

# BOYUT ETKİSİNİN MARTENSİT FAZ DÖNÜŞÜMÜNDEKİ ROLÜNÜN MOLEKÜLER DİNAMİK SİMÜLASYON YÖNTEMİ İLE İNCELENMESİ

Oğuzhan ORHAN, Soner ÖZGEN

Fırat Üniversitesi Fen Fakültesi Fizik Bölümü, Elazığ  
e-posta: oguzhan632@gmail.com

(Geliş/Received: 23.03.2018; Kabul/Accepted: 03.09.2018)

## Özet

Şekil hafızalı alaşımların nano-elektronik sistemlerde (NEMS) kullanılabilmesi için numune boyutunun faz dönüşümü karakteristiği üzerine etkisinin belirlenmesi önemlidir. Bu çalışmada Ni-at.%25Al şekil hafızalı alaşımının 5.76 nm den 20.1 nm ye kadar 6 farklı boyutta modellenmiştir. Soğutma ve ısıtma işlemleri sonucunda meydana gelen martensit ve austenit faz dönüşümleri moleküler dinamik simülasyonları ile incelenmiştir. Atomlararası fiziksel etkileşmelerin gömülü atom metodu (EAM) ile temsil edildiği simülasyon çalışmaları LAMMPS yazılımı ile gerçekleştirilmiştir. Model sistemlerde ortaya çıkan faz dönüşüm sıcaklıkları termal analizler ile bulunmuştur. Model sistemlerin yapısal analizleri için polihedral şablon eşleştirme (PTM) analizi kullanılmıştır. Faz dönüşümü neticesinde ortaya çıkan martensit plakaların yönelimleri ve atomik dönmeler rodrigues vektörleri ile elde edilmiştir. Sonuç olarak model boyutunun artması ile martensit faz geçiş sıcaklığının üssel olarak azaldığı, austenit fazın başlangıç değeri ve martensit plakaların yönelimlerinin boyuttan etkilendiği gözlenmiştir.

**Anahtar Kelimeler:** Ni-Al Şekil Hatırlamalı Alaşımı, Boyut Etkisi, Martensit Faz Morfolojisi.

## INVESTIGATION OF THE SIZE EFFECT WITH THE MOLECULAR DYNAMIC SIMULATION METHOD IN THE MARTENSITE PHASE TRANSFORMATION

### Abstract

In order for shape memory alloys to be used in nano-electronic systems (NEMS), it is important to determine the effect of the sample size on the phase transformation characterization. In this study, Ni-at. 25% Al shape memory alloy was modeled in 6 different sizes from 5.76 nm to 20.1 nm. Martensite and austenite phase transformations, which are the result of cooling and heating processes, have been investigated by molecular dynamics simulations. Simulation studies in which the atomic physical interactions are represented by the embedded atom method (EAM) were performed via LAMMPS software. Phase transformation temperatures in model systems have been found by thermal analysis. Polyhedral template matching (PTM) analysis has been used for structural analysis of model systems. The orientations of the martensite plaques appearing at the end of the phase transformation and the atomic rotations have been obtained with rodrigues vectors. As a result, it has been observed that the martensite phase transition temperature decreased exponentially with the increase of the model size, the austenite phase start temperature and the orientations of the martensite plates have been affected by the size.

**Keywords:** Ni-Al Shape Memory Alloy, Size Effect, Martensitic Phase Morphology.

## 1.Giriş

Difüzyonsuz katı-katı faz dönüşümü olarak bilinen martensitik faz dönüşümünün temeli kristal içi kesme zorlarına dayandığı için malzemenin mekanik özelliklerine duyarlıdır [1]. Numune boyutu nano ölçekte küçüldükçe mekanik özellikler de Hall-Petch etkisi ile uyumlu olarak değişir [2]. Hall-Petch etkisi boyut ile

zorlanma arasında doğrusal bir ilişki olduğunu ortaya koyar. Boyut değişiminden kaynaklı bu fenomen, şekil hafızalı alaşımlarda (ŞHA) termal tetikleme ile meydana gelen termoelastik dönüşümler üzerinde önemli bir rol oynar [3]. Boyut etkisinin martensit faz morfolojisi ve faz dönüşüm sıcaklıklarındaki rolünün daha iyi anlaşılabilmesi özellikle MEMS ve NEMS’lerde daha etkili bir biçimde kullanılabilmesine yardımcı olacaktır [4].

Boyut etkisinin martensit faz dönüşümü üzerindeki etkisine ışık tutan çalışmalardan birisi Waitz ve arkadaşları [5] tarafından gerçekleştirilmiştir. Bu çalışmada, nanokristal NiTi ŞHA'da 50 nm kritik boyutun aşığıında faz dönüşümünün gerçekleşmediği ancak yaklaşık 100 nm boyutunun altında faz dönüşüm sıcaklığı ve dönüşüm hacim oranının boyutun düşmesi ile azaldığı görülür. Ayrıca, Omori ve arkadaşları [6] yapmış olduğu çalışmada göreceli boyutu (tane boyutu / numune kalınlığı) ile martensit faz dönüşüm sıcaklığı arasında bir korelasyon olduğunu ve malzemenin süperelastik davranışının göreceli boyuttan etkilendiğini rapor etmişlerdir. Bu deneysel çalışmalara ek olarak, boyutun martensit faz dönüşümünü ve faz morfolojisi üzerindeki etkilerinin atomik seviyede incelenmesine olanak tanıyan atomik simülasyon çalışmaları da gerçekleştirilmiştir. Örneğin Morison ve arkadaşları [7,8] yapmış oldukları çalışmalarda faz dönüşüm sıcaklıkları ve süperelastik özelliğın boyuttan ve mekanik kısıtlamalardan dramatik şekilde etkilendiğini göstermişlerdir. Son zamanlarda boyut etkisi hakkında yapılan simülasyon çalışmalarından birisinde ise daha önceki çalışmalarda olduğu gibi numune boyutunun azalması ile faz dönüşüm sıcaklığının düştüğü ve buna ek olarak martensit faz içerisinde oluşan ikizlenmelerin sayısında bir değişim olduğu görülmüştür [9].

Martensit faz dönüşümünden kaynaklı yapısal değişiklerin yeni süper-örgü düzenleri doluşturduğu bilinmektedir. Fakat boyutun martensit faz morfolojisini nasıl etkilediği hala net bir biçimde anlaşılammıştır. Bu çalışmada, EAM potansiyel yaklaşımı üzerine kurulu tek kristal Ni<sub>3</sub>Al alaşım modelindeki martensitik faz dönüşümlerinin model boyutuna bağlı olarak faz dönüşüm sıcaklıklarının, yapısal değişimlerin ve martensit fazın morfolojisinin üzerindeki etkileri moleküler dinamik simülasyon yöntemi ile incelenmiştir.

## 2. Method

Boyut etkisinin martensit faz dönüşümü üzerindeki etkisini incelemek için 6 farklı hücre boyutuna sahip model hücreler kurulmuştur. Kurulan bütün modeller [001] yönelimli tek kristal yapıya sahiptir ve NiAl alaşımın yüksek sıcaklık fazı olan B2 süper-örgüsüne sahiptir.

Atomlar-arası fiziksel etkileşmeler EAM potansiyel yaklaşımının [10] Ni-Al alaşımı için geliştirilen Pun-Mishin [11] versiyonu ile sağlanmıştır. Bu versiyon Ni-Al alaşımının mekanik özelliklerini iyi bir biçimde tanımlamasına rağmen yüksek atom sayılarında, deneysel olarak tespit edilmiş Ni-Al alaşımının martensit faz dönüşüm gerçekleştirdiği kompozisyon aralığı [12] için bir miktar kayma sergiler. Bu kaymadan dolayı doğru kompozisyonu elde edebilmek için simülasyon çalışmalarına başlanmadan önce bir dizi ön çalışma yapılmıştır ve sonuç olarak bu çalışma için at%75Ni kompozisyonu belirlenmiştir. Kurulan modellere ait bilgiler Tablo 1 de verilmiştir.

**Tablo1.** Model bilgileri.

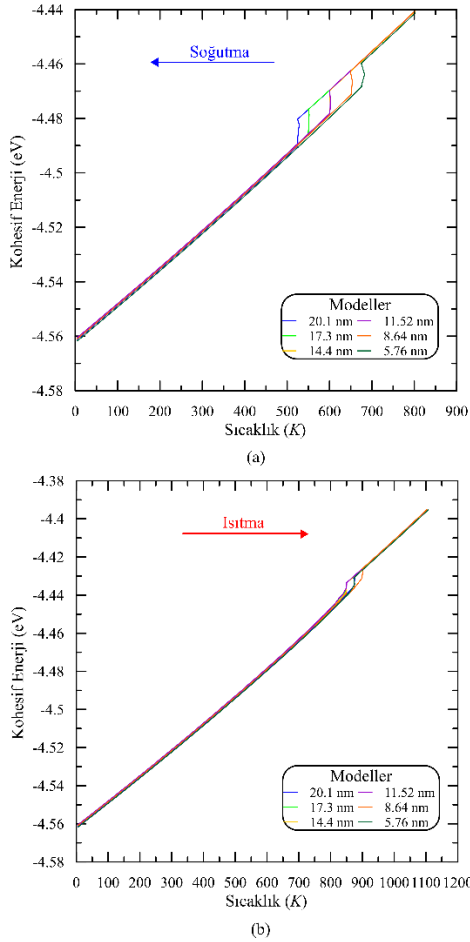
Model	Ölçüler (nm) X x Y x Z	Toplam Atom Sayısı
S1.75	5.76 x 5.76 x 5.76	16000
S2.75	8.64 x 8.64 x 8.64	54000
S3.75	11.52 x 11.52 x 11.52	128000
S4.75	14.4 x 14.4 x 14.4	250000
S5.75	17.3 x 17.3 x 17.3	432000
S6.75	20.1 x 20.1 x 20.1	686000

LAMMPS [13] yazılımı aracılığı ile gerçekleştirilen bütün simülasyon çalışmalarında periyodik sınır şartları kullanılarak yüzey etkileşmelerinin önüne geçilmiştir. Kurulan bütün model sistemlerde minimizasyon işlemi gerçekleştirildikten sonra simülasyon çalışmalarına başlanmıştır. Nosé-Hoover termostadı [14,15] ve Parrinello-Rahman[16] barostatı sıcaklık ve basıncı kontrol etmek için kullanılmıştır. Sistem sıcaklığı 800 K den başlatılarak 125 K/ns soğutma hızı ile 5 K e kadar düşürülmüştür. Soğutma işleminin kabinde gerçekleştirilen ısıtma işlemi ise 125 K/ns ısıtma hızı ile 1100 K e kadar gerçekleştirilmiştir.

Kurulan modellere ait faz dönüşüm sıcaklıkları termodinamik analizler kullanılarak tespit edilmiştir. Martensit faz dönüşümü sonucu ortaya çıkan yapısal değişimler OVITO [17] yazılımın sunduğu Polyhedral template matching (PTM) [18] analiz metodu ile incelenmiştir. Rodrigues vektörleri kullanılarak ortaya çıkan martensit plakaların yönelimler ve atomik dönmeler RGB renk haritasında tasvir edilmiştir.

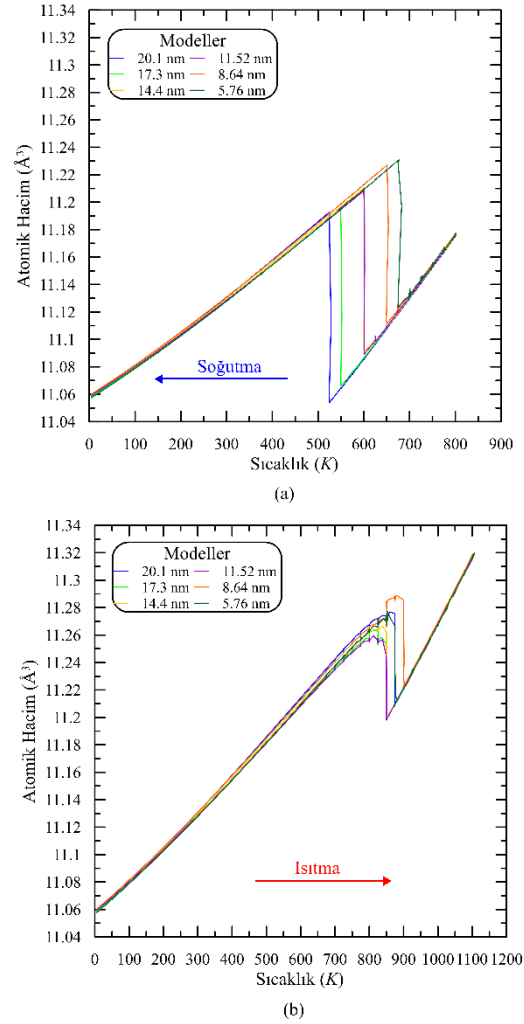
### 3. Sonuç ve Tartışma

Genel olarak, katı-katı faz dönüşümlerinde kohesif enerji ve atomik hacmin faz dönüşümü esnasında keskin bir biçimde değiştiği görülür [19]. Martensit faz dönüşümü esnasında her bir modele ait kohesif enerjinin sıcaklık azalırken dramatik bir biçimde azaldığı Şekil 1a görülmektedir. Kohesif enerjide ki benzer bir değişim austenit faz dönüşümü esnasında da görülmektedir. Bu keskin değişimlerin yaşandığı sıcaklık değeri martensit fazın başlangıç ( $M_s$ ) sıcaklığına karşılık gelir. Şekil 1b incelendiğinde, kohesif enerjideki ani sıçramaların gerçekleştiği sıcaklık değerlerinde model sistemler yarı karalı martensit fazı terk ederek daha sistem için daha kararlı bir faz olan austenit faza geçerler. Bu sıcaklık değeri ise austenit fazın başlangıç sıcaklığına ( $A_s$ ) karşılık gelmektedir. Bu sıcaklık değerinde model sistemin yapısal değişimler gerçekleştirerek düşük sıcaklık için daha kararlı faz olan katı faza dönüşür.



Şekil 1. Kohesif enerjinin sıcaklık ile değişimi.

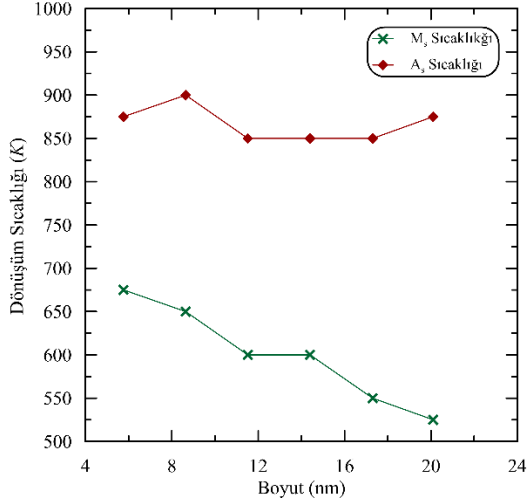
Martensit faz dönüşümü esnasında Şekil 2a görüldüğü gibi, atomik hacmi sıcaklığın azalması ani bir biçimde artarak model yoğunlukları azalmıştır. Atomik hacim değişimindeki bu artışların gözlemlendiği sıcaklık değerleri modellerin  $M_s$  sıcaklık değerlerinde ortaya çıkmıştır. Bununla birlikte ısıtma sürecinde (Şekil 2b) modellerin atomik hacimlerinde austenit faz dönüşümü esnasında ani düşmeler ortaya çıkarak model yoğunluklarında artış gözlenmiştir.



Şekil 2. Atomik hacmin sıcaklık ile değişimi.

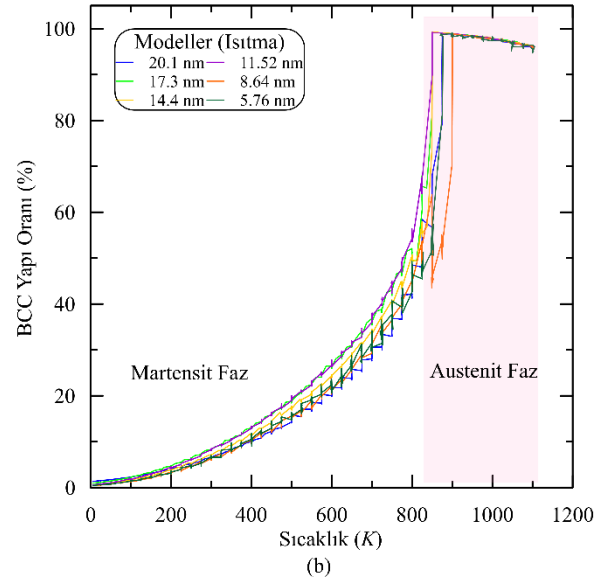
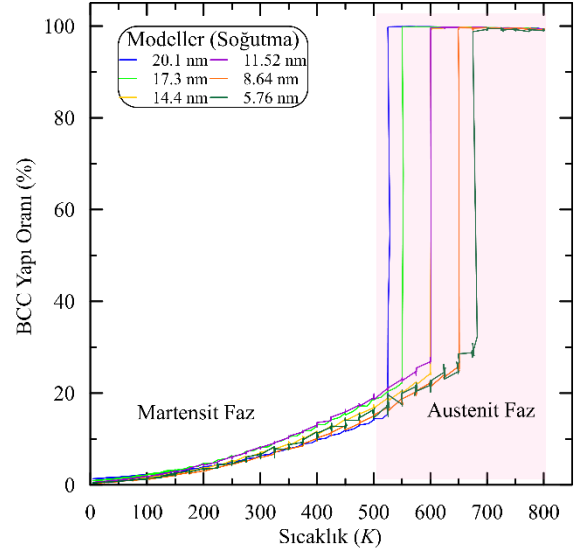
Kohesif enerji ve atomik hacmin sıcaklık ile değişim grafiklerine dayanarak elde edilen modellere ait  $M_s$  ve  $A_s$  sıcaklık değerinin model boyutlarına bağlı olarak değişimi Şekil 3 deki gibidir.  $M_s$  sıcaklık değerinin boyutun artması ile eğrisel olarak azaldığı görülür. Bunun yanında  $A_s$  sıcaklık değerinin de boyut değişiminden etkilenmiştir ancak  $M_s$  sıcaklığındaki gibi değişim  $A_s$  sıcaklığında ortaya çıkmamıştır. Benzer

sonuçlar Morris ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada da rapor edilmiştir [7]. Ancak polikristal yapılarda boyutun dönüşüm sıcaklıkları üzerindeki yapılan çalışmalarda, boyut artışının faz dönüşüm sıcaklıklarını pozitif yönde etkileyerek arttırdığı gözlenmiştir [8,9].



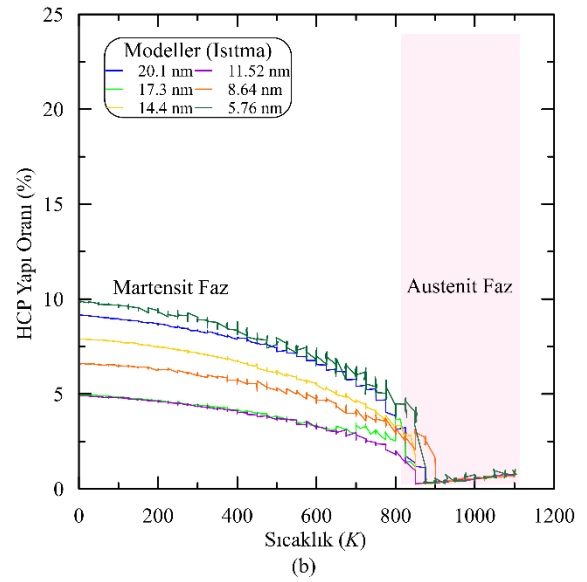
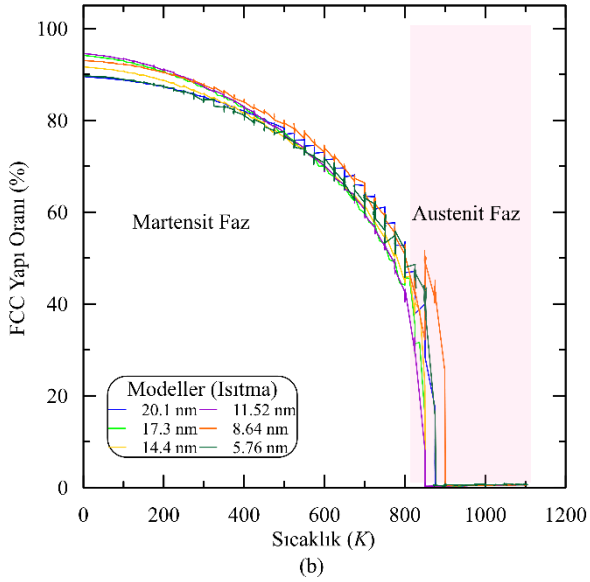
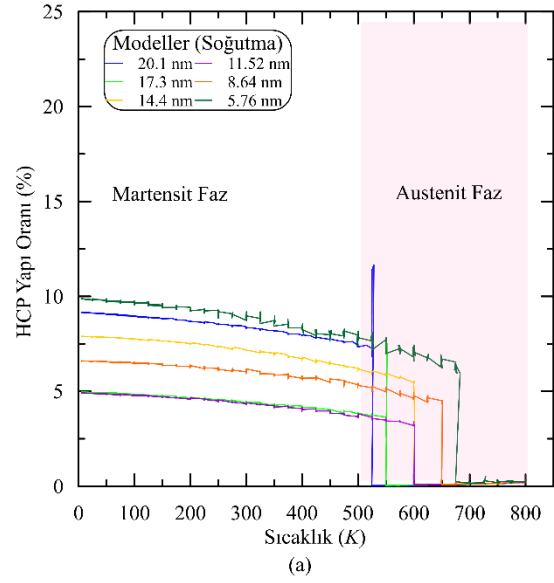
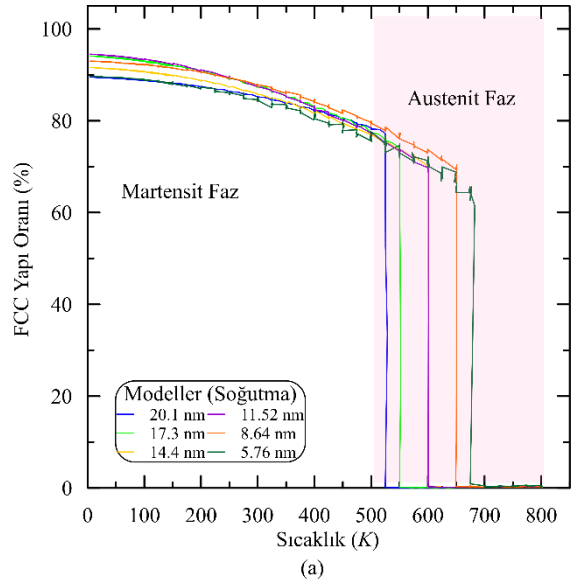
Şekil 3. Boyut değişiminin faz dönüşüm sıcaklıkları üzerindeki etkisi.

NiAl alaşımında austenit ana fazı temsil eden BCC yapılarının sıcaklık ile değişimi Şekil 4 deki gibidir. Soğutma durumunda (Şekil 4a) kurulan model sistemlerin martensit faz dönüşümünden önce BCC yapı oranlarında herhangi bir değişim söz konusu olmazken, faz dönüşümü esnada, BCC yapı oranında ani bir azalma meydana gelmiştir. Soğutma işlemine devam edildiğinde BCC yapıların giderek azaldığı ve 5 K sıcaklığında neredeyse sıfır olduğu görülmüştür. Bu değişim martensit faz dönüşümünün atermal faz dönüşü şeklinde gerçekleştiğini gösterir [20]. Model sistemler ısıtma işlemine tabi tutulduğunda (Şekil 4b) BCC yapı oranlarının martensit bölgede sıcaklık artışı takip ederek yükseldiği ve austenit faza geçerken ani bir yükseliş ile neredeyse başlangıç durumundaki oranlarına ulaşmıştır. Şekil 4 incelendiğinde martensit faz bölgesinde BCC yapı oranındaki değişim hızının ısıtma durumunda soğutma durumundakinden daha fazla olduğu görülür.



Şekil 4. BCC yapı oranının (austenit faz) sıcaklık ile değişimi.

NiAl alaşımlarının martensit fazları FCC yapı tabanlı süper-örgülerden oluşan yapılar görülebilmektedir [21]. Bu sebepten dolayı Şekil 5 de verilen FCC yapıların sıcaklık ile değişim grafiğine başvurulmuştur. BCC yapılarda sıcaklık değişimi ile gözlenen davranışa zıt yönlü olarak hareket eden bir değişim FCC yapılarda ortaya çıkmıştır. Şekil 5 dikkate alındığında 5 K sıcaklık değerinde modellerin sahip olduğu FCC yapı oranlarının boyut değişiminden etkilenmiştir. Ancak boyut ile FCC yapı oranları arasında doğrudan bir korelasyon saptanmamıştır.

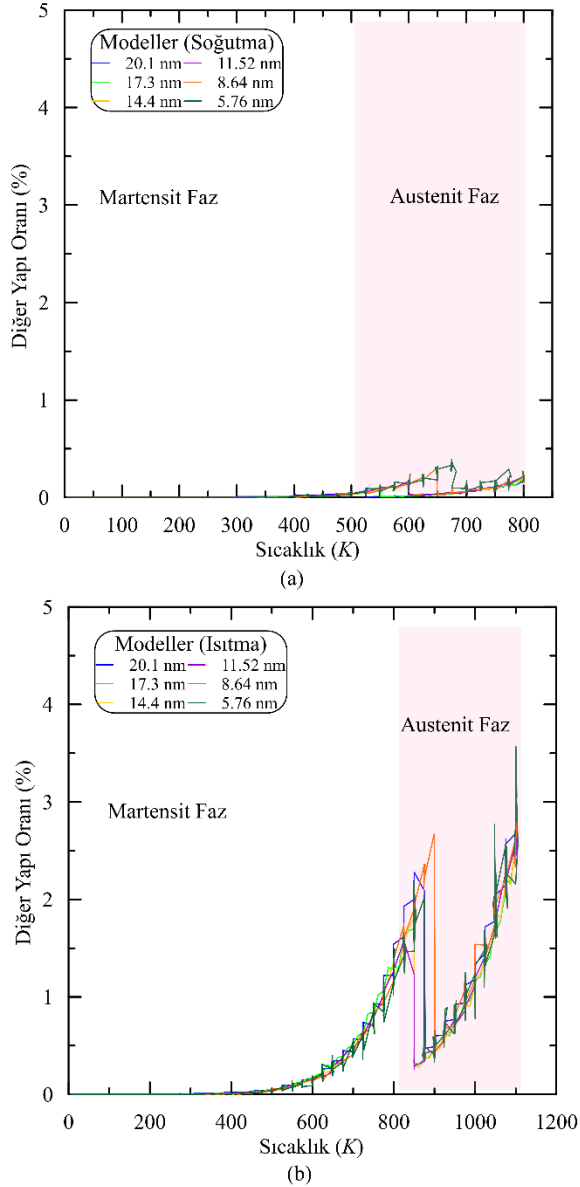


**Şekil 5.** FCC yapı oranının (martensit faz) sıcaklık ile değişimi.

**Şekil 6.** HCP yapı oranının (ikizlenmeler ve/veya yığılım kusuru) sıcaklık ile değişimi.

Şekil 6 da HCP yapılarının sıcaklık ile değişimi verilmiştir. HCP yapılar martensit faz dönüşümünde ortaya çıkan ikizlenmeleri ve/veya yığılım kusurlarının temsil etmede kullanılabilir [22]. Şekil 5a daki soğutma durumu incelendiğinde HCP yapı oranlarının süreç ilerledikçe arttığı görülmüştür. 20.1 ve 17.3 nm boyutuna sahip modellerde, martensit faz dönüşümü esnasında HCP oranlarına çok keskin bir yükseliş ortaya çıkmış. Her iki model sistemde gözlenen bu anomalinin sebebi tam olarak bulunamamıştır. Bu anomalinin ısıtma durumunda (Şekil 5b) ortaya çıkmaması dikkat çekicidir.

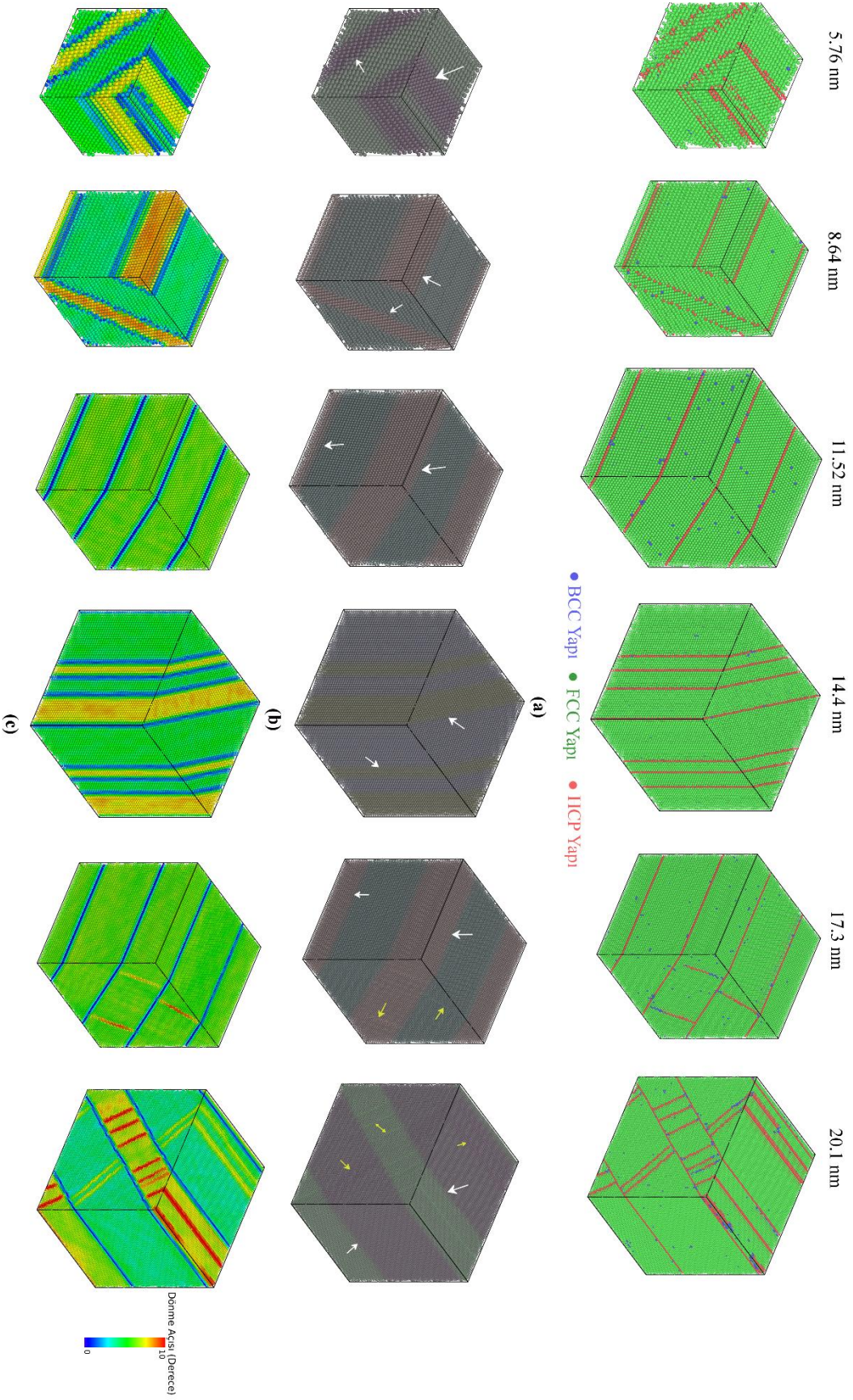
PTM analiz metodu tarafından tanımlamayan ve kusur olarak ele alınabilen yapıların ısıl işlem sürecindeki değişimi Şekil 7 verilmiştir. Soğutma işleminde (Şekil 7a) dikkate değer bir tanımlamayan yapı oranı gözlenmemiştir. Bunun sebebi, model sistem ilk kurulduğunda tane sınırı gibi kusur kaynağı olan [23] bir yapının sistemde bulunmayışıdır. Ancak Şekil 7b deki ısıtma süreci göz önüne alındığında tanımlamayan yapılarda dikkate değer değişimler mevcuttur. Martensit faz bölgesinde yaklaşık 500 K sıcaklığından itibaren tanımlanamayan yapı oranında bir artış meydana gelmiştir.



Şekil 7. Tanımlanamayan yapı oranının (kusurlar) sıcaklık ile değişimi.

5 K sıcaklığında, martensit faz dönüşümü sonucunda ortaya çıkan yapısal değişimlerinin (Şekil 8a), martensit plakalar ile bu plakaların sınırlarının (Şekil 8b) ve atomik dönmelerin (Şekil 8c) ekran görüntüleri Şekil 8 deki gibidir. Şekil 8a dikkate alındığında HCP yapıları, farklı yönelime sahip martensit plakaların (Şekil 8b) kesiştiği sınır bölgelerinde bulunmaktadır. Bu bölgeler Şekil 8b de beyaz oklar ile gösterilmiştir. Ayrıca bu yapılarda Şekil 8c dikkate alında herhangi bir dönme söz konusu olmamıştır. 8.64, 11.52 ve 17.3 nm boyutunda ortaya çıkan martensit plakaların yönelimleri aynıdır. Ek olarak 5.76 ile 20.1 nm boyutuna sahip modellerde aynı yönelime sahip martensit plakalar içermektedir. Ancak 14.4 nm boyutlu modeldeki martensit plakaların yönelimleri diğer modellerden farklıdır. Ayrıca 17.3 nm boyutuna kadar martensit plakaların içerisinde bozulmalar meydana gelmezken 17.3 ve 20.1 nm boyutunda Şekil 8b de sarı oklar ile gösterilen bölgelerde bozulmalar görülmüştür. Bu bozulmaların görüldüğü bölgelerde Şekil 8c dikkate alındığında atomik dönmelerinde göreceli olarak oldukça yüksek olduğu (yaklaşık 10 derece) saptanmıştır. Chakravorty ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada, bu simülasyon çalışmasında gözlenen A ve B şeklinde martensit plakaların oluştuğu rapor edilmiştir [24]. Bu verilere dayanarak boyutun martensit plakaların yönelimlerini etkilediği söylenebilir.





Şekil 8. Modellerde 5 K sıcaklığında ortaya çıkan yapısal değişimler(a), martensit plakalar(b), atomik bölgeler(c) ekran görüntüleri.

#### 4. Teşekkür

Bu çalışmada yer alan tüm/kısmi nümerik hesaplamalar TÜBİTAK ULAKBİM, Yüksek Başarım ve Grid Hesaplama Merkezi'nde (TRUBA kaynaklarında) gerçekleştirilmiştir. Ayrıca bilgisayar hesaplamaları için gerekli olan donanımı, FF.16.28 proje numarası ile destekleyen Fırat Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri (FÜBAP) Koordinatörlüğüne teşekkür ederim.

#### 5. Kaynaklar

1. Nishiyama, Z., 1978, Martensitic Transformations, Academic Press, N.Y., 240s.
2. Nieh TG, Wadsworth J., 1991. Hall-Petch relation in nanocrystalline solids, Scripta Metall Mater., **25**, 955–958.
3. Adnyana, D.N., 1986, Effect of grain size on transformation temperatures in grain-refined copper-based shape memory alloy, Metallography, **19(2)**, 187-196
4. Jani, J.M. and Leary, M., 2014. A review of shape memory alloy research, applications and opportunities, Materials and Design, **56**, 1078–1113.
5. Waitz, T., Antretter T., Fischer, F.D., Karnthaler, H.P., 2008, Size effects on martensitic phase transformation in nanocrystalline NiTi shape memory alloys, Materials Science and Technology, **24(8)**, 934-940.
6. Sutou, Y., Omori, T., Kainuma, R., Ishida, K., 2013, Grain size dependence of pseudoelasticity in polycrystalline Cu-Al-Mn based shape memory sheets, Acta Materialia, **61**, 3842-3850.
7. Morrison, K.R., Cherukara, M.J., Guda Vishnu, K., Strachan, A., 2014. Role of atomic variability and mechanical constraints on the martensitic phase transformation of a model disordered shape memory alloy via molecular dynamics, Acta Mater., **69**, 30.
8. Morrison, K.R., Cherukara, M.J., Kim, H., Strachan, A., 2015, Role of grain size on the martensitic transformation and ultra-fast superelasticity in shape memory alloys, Acta Materialia, **95**, 37-43.
9. Chen, Z., Qin, S., Shang, J., Wang, F., Chen, Y., 2018, Size effects of NiTi nanoparticle on thermally induced martensitic phase transformation, Intermetallics, **94**, 47-54.
10. M. Daw, S. Foiles, M. Baskes., 1993, The embedded-atom method: a review of theory and applications, Materials Science Reports, **9**, 251-310.
11. PurjaPan, G.P., and Mishin, Y., 2009, Development of an interatomic potential for the Ni-Al system, Philosophical Magazine, **34-36**, 3245–3267.
12. Morsi, K., 2001. Review: reaction synthesis processing of Ni-Al intermetallic materials, Materials Science and Engineering A, **299**, 1-15.
13. S. Plimpton, 1995, Fast Parallel Algorithms for Short-Range Molecular Dynamics, J Comp Phys, **117**, 1-19
14. S. Nose, J. 1984, A unified formulation of the constant temperature molecular dynamics methods Chem. Phys. **81** 511.
15. W.G. Hoover, 1985, Canonical dynamics: Equilibrium phase-space distributions Phys. Rev. A **31**, 1695-1697
16. M. Parrinello, 1981, Polymorphic transitions in single crystals: A new molecular dynamics method, J. Appl. Phys. **52** 7182.
17. A. Stukowski, 2010, Visualization and analysis of atomistic simulation data with OVITO - the Open Visualization Tool Modelling Simul. Mater. Sci. Eng. **18** , 015012
18. Larsen, P.M., Schmidt, S., Schiøtz, J., 2016, Robust structural identification via polyhedral template matching, Modelling Simul. Mater. Sci. Eng. **24** 055007.
19. Celik, F.A., Yildiz, A.K., Ozgen, S., 2011. A Molecular dynamics study to investigate the local atomic arrangement during martensitic phase transformation, Molecular Simulation, **37(5)**, 421-429.
20. Pérez-Reche, F.J., Vives, E., Mañosa, L., Planes, A., 2001, Athermal Character of Structural Phase Transitions, Phys. Rev. Lett. **87**, 195701.
21. Potapov, P.L., Song, S.Y., Udovenko, V.A., Prokoshkin, S.D., 1997, X-ray Study of phase transformation in martensitic Ni-Al alloys, Metallurgical and Materials Transactions A, **28a**, 1133-1142.
22. Orhan O., 2017, Polikristal Şekil Hafızalı NiAl Alaşımlarının Modellenmesi Ve Yapısal Özelliklerinin İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Fırat Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, 46s.
23. Watanabe, T., 2011. Grain Boundary Engineering: Historical Perspective and Future Prospects, J. Mater Sci., **46**, 4095-4115.
24. Chakravorty, S., Wayman, C.M., 1976, The thermoelastic martensitic transformation in  $\beta$  Ni-Al alloys: I. Crystallography and morphology