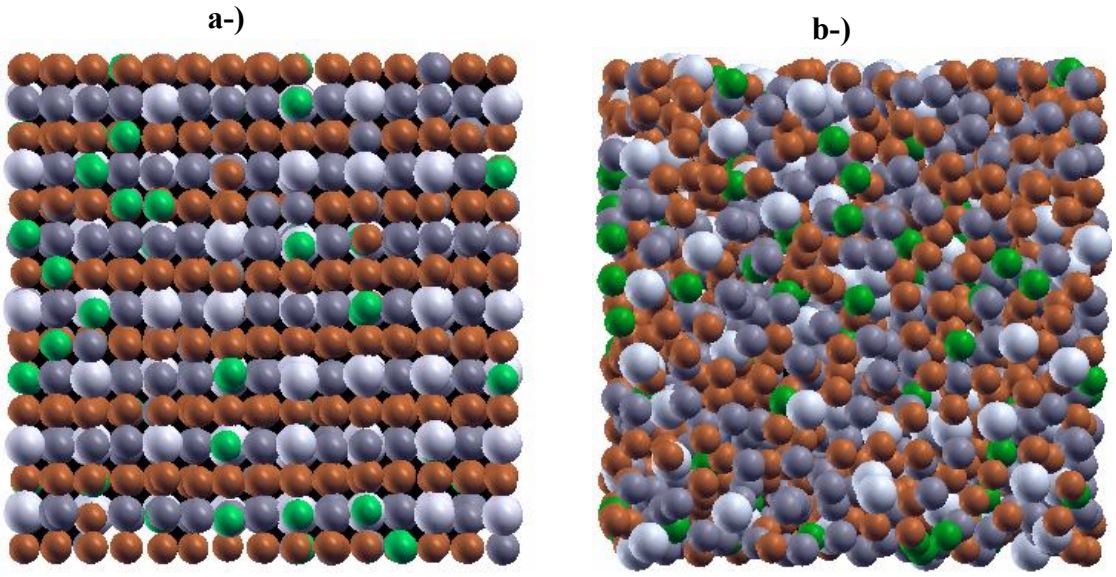
BMG $Cu_{53.1}Ti_{31.4}Zr_{9.5}Ni_6$ dörtlü alaşımı için γ=0.5 K/ps soğutma oranı ile elde edilen R^{WA} değerlerinin ve sabit basınç altındaki C_p ısı sığasının sıcaklıkla değişim eğrileri ile birlikte, bu eğrilere çekilen lineer fit doğruları Şekil 4.111 a ve b'de verilmektedir. Şekil 4.111 a'da R^{WA} eğrisinin eğiminin farklılık gösterdiği iki noktaya çekilen lineer fitten elde edilen T_g camsı geçiş sıcak değeri 646 K olarak elde edilmiştir.



Şekil 4.111: $Cu_{53.1}Ti_{31.4}Zr_{9.5}Ni_6$ alaşımı için soğutma sürecinde elde edilen R^{WA} –sıcaklık ve öz ısı-sıcaklık eğrileri.

Şekil 4.111 b'de görüldüğü gibi soğutulan sistemin sıcaklığının düşmesiyle birlikte yüksek sıcaklıklarda 850 K-1700 K arasında sabit basınç altında elde edilen C_p

ısı sığası değerleri belirli oranlarla artarken 850 K'de ani bir atış göstererk en büyük değerini 800 K'de almaktadır. Sıcaklıktaki düşüşe bağlı olarak bu noktadan itibaren C_p değerleri 700 K'ne kadar hızlı düşüşünü sürdürmektedir. 700 K'den itibaren düşük sıcaklıklara doğru C_p eğrisinde neredeyse lineer bir azalış görülmektedir. Düşük sıcaklıklarda C_p değeri harmonik katılar için klasik Dulong-Petit değeri olarak bilinen $C_p \approx 25$ J mol^{-1} K^{-1} değerine yakın değerler vermektedir. Diğer γ=5 K/ps ve γ=0.05 K/ps soğutma oranları için T_g değerleride R^{WA} parametre eğrilerine çekilen lineer fit doğrularından elde edildi. $Cu_{53.1}Ti_{31.4}Zr_{9.5}Ni_6$ dörtlü alaşımı için 300 K'de hem ısıtma ve hem de soğutma sürecinden elde elde edilen simülasyon görüntüleri Şekil 4.112'de verilmektedir.

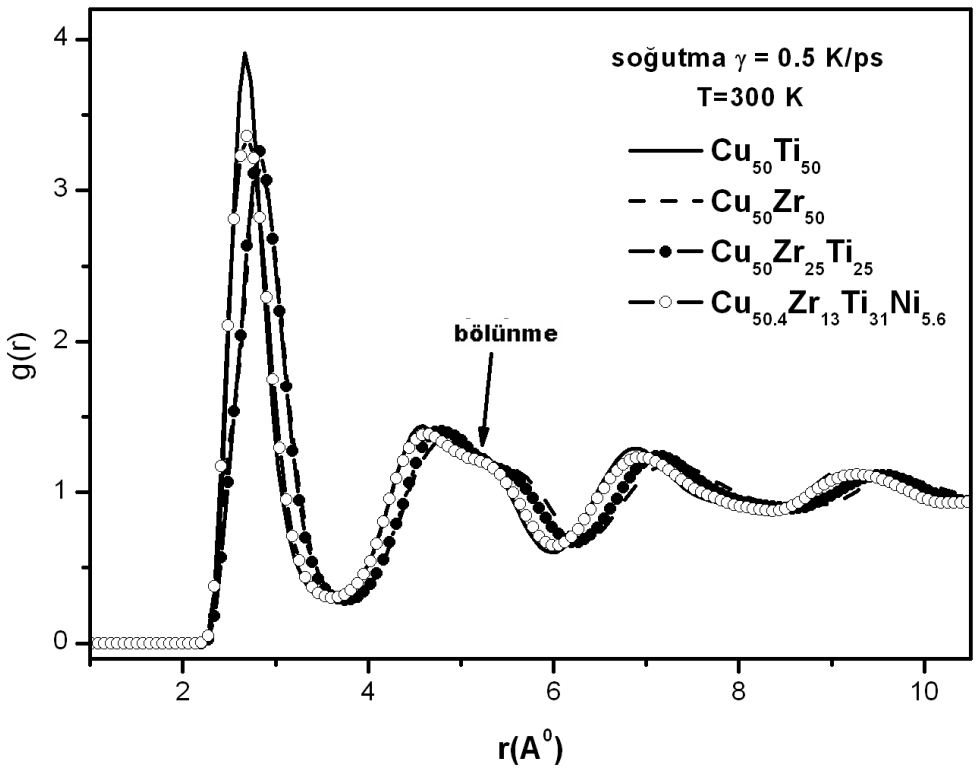


Şekil 4.112: $Cu_{53.1}Ti_{31.4}Zr_{9.5}Ni_6$ alaşımı için ısıtma ve soğutma sürecinde 300 K elde edilen x-y doğrultusundaki atomik görüntüler.

Şekil 4.112'de verilen simülasyon görüntülerinde turuncu toplar Cu, koyu gri toplar Ti, açık gri toplar Zr ve yeşil toplar Ni atomlarını göstermektedir. Isıtma sürecindeki atomlar düzgün kristal yapıya sahipken, soğutma sürecindeki atomlar sıvılarda olduğu gibi tamamen düzensiz bir dağılım içindedir.

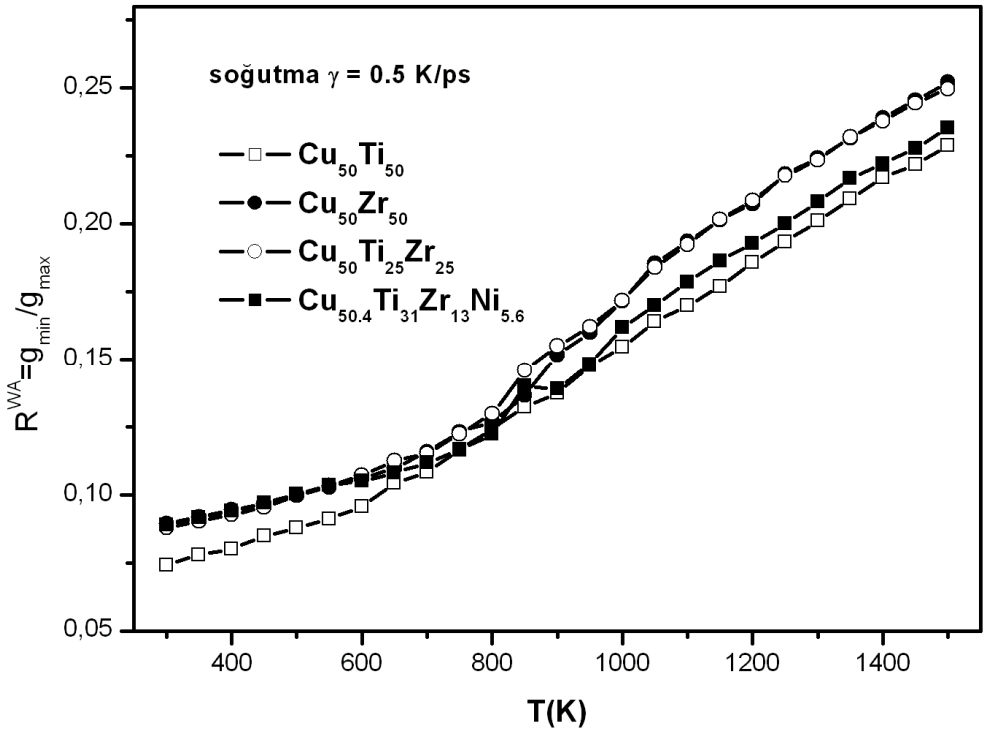
Dörtlü alaşımlar ilgili bu bölümde, $Cu_{47}Ti_{34}Zr_{11}Ni_8$ ve $Cu_{53.1}Ti_{31.4}Zr_{9.5}Ni_6$ serileri ile ilgili MD simülasyon sonuçlardan elde edilen bazı yapılsal ve GFA özellikleri ayrıntılı olarak verildi. Diğer taraftan $Cu_{50.4}Ti_{31}Zr_{13}Ni_{5.6}$ ve $Cu_{52.5}Ti_{30}Zr_{11.5}Ni_6$

alaşımlarıylada aynı çalışmalar tekrar edildi ve bu alaşımların ısıtma sürecinden elde edilen bazı termodinamik özellikleri ve soğutma sürecinin analizinden elde edilen bazı GFA paramtereleri Tablo 4.17'de birlikte verilmektedir. Diğer yandan Cu-bazlı $Cu_{50}Ti_{50}$, $Cu_{50}Zr_{50}$ ikili alaşımları, $Cu_{50}Ti_{25}Zr_{25}$ üçlü alaşımı ve $Cu_{50.4}Ti_{31}Zr_{13}Ni_{5.6}$ dörtlü alaşımının soğutma sürecinde 300 K'de elde edilen PDF eğrileri Şekil 4.113'de karşılaştırmalı olarak verilmektedir.



Şekil 4.113: Çok bileşenli Cu-bazlı alaşımların soğutma sürecinde elde edilen PDF eğrileri.

Şekil 4.113'de verilen alaşımlar için γ=0.5 K/ps soğutma oranıyla elde edilen $R^{WA}=g_{min}/g_{max}$ parametrelerinin sıcaklıkla değişim eğrileri Şekil 4.114'de verilmektedir.



Şekil 4.114: Çok bileşenli Cu-bazlı alaşımların soğutma sürecinde elde edilen R^{WA}-sıcaklık eğrileri.

Şekil 4.114'de görüldüğü gibi bütün alaşımlar için elde edilen R^{WA} eğrileri yüksek sıcaklıklardan itibaren düzgün olarak düşerken 700 K civarındaki sıcaklıklarda kırılmalar görülmektedir. Bütün alaşım sistemlerin bu soğutma oranında camsı yapıya geçiş yaptığı görülmektedir.

$Cu_{47}Ti_{34}Zr_{11}Ni_{8,}Cu_{53.1}Ti_{31.4}Zr_{9,}$ $Cu_{50.4}Ti_{31}Zr_{13}Ni_{5.6}$ ve $Cu_{52.5}Ti_{30}Zr_{11.5}Ni_{6}$ dörtlü alaşımlarının ısıtma ve soğutma süreçlerinin analizinden elde edilen sonuçlar Tablo 4.17'de verilmektedir. Tablo 4.17'de görüldüğü gibi TB çok cisim potansiyeli kullanılark elde edilen T_g camsı geçiş sıcaklıkları ile deneysel T_g değerleri uyumlu çıkmaktadır. Soğutma sürecinde T_g değerlerinin deneysel verilerle iyi çıkması; TB çok cisim potansiyelinin bu sistemler için atomik etkileşmeleri oldukça iyi tanımlayabildiğinin bir göstergesidir. BMG alaşımlar için GFA parametreleri arasında önemli olan diğer bir parametrede T_{rg} indirgenmiş camsı geçiş sıcaklığıdır. T_{rg} indirgenmiş camsı geçiş sıcaklığının T_g camsı geçiş sıcaklığından farkı; T_{rg} değerlerinin iki farklı, T_l sıvı olma sıcaklığı (T_m erime sıcaklığı) ve T_g camsı geçiş sıcaklığına bağlı olmasıdır. Bu yüzden bu değerin iyi belirlenebilemesi için sistemin erimesi ve camsı yapıya geçişlerinin çok iyi tanımlanabilmesi gereklidir.

Tablo 4.17 : Cu-Ti-Zr-Ni alaşımları için hesaplanan GFA parametreleri.

Alaşım	Soğutma oranı γ(K/ps)	T_g (K) Diğer*	T_g (K) MD	T_x (K) Diğer*	T_x (K) MD	T_l (K) Diğer*	T_l (K) MD	$T_{rg}=T_g/T_l$ Diğer*	$T_{rg}=T_g/T_l$ MD
$Cu_{47}Ti_{34}Zr_{11}Ni_8$	5	671[a]	722	717[a]	-	1137[a]	1320±5	0.578[a]	0.547
	0.5	683[b]	683	734[b]		1168[b]		0.585[b]	0.517
	0.01		643						0.487
$Cu_{50.4}Ti_{31}Zr_{13}Ni_{5.6}$	5	695[c]	735	724[c]	-	1138[c]	1290±5	0.610[c]	0.570
	0.5		692						0.536
	0.05		659						0.511
$Cu_{52.5}Ti_{30}Zr_{11.5}Ni_6$	5	694[b]	702	746[b]	-	1150[b]	1300±5	0.603[b]	0.540
	0.5		679						0.522
	0.05		626						0.481
$Cu_{53.1}Ti_{31.4}Zr_{9.5}Ni_6$	5	693[b]	680	738[b]	-	1159[b]	1320±5	0.598[b]	0.515
	0.5		646						0.489
	0.05		623						0.472

*Deneysel data.

[a](Lin ve Johnson, 1995), [b](Yang vd, 2007), [c](Zhang vd, 2009).

Tablo 4.17'de verilen dörtlü alaşım sietemlerin T_m erime sıcaklıkları ve T_l sıvı olma sıcaklıkları, rapor edilen deneysel değerlerden daha büyük çıkmaktadır. Dolaysıyla sistemin T_g değerlerinin deneyselle uyumlu çıkmasına rağmen, T_m ve T_l değerlerinin büyük çıkmasından dolayı T_{rg} indirgenmiş camsı geçiş sıcaklıkları, deneysel değerlerden daha küçük çıkmaktadır. Sistemler bir bütün olarak değerlendirildiğinde, TB çok cisim potansiyelinin saf sistemler, ikili ve üçlü alaşım sistemlerinini yanı sıra, dörtlü Cu-bazlı alaşımlarında camsı özelliklerini oldukça iyi tanımladığı görülmektedir (Celtek ve Dalgıc, 2011).

4. 5. Tartışma

Bu tezde ilk olarak, saf Cu, Ti, Zr ve Ag sistemleri için TB çok cisim potansiyeli kullanılarak MD simülasyondan elde edilen sonuçların yanı sıra, bu saf sistemlerin belirli oranlarda karıştırılması ile elde edilen ikili, üçlü ve dörtlü yeni BMG alaşım sistemleri için MD simülasyondan elde edilen sonuçlar verilmiştir. TB çok cisim potansiyelinin, saf Cu, Ti, Zr ve Ag sistemlerinin hem katı hem de sıvı özelliklerini oldukça iyi tanımladığı görülmüştür.

Cu-bazlı BMG $Cu_{50}Zr_{50-x}Ti_x$ (x=0-50) ve $Cu_{60}Zr_{40-x}Ti_x$ (x=0-40) üçlü alaşım serisi, $Cu_{47}Ti_{34}Zr_{11}Ni_8$, $Cu_{53.1}Ti_{31.4}Zr_{9.5}Ni_6$, $Cu_{50.4}Ti_{31}Zr_{13}Ni_{5.6}$ ve $Cu_{52.5}Ti_{30}Zr_{11.5}Ni_6$ dörtlü alaşımlarının ve Zr-bazlı $Cu_{55-x}Zr_{45}Ag_x$ (x=0-55) üçlü alaşım serisinin fiziksel ve GFA özellikleri NVT ve NPT MD simülasyon yöntemleri kullanılarak araştırıldı. BMG ikili, üçlü ve dörtlü alaşım serilerinin GFA özelliklerine soğutma hızının etkisini araştırmak için, farklı soğutma oranları kullanıldı. Bu soğutma oranlarının hızı, sisteme göre γ=10 K/ps ile γ=0.01 K/ps aralığında değişmektedir.

Cu-bazlı üçlü alaşım serilerinin ilki olan, BMG $Cu_{50}Zr_{50-x}Ti_x$ (x=0-50) alaşım serisi için elde edilen MD simülasyon sonuçlarıyla, literatürde verilen deneysel sonuçların oldukça uyumlu olduğu görülmüştür. TB çok cisim potansiyeli kullanılarak elde edilen MD simülasyon çalışmalarında, x=50 olduğu $Cu_{50}Ti_{50}$ ikili konsantrasyonu hariç, bütün hızlı ve yavaş soğutma oranlarında sistemlerin sıvı yapıdan camsı yapıya geçiş gösterdiği saptanmıştır. BMG $Cu_{50}Ti_{50}$ ikili alaşımında ise, γ=10 K/ps, γ=5 K/ps, γ=0.5 K/ps ve γ=0.1 K/ps soğutma oranlarında sistem sıvı yapıdan camsı yapıya geçiş gösterirken, daha yavaş olan γ=0.05 K/ps ve γ=0.01 K/ps soğutma oranlarında ise T_g camsı geçiş sıcaklığından daha büyük sıcaklıklarda, sistemin sıvı yapıdan katı yapıya geçiş gösterdiği ve kristalize olduğu görülmüştür. Cu-Zr konsantrasyonun olduğu ikili ve üçlü alaşım serilerinde sistemin, en yavaş soğutma oranlarında dahi kristalize olmadığı görülmüştür. BMG $Cu_{50}Zr_{50-x}Ti_x$ (x=0-50) alaşım serisi içinde x=25 olan $Cu_{50}Zr_{25}Ti_{25}$ üçlü alaşımı için TB çok cisim potansiyeline alternatif bir potansiyel olan, saf Cu, Ti ve Zr metalleri için yeniden parameterize edilen Morse çiftler potansiyeli kullanılmıştır. Morse potansiyelinin de sistemin GFA özelliklerini oldukça iyi tanımladığı görülmüştür. Ayrıca Morse çiftler potansiyeli kullanılarak yapılan MD simülasyon çalışmasında, TB çok cisim potansiyelinden farklı olarak, γ=0.02 K/ps

yavaş soğutma oranında sistemin faz değiştirerek sıvı yapıdan katı yapıya geçiş yaptığı görülmüştür. Bu sonuçlardan, Morse çiftler potansiyelinin sistemin fiziksel özelliklerini iyi verecek şekilde parametrize edildiğinde; BMG alaşımların fiziksel ve GFA özelliklerini oldukça iyi tanımlayabileceği gösterilmiştir.

Cu-bazlı üçlü alaşım serilerinin ikincisi olan, BMG $Cu_{60}Zr_{40-x}Ti_x$ (x=0-40) alaşım serisi için de TB çok cisim potansiyeli kullanılarak MD simülasyon çalışmasıyla, bu serinin ısıtma ve soğutma sürecindeki yapısal ve GFA özellikleri araştırıldı. Elde edilen MD simülasyon sonuçları ile literatürde bu sistemler için verilen uygun deneysel sonuçların karşılaştırıldığında oldukça uyumlu oldukları gösterildi. BMG $Cu_{60}Zr_{40}$ ikili alaşımı için soğutma sürecinden elde edilen yapısal özelliklerinden PDF ve PPDF eğrilerinin, deneysel ve deneysel PDF eğrilerinin RMC fitinden elde edilen PPDF eğrileriyle oldukça tutarlı olduğu görülmüştür. Diğer yandan, x=10 olduğu $Cu_{60}Zr_{30}Ti_{10}$ ve x=20 olduğu $Cu_{60}Zr_{20}Ti_{20}$ üçlü alaşımları için elde edilen MD simülasyon sonuçlarından elde edilen PDF ve SF eğrilerinin, deneysel yöntemlerle elde edilen eğrilerle iyi bir uyum içinde olduğu görülmüştür. Bu alaşım serisinin farklı soğutma oranlarıyla soğutulması esnasında kristalizasyon gerçekleşmemiştir. Bütün soğutma oranlarında sistemin sıvı yapıdan camsı yapıya geçiş yaptığı görülmüştür. TB çok cisim potansiyelinin, sistemin yapısal özelliklerini iyi tanımlamasının yanı sıra, sistemin soğutma sürecinde analiz edilen GFA özelliklerini de oldukça iyi tanımlayabildiği gösterilmiştir.

Bu çalışmada Cu-bazlı BMG alaşım sistemlerinden farklı olarak son yıllarda keşfedilen, Zr-bazlı $Cu_{55-x}Zr_{45}Ag_x$ (x=0-55) alaşım serisi için, TB potansiyeli kullanılarak elde edilen MD simülasyon sonuçları ile bu sistemler için uygun olan deneysel sonuçlar karşılaştırılarak tartışıldı. Zr-bazlı BMG $Cu_{55-x}Zr_{45}Ag_x$ alaşım serisi içinde elde edilen sonuçların, deneysel sonuçlarla uyumuna bakılarak, TB çok cisim potansiyelinin bu sistemlerin fiziksel ve GFA özelliklerini iyi tanımladığı görülmüştür. Bu alaşım serisinde, x=55 olan $Zr_{45}Ag_{55}$ ikili alaşımının MD simülasyon çalışmasında, sistem γ=1 K/ps ve γ=0.5 K/ps soğutma oranları ile soğutulduğunda sıvı yapıdan camsı yapıya geçiş gözlenirken, γ=0.05 K/ps ve γ=0.01 K/ps yavaş soğutma oranları ile soğutulduğunda sıvı yapıdan katı yapıya faz geçişi olduğu görülmüştür. Diğer yandan, Cu-bazlı üçlü alaşım serilerinde karşılaşılmayan farklı bir durum ise, x=50 olan $Cu_5Zr_{45}Ag_{50}$ üçlü alaşımının γ=0.01 K/ps yavaş soğutma hızında sıvı yapıdan katı

yapıya geçiş yaparak kristalize olmasıdır. BMG $Cu_{55-x}Zr_{45}Ag_x$ alaşım serisi içerisinde, x=0, 10 ve 20 olan $Cu_{55}Zr_{45}$ ikili, $Cu_{45}Zr_{45}Ag_{10}$ ve $Cu_{45}Zr_{45}Ag_{10}$ üçlü alaşımları için soğutma sürecinde, MD simülasyondana elde elde edilen PDF eğrileri ile deneysel PDF eğrilerinin uyumlu olduğu ve dolaysıyla sistemin yapısal özelliklerinin iyi tanımlandığı gösterilmiştir. Ayrıca BMG $Cu_{55-x}Zr_{45}Ag_x$ (x=0-55) alaşım serisi için elde edilen MD simülasyon sonuçları ile literatürde verilen deneysel GFA sonuçlarının uyumlu olduğu gösterilmiştir.

Son olarak bu çalışmada, Cu-Ti-Zr üçlü alaşımına Ni metali eklenerek yeni oluşturulan, Cu-bazlı $Cu_{47}Ti_{34}Zr_{11}Ni_{8,}$ $Cu_{53.1}Ti_{31.4}Zr_{9.5}Ni_{6,}$ $Cu_{50.4}Ti_{31}Zr_{13}Ni_{5.6}$ ve $Cu_{52.5}Ti_{30}Zr_{11.5}Ni_6$ dörtlü alaşımların MD simülasyon sonuçları ile deneysel sonuçların karşılaştırmaları yapıldı. Elde edilen GFA değerleri ile literatürde deneysel yöntemlerle elde edilen değerlerin oldukça uyumlu oldukları görülmüştür. İkili, üçlü ve dörtlü BMG alaşımların farklı soğutma oranları ile soğutulmasında, soğutma hızına bağlı olarak T_g camsı geçiş sıcaklığının farklılık gösterdiği görülmüştür. Bu farklılık, literatürde verilen sonuçlara uygun olarak, hızlı soğutma oranlarında daha büyük T_g değerleri ve yavaş soğutma oranlarında daha küçük T_g değerleri şeklinde görülmüştür.

Bu çalışmada BMG ikili, üçlü ve dörtlü alaşımları için TB çok cisim potansiyeli kullanılarak yapılan MD simülasyon çalışma sonuçlarının, deneysel sonuçlarla olan uyumuna bakılarak, bu potansiyelin Cu ve Zr bazlı BMG sistemlerinin fiziksel özelliklerini oldukça iyi tanımlayabildiği söylenebilir. Diğer yandan Morse çiftler potansiyelininde, iyi parametrize edilmesi durumunda, BMG sistemlerin GFA gibi özelliklerini iyi tanımlayabileceği gösterilmiştir. Bu tezde verilen çalışmalar, bundan sonra yapılacak olan çok cisimli BMG sistemleri ile ilgili yapılacak olan MD simülasyon çalışmaları için kaynak olacaktır. Buraya kadar yapılan çalışmaların analizinden, MD simülasyon sonuçları ile deneysel sonuçların uyumunda yola çıkarak, TB çok cisim potansiyelinin diğer seriler içinde başarılı ve güvenilir sonuçlar üreteceğini söylemek mümkündür.

KAYNAKLAR

Alder, B. J. ve Wainwright, T. E., 1957, "Phase Transition For A Hard Sphere System", J. Chem. Phys., **27,**1208.

Alper, H.E. ve Politzer, P., 1999, "Molecular Dynamics Simulation Of The Temperature-Dependent Behavior Of Solid Copper", Journal of Molecular Structure **487**, 117.

Andersen, H., 1980, "Molecular Dynamics At Constant Temperature And/Or Pressure ", Chem. Phys., 72, 2384.

Angell, C. A., 1995, "Formation of Glasses From Liquids And Biopolymers", Science **267,** 1924.

Arias, D., Abriata, J.P., 1990, " The Cu-Zr (Copper-Zirconium) System", Bull. Alloy Phase Diagrams, **11(5),** p 452-459.

Cahn, R.W., 1988, Encyclopedia of Materials Science and Engineering, Pergamon Pres, Oxford, Collection : Advances in Materials Sicence and Engineering.

Carvalho, E. M. ve Harris, I. R., 1980, "Constitutional And Structural Studies Of The Intermetallic Phase, ZrCu", J. Mater. Sci., **15**,1224.

Celtek, M., Dalgıc, S.S, "Molecular Dynamic Simulation of Glass Formation Processes for $Cu_{50}Zr_{50-x}Ti_x$ Bulk Metallic Glasses", yayına gönderildi.

Celtek, M., Dalgıc, S.S, "Liquid-to-Glass Transition in Bulk Metallic Glasses $Cu_{60}Zr_{40-x}Ti_x$ (x=0-40) Alloys by Molecular Dynamics Simulations", yayına gönderildi.

Celtek, M., Dalgıc, S.S, "Glass Forming Ability and Crystallization Properties of $Cu_{55-x}Zr_{45}Ag_x$ (x=0-55) Metallic Alloy by Molecular Dynamics Simulation", yayına gönderildi.

Celtek, M., Dalgıc, S.S, "Molecular Dynamics Simulations of Glass Formation in Some Quaternary Bulk Metallic Glasses Cu-Ti-Zr-Ni Alloys", yayına gönderildi.

Chen, H.S., Turnbull, D., 1969, "Formation, Stability And Structure Of Palladium-Silicon Based Alloy Glasses" Acta Metall **17**, pp. 1021–1031.

Chen, H.S., 1974, "Thermodynamic Considerations On The Formation And Stability Of Metallic Glasses" Acta Metall **22**, pp. 1505–1511.

Cleri, F., Rosato, V., 1993, "Tight-Binding Potentials For Transition Metals And Alloys", Phys. Rev. B **48**, 22.

Concustell, A., Zielinskaa, M., Révész, Á, Varga, L.K.,Suriñach, S., Baró, M.D., 2004, "Thermal Characterization Of $Cu_{60}Zr_xTi_{40-x}$ Metallic Glasses (x =15, 20, 22, 25, 30)", Intermetallics **12**, 1063.

Dalgıc, S.S., Celtek, M., 2011, "Liquid -To-Glass Transition In Bulk Glass-Forming $Cu_{55-x}Zr_{45}Ag_x$ Alloys Using Molecular Dynamic Simulations", EPJ Web of Conferences **15**, 03009.

Dalgic, S. S., Celtek, M., 2011, "Glass Forming Ability and Crystallization of CuTi Intermetallic Alloy by Molecular Dynamics Simulation ", Journal of Optoelectronics and Advanced Materials, (Baskıda).

Dalgic, S. S., Celtek, M., 2011, "Molecular Dynamics Study Of The Ternary $Cu_{50}Ti_{25}Zr_{25}$ Bulk Glass Forming Alloy ", EPJ Web of Conferences, **15**, 03008.

Daw S.M. ve Baskes M.I., 1984, "Embedded-Atom Method: Derivation and Application To Impurities, Surfaces, And Other Defects In Metals", Phys. Rev. B, **29(12),** 6443-6453.

Ercollessi, F., 1997, "A Molecular Dynamics Primer", Spring College in Computational Physics, ICTP, Trieste, Italy.

Eremenko, V.N., Buyanov, Y.I., Prima, S.B., 1966, "Phase Diagram Of The System Titanium-Copper", Sov Powder Metall. Met. Ceram **5**, 494.

Faber, T.E. ve Ziman, J.M., 1965, "A Theory Of Binary Metal Alloys", Phil. Mag. **11**, 153.

Finnis, M.W. ve Sinclair, J.E., 1984, "A Simple Empirical N-Body Potential For Transition Metals", Philosophical Magazine A, 50, 45-55.

Fulcher, G. S., 1925, "Analysis Of Recent Measurements Of The Viscosity Of Glasses", J. Am. Ceram. Soc. **8,** 339.

Gale, W. F., Totemeier, T.C. 2004, (Eds.), Smithells, Metals Reference Book, 8th ed., Elsevier, Burlington, pp. 11.

Ghosh, G., 2007, "First-Principles Calculations Of Structural Energetics Of Cu–TM (TM = Ti, Zr, Hf) Intermetallics", Acta Materialia, **55**, 3347.

Gibson, J. B., Goland, A. N., Milgram, M. ve Vineyard, G. H., 1960, "Dynamics Of Radiation Damage", Phys. Rev., **120**, 1229-1253.

Grest, G. S., ve Cohen, M. H., 1981, "Liquids, Glasses, And The Glass Transition: A Free-Volume Approach", Adv. Chem. Phys. **48**, 455.

Gržeta, B., Dini, K., Cowlam, N., Davies, H.A., 1985, "Hydrogen Absorption In CuTi Metallic Glasses. I: X-Ray Diffraction Measurements", J. Phys. F: Met. Phys. **15**, 2069.

Guerdane, M., 2000, "Structure and Dynamics of Molecular-Dynamics Simulate Undercooled Ni-Zr-Al Melts", doktora tezi.

Haile, J.M., 1992, "Molecular Dynamic Simulations Elementary Methods", John Wiley & Sons, Inc., New York.

Han, X. J., Teichler, H., 2007, "Liquid-To-Glass Transition In Bulk Glass-Forming $Cu_{60}Ti_{20}Zr_{20}$ Alloy By Molecular Dynamics Simulations" Phys.Rev. **E 75,** 061501.

He, X.C., Wang, Y.M.,. Liu, H.S., Jin, Z.P., 2007, "A Study Of The Isothermal Section Of The Cu–Ag–Zr Ternary System At 1023K By Diffusion Triple Technique", Journal of Alloys and Compounds **439**, 176–180

Inoue, A., Wang, X.M. ve Zhang, W., 2008, "Developments And Applıcatıons Of Bulk Metallıc Glasses" Rev. Adv. Mater. Sci. **18,** 1-9.

Inoue, A., 2000, "Stabilization Of Metallic Supercooled Liquid And Bulk Amorphous Alloys", Acta Mater. **48**, 279.

Inoue, A., Kato, A., Zhang, T., Kim, S.G., Masumoto, T., 1991, "Mg–Cu–Y Amorphous Alloys With High Mechanical Strengths Produced By A Metallic Mold Casting Method" Mater Trans JIM. **32,** 609–616.

Inoue, A., Nishiyama, N., Kimura, H., 1997, "Preparation And Thermal Stability Of Bulk Amorphous $Pd_{40}Cu_{30}Ni_{10}P_{20}$ Alloy Cylinder Of 72 mm In Diameter" Mater Trans JIM. **38**, 179–183.

Inoue, A., Zhang, T., Masumoto, T., 1989, "Al–La–Ni Amorphous Alloys With A Wide Supercooled Liquid Region" Mater Trans JIM. **30**, 965–972.

Inoue, A., Zhang, W., Zhang, T., Kurosaka, K., 2001, "High-Strength Cu-Based Bulk Glassy Alloys In Cu–Zr–Ti And Cu–Hf–Ti Ternary Systems", Acta mater. **49**, 2645.

Kang, D. H., Jung, I.H., 2010, "Critical Thermodynamic Evaluation And Optimization Of The Ag–Zr, Cu–Zr And Ag–Cu–Zr Systems And Its Applications To Amorphous Cu–Zr–Ag Alloys", Intermetallics **18**, 815–833.

Karakaya, I., Thompson, W. T., 1992, "The Ag–O (Silver–Oxygen) System,". *J*. Phase

Equilib., 13, *137–42 (*1992*)*.

Karlsson, N., 1951, "An X-ray Study of The Phases In The Copper-Titanium System", J. Instr. Met. **79**, 391.

Kim, Y.C., Bae, D.H., Kim, W.T., Kim, D.H., 2003, "Glass Forming Ability And Crystallization Behavior Of Ti-Based Amorphous Alloys With High Specific Strength", Journal of Non-Crystalline Solids **325**, 242.

Kim, Y.-M., Lee, B.-J., 2007, "A Semi-Empirical Interatomic Potential For The Cu–Ti Binary System"Materials Science and Engineering A **449**, 733.

Kittel C., 1986, "Introduction To The Physics Of The Solid State 6rd Edition", p.96.

Klement, W., Willens, R.H., ve Duwez, P., 1960, "Non-Crystalline Structure İn Solidified Gold-Silicon Alloys" Nature **187** , pp. 869–870.

Kleppa, O. J., Watanabe, S., 1982, " Thermochemistry Of Alloys Of Transition Metals: Part III. Copper-Silver, -Titanium, Zirconium, And -Hafnium At 1373 K", Metal. Trans. B **13**, 391.

Klotz, U. E., Liu, C., Uggowitzer, P.J., Löffer, J.F., 2007, "Experimental Investigation Of The Cu-Ti-Zr System At 800 ^{0}C", Intermetallics, 15, 1666 1671.

Ko, E., Alemany, M. M. G., Chelikowsky, J.R., 2004, "Viscosities Of Liquid Cdte Near Melting Point From *Ab İnitio* Molecular-Dynamics Calculations", J. Chem. Phys. **121**, 942.

Kui, H.W., Greer, A.L., Turnbull, D., 1984, "Formation Of Bulk Metallic Glass By Fluxing" Appl. Phys. Lett. **45**, pp. 615–616.

Kündig, A. A., Ohnuma, M., Ohkubo, T., Abe, T., Hono, K., 2006, "Glass Formation And Phase Separation In The Ag–Cu–Zr System", Scripta Mater. **55**, 449.

Lee, M.C., Kendall, J.M., Johnson, W.L., 1982, "Spheres Of The Metallic Glass $Au_{55}Pb_{22.5}Sb_{22.5}$ And Their Surface Characteristics" Appl. Phys.Lett **40**, pp. 382-384.

Lin, T., Jiang, J., Bian, X.-F., Dong, Y., 2006, "Effect Of Ni On Glass-Forming Ability Of Cu-Ti-Based Amorphous Alloys", Trans. Nonferrous Met. Soc. China **16**, 604.

Lin, X.H., Johnson, W.L., 1995, "Formation of Ti-Zr-Cu-Ni Bulk Metallic Glasses" J. Appl. Phys., **78**, 6514.

Louzguine-Luzgin, D. V., Antonowicz, J., Georgarakis, K., Vaughan G., Yavari, A. R., Inoue, A., 2008, "Real-Space Structural Studies Of Cu–Zr–Ti Glassy Alloy", Journal

of Alloys and Compounds **466,** 106.

Louzguine-Luzgin, D. V., Georgarakis, K., Yavari, A.R., Vaughan, G., Xie, G, Inoue, A., 2009, "Effect Of Ag Addition On Local Structure OF Cu-Zr Glassy Alloy", J. Mater. Res., **24**, 274.

Louzguine-Luzgin, D. V., Xie, G., Zhang, W., Saito, T., Georgarakis, K., Yavari, A.R., Vaughan, G., Inoue, A., 2009, " Cooling Rate, Structure, Thermal Stability And Crystallization Behaviour Of Cu-Based Bulk Glass-Forming Alloys", Journal of Physics: Conference Series **144**, 012047.

Masuhr, A., Waniuk, T.A., Busch, R., ve Johnson, W.L., 1999, "Time Scales For Viscous Flow, Atomic Transport, And Crystallization In The Liquid And Supercooled Liquid States of $Zr_{41.2}Ti_{13.8}Cu_{12.5}Ni_{10.0}Be_{22.5}$", Phys. Rev. Lett. **82**, 2290.

Mattern N., Jóvári P., Kaban I., Gruner S., Elsner A., Kokotin V., Franz H., Beuneu B., Eckert J., 2009, "Short-Range Order Of Cu–Zr Metallic Glasses", Journal of Alloys and Compounds **485**,163.

Mattern, N., 2005, "Structure Formation in Metallic Glasses", Microstructure Analysis in Materials Science, Freiberg, June 15 – 17.

Mattern, N., 2007, "Structure Formation In Liquid And Amorphous Metallic Alloys" J. Non-Cryst. Solids **353**, 1723–1731.

Mattern, N., Kühn, U., Concustell, A., Schöps, A., Baro, M. D., Eckert, J., 2007, "Phase Separation And Crystallization In Cu-Zr Metallic Glasses", Materials Transactions, **48**, 1639.

Mattern, N., Schöps, A., Kühn, U., Acker, J., Khvostikova, O., Eckert, J., 2008, "Structural Behavior Of Cu_xZr_{100-X} Metallic Glass (x =35-70)", J. Non-Cryst. Solids 354 1054.

Men, H., Fu, F., Ma, C., Pang, S., Zhang, T., 2007, "Bulk Glass Formation In Ternary Cu-Zr-Ti System" Journal of University of Science and Technology Beijing, **14,** 19.

Men, H., Pang, S.J., Zhang, T., 2005, "Glass-Forming Ability And Mechanical Properties Of $Cu_{50}Zr_{50-X}Ti_x$ Alloys", Mater. Sci. Eng., **A 408**, 326.

Metropolis, N. , Rosenbluth, A. W., Rosenbluth, M. N., Teller, A. H. ve Teller, E. , 1953, "Equation Of State Calculation By Fast Computing Machines", J. Chem. Phys., **21**,1087.

Morse, P. M., 1929, “Diatomic Molecules According To The Wave Mechanics. II. Vibrational Levels”, Phys. Rev. **34**, 57.

Murray, J.L., 1987, “Phase Diagrams of Binary Titanium Alloys”, ASM International, Metals Park, OH, pp. 80-95.

Nosé, S., 1991, “Constant Temperature Molecular Dynamics Methods”, Progr. Theoretical Physics Suppl. **103,** 1-46.

Okamoto, H., 1997, “Ag-Zr (Silverr- Zirconium)”, Journal of Phase Equilibria, **18**, 3.

Okamoto, H., 2002, “Cu-ti (Copper-Titanium)”, Journal of Phase Equilibria and Diffusion, **26**, 3.

Okamoto, H., 2008, “Cu-Zr (Copper-Zirconium)”, Journal of Phase Equilibria and Diffusion, **29,** 2.

Parrinello, M. Ve Rahman, A., 1980, “Crystal Structure and Pair Potentials: A Molecular-Dynamics Study”, Phys. Rev. Lett. **45,** 1196.

Peker, A., ve Johnson, W.L., 1993, “A Highly Processable Metallic Glass $Zr_{41.2}Ti_{13.8}Cu_{12.5}Ni_{10.0}Be_{22.5}$” Appl. Phys. Lett. **63,** 2342–2344.

Rafii-Tabar, H. ve Chirazi, A., 2002, “Multi-Scale Computational Modelling of Solidification Phenomena” Phys. Rep. 365, 145-249.

Rahman, A., 1964, “Correlations In The Motion Of Atoms In Liquid Argon”, Phys. Rev. **136**, A405–A411.

Sun, Y.L., Shen, J., 2009, “Icosahedral Ordering In $Cu_{60}Zr_{40}$ Metallic Glass: Molecular Dynamics Simulations”, Journal of Non-Crystalline Solids **355**, 1557.

Suryanarayana, C., Seki, I., Inoue, A., 2009 “A Critical Analysis Of The Glass-Forming Ability Of Alloys”, J. Non-Cryst. Solids **355,** 355.

Sutton, A.P., Chen, J., 1990, “Long-Range Finnis-Sinclair Potentials”, Phil. Mag. Lett., **61**, 139-146.

Swope, W. C., Andersen, H. C., Berens, P. H., ve Wilson, K. R., 1982, “A Computer Simulation Method For The Calculation Of Equilibrium Constants For The Formation Of Physical Clusters Of Molecules: Application To Small Water Clusters”, J. Chern. Phys. **76**, 637.

Tammann, G., ve Hesse, W. Z., 1926, “Die Abhängigkeit Der Viscosität Von Der Temperatur Bie Unterkühlten Flüssigkeiten ”, Anorg. Allgem. Chem. **156**, 245.

Verlet, L., 1967, "Computer 'Experiments' On Classical Fluids. I. Thermodynamical

Properties of Lennard-Jones Molecules", Phys. Rev., **159**, 98.

Vogel, H., 1921,“Das Temperature-Abhängigketsgesetz Der Viskosität Von Flüssigkeiten”, Z. Phys. **22,** 645.

Wendt, H. R., Abraham, F. F., 1978, "Empirical Criterion For The Glass Transition Region Based On Monte Carlo Simulations", Phys. Rev. Lett. **41**, 1244.

Waseda, Y., 1980, “The Structure of Non-Crystalline Materials, Liquid And Amorphous Solid”, McGraw-Hill, New York.

Wilson, A. J. C., 1951, “Structure Reports for 1947–1948”, International Union of Crystallography, Utrecht, **15**, 69.

Woodcock, L. V., 1971, “Isothermal Molecular Dynamics Calculations For Liquid Salts”, Chem. Phys. Lett. **10**, 257.

Yang, Y.-J., Kang, F.-W., Xing, D.-W., Sun, J.-F., Shen, Q.-K., Shen, J., 2007, “Formation And Mechanical Properties Of Bulk Cu-Ti-Zr-Ni Metallic Glasses With High Glass Forming Ability”, Trans, Nonferrous Met. Soc. China, **17**, 16.

Zhang T, Inoue A, Masumoto T,. 1991, “Amorphous Zr–Al–Tm (T_m=Co, Ni, Cu) Alloys With Significant Supercooled Liquid Region Of Over 100 K”. Mater Trans JIM **32**,1005.

Zhang, W., Inoue, A., 2006, “ High Glass-Forming Ability And Good Mechanical Properties Of New Bulk Glassy Alloys In Cu-Zr-Ag Ternary System”, J. Mater. Res., **21**, 234.

Zhang, W., Jia, F., Zhang, O., Inoue, A., 2007, “Effects Of Additional Ag On The Thermal Stability And Glass-Forming Ability Of Cu–Zr Binary Glassy Alloys”, Materials Science and Engineering **A 459**, 330.

Zhang, Z.-X., Dai, C., Xu, J., 2009, “Complete Composition Tunability of Cu(Ni)-Ti-Zr Alloys for Bulk Metallic Glass Formation”, J. Mater. Sci. Technol., **25,** 1.

Zhou, Y.H., Zhao, H., Zhang, K.H., 1988, “Investigation Of The Ag–Cu–Zr Ternary System”, J. Less-Common Met.,**138**, 7–10.

ÖZGEÇMİŞ

Eylül 1976 tarihinde Bolu'da doğdu. İlkokulu, Bolu ili kıbrıscık ilçesi Alemdar Köyü ilköğretim okulunda, orta okulu İzmir Cumaovası (Menderes) ortaokulunda ve liseyi öğrenimini Bolu Atatürk Lisesinde tamamladı. Üniversite öğrenimine, Eylül 1996 'da Trakya Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Fizik Bölümü'nde başladı. Bu bölümden Temmuz 2000 yılında mezun oldu. Eylül 2000 tarihinde Trakya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsünde Fizik Anabilim Dalı'nda yüksek lisans öğrenimine başladı ve Temmuz 2003'te mezun oldu. Eylül 2005 tarihinde doktora eğitimime başladı.

Halen, Aralık 2000 tarihinde atanmış olduğum Trakya Üniversitesi Eğitim Fakültesi Dekanlığı kadrosuna bağlı İlköğretim Bölümü Fen Bilgisi Öğretimi Anabilim Dalında Araştırma Görevlisi olarak görev yapmaktadır.