

Invar FeNi Alaşımında Martensitik Faz Dönüşümlerinin Moleküler Dinamik Simülasyon Yöntemi ile Araştırılması

Eşe AKPINAR¹, Seyfettin ÇAKMAK²

¹Süleyman Demirel Üniversitesi, Teknik Bilimler Meslek Yüksekokulu, 32200, Isparta

²Süleyman Demirel Üniversitesi, Fen- Edebiyat Fakültesi, Fizik Bölümü, 32200, Isparta

Özet: Bu çalışmada, invar Fe₆₄Ni₃₆ alaşımında sıcaklığa bağlı martensitik faz dönüşümleri Moleküler Dinamik Simülasyon (MDS) yöntemiyle araştırılmıştır. Atomlararası etkileşimler Gömülmüş atom yönteminin Sutton- Chen versiyonu kullanılarak modellenmiştir. Martensitik faz dönüşümlerini belirlemek için, model sistemin sıcaklığa bağlı enerji ve hacim değişimi incelenmiştir. Yapısal karakterizasyon radyal dağılım fonksiyonu (RDF) ve yer değiştirmenin kare ortalaması (MSD) kullanılarak yapılmıştır. Elde edilen termodinamik ve yapısal veriler değerlendirilerek, invar Fe₆₄Ni₃₆ ikili alaşım sisteminin martensitik faz dönüşümü sergilediği gözlenmiştir.

Anahtar Kelimeler

Anahtar Kelimeler: Martensitik faz dönüşümleri, Moleküler dinamik simülasyon, Fe₆₄Ni₃₆ alaşımı.

The Investigation of Invar FeNi Alloy by Using Molecular Dynamics Simulation

Abstract: In this paper martensitic phase transformation has been investigated according to temperature on the Invar Fe₆₄Ni₃₆ alloy system by using the molecular dynamics simulation (MDS) method. The physical interactions between the atoms in the model alloy was modeled using the Sutton-Chen version of the embedded atom method. The model alloy has been carried out energy and volume changing according to temperatures to define martensitic phase transformations. Structural characterization has been performed by using Radial distribution function and the mean square displacement. Evaluating the results of thermodynamic and structural data, invar Fe₆₄Ni₃₆ binary alloy system shows martensite phase transformation .

Keywords : Martensitic phase transformations, Molecular Dynamics Simulation, Fe₆₄Ni₃₆ alloy.

1. Giriş

Martensitik faz dönüşümleri katı-katı olarak gerçekleşen birinci dereceden faz dönüşümleridir. Malzemelerin fiziksel özelliklerinin daha iyi anlaşılabilmesi amacıyla çok sayıda deneysel ve teorik çalışmaların konusu olmuştur. Martensitik faz dönüşümleri geniş bir sıcaklık ya da basınç aralığında oluşabilmektedir. Martensitik faz dönüşümlerinin atomistik

boyutta anlaşılabilmesi, hem uygulama hem de temel kavramların açıklanmasında önemli bir çalışma konusudur (Guo vd., 2007; Engin ve Urbassek, 2008).

Fe-Ni alaşımlarında görülen yapısal dönüşümler deneysel ve teorik olarak araştırılmıştır (Engin ve Urbassek, 2008; Acet vd., 1995; Danil'chenko vd., 2010; Meng vd., 2010; Howald, 2002; Meyer ve Entel, 1998; Gorriaa vd., 2010; Grujicic ve

Dang, 1995). Yüksek sıcaklıkta austenit (fcc- γ) fazında bulunan FeNi alaşımı, soğutma ısı işlemleriyle martensit (bcc-bct; α - α') faza geçer. Ana faz fcc (L12) süper örgüye sahiptir. Martensit faz (α fazı) ise alaşımın kompozisyonuna bağlı olarak B2 (CsCl yapı), bct ve L1₀ süper örgü yapılarında bulunabilir (Howald, 2002). Demir oranı yüksek Fe-Ni alaşımları anormal termal genişleme katsayıları ile oldukça dikkat çekmektedir. At. %35 civarında Nikel içeren Fe-Ni alaşımlarında termal genişleme katsayıları çok düşüktür. Bu sebeple Invar alaşım olarak adlandırılmaktadırlar (Abrikosov vd., 2007; Danil'chenko vd., 2011).

Fe-Ni alaşımında martensitik faz dönüşümlerinin deneysel olarak araştırılması konusunda tek kristal üretme zorluğu, MDS yöntemi kullanılarak aşılabilir (Meyer ve Entel, 1998; Grujicic ve Dang, 1995).

Teknolojik gelişmelerin bilgisayar yazılım ve donanımlarını daha güçlü hale getirmesi, simülasyon çalışmalarını, malzeme karakterizasyonu konusunda daha uygulanabilir ve detaylı bilgi sağlayabilir forma ulaştırmıştır. Martensitik faz dönüşümlerinin araştırılmasında atomların izini sürebilmeyi mümkün kıldığı için (MDS) yöntemi kullanılmıştır (Meyer ve Entel, 1998; Kazanç vd., 2003). Örneğin, NiAl ve FeNi gibi alaşım sistemleri çeşitli Potansiyel Enerji Fonksiyonları (PEF) ile araştırılmıştır (Engin ve Urbassek, 2008; Grujicic ve Dang, 1995).

Bu çalışmada, Fe₆₄Ni₃₆ alaşımının sıcaklığa bağlı martensitik faz dönüşümlerinin, termodinamik ve yapısal özellikleri, Sutton-Chen PEF içeren gömülmüş atom yöntemi kullanılarak incelenmiştir. Model sistem olarak, fcc yapıya sahip MD hücresinde, 8x8x8 şeklinde oluşturulan, toplam 2048 atomdan oluşan NPH (izobarik-izoentalpik) istatistik topluluğu seçilmiştir.

2. Materyal ve Metot

Simülasyon çalışmalarında potansiyel enerji fonksiyonları oldukça önemlidir. Bir kristalde atomlar arası etkileşmeyi tanımlayan toplam örgü enerjisi ve atomlar arasındaki etkileşmeler matematiksel modeller yardımıyla hesaplanabilir. Sistemin doğru değerlendirilmesi için uygun PEF seçimi oldukça önemlidir.

Gömülmüş Atom metodu (Embedded Atom Method-EAM) çok cisim etkileşmelerini temsil eden ve metaller için oldukça iyi sonuçlar üreten bir yöntemdir. Daw ve Baskes tarafından geliştirilen bu yöntem sayesinde, hem elementel metaller hem de metalik alaşım sistemlerinde kırıkları ve safsızlıkları hesaba katmak, böylece daha gerçekçi modelleme yapmak mümkün olmuştur (Daw ve Baskes, 1983; Daw ve Baskes, 1984; Daw vd., 1993). EAM atomlararası etkileşimleri hesaplara dahil ettiği için, malzemeleri pek çok açıdan atomistik düzeyde araştırma imkanı sağlar. Böylece, martensitik faz dönüşümlerinin çeşitli yönleri EAM kullanılarak araştırılmıştır (Engin ve Urbassek, 2008; Meyer ve Entel, 1998; Grujicic ve Dang, 1995; Kazanç ve Özgen, 2004; Meyer ve Entel, 1995; Kadau vd., 2002; Tatar ve Kazanç, 2012; Kazanç ve Özgen, 2008; Bony vd., 2008).

Bu çalışmada kullanılan Sutton-Chen çok cisim potansiyeli, matematiksel olarak sade bir yapıya sahiptir ve uzun mesafeli etkileşimleri inceler. Simülasyon çalışmalarında yaygın olarak kullanılır (Kazanç ve Özgen, 2004; Meyer ve Entel, 1995; Kadau vd., 2002; Tatar ve Kazanç, 2012). Sutton-Chen potansiyel enerji fonksiyonunda itici ve çekici kuvvetler tanımlanmıştır. Buna göre N tane atom içeren bir kristaldeki toplam enerji aşağıdaki gibidir (Tatar ve Kazanç, 2012).

$$E_T = \sum_i E_i = \sum_i \left[\frac{1}{2} \sum_{j \neq i} \varepsilon_{ij} \varphi(r_{ij}) - c_i \varepsilon_{ii} \sqrt{\rho_i} \right] \quad (1)$$

Burada r_{ij} , i ve j atomları arasındaki mesafe, c pozitif boyutsuz bir parametre ve ε enerji boyutunda bir parametredir. $\varphi(r_{ij})$ aşağıda tanımlandığı gibi ikili itici potansiyeldir.

$$\varphi(r_{ij}) = \left(\frac{A_{ij}}{r_{ij}}\right)^n \quad (2)$$

ρ_i ise sistemdeki atomların atomik elektron yoğunluklarının toplam ifadesidir. Aşağıdaki gibi ifade edilir,

$$\rho_i = \sum_{j \neq i} \rho(r_{ij}) = \sum_{j \neq i} \left(\frac{A_{ij}}{r_{ij}}\right)^m \quad (3)$$

Burada A uzunluk boyutunda bir parametre, m ve n pozitif tamsayıdır.

Potansiyel parametreleri, farklı atomlar arasındaki etkileşmeler için aşağıdaki şekilde ifade edilir.

$$A_{ij} = A_{ji} = \frac{A_i + A_j}{2}, n_{ij} = n_{ji} = \frac{n_i + n_j}{2}, \quad (4)$$

$$m_{ij} = m_{ji} = \frac{m_i + m_j}{2}$$

$$\varepsilon_{ij} = \varepsilon_{ji} = \sqrt{\varepsilon_i \varepsilon_j} \quad (5)$$

Programın Fe-Ni alaşımlarına uygulanmasında ve parametrelerin sağlanmasında, literatürde daha önce çalışılmış deneysel ve teorik çalışmalar kullanılmıştır (Bony vd., 2008; Owen vd., 1937).

Şekil ve boyut olarak değişebilen model sistem, zamanın fonksiyonu olan $\mathbf{a}(t)$, $\mathbf{b}(t)$ ve $\mathbf{c}(t)$ vektörlerinin oluşturduğu bir MD hücredir ve $\mathbf{h}=(\mathbf{a}, \mathbf{b}, \mathbf{c})$ matrisi ile tanımlanmıştır. Kullanılan simülasyon yöntemi ve uygulamalarıyla ilgili daha ayrıntılı bilgi literatürde bulunmaktadır (Kazanç vd., 2003).

Simülasyon çalışmalarında üç boyutta $8 \times 8 \times 8$ şeklinde sıralanmış 2048 atomdan oluşan, başlangıç fazı fcc örgü olan bir model

seçilmiştir. Model sistemde üç boyutta periyodik sınır şartları uygulanmıştır.

Yapısal karakterizasyon çalışmaları radyal dağılım fonksiyonu (RDF), $g(r)$, kullanılarak gerçekleştirilmiştir. RDF, kristal yapılar, amorf yapılar ve gazlar için yapısal analiz sağlayan bir metottür. Sistemin iç yapısıyla ilgili analizler yapabilmek için kullanılır [Engin ve Urbassek; 2008; Meyer ve Entel, 1995; Rahman, 1964; Liv vd., 2001]. Deneysel olarak kristali analiz eden X- ışını kırınımı tekniğinin, bilgisayar ortamında programlanmış olan karşılığıdır. RDF iki fazın bulunduğu sistemlerde, denge sürecinin izlenmesinde önemli bir parametredir (Rahman, 1964; Leach, 2001). RDF aşağıdaki gibi yazılır;

$$g(r) = \left(\frac{V}{N}\right) \frac{n(r)}{4\pi r^2 \Delta r} \quad (6)$$

Burada, $n(r)$, r ve $r + \Delta r$ arasında bulunan parçacık sayısıdır.

Karakterizasyon için kullanılan başka bir teknik ise yer değiştirmenin kare ortalamasıdır (the mean-square displacement- MSD). MSD kullanılarak bir yapıda meydana gelebilecek birçok faz dönüşümünü incelemek mümkündür (Liv vd., 2001; Leach, 2001). Bu parametre simülasyon boyunca sistemin denge durumu ile ilgili bilgi sağlar. Difüzyonsuz faz dönüşümlerinde kristal yapının değişmesi, atomların kısa mesafeli yer değiştirmelerini gerektirir. N parçacığın bulunduğu sistem için MSD aşağıdaki gibi tanımlanabilir,

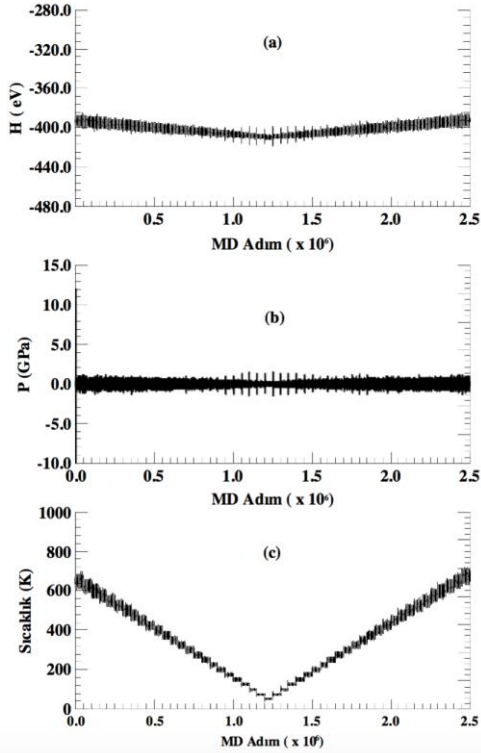
$$\langle R^2 \rangle = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^n [r_i(t) - r_i(0)]^2 \quad (7)$$

Burada $r_i(t)$ i atomunun dönüşüm sonrasında, $r_i(0)$ dönüşüm öncesindeki konum vektörleridir.

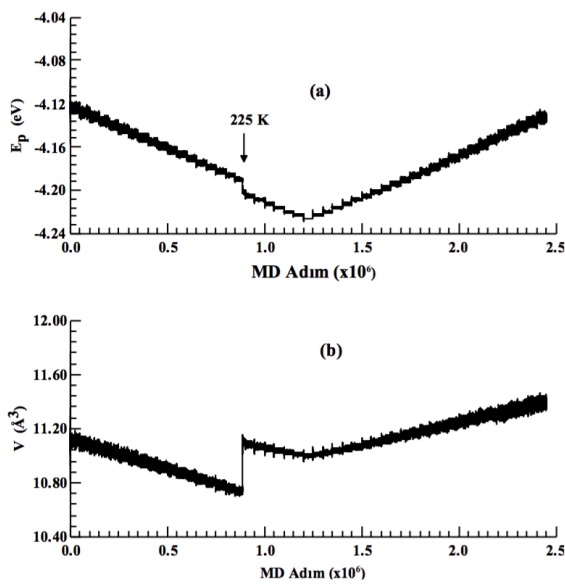
3. Bulgular

Simülasyon çalışmalarının sonucunda termodinamik ve yapısal analizler

yapılmıştır. Şekil 1 de model sisteme ait entalpi (H), basınç (P) ve sıcaklık (T) değişim eğrileri verilmiştir. Soğutma işlemi 650 K' den 50 K' e ve ısıtma işlemi 50 K' den 650 K' e 25 K' lik azaltma ve artırma ile gerçekleştirilmiştir.



Şekil 1. $Fe_{64}Ni_{36}$ alaşımının MD adıma bağlı (a) Entalpi değişimi (b) Basınç değişimi (c) Sıcaklık değişimi



Şekil 2. $Fe_{64}Ni_{36}$ model alaşım sisteminin termodinamik özellikleri. MD adıma bağlı (a) potansiyel enerji değişimi (b) hücre hacmi değişimi.

$Fe_{64}Ni_{36}$ alaşımına E_p potansiyel enerji ve V hacim için MD adıma bağlı değişim eğrileri Şekil 2' de görülmektedir. Her iki parametre de birinci dereceden bir faz geçişinin olduğunu göstermektedir. Faz geçişi, soğutma ısıl işlemi süresince 225 K civarında gözlenmiştir. Faz geçişinde E_p (MD adım) eğrisindeki ani değişim ile alaşım sistemi daha kararlı bir yörünge izlemektedir. Simülasyonun başlangıç sıcaklığında -4.12 eV olan potansiyel enerji 225 K civarında yaklaşık -4.19 eV değerine ulaşır. Soğutma ısıl işlem süreci için 225 K civarı aynı zamanda daha kararlı bir durumu temsil eden -4.21 eV' luk değere sahiptir.

$Fe_{64}Ni_{36}$ alaşımının soğutma ısıl işlem sürecinde hacimsel değişim eğrisinde gözlenen birinci derece faz geçişi 225 K civarında gerçekleşmiştir. Sıcaklık düşüşü ile 650 K' den 225 K' e soğutma ısıl işlemi hacimsel olarak küçülme 11.12 \AA^3 den 10.72 \AA^3 ve yaklaşık 0.40 \AA^3 dür. Hacimdaki sıcaklığa bağlı bu ani değişim birinci dereceden faz geçişinin gerçekleştiğini göstermektedir. 225 K civarındaki faz geçişi sonrasında 50 K' e kadar süren soğutma ısıl işlemi V hacim değeri 11.00 \AA^3 olarak ölçülmüştür.

Isıtma ısıl işlemi 50 K' den 650 K' ye kadar olan ısıl çalışma aralığında katı-katı faz geçişi gözlenmemiştir.

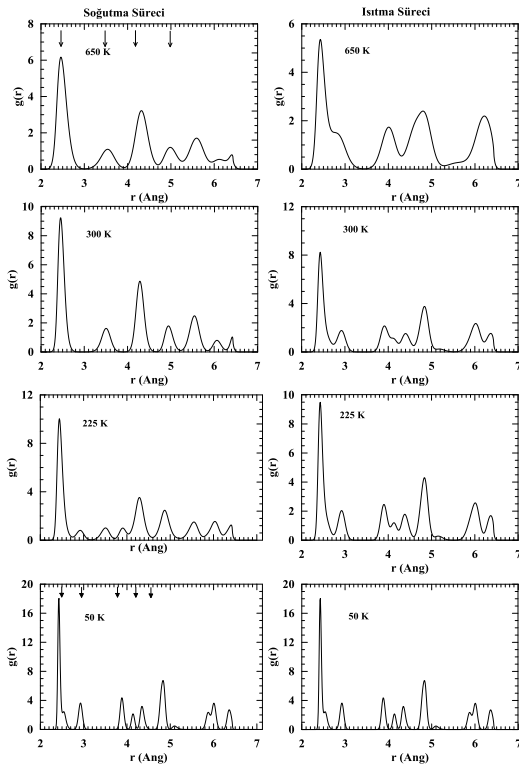
Şekil 3' de $Fe_{64}Ni_{36}$ model alaşım sisteminin farklı sıcaklıklar için RDF eğrileri gösterilmiştir. Yüksek sıcaklık fazının fcc ve düşük sıcaklık fazının bct olduğu görülmektedir.

650 K de $Fe_{64}Ni_{36}$ alaşımının RDF eğrisinden belirlenen ikinci pik konumu 3.55 \AA bulunmuştur. fcc yapıdaki $Fe_{64}Ni_{36}$ alaşımının örgü parametresinin deneysel ölçüm değeri 3.59 \AA dür [8]. 225 K ve 225 K den daha düşük sıcaklıklarda örgü parametresinin değeri 2.91 \AA e düşer. $Fe_{64}Ni_{36}$ alaşımının deneysel olarak

belirlenen, martensit faz örgü parametresi 2.86\AA dür (Gorriaa vd., 2010).

Isıtma ısıl işleminde, faz geçişine rastlanmamıştır. Bu sonuç, $\text{Fe}_{64}\text{Ni}_{36}$ alaşımında martensitik faz geçişlerinin tersinir olmadığı bir göstergesidir. FeNi ve bir dizi Fe bazlı çeliklerde martensitik faz geçişlerinin tersinir olmadığı bilinmektedir (Bhattacharya vd., 2004).

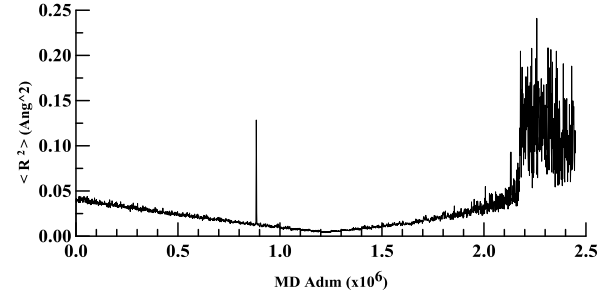
$\text{Fe}_{64}\text{Ni}_{36}$ alaşımının soğutma ve ısıtma ısıl işlem sürecinde katı fazda bulunduğu Şekil 4’de görülmektedir. 225 K’ye karşılık gelen MD adımın da görülen keskin pik faz geçiş sıcaklığını göstermektedir. Deneysel olarak elde edilen çalışmalarda farklı parametreler kullanılarak faz geçiş sıcaklığı 200 K-560 K aralığında ölçülmüştür [(Meyer ve Entel, 1998; Gorriaa vd., 2010; Martienssen ve Warlimont, 2005).



Şekil 3. $\text{Fe}_{64}\text{Ni}_{36}$ model alaşım sisteminin farklı sıcaklıklarda RDF eğrileri

Isıtma ısıl işleminde, 500 K’den yüksek sıcaklıklarda gözlenen MSD değerlerindeki artış tetragonal sistemdeki yeni bir tetragonal örgünün doğduğunu göstermektedir.

Sıcaklığın düştüğü süreci temsil eden MSD değerindeki azalma beklenen bir durumdur. 225 K civarında gözlenen MSD keskin pikinin daha önce de ele alınan E_p ve V fiziksel büyüklüklerinin sıcaklığa bağlı değişim gözlemlerini desteklediği görülmektedir.



Şekil 4. $\text{Fe}_{64}\text{Ni}_{36}$ model alaşım sisteminin MSD eğrisi

Alaşımın MSD eğrileri ile difüzyonsuz faz geçişi belirlenmiştir. Bu piklerin maksimum genliğinin, 0.2\AA^2 ’den daha küçük olması, faz geçişinin difüzyonsuz katı-katı faz geçişi, yani, martensitik faz geçişi olduğunu gösterir.

4. Tartışma ve Sonuç

Başlangıç şartları fcc yüksek sıcaklık fazı olarak belirlenen $\text{Fe}_{64}\text{Ni}_{36}$ alaşımının soğutma ısıl işleminde, 225 K de düşük sıcaklık fazı olan bct yapıya geçiş yaptığı gözlenmiştir.

Deneysel olarak yapılan çalışmalarda elde edilen faz geçiş sıcaklığı ve örgü parametreleri arasında oluşan farklılığın sebebinin, deneysel çalışmalarda eser miktarda da olsa yabancı element atomlarının bulunmasından ve tamamıyla tek fazda kristal üretilmemesinden kaynaklandığı düşünülmektedir. Bunun yanı sıra kullanılan simülasyon yöntemi ve seçilen PEF da bu farklılıklara sebep olabilir. Deneysel ve simülasyon çalışmaları arasında oluşabilecek bu farklılık beklenen bir sonuçtur. Isıtma işleminde ise herhangi bir faz geçişi gözlenmemiştir. Bu bağlamda, $\text{Fe}_{64}\text{Ni}_{36}$ alaşımına ait martensitik faz dönüşümünün tersinmez olduğu belirlenmiştir.

Teşekkür

Yazarlar çalışmaya katkılarından dolayı Fırat Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Fizik Bölümü öğretim üyesi Prof Dr Soner ÖZGEN' e teşekkür eder.

Bu çalışma TÜBİTAK - BİDEB yurt içi doktora burs programı tarafından desteklenmiştir.

Kaynaklar

Abrikosov I. A., Kissavos A. E., Liot F., Alling B., Simak S. I., Peil, O. Ruban A. V., 2007. Competition Between Magnetic Structures In The Fe Rich Fcc FeNi Alloys. *Physical Review B* 76, 014434 (1-14).

Acet M., Schneider T., Wasserman E.F.,1995. Magnetic Aspects of Martensitic Transformation in FeNi Alloys, *Journal De Physique IV*, (5), C2-105.

Bhattacharya, K., Conti, S., Zanzotto, G., Zimmer, J., 2004. Crystal Symmetry and the reversibility of Martensitic Transformation. *Letter to Nature* (428), 55-59.

Bonny, G., Passianot, R.C., Malerba, L., 2008. Fe-Ni many-body potential for metalurgical applications, *Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering* 17, 025010.

Danil'chenko V. E., Delidona R. N., Kositsinab I. I., Saragadze V. V., 2010. Martensitic Transformation in an Iron-Nickel Melt Quenched Alloy. *The Physics of Metals and Metallography*, 111 (3): 253-257.

Daw M.S., Foiles S.M., Baskes M.I., 1993. The Embedded Atom Method: A Review of theory and applications. *Materials. Science Reports.* (9) 250.

Daw, M.S., Baskes M. I., 1983. Semiempirical, Quantum Mechanical Calculation of Hydrogen Embrittlement in

Metals. *Physical Review letters* 50(17), 1285-1288.

Daw, M.S., Baskes, M.I.,1984. Embedded-atom method: Derivation and application to impurities, surfaces, and other defects in metals. *Physical Review B*, (29), 6443-6453.

Engin C., Urbassek H. M., 2008. Molecular dynamics investigation of the fcc- bcc phase transformation in Fe. *Computational Materials Science* 41: 297-304.

Grujicic M., Dang, P., 1995. Computer simulation of martensitic transformation in Fe-Ni face-centered cubic alloys. *Materials Science and Engineering A*, 201, 194-204.

Guo Y.F., Wang Y. S., Zhao D. L., Wu W. P., 2007. Mechanisms of martensitic phase transformations in body-centered cubic structural metals and alloys: Molecular dynamics simulations, *Acta Materialia*, 55: 6634-6641.

Howald R. A., 2002. The Thermodynamics of Tetraenaite and Awaruite: A Review of the Fe-Ni Phase Diagram. *Metallurgical and Materials Transactions A*, (34A), 1759-1769.

Kadau, K., Entel, P., Lomdahl, P.S., 2002. Molecular Dynamics Study of Martensitic Transformations in Sintered Fe-Ni Nanoparticles. *Computer Physics Communications*, (147), 126-129.

Kazanc S., Ozgen S., Adiguzel O., 2003. Pressure effects on martensitic transformation under quenching process in a molecular dynamics model of NiAl alloy. *Physica B*, 334: 375-381.

Kazanç, S., Özgen, S., 2004. The Changes of barrier energy in fcc→bcc phase transformation by shear stresses. *Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi* 17(2), 35-42.

Kazanç, S., Özgen, S., 2008, Thermal and Pressure Induced Martensitic Phase

Transformation in a Ni- Al Alloy Modelled by Sutton-Chen Embedded Atom Method, Molecular Simulation (34-3), 251-257.

Leach, A. R., 2001. Molecular Modelling Principles and Applications. Pearson Education Limited, 744p. Great Britain.

Li, H., Wang, G., Ding, F., Wang, J., Shen, W., 2001. Molecular Dynamics Computational of Clusters Liquid Fe-Al Alloy. Physics Letters A (280), 325-332.

Martienssen, W., Warlimont, H. (Ed.), 2005. Springer Handbook of Condensed Matter and Materials Data. Springer, Würzburg-Germany, 1120p.

Meng L. J., Peng X. Y., Tang C., Zhang K. W., Stocks G.M., 2010. A quasicore-shell structure of FeCo and FeNi nanoparticles. Journal Of Applied Physics 108(10), (104314) 1-5.

Meyer R., Entel, P., 1995. Molecular Dynamics Study of Iron- Nickel Alloys, Journal De Physique IV, (5), C2, 123- 128.

Meyer R., Entel, P., 1998. Martensit-Austenit Transition and Phonon Dispersion Curves of Fe_{1-x}Ni_x Studied by Molecular Dynamics simulations, Physical. Review B (57, 9), 5140-5147.

Owen, E. A., Yates, E. L., Sully, A.H., 1937. An X ray Investigation of Pure Iron- Nickel Alloys. Part 4: The Variation of Lattice parameter with Composition. Proceedings of the Physical Society, (49- 3), 315-322.

Pedro Gorriaa, David Martínez-Blancob, Jesús A. Blancoa, Ronald I. Smithc, 2010. Neutron powder thermo-diffraction in mechanically alloyed Fe₆₄Ni₃₆ invar alloy. Journal of Alloys and Compounds, 495, 495–498.

Rahman, A. 1964. Correlations in the Motion of Atoms in Liquid argon. Physical Review B (136), 405-411.

Tatar, C., Kazanç, S., 2012. Investigation of the effect of pressure on thermodynamic properties and thermoelastic phase transformation of CuAlNi Alloys: A Molecular Dynamics Study, Current Applied Physics (12) 98-104.