

UNIVERSIDADE FEDERAL DE JUIZ DE FORA–UFJF
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

Tese de Doutorado

Estudo de nanofios da liga metálica NiTi via Dinâmica Molecular e um novo conjunto de parâmetros para o potencial interatômico Tight-Binding, aplicado na fase B19' da liga de NiTi.

Aluno: Douglas Martins Vieira da Silva

Orientador: Prof. Dr. Pablo Zimmermann Coura

17 DE MARÇO DE 2016

JUIZ DE FORA–MG

UNIVERSIDADE FEDERAL DE JUIZ DE FORA–UFJF
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

Tese de Doutorado

Estudo de nanofios da liga metálica NiTi via Dinâmica Molecular e um novo conjunto de parâmetros para o potencial interatômico Tight-Binding, aplicado na fase B19' da liga de NiTi.

Aluno: Douglas Martins Vieira da Silva

Orientador: Prof. Dr. Pablo Zimmerman Coura

Tese de Doutorado submetida ao Programa de Pós-Graduação em Física da Universidade Federal de Juiz de Fora como parte dos requisitos necessários para obtenção do título de Doutor em Física.

17 DE MARÇO DE 2016

JUIZ DE FORA–MG

Dedicatória

À toda minha família (a meu pai in memoriam)

Agradecimentos

A Deus criador do céu e do universo, que sempre esteve ao meu lado; Aos meus pais Maria Emília e José Vieira da Silva pelo apoio, carinho e amor; A meu irmão Ulisses Martins e minha cunhada Bruna pelo apoio e grande amizade que nós temos; À toda família Carneiro em especial Eliane e Carlos (Seu Caru) pais de meu grande amigo Diego Carneiro, pela amizade concebida neste período e por ter me dado muito apoio nas horas em que precisei; Ao meu grande amigo Bruno Gonçalves, pela amizade e apoio durante todo esse período; Ao Prof. Dr. Sidiney Andrade Leonel, pela amizade construída durante este período. Ao meu grande orientador Prof. Dr. Pablo Zimmermann Coura, pela paciência na orientação deste trabalho e imensa dedicação na obtenção e análise dos resultados; Ao Prof. Dr. Fernando Sato, pelo auxílio na orientação deste trabalho; A minha esposa Thais e minhas filhas Ana Clara e Maria Júlia, pelo amor, paciência e também grande auxiliadora neste período; Aos grandes amigos que tive a honra de conhecer, Diego Carneiro, Bruno Gonçalves, Paulo César, a todo pessoal do CEFET-MG pela convivência e apoio ao longo do curso.

"A imaginação é mais importante que o conhecimento."

Albert Einstein

Resumo

NiTi (nitinol) é uma liga com efeito memória de forma (EMF), o EMF é um termo utilizado para descrever a capacidade de certos materiais, depois de deformados plasticamente, voltarem às suas formas originais por aquecimento. Ligas com essa propriedade são empregadas em vários setores da indústria metalúrgica, que vão desde aeroespacial, eletrônica, construção, Robótica e Bioengenharia. Podem ser utilizadas em conectores, sensores, dispositivos de segurança e muitas outras aplicações.

Este trabalho foi dividido em duas partes: utilizando os parâmetros do potencial TB-SMA, energia de coesão, parâmetros de rede em $T=0K$, para a fase B2 NiTi, retirados do trabalho do Liu e colaboradores, estudamos a formação de nanofios com simulações via Dinâmica Molecular (DM) em duas fases específicas da liga de NiTi: a fase de alta temperatura B2 cúbica (austenítica) e a fase de baixa temperatura B19 monocíclica (martensítica), alongando o sistema em diferentes direções cristalográficas; ajustamos os parâmetros do potencial TB-SMA para a liga NiTi na fase B19', calculando (via método de Parrinello-Rahman) a variação do volume e da entalpia do sistema com a temperatura, obtendo a temperatura de fusão com ótima concordância com valor experimental e comprovando a eficácia do potencial utilizado. Apresentamos resultados das energias do estado fundamental e a estabilidade mecânica relativa as fases B2, B19, B19' e BCO, bem como as transições de fase ocorridas sob tensão mecânica e os parâmetros de rede para cada uma dessas fases. Vimos que é necessário uma tensão $\sigma_{xz} = 0.38$ GPa para estabilizar a fase B19'. Também determinamos as constantes elásticas e os parâmetros elásticos macroscópicos (módulos de bulk, limites de Reuss e Voigt) para a fase B19' de NiTi. Os resultados estão em ótima concordância com dados experimentais.

Palavras chave : NiTi ; DM; austenítica; martensítica; nanofios, TB-SMA.

Abstract

NiTi (Nitinol) is an alloy with shape memory effect (SMA), the SMA is a term used to describe the ability of some materials after having been deformed plastically, back to its original shape by heating. Metallic materials that have this interesting property are employed in various sectors of the metallurgical industry, ranging from aerospace, electronics, construction, Robotics and Bioengineering. This type of material can be used in connectors, sensors, safety devices, and many other applications.

This study was divided into two parts: using the parameters the potential TB-SMA, energy cohesion, lattice parameters at $T=0K$, for the phase B2 NiTi, removed from Liu et al work, we studied the formation of nanowires with means molecular dynamics (MD) simulations at two specific stages of NiTi alloy: a high-temperature phase B2 cubic (austenitic) and phase B19 monocyclic low temperature (martensite), extending the system in different crystallographic directions; adjust the TB-SMA potential parameters for the NiTi alloy in B19' phase, calculating (by method Parrinello-Rahman) the volume variation and the enthalpy of the system to temperature, obtaining the melting temperature with excellent agreement with experimental value and proving the effectiveness of potential use. We present results of the energy of the ground state and the mechanical stability relative B2, B19, B19' and BCO phases, as well as phase transitions observed under mechanical tension and the network parameters for each of these phases. We saw that a voltage is necessary $\sigma_{xz} = 0.38$ GPa to stabilize the B19' phase. Also determine the elastic constants and the macroscopic elastic parameters (bulk modules, limits Reuss and Voigt) for phase B19' of NiTi. The results are in excellent agreement with experimental data.

Keywords : NiTi; transition; MD; austenite; martensite; nanowires, TB-SMA.

Sumário

Resumo	iv
Abstract	v
Conteúdo	vi
Lista de Figuras	ix
Lista de Tabelas	x
1 Introdução	1
2 Estruturas Cristalinas	7
3 Ligas com efeito memória de forma	15
4 Dinâmica Molecular: técnicas de Simulação	27
5 Resultados e discussões	46
Conclusão	68
Apêndice A	70
Apêndice B	70
Bibliografia	84

Lista de Figuras

1.1	Histerese térmica na transformação de fase de uma liga com memória de forma [2].	3
2.1	A estrutura cristalina é formada pela soma da base para cada ponto da rede. A partir dela é possível abstrair o espaço da rede cristalina [39].	8
2.2	Célula primitiva de uma rede num espaço tridimensional [39].	8
2.3	Eixos cristalinos \vec{a} , \vec{b} e \vec{c} [39].	9
2.4	As 14 redes de Bravais especiais [39].	10
2.5	Diagrama esquemático do defeito de maclação [39].	12
2.6	Representação da célula unitária da fase B2 da liga TiNi. Figura retirada da referência [15].	13
2.7	Representação da célula unitária das fases B19' e BCO da liga TiNi. Figura retirada da referência [15].	14
3.1	Austenita de superreticulado $D0_3$ e sua correspondente martensita termoelástica, de empilhamento 18R. a, b, c: dimensões do superreticulado. i'_1, i'_2, i'_3 : eixos ortogonais do sistema cristalino [55].	17
3.2	Esquemática da transformação martensítica termoelástica ilustrando a determinação das temperaturas críticas (M_i, M_f, A_i e A_f) e da histerese da transformação (H_t) durante um ciclo térmico de resfriamento e aquecimento [55].	18
3.3	Curva esquemática tensão-deformação-temperatura, ilustrando a ocorrência do efeito memória de forma.	19
3.4	Representação esquemática do efeito memória de forma [50].	20
3.5	Estruturas cristalinas de NiTi. (a) B2 (austenita) célula unitária de quatro átomos, (b) B19, (c) B19' (martensita), (d) BCO. Átomos de Ti e Ni são indicados por esferas azul e vermelho, respectivamente [50].	22

3.6	Transformação martensítica reversível - fração martensítica versus temperatura T [51].	23
3.7	(a) Cristal de fase β , austenítico. (b) Variantes A, B, C e D após transformação austenita- martensita oriunda de resfriamento. (c) Variante A torna-se predominante após aplicação de carregamento externo [54].	24
4.1	Representação de um sistema de duas dimensões com condições de contorno periódicas. O sistema é representado pela célula do centro. Todas as demais são réplicas [62].	30
4.2	O método de divisão celular. O sistema é dividido em n_c células de dimensões iguais com N/n_c partículas cada [62].	31
4.3	Desenho ilustrando a construção da tabela de vizinhos de Verlet [62].	32
4.4	Célula de simulação em 3 dimensões. No modelo de Parrinello-Rahman o volume funciona como uma variável dinâmica [60].	43
5.1	Representação esquemática da simulação	49
5.2	(a) Célula unitária da fase B2 na direção [001] e (b) B19 na direção [001]. (c) FDRP para as fases B2 e B19 de NiTi.	51
5.3	FDRP para a fase inicial B2, puxando através da direção [001] a 400K, mostrando a transição para a B19 durante a dinâmica molecular. A linha escura fica a 20 passos de tempo (2fs por etapa) enquanto as mais claras em 1437 e 2042, respectivamente.	52
5.4	FDRP para a fase inicial B19 , puxando através de [001], a 400K, mostrando que não há transições durante a dinâmica molecular. A linha escura é a 100 passos de tempo (2 fs por etapa) enquanto as mais claras em 3116 e 3739, respectivamente.	53
5.5	Estrutura B19' indicando os deslocamentos x_{Ni} , y_{Ni} , x_{Ti} e y_{Ti} em relação a B2 [50].	57
5.6	Tensão de cisalhamento σ_{xz} necessária para estabilizar a estrutura B19' [15].	59
5.7	Variação da entalpia H e o volume V na fase B2 NiTi como funções da temperatura	61
5.8	Estrutura não B2. Primeira configuração de saída de dados.	62
5.9	Passos intermediários da trajetória: (a) B19(80000 passos) e sua célula unitária na direção [001], (b) B19'(120000 passos) e sua célula unitária na direção [001], (c) BCO(160000 passos) e sua célula unitária na direção [001]	63

10	Forças sobre as faces de uma unidade cúbica contida em um corpo tencionado homogeneamente [39].	71
11	Deformação ("strain") em duas dimensões [39].	73
12	Significado das componentes de deformação ("strain") em uma deformação bidimensional [39].	74
13	Uma ilustração bidimensional da proposição descrita acima: onde a deformação geral (diagrama da esquerda) é igual a um "strain"(diagrama do centro) mais uma rotação (diagrama da direita) [39].	76

Lista de Tabelas

2.1	Classificação dos tipos de rede tridimensionais	11
5.1	Parâmetros do potencial tight-binding para Ni-Ti, Ti-Ti e Ni-Ni. Energia de coesão (E) e distância de primeiros vizinhos (r_0).	47
5.2	Número de ocorrência da formação CAL de acordo com o total de simulações para cada direção cristalográfica e fase estrutural.	49
5.3	Número de ocorrência de formação de outros tipos de nanofios para cada direção cristalográfica e fase estrutural. Esta contagem não inclui a formação de CAL, que é apresentado na tabela 5.2.	50
5.4	Constantes Elásticas para B19'	54
5.5	Parâmetros de rede e deslocamentos fracionários para rede B19'	54
5.6	Parâmetros do potencial tight-binding para Ni-Ti e energia de coesão para a fase B19'	58
5.7	Constantes elásticas obtidas para fase B19' da liga NiTi	58
5.8	Valores dos stress σ_{xx} , σ_{yy} , σ_{zz} , σ_{xy} , σ_{xz} e σ_{yz} em GPa	59
5.9	Parâmetros de rede a, b, c, γ e r_0 para as fases B2*, B19, B19' e BCO	64
5.10	Energias totais em eV/átomo e diferenças de energia para B2	64
5.11	x_{Ni} , y_{Ni} , x_{Ti} e y_{Ti} indicam os deslocamentos de Ni e Ti nas direções dos parâmetros de rede a e b, respectivamente, em relação a B2.	65
5.12	Módulos de bulk e limites de módulos elásticos: limites de Reuss e Voigt para B19'	66

Capítulo 1

Introdução

Nanoestruturas metálicas são um importante alvo de estudos, devido ao seu potencial de aplicação em dispositivos tecnológicos, após a consolidação dos dispositivos semicondutores e da miniaturização de aparelhos. Em princípio, um dispositivo em escalas microscópicas ou até nanoscópicas necessita de minúsculos contatos e condutores, e as pesquisas atuam no sentido de desenvolver e aprimorar cada vez mais esses componentes. Nesse contexto, uma classe importante de estruturas são os nanofios, que podem ser um tarugo de dimensões na ordem de décimos de nanômetros, ou as chamadas cadeias atômicas lineares (CAL). Efeitos como defeitos de empilhamento na rede cristalina e ganhos em energia de superfície são de interesse no estudo de nanofios. O estudo computacional de nanoestruturas metálicas, em qualquer metodologia, apresenta certas limitações, em particular o alto custo de processamento, especialmente para métodos quânticos de primeiros princípios, em contraste com o uso de metodologias baseadas em potenciais empíricos. Também se destacam condições de contorno periódicas artificiais, velocidades de puxamento adequadas para a formação de nanofios, e o problema de incorporar aspectos observados experimentalmente, como o fato de direções cristalográficas distintas nos grãos formadores de nanofios de um material produzirem diferentes resultados.

As ligas com memória de forma (LMF), são ligas que têm a capacidade de voltar a uma forma ou tamanho previamente definido quando submetidas a um tratamento termomecânico adequado [1]. A transformação de fase martensítica promove a recuperação de ligas com memória de forma, gerando dois tipos de efeitos, o efeito pseudoelasticidade e memó-

ria de forma. Estas propriedades despertam interesses tecnológicos e as ligas têm inúmeras aplicações. As ligas de níquel-titânio (NiTi) são as mais populares com efeito memória de forma e tem sido extensivamente estudadas nas últimas décadas. Atualmente, são as LMF comerciais mais importantes devido ao seu exclusivo desempenho com memória de forma, boa processabilidade e excelentes propriedades mecânicas [2]. Elas apresentam boas propriedades mecânicas e estabilidade sob condições de tensão, e pode ser produzida por uma vasta gama de técnicas [3, 4]. São conhecidas desde a década de 70, com materiais desenvolvidos pela NASA para o acoplamento hidráulico de um avião militar, tem um dos melhores desempenhos em termos de EMF, com recuperação de forma de até 7%. Os materiais metálicos que têm esta propriedade são empregados em diversos segmentos da indústria metalúrgica, que vão desde aeroespacial, eletrônica, construção, Robótica e Bioengenharia. Este tipo de material pode ser usado em conectores, sensores, segurança dispositivos e muitas outras aplicações. Outra classificação das ligas com EMF é que este tipo de material pode ser considerado como materiais inteligentes porque têm um comportamento de auto-correção em relação ao tempo ou à temperatura.

Muitos estudos teóricos têm sido realizados para investigar a estrutura eletrônica e o comportamento estrutural das LMF's usando diferentes abordagens: atomísticos [5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14] ou até mesmo cálculos de primeiros princípios da mecânica quântica [15, 16, 17, 18, 19, 20]. Apesar da quantidade de trabalhos teóricos efetuados sobre estes sistemas, e o conseqüente e importante conhecimento adquirido, alguns aspectos fundamentais do mecanismo de formação e estabilidade estrutural das LMF permanecem "pouco claros", portanto há uma necessidade de estudos a serem realizados. Um desses aspectos é a discordância entre teoria e resultados experimentais sobre a estrutura mínima de energia.

As nanoestruturas de NiTi e outras ligas com base nela, com efeito memória de forma (EMF), tem sido amplamente estudadas por uma variedade de procedimentos experimentais. Transformações de fase para estas ligas dependem de muitos fatores e foram investigados experimentalmente em muitas condições, tais como a composição química, térmica e mecânica [21, 22, 23, 24]. Difração de raios X (DRX), por exemplo, são utilizadas para determinar as propriedades de estabilidade e as transformações de fase sobre as ligas. As transformações de fase em si, são geralmente, obtidas por meio da variação da tempera-

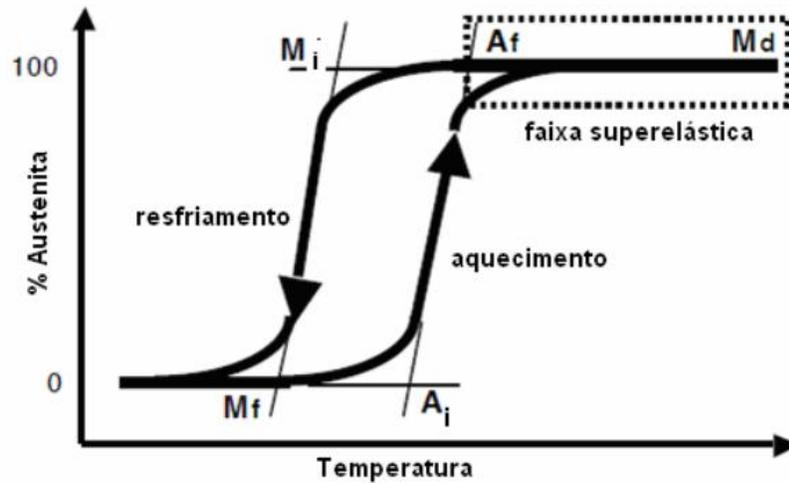


Figura 1.1: Histerese térmica na transformação de fase de uma liga com memória de forma [2].

tura (transformações termoelásticas), no entanto a utilização de torção de alta pressão (HPT)[23] e alterações de pressão à temperatura ambiente (transformações induzidas por pressão) [24] também têm sido relatadas.

De maneira geral, a liga de nitinol pode ser caracterizada de acordo com sua fase cristalográfica. Pode existir em uma das duas fases (estruturas cristalinas), que são dependentes da temperatura, chamadas de martensítica (estrutura monocíclica B19, B19' e BCO - temperatura mais baixa e que são energeticamente mais estáveis [25, 22]) e austenítica (estrutura cúbica B2 para alta temperatura). Várias propriedades das fases austenítica e martensítica são diferentes. Quando a fase martensítica para NiTi é aquecida, ela começa a se transformar em austenítica (Figura 1.1). A temperatura à qual este fenômeno começa é chamada temperatura de início de austenítica (A_i). A temperatura à qual este fenômeno se completa é chamada temperatura final de austenítica (A_f). Quando a liga de NiTi na fase austenítica é resfriada, ela começa a se transformar em martensítica. A temperatura à qual este fenômeno começa é chamado temperatura inicial de martensítica (M_s). A temperatura à qual a martensite está completamente revertido de novo é chamado temperatura final de martensítica (M_f) [26].

As técnicas atuais de simulação computacional nasceram como resposta a um problema crucial na física: a descrição e o cálculo de propriedades macroscópicas de um sistema de partículas interagentes, o que é em geral, intratável do ponto de vista puramente teórico.

Com a evolução da simulação computacional nos últimos vinte anos esta tornou-se um método poderoso para o estudo científico da matéria condensada. Uma das técnicas de simulação computacional que recebeu grande visibilidade foi a Dinâmica Molecular (DM). Em tal técnica, o comportamento de um sistema é determinado se um conjunto de condições iniciais mais as forças de interação entre os constituintes do sistema são conhecidos. O algoritmo de um programa DM consiste da solução numérica destas equações de movimento fornecendo uma trajetória de fase (coordenadas e momentos conjugados em função do tempo) do sistema em estudo. Concretamente, foi no estudo dos modelos mais primitivos de sistemas líquidos, durante os anos de 1950, onde se começou a utilizar o computador como ferramenta de trabalho; o que deu início ao desenvolvimento dos fundamentos das técnicas atuais. Em 1953, Metrópolis et al. [27] realizaram, no computador MANIAC de Los Alamos, a primeira simulação numérica de um líquido mediante a um novo método baseado na geração de números aleatórios. Este método foi batizado de Simulação de Monte Carlo, fazendo referência aos cassinos de jogos existentes nessa cidade. Em 1957, Alder e Wainwright [28] investigaram o diagrama de fases de um sistema de esferas duras, sistema em que as partículas só interagem por meio de colisões elásticas e movem-se livremente entre as colisões, mediante uma simulação de Dinâmica Molecular (DM), método completamente determinístico baseado na resolução das equações de Newton. Para isso, utilizaram um computador UNIV AC e um IBM 704. A primeira simulação por DM destinada a obter propriedades de um material real foi realizada em 1960 por Vineyard et al. [29] para um sistema de 500 átomos de Cu dispostos em uma estrutura cristalina, provavelmente este é o primeiro exemplo de um cálculo de DM com um potencial contínuo baseado no método da diferença finita do tempo de integração. O cálculo foi executado em um IBM 704, e ocupou aproximadamente um minuto por passo de tempo. Em 1964, Aneesur Rahman do Argonne National Laboratory publicou "Correlations in the motion of atoms in liquid argon"[30], trabalho que discorria sobre as propriedades do argônio (Ar) líquido e usava o potencial de Lennard-Jones para um sistema com 864 átomos. O método de DM foi, em princípio, desenvolvido no ensemble microcanônico (E, V, N), sistema onde o volume, o número de partículas e a energia total são conservados. Em 1980 Andersen [31] propôs o método de pressão constante NMD (New Molecular Dynamics) no qual era permitido ao volume do sistema flutuar (ter variações) e o seu valor médio é determinado

pela diferença entre a tensão interna do sistema e a pressão fixa externamente (p_h). O método de Andersen, que representa um ensemble com entalpia e pressão constantes (N, P, H), isobárico-isoentálpico, introduziu um parâmetro C , que determina a proporção em que o volume flutua. No equilíbrio, quantidades estáticas calculadas neste ensemble (N, P, H) são independentes do valor deste parâmetro. Parrinello e Rahman [32] [33] que estenderam o método de Andersen ao permitir a célula DM mudar sua forma e consequentemente explorar a relação entre os potenciais de interação e as estruturas cristalinas. Eles demonstraram que átomos de Rb interagindo com um potencial realístico e inicialmente dispostos em uma estrutura FCC mudam espontaneamente para um arranjo BCC. Este trabalho de tese foi dividido em duas partes: utilizando o potencial TB-SMA[5] com os parâmetros (ξ, A, q e p), energia de coesão (E_c), parâmetros de rede (a, b, c e γ) em $T = 0$ K, para a fase B2 NiTi, retirados do trabalho do Liu e colaboradores [6], estudamos a formação de nanofios com simulações via Dinâmica Molecular em duas fases específicas da liga de NiTi: a fase de alta temperatura B2 cúbica (austenítica) e a fase de baixa temperatura B19 monocíclica (martensítica), alongando o sistema em diferentes direções cristalográficas; ajustamos os parâmetros do potencial TB-SMA para a liga NiTi na fase B19', calculando (via método de Parrinello-Haman [34]) a variação do volume e da entalpia do sistema com a temperatura, obtendo a temperatura de fusão com ótima concordância com valor experimental e comprovando a eficácia do potencial utilizado. Apresentamos resultados das energias do estado fundamental e a estabilidade mecânica relativa as fases B2, B19, B19' e BCO, bem como as transições de fase ocorridas sob tensão mecânica e os parâmetros de rede para cada uma dessas fases. Vimos que é necessário uma tensão $\sigma_{xz} = 0.38$ GPa para estabilizar a fase B19'. Também determinamos as constantes elásticas e os parâmetros elásticos macroscópicos (módulos de bulk, limites de Reuss [35] e Voigt [36]) para a fase B19' de NiTi. Os resultados estão em ótima concordância com os valores experimentais [37, 38].

No capítulo 2 faremos uma breve revisão sobre estruturas cristalinas, onde apresentaremos os tipos de redes tridimensionais, sistemas de índices para planos cristalinos, defeitos na rede cristalina, bem como as fases estruturais B2, B19, B19' e BCO que aparecem para liga de NiTi. No capítulo 3 faremos uma descrição sobre o efeito memória de forma EMF para ligas de NiTi e suas mudanças de fase cristalinas através de um processo termome-

cânico. Como ocorre o EMF passando pelas fases austenítica e martensítica. No capítulo 4, apresentaremos as técnicas de dinâmica molecular, descreveremos de forma resumida as condições periódicas de contorno. O potencial de interação tight-binding, algoritmo de integração, divisão celular, tabela de vizinhos de Verlet, normalização das velocidades e os detalhes da implementação nas simulações. Descreveremos também, detalhadamente, o método Parrinello-Rahman, que é utilizado na simulação para fazer com que o volume da caixa seja uma variável dinâmica e também a dinâmica molecular nos ensembles microcanônico (N, V, E) e isobárico-isoentálpico (N, P, H). A discussão e resultados obtidos através de nossas simulações por DM e a comparação com resultados experimentais relatados na literatura, tanto na formação de nanofios, quanto nas análises das propriedades termomecânicas (energia de coesão, parâmetros de rede, transições de fase estrutural, etc), serão apresentados no capítulo 5, e por fim, nossas conclusões e perspectivas serão discutidas no capítulo 6.

Capítulo 2

Estruturas Cristalinas

Os materiais sólidos podem ser classificados de acordo com a regularidade com a qual os seus átomos, ou íons estão arrumados em relação aos seus "vizinhos". Um material cristalino é aquele em que seus átomos estão situados numa rede periódica, ou repetitiva, ao longo de uma dada distância atômica tal que durante o processo de solidificação os átomos se posicionam por eles mesmos segundo um conjunto tridimensional repetitivo no qual cada átomo está ligado ao seu vizinho mais próximo.

2.1 - Disposição periódica dos átomos

Um cristal ideal é construído pela repetição infinita de uma mesma estrutura elementar. Esta estrutura elementar pode ser constituída desde um único átomo, como por exemplo os cristais de cobre, prata e ferro, até cerca de 100 átomos para cristais inorgânicos e 10 000 para cristais de certas proteínas. Todos os cristais podem ser descritos em termos de uma rede com um grupo de átomos ligados a cada ponto da rede. Este grupo é denominado base, que se repete no espaço para formar a estrutura cristalina. A figura (2.1) exemplifica como uma rede e uma base se combinam formando uma estrutura cristalina. Cada tipo distinto de rede cristalina é denominado rede de Bravais.

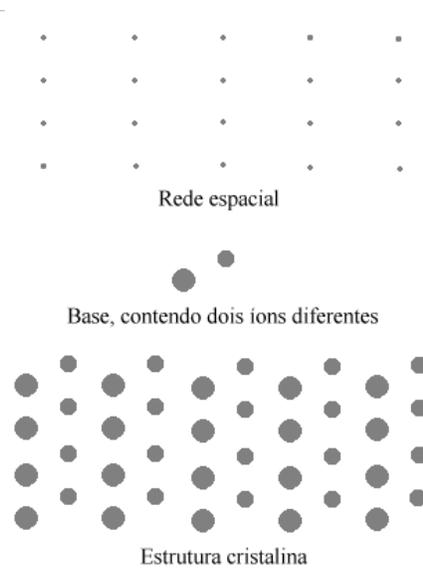


Figura 2.1: A estrutura cristalina é formada pela soma da base para cada ponto da rede. A partir dela é possível abstrair o espaço da rede cristalina [39].

2.2 - Célula da rede primitiva

A ordem atômica nos sólidos cristalina indica que pequenos grupos de átomos formam uma rede repetitiva. Assim, nas estruturas cristalinas torna-se conveniente subdividi-las nessas pequenas entidades que se repetem, que são chamadas de célula unitária ou primitiva. O paralelepípedo da figura (2.2) definido pelos vetores \vec{a} , \vec{b} e \vec{c} constituem uma célula primitiva. A célula primitiva preencherá todo o espaço pela ação de operações de translação.

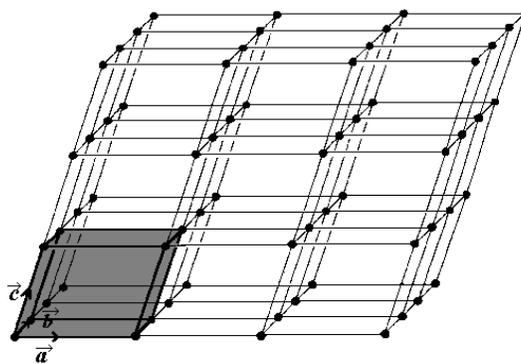


Figura 2.2: Célula primitiva de uma rede num espaço tridimensional [39].

2.3 - Tipos fundamentais de redes

2.3.1 - Redes tridimensionais

Em três dimensões temos 14 tipos diferentes de redes (uma geral e 13 especiais), conforme mostram a figura (2.4) e a tabela (2.1). O tipo geral é a rede triclinico. Os 14 tipos são normalmente agrupados de acordo com os sete tipos convencionais de células unitárias: triclinico, monoclinico, ortorrômbico, tetragonal, cúbico, trigonal e hexagonal. Os eixos axiais \vec{a} , \vec{b} e \vec{c} e os ângulos α , β e γ estão definidos na figura (2.3). Os módulos a, b, c são denominados **parâmetros de rede**.

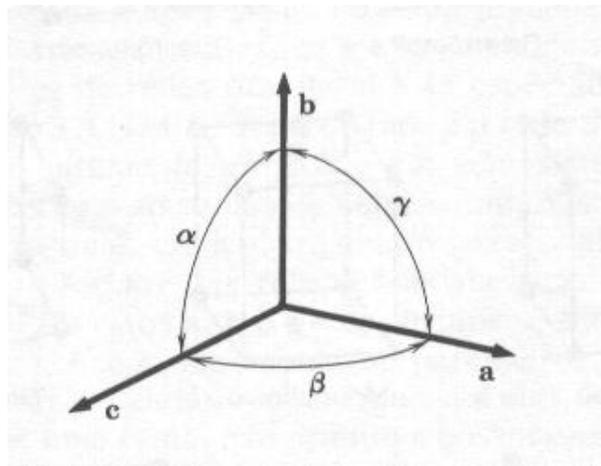


Figura 2.3: Eixos cristalinos \vec{a} , \vec{b} e \vec{c} [39].

No sistema cúbico existem três redes: a rede cúbica simples (cs), a rede cúbica de corpo centrado (bcc) e a rede cúbica de face centrada (fcc). As posições de um ponto na rede são especificadas em termos das coordenadas x, y, z, cujos valores são frações dos comprimentos axiais a, b, c, sendo a origem o vértice da célula.

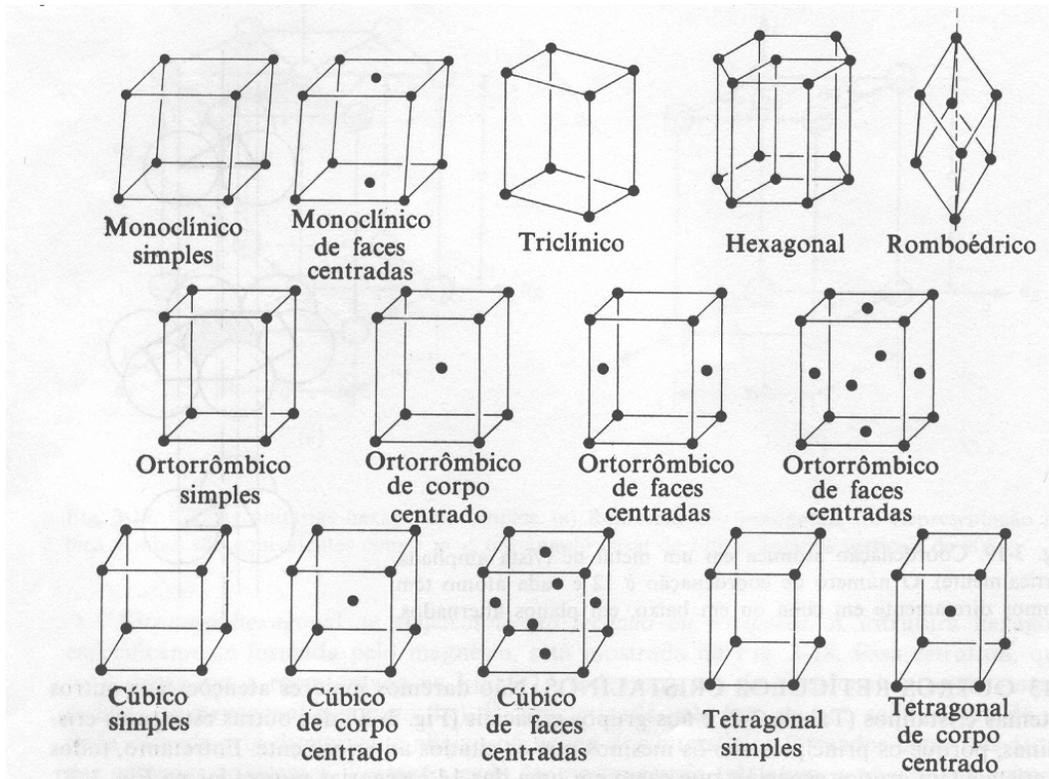


Figura 2.4: As 14 redes de Bravais especiais [39].

2.4 Defeitos na rede cristalina

A princípio numa estrutura cristalina existe uma situação de ordem perfeita em escala atômica. Entretanto tal sólido idealizado como perfeito não existe e, muito pelo contrário, todos apresentam variados tipos de defeitos ou imperfeições. De fato, muitas das propriedades dos materiais são profundamente sensíveis a esse desvio da perfeição cristalina. Essa influência nem sempre é adversa, e muitas vezes algumas dessas características específicas são deliberadamente aproveitadas pela introdução de uma quantidade controlada de defeitos particulares. Por exemplo, podem ocorrer imperfeições pontuais, tais como sítios vazios da rede, impurezas químicas e átomos extras situados em posições regulares da rede, ou ainda imperfeições de alinhamento. A imperfeição mais simples é a vacância da rede, também conhecida como defeito de Schottky [68], que corresponde a um átomo ou íon ausente na rede. Um outro tipo de defeito de vacância ocorre quando um átomo se transfere de um sítio da rede até uma posição que não é normalmente ocupada por um átomo, uma posição intersticial, esse defeito é conhecido como defeito de Frenkel. Nas

Tabela 2.1: Classificação dos tipos de rede tridimensionais

Sistema Cristalino	Parâmetro de rede e ângulo entre os eixos	Estrutura Cristalina
Cúbico	três eixos iguais em ângulo reto $a = b = c, \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	Cúbica Simples, Cúbica de corpo centrado e Cúbica de faces centradas
Tetragonal	três eixos iguais em ângulo reto, dois iguais $a = b \neq c, \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	Tetragonal Simples, tetragonal de corpo centrado
Ortorrômico	três eixos desiguais em ângulo reto $a \neq b \neq c, \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	Ortorrômico Simples, ortorrômico de corpo centrado, ortorrômico de bases centradas, ortorrômico de faces centradas
Romboédrico	três eixos iguais e ângulos iguais $a = b = c, \alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$	Romboédrico simples
Hexagonal	Dois eixos com 120° , terceiro eixo a 90°	Hexagonal Simples
Monocíclico	Três eixos desiguais, um ângulo diferente. $a \neq b \neq c, \alpha = \beta = 90^\circ, \gamma \neq 90^\circ$	Monoclínico simples, monoclínico de bases centradas
Triclínico	Três eixos desiguais e ângulos desiguais. $a \neq b \neq c, \alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$	Triclínico simples

ligas de NiTi, o defeito mais comum é o mecanismo de maclas (ou "twins"), que são defeitos de superfície e podem surgir a partir de tensões térmicas ou mecânicas. Tal defeito de superfície ocorre quando parte da rede cristalina é deformada, formando uma imagem especular da parte não deformada (figura 2.5).

O plano cristalográfico de simetria entre as regiões deformadas e não deformadas, é chamado plano de maclação. A maclação, ocorre em direções específicas chamadas de direções de maclação. Maclas resultam de um deslocamento atômico que são produzidos a partir de forças mecânicas de cisalhamento.

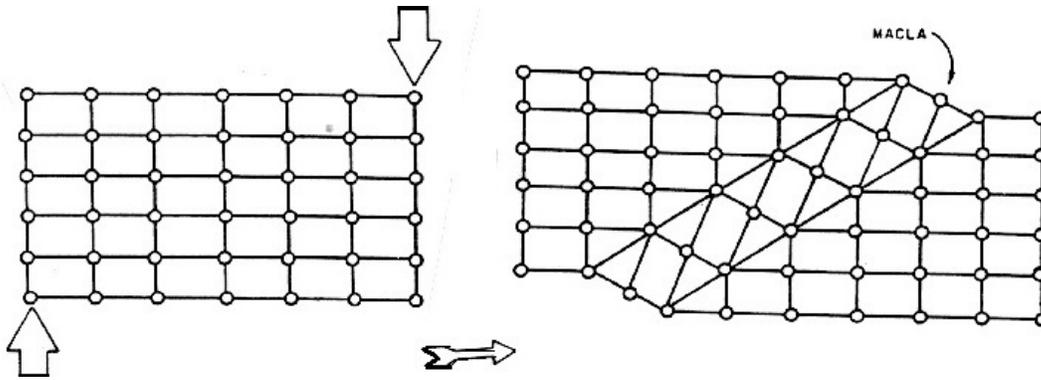


Figura 2.5: Diagrama esquemático do defeito de maclação [39]

2.5 Estruturas Cristalinas nas ligas de NiTi

Segundo Zhang e Sehitoglu [40], em altas temperaturas ($T \sim 300K$), a rede cristalina apresenta a fase cúbica de corpo centrado, B2, mostrada na figura (2.6) e a fase martensita monoclinica $B19'$ mostrada na figura (2.7). A martensita $B19'$ pode ser obtida por uma etapa de transformação $B2 \rightarrow B19'$. Contudo, sob outras condições, como de trabalho a baixas temperaturas e/ou ciclos termomecânicos, propicia-se o aparecimento da fase romboédrica BCO, representada também na figura (2.7), que aparece entre as fases austenita e martensita. A fase B2 mantém a têmpera ou resfriamento lento à temperatura ambiente. Esta é a fase que desempenha um papel essencial na transformação martensítica associadas ao efeito de memória de forma [26].

A estrutura cristalina da martensita foi um problema sem solução por muitos anos após o primeiro relatório de sua estrutura como hexagonal [41]. Segundo Otsuka e Ren [26], Dautovich e Purdy [42] em 1965 estudaram, pelo método de difração de elétrons de íons e difração de raios X em pó, que a estrutura era triclinica com parâmetros de rede $a = 0,460\text{nm}$; $b = 0,286\text{nm}$; $c = 0,411\text{ nm}$; $\gamma = 96.7^\circ$. A martensita é formada pelo cisalhamento [43] na direção [111], mas a estrutura não foi definida, uma vez que a quantidade de deslocamento dos átomos é uma função da temperatura da amostra. Hehemann e Sandrock [44] e Michael e Sinclair [45], no entanto, determinaram essa estrutura como uma rede monoclinica, essencialmente com os mesmos parâmetros de rede. Entretanto, as duas estruturas eram diferentes na direção e no plano de evasão em relação ao ângulo monoclinico [26]. Posteriormente, Michal e Sinclair [45] chegaram ao grupo espacial P21/m.

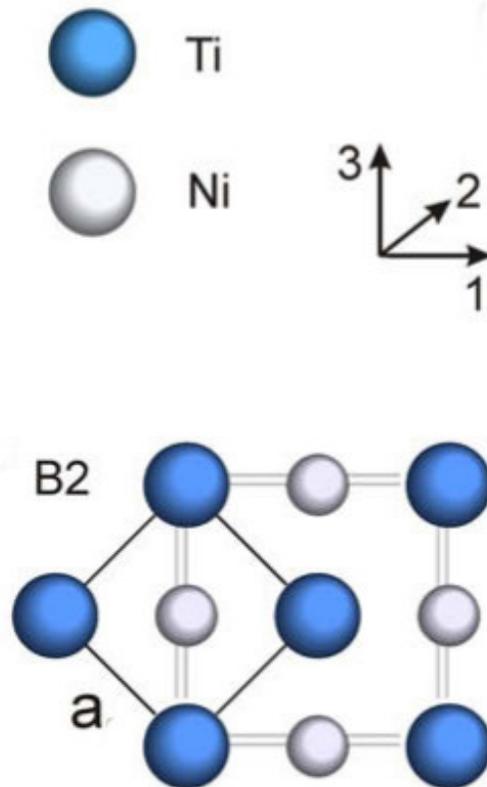


Figura 2.6: Representação da célula unitária da fase B2 da liga TiNi. Figura retirada da referência [15]

Desta forma, segundo Saburi [46] e Huang [25] pode-se afirmar que a fase martensítica $B19'$ tem uma estrutura monoclínica e pertence ao grupo espacial P21/m [47]. Os parâmetros de rede (a , b , c , e γ) para a liga NiTi são dependentes da composição (porcentagem de Ni e Ti). A célula unitária é alongada em cerca de 10% em relação à direção $[223]$ B2 e isso define a deformação de recuperação capaz de mudar de forma ao longo desta direção.

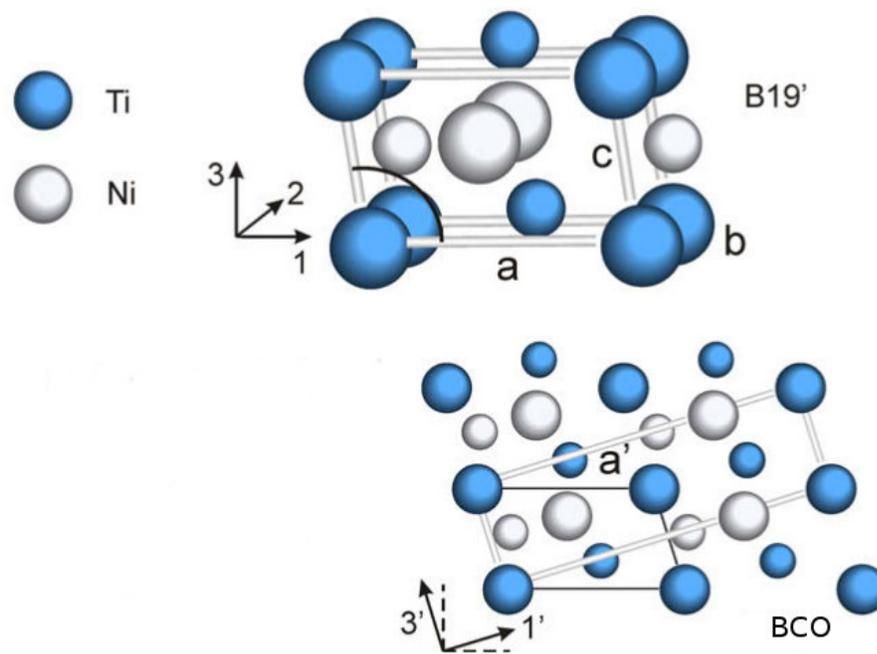


Figura 2.7: Representação da célula unitária das fases $B19'$ e BCO da liga TiNi. Figura retirada da referência [15]

Capítulo 3

Ligas com efeito memória de forma

O efeito memória de forma (EMF) é designado a um grupo de materiais metálicos que demonstra a capacidade de retomar uma forma ou tamanho previamente definidos quando sujeitos a um ciclo térmico apropriado. Geralmente, estes materiais podem ser facilmente deformados de forma aparentemente plástica (da ordem de 2 a 10%) a uma temperatura relativamente baixa e, ao serem expostos a uma temperatura mais elevada, retomam a forma inicial [48, 49], as fases de baixa e alta temperatura são denominadas de martensita e austenita [51], respectivamente.

Este efeito é devido a uma transformação martensítica reversível, que ocorre em sua microestrutura e pode ser provocada por uma variação na temperatura do material ou por aplicação de uma carga (tensão) mecânica. No primeiro caso, são definidas as seguintes temperaturas características de transformação: M_i , temperatura de início de transformação da martensita, sob resfriamento; M_f , temperatura final de transformação da martensita, sob resfriamento; A_i , temperatura de início da transformação reversa, sob aquecimento; A_f , temperatura final da transformação reversa, sob aquecimento [52, 48, 49, 51]. No segundo caso, existe uma temperatura M_d , acima da qual as propriedades de memória de forma não se manifestam e a liga com memória de forma se comporta como qualquer outra liga metálica comum. Entre as temperaturas M_d e M_i , transformações martensíticas reversíveis podem ser induzidas por tensão mecânica [51, 48]. Identificados estes patamares de temperatura, é possível obter as seguintes propriedades relacionadas a ligas com memória de forma [51]:

- Abaixo de M_f : pseudoplasticidade e comportamento tipo borracha;

- Abaixo de A_f : efeito não-reversível de memória de forma e efeito reversível de memória de forma;

- Entre A_f e M_d : pseudoelasticidade e superelasticidade.

A transformação martensítica termoelástica viabiliza a deformação plástica por um mecanismo de maclação (defeitos planares - do inglês "twins") abaixo da temperatura final de transformação austenita-martensita [48, 53]. Geralmente, estes materiais podem ser facilmente deformados de forma aparentemente plástica a uma baixa temperatura e, ao serem aquecidos, retornam à forma inicial. Esta deformação plástica aparente é revertida quando a estrutura maclada (martensítica) se transforma novamente na fase mãe de alta temperatura (austenítica), após aquecimento.

Quando o efeito memória de forma se manifesta apenas durante o aquecimento, diz-se tratar-se de memória de forma de não-reversível efeito (do inglês "one way shape memory effect") [51, 54]). Se este efeito se manifestar também durante o resfriamento, o mesmo passa a chamar-se efeito reversível de memória de forma (do inglês "two way shape memory effect") [51, 54]).

Embora uma grande variedade de materiais possa manifestar este efeito memória de forma, só há interesse comercial nas ligas em que é possível obter uma quantidade significativa de recuperação da deformação ou nos casos em que é gerada uma força durante a mudança de forma que possa ter aplicação prática. Essas características são obtidas, até o momento, unicamente com as ligas Ni-Ti e as que são à base de cobre, tais como: Cu-Al-Zn e Cu-Al-Ni [52, 51].

3.1 - Transformações Martensíticas

O termo martensita foi originalmente utilizado para designar o constituinte resultante da têmpera dos aços. Este constituinte resulta de uma transformação sem difusão. A austenita, de estrutura cúbica de face centrada (CFC), transforma-se em domínios de estrutura cúbica de corpo centrado (CCC) ou tetragonal de corpo centrado (TCC) [54]. Esses domínios apresentam-se sob a forma lenticular ou de plaquetas alongadas. Por extensão, as estruturas nas ligas com memória de forma criadas por estas transformações são

chamadas "martensitas" e as transformações cristalográficas sem difusão que lhes dão origem são chamadas "transformações martensíticas" [51]. A figura 3.1 mostra a comparação entre a estrutura com ordem de empilhamento de longo período da martensita ($B19'$) e a estrutura original de austenita ($B2$). A transformação de austenita para uma estrutura com ordem de empilhamento de longo período acontece através da contração ao longo do eixo i'_2 e expansão ao longo de i'_1 e i'_3 . No caso específico da figura (3.1), fase martensítica possui uma estrutura cristalina monoclinica, cujo ângulo monoclinico é representado por θ_0 [55].

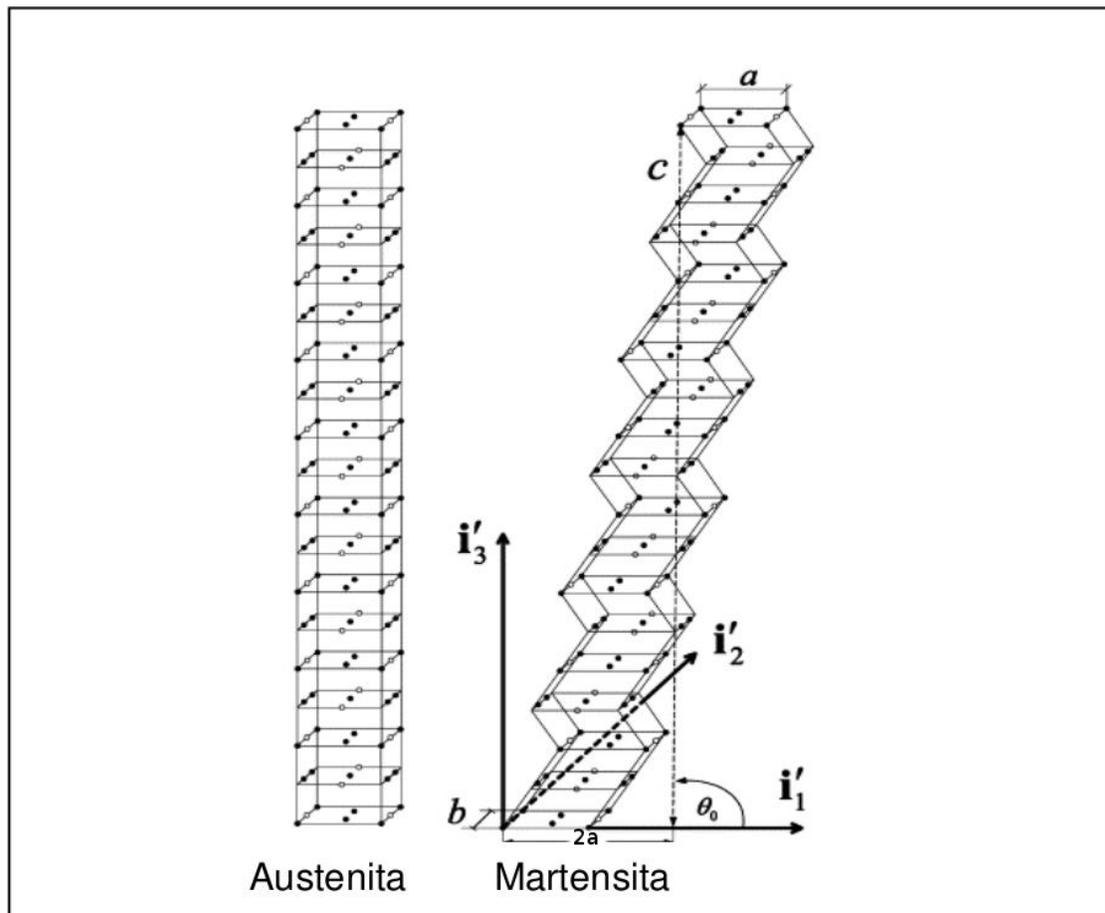


Figura 3.1: Austenita de superreticulado $D0_3$ e sua correspondente martensita termoelástica, de empilhamento 18R. a , b , c : dimensões do superreticulado. i'_1 , i'_2 , i'_3 : eixos ortogonais do sistema cristalino [55].

As transformações martensíticas são usualmente divididas em dois grupos: termoelás-

ticas e não-termoelásticas [54, 56]. As transformações não-termoelásticas ocorrem principalmente em ligas ferrosas e estão associadas a interfaces imóveis das fases austeníticas e martensíticas, com mobilidade limitada por defeitos permanentes e precedidas de sucessivos processos de nucleação e crescimento. Devido à renucleação da austenita na martensita durante a transformação reversa martensita-austenita, estas transformações são cristalograficamente irreversíveis no sentido em que a martensita não poderá reverter-se à austenita de orientação igual à da fase mãe anterior à transformação [56].

Conforme indica a figura 3.2, a martensita é formada durante o resfriamento a partir de M_i . Porém, se a LMF (ligas com memória de forma) for submetida a um carregamento mecânico ao mesmo tempo em que a temperatura é reduzida, a martensita forma-se a temperaturas acima do valor M_i medido na ausência de carga mecânica, a qual se denominará de martensita induzida por temperatura sob carregamento mecânico (M_i). Na realidade, todas as temperaturas de transformação ilustradas na figura 3.2 aumentam com a aplicação de carga mecânica durante a ciclagem térmica [53], esse efeito é análogo àquele correspondente ao aumento da temperatura de ebulição de determinado líquido (água, por exemplo) pela elevação da pressão.

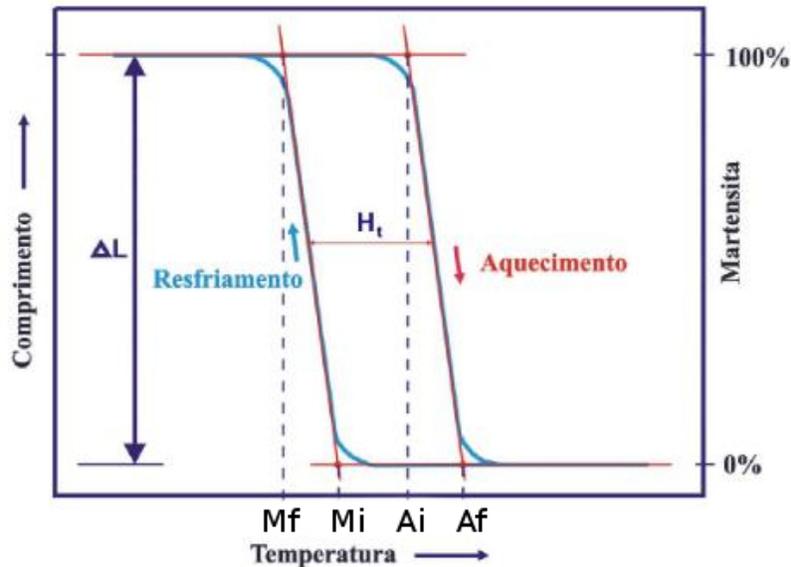


Figura 3.2: Esquematização da transformação martensítica termoelástica ilustrando a determinação das temperaturas críticas (M_i , M_f , A_i e A_f) e da histerese da transformação (H_t) durante um ciclo térmico de resfriamento e aquecimento [55]

Por outro lado, as transformações martensíticas termoelásticas estão associadas a interfaces móveis das fases austeníticas e martensíticas, o que permite o "movimento retrógrado" das placas de martensita durante a transformação reversa martensita-austenita, em detrimento da nucleação da fase mãe austenítica, o que leva à transformação cristalograficamente reversível [54, 56]. As propriedades típicas das ligas com memória de forma, por exemplo, o próprio efeito memória de forma e a pseudoplasticidade, resultam das transformações martensíticas termoelásticas [56].

O efeito memória de forma é uma propriedade única que certos materiais são capazes de exibir. A liga, quando deformada na fase de baixa temperatura é capaz de recuperar sua forma original através do aquecimento acima de uma determinada temperatura crítica chamada temperatura final de transformação reversa [26]. Na figura 3.3 o EMF é mostrado de uma forma esquemática.

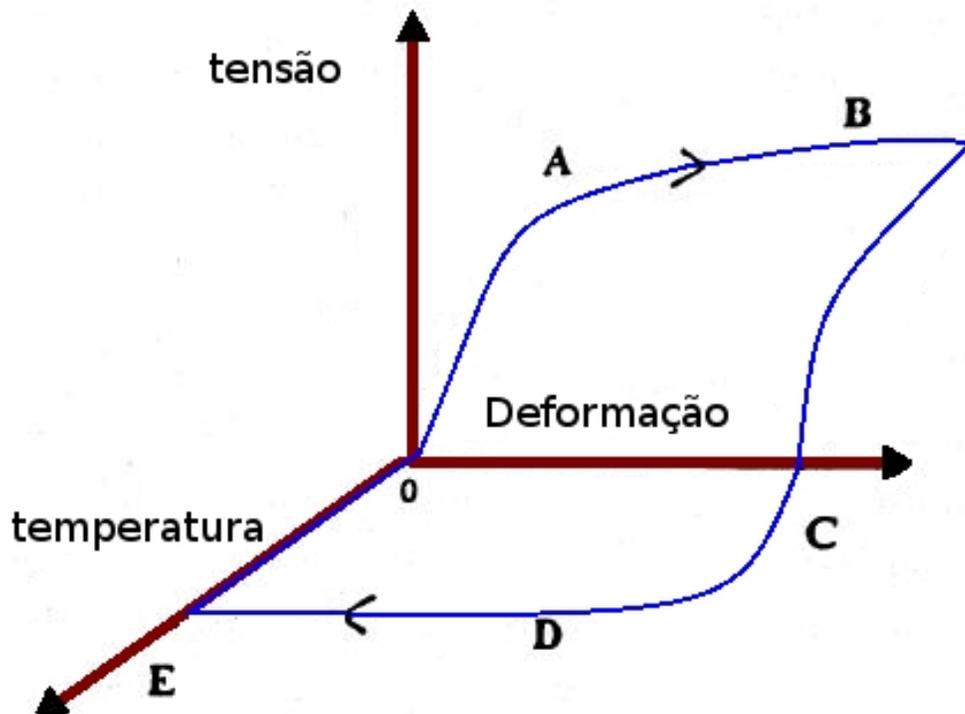


Figura 3.3: Curva esquemática tensão-deformação-temperatura, ilustrando a ocorrência do efeito memória de forma.

O→A deformação do metal na região elástica

A→B deformação aparentemente permanente

B→C eliminação da tensão

O→C deformação residual

C→D aquecimento até o início da recuperação da forma

D→E recuperação da forma original

Diante do que foi mencionado, torna-se mais fácil compreender o EMF. No resfriamento, a partir da fase austenítica, a martensita é formada, com várias variantes autoacomodadas, sem que haja mudança de forma macroscópica. Com a aplicação de tensão ocorre o movimento dos contornos de macla (demaclação), com o crescimento das variantes melhor orientadas em relação à tensão aplicada, resultando na deformação por maclação da martensita. Não importando qual seja a orientação da(s) variante(s) de martensita deformada, há somente uma estrutura possível para reverterem-se, ou seja, com o aquecimento, a reversão para austenita faz com que o material retorne a forma original. Desta forma, a deformação devido ao movimento dos contornos de macla somente pode ser sustentada por uma estrutura martensítica menos simétrica, e quando a estrutura austenítica mais simétrica é retornada, a deformação por maclação desaparece. A figura 3.4 ilustra o EMF de forma esquemática [49].

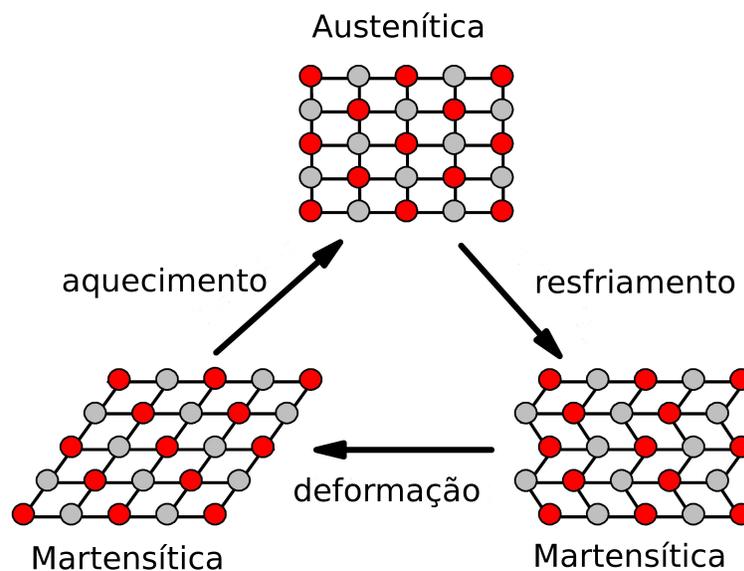


Figura 3.4: Representação esquemática do efeito memória de forma [50]

O EMF é térmico e mecânico, ou seja, a martensita é inicialmente formada através do resfriamento e então deformada abaixo da temperatura M_f . Em seguida é aquecida acima da temperatura A_f , retornando à estrutura austenítica, e a forma é recuperada. Entretanto agora será considerado o outro tipo de efeito memória de forma, que é independente da temperatura: a superelasticidade.

Normalmente, durante a TM (transformação martensítica), a martensita aparece na forma de placas, localizadas sobre planos cristalográficos invariantes, denominados planos de hábito, que são superfícies de separação entre as duas fases. Cada placa formada gera uma pequena distorção, mas quando somadas, as contribuições de todas as placas se cancelam e a forma original do material é mantida, ou seja, ocorre uma auto-acomodação das placas [49].

Nas ligas NiTi de composição aproximadamente equiatômica, a TM ocorre a partir de uma fase parente β , com estrutura cúbica de corpo centrado ordenada B2 (austenita), para uma fase menos simétrica com estrutura monoclinica B19' (martensita). Frequentemente, a transformação também pode ocorrer em duas etapas, da fase β para uma fase trigonal (chamada fase R ou B19) e então para a fase B19'. A transformação B2 \rightarrow B19 também é uma TM e a transformação B19 \rightarrow B19' é uma transformação martensita-martensita [52], assim como a transformação B19' \rightarrow BCO. A figura (3.5) mostra, de forma esquemática, as estruturas cristalinas das fases austenita B2, e martensitas B19, B19' e BCO.

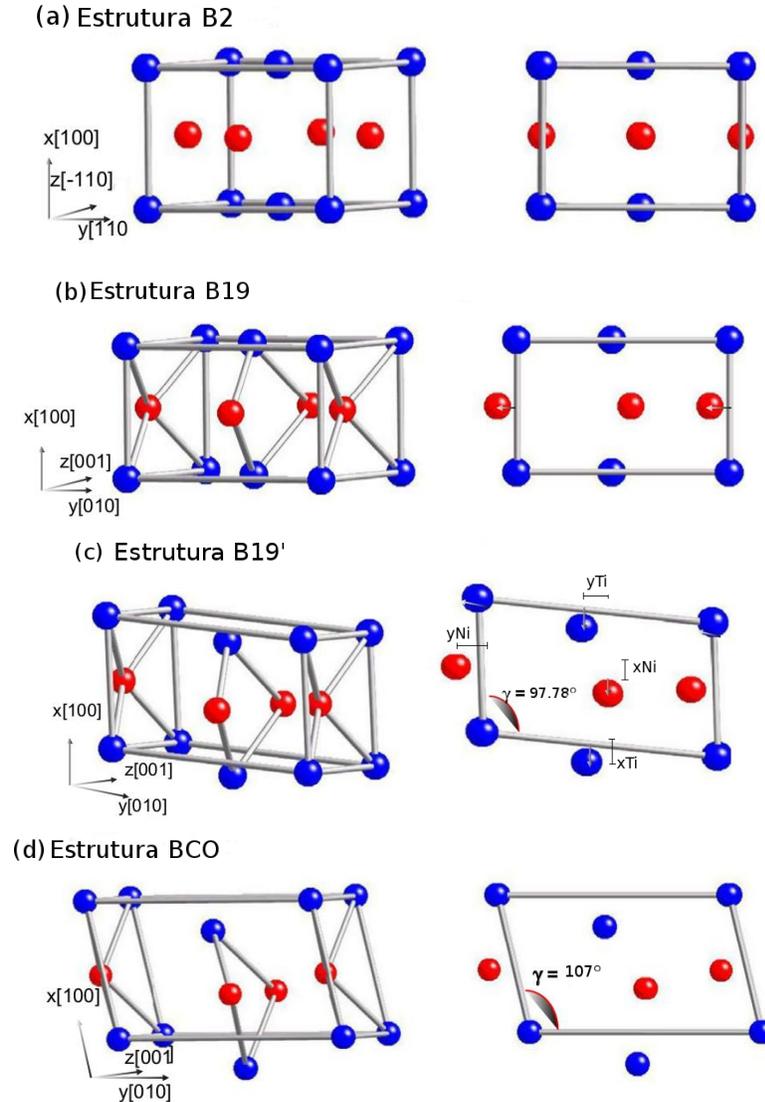


Figura 3.5: Estruturas cristalinas de NiTi. (a) B2 (austenita) célula unitária de quatro átomos, (b) B19, (c) B19' (martensita), (d) BCO. Átomos de Ti e Ni são indicados por esferas azul e vermelho, respectivamente [50].

A transformação $B2 \rightarrow B19$ nas ligas de NiTi tem atraído muita atenção e consequentemente muitas pesquisas estão sendo realizadas devido a sua histerese muito pequena (aproximadamente $1.5^\circ C$), que favorece a utilização do material em aplicações como atuadores térmicos (OTSUKA,1999) [52]. A fase R pode ser induzida tanto pelo resfriamento como pela aplicação de tensão. A transformação ocorre por um processo de nucleação e crescimento, de um modo heterogêneo. A nucleação ocorre preferencialmente nos locais com concentração de tensões, tais como deslocamentos e interfaces matriz-inclusão. Assim como a transformação $B2 \rightarrow B19'$, a transformação $B2 \rightarrow B19$ também é uma transfor-

mação de primeira ordem [57] [58].

3.2 Comportamento Termomecânico

A transformação martensítica reversível das ligas com efeito memória de forma permite ao material apresentar as seguintes propriedades exclusivas dessas ligas:

- Pseudoplasticidade;
- Efeito simples de memória de forma;
- Efeito duplo de memória de forma;
- Pseudoelasticidade (ou superelasticidade) e
- Comportamento tipo borracha.

Como mostrado na figura 3.6, as temperaturas de início e fim da transformação austenita-martensita são representadas por M_i e M_f , e as da transformação reversa martensita-austenita, por A_i e A_f [48, 54, 51]. As temperaturas de transformação martensítica dependem da composição da liga [59].

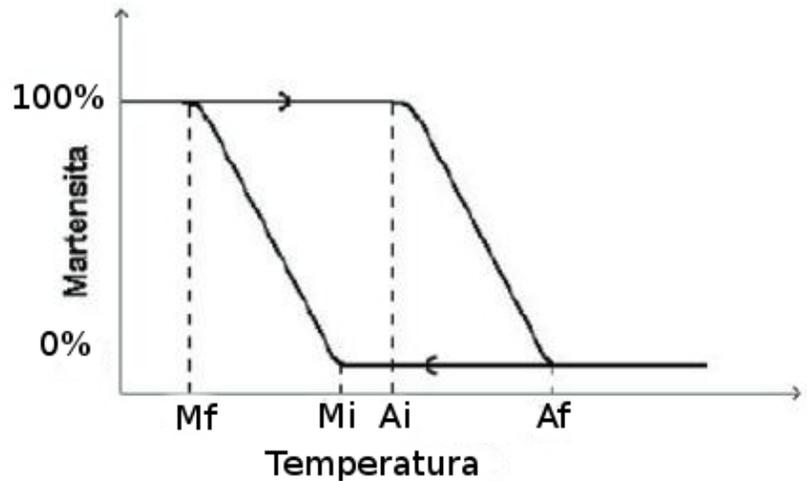


Figura 3.6: Transformação martensítica reversível - fração martensítica versus temperatura T [51].

3.2.1 Pseudoplasticidade

Acima do limite de escoamento, as ligas com memória de forma comportam-se como qualquer outro metal. Uma vez que o limite de escoamento é atingido, os materiais metálicos começam a se deformar plasticamente, principalmente devido à movimentação de discordâncias. As ligas com memória de forma também começam a se deformar abaixo do limite de escoamento, mas apenas aparentemente com comportamento plástico, praticamente sem movimentação de discordâncias.

No estado martensítico, deformações de até 10% ocorrem através da coalescência ("alinhamento") das variantes martensíticas: com relação aos campos de tensão, cristais de orientação favorável crescem preferencialmente em relação aos demais (Figura 3.7). Ainda que a deformação não seja eliminada automaticamente com a retirada do carregamento externo, ela é reversível, ao contrário da deformação plástica real, baseada na movimentação de discordâncias. A deformação será revertida se a liga com efeito memória de forma for aquecida até o estado austenítico. Por esse motivo, este fenômeno é denominado pseudoplasticidade [51].

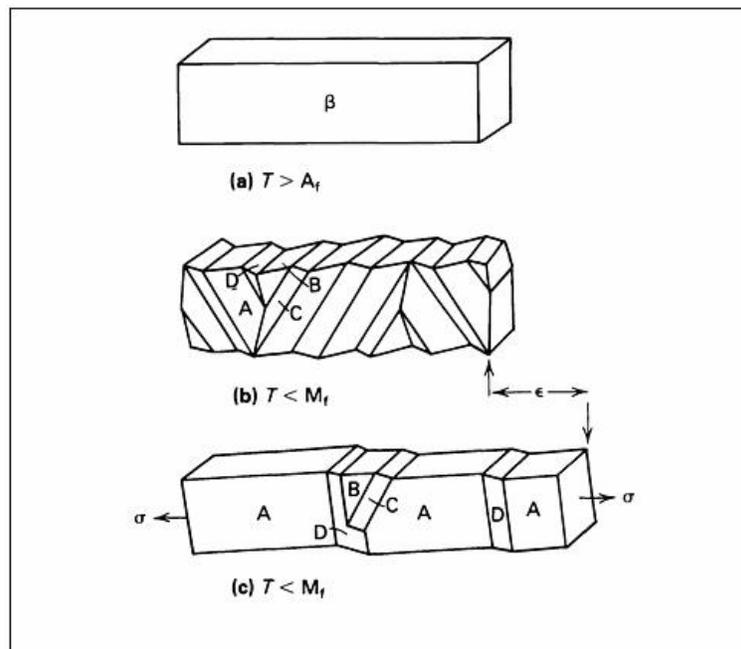


Figura 3.7: (a) Cristal de fase β , austenítico. (b) Variantes A, B, C e D após transformação austenita-martensita oriunda de resfriamento. (c) Variante A torna-se predominante após aplicação de carregamento externo [54].

3.2.2 Efeito Não-Reversível de Memória de Forma

Se a martensita for deformada pseudoplasticamente e, em seguida, aquecida ao estado austenítico, esta martensita transformar-se-á em cristais austeníticos com forma e orientação idênticas a dos cristais austeníticos originais. Ocorre a transformação martensítica reversa e o material retorna à sua forma anterior à deformação pseudoplástica. Sob resfriamento subsequente, a forma da peça mantém-se inalterada. Este fenômeno é conhecido como efeito não-reversível de memória de forma [51, 48].

3.2.3 Efeito Reversível de Memória de Forma

Uma propriedade natural dos materiais com memória de forma é de "lembrarem" a forma que eles possuíam antes da deformação pseudoplástica no estado martensítico, e de "não lembrarem" a forma após esta deformação. Entretanto, eles podem "aprender" através de treinamento, o qual consiste num tratamento termomecânico cíclico que resulta numa microestrutura e em campos de tensão que forcem a austenita a transformar-se exatamente nas variantes martensíticas (e, portanto, nas mesmas formas externas) que foram introduzidas na prévia deformação pseudoplástica no estado martensítico. As deformações reversíveis no efeito reversível de memória de forma são significativamente mais reduzidas que as obtidas no efeito não-reversível de memória de forma [51].

3.2.4 Pseudoelasticidade, superelasticidade e comportamento tipo borracha

Pseudoelasticidade é o termo empregado para descrever as aparentes deformações elásticas da austenita. As não usuais e amplas deformações reversíveis são possibilitadas através de transformação martensítica, a qual, neste caso, não é causada por resfriamento, mas por um aumento no nível de tensionamento do material. Um carregamento suficientemente elevado induz a transformação da austenita na martensita, onde apenas crescerão

as variantes da martensita de orientação favorável à direção do carregamento. Mediante a retirada da carga, a transformação reversa ocorre e a deformação desaparece. Lojen (2005) [51] comenta que alguns autores consideram a deformação pseudoelástica associada à transformação austenita-martensita provocada por tensão como superelasticidade, sendo pseudoelasticidade toda deformação aparentemente elástica, que desaparece mediante o descarregamento. Portanto, o termo pseudoelasticidade abrangeria a superelasticidade assim como o comportamento tipo borracha. O comportamento tipo borracha consiste na deformação da martensita (baseada na movimentação reversível de fronteiras macladas), que excede a deformação elástica real, mas que ainda é menor que a deformação pseudo-plástica. Segundo Otsuka e Ren (1999) [52, 53], o comportamento tipo borracha refere-se ao fenômeno no qual a martensita exibe um comportamento de deformação reversível ou pseudoelástico após um tratamento de envelhecimento junto com um aumento na tensão limite acima da qual tem início a plástica irreversível.

Capítulo 4

Dinâmica Molecular: técnicas de Simulação

Dinâmica molecular (DM) é um método extensamente usado para estudar sistemas de muitas partículas. Este método, consiste essencialmente em integrar numericamente as equações de movimento do sistema. Pode ser visto então por meio de uma simulação de como um sistema evolui num certo tempo. A grande vantagem do método de DM é que não só nos mostra um caminho para calcular os valores esperados de quantidades físico estatísticas, mas também de fenômenos dinâmicos, como transporte de calor ou carga, ou mesmo relaxamento de sistemas longe do equilíbrio. Neste capítulo discutiremos os princípios gerais do método de dinâmica molecular clássica. O método de simulação de Dinâmica Molecular baseia-se na segunda lei de Newton $\vec{F} = m \frac{d^2 \vec{r}}{dt^2}$, onde \vec{F} é a força exercida sobre a partícula, m sua massa e \vec{r} a posição da partícula. Portanto, conhecendo a força que atua sobre cada átomo de um sistema, é possível obter sua aceleração. Esta força pode ser originada de um potencial de interação entre os átomos do sistema, de um agente externo a ele, ou mesmo de ambos. A integração das equações de movimento nos permite obter então suas velocidades e posições em todos os instantes de tempo e com estes dados podemos calcular propriedades macroscópicas do sistema. Este é um método determinístico, já que sabendo as posições e velocidades de cada partícula num determinado instante, o estado do sistema pode ser previsto em qualquer outro instante, passado ou futuro.

4.1 - Algoritmo de integração das equações de movimento

O método padrão para resolver equações diferenciais ordinárias, tais como as equações de movimento, baseia-se no método das diferenças finitas. A ideia geral é que dadas as posições, velocidades num instante t , tentamos obter as posições e velocidades num instante posterior $t + \delta t$, para um grau de precisão satisfatório. A escolha de um intervalo δt resulta na discretização do tempo e o valor desse intervalo depende do método de solução, mas geralmente é da ordem de 10^{-14} segundos. Uma limitação para a simulação da Dinâmica Molecular reside, portanto, no tempo total de simulação que, mesmo utilizando um algoritmo eficiente, é da ordem de 10^{-8} segundos.

Em dinâmica molecular o cálculo das forças é extremamente complicado, o que faz com que métodos de integração sejam inviáveis. Neste trabalho, as equações dinâmicas

$$\vec{F} = m \frac{d\vec{v}}{dt} = -\vec{\nabla}\Phi \quad (4.1)$$

e

$$\vec{v} = \frac{d\vec{r}}{dt} \quad (4.2)$$

são integradas utilizando o algoritmo de interação numérica modificado de Beeman [60].

Esse algoritmo é dado por

$$\vec{r}(t + \delta t) = \vec{r}(t) + \delta t \dot{\vec{r}}(t) + \frac{\delta t^2}{6} [4\ddot{\vec{r}}(t) - \ddot{\vec{r}}(t - \delta t)] \quad (4.3)$$

$$\dot{\vec{r}}(t + \delta t) = \dot{\vec{r}}(t) + \frac{\delta t}{6} [5\ddot{\vec{r}}(t) + 2\ddot{\vec{r}}(t + \delta t) - \ddot{\vec{r}}(t - \delta t)] \quad (4.4)$$

onde $\dot{\vec{r}}$ e $\ddot{\vec{r}}$ são, respectivamente, as velocidades e acelerações de cada partícula.

Optamos por utilizar o algoritmo de Beeman pois ele é simples, eficiente, estável e tem uma boa precisão. Uma descrição e análise da eficiência de algoritmos para simulação de dinâmica molecular pode ser encontrada em Allen e Tildesley [60].

4.2 - Condições de contorno periódicas

Dinâmica Molecular é aplicada tipicamente para sistemas contendo várias centenas ou poucos milhares de átomos. Sistemas tão pequenos são facilmente dominados por efeitos de superfície e interações dos átomos com as paredes do recipiente em que estão contidos. Por exemplo [61], para manter 500 átomos à densidade líquida, um cubo deve ter um comprimento de aproximadamente 8,5 diâmetros atômicos; entretanto, interações tipo parede-fluido se estendem até 4 a 10 diâmetros atômicos de cada parede. Uma simulação desse sistema produziria informações sobre o comportamento do líquido próximo a paredes sólidas, e não sobre o volume do líquido. Em situações em que interações desse tipo não são de interesse, elas são removidas usando condições de contorno periódicas (CCP).

Para usar CCP numa simulação de N átomos confinados num volume V , imaginamos que o volume V é somente uma pequena porção do volume do material. O volume V é chamado **célula primária**. São feitas então réplicas idênticas dessa célula de forma a preencher toda a vizinhança, construindo assim uma rede infinita. Durante a simulação, quando um átomo se move dentro da célula primária, sua imagem periódica em cada uma das células vizinhas se moverá exatamente da mesma maneira. Assim quando um átomo deixa a caixa central uma de suas réplicas entra imediatamente pelo lado oposto. Não existem paredes na fronteira entre as células.

Um modelo bidimensional desse sistema periódico está representado na figura (4.1). A célula central é a célula primária e as vizinhas representam suas cópias. Quando a partícula 1 se move através da parede, suas imagens se movem através de suas paredes correspondentes. A densidade de massa do sistema é então conservado e não há necessidade de armazenar as coordenadas de todas as imagens, apenas as dos átomos na célula primária.

Embora o código esteja otimizado para utilizar essa técnica, nós não a utilizamos pois queremos estudar sistemas de dimensões nanométricas que perdem algumas propriedades de volume.

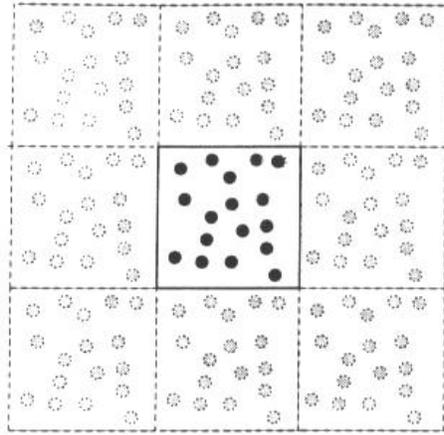


Figura 4.1: Representação de um sistema de duas dimensões com condições de contorno periódicas. O sistema é representado pela célula do centro. Todas as demais são réplicas [62].

4.3 - Divisão Celular

O método mais simples, mas não o mais eficiente, para determinar o número de vizinhos de cada partícula em uma simulação de DM é procurar, por todo o sistema, os átomos que se encontram dentro do volume limitado pelo raio de corte r_c , com o volume centrado sobre a partícula a partir da qual se faz a procura. Assim para cada partícula, teremos que procurar quais das $N - 1$ partículas restantes serão os átomos vizinhos e entrarão no cálculo do potencial de interação com o átomo central. Esse método consiste em um total de $N(N - 1)$ repetições, o que o torna demasiadamente demorado. Portanto, usaremos nesse trabalho, duas técnicas para minimizar o tempo de simulação: a divisão celular e a tabela de vizinhos de Verlet.

O método de divisão celular reduz o tempo computacional a um valor proporcional a N , consiste em dividir o sistema simulado em uma rede de pequenas células com uma área superior ou igual ao quadrado do raio de corte (r_c^2). As interações ocorrerão entre os átomos que estão na mesma célula ou nas células adjacentes. Em duas dimensões um total de 9 células deverão ser consideradas, e 27 em três dimensões, para cada partícula. A figura (4.2) mostra a divisão celular para um sistema em duas dimensões

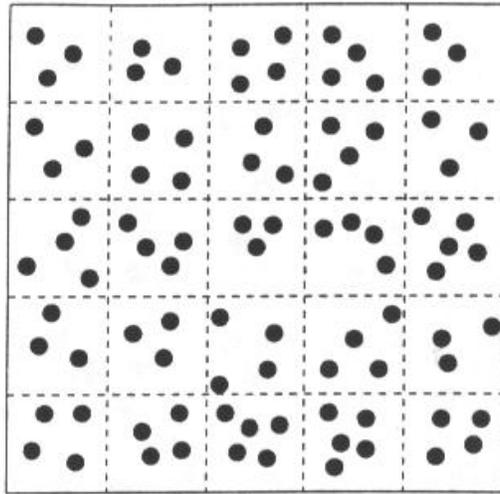


Figura 4.2: O método de divisão celular. O sistema é dividido em n_c células de dimensões iguais com N/n_c partículas cada [62].

Esse método pode ser usado em conjunto com a tabela de vizinhos de Verlet, que veremos a seguir.

4.4 - Tabela de Vizinhos de Verlet

No método original de Verlet, o volume limitado pelo raio de corte r_c está envolvido por um outro volume de raio $r_c + r_l$. No início da simulação construímos uma tabela, com as posições de cada um dos átomos cuja distância ao átomo que estamos observando seja menor que r_l . Nos passos seguintes essa lista é usada para o cálculo das forças e energia. Para cada átomo i , o programa identifica os vizinhos j . A mesma tabela é usada após vários passos de tempo e é atualizada periodicamente, usualmente a cada 10 ou 20 passos no tempo. Normalmente o raio r_l é construído da seguinte maneira

$$r_l = r_c + \delta r \quad (4.5)$$

tal que

$$\delta r = n\bar{v}\delta t \quad (4.6)$$

onde δt é o passo de tempo, \bar{v} é a velocidade média dos átomos, que está associada com a temperatura do sistema e n o número de passos em que uma mesma lista será utilizada antes de ser atualizada novamente.

Na figura (4.3) temos os raios r_c e r_l ao redor do átomo 1. Os átomos 2, 3, 4, 5 e 6 estão na tabela construída para o átomo 1, mas o átomo 7 não estará nessa lista. Durante os passos de tempo em que a mesma tabela for utilizada, somente os átomos 2, 3, e 4, no interior do raio de corte r_c , serão considerados no cálculo do potencial de interação.

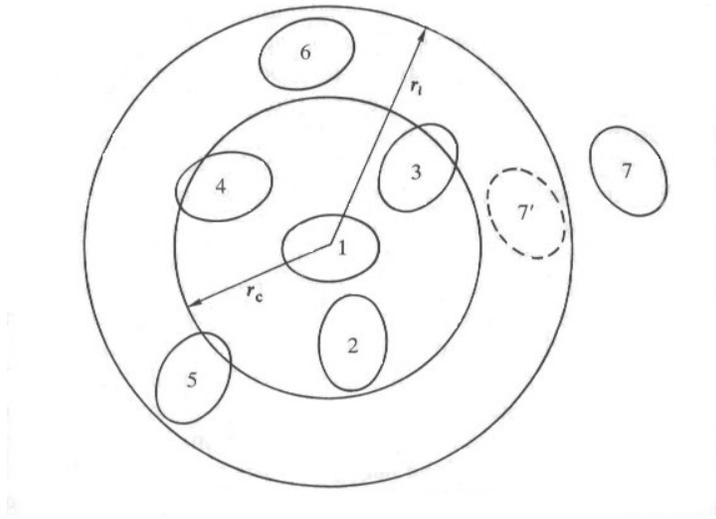


Figura 4.3: Desenho ilustrando a construção da tabela de vizinhos de Verlet [62].

4.5 - Modelos de Termalização

4.5.1 - Termostato de Berendsen [63] - normalização das velocidades

Em nossas simulações de DM, na qual analisamos a formação de nanofios de NiTi, adotamos o termostato de Berendsen [62]. Este é o método mais simples de fixar a temperatura de um sistema utilizando DM, consiste em multiplicar as velocidades a cada passo no tempo por um fator $(T/\alpha)^2$, onde α é a temperatura em um dado instante e T é a temperatura desejada. Este modelo tem sido bastante utilizado em simulações de DM para sistemas isotérmicos.

Do teorema da equipartição da energia podemos determinar a temperatura corrente α do sistema

$$\bar{E}_\alpha = \frac{3}{2} N k_b \alpha \quad (4.7)$$

onde k_b é a constante de Boltzmann e N o número total de átomos que foram utilizados no cálculo da energia cinética média \bar{E}_α . Mas o conjunto de valores para as velocidades é diferente daquele que deveria ter para manter o sistema a uma temperatura constante T . Utilizando mais uma vez o teorema da equipartição da energia, podemos escrever

$$\bar{E}_T = \frac{3}{2} N k_b T \quad (4.8)$$

Dividindo as equações (4.7) e (4.8), temos

$$\frac{\bar{E}_T}{\bar{E}_\alpha} = \frac{T}{\alpha} \quad (4.9)$$

Portanto,

$$\bar{E}_T = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \frac{1}{2} m_i \left[\left(\frac{T}{\alpha} \right)^{\frac{1}{2}} \nu_i \right]^2 \quad (4.10)$$

Ou seja, devemos multiplicar a velocidade de cada átomo pelo fator $(T/\alpha)^2$ para obter um conjunto de valores para as velocidades, cuja média irá fornecer a temperatura desejada.

4.5.2 - Termostato de Nosé-Hoover

Nas outras simulações, adotamos o termostato de Nosé-Hoover [64], que coloca a temperatura como uma variável dinâmica no Hamiltoniano do sistema, permitindo que a simulação reproduza uma distribuição no ensemble canônico. O método que descrevemos, incorpora já a simplificação feita por Hoover [64], das equações originais de Nosé [65]. Neste método, o reservatório de calor é substituído por apenas um grau de liberdade, sendo o contato térmico entre o sistema e o reservatório efetuado através do controle das velocidades das partículas por uma variável adicional s :

$$p'_i = \frac{p_i}{s} \quad (4.11)$$

onde p_i é o momento real da partícula e p'_i é o momento escalado. As equações de movimento das partículas vêm alteradas da seguinte forma:

$$\dot{q}_i = \frac{p_i}{m_i} \quad (i = 1, \dots, N) \quad (4.12)$$

$$\dot{p}_i = \frac{\partial U}{\partial q_i} - \xi p_i \quad (i = 1, \dots, N) \quad (4.13)$$

onde ξ é denominado de coeficiente de fricção, cuja evolução temporal é governada por:

$$\frac{1}{2}Q\dot{\xi} = \sum_i^N \frac{p_i^2}{2m_i} - \frac{g}{2}k_bT \quad (4.14)$$

onde Q funciona como uma massa inercial associada a s , determinando a velocidade de resposta do reservatório às mudanças de temperatura do sistema e g é o grau de liberdade ($g = 3N$ para sistemas atômicos). O primeiro termo no lado direito da equação 4.14 corresponde ao valor instantâneo da energia cinética, enquanto que o segundo termo

corresponde ao seu valor médio. O cálculo da temperatura média pode ser obtido com base no teorema generalizado da equipartição da energia [66]:

$$\left\langle \sum_i^N \frac{|p_i|^2}{2m_i} \right\rangle = \langle K \rangle = \frac{3}{2} N k_b T \quad (4.15)$$

O balanço entre a energia cinética instantânea do sistema e o seu valor médio, é a força que governa as mudanças na variável ξ . É devido a esse fato que esta técnica é também conhecida como uma técnica por *feedback* ou retroação. Quando a energia cinética instantânea é maior que o seu valor médio, a derivada de ξ em relação ao tempo é positiva e ξ aumenta tornando-se positiva, sendo que neste caso, é equivalente a uma força de atrito diminuindo a velocidade entre as partículas e conseqüentemente a energia cinética. Quando a energia cinética instantânea é inferior ao seu valor médio, o mecanismo atua em sentido oposto, através da diminuição de ξ , que uma vez negativo, o sistema é aquecido. Assim garante-se que o valor médio da energia cinética fique em torno do valor médio dado pelo teorema da equipartição.

A variável s corresponde ao grau de liberdade adicional do banho e tem a forma logarítmica que é a inversa da função esperada para uma distribuição canônica:

$$\frac{d \ln s}{dt} = \xi \quad (4.16)$$

A noção de sistema estendido fica evidente na equação que descreve a energia total deste sistema:

$$H = \sum_i^N \frac{p_i^2}{2m_i} + U(q_i) + \frac{1}{2} Q \xi^2 + g k_b T \ln s \quad (4.17)$$

nota-se que, esta equação é composta por dois termos que correspondem a um sistema micro-canônico e mais dois termos que correspondem ao reservatório. Esta energia é uma quantidade conservada, permitindo uma verificação de erros bem como aferir a qualidade da simulação. Este método permite ainda obter a distribuição canônica no espaço dos momentos e das posições. Portanto, simulações realizadas com esse método, permite

verificar se as medidas de equilíbrio obtidas são às de um sistema canônico à temperatura T . O fluxo energético entre o sistema físico e o reservatório, é controlado pelo parâmetro Q . O seu valor pe determinado empiricamente e apesar de não afetar os valores finais de equilíbrio, pode afetar a sua falibilidade (possibilidade de falha).

4.6 - O Potencial Tight-Binding

Vários potenciais empíricos incluindo interações de vários corpos têm sido propostos [45] [67] para estudar a interação de átomos em metais. Estes potenciais levam em consideração a natureza das ligações metálicas enquanto tentam manter a simplicidade necessária para que as simulações se mantenham viáveis. A teoria *tight-binding* [68] de coesão em sólidos tem sido extensivamente usada para descrever as energias de metais de transição.

O problema de se estudar uma liga metálica binária (NiTi) via DM, é que esta técnica, apresenta vários graus de liberdade. De um ponto de vista macroscópico, as mudanças de temperatura, tensão, stress e orientação cristalográfica podem influenciar drasticamente a trajetória de um sistema dinâmico. Assim, para uma investigação teórica, é necessário um modelo que pode reproduzir adequadamente todos estes aspectos. O potencial *tight-binding* original [67] foi proposto na seguinte forma:

$$V = \sum_{i=1}^N \left[\sum_{j=1}^N A e^{-p(r_{ij}/r_0-1)} - \left(\sum_{j=1}^N \xi^2 e^{-2q(r_{ij}/r_0-1)} \right)^{\frac{1}{2}} \right] \quad (4.18)$$

onde o primeiro termo se refere à repulsão entre os pares e o segundo é a contribuição atrativa envolvendo muitos corpos, com origem quântica associada à estrutura eletrônica do material. N é o número de átomos, r_{ij} é à distância entre os átomos i e j , e r_0 é um parâmetro (normalmente a distância de equilíbrio dos primeiros vizinhos em uma rede cristalina).

Utilizando a aproximação TB-SMA, que é baseada no modelo do tight-biding [68], usado para modelar a estrutura de banda eletrônica de um sólido a partir de um conjunto de funções de onda aproximados, bem localizada em locais atômicos, e também uma

aproximação em termos do segundo momento da densidade local de estados (LDOS), a energia de coesão é dada pela soma de um termo de energia de banda, e um termo de repulsão empírica íon-íon [5]. Então, podemos reescrever a equação 4.18, para a liga binária equiatômica de NiTi, na seguinte forma:

$$E_{coesao} = \sum_{\mu} \sum_{\nu \neq \mu} A_{\alpha\beta} e^{-p_{\alpha\beta}(r_{\mu\nu}/r_0^{\alpha\beta}-1)} - \sum_{\mu} \left[\sum_{\nu \neq \mu} \xi_{\alpha\beta}^2 e^{-2q_{\alpha\beta}(r_{\mu\nu}/r_0^{\alpha\beta}-1)} \right]^{\frac{1}{2}}, \quad (4.19)$$

que é a forma como são apresentados no método do átomo-embebido (MAE) e onde os índices α e β correspondem às espécies atômicas dos termos da soma (Ni-Ni, Ni-Ti ou Ti-Ti), $r_{\mu\nu}$ representa a distância entre os átomos μ e ν , $r_{\alpha\beta}^0$ é a distância de primeiros vizinhos na rede, $q_{\alpha\beta}$ descreve a dependência da integral de "hopping"[69] efetiva com respeito à distância interatômica e $p_{\alpha\beta}$ depende das interações entre as espécies atômicas estando relacionado com a parte repulsiva do potencial. A quantidade $\xi_{\alpha\beta}$ é essencialmente uma integral de "hopping". $A_{\alpha\beta}$ é o termo de energia repulsiva entre espécies atômicas α e β .

Em 1993, Rosato e Colaboradores [5] foram muito bem sucedidos ao explorarem plenamente a capacidade do potencial TB-SMA para avaliar o conjunto de parâmetros ajustáveis de um grande número de metais de transição (Au, Ni, Cu, Rh, Pd, Ag, Al, etc) e de algumas ligas (Cu_3Au , Ni_3Al), mostrando a sua habilidade em reproduzir resultados experimentais.

A aproximação TB-SMA também foi aplicada com êxito, em trabalhos mais recentes, para estudar as estruturas de diferentes espécies atômicas, bem como outras ligas metálicas [70, 62, 71], e é também utilizada em estudos comparativos, confirmando a sua capacidade [72, 73, 74, 75, 76]. Uma explicação mais detalhada deste método é descrita nas referências [5] e [6].

4.7 - Obtenção das equações de movimento

Iremos agora derivar o potencial tight-biding para obtermos as equações de movimento. Para simplificar os cálculos, vamos abrir a equação 4.18 para $N = 3$ partículas. Neste caso, teremos:

$$\begin{aligned}
V &= A \left(e^{-p(r_{12}/r_0-1)} + e^{-p(r_{13}/r_0-1)} \right) - \left[\xi^2 \left(e^{-2q(r_{12}/r_0-1)} + e^{-2q(r_{13}/r_0-1)} \right) \right]^{\frac{1}{2}} \\
&+ A \left(e^{-p(r_{21}/r_0-1)} + e^{-p(r_{23}/r_0-1)} \right) - \left[\xi^2 \left(e^{-2q(r_{21}/r_0-1)} + e^{-2q(r_{23}/r_0-1)} \right) \right]^{\frac{1}{2}} \\
&+ A \left(e^{-p(r_{31}/r_0-1)} + e^{-p(r_{32}/r_0-1)} \right) - \left[\xi^2 \left(e^{-2q(r_{31}/r_0-1)} + e^{-2q(r_{32}/r_0-1)} \right) \right]^{\frac{1}{2}}
\end{aligned} \tag{4.20}$$

Vamos agora calcular a componente x da força que age na partícula $i = 1$, isto é,

$$F_1 = -\frac{\partial V}{\partial x_1} \tag{4.21}$$

usando a regra da cadeia, temos:

$$\frac{\partial V}{\partial x_1} = \frac{\partial V}{\partial r_{12}} \frac{\partial r_{12}}{\partial x_1} + \frac{\partial V}{\partial r_{13}} \frac{\partial r_{13}}{\partial x_1} + \frac{\partial V}{\partial r_{21}} \frac{\partial r_{21}}{\partial x_1} + \frac{\partial V}{\partial r_{23}} \frac{\partial r_{23}}{\partial x_1} + \frac{\partial V}{\partial r_{31}} \frac{\partial r_{31}}{\partial x_1} + \frac{\partial V}{\partial r_{32}} \frac{\partial r_{32}}{\partial x_1} \tag{4.22}$$

mas sabemos que

$$r_{ij} = \sqrt{(x_i - x_j)^2 + (y_i - y_j)^2 + (z_i - z_j)^2}, \tag{4.23}$$

logo

$$\frac{\partial r_{12}}{\partial x_1} = \frac{1}{r_{12}}(x_1 - x_2) \tag{4.24}$$

$$\frac{\partial r_{21}}{\partial x_1} = \frac{1}{r_{21}}(x_2 - x_1)(-1) = \frac{1}{r_{21}}(x_1 - x_2) \tag{4.25}$$

$$\frac{\partial r_{13}}{\partial x_1} = \frac{1}{r_{13}}(x_1 - x_3) \tag{4.26}$$

$$\frac{\partial r_{31}}{\partial x_1} = \frac{1}{r_{31}}(x_3 - x_1)(-1) = \frac{1}{r_{31}}(x_1 - x_3) \tag{4.27}$$

$$\frac{\partial r_{23}}{\partial x_1} = \frac{\partial r_{32}}{\partial x_1} = 0 \tag{4.28}$$

e

$$\begin{aligned}
r_{31} &= r_{13} \\
r_{12} &= r_{21} \\
r_{32} &= r_{23}
\end{aligned} \tag{4.29}$$

Calculando a derivada, temos:

$$\frac{\partial V}{\partial r_{12}} = -\frac{A.p.e^{-p(r_{12}/r_0-1)}}{r_0} + \left(\frac{\xi q}{r_0}\right) \left[\left(e^{-2q(r_{12}/r_0-1)} + e^{-2q(r_{13}/r_0-1)} \right) \right]^{-\frac{1}{2}} \tag{4.30}$$

$$\frac{\partial V}{\partial r_{21}} = -\frac{A.p.e^{-p(r_{21}/r_0-1)}}{r_0} + \left(\frac{\xi q}{r_0}\right) \left[\left(e^{-2q(r_{21}/r_0-1)} + e^{-2q(r_{23}/r_0-1)} \right) \right]^{-\frac{1}{2}} \tag{4.31}$$

$$\frac{\partial V}{\partial r_{13}} = -\frac{A.p.e^{-p(r_{13}/r_0-1)}}{r_0} + \left(\frac{\xi q}{r_0}\right) \left[\left(e^{-2q(r_{12}/r_0-1)} + e^{-2q(r_{13}/r_0-1)} \right) \right]^{-\frac{1}{2}} \tag{4.32}$$

$$\frac{\partial V}{\partial r_{31}} = -\frac{A.p.e^{-p(r_{31}/r_0-1)}}{r_0} + \left(\frac{\xi q}{r_0}\right) \left[\left(e^{-2q(r_{31}/r_0-1)} + e^{-2q(r_{32}/r_0-1)} \right) \right]^{-\frac{1}{2}} \tag{4.33}$$

Logo a expressão para F_1 fica:

$$\begin{aligned}
F_1 &= \left\{ -2\frac{A.p.e^{-p(r_{12}/r_0-1)}}{r_0} + \left[\xi^2 \left(e^{-2q(r_{12}/r_0-1)} + e^{-2q(r_{13}/r_0-1)} \right) \right]^{-\frac{1}{2}} \frac{\xi^2 q}{r_0} \right. \\
&+ \left. \left[\xi^2 \left(e^{-2q(r_{12}/r_0-1)} + e^{-2q(r_{23}/r_0-1)} \right) \right]^{-\frac{1}{2}} \frac{\xi^2 q}{r_0} \right\} \frac{1}{r_{12}} (x_1 - x_2) 2 \\
&+ \left\{ -2\frac{A.p.e^{-p(r_{13}/r_0-1)}}{r_0} + \left[\xi^2 \left(e^{-2q(r_{13}/r_0-1)} + e^{-2q(r_{12}/r_0-1)} \right) \right]^{-\frac{1}{2}} \frac{\xi^2 q}{r_0} \right. \\
&+ \left. \left[\xi^2 \left(e^{-2q(r_{13}/r_0-1)} + e^{-2q(r_{32}/r_0-1)} \right) \right]^{-\frac{1}{2}} \frac{\xi^2 q}{r_0} \right\} \frac{1}{r_{13}} (x_1 - x_3) 2
\end{aligned} \tag{4.34}$$

Generalizando a expressão para força que age na i -ésima partícula, F_i , temos:

$$F_i = \frac{-2Ap}{r_0} \sum_{j \neq i}^N \left\{ \frac{1}{r_{ij}} e^{-p\left(\frac{r_{ij}}{r_0}-1\right)} (x_i - x_j) \right\} + \frac{\xi q}{r_0} \sum_{j \neq i}^N \left\{ \frac{1}{r_{ij}} \left[\frac{1}{c_i} + \frac{1}{c_j} \right] (x_i - x_j) \right\} \quad (4.35)$$

onde

$$c_i = \left(\sum_{j \neq i}^N e^{-2q\left(\frac{r_{ij}}{r_0}-1\right)} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (4.36)$$

e

$$c_j = \left(\sum_{k \neq j}^N e^{-2q\left(\frac{r_{jk}}{r_0}-1\right)} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (4.37)$$

Podemos observar que diferentemente dos potenciais do tipo par (Lennard Jones, por exemplo), nesse potencial existe dois termos e , onde o primeiro calcula as interações da sobre a i -ésima partícula e o segundo sobre a j -ésima partícula, isso é uma das dificuldades de se trabalhar com o potencial tight-binding.

4.8 - Método de Parrinello-Rahman (PR)

Neste trabalho, o método PR foi utilizado para calcular a temperatura de fusão da liga de NiTi. O método PR, é a extensão natural da dinâmica molecular de Andersen [31]. No método de Andersen original a célula de simulação pode mudar seu tamanho isotropicamente, através do equilíbrio da pressão interna calculada com a pressão externa aplicada. Isto significa considerar o volume da célula como uma variável dinâmica, ainda que preservando as condições periódicas de contorno (*CPC*). No método de *PR*, podemos mudar a célula *DM* tanto no seu tamanho como também na sua forma. Consideremos uma célula de simulação *DM*, que é repetida em todo o espaço através das *CPCs*. A célula

DM é descrita pelos três vetores de Bravais primitivos (\mathbf{a} , \mathbf{b} , \mathbf{c}). Através desses vetores podemos definir uma matriz,

$$h = \begin{pmatrix} a_1 & b_1 & c_1 \\ a_2 & b_2 & c_2 \\ a_3 & b_3 & c_3 \end{pmatrix}, \quad (4.38)$$

no qual o determinante seja o volume do sistema, isto é, $\Omega = \det(h) = a \cdot (b \times c)$. As coordenadas das partículas dentro da caixa de simulação podem ser redefinidas em termos de coordenadas escaladas,

$$s_i = (\alpha, \beta, \gamma), \quad (4.39)$$

onde $i = 1, 2, \dots, N; 0 < \alpha, \beta, \gamma < 1$

ou seja,

$$r_i = \alpha_i a + \beta_i b + \gamma_i c. \quad (4.40)$$

Se considerarmos que a matriz h atua somente sobre o centro de massa de cada partícula, podemos determinar a posição espacial real de uma partícula genérica na caixa, r_i , através da relação

$$r_i = h s_i \quad (4.41)$$

com \mathbf{s} sendo o vetor das, assim chamadas, coordenadas escaladas da partícula cujas componentes podem ter valores entre 0 e 1 dentro de uma célula de lados unitários. Em outras palavras, no espaço variável escalado, a célula é sempre um cubo de lado unitário.

A relação entre distâncias reais e as coordenadas escaladas será determinada pelo tensor métrico $G = h^t h$, onde h^t é a matriz transposta de h , de forma que

$$(r_{ij})^2 = |r_i - r_j|^2 = (r_i - r_j)^t (r_i - r_j) = (s_i - s_j)^t h^t h (s_i - s_j) = (s_i - s_j)^t G (s_i - s_j) \quad (4.42)$$

Para que a célula DM possa mudar com o tempo, a ideia básica do método de PR , devemos considerar uma Lagrangeana de sistema estendido, onde as componentes da matriz h (nove para um sistema 3D e quatro para um sistema bidimensional) são graus clássicos de liberdade, de modo que as trajetórias são determinadas por forças generalizadas

apropriadas. A Lagrangeana \mathcal{L} proposta por Parrinello-Rahman para descrever a evolução temporal das partículas e da caixa de simulação no ensemble isobárico-isoentálpico é dada por

$$\mathcal{L} = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N m_i (\dot{s}_i^t G \dot{s}_i) - \nu(r_i) + \frac{1}{2} M Tr(\dot{h}^t \dot{h}) - P_{ext} \Omega \quad (4.43)$$

onde m_i é a massa da i -ésima partícula, ν o potencial de interação, M um parâmetro inercial que controla o movimento da célula e tem unidade de massa, P_{ex} a pressão hidrostática externa aplicada e Ω o volume da caixa de simulação. O primeiro termo da Eq. (4.43) define a energia cinética das partículas contidas na caixa DM fixa, o segundo termo é a energia potencial de interação, que consideraremos ter a forma

$$\nu(r_i) = \sum_i \sum_{j>i} \phi_{ij}(r_{ij}) = \sum_i \sum_{j>i} \phi_{ij}(|r_{ij}|) \quad (4.44)$$

sendo que ϕ_{ij} é o potencial de interação tight-binding. O terceiro termo corresponde à energia cinética associada com a deformação da caixa DM e o termo restante reflete a energia potencial associada ao volume. Vale salientar que esta Lagrangeana não pode ainda ser obtida de primeiros princípios. Sua validade é testada a posteriori. Outros autores propuseram Lagrangeanas alternativas, no entanto os resultados obtidos com as diferentes Lagrangeanas em diferentes sistemas têm reproduzido os mesmos resultados [77, 65, 78, 79].

As equações de movimento de Euler-Lagrange podem ser obtidas através da relação

$$\frac{d}{dt} \left(\frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \dot{Q}} \right) = \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial Q} \quad (4.45)$$

onde Q representa uma das variáveis dinâmicas, ou seja, posição (r), velocidade (v) e também as 9 componentes da matriz h .

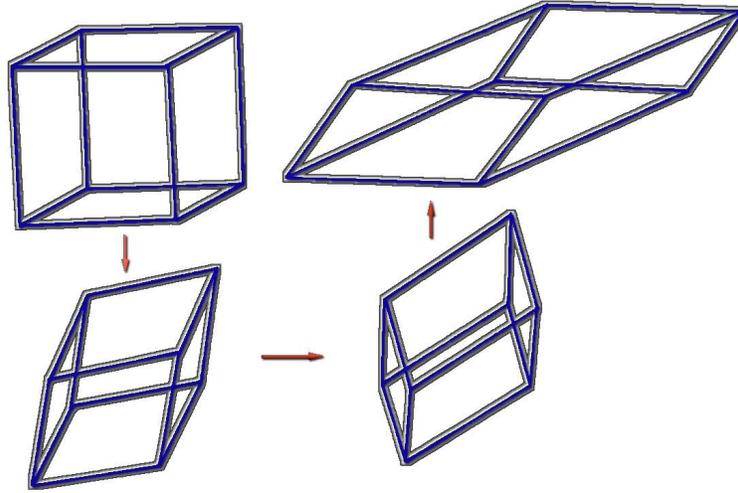


Figura 4.4: Célula de simulação em 3 dimensões. No modelo de Parrinello-Rahman o volume funciona como uma variável dinâmica [60].

A equação para a translação dos graus de liberdade é

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} \left(\frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \dot{s}} \right) &= \sum_i \frac{d}{dt} (m_i h^t h \dot{s}_i) = \sum_i \frac{d}{dt} (m_i G \dot{s}_i) = \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial s_i} = - \sum_{i \neq j} \frac{\partial \phi_{ij} r(i,j)}{\partial s_i} \\ &= h^t \sum_{i \neq j} \frac{\partial \phi_{ij}}{\partial r_i} = -h^t \sum_{i \neq j} \frac{\partial \phi_{ij}(|r_{ij}|)}{\partial r_i} = h^t \left(\sum_{i \neq j} f_{ij} \right) \end{aligned} \quad (4.46)$$

$$= h^t f_i \quad (4.47)$$

O que nos leva à expressão da segunda lei de Newton

$$\ddot{s}_i = \sum_i \frac{1}{m_i} \frac{\partial \nu(r_{ij})}{\partial r_i} (h^t)^{-1} - G^{-1} \dot{G} \dot{s}, \quad (4.48)$$

onde o segundo termo representa a correção surgida da mudança na forma da célula DM. Para o caso das condições de contorno fixas (h constante), a Eq. (4.49) se reduz à Eq. (4.39).

As equações de movimento para os vetores da célula DM são obtidos de

$$\frac{d}{dt} \left(\frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \dot{h}} \right) = \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial h}, \quad (4.49)$$

dessa forma encontramos

$$\begin{aligned} M\ddot{h} &= \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial h} = \sum_i m_i (h\dot{s}_i)^t (\dot{s}_i) - \sum_i \sum_{i < j} \frac{\partial \phi_{ij}(r_{ij})}{\partial r_{ij}} \frac{1}{r_{ij}} (s_i - s_j) - P_{ex} \frac{\partial \Omega}{\partial h} \\ &= (\Pi - P_{ex}\delta)\sigma, \end{aligned} \quad (4.50)$$

onde

$$\Pi = \frac{1}{\Omega} \left(\sum_i m_i v_i v_i - \frac{\partial \nu}{\partial h} h^t \right) \quad (4.51)$$

e

$$\sigma = \frac{\partial \Omega}{\partial h} = \Omega (h^{-1})^t = \Omega (h^{-1}) \quad (4.52)$$

e a velocidade das partículas é definida por

$$v_i = \dot{r}_i = \frac{dh s_i}{dt} = \dot{h} s_i + h \dot{s}_i \quad (4.53)$$

mas, podemos utilizar a seguinte aproximação

$$\dot{h} s_i \ll h \dot{s}_i \quad (4.54)$$

que sempre é válida se a velocidade das partículas for muito maior que a velocidade de mudança nas dimensões da caixa.

A variação temporal da célula dada pela matriz h , Eq.(4.51), é definida pelo desequilíbrio entre a pressão externa P_{ex} (um parâmetro fixo da simulação) e o valor instantâneo do tensor stress Π (Equação 4.52).

A Lagrangiana descrita pela Equação (4.43) é conservativa com a constante de movimento dada por

$$\begin{aligned} \mathcal{H} &= \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \frac{p_i^2}{2m_i} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \nu(r_1, \dots, r_N) + \frac{1}{2} M T r(\dot{h}^t \dot{h}) + p\Omega \\ \langle \mathcal{H} \rangle &= \langle H \rangle + \left\langle \frac{1}{2} M T r(\dot{h}^t \dot{h}) \right\rangle = \langle H \rangle + \left\langle \frac{9}{2} k_B T \right\rangle \end{aligned} \quad (4.55)$$

com

$$\begin{aligned} H &= E + p\Omega \\ &= K + V + p\Omega \end{aligned} \tag{4.56}$$

Fisicamente $\langle \mathcal{H} \rangle$ corresponde à entalpia do sistema [80], com exceção do último termo que fica desprezível para N grande.

O ponto chave do sistema é que as trajetórias geradas com a dinâmica de PR dão as médias das quantidades termodinâmicas que são equivalentes, no limite termodinâmico, para as médias de Gibbs no ensemble (H, p, N) [31, 81].

Capítulo 5

Resultados e discussões

5.1 - Transições de Fase e Formação de nanofios para a liga NiTi nas fases B2 e B19

5.1.1 - Introdução

Muitos trabalhos experimentais e teóricos sobre a formação de nanofios têm sido realizados, devido às suas propriedades interessantes e muitas aplicações [82]. O efeito de torção sobre as propriedades mecânicas de nanofios de NiTi de diversas formas foram relatados [83], mas as condições específicas da sua formação, especialmente na medida em que a espessura do sistema diminui, possivelmente, até a formação de cadeias atômicas lineares (CAL), são ainda indescritíveis.

Para realizar os cálculos, foi desenvolvido um código computacional, usando o potencial tight-binding com aproximação de segundos momentos (TB-SMA) via dinâmica molecular. Esse código foi desenvolvido nas linguagens Fortran 90, C e C Cuda, em processadores paralelos de placas gráficas GPU.

Foi investigado a formação de nanofios utilizando uma simulação via DM, com duas fases: austenita (B2) e martensita (B19) como fases iniciais de configuração à temperatura ambiente. Estudamos a formação de nanofios a partir do processo de alongamento de estruturas, similar ao puxamento de barras metálicas, em dimensões nanométricas. São levados em conta a velocidade de alongamento, temperatura, direção cristalográfica do material e os elementos químicos presentes na estrutura para a formação do nanofio. Para

os clusters da liga nitinol (NiTi), dentro do processo de formação de nanofios também se evidenciaram muitos fenômenos de transições entre as fases do cristal, que caracterizam a memória de forma dessa liga, e não podem ser desassociados do estudo.

5.1.2 - Metodologia

Neste estudo teórico, que simula o alongamento de ligas de NiTi (figura 5.1), a energia potencial entre as partículas é calculada usando o potencial Tight-Binding (equação 4.19), e utilizamos os parâmetros obtidos no trabalho do Liu [6] (tabela 5.1). Estes valores estão resumidos na tabela 5.1.

Tabela 5.1: Parâmetros do potencial tight-binding para Ni-Ti, Ti-Ti e Ni-Ni. Energia de coesão (E) e distância de primeiros vizinhos (r_0).

Parâmetro	Ni-Ti	Ti-Ti	Ni-Ni
E_c (eV/átomo)	5.02 ^a	4.85 ^b	4.44 ^b
r_0 (Å)	2.607 ^a	2.95 ^a	2.49 ^b
A (eV/átomo)	0.3 ^a	0.153 ^a	0.104 ^a
p	7.9 ^a	8.62 ^b	16.999 ^b
ξ (eV/átomo)	2.48 ^a	1.879 ^a	1.591 ^a
q	3.002 ^a	2.390 ^b	1.189 ^b

^a [6] ^b [5]

5.1.3 - Função de distribuição radial de Pares (FDRP)

Para descrever as fases estruturais em nossas simulações durante a DM, nós empregamos a função de distribuição radial de pares (FDRP). Ela representa a probabilidade de encontrar uma partícula a um raio r de distância a partir de uma dada partícula de referência.

A FDRP é geralmente determinada através do cálculo da distância entre todos os pares de partículas Ni e Ti. Neste sentido, é uma função de distribuição par radial. O

histograma é então normalizada em relação ao gás ideal, cuja histogramas de partícula são completamente não correlacionados. No caso tridimensional, esta normalização é dada por:

$$g(r) = 4\pi r^2 \rho dr \quad (5.1)$$

onde ρ é o número da densidade de vizinhos do sistema (número de partículas por unidade de volume), e $4\pi r^2 dr$ é o volume de uma concha esférica de espessura infinitesimal centrado sobre a partícula de referência, com raio $r + dr$ [84].

A simulação da formação nanofios foi feita pelo alongamento de ambas as extremidades da estrutura. Os dois primeiros planos das extremidades são congelados durante o alongamento, para imitar o limite inicial da estrutura cristalográfica [62].

O código de Dinâmica Molecular (DM) é escrito, tanto em Fortran 90, quanto em linguagens de programação CUDA C, bem como o software utilizado na construção dos perfis de funções de distribuição par. O software CUDA C foi escrito especificamente para funcionamento em paralelo em unidades de processamento gráfico (GPU) [85].

5.1.4 - Discussões e Resultados

Foi realizada uma contagem estatística para o estudo da formação de nanofios por alongamento mecânico em direções específicas. Realizamos um total de trezentas simulações, a 300K, partindo de uma estrutura inicial (B2 ou B19) com velocidade de alongamento de 1m/s (0.5m/s de cada lado), até à formação de nanofios e ruptura posterior da estrutura. A figura 5.1 nos mostra a forma esquemática da simulação para alongamento mecânico nas direções [001] e [110] onde temos dois planos congelados (empilhamento AB), já na direção [111] temos três planos congelados (empilhamento ABC) .

Os nanofios foram classificados em três grupos: o primeiro é a CAL que foi definido por um único átomo suspenso ligado por dois átomos de cada lado, podendo chegar a até 10 átomos sucessivamente; A segunda é a de outros tipos de nanofios definido, por exemplo,

como quatro ligações atômicas emparelhadas que prendem o resto da estrutura umas às outras sob stress [86]; e o terceiro é qualquer configuração que não seja caracterizada como CAL ou outros tipos de nanofios. Em geral, no último grupo, a ruptura ocorre através do deslocamento de planos cristalográficos inteiros, com dimensões estreitas.

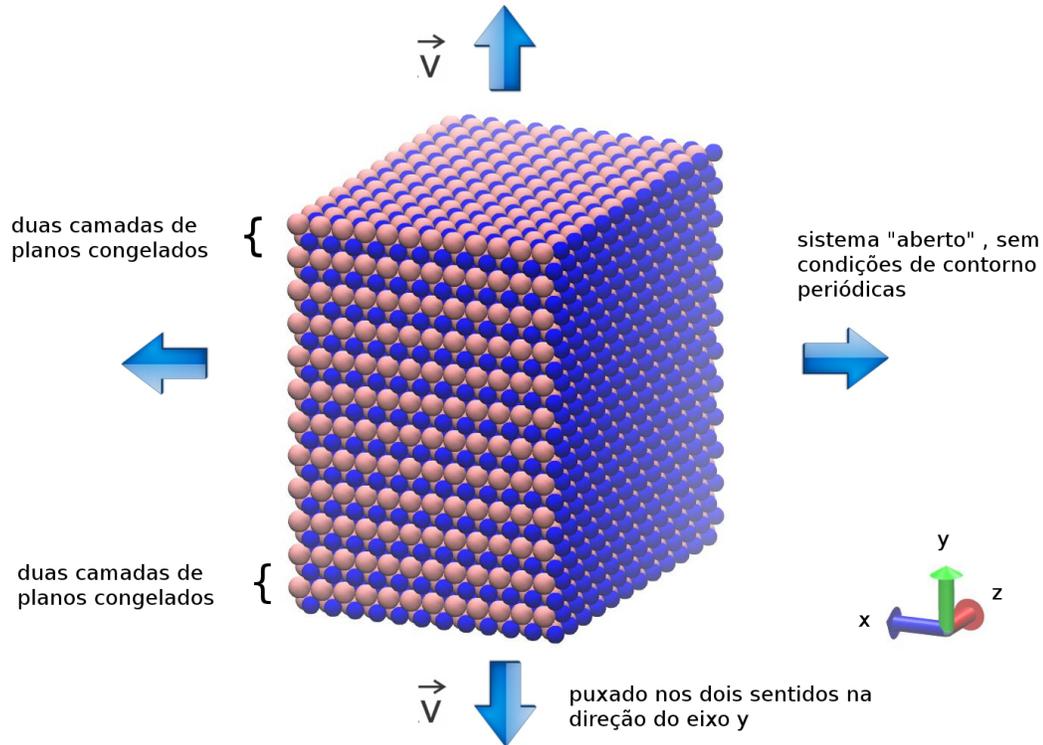


Figura 5.1: Representação esquemática da simulação

Os resultados estatísticos sobre a formação de CAL encontram-se na tabela 5.2, com as direções de alongamento [001], [110] e [111], sendo, para cada direção, 100 simulações realizadas (50 com cada uma das fases cristalográficas iniciais B2 e B19).

Tabela 5.2: Número de ocorrência da formação CAL de acordo com o total de simulações para cada direção cristalográfica e fase estrutural.

Direção cristalográfica	fase inicial B2	fase inicial B19
[001]	3/50	4/50
[110]	5/50	9/50
[111]	13/50	18/50

Tabela 5.3: Número de ocorrência de formação de outros tipos de nanofios para cada direção cristalográfica e fase estrutural. Esta contagem não inclui a formação de CAL, que é apresentado na tabela 5.2.

Direção cristalográfica	fase inicial B2	fase inicial B19
[001]	8/50	11/50
[110]	9/50	12/50
[111]	16/50	20/50

Na tabela 5.3 são apresentados os resultados para a formação nanofios, que não incluem a formação de CAL. Os casos que não se encaixam nas Tabelas 5.2 e 5.3 são eventos que compõem o terceiro grupo, estes são os casos em que houve uma ruptura súbita da estrutura, representando a maioria das simulações.

A formação de CAL e nanofios foram observadas em maior número nos alongamentos ao longo da direção [111], para as duas fases de NiTi, mas foi a fase inicial B19 que apresentou maiores ocorrências. Além disso, nossos resultados indicam a facilidade de formação nanofios quando consideramos as condições iniciais correspondentes à fase martensita. Este resultado está em boa concordância com o fato das fases martensíticas estarem submetidas a tensões internas [23] [24]. No futuro, nanofios de ligas metálicas como essas, formados por uma sequência de átomos (ou cadeia atômica), poderão ser utilizados para fazer conexões entre moléculas. Por isso, é importante entender como estes nanofios se formam, se comportam e se rompem.

Para obter informações sobre as transições de fase que ocorrem durante a dinâmica, calculamos a função de distribuição radial de pares $g(r)$, como descrito anteriormente.

Montamos a célula unitária das estruturas B2 e B19, de acordo com as referências [87] [5] [6]. Os valores dos parâmetros de rede e os ângulos da célula unitária para B2 são: $a = 2.937\text{Å}$, $b = 4.154\text{Å}$, $c = 4.154\text{Å}$, $\gamma = 90^\circ$. Para o caso da B19, os parâmetros são: $a = 2.637\text{Å}$, $b = 4.557\text{Å}$, $c = 4.170\text{Å}$, $\gamma = 90^\circ$. As duas células unitárias estão ilustradas na Figura 5.2a e 5.2b. A caracterização destas duas estruturas foi efetuada por perfil FDRP e é mostrado na figura 5.2c.

As curvas de FDRP mostram claramente diferenças entre as duas estruturas estudadas. A fase B19 tem dois picos aparentes no segundo e terceiro vizinhos, enquanto a fase B2

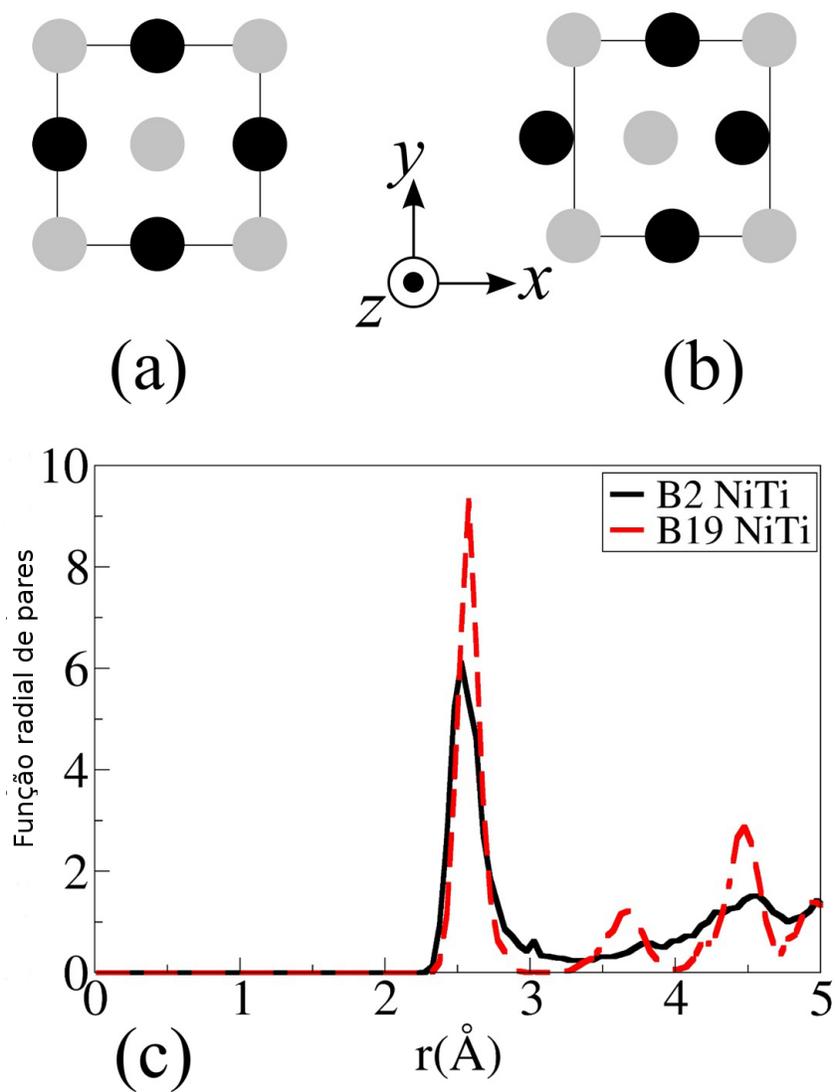


Figura 5.2: (a) Célula unitária da fase B2 na direção [001] e (b) B19 na direção [001].

(c) FDRP para as fases B2 e B19 de NiTi.

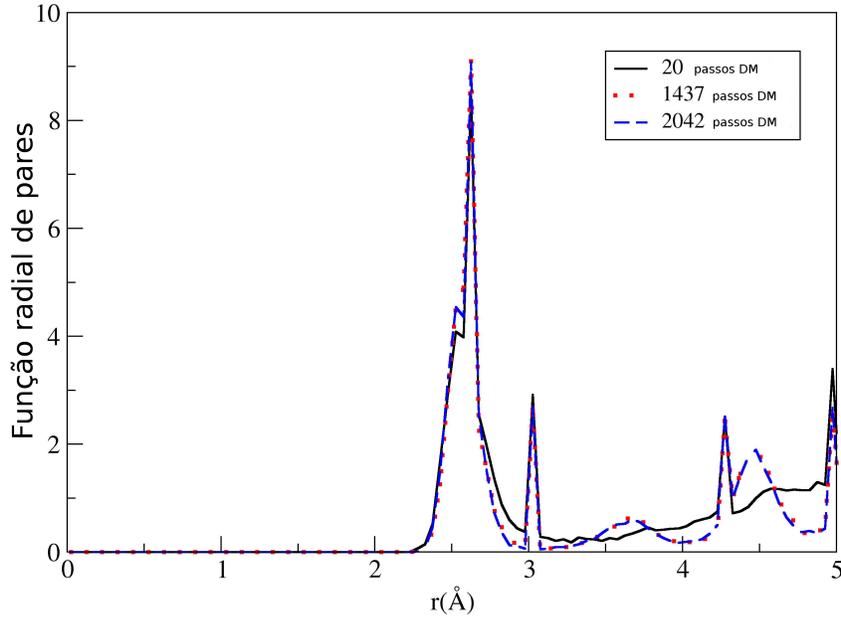


Figura 5.3: FDRP para a fase inicial B2, puxando através da direção [001] a 400K, mostrando a transição para a B19 durante a dinâmica molecular. A linha escura fica a 20 passos de tempo (2fs por etapa) enquanto as mais claras em 1437 e 2042, respectivamente.

para esses picos são menos evidentes. Essa diferença simples nos permite identificar as duas fases diferentes B2 e B19 durante a dinâmica [87, 6].

Interessantemente, cada simulação à temperatura ambiente mostrou uma transformação na direção da fase B2 para B19, simultaneamente ao longo de toda a estrutura. O número médio de passos de DM para que esta transformação ocorra foi calculado para ser:

$$P = (50 \pm 34) \text{ passos} \quad (5.2)$$

Para o nosso passo de tempo escolhido (2 fs), P corresponde a uma média de 100fs antes de ocorrer a transformação de fase. Para a condição inicial B19, sua estrutura foi preservada, exceto para os defeitos esperados devido ao estresse. Um par de simulações foram repetidas para ambas as condições iniciais, mas a uma temperatura de 400K, em que a fase B2 manteve sua forma [87, 6]. Os resultados são mostrados nas figuras 5.3 e 5.4, entretanto, as nanoestruturas rapidamente favoreceram a transição para B19 sob uma tensão mecânica.

As transformações de fases relacionadas, sugerem que a tensão ao longo das camadas mais

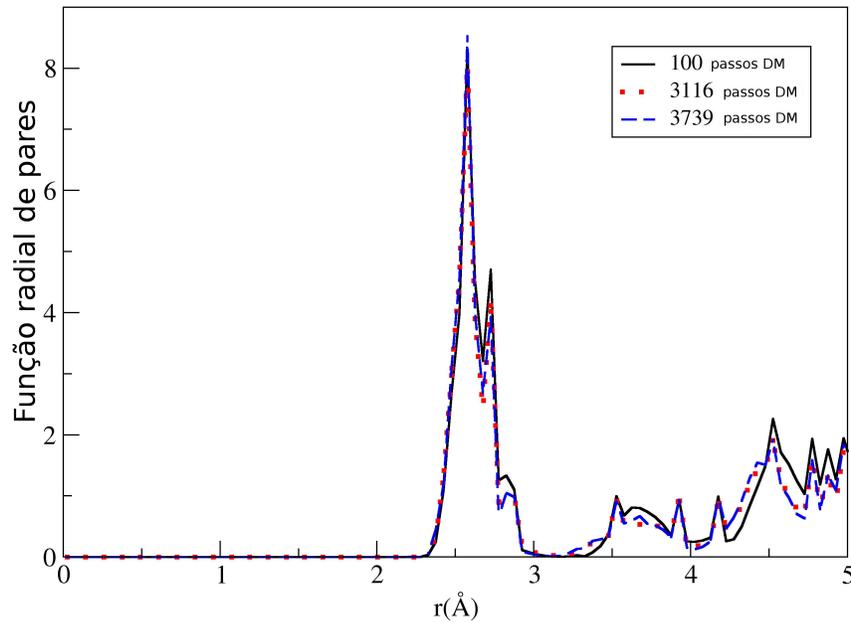


Figura 5.4: FDRP para a fase inicial B19 , puxando através de [001], a 400K, mostrando que não há transições durante a dinâmica molecular. A linha escura é a 100 passos de tempo (2 fs por etapa) enquanto as mais claras em 3116 e 3739, respectivamente.

exteriores de nanoestrutura B2 faz induzir uma alteração para uma fase hexagonal, mesmo à temperatura constante. Para essas pequenas amostras (apenas dezenas de átomos de espessura) a energia de superfície é um enorme fator a ser considerada, e também qualquer característica dinâmica introduzida para as camadas externas, portanto, podem produzir consequências imprevisíveis.

Sobre as transformações induzidas por tensão, a literatura indica que a fase austenita B2 de NiTi, bem como as suas ligas relacionadas, de fato sofrem transição para B19 sob altas pressões [24, 88]. No entanto, a ferramenta de dinâmica molecular utilizada neste trabalho considera um ensemble canônico (NVT) e a dependência da tensão/deformação na transformação de fase pode ser inferida a partir do fato da ocorrência de nanofios serem mais prováveis a partir da fase B19, correspondente com resultados experimentais [4, 24].

Nós estudamos a formação de NWS em NiTi equiatômica à temperatura ambiente, tendo também em conta as suas transições de fase sob ruptura, através de simulações de dinâmica molecular. Em todas as simulações de estiramento consideradas, a fase B19 mostrou ser a mais favorável para a formação de nanofios.

5.2 - Propriedades termomecânicas e transições de fase da liga de NiTi

5.2.1 - Parâmetros do potencial A , p , q e ξ ajustados para a liga de NiTi na fase B19'

Em 2000, Liu e colaboradores ajustaram os parâmetros do potencial TB-SMA (ξ , A , q e p) para a liga NiTi na fase austenita B2 e calcularam também a energia de coesão (E_c), parâmetros de rede (a , b , c e γ), em $T = 0K$, tendo uma ótima concordância com trabalhos experimentais [89] e teóricos [15]. Motivado por este trabalho, foram realizados os ajustes desses parâmetros para a liga de NiTi na fase martensítica B19'.

Os parâmetros do potencial TB-SMA, $A_{\alpha\beta}$, $q_{\alpha\beta}$, $p_{\alpha\beta}$ e $\xi_{\alpha\beta}$ da equação 4.19 são ajustados, para fase B19', utilizando-se os valores experimentais conhecidos da energia de coesão (E_c) [15], dos parâmetros de rede a , b , c , e o ângulo monocíclico γ utilizados para especificar a célula, bem como os valores experimentais correspondentes para especificar os átomos em relação à posição Wyckoff (2e) para grupo espacial $P2_1/m$, que encontram-se resumidos na tabela 5.5. Utilizamos também, as constantes elásticas C_{ijkl} (notação de Voight) obtidas por Wagner [15] através de cálculos ab initio (programa VASP - Vienna Ab initio Simulation Package [90, 91, 92, 93]) que estão resumidos na tabela 5.4.

Tabela 5.4: Constantes Elásticas para B19'

Constantes elásticas ¹ (GPa)												
C_{11}	C_{12}	C_{13}	C_{15}	C_{22}	C_{23}	C_{25}	C_{33}	C_{35}	C_{44}	C_{46}	C_{55}	C_{66}
223	129	99	27	241	125	-9	200	4	76	-4	21	77

¹[15].

Tabela 5.5: Parâmetros de rede e deslocamentos fracionários para rede B19'

Parâmetros de rede ¹ (Å)				Deslocamentos fracionários ² (Å)			
a	b	c	γ	x_{Ni}	y_{Ni}	x_{Ti}	y_{Ti}
4.685	4.035	2.941	97.78	0.037	0.675	0.418	0.216

²[37].

A estrutura $B19'$ é metaestável e os valores obtidos por Wagner foram calculados através de uma tensão controlada $\sigma_{xz} = 1.17GPa$ e $\sigma_{xx} = \sigma_{yy} = \sigma_{zz} = 0$ para estabilizá-la. Esta condição não foi possível ser obtida no nosso trabalho, então decidimos usar a pressão hidrostática $p_h = (-\sigma_{xx} - \sigma_{yy} - \sigma_{zz})/3 = 0$ como condição de equilíbrio.

No nosso modelo, as constantes elásticas independentes (Apêndice A) podem ser obtidas a partir de uma abordagem teórica utilizando a equação de energia de coesão (Equação 4.19) escrita da seguinte forma:

$$E_{coesao} = \frac{1}{2} \sum_{\mu} \sum_{\nu \neq \mu} \phi_{\mu\nu}(r_{\mu\nu}) + \sum_{\mu} F_{\mu}(\rho), \quad (5.3)$$

que é a forma como são apresentados no método do átomo-embebido (MAE) e onde

$$F_{\mu}(\rho) = - \left[\sum_{\nu \neq \mu} \xi_{\alpha\beta}^2 e^{-2q_{\alpha\beta}(r_{\mu\nu}/r_0^{\alpha\beta} - 1)} \right]^{\frac{1}{2}} = -(\rho)^{\frac{1}{2}} \quad (5.4)$$

$$\phi_{\mu\nu}(r_{\mu\nu}) = 2A_{\alpha\beta} e^{-p_{\alpha\beta}(r_{\mu\nu}/r_0^{\alpha\beta} - 1)}. \quad (5.5)$$

o somatório sobre μ na equação 5.3 é fundamental e depende do tipo de estrutura que estamos interessados. Os parâmetros do potencial mostrados na tabela 5.1 [6] foram calculados para NiNi (estrutura cristalina - FCC), TiTi (estrutura cristalina - HCP), e para NiTi na fase austenítica B2 considerando um raio de corte $r_c = 4.2\text{\AA}$. Para executar a soma sobre μ na equação 5.3, utilizamos os parâmetros do potencial para sistemas puros (NiNi, TiTi - tabela 5.1), fitando os parâmetros para o potencial de NiTi na fase martensita $B19'$.

As propriedades do estado fundamental do sistema podem ser calculadas de uma forma direta [94] assumindo que há uma tensão agindo em uma célula do volume $\omega_{celular}$ (no nosso caso - $B19'$) e energia E_{cell} . As componentes do tensor de estresse podem ser calculadas por

$$\sigma_{cell,ij} = \frac{1}{\omega_{cell}} \frac{\partial E_{cell}}{\partial \epsilon_{ij}} = \frac{1}{\omega_{cell}} \sum_{\mu} \left[A_{\mu,ij} + F'_{\mu} V_{\mu,ij} \right], \quad (5.6)$$

com $i = 1$ a 3 , $j = 1$ a 3 e

$$A_{\mu,ij} = \sum_{\nu} \frac{1}{2} \phi'_{\mu\nu} r_i^{\mu\nu} r_j^{\mu\nu} / r^{\mu\nu}, \quad (5.7)$$

$$V_{\mu,ij} = \sum_{\nu} \rho'_{\mu\nu} r_i^{\mu\nu} r_j^{\mu\nu} / r^{\mu\nu}, \quad (5.8)$$

$$F'_{\mu} = \frac{\partial F_{\mu}(\rho)}{\partial \rho}, \quad (5.9)$$

onde $r^{\mu\nu}$ e $r_i^{\mu\nu}$ são, respectivamente, o módulo e a i -ésima componente cartesiana do vetor posição entre vizinhos, e as derivadas são definidas como $\phi'_{\mu\nu} = [d\phi(r)/dr]_{r=r^{\mu\nu}}$ e $\rho'_{\mu\nu} = [d\rho(r)/dr]_{r=r^{\mu\nu}}$. As constantes elásticas no equilíbrio são dadas pelo tensor

$$C_{cell,ijkl} = \frac{1}{\Omega_{cell}} \sum_{\mu} \left[B_{\mu,ijkl} + F'_{\mu} W_{\mu,ijkl} + F''_{\mu} V_{\mu,ij} V_{\mu,kl} + \right. \\ \left. + \delta_{il} \left(A_{\mu,jl} + F'_{\mu} V_{\mu,jl} \right) + \delta_{jl} \left(A_{\mu,il} + F'_{\mu} V_{\mu,il} \right) \right], \quad (5.10)$$

onde

$$B_{\mu,ijkl} = \sum_{\nu} \frac{1}{2} (\phi''_{\mu\nu} - \phi'_{\mu\nu} / r^{\mu\nu}) r_i^{\mu\nu} r_j^{\mu\nu} r_k^{\mu\nu} r_l^{\mu\nu} / (r^{\mu\nu})^2 \quad (5.11)$$

$$W_{\mu,ijkl} = \sum_{\nu} (\rho''_{\mu\nu} - \rho'_{\mu\nu} / r^{\mu\nu}) r_i^{\mu\nu} r_j^{\mu\nu} r_k^{\mu\nu} r_l^{\mu\nu} / (r^{\mu\nu})^2, \quad (5.12)$$

$$\phi''_{\mu\nu} = [d^2\phi(r)/dr^2]_{r=r^{\mu\nu}} \quad (5.13)$$

e

$$\rho''_{\mu\nu} = [d^2\rho(r)/dr^2]_{r=r^{\mu\nu}}. \quad (5.14)$$

Agora nós temos todos os fundamentos para a parametrização adequada das constantes $p_{\alpha\beta}$, $q_{\alpha\beta}$, $\xi_{\alpha\beta}$ e $A_{\alpha\beta}$ para NiTi na fase B19'. As informações experimentais e/ou teóricas de que necessitamos são: a energia de coesão, as constantes de rede, constantes elásticas independentes para B19', e os parâmetros do potencial TB-SMA para os sistemas puros Ni-Ni e TiTi [6]. Foi desenvolvido um código, na linguagem Fortran 77, com a finalidade de determinar os parâmetros do potencial da fase B19' de NiTi. Para realizar esse ajuste, necessitamos definir o sistema equiatômico de NiTi, na fase B19', afim de calcular as tensões na célula (equação 5.6), a energia de coesão (equação 5.3) e as constantes elásticas

independentes (equação 5.10). O sistema foi constituído de 144 átomos (8x3x6). Adotamos o tamanho da célula, em função dos parâmetros de rede [15] e dos deslocamentos fracionários[37] (ver figura 5.5), como $l_x = 3a$, $l_y = 3b$ e $l_z = 3c$, com condições de contorno periódicas, um raio de corte $r_c = 4.15 \text{ \AA}$, e $r_0^{NiTi} = 2.607 \text{ \AA}$, relativos à alteração dos parâmetros potenciais ajustáveis. Foram utilizados 3 critérios para o nosso conjunto de dados de saída: i) $-5.08 \leq E_c \text{ (eV)} \leq -5.06$, obtendo uma energia de coesão para fase B19' de aproximadamente -5.068 (eV) . Obtivemos também um estresse $\sigma_{xz} = 0.38 \text{ GPa}$ para chegar a uma condição de equilíbrio estável; ii) $-10^{-6} \text{ GPa} \leq p_h \leq 10^{-6} \text{ GPa}$, que foi o intervalo de variação da pressão hidrostática e iii) $0 \leq \Delta_{RMS}^{EC} \leq 12 \text{ GPa}$, que é o erro quadrático médio para a determinação das constantes elásticas.

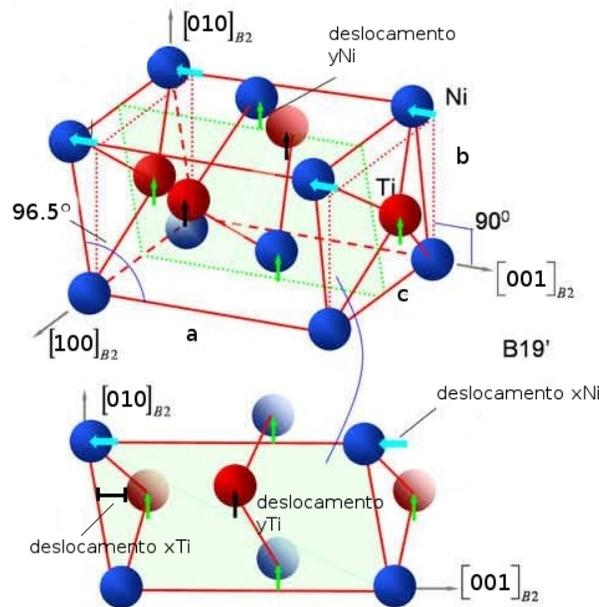


Figura 5.5: Estrutura B19' indicando os deslocamentos x_{Ni} , y_{Ni} , x_{Ti} e y_{Ti} em relação a B2 [50].

O raio de corte das interações até a distância de quintos vizinhos assegura um bom acordo quantitativo com os dados experimentais até temperaturas perto do ponto de fusão. Os valores ajustados para A , p , q e ξ , bem como o valor da energia de coesão para a liga equiatômica de NiTi na fase B19', encontram-se resumidos na tabela 5.6.

Os valores C_{ij} dependem da orientação do sistema em relação à estrutura de cristalina, por exemplo, um cristal cúbico (B2) possui apenas as constantes C_{11} , C_{12} e C_{44} (ver Apêndice A). No caso da liga de NiTi na fase ortorrômbica B19', teremos outras constantes

Tabela 5.6: Parâmetros do potencial tight-binding para Ni-Ti e energia de coesão para a fase B19'

Parâmetro	Ni-Ti	Ni-Ni	Ti-Ti
$E(eV/\text{átomo})$	5.068	4.44 ^a	4.85 ^a
$A(eV/\text{átomo})$	0.165	0.104 ^a	0.153 ^a
p	7.0625	11.198 ^a	9.25 ^a 3
$\xi(eV/\text{átomo})$	2.055	1.591 ^a	1.879 ^a
q	1.805	2.413 ^a	2.513 ^a

^a [6]

elásticas independentes, como mostra a tabela (5.7).

Tabela 5.7: Constantes elásticas obtidas para fase B19' da liga NiTi

C_{ij} (GPa)	(PAW-GGA) [15]	(FLAPW-GGA) [95]	resultados obtidos
C_{11}	223	249	144
C_{12}	129	129	68
C_{13}	99	107	70
C_{15}	27	15	21
C_{22}	241	245	162
C_{23}	125	125	93
C_{25}	-9	-3	-7
C_{33}	200	212	162
C_{35}	4	-1	-3
C_{44}	76	87	53
C_{46}	-4	-4	-6
C_{55}	21	66	33
C_{66}	77	86	33

Os cálculos de DFT realizados por Wagner e colaboradores [15] confirmam que BCO é a única NiTi estrutura mecanicamente estável a 0 K e sem estresses adicionais (como necessários para estabilizar B19' por exemplo). A estabilidade da B19' sob uma tensão de $\sigma_{xz} = 0.38$ GPa é confirmada através dos critérios de estabilidade em termos de C_{ij} para

estruturas ortorrômbicas [96] [97]:

$$C_{11} + C_{22} - 2C_{12} > 0 \quad (5.15)$$

$$C_{11} + C_{33} - 2C_{13} > 0 \quad (5.16)$$

$$C_{22} + C_{33} - 2C_{23} > 0 \quad (5.17)$$

$$C_{11} + C_{22} + C_{33} + 2C_{12} + 2C_{13} + 2C_{23} > 0 \quad (5.18)$$

Tensões de cisalhamento σ_{xz} (ver figura 5.6) são eficazes na estabilização da fase B19', em particular, $\gamma = 96.59^\circ$ é obtida através da aplicação de $\sigma_{xz} = 0.38$ GPa. A tabela (5.8) mostra os valores das tensões σ_{xx} , σ_{yy} , σ_{zz} , σ_{xy} , σ_{xz} e σ_{yz} (em GPa).

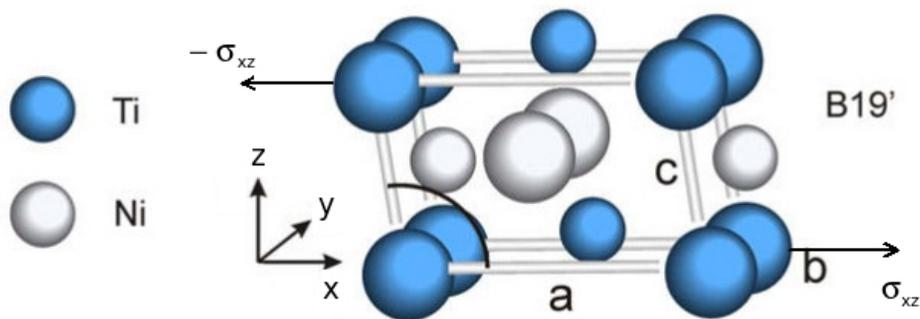


Figura 5.6: Tensão de cisalhamento σ_{xz} necessária para estabilizar a estrutura B19' [15].

Tabela 5.8: Valores dos stress σ_{xx} , σ_{yy} , σ_{zz} , σ_{xy} , σ_{xz} e σ_{yz} em GPa

σ_{xx}	σ_{yy}	σ_{zz}	σ_{xy}	σ_{xz}	σ_{yz}
2.139	-0.672	-1.466	10^{-5}	0.38	10^{-5}

Note que o valor do traço $\sigma_{xx} + \sigma_{yy} + \sigma_{zz} \sim 0$ GPa, que é a pressão externa p_h do sistema. Wagner[15] obteve uma tensão de cisalhamento $\sigma_{xz} = 1.178$ GPa, porém ele utilizou a condição: $\sigma_{xx} = \sigma_{yy} = \sigma_{zz} = 0$ como uma condição de equilíbrio. Isso não foi possível em nossos cálculos de DM, apesar da pressão externa ser aproximadamente igual ao nosso resultado, os valores das tensões σ_{ij} foram distintos para estabilizar a estrutura.

5.2.2 - Propriedades térmicas: entalpia, volume e temperatura de fusão da liga de NiTi, via o método de Parrinello-Rahman

Para comprovar a eficácia do potencial, usando os parâmetros ajustados na secção 5.2.1, calculamos a entalpia e volume da liga de NiTi com base em simulações de DM usando o método Parrinello-Rahman [80], as equações de movimento são integradas usando o método de Beeman com um passo de tempo de $t = 2 \times 10^{-15}$ s. O sistema consiste de $14 \times 10 \times 14$ partículas inicialmente dispostas na fase *B2* equilibrado com stresses nulos, variando a temperatura que conduzirá o sistema para uma nova configuração de equilíbrio, no qual todas as variáveis dinâmicas relacionadas não mostram variações a serem consideradas. A simulação é realizada com 200.000 passos de tempo de DM, variando a temperatura de 100K a 2000K. A temperatura do sistema varia 20k a cada 8000 passos e a cada 400 passos ocorre o reescalonamento das velocidades dos átomos na temperatura atribuída. A figura 5.7 mostra a variação do volume (V) e entalpia (H) com a temperatura (T). Para a temperatura de aproximadamente 300k, obtivemos a estrutura *B2*. Observa-se que uma mudança abrupta para H e V aparece sob o mesmo regime de temperatura. O ponto de fusão da fase *B2* NiTi calculado, está entre 1600 - 1680 K, estando em boa concordância com o experimental de 1583 K [6]. Como um superaquecimento de um modelo de cristal perfeito é inevitável, uma diferença de aproximadamente 20K ($< 2\%$) é razoável. Esse resultado, pode ser comparado com os valores obtidos por Liu[6], estando em ótima concordância. O potencial utilizado para os cálculos pode ser considerado bem realista, já que pode reproduzir essas propriedades estáticas e dinâmicas de algumas fases da liga de NiTi.

Entalpia x temperatura

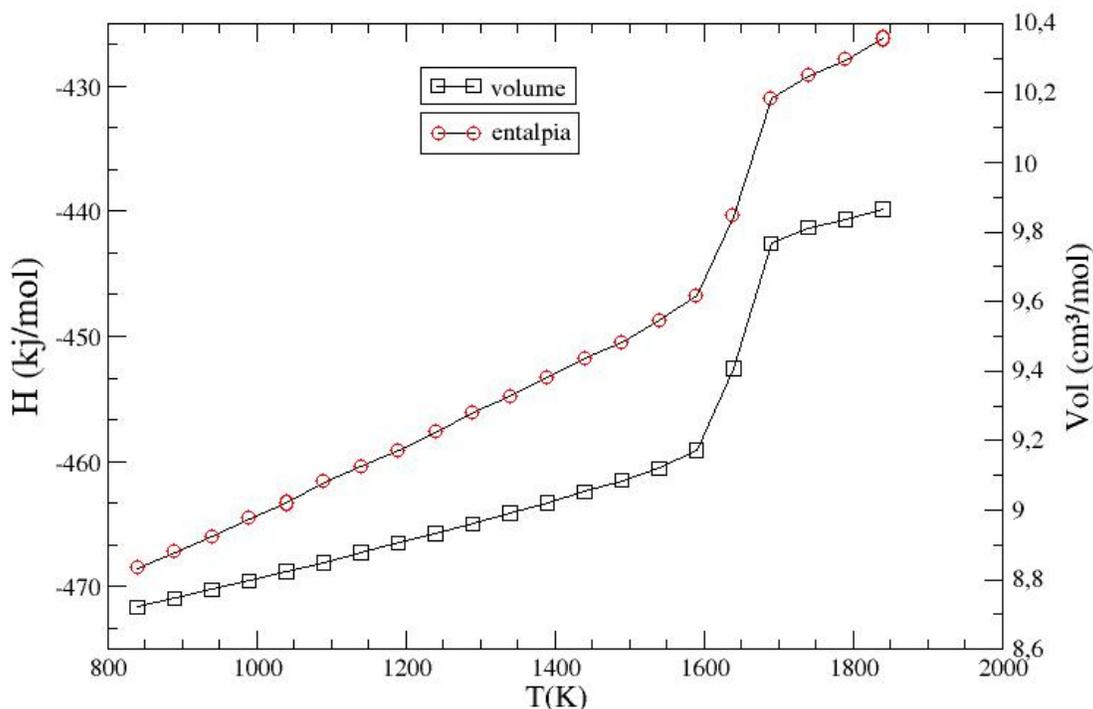


Figura 5.7: Variação da entalpia H e o volume V na fase B2 NiTi como funções da temperatura

5.2.3 - Transições de fases na dinâmica molecular

Em muitos trabalhos experimentais [98, 99] e/ou teóricos [6, 15], para analisar o comportamento da liga de NiTi, sob tensão mecânica ou variação da temperatura, verifica-se uma mudança na fase cristalina da estrutura (austenita \rightarrow martensita ou martensita \rightarrow austenita). Para analisarmos essas transições, foram realizadas simulações via dinâmica molecular, não utilizando condições periódicas de contorno (sistema aberto). O sistema foi puxado na direção [010], mantendo dois planos de átomos congelados, com 25600 átomos (40x16x40). O sistema foi alongado com uma velocidade de $2m/s$ e foi utilizado um passo de tempo de $2 \times 10^{-15}s$. A forma esquemática desta simulação é a mesma que foi utilizada na secção 5.1 (ver figura 5.1).

A primeira saída de dados ocorre após 400 passos da simulação, onde o sistema já está sendo puxado, a estrutura que aparece não é exatamente uma cúbica B2, pois ocorrem defeitos no empilhamento ao longo da direção [010]. A figura 5.8 representa essa

configuração.

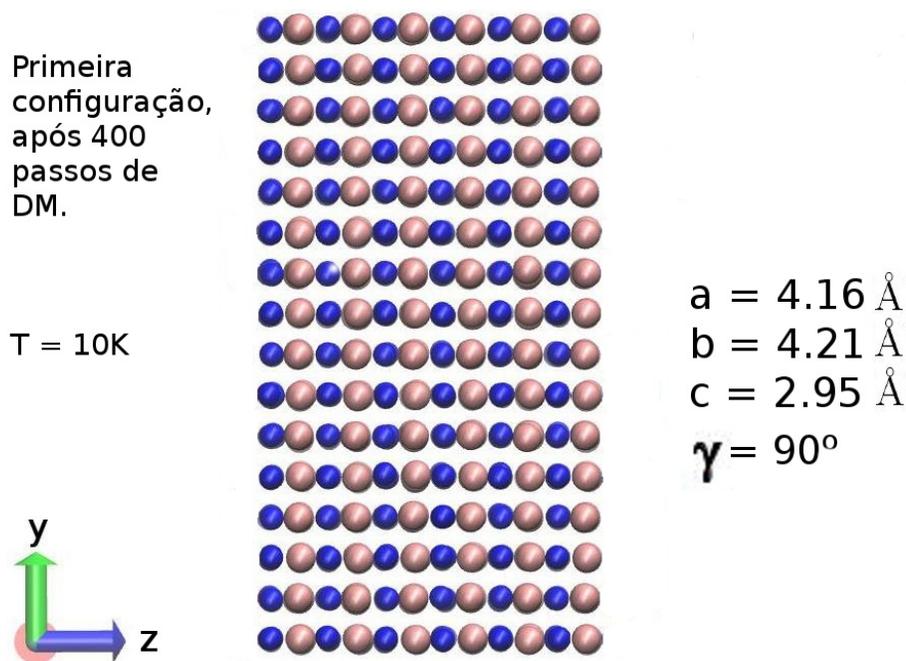


Figura 5.8: Estrutura não B2. Primeira configuração de saída de dados.

Na simulação, obtivemos as transições entre as fases austenita ($B2$) e a martensita ($B19$, $B19'$ e BCO). A figura (5.9) mostra as 3 fases em seus respectivos passos na simulação.

5.2.4 - Parâmetros de rede e energias totais da liga NiTi nas fases cristalinas B2, B19, B19' e BCO.

Utilizando a simulação realizada na secção 5.2.3, calculamos os valores médios dos parâmetros de rede a , b , c , γ e r_0 para as estruturas B2*, B19 (80000 passos), B19' (120000 passos) e BCO (160000 passos). A média foi realizada para 10 valores encontrados com auxílio de um programa de visualização molecular, Xmakemol [100]. Esses valores estão resumidos na tabela 5.9.

Com os valores médios de a , b , c e γ da tabela (5.9), calculamos as energias totais do sistema e as diferenças dessas energias em relação a B2, como mostra a tabela(5.10). A distância média de primeiros vizinhos encontrada para B2 na simulação via Parrinello-

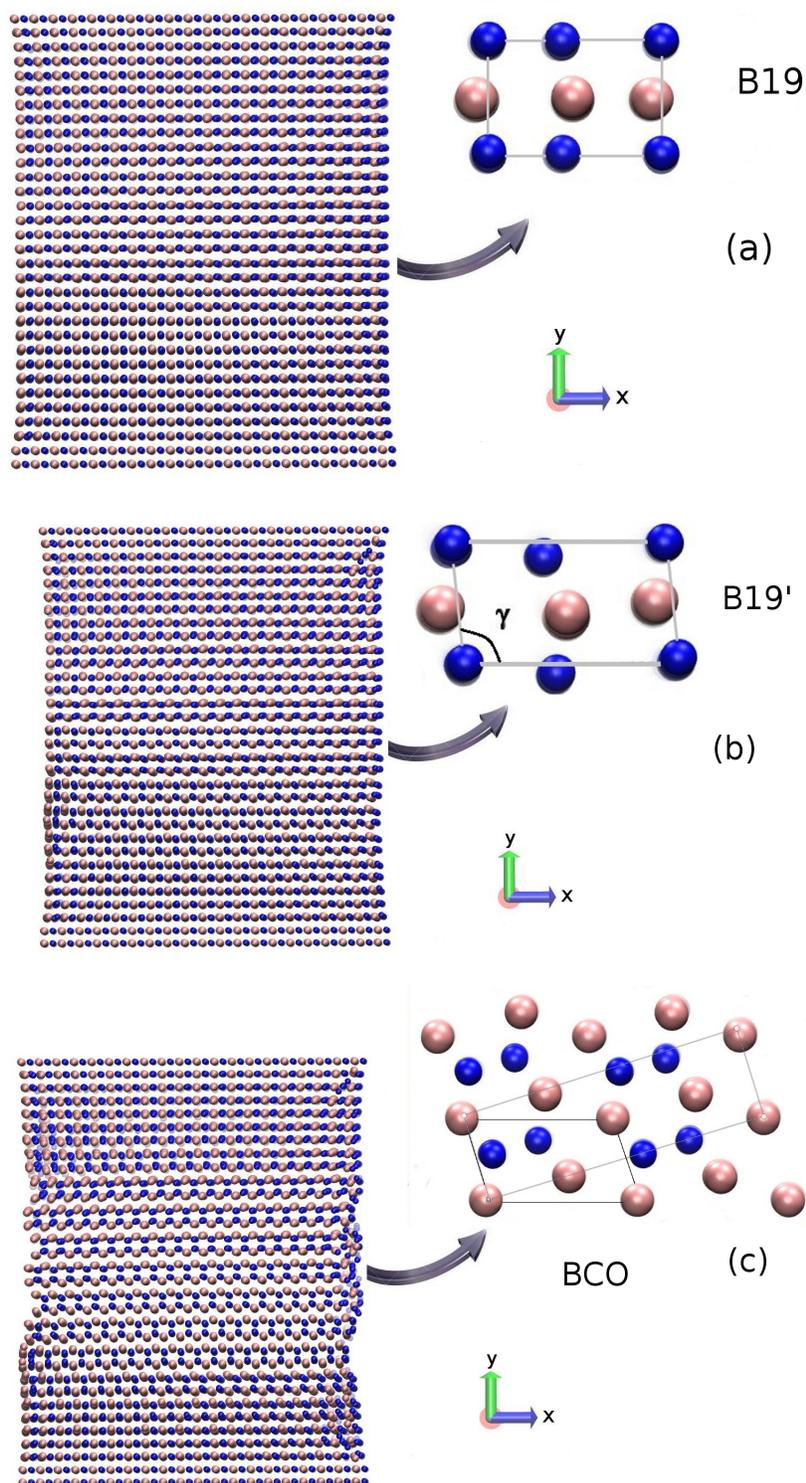


Figura 5.9: Passos intermediários da trajetória: (a) B19(80000 passos) e sua célula unitária na direção $[001]$, (b) B19'(120000 passos) e sua célula unitária na direção $[001]$, (c) BCO(160000 passos) e sua célula unitária na direção $[001]$

Tabela 5.9: Parâmetros de rede a, b, c, γ e r_0 para as fases B2*, B19, B19' e BCO

Estrutura	a(Å)	b(Å)	c(Å)	$\gamma(^{\circ})$	r_0 (Å)
<i>B2*</i>	4.25 ± 0.05	4.25 ± 0.07	3.004 ± 0.009	90.05 ± 1.32	2.594 ± 0.02
<i>B2</i> [15]	4.254	4.254	3.008	90	2.602
<i>B19</i>	4.514 ± 0.04	4.082 ± 0.06	2.876 ± 0.07	90.15 ± 1.05	2.464 ± 0.02
<i>B19</i> [15]	4.585	4.118	2.895	90	
<i>B19</i> (exp.) [98]	4.510	4.224	2.899	90	
<i>B19</i> (GGA) [38]	4.631	4.190	2.800	90	
<i>B19'</i>	4.643 ± 0.07	4.049 ± 0.06	2.858 ± 0.09	96.59 ± 1.24	2.469 ± 0.03
<i>B19'</i> [15]	4.685	4.035	2.941	97.78	
<i>B19'</i> (exp.) [99]	4.646	4.108	2.898	97.8	
<i>B19'</i> (GGA) [38]	4.686	4.099	2.877	97.37	
<i>BCO</i>	4.922 ± 0.07	4.014 ± 0.08	2.916 ± 0.07	106.52 ± 1.07	2.488 ± 0.03
<i>BCO</i> [15]	4.951	3.993	2.953	108.52	
<i>BCO</i> (LDA) [87]	4.588	3.907	2.850	107.2	
<i>BCO</i> (GGA) [87]	4.936	3.997	2.940	107.2	

* simulação via Parrinelo-Rhman a uma temperatura de 300K .

Rahman (figura 5.1), foi de $(2.594 \pm 0.021)\text{Å}$.

Nessa simulação, também calculamos os deslocamentos fracionários dos átomos de níquel e titânio (ver figura 5.5) nas direções x[100] e y[010], em relação a B2, definidos como x_{Ni} , y_{Ni} , x_{Ti} e y_{Ti} para a fase B19'. A tabela 5.11 mostra os valores obtidos na simulação.

Tabela 5.10: Energias totais em eV/átomo e diferenças de energia para B2

Estrutura	E(eV/átomo)	erro	$E - E_{B2}$ (eV)
<i>B2</i>	-5.01	± 0.03	0
<i>B19'</i>	-5.067	± 0.027	-0.057
<i>B2</i> [15]			0
<i>B19'</i> [15]			-0.049

Tabela 5.11: x_{Ni} , y_{Ni} , x_{Ti} e y_{Ti} indicam os deslocamentos de Ni e Ti nas direções dos parâmetros de rede a e b, respectivamente, em relação a B2.

Estrutura	$x_{Ni}(\text{Å})$	$y_{Ni}(\text{Å})$	$x_{Ti}(\text{Å})$	$y_{Ti}(\text{Å})$
<i>B19</i>	0	0.647 ± 0.023	0.5	0.225 ± 0.012
<i>B19</i> [37]	0	0.684	0.5	0.219
<i>B19</i> (GGA) [38]	0	0.780	0.5	0.316
<i>B19'</i>	0.041 ± 0.008	0.656 ± 0.011	0.386 ± 0.027	0.233 ± 0.017
<i>B19'</i> [37]	0.047	0.673	0.411	0.218
<i>B19'</i> (GGA) [38]	0.074	0.783	0.537	0.324
<i>BCO</i>	0.069 ± 0.006	0.691 ± 0.021	0.324 ± 0.032	0.236 ± 0.022
<i>BCO</i> [37]	0.085	0.670	0.357	0.214
<i>BCO</i> (GGA) [87]	0.086	0.673	0.358	0.214

A estrutura do estado fundamental BCO não é perfeitamente ortorrômbica (sem deslocamentos fracionários). Para as constantes de rede obtidas na Tabela (5.9), o ângulo correspondente a estrutura BCO, nos trabalhos teóricos [87], seria $\gamma \sim 107.2^\circ$, no entanto, o desvio de aproximadamente 1° é bem pequeno em comparação com as diferenças entre os ângulos das estruturas *B19'* e *BCO* (aproximadamente 10°). As tabelas 5.9, 5.10 e 5.11, mostram que os resultados, deste presente trabalho de tese, estão em ótima concordância com trabalhos experimentais e teóricos citados, conseguindo obter também, todas as transições entre as fases austenita e martensita.

5.2.5 - Módulos elásticos macroscópicos de *B19'*

Para caracterizar as propriedades elásticas macroscópicas de um policristal, é conveniente determinar uma média de um módulo isotrópico. Foi mostrado por Hill [101] que os chamados módulos de Voigt [102] e Reuss [35] representam os limites superior e inferior, respectivamente, do módulo de elasticidade de um policristal. Esses módulos podem ser obtidos [103] a partir dos c_{ij} calculando primeiro os módulos de Voigt e Reuss:

$$\begin{aligned}
B_v &= \frac{2(C_{11} + C_{12}) + 4C_{13} + C_{33}}{9} \\
G_v &= \frac{12C_{44} + 12C_{66} + C_{11} + C_{12} + C_{23} - C_{13}}{30} \\
B_r &= \frac{C_{33}(C_{11} + C_{12}) - 2C_{13}C_{13}}{C_{11} + C_{12} + 2C_{33} - 4C_{13}} \\
G_r &= \frac{5(C_{11} - C_{12})C_{44}}{4C_{44} + 3(C_{11} - C_{12})} \\
B &= \frac{(B_v + B_r)}{2} \\
G &= \frac{(G_v + G_r)}{2} \tag{5.19} \\
\nu &= \frac{1}{2} \left(1 - \frac{3G}{3B + G} \right) \\
E &= \frac{9GB}{3B + G} \\
E_v &= \frac{9G_v B_v}{3B_v + G_v} \\
E_r &= \frac{9G_r B_r}{3B_r + G_r}
\end{aligned}$$

Os resultados dos cálculos para B19' encontram-se descritos na tabela 5.12.

Tabela 5.12: Módulos de bulk e limites de módulos elásticos: limites de Reuss e Voigt para B19'

	B_v	G_v	B_r	G_r	E_v	E_r	E	G	ν
valor obtido	135.5	45.0	106.6	43.5	151.1	104.9	115.9	44.3	0.31
referência [15]	152.2	55.5	142.8	34.3	148.5	95.2	122.3	44.9	0.36

No trabalho do Wagner e colaboradores[15], também foi utilizado a aproximação de

Voigt-Reuss-Hill (VRH) [104], um esquema útil, através do qual as constantes elásticas de um cristal anisotrópico podem ser convertidas em módulos elásticos para um policristalino isotrópico, para calcular o módulo de Young E e o raio de Poisson ν (sem dimensão), tendo as constantes elásticas. Os resultados são, respectivamente, $E = 122.3$ GPa e $\nu = 0.36$, e os nossos resultados, utilizando o mesmo procedimento, foram, respectivamente, $E = 116$ Gpa e $\nu = 0.31$. O módulo de Young E experimental para a estrutura $B19'$ encontram-se dentro do intervalo de 90-120 GPa [105], estando os nossos resultados em boa concordância.

Conclusão e perspectivas

Nós estudamos a formação de nanofios da liga equiatômica de NiTi à temperatura ambiente, tendo também em conta as suas transições de fase sob a ruptura, por meio de simulações de dinâmica molecular. Em todas as simulações realizadas, a fase de B19 mostrou ser a mais favorável para a formação de nanofios, bem como a direção cristalográfica [111]. Um comportamento esperado e constante da transição de fase, de B2 para B19, foi observada na simulação com nanofios, e acredita-se que existem defeitos de superfície (twins) relacionados com a tensão na transição. A única correlação que pode ser estabelecida até agora é que a fase B19 é mais provável para formar nanofios do que B2, além de ser a estrutura de simetria preferida de NiTi sob alongamento mecânico em uma única direção. É necessária uma maior investigação, especialmente considerando tensão/deformação, que são grandezas dependentes da nanoescala. Este resultado foi publicado na revista *Blucher Proceedings* (Anexo B).

Motivado pelo trabalho realizado por Liu e colaboradores [6], onde foi realizado o ajuste dos parâmetros do potencial TB-SMA para liga NiTi na fase austenítica B2, realizamos o mesmo ajuste, porém para a liga de NiTi na fase martensítica B19' (por se tratar da fase mais estável energeticamente e partir da qual a liga "realiza" o efeito de memória de forma via aquecimento). Os resultados obtidos com esses novos parâmetros, via dinâmica molecular, foram bastante satisfatórios. Os valores como parâmetros de rede, energia total, temperatura de fusão, tensão, módulos de bulk estão em ótima concordância com resultados teórico e experimentais.

As transições de fase Austenita para Martensita foram observadas na simulação de DM com alongamento mecânico, via o programa de visualização molecular xmakemol [100], como já era esperado na literatura.

Os erros encontrados em todos os cálculos desta tese estão dentro do esperado, e os

resultados são similares a outros obtidos por diferentes métodos, em particular o trabalho realizado por Wagner e colaboradores [15], onde foram feitos cálculos de primeiros princípios (DFT) via VASP com diversas aproximações e pseudopotenciais. Dessa forma, acreditamos que é possível utilizar os resultados para estudo da liga de NiTi em condições experimentais.

Acreditamos que as diferenças existentes nos deslocamentos fracionários[37, 38] para a fase B19', são suficientes para alterar os valores da tensão de cisalhamento (σ_{xz}) necessária para estabilizar a rede na fase B19'. Essa diferença já ocorreu entre os nossos cálculos e os realizados por Wagner[15]. Posteriormente realizaremos mais simulações para a investigação deste fato.

Apêndice A

Teoria e desenvolvimento para a obtenção das expressões que relacionam as constantes de rigidez elásticas, com a derivada segunda da energia de coesão

Este apêndice trata do desenvolvimento teórico para a obtenção das expressões analíticas das constantes de rigidez elásticas independentes, c_{11} , c_{12} , c_{44} , c_{15} , c_{22} , c_{23} , c_{25} , c_{33} , c_{35} , c_{13} , c_{46} , c_{55} e c_{66} para fase martensita $B19'$, utilizadas neste trabalho de tese.

A) O tensor de "stress": Tensor de rank dois

Considere um elemento de volume situado dentro de um corpo tencionado. Podemos denotar dois tipos de forças que atuam sobre esse elemento. O primeiro, corresponde a força da gravidade cuja magnitude é proporcional ao volume do elemento. O segundo tipo corresponde as forças exercidas sobre as superfícies do elemento realizadas pelo material que as envolve. A força exercida sobre uma determinada superfície do elemento é proporcional a área dessa superfície. E, a força por unidade de área é denominada "stress". Um "stress" é dito homogêneo se as forças que atuam sobre as superfícies de um elemento de orientação e forma fixa são independentes da localização do elemento dentro do corpo. A Figura 4, abaixo, mostra as componentes de "stress" atuando sobre as superfícies de um elemento cúbico num corpo tencionado homogeneamente.

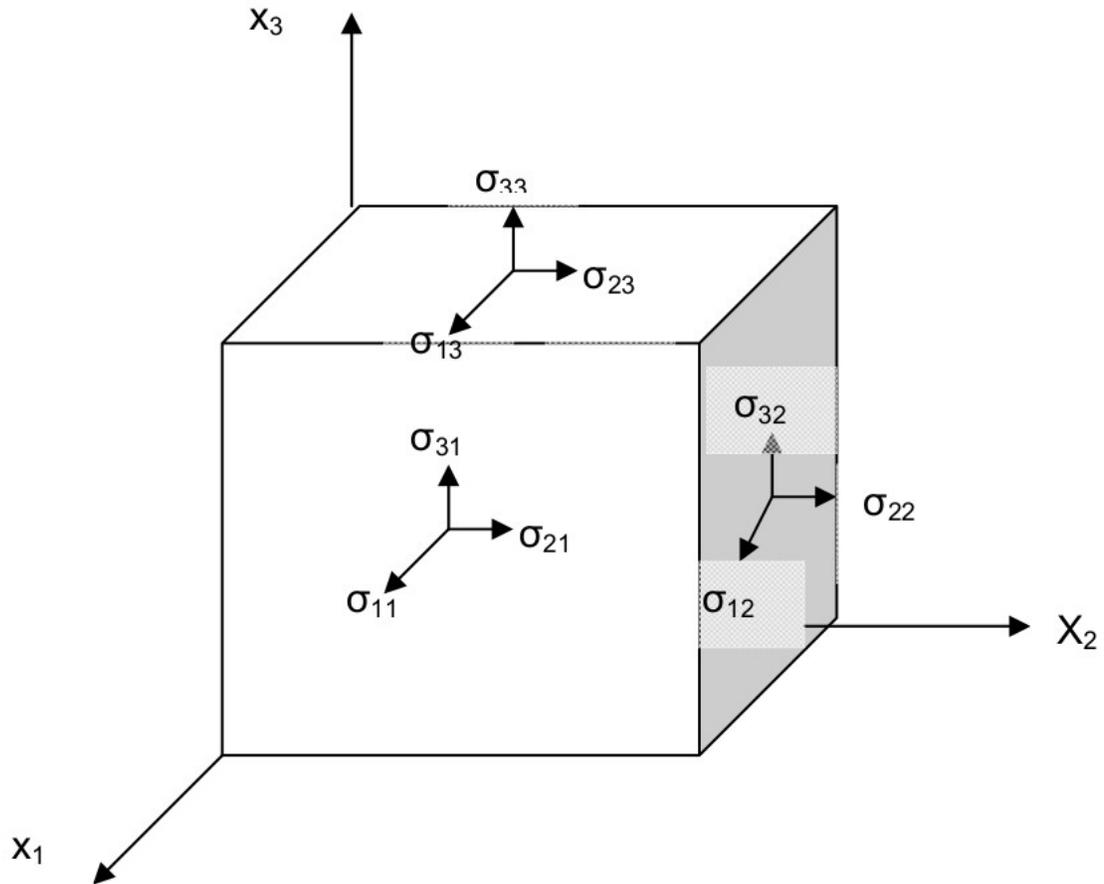


Figura 10: Forças sobre as faces de uma unidade cúbica contida em um corpo tensionado homogeneamente [39].

Nós denotamos por σ_{ij} a componente de "stress" aplicada na direção $+Ox_i$ sobre a face que é perpendicular a direção Ox_j . Na Figura 4, σ_{11} , σ_{22} e σ_{33} são componentes normais às superfícies e σ_{12} , σ_{21} , σ_{23} etc são as componentes "shear". Adotamos que valores positivos de σ_{11} , σ_{22} e σ_{33} implicam em "stress" conforme os indicados na Figura 4; e que valores negativos implicam em compressões de "stress". Para o desenvolvimento a seguir vamos fazer as seguintes considerações: 1) a tensão aplicada é homogênea em todo o corpo; 2) todas as partes do corpo estão em equilíbrio estático e 3) não há torques sobre o corpo.

B) Tensores constantes elásticas - Tensores de rank quatro, Lei de Hooke generalizada (notação de Voigt)

Um corpo sólido muda a sua forma quando está submetido a "stress". Contanto que o "stress" aplicado esteja abaixo de um certo valor limite, o limite elástico, o corpo retorna a sua forma original quando o "stress" é removido. É observado ainda mais, que para "stresses" suficientemente pequenos o "strain" é proporcional a magnitude do "stress" aplicado (Lei de Hooke). Por exemplo, supomos uma barra de um sólido isotrópico sujeita a um tensão pura tal que a tensão ("stress") é σ . O "strain" longitudinal, ε , é igual a $\Delta L/L$, onde ΔL é o acréscimo no comprimento e L o comprimento original. A Lei de Hooke generalizada, em notação de Voigt [36], diz que:

$$\sigma_{ij} = C_{ijkl} \varepsilon_{kl} \quad (A-1)$$

Onde os c_{ijkl} são as 81 constantes de rigidez do cristal (nove para cada σ_{ij}).

O "stress" homogêneo, σ , e o "strain" homogêneo, ε , são especificados por tensores de rank dois. Se um "stress" homogêneo, σ_{ij} , é aplicado ao cristal, o "strain" homogêneo resultante, ε_{ij} , é tal que cada componente está linearmente relacionada com todas as componentes de "stress".

Se nós aplicarmos apenas uma componente de "stress", digo σ_{11} , a Equação (A-1) implica que todos os componentes de "strain", não apenas ε_{11} , podem ser diferentes de zero. Segue que, se um cristal na forma de um bloco retangular está sofrendo uma tensão uniaxial aplicada paralela a um conjunto de arestas, ele não estará apenas sendo estirado na direção da tensão; mas, pode também tosquiar fazendo com que os ângulos retos entre certas arestas se tornem diferentes de 90° . Para melhor explicar tal situação, segue a seguir um breve desenvolvimento para "strain" em duas dimensões.

"Strain" em duas dimensões

Consideremos a deformação de um lençol plano. Escolhemos a origem fixa na origem (Figura 5) e estudaremos como o deslocamento de pontos do lençol varia com suas coordenadas.

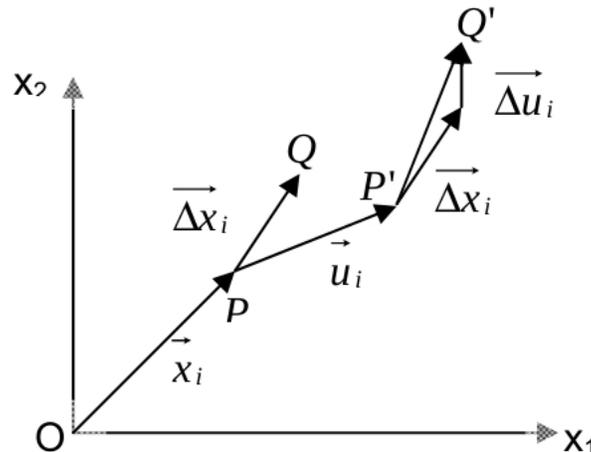


Figura 11: Deformação ("strain") em duas dimensões [39].

Seja o ponto P cujas coordenadas no espaço são (x_1, x_2) antes da deformação, que se move para P' com coordenadas $(x_1 + u_1, x_2 + u_2)$. O vetor u_i é o deslocamento de P. Para especificar o "strain" neste ponto do lençol vamos primeiro definir quatro quantidades:

$$e_{11} = \frac{\partial u_1}{\partial x_1}, \quad e_{12} = \frac{\partial u_1}{\partial x_2}, \quad e_{21} = \frac{\partial u_2}{\partial x_1} \quad e \quad e_{22} = \frac{\partial u_2}{\partial x_2} \quad (\text{A-2})$$

ou coletivamente, $e_{ij} = \frac{\partial u_i}{\partial x_j}$ ($i, j = 1, 2$).

Então, para determinar o significado geométrico dos e_{ij} 's nós consideramos um ponto Q alinhado próximo ao ponto P tal que $\overrightarrow{PQ} = \overrightarrow{\Delta x_i}$ (ver Figura 6). Depois da deformação Q move para a posição Q' e, $\overrightarrow{P'Q'}$ é a soma de dois vetores, $\overrightarrow{\Delta x_i} + \overrightarrow{\Delta u_i}$. Onde $\overrightarrow{\Delta u_i}$ é o acréscimo dado a distância entre os pontos P e Q separados inicialmente por $\overrightarrow{\Delta x_i}$. Assim, desde que as componentes de $\overrightarrow{u_i}$ são funções da posição, podemos escrever

$$\begin{aligned} \Delta u_1 &= \frac{\partial u_1}{\partial x_1} \Delta x_1 + \frac{\partial u_1}{\partial x_2} \Delta x_2, \\ \Delta u_2 &= \frac{\partial u_2}{\partial x_1} \Delta x_1 + \frac{\partial u_2}{\partial x_2} \Delta x_2 \end{aligned} \quad (\text{A-3})$$

ou de modo geral $\Delta u_i = \frac{\partial u_i}{\partial x_j} \Delta x_j = e_{ij} \Delta x_j$

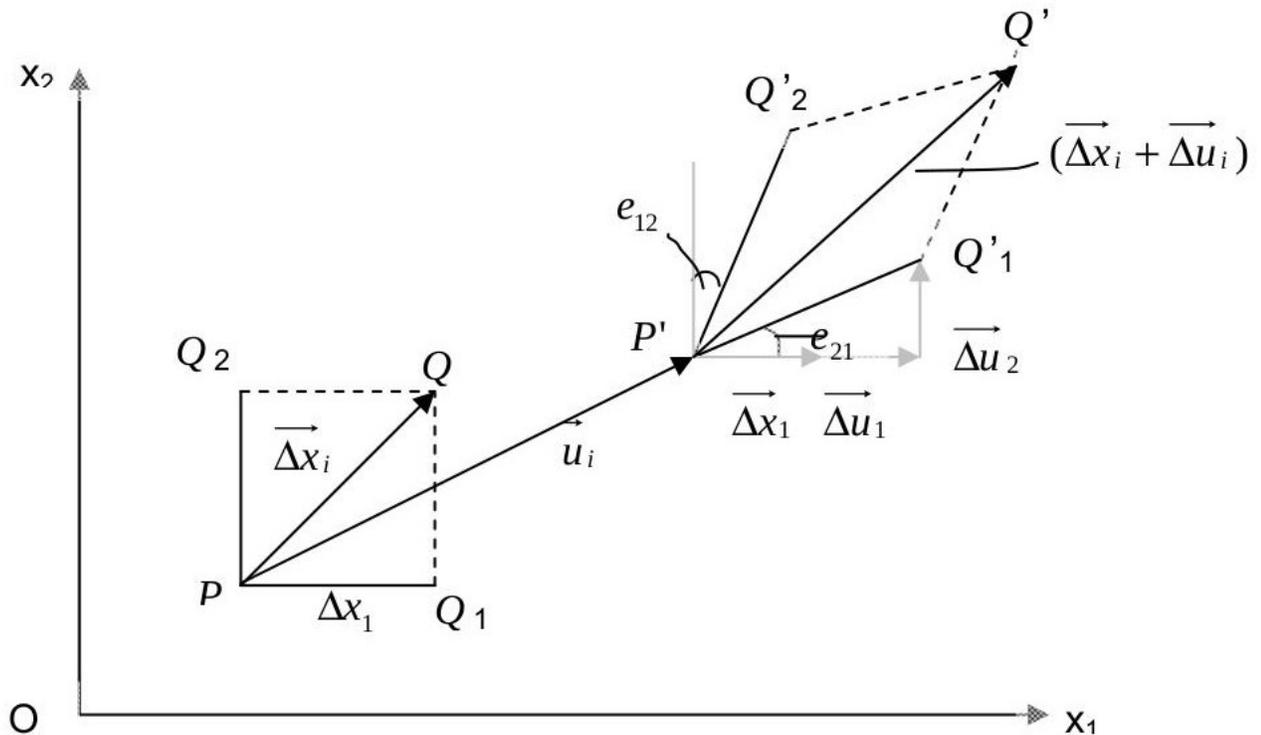


Figura 12: Significado das componentes de deformação ("strain") em uma deformação bidimensional [39].

Sendo que $\vec{\Delta u}_i$ e $\vec{\Delta x}_i$ são vetores e e_{ij} é um tensor.

Vamos agora tomar duas posições particulares do vetor $\vec{\Delta x}_i$, primeiro paralelo a $Ox_1(\overline{PQ_1})$ e depois paralelo a $Ox_2(\overline{PQ_2})$, e desta maneira determinar como um elemento retangular em P é distorcido. Para $\overline{PQ_1}$ colocamos $\Delta x_2 = 0$, e as Equações A-3 tornam-se

$$\begin{aligned}\Delta u_1 &= \frac{\partial u_1}{\partial x_1} \Delta x_1 = e_{11} \Delta x_1, \\ \Delta u_2 &= \frac{\partial u_2}{\partial x_1} \Delta x_1 = e_{21} \Delta x_1\end{aligned}\quad (\text{A-4})$$

Segue então que e_{11} mede a extensão por unidade de comprimento de $\overline{PQ_1}$ ao longo de Ox_1 , dado por

$$\frac{\Delta u_1}{\Delta x_1} = \frac{\partial u_1}{\partial x_1} = e_{11}\quad (\text{A-5})$$

E, e_{21} mede a rotação anti-horária de $\overline{PQ_1}$ de um ângulo θ dado por

$$\tan\theta = \frac{\Delta u_2}{\Delta x_1 + \Delta u_1} \quad (\text{A-6})$$

Num caminho similar, e_{22} é igual a extensão por unidade de comprimento de $\overline{PQ_2}$ na direção Ox_2 , e e_{12} mede a pequena rotação horária de $\overline{PQ_2}$ para $\overline{P'Q'_2}$.

Para contornar o fato de que a teoria até aqui desenvolvida não produz para uma rotação pura de corpo rígido sem distorção (sem mudar a forma do lençol) todos os e_{ij} 's nulos (sem distorção do lençol todos e_{ij} 's deveriam ser nulos), vamos tratar o tensor de rank dois $[e_{ij}]$ como uma soma de um tensor simétrico com um tensor anti-simétrico. Tal que

$$e_{ij} = \varepsilon_{ij} + \omega_{ij} \quad (\text{A-7})$$

onde

$$\varepsilon_{ij} = \frac{1}{2}(e_{ij} + e_{ji}) \quad (\text{A-8})$$

e

$$\omega_{ij} = \frac{1}{2}(e_{ij} - e_{ji}) \quad (\text{A-9})$$

$[\varepsilon_{ij}]$ é definido como um tensor simétrico, tal que $\varepsilon_{ij} = \varepsilon_{ji}$ e $[\omega_{ij}]$ é definido como um tensor anti-simétrico, onde $\omega_{ij} = -\omega_{ji}$.

O tensor $[e_{ij}]$ que dá a deformação igual a um "strain" é dito simétrico e o tensor $[e_{ij}]$ que dá uma rotação pura é anti-simétrico.

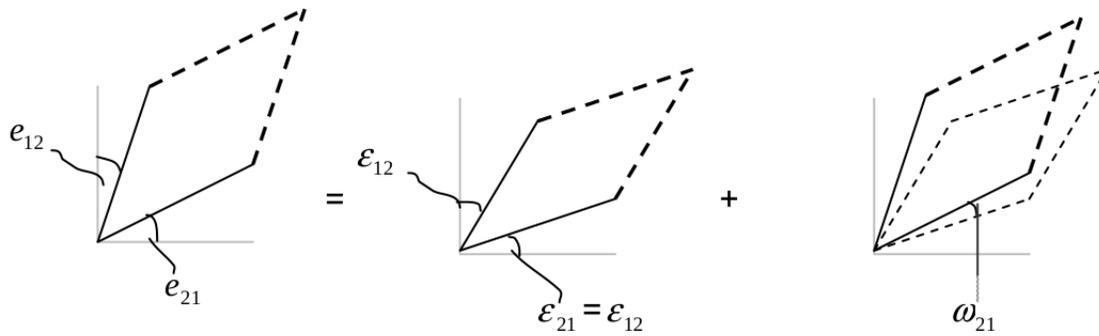


Figura 13: Uma ilustração bidimensional da proposição descrita acima: onde a deformação geral (diagrama da esquerda) é igual a um "strain" (diagrama do centro) mais uma rotação (diagrama da direita) [39].

C) Obtenção das expressões para as constantes de rigidez elástica, C_{ijkl} , a partir da energia de coesão.

Consideremos um cristal onde na situação de equilíbrio possui a forma de um cubo unitário, vamos supor que ele seja submetido a uma pequena deformação homogênea ε_i . Agora vamos permitir que todas as componentes de deformação sejam alteradas para $\varepsilon_i + d\varepsilon_i$. Assim, o trabalho efetuado pela componente de força σ_i agindo na face do cubo é:

$$dW = \sigma_i d\varepsilon_i, \quad (\text{A-10})$$

(com $i=1,2,3,\dots,6$).

Se o processo de deformação é isotérmico e reversível o trabalho efetuado é igual ao aumento da energia do sistema e pode ser escrito como:

$$dE = dW = \sigma_i d\varepsilon_i. \quad (\text{A-11})$$

Se a Lei de Hooke é válida:

$$dE = C_{ij} \varepsilon_j d\varepsilon_i. \quad (\text{A-12})$$

Portanto:

$$\frac{\partial E}{\partial \varepsilon_i} = C_{ij} \varepsilon_j \quad (\text{A-13})$$

diferenciando ambos os lados em relação a $\partial \varepsilon_j$ temos:

$$\frac{\partial}{\partial \varepsilon_j} \left(\frac{\partial E}{\partial \varepsilon_i} \right) = C_{ij} \quad (\text{A-14})$$

Uma vez que E é uma função do estado do sistema, especificado pelas componentes de deformação, a ordem da diferenciação não importa, e o lado esquerdo desta equação é simétrico em relação à troca de índices. Assim,

$$C_{ij} = C_{ji} \quad (\text{A-15})$$

A presença de simetria no cristal reduz ainda mais o número de C_{ij} independentes. Deve ser observado que a elasticidade é uma propriedade centro-simétrica. Isto significa dizer que, se os eixos de referência são transformados por uma operação de simetria, as componentes C_{ijkl} permanecem inalteradas. No caso de um cristal cúbico (B2 NiTi por exemplo) as constantes elásticas independentes (não nulas) são C_{11} , C_{12} e C_{44} . No caso de materiais isotrópicos:

$$C_{44} = \frac{1}{2} (C_{11} - C_{12}) \quad (\text{A-16})$$

e

$$C_{44} > 0, C_{11} > |C_{12}|, C_{11} + 2C_{12} > 0 \quad (\text{A-17})$$

As derivadas segundas, ou seja, os valores de C_{ij} , são avaliados numericamente. Por exemplo, com o cristal cúbico alinhado ao longo dos eixos cartesianos, se desejarmos obter C_{11} pequenas deformações são efetuadas ao redor da posição de equilíbrio ao longo do eixo x (ou y para obter C_{22} , ou z para obter C_{33} - num sistema cúbico $C_{11} = C_{22} = C_{33}$) e as energias correspondentes são avaliadas e a derivada segunda é obtida numericamente.

O mesmo procedimento ocorre para obter C_{12} , pequenas deformações ao longo de x e y simultaneamente; e para C_{44} pequenas deformações simultâneas ao longo dos eixos y e z.

Apêndice B

Phase Transitions and Nanowire Formation in B2 and B19 NiTi Metallic Alloys

*1 Universidade Federal de Juiz de Fora, Dep. Física, Instituto de Ciências Exatas, Juiz de Fora, Minas Gerais, Brazil.
maxweljr@gmail.com*

Maxwel Gama Monteiro Junior¹; João Paulo Almeida de Mendonça ¹; Douglas Martins Vieira da Silva ¹;
Pablo Zimmerman Coura ¹; Sidiney de Andrade Leonel ¹;
Fernando Sato ¹

Abstract—Molecular dynamics simulations were performed on two specific phases of the binary alloy known as Nitinol (Ni₅₀Ti₅₀): the high temperature B2 phase (austenite) and the orthorhombic B19 phase (martensitic). Statistical results were obtained on the formation of nanowires by mechanical stretching for both phases, under constant temperature conditions. Dynamical stabilities of both phases modeled by a tight-binding potential (second moment approximation) was verified from their pair distribution functions. A general behavior of phase transition from B2 to B19 was observed during simulations, for both cases of initial conditions for dynamics (starting as B2 and starting as B19).

Index Terms—Phase Transition; Shape Memory; Nanowire.

I. INTRODUCTION

Nowadays, phenomena at nanoscale have been widely used tools for technological development. In this manner, many materials have been studied from both an experimental and theoretical point of view, in order to consolidate our knowledge about them [1].

In 1962, Wiley [2] found that a binary alloy composed of nickel and titanium (NiTi, commonly called of nitinol) exhibit a shape recovery effect. The materials which have this property are called of shape-memory alloys (SMAs) and their remarkable mechanical properties upon loading followed by heating are known as shape memory effect (SME).

Nitinol alloys have been widely studied due to their potential applications in materials science. They present good

mechanical properties and stability under stressful conditions, and can be produced by a wide range of techniques [3-5]. A full atomic scale understanding of the shape-memory effect in NiTi is still developing, a problem particularly relevant to ongoing work in shape-memory devices for use in mesoscale and nanoscale systems.

In the general way the alloy nitinol can be characterized according to their crystallographic phase. It can be either austenite having a cubic B2 structure for high temperature or martensite B19, B19' and R phase (they are obtained by distortion of the B2 structure) for low temperature and which are energetically more stable [6-7]. This transition represents a phenomenon of long range ordering below the critical temperature T_t , with elastic strain acting as an order parameter on the formation of domains with the same structural properties and energy, but different directions [8].

Nanostructures of NiTi and other alloys based on it with SME have been widely studied by a variety of experimental procedures. Phase transformations for these alloys are dependent on many factors and have been experimentally investigated under many conditions, such as chemical composition, thermal and mechanical history [5,7-9]. X-Ray Diffraction (XRD) and Differential Scanning Calorimetry (DSC) are commonly used to determine stability properties and phase transformations on the alloys. The phase transformations themselves are usually obtained by means of temperature variation (thermoelastic transformations), however the use of High Pressure Torsion (HPT) [8] and pressure changes at room temperature (pressure-induced transformations) [9] have also been reported.

Nanowires (NWs) have been the target of many experimental and theoretical works due to their interesting properties and potential applications [10]. The effect of torsion on the mechanical properties of NiTi NWs of diverse shapes have been reported [11], but the specific conditions of their formation, specially as the NW thickness decreases, possibly

¹Maxwel Gama – maxweljr@gmail.com

up to the formation of Linear Atomic Chains (LACs), are still elusive.

We investigate the formation of NWs performing molecular dynamics (MD) simulations, with both austenite (B2) and B19 phase as initial configurations at room temperature. From experimental techniques, the B2 phase can be obtained at room temperature either from quenching or by the addition of Fe to the structure [9]. In the simulations the identification of the different structural phases are made possible by their Pair Distribution Function (PDF).

II. METHODOLOGY

The problem of studying a solid from its constituting atomic species, as well as their collective behavior, presents several degrees of freedom. From a macroscopic point of view, temperature changes, tension, stress and crystallographic orientation may drastically influence the dynamical trajectory of a system. Thus, for a theoretical investigation, we require a model that can properly reproduce all these aspects, while also being viable as a computational tool, in the sense of its efficiency as software.

In this work the potential energy between particles is calculated using a potential based on the Tight-Binding Second Moment Approximation (TB-SMA) scheme where is taken into account the electronic band structure and the local density of states (LDOS). It has been successfully applied to study the structure of different atomic species as well as metallic alloys [12-14], and used in comparative studies, confirming its capability [1,15-18].

The total cohesive energy of the system is given by:

$$E_C = \sum_i (E_R^i + E_A^i) \quad (1)$$

Where:

$$E_R^i = \left[\sum_j A_{\alpha\beta} e^{-p_{\alpha\beta} \left(\frac{r_{ij}}{r_0^{\alpha\beta}} - 1 \right)} \right] \quad (2)$$

$$E_A^i = - \left[\sum_j \xi_{\alpha\beta}^2 e^{-2q_{\alpha\beta} \left(\frac{r_{ij}}{r_0^{\alpha\beta}} - 1 \right)} \right]^{1/2} \quad (3)$$

The first term is the repulsive interaction (Born-Mayer ion-ion repulsions) and the second term is the band energy. The index $\alpha\beta$ correspond to the atomic species (Ni-Ni, Ni-Ti, or Ti-Ti), $r_0^{\alpha\beta}$ is the first neighbor distance between the atoms in the $\alpha\beta$ lattice (experimental value), r_{ij} is the distance between atoms i and j . The other parameters were fitted to the experimental values of cohesive energy, lattice parameters, and elastic constants at $T = 0$ K for B2 phase NiTi, taking into account equilibrium conditions. This method is described with more details in the references [19-20]. The parameters used for this work are detailed in table 1.

TABLE 1: Potential parameters for the Ti-Ni, Ti-Ti, and Ni-Ni interactions modeled by TB-SMA.

Parameter	Ti-Ni	Ti	Ni
E (eV/atom)	5.02 ^a	4.85 ^b	4.44 ^b
r_0 (Angstrom)	2.607 ^a	2.95 ^a	2.49 ^b
A (eV/atom)	0.3 ^a	0.153 ^a	0.104 ^a
p	7.9 ^a	8.62 ^b	16.999 ^b
ξ (eV/atom)	2.48 ^a	1.879 ^a	1.591 ^a
q	3.002 ^a	2.390 ^b	1.189 ^b

^a [20], ^b [19].

To numerically solve the time evolution of the system, we use Verlet's algorithm [10,19], with a time step of $\Delta t = 2$ fs. The positions and velocities are calculated, respectively, using the following equations:

$$\vec{r}_i(t_{n+1}) = \vec{r}_i(t_n) + \vec{v}_i(t_n)\Delta t + \frac{1}{2}\vec{a}_i(t_n)\Delta t^2 \quad (4)$$

$$\vec{v}_i(t_{n+1}) = \vec{v}_i(t_n) + \frac{1}{2}(\vec{a}_i(t_n) + \vec{a}_i(t_{n+1}))\Delta t \quad (5)$$

Where \vec{a} is the acceleration acting on the atom and is determined calculating the gradient of the cohesive energy E_C [19].

To describe structural phases in our simulations during time integration, we use the Radial Pair Distribution Function (RDF). It represents the probability of finding a particle a distance r away from a given reference particle, relative to that of an ideal gas.

This PDF is usually determined by calculating the distance between all particle pairs and binning them into a histogram. In this sense, it is a radial pair distribution function. The histogram is then normalized with respect to the ideal gas, whose particle histograms are completely uncorrelated.

In the three dimensional case, this normalization is given by:

$$g(r) = 4\pi r^2 \rho dr \quad (6)$$

Where ρ is the number density of the system (number of particles per unit volume), and $4\pi r^2 dr$ is the volume of an infinitesimally thick spherical shell centered on the reference particle, with radius $r + dr$ [21].

The simulation of the nanowires formation was taken stretching both ends of the structure. The edges have been considered frozen during stretching (Figure 1), to mimic the initial crystallographic orientation [22].

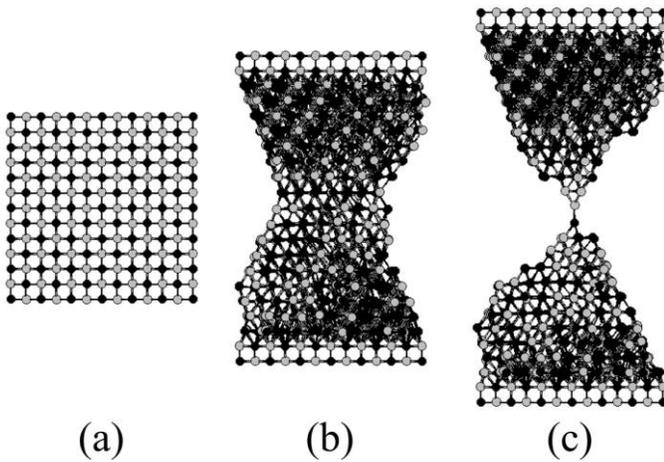


Figure 1: Frames of MD evolution to 0 (a), 1437 (b) and 2418 (c) steps in a particular setup. At the top and bottom of the figures, it is possible to see the frozen atoms during the dynamics that are pulled. (c) is an example of a linear chain formation.

The Molecular Dynamics (MD) computer program is written by the authors, both on FORTRAN and on CUDA C programming languages, as well as the software used in building the profiles from pair distribution functions. The CUDA C software was written specifically for parallel running on graphics processing units (GPU) [23].

III. RESULTS AND DISCUSSION

We conducted a statistical counting for the study of nanowires formation by mechanical stretching at specific directions. We performed a total of three hundred simulations, at 300K, and by stretching an initial structure (at either B2 or B19 phases initially) to a loading rate 1m/s (0.5m/s at each apex), until NW formation and subsequent rupture of the structure.

NWs were classified into three groups: the first is the LAC that was defined by a single suspended atom held by two bonds from each side; the second is the other types of nanowires defined, as example as four paired atomic bonds holding the rest of the structure together under stress [24]; and the third any configuration that is not featured as LAC or other NWs. Overall, in the last group, rupturing occurs by the displacement of entire crystallographic planes, with dimensions close to that of the initial condition atomic layers, and represent the abrupt break of structure.

We present the statistical results on LAC formation in Table 2. Pulling directions were chosen as [001], [110] and [111]. For each direction, 100 simulations were ran, 50 with each phase being the initial condition.

TABLE 2: Number of occurrence of the LAC formation according to the total simulations for each crystallographic direction and structural phase.

Crystallographic Direction	Initial Phase	Initial Phase
	B2	B19
[001]	3/50	4/50
[110]	5/50	9/50

[111]	13/50	18/50
-------	-------	-------

TABLE 3: Number of occurrence of the formation of other types of nanowires for each crystallographic direction and structural phase. This count does not include the formation of LAC, which is presented in TAB 2.

Crystallographic Direction	Initial Phase	Initial Phase
	B2	B19
[001]	8/50	11/50
[110]	9/50	12/50
[111]	16/50	20/50

On Table 3 we present the results for NWs formation, which does not include LAC formation. Cases that do not fit in Tables 2 and 3 are events that make up the third group. These are the cases where there was a sudden rupture of the structure, representing the majority of simulations.

Both the LAC and NW formation is most frequently observed along [111] direction for the two phases of NiTi and it is more frequent to the initial phase B19. This result is in good agreement to the fact that martensitic phases undergo less internal stresses than the high temperature austenite, due to the spontaneous self organization of the lattice at this stage [8,9].

To obtain information about the phase transitions occurring during the dynamics, we plot the structure's Radial Pair Distribution Function, as described previously.

We set up the super cell to B2 and the unit cell to B19 structures, using information in the reference [6], in complete agreement with references [19] and [20]. The values of lattice parameters and the super cell angles to B2 are: $a=2.937 \text{ \AA}$, $b=4.154 \text{ \AA}$, $c=4.154 \text{ \AA}$, $\alpha=90^\circ$, $\beta=90^\circ$ and $\gamma=90^\circ$. For the case of B19, the parameters are: $a=2.637 \text{ \AA}$, $b=4.557 \text{ \AA}$, $c=4.170 \text{ \AA}$, $\alpha=90^\circ$, $\beta=90^\circ$ and $\gamma=90^\circ$. These cells are illustrated in Figure 1a and 1b. The characterization of these two structures was made by PDF profile and is shown in Figure 2.

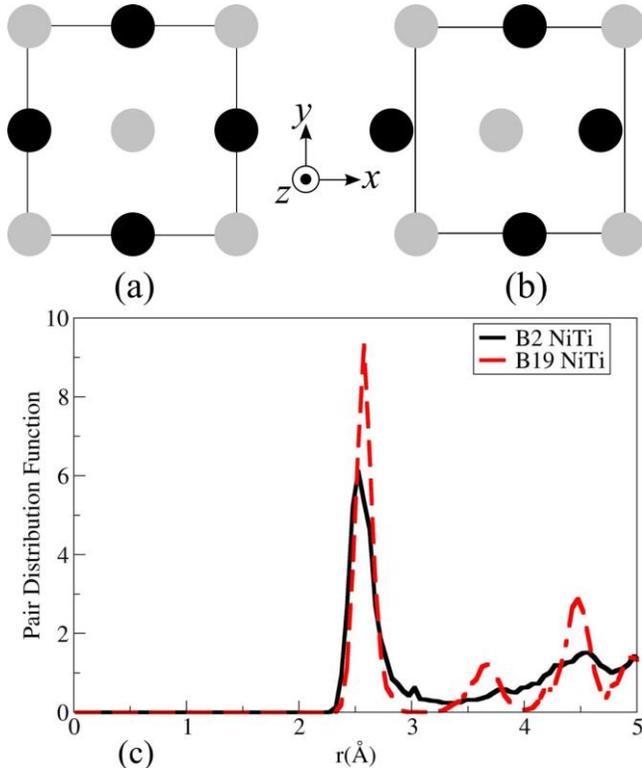


Figure 2: (a) The super cell for NiTi B2 [001] direction and (b) the unit cell for NiTi B19 [001] direction. (c) PDF profile for B2 and B19 NiTi phases.

The PDF profile curves clearly show differences between the two structures studied. The B19 phase has two apparent peaks in the second and third neighbor, while B2 phase for these peaks are less evident. This simple difference allows us to identify the two different phases B2 and B19 during dynamics [6,20].

Interestingly, every simulation at room temperature has shown a one direction transformation from B2 into the B19 phase, simultaneously across the whole structure. The average number of molecular dynamics steps for this transformation to occur was counted to be:

$$P = (50 \pm 34) \text{ steps} \quad (7)$$

For our chosen time step of 2 fs, P corresponds to an average of 100 fs before the phase transformation took place. For the initial B19 phase condition, no similar phenomenon was observed, and the structure preserved its overall shape except for expected defects due to stress. A pair of simulations was repeated for both initial conditions, but at a temperature of 400K, at which the B2 phase modeled by TB-SMA retains its form in unconstrained molecular dynamics [6,20]. Results are shown in Figures 3 and 4. Even then, the nanostructures swiftly favored the transition to B19 under the mechanical stretching.

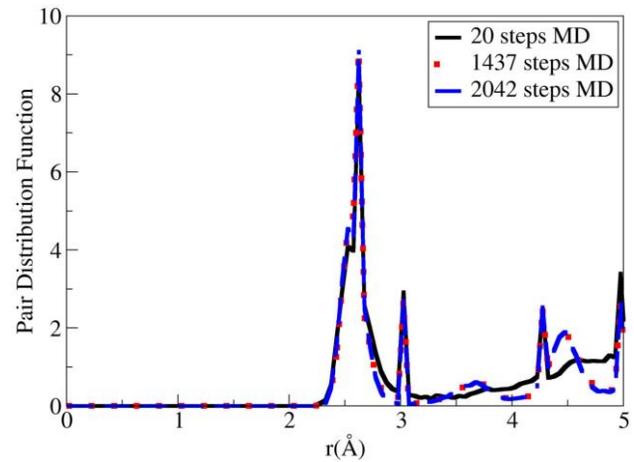


Figure 3: PDF for B2 initial conditions dynamics, pulling through [001] at 400K, showing the transition to B19 during molecular dynamics. The dark line is at 20 time steps (2fs per step) while the clearer ones at 1437 and 2042 steps, respectively.

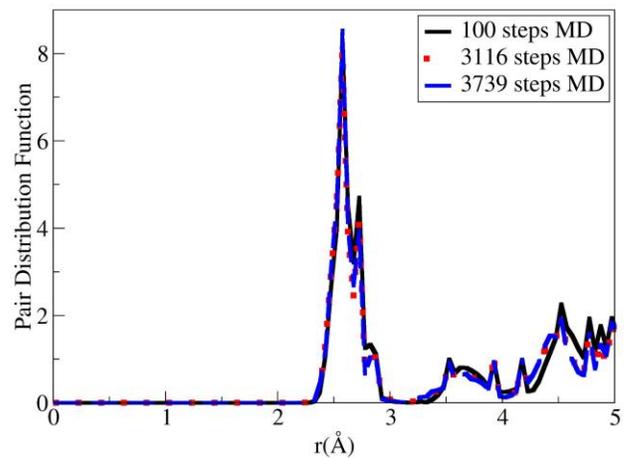


Figure 4: PDF for B19 initial conditions dynamics, pulling through [001] at 400K, showing that no transitions appear during molecular dynamics. The dark line is at 100 time steps (2 fs per step) while the clearer ones at 3116 and 3739 steps, respectively.

The phase transformations reported suggest that stress along the outmost layers of the B2 nanostructure is inducing a change to an orthorhombic phase even under constant temperature conditions. For such small samples (only dozens of atoms thick) surface energy is a huge factor to take into play, and any dynamical feature introduced to the external layers therefore may produce unpredictable consequences.

Literature on pressure-induced transformations indicates that the austenite NiTi phase, as well as its related alloys, indeed undergoes transition to B19 under high pressures [9,25]. However, the molecular dynamics tool used in this work consider a canonical ensemble (NVT) and the stress/strain dependence of the phase transformation can only be inferred from the fact that NWs were more probable to occur from the B19 phase, matching the experimental data showing it minimizes strain energy in relation to the high symmetry B2 phase [4-9].

IV. CONCLUSION

Metall.113(3), 256 (2012).

We studied the formation of NWs in equi-atomic NiTi at room temperature, also taking into account its phase transitions under rupture, through molecular dynamics simulations. Across all pulling directions considered, the B19 Phase was shown to be the most favorable for NW formation.

An unexpected and constant phase transition behavior, from B2 to B19, was observed, and it is believed that there are surface effects related to stress at play. The only correlation which can be established so far is that of the B19 being more probable to form NWs than B2, while also being the preferred symmetry of equi-atomic NiTi structures under mechanical stretching across a single direction. Further investigation is required, especially considering stress/strain dependent phenomena on the nanoscale.

The authors acknowledge support from the Brazilian Agencies CAPES, FAPEMIG, CNPq, and UFJF/PROPGPI.

REFERENCES

- [1] A. P. Sutton. *Electronic Structure of Materials*. Oxford University Press Inc., Oxford, 1996.
- [2] W.J. Buehler, R.C. Wiley, trans. Am. Soc. Metal. **55** (1962) 269
- [3] Otsuka. K and Wayman C. *Shape Memory Materials*. Cambridge University. Press, New York, 1998.
- [4] T.W. Duerig and A. R. Pelton. *Ti - Ni Shape Memory Alloys*. ASM International, 1994.
- [5] K. K. Mahesh, F. M. B. Fernandes, and G. Gurau. *Advanced Materials Research* **123-125** 1007-1010 , 2010.
- [6] Xiangyang Huang, Graeme J. Ackland, and Karin M. Rabe. *Nature Materials*, 2:307 - 311, 2003.
- [7] Pasturel A., Colinet C., Nguyen Manh D., Paxton A. T., and van Schilfgaarde M. *Phys. Rev. B*, 52:15176, 1995.
- [8] S. Sarkar, X. Ren, and K. Otsuka. *Physical Review Letters* **95**, 205702 , 2005.
- [9] A.S. Ferreira, P. R. Rovani, and A.S. Pereira. *Journal of Applied Physics* **117**, 075901 , 2015.
- [10] F. Sato, M. J. Lagos, P.A.S. Autreto, D. Ugarte, and D.S. Galvão. *Physicae* **8**, UNICAMP, 2009.
- [11] C.D. Wu, P.H. Sung, T.H. Fang. *J. Mol. Model.* **19(4)**, 1883-90,2013.
- [12] F. Sato, A. S. Moreira, J. Bettini, S. O. Dantas, P. Z. Coura ,D. Ugarte, D. S. Galvão. *Phys. Rev. B*, 74:193401, 2006.
- [13] P. Z. Coura, S. B. Legoas, A. S. Moreira, F. Sato, V. Rodrigues, S. O. Dantas,D. Ugarte, and D. S. Galvão. *Nano Letters*, 4:1187, 2004.
- [14] J. Bettini, F. Sato, P. Z. Coura, S. O. Dantas, D. S. Galvao, and D. Ugarte. *Nature Nanotechnology*, 1:182, 2006.
- [15] Q. Pu, Y. Leng, L. Tsetseris, H.S Park, S.T. Pantelides, and P.T. Cummings. *J. Chem. Phys.*, 126:144707, 2007.
- [16] F. Ducastelle and F. Cyrot-Lackmann. *J. Phys. Chem. Solids*, 32:285, 1971.
- [17] F. Cyrot-Lackmann. *Surf. Sci.*, 15:1235, 1968.
- [18] F. Cyrot-Lackmann. *J. Phys. Chem. Solids*, 29:1235, 1968.
- [19] F. Cleri and V. Rosato. *Phys. Rev. B*, 48:22 **33**, 1993.
- [20] W.S. Lai and B.X. Liu. *J. Phys.: Condens. Matter*, 12:L53-L60, 2000..
- [21] Chandler, D.. *Introduction to Modern Statistical Mechanics*. Section 7.3, Oxford University Press. (1987)
- [22] P. Z. Coura, S. B. Legoas, A. S. Moreira, F. Sato, V. Rodrigues, S. O. Dantas, D. Ugarte, and D. S. Galvão. *Nano Letters*, **4** 7 (1187-1191), (2004).
- [23] Jason Sanders, Edward Kandrot. *CUDA by example: an introduction to general purpose GPU programming*. Pearson Education, Inc., Boston, 2010.
- [24] N. Agrait, A. L. Yeyati, and J. M. van Ruitenbeek, *Phys.Rep.* 377, 81 (2003).
- [25] V. G. Pushin, R. Z. Valiev, E. Z. Valiev, N. I. Kourov, N. N. Kuranova, V.V. Makarov, A. V. Pushin, and A. N. Uksusnikov, *Phys. Met.*

Referências Bibliográficas

- [1] Science and technology of shape-memory alloys: new developments. *Mater. Res. Bull.* 27, (2002).
- [2] Buehler W. J. e Wang F. E., 1967, *A summary of recent research on the Nitinol alloys and their potential application in ocean engineering*, *Ocean Eng.* 1, pp. 105-120.
- [3] Otsuka K. e Wayman C. M., 1998, *Shape Memory Materials*, Cambridge University Press.
- [4] T.W. Duerig and A. R. Pelton. *Ti - Ni Shape Memory Alloys*. ASM International, 1994.
- [5] Cleri F and Rosato V, *Phys. Rev. B*, 48, 22, (1993)
- [6] W. S. Lai and B. X. Liu, *J. Phys.: Condens. Matter*, 12, L53 (2000)
- [7] Reza Mirzaeifar, Ken Gall, Ting Zhu, Arash Yavari, Reginald DesRoches, *Journal of applied Physics* 115, 194307 (2014)
- [8] Graeme J. Ackland, A.P. Jones, R. Noble-Eddy, *Materials Science and Engineering: A*, Volumes 481-482, 25 May 2008, Pages 11-17
- [9] Yuan Zhong, Ken Gall, Ting Zhu, *Acta Materialia*, Volume 60, Issue 18, October 2012, Pages 6301-6311
- [10] Yuan Zhong, Ken Gall, and Ting Zhu, *Journal of applied Physics* 110, 033532 (2011)
- [11] D. Mutter, P. Nielaba, *J. Alloys Compd.* (2012), doi:10.1016/j.jallcom.2012.01.095
- [12] H.A. Wu, *European Journal of Mechanics A/Solids* 25 (2006) 370-377

- [13] T. Sato, K. Saitoh, N. Shinke, *Materials Science and Engineering A* 481-482 (2008) 250-253
- [14] Daniel Mutter, Peter Nielaba, *Physical Review B* 82, 224201 (2010)
- [15] M.F.X. Wagner, and W. Windl , *Lattice stability, elastic constants and macroscopic moduli of NiTi martensites from first principles*, *Acta Materialia* **Vol.56**, number 6232 (2008).
- [16] Zhao-Yi Zeng, Cui-E Hu, Ling-Cang Cai, Xiang-Rong Chen, Fu-Qian Jing, *Solid State Communications* 149 (2009) 2164-2168
- [17] S. Kibey, H. Sehitoglu, D.D. Johnson, *Acta Materialia* 57 (2009) 1624-1629
- [18] Karthik Guda Vishnu¹, Alejandro Strachan, *Physics Review B* 85, 014114 (2012)
- [19] Xiangyang Huang, Graeme J. Ackland, and Karin M. Rabe, Published online: 20 April (2003)
- [20] N. Hatcher, O. Yu. Kontsevoi, and A. J. Freeman, *Physical Review B* 80, 144203 (2009)
- [21] K. K. Mahesh, F. M. B. Fernandes, and G. Gurau. *Advanced Materials Research* 123-125 1007-1010 , 2010.
- [22] [7] Pasturel A., Colinet C., Nguyen Manh D., Paxton A. T., and van Schilfgaarde M. *Phys. Rev. B*, 52:15176, 1995.
- [23] S. Sarkar, X. Ren, and K. Otsuka. *Physical Review Letters* 95, 205702, 2005.
- [24] A.S. Ferreira, P. R. Rovani, and A.S. Pereira. *Journal of Applied Physics* 117, 075901 , 2015.
- [25] Huang, W. M., Lim, H. K. (2003), *Evolution of energy dissipation and the Young's modulus in a martensite NiTi shape memory alloy wire upon cyclic loading*. *Journal of Materials Science Letters* 22, p. 1399-1400.
- [26] K. Otsuka, X. Ren *Physical metallurgy of Ti-Ni-based shape memory alloys* *Progress in Materials Science* 50 (2005) 511-678

- [27] Metropolis, N.; Rosenbluth, A. W. Equation of State Calculations by Fast Computing Machines. *J. Chem. Phys.* 21, 1087 (1953).
- [28] Alder, B. J. and Wainwright, T. E. Phase Transition for a Hard Sphere System. *J. Chem. Phys.* 27, 1208 (1957).
- [29] Gibson, J. B.; Golland, A. N; Milgran, M.; Vineyard, G. H. Dynamics of Radiation Damage. *Phys. Rev.* 120, 1229 (1960).
- [30] Rahman, A. Correlations in the Motion of Atoms in Liquid Argon. *Phys. Rev.* 136, A405 (1964).
- [31] Andersen, H. C. Molecular dynamics simulations at constant pressure and/or temperature. *J. Chem. Phys.* 72, 2384 (1980).
- [32] Parrinello, M.; Rahman, A. Crystal Structure and Pair Potentials: A Molecular-Dynamics Study. *Phys. Rev. Lett.* 45, 1196 (1980).
- [33] Parrinello, M.; Rahman, A. Polymorphic Transitions in Single-Crystals - a New Molecular-Dynamics Method. *J. Appl. Phys.* 52, 7158 (1981).
- [34] Parrinello M. and Rahman A., *Journal Applied Physics.* 52, 7182 (1981)
- [35] Reuss A. *Z Angew Math Mech* 1929;9:55.
- [36] *Elastic Anisotropy of HCP metal Crystals and Polycrystals*, Department of Materials Engineering, University of British Columbia, Vancouver BC, Canada V6T 1Z4
- [37] Zhao-Yi Zeng, Cui-E Hu, Ling-Cang Cai, Xiang-Rong Chen, Fu-Qian Jing, *Solid State Communications* 149 (2009) 2164-2168
- [38] K. Parlinski, M. Parlinska-Wojtan, *Phys. Rev. B* 66 (2002) 064307.
- [39] Kittel, Charles, *Introducao a fisica do Estado Solido* (5^a ed. Rio de Janeiro: Guanabara Dois, 1978).
- [40] Xiangyang Zhang, Huseyin Sehitoglu, *Crystallography of the B2 → R → B19' phase transformations in NiTi* (*Materials Science and Engineering A* 374 (2004) 292-302)

- [41] Purdy, G. R., Parr, J. G. (1961) *A study of the titanium-nickel system between Ti_2Ni and $TiNi$* . Trans. Of AIME. **Vol. 221**, n. 3, p. 636-639.
- [42] Dautovich, D. P., Purdy, G. R. (1965), *Phase transformation $TiNi$* . Canadian Metallurgical Quarterly, **Vol. 4**, n. 2, April - June, p. 129-133.
- [43] Wang, F. E., Buehler, W. J., Pickart, S. J. (1965) *Crystal Structure and a Unique "Martensitic" Transition of $TiNi$* . Journal of Applied Physics, **Vol. 36**, Issue 10, p. 3232.
- [44] Hehemann R. F, Sandrock G. D. (1971), *Relations between the premartensitic instability and the martensite structure in $TiNi$* . Scripta Metallurgical, **Vol. 5**, p. 801-806.
- [45] Michal G. M., Sinclair R. (1981), *The Structure of $TiNi$ Martensite*. Acta Crystallography, B37, p. 1803.
- [46] Saburi, T. (1998), *Ti-Ni shape memory alloys. In: Otsuka, K., Wayman, C. M. (eds.) Shape Memory Materials*. Cambridge University Press, p. 49-96.
- [47] International Tables for Crystallography (2006). Vol. A, ch. 7.1, pp. 112-717
- [48] Perkins, J. *Shape Memory Behavior and Thermoelastic Martensitic Transformations*, Materials Science and Engineering, **Vol.51**, p. 181-192, 1981.
- [49] Wayman, C. M. *Shape memory and Related Phenomena*, Progress in Materials Science, **Vol. 36**, p. 203-224, 1992.
- [50] Yang, D. *Shape memory alloy and smart hybrid composites and advanced materials for the 21 st century*. Materials and Design, **Vol.21**, p.503-505, 2000.
- [51] Lojen, G.; Anzel, I.; Keneissl, A.; Krizman, A.; Unterweger, E.; Kosec, B.; Bizjak, M. *Microstructure of Rapidly Solidified Cu-Al-Ni Shape Memory Alloy Ribbons*, Journal of Materials Processing Technology, **Vol.162-163**, p. 220-229, 2005.
- [52] Otsuka, K.; Ren, X. *Recent Developments in the Research of Shape Memory Alloys*, Intermetallics, **Vol.7**, p. 511-528, 1999a.
- [53] Otsuka, K.; Ren, X. *Martensitic Transformations in Nonferrous Shape Memory Alloys*, Materials Science and Engineering, **Vol.273-275**, p. 89-105, 1999b.

- [54] Fernandes, F. M. B. *Ligas com memória de forma*. Departamento de Ciência dos Materiais - CENIMAT, Universidade Nova de Lisboa, 2003.
- [55] Zhu, J. J.; Liew, K. M. *Description of Deformation in Shape Memory Alloys from $D0_3$ Austenite to $18R$ Martensite by Group Theory*, Acta Materialia, **Vol.51**, p. 2443-2456, 2003.
- [56] Pattor, E.; Lagoudas, D. C.; Eentchev, P. B.; Brison, L. C.; Gao, X. *Shape Memory Alloys, Part I: General Properties and Modeling of Single Crystals*, Mechanics of Materials, **Vol.38**, p. 391-429, 2006.
- [57] Tamiya, T.; Shindo, D.; Murakamy, Y.; Bando, Y.; Otsuka, K. *In-situ observations of R-phase transformation in a Ti 50 Ni 48 Fe 2 alloy by electron microscopy*. Materials Transactions JIM, **Vol.39**, p.714-723, 1998.
- [58] Fukuda, T.; Saburi, T.; Doi, K.; Nenno, S. *Nucleation and self- accommodation of the R-phase in Ti-Ni alloys*. Materials Transactions JIM, **Vol.33**, p.271-277, 1992.
- [59] Lara Rodriguez, G. .A.; Gonzalez, G.; H.; Cortes Pérez, J. *The Effect of Rapid Solidification and Grain Size on the Transformation Temperatures of Cu-Al-Be Melt Spun Alloys*, Materials Characterization, **Vol.57**, p. 154-159, 2006.
- [60] Allen, M.P.; Tildesley, D.J, *Computer Simulation of Liquids* (New York: Oxford University Press Inc., 1997).
- [61] Haile, J.M., *Molecular Dynamics Simulation, Elementary Methods* (Wiley Professional Paper Back Edition, John Wiley and Sons, Inc, 1997).
- [62] Coura, Pablo Z., *Simulação de crescimento de cristais usando dinâmica molecular* (Belo Horizonte, 1999. Tese (Doutorado em Ciências). Universidade Federal de Minas Gerais.)
- [63] H. J. C. Berendsen, J. P. M. Postma, W. F. van Gunsteren, A. DiNola, J. R. Haak, J. Chem. Phys. 81 (1984) 3684
- [64] W. G. Hoover, Phys. Rev. A 31 (1985) 1695
- [65] S. Nosé, Mol. Phys. 52 (1984) 255.

- [66] R.K.Parthria, *Statistical Mechanics*.Butterworth Heinemann, 2nd, 2001.
- [67] D. Tomanek, A.A. Aligia, and C. A. Balseiro, *Calculation of elastic strain and electronic effects on surface*, Physical Review B **Vol. 23**, number 6265 (1985).
- [68] Ashcroft, Neil W.; Mermin, N. David, *Solid State Physics* (International Edition, Philadelphia: W.B. Saunders Company, 1976).
- [69] J. van der Rest and P. Pecheur, *Tight-binding calculation of orbital relaxations and hopping integral modifications around vacancies and antisite defects in GaAs*,**Vol.44**. Phys. France, 1297-1305 (1983)
- [70] F. Sato, A. S. Moreira, J. Bettini, S. O. Dantas, P. Z. Coura ,D. Ugarte, D. S. Galvão. Phys. Rev. B, 74:193401, 2006.
- [71] J. Bettini, F. Sato, P. Z. Coura, S. O. Dantas, D. S. Galvao, and D. Ugarte. Nature Nanotechnology, 1:182, 2006.
- [72] A. P. Sutton. Electronic Structure of Materials. Oxford University Press Inc., Oxford, 1996.
- [73] Q. Pu, Y. Leng, L. Tsetseris, H.S Park, S.T. Pantelides, and P.T. Cummings. J. Chem. Phys., 126:144707, 2007.
- [74] F. Ducastelle and F. Cyrot-Lackmann. J. Phys. Chem. Solids, 32:285, 1971.
- [75] F. Cyrot-Lackmann. Surf. Sci., 15:1235, 1968.
- [76] F. Cyrot-Lackmann. J. Phys. Chem. Solids, 29:1235, 1968.
- [77] Wentzcovith, R. Invariant molecular-dynamics approach to structural phase transitions. Phys. Rev. B, 44, 2358 (1991).
- [78] J. Ray, Phys. Comp. Phys. Reports 8 (1988).
- [79] C. Cleveland, J. Chem. Phys. 89, 4987 (1988).
- [80] M. Parrinello, Molecular Dynamics Simulation of Statistical Mechanics System. ed por G. Ciccotti e N. G. Hoover, North-Holland, 1986.

- [81] J. R. Ray e A. Rahman, J. Chem. Phys. 80, 4423 (1984).
- [82] F. Sato, M. J. Lagos, P.A.S. Autreto, D. Ugarte, and D.S. Galvão. Physicae 8, UNICAMP, 2009.
- [83] C.D. Wu, P.H. Sung, T.H. Fang. J. Mol. Model. 19(4), 1883-90,2013.
- [84] Chandler, D.. Introduction to Modern Statistical Mechanics. Section 7.3, Oxford University Press. (1987)
- [85] Jason Sanders, Edward Kandrot. CUDA by example: an introduction to general purpose GPU programming. Pearson Education, Inc., Boston, 2010.
- [86] N. Agrait, A. L. Yeyati, and J. M. van Ruitenbeek, Phys.Rep. 377, 81
- [87] Huang X, Ackland GJ, Rabe KM. Nat Mater 2003;2:307.
- [88] V. G. Pushin, R. Z. Valiev, E. Z. Valiev, N. I. Kourov, N. N. Kuranova, V.V. Makarov, A. V. Pushin, and A. N. Uksusnikov, Phys. Met. Metall.113(3), 256 (2012)
- [89] Kudoh Y, Tokonami M, Miyazaki S, Otsuka K. Acta Metall Mater 1985;33:2049.
- [90] Kresse G, Furthmuller J. Phys Rev B 1993;47:558.
- [91] Kresse G, Furthmuller J. Phys Rev B 1994;49:14251.
- [92] Kresse G, Furthmuller J. Comput Mater Sci 1996;6:15.
- [93] Kresse G, Furthmuller J. Phys Rev B 1996;54:11169.
- [94] Murray S. Daw, M. I. Baskes, Physical REview B 29, 6443 (1983)
- [95] N.Hatcher, O.Yu.Kontsevoi, and A. J. Freeman *Role of elastic and shear stabilities in the martensitic transformation path of NiTi*, Physical Review B **Vol. 80**, number 144203 (2009).
- [96] Wallace DC. *Thermodynamics of crystals*. New York: Wiley; 1972.
- [97] Beckstein O, Klepeis JE, Hart GLW, Pankratov O. Phys Rev B 2001;63:134112.
- [98] T. Hara, T. Ohba, E. Okunishi, K. Otsuka, Mater. Trans., JIM 38 (1997) 11.

- [99] P. Villars, L.D. Calvert, *Pearsons Handbook of Crystallographic Data for Intermetallic Phases*, 2nd ed., ASM International, Materials Park, OH, 1991.
- [100] <http://www.nongnu.org/xmakemol/>
- [101] Hill R. Proc Roy Soc London 1952;65:350.
- [102] Voigt W. Lehrbuch der Kristallphysik. Leipzig: Taubner; 1928.
- [103] Elastic properties and phase stability of shape memory alloys from first-principles theory, Doctoral Thesis School of Industrial Engineering and Management, Department of Materials Science and Engineering, KTH, Sweden, 2011
- [104] Hashin Z, Shtrikman S. J Mech Phys Solids 1962;10:335
- [105] Rajagopalan, S., Little, A. L., Bourke, M.A.M., Vaidyanathan, R., Applied Physics letters 86, 81901 (2005)