



Universidade do Estado do Rio de Janeiro

Centro de Tecnologia e Ciências

Instituto Politécnico

Pedro Henrique Pinheiro de Souza

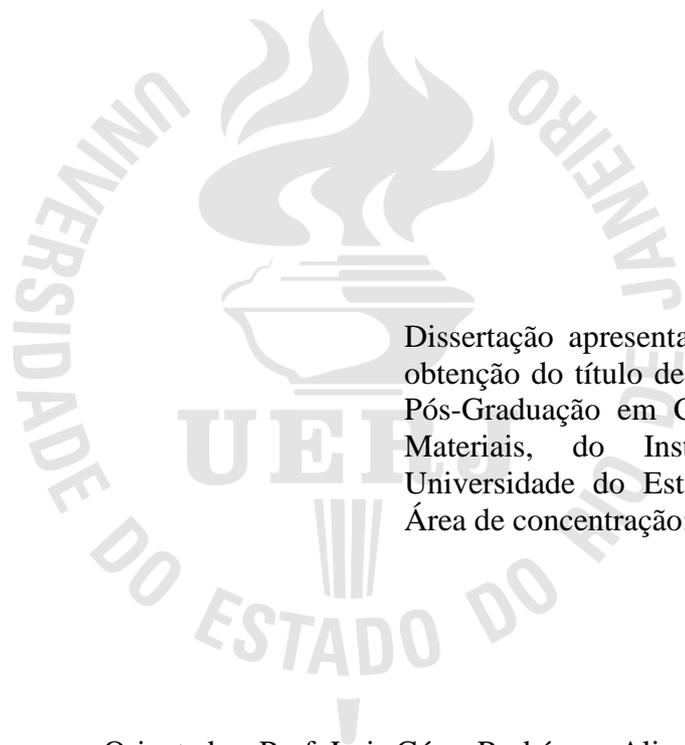
**Estudo da influência do teor de Ni nas transformações de fases das ligas
com memória de forma $\text{Ni}_{100-x}\text{Ti}_x$ via dinâmica molecular**

Nova Friburgo

2021

Pedro Henrique Pinheiro de Souza

Estudo da influência do teor de Ni nas transformações de fases das ligas memória de forma $Ni_{100-x}Ti_x$ via dinâmica molecular



Dissertação apresentada, como requisito para obtenção do título de Mestre, ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais, do Instituto Politécnico, da Universidade do Estado do Rio de Janeiro. Área de concentração: Metalurgia Física

Orientador: Prof. Luis César Rodríguez Aliaga

Nova Friburgo

2021

CATALOGAÇÃO NA FONTE
UERJ/REDE SIRIUS/BIBLIOTECA CTC/E

S729 Souza, Pedro Henrique Pinheiro de.
Estudo da influência do teor de Ni nas transformações de fases das ligas com memória de forma Ni_xTi_{1-x} via dinâmica molecular / Pedro Henrique Pinheiro de Souza. – 2021.
77 f. : il.

Orientador: Luis César Rodríguez Aliaga.
Dissertação (mestrado) - Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Instituto Politécnico.

1. Ligas (Metalurgia) – Teses. 2. Tratamento térmico - Teses. 3. Transformações martensíticas – Teses. 4. Dinâmica molecular – Teses. I. Rodríguez Aliaga, Luis César. II. Universidade do Estado do Rio de Janeiro. Instituto Politécnico. III. Título.

CDU 669.018

Bibliotecária Cleide Sancho CRB7/5843

Autorizo, apenas para fins acadêmicos e científicos, a reprodução total ou parcial desta dissertação, desde que citada a fonte.

Pedro Henrique Pinheiro de Souza

Assinatura

22/11/2021

Data

Pedro Henrique Pinheiro de Souza

Estudo da influência do teor de Ni nas transformações de fases das ligas com memória de forma $Ni_{100-x}Ti_x$ via dinâmica molecular

Dissertação apresentada como requisito parcial para obtenção do título de Mestre, ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais do Instituto Politécnico, da Universidade do Estado do Rio de Janeiro. Área de Concentração: Física e Mecânica dos Materiais, Linha de Pesquisa: Metalurgia Física.

Aprovada em 26 de agosto de 2021.

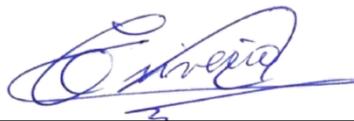
Banca examinadora:



Prof. Dr. Luis César Rodríguez Aliaga (Orientador)
Instituto Politécnico – UERJ



Prof. Dr. Norberto Cella
Instituto Politécnico – UERJ



Prof. Dr. Carlos Triveño Ríos
Universidade Federal do ABC - UFABC

Nova Friburgo

2021

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho inteiramente aos meus pais, que sempre me apoiaram e acreditaram no meu potencial. Sem isso não obteria êxito. Amo vocês!

AGRADECIMENTOS

Em primeiro lugar, a Deus, que fez com que meus objetivos fossem alcançados, durante todos os meus anos de estudos.

Aos meus familiares (Anselmo, Marcia, Allana e Sesseu Jr), por todo o apoio e pela ajuda, que muito contribuíram para a realização deste trabalho.

Ao professor Aliaga, em especial, por ter sido meu orientador e ter desempenhado tal função com paciência, dedicação e principalmente amizade.

Aos meus colegas de curso, em especial, Yuri, Miller, Thales e Pedote por compartilharem comigo tantos momentos de descobertas e aprendizado e por todo o companheirismo ao longo deste percurso.

À instituição de ensino IPRJ-UERJ, essencial no meu processo de formação profissional, pela dedicação, e por tudo o que aprendi ao longo dos anos do curso.

Há quem busque o saber para vendê-lo por dinheiro ou honrarias:

é indigno tráfico.

Há quem busque o saber para edificar, é amor. E há quem busque o saber para edificar-se, e isto é prudência.

Bernardo Charaval

RESUMO

SOUZA, Pedro Henrique Pinheiro de. **Estudo da influência do teor de Ni nas transformações de fases das ligas memória de forma $Ni_{100-x}Ti_x$ via dinâmica molecular**, 2021. 77 f. Mestrado (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Materiais) - Instituto Politécnico, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Nova Friburgo, 2021.

Ligas $Ni_{100-x}Ti_x$ ($45 < x < 55$) foram estudadas usando simulações de dinâmica molecular (DM) sob o potencial método do átomo imerso modificado, MEAM, para determinar o limite composicional em que as ligas apresentam transformações martensíticas (TM). Inicialmente, ligas com composição equiatômica, foram produzidas a partir da estrutura cristalina B2, minimizadas e relaxadas a 100 K, por um período de 10 ps, sob o ensemble canônico, NVT. Na sequência a liga foi aquecida e resfriada às taxas de 7,0, 5,0, 3,5 e 2,0 K/ps na faixa de temperaturas de 100 a 500 K. A depender da composição, se observa o surgimento de histerese térmica entre as fases B2 e B19' e da TM reversa ou até mesmo nenhum desses comportamentos. A caracterização estrutural foi feita computacionalmente por meio da difração de raios-X e a difração de elétrons. O processamento das ligas $Ni_{45}Ti_{55}$, $Ni_{47,5}Ti_{52,5}$, $Ni_{52,5}Ti_{47,5}$ e $Ni_{45}Ti_{55}$ seguiu o mesmo processamento computacional já descrito, entretanto, as taxas térmicas utilizadas foram de 5,0 e 2,0 K/ps. A liga $Ni_{45}Ti_{55}$ não apresentou histerese, mas observou-se, nas etapas de aquecimento e resfriamento, um leve declive no gráfico da energia potencial (EP) x temperatura (T) e uma mudança nas arestas da estrutura cristalina, no gráfico de L_i x T, (L_i = arestas da caixa de simulação dos eixos x, y e z) indicando uma transformação de fases B2 para tetragonal. A liga $Ni_{47,5}Ti_{52,5}$ apresentou mudança de EP, no gráfico EP x T indicando a existência da transformação de fases (Tetragonal \rightarrow B2). Além disso, as curvas não se sobrepõem, indicando a existência de histerese. O gráfico L_i x T apresentou uma mudança abrupta das dimensões da estrutura cristalina indicando que as transformações de fase ocorreram em uma única etapa. De maneira semelhante à liga $Ni_{50}Ti_{50}$ apresentou histerese térmica, no gráfico EP x T, porém, a fase R surgiu apenas no resfriamento. Já a liga $Ni_{52,5}Ti_{47,5}$ registrou, no gráfico EP x T, uma transformação martensítica em duas etapas (B2 \rightarrow R \rightarrow B19') e uma histerese bem definida, de forma semelhante à liga equiatômica, no entanto, apresentou as transições de fases tanto no aquecimento quanto no resfriamento. Por fim, a curva EP x T da liga $Ni_{55}Ti_{45}$ apresentou uma mudança de fases na etapa de aquecimento, à taxa de 5 K/ps, comportamento que não se repetiu à taxa de 2K/ps e na etapa de resfriamento independentemente da taxa térmica, evidenciando um comportamento atípico e complexo. Desta forma, estimou-se que a faixa composicional para se observar transformações martensíticas é de aproximadamente 47,5 a 52,5 % at. de Ni.

Palavras-chave: Dinâmica molecular. Transições de fases. Transformação martensítica. Memória de forma.

ABSTRACT

SOUZA, Pedro Henrique Pinheiro de. **Study of the influence of Ni content on phase transformations of Ni_{100-x}Ti_x shape memory alloys via molecular dynamics**, 2021. 77 f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Materiais) - Instituto Politécnico, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Nova Friburgo, 2021.

Ni_{100-x}Ti_x (45 < x < 55) alloys were studied by using molecular dynamics simulations, under the modified embedded atom method (MEAM) interatomic potential to determine the compositional limit at which alloys exhibit martensitic transformations. Initially equiatomic composition alloys were produced from the B2 crystalline structure, minimized and relaxed to 100 K for 10 ps, under the canonical ensemble, NVT. Subsequently, the alloy was heated and cooled at rates of 7.0, 5.0, 3.5 and 2.0 K/ps in the temperatures range of 100 to 500 K. Depending on the alloy composition, was observed the appearance of thermal hysteresis between phases B2 and B19' and the reverse transformation or even none of these behaviors. The structural characterization was computationally realized by using both the X-ray and electron diffraction. The processing of the Ni₄₅Ti₅₅, Ni_{47.5}Ti_{52.5}, Ni_{52.5}Ti_{47.5} and Ni₄₅Ti₅₅ alloys followed the same computational procedure described above, however, the thermal rates used were 5.0 and 2.0 K/ps. The Ni₄₅Ti₅₅ alloy does not show hysteresis, but it was observed, in the heating and cooling steps, a slight slope in the graph of potential energy (EP) x temperature (T) and a change in the edges of the crystal structure, in the graph of Li x T, (Li = edges of the x, y and z axes simulation box) indicating a transformation from B2 to tetragonal phases. The alloy Ni_{47.5}Ti_{52.5} showed change in EP, in the EP x T graph indicating the existence of phase transformation (Tetragonal → B2). Furthermore, the curves do not overlap, indicating the existence of hysteresis. The Li x T graph showed an abrupt change in the dimensions of the crystal structure indicating that the phase transformations occurred in a single step. Similarly, to the Ni₅₀Ti₅₀ alloy presented thermal hysteresis, in the EP x T graph, however, the R phase appeared only during cooling. The Ni_{52.5}Ti_{47.5} alloy displayed, in the EP x T graph, a martensitic transformation in two stages (B2→R→B19') and a well-defined hysteresis, similarly to the equiatomic alloy, however, it presented the phase transitions in both heating and cooling steps. Finally, the EP x T curve of the e Ni₄₅Ti₅₅ alloy showed a phase shift in the heating step, at the rate of 5 K/ps, a behavior that was not repeated at the rate of 2K/ps and in the cooling step regardless of the thermal rate, evidencing an atypical and complex behavior. Thus, it was estimated that the compositional range to observe martensitic transformations is approximately 47.5 to 52.5% at. of Ni.

Keywords: Molecular dynamics. Thermal hysteresis. Martensitic transformation. Hysteresis. Shape memory.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 -	(a) Fio NiTi relaxado; (b) Fio NiTi deformado; (c) Fio NiTi aquecido; (d) Fio NiTi recupera parcialmente o formato original; (e) Fio NiTi recupera totalmente o formato original.....	18
Figura 2 -	Diagrama de equilíbrio de fases do sistema Ni-Ti.....	20
Figura 3 -	Curvas de transformação tempo – temperatura.....	21
Figura 4 -	Representação da célula unitária da fase B2 da liga NiTi.....	23
Figura 5 -	Representação da célula unitária da fase martensítica B19' da liga TiNi.....	24
Figura 6 -	Representação esquemática da célula unitária da fase martensítica B19' da liga NiTi.....	25
Figura 7 -	Diagrama esquemático da TM durante o aquecimento e resfriamento..	26
Figura 8 -	Modelo de Transformação martensítica.....	27
Figura 9 -	Curvas de DSC típicas de uma LMF durante o aquecimento e resfriamento à mesma taxa termica, evidenciando as diferenças nas temperaturas de transição de fases.....	28
Figura 10 -	Representação dos tipos de deformação invariante na transformação martensítica.....	29
Figura 11 -	Representação esquemática da TM induzida por tensão.....	30
Figura 12 -	Transformações de fase no EMF.....	31
Figura 13 -	Comportamento mecânico típico do EMF.....	32
Figura 14 -	Transformação de fases na super elasticidade.....	32
Figura 15 -	Comportamento mecânico típico da super elasticidade.....	33
Figura 16 -	Representação esquemática da malha de rede recíproca utilizada por Lammps para cálculo da intensidade dos picos de difração.....	42
Figura 17 -	Energia potencial em função da temperatura durante o resfriamento e aquecimento da liga.....	47
Figura 18 -	Energia potencial em função da temperatura durante o aquecimento da liga NiTi em diferentes taxas.....	48
Figura 19 -	Energia potencial em função da temperatura durante o resfriamento da liga NiTi em diferentes taxas.....	49
Figura 20 -	Energia potencial em função da temperatura durante o resfriamento e	

	aquecimento da liga para diferentes tamanhos do sistema.....	50
Figura 21 -	Estruturas atômicas das ligas NiTi; Fase Austenítica: Cúbica B2; Fase Intermediária: Ortorrômbica R; Fase Martensítica: Monoclínica B19'..	51
Figura 22 -	Padrões simulados de DRX às temperaturas de 100 e 240 K durante o resfriamento.....	52
Figura 23 -	Padrões simulados de DRX às temperaturas de 135 e 205 K durante o resfriamento.....	52
Figura 24 -	Padrões de difração de elétrons à temperatura de 240 K no eixo de zona [0 0 1].....	53
Figura 25 -	Padrões de difração de elétrons à temperatura de 135 K no eixo de zona [1 1 1].....	54
Figura 26 -	Padrões de DE à temperatura de 100 K no eixo de zona [0 0 1].....	54
Figura 27 -	Energia potencial em função da temperatura no ciclo de aquecimento e resfriamento da liga Ni ₄₅ Ti ₅₅	55
Figura 28 -	Mudança dos parâmetros de rede em função da temperatura no ciclo de aquecimento e resfriamento da liga Ni ₄₅ Ti ₅₅	56
Figura 29 -	Padrões simulados de DRX às temperaturas de 140 e 300 K durante o resfriamento.....	57
Figura 30 -	Padrões de difração de elétrons à temperatura de 300 K do eixo de zona [0 0 1] simulado com LAMMPS.....	57
Figura 31 -	Energia potencial em função da temperatura no ciclo de aquecimento e resfriamento da liga Ni _{47,5} Ti _{52,5} em duas taxas térmicas diferentes.....	58
Figura 32 -	Parâmetros de rede em função da temperatura da liga Ni _{47,5} Ti _{52,5}	59
Figura 33 -	Padrões simulados de DRX às temperaturas de 150 e 300 K durante o resfriamento.....	60
Figura 34 -	Padrões de difração de elétrons à temperatura de 150 K do eixo de zona [0 0 1] simulado com LAMMPS.....	61
Figura 35 -	Padrões de difração de elétrons à temperatura de 300 K do eixo de zona [0 0 1] simulado com LAMMPS.....	61
Figura 36 -	Energia potencial em função da temperatura no ciclo de aquecimento e resfriamento da liga Ni _{52,5} Ti _{47,5}	63
Figura 37 -	Padrões simulados de DRX às temperaturas de 450, 250 e 120 K	

	durante o resfriamento.....	64
Figura 38 -	Padrões de difração de elétrons à temperatura de 120 K do eixo de zona [0 0 1] simulado com LAMMPS.....	65
Figura 39 -	Padrões de difração de elétrons à temperatura de 250 K do eixo de zona [0 0 1] simulado com LAMMPS.....	66
Figura 40 -	Padrões de difração de elétrons à temperatura de 450 K do eixo de zona [0 0 1] simulado com LAMMPS.....	66
Figura 41 -	Energia potencial em função da temperatura no ciclo de aquecimento e resfriamento da liga Ni ₅₅ Ti ₄₅	67
Figura 42 -	Parâmetros de rede em função da temperatura da liga Ni ₅₅ Ti ₄₅	68
Figura 43 -	Padrões simulados de DRX às temperaturas 200 e 550 K durante o resfriamento.....	69
Figura 44 -	Padrões de difração de elétrons correspondentes ao eixo de zona [0 0 1] à temperatura de: (a) 200 K e (b) 550 K, simulados com LAMMPS.....	69

LISTA DE TABELAS

Tabela 1- Temperaturas de transformação durante as etapas de aquecimento e resfriamento	47
--	----

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

B2: Fase parente ou austenita

B19' ou R: Fase martensita

CCC: Cúbica de Corpo Centrado

CAN: *Common Neighbor Analysis*

DM: Dinâmica Molecular

DRX: Difração de Raios-X

DE: Difração de Elétrons

DFT: Teoria do Funcional de Densidade

EAM: Potencial de Átomo Imerso

HCP: Hexagonal Compacta

LAMMPS: *Large-scale Atomic/Molecular Massively Parallel Simulator*

LMF: Liga de Memória de Forma

MEAM: Potencial Modificado do Método do Átomo Imerso

MIT: Martensita Induzida por Tensão

SE: Superelasticidade

TMR: Transformação Martensítica Reversível

TM: Transformação Martensítica

TR: Transformação Reversível

PTM: *Polyhedral Template Matching*

LISTA DE SÍMBOLOS

a : Aceleração das partículas

As: Temperatura inicial da fase austenita

Af: Temperatura final da fase austenita

EP: Energia potencial

E: Energia total de um sistema monoatômico

F : Energia de imersão

F : Força de uma dada partícula do sistema

F_i : Custo de energia para inserir um átomo

L_i : Arestas da caixa de simulação dos eixos x, y e z

Ms: Temperatura inicial da fase martensita

Mf: Temperatura final da fase martensita

P: Momento linear

Rs: Temperatura inicial da fase R

Rf: Temperatura final da fase R

T: Temperatura

S_{ij} : Função de triagem ou filtração da interação

$\phi(r_{ij})$: Potencial de pares dependente unicamente da distância

r_{ij} : Separação dos átomos i e j

$\bar{\rho}_i$: Densidade de elétrons

ϕ_{ij} : Interação entre o par de átomos i e j

SUMÁRIO

	INTRODUÇÃO	16
1	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	18
1.1	Ligas com Memória de Forma	18
1.2	Ligas Binárias do Sistema NiTi	19
1.2.1	<u>Diagrama de Fase Estável do Sistema Ti-Ni</u>	20
1.3	Fases Metaestáveis do Sistema NiTi	23
1.3.1	<u>Fase B2</u>	23
1.3.2	<u>Fase Martensita B19'</u>	24
1.3.3	<u>Fase Martensita R</u>	24
1.4	Transformação Martensítica (TM) e Transformação Martensítica Reversível (TMR)	25
1.4.1	<u>Martensita Induzida por Tensão</u>	30
1.5	Propriedades Mecânicas das LMF	30
1.5.1	<u>Efeito de Memória de Forma</u>	30
1.5.2	<u>Superelasticidade</u>	32
1.5.3	<u>Relação entre EMF e SE</u>	33
1.6	Simulação Computacional	34
1.6.1	<u>Dinâmica Molecular</u>	34
1.6.2	<u>Potenciais Interatômicos</u>	37
2.	METODOLOGIA COMPUTACIONAL	40
2.1	Processamento das ligas NiTi equiatômicas	40
2.1.1	<u>Difração de raios-X (DRX)</u>	41
2.1.2	<u>Ovito</u>	43
2.1.3	<u>VisIt</u>	43
2.1.4	<u>CrysTbox</u>	44
2.2	PROCESSAMENTO DAS LIGAS Ni_{100-x}Ti_x	45
3	RESULTADOS E DISCUSSÕES	46
3.1	Liga NiTi equiatômica	46
3.2	Liga Ni₄₅Ti₅₅	55
3.3	Liga Ni_{47,5}Ti_{52,5}	58

3.4	Liga Ni_{52,5}Ti_{47,5}	62
3.5	Liga Ni₅₅Ti₄₅	67
	CONCLUSÕES	70
	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	71
	REFERÊNCIAS	76

INTRODUÇÃO

O presente trabalho tem como objetivo o estudo das transformações de fases em ligas Ni-Ti com memória de forma em diferentes composições próximas à composição equiatômica, via simulação computacional por dinâmica molecular. Em geral, a pesquisa experimental dessas ligas alcançou um ponto em que os recursos experimentais disponíveis avançam de forma lenta na explicação da relação entre as mudanças físico-químicas e estruturais como comportamento especial das LMF, além do custo monetário envolvido. Portanto, as simulações computacionais apresentam-se como uma boa alternativa na busca de adequado entendimento do comportamento de diversos processos físicos, e são capazes de complementar ou, até mesmo, substituir os estudos experimentais. Outro fator positivo é que o desenvolvimento de novos materiais é mais rápido já que as custosas experiências físicas podem ser evitadas permitindo o estudo de fenômenos anteriormente inacessíveis.

As ligas com memória de forma (LMF) são uma classe especial de materiais com amplo potencial de aplicações na indústria aeroespacial, biomédica, automobilística e mais recentemente no controle de vibrações estruturais e isolamento sísmico (Osbulut et al. 2011). Estes materiais em geral exibem duas propriedades únicas: a memória de forma e a superelasticidade. A memória de forma está relacionada à capacidade de recuperar sua forma original por aquecimento após receberem uma tensão mecânica, térmica ou ambas, em quanto que, a superelasticidade se relaciona à capacidade de exibir grandes quantidades de deformação plástica reversível, permitindo ao material uma saída de trabalho mecânico muito alto. Desta forma, a transformação martensítica pode ser usada para armazenar energia mecânica (KELLOGG & KELLOG, 2016). Essas propriedades especiais ocorrem graças à transformação martensítica reversível (TMR) que não endurece o material, diferentemente, do que acontece na maioria das ligas a base de ferro.

O desejado EMF é encontrado em diversas ligas sendo o efeito mais acentuado nas ligas NiTi próximas à composição equiatômica. Entretanto, não é bem determinado o limite composicional em que o EMF persiste, pois fatores como teor de Ni, envelhecimento, adição de elementos de liga ou tratamentos termomecânicos, tipo de estrutura martensítica, têm grande influência no comportamento da liga. Diversos estudos foram realizados com o intuito de explicar o comportamento termomecânico das LMF, entretanto, o estudo referente a evolução microestrutural e os detalhes das transições de fases ainda não são bem entendidas e não existe consenso nas pesquisas, sendo relatados na literatura diversos resultados.

A TM ocorre de forma direta a partir da fase mãe B2 (austenita) para a fase monoclinica B19' (martensita) ou, também realizada em dois estágios: B2 para a fase trigonal ou ortorrômbica (chamada de R) e depois para a fase monoclinica B19'. No entanto, experimentalmente não há consenso na formação da fase R nas ligas equiatômicas.

Neste contexto, o objetivo do presente trabalho é estudar as transições de fases nas LMF, nas composições Ni₅₀Ti₅₀, Ni₅₅Ti₄₅, Ni_{52,5}Ti_{47,5}, Ni₄₅Ti₄₅ e Ni_{47,5}Ti_{52,5}, mediante o uso de simulações computacionais em dinâmica molecular clássica sob o potencial *Modified embedded atom method* (MEAM), com enfoque na relação de composição e efeito de memória de forma. Importante salientar que a maior parte dos estudos relacionados à microestrutura das ligas metálicas, via dinâmica molecular, são realizados utilizando as técnicas convencionais de *common neighbor analysis* (CNA), *polyhedral template matching* (PTM) ou *angles of distorted lattices*, entretanto, neste estudo se utilizam ferramentas utilizadas experimentalmente na caracterização de materiais como difração de raios-X e difração de elétrons, contudo, ambas as ferramentas são realizadas computacionalmente.

Para um melhor entendimento da leitura deste trabalho, o manuscrito é apresentado em capítulos que são descritos brevemente a seguir. O capítulo 1, Revisão bibliográfica, apresenta o embasamento teórico referente às ligas com memória de forma, superelasticidade e transformações martensíticas. O capítulo II apresenta de forma detalhada o procedimento computacional para a realização das simulações correspondentes, como as técnicas e ferramentas computacionais utilizadas; no capítulo III apresentam-se os resultados obtidos e as discussões correspondentes. Finalmente, no capítulo IV são apresentadas as conclusões do estudo seguido das sugestões para trabalhos futuros. Para finalizar, as referências bibliográficas são apresentadas no capítulo V.

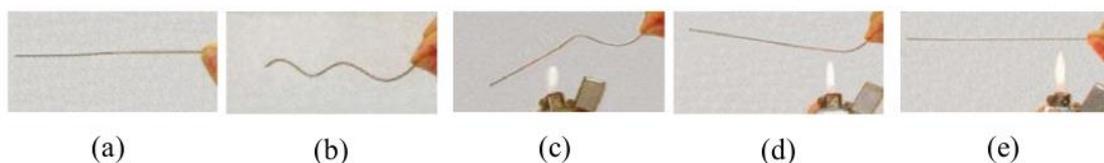
1 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

1.1 Ligas com Memória de Forma

As ligas com memória de forma (LMF) são uma classe especial de materiais que apresentam a capacidade de recuperar sua forma original após tratamento termomecânico graças ao efeito memória de forma (EMF) e de superelasticidade (SE), ambos relacionados às transformações martensíticas reversíveis (TMR), de acordo com Van Humbeeck (1991). Na maioria das ligas a transformação martensítica é não reversível e acabam por endurecer o material (OTSUKA 1998). Além disso, as deformações plásticas nas ligas convencionais ocorrem pelo movimento de discordâncias e a formação de novas ligações intermoleculares, isto é, as deformações são permanentes e requerem um complexo tratamento térmico para retornarem ao seu estado inicial e, ainda assim, em muitos casos não é possível à recuperação total do formato original.

Por outro lado, as LMF respondem à tensão térmica ou mecânica aplicada simplesmente mudando a orientação de sua estrutura cristalográfica e através do movimento de contornos de maclas. (GAO W., YI X., SUN B., MENG X., CAI W., 2017; MEHRABI R., KADKHODAEI M., ELAHINIA M.2014). A maclação é um processo de acomodação reversível, pois as ligações atômicas permanecem intactas durante a reorientação cristalográfica. Isso explica sua capacidade especial de suportar uma grande quantidade de tensão e ainda sim, não sofrer deformação plástica permanente e recuperar o comprimento original após aquecimento ou alívio de tensão. A Figura 1 apresenta os diversos estágios da transformação martensítica, sendo o material isento de deformação na Fig. (a), amplamente deformada na Fig. (b), submetida a aquecimento nas Figs. (c-d) e completamente restaurada na Fig. (e).

Figura 1 - (a) Fio NiTi relaxado; (b) Fio NiTi deformado; (c) Fio NiTi aquecido; (d) Fio recupera parcialmente o formato original; (e) Fio NiTi recupera totalmente o formato original.



Fonte: Magela, 2010.

Frisa-se que entre as LMF descobertas, o interesse restringe-se somente às que apresentam deformação reversível em torno de 10 % pois são comercial e industrialmente interessantes. Neste sentido, destacam-se as ligas níquel-titânio (NiTi), conhecidas como Nitinol, segundo Casati (2011) e Barbarino (2014), com composições equiatômicas ou quase equiatômicas, e, recentemente, vem sendo incorporados Cu, Fe, Co às ligas NiTi com o objetivo de reduzir o custo de produção e aprimorar as propriedades. Nesse sentido, este trabalho abordará o estudo das ligas NiTi com composições variáveis tanto em Ni quanto em Ti, respectivamente.

1.2 Ligas Binárias do Sistema NiTi

Os primeiros relatos rumo à descoberta do “efeito de memória de forma” foram relatados nos anos de 1930, de acordo com Otsuka (1998) e Lima (2017), quando Arne Olander descobriu o comportamento pseudoelástico da liga Au-Cd em 1932, descrevendo esse fenômeno com um “efeito elástico”. No início de 1960, Buehler (1967) e seus colegas de trabalho da U.S. Naval Ordnance Laboratory descobriram o efeito de memória de forma em uma liga equiatômica de níquel e titânio, na qual pode ser considerado um grande avanço para os materiais com memória de forma. Buehler e Wang (1967) reforçam que esta liga foi nomeada Nitinol (Níquel-Titânio Naval Ordnance Laboratory). Desde então, intensos estudos experimentais (FIGUEIREDO 2006; DIAS 2005; OTSUKA 1998) e de simulação, conforme Chen & Tsou (2019), têm sido realizados para melhor entender o mecanismo do seu comportamento que é, conforme especificações de Shen et al. (2009), inovador e muito interessante para diversas áreas da tecnologia. Ligas NiTi com memória de forma podem fornecer novas soluções para várias aplicações como, em atuadores, em sistemas de amortecimento, em próteses biomédicas, em fios dentários, entre outros exemplos.

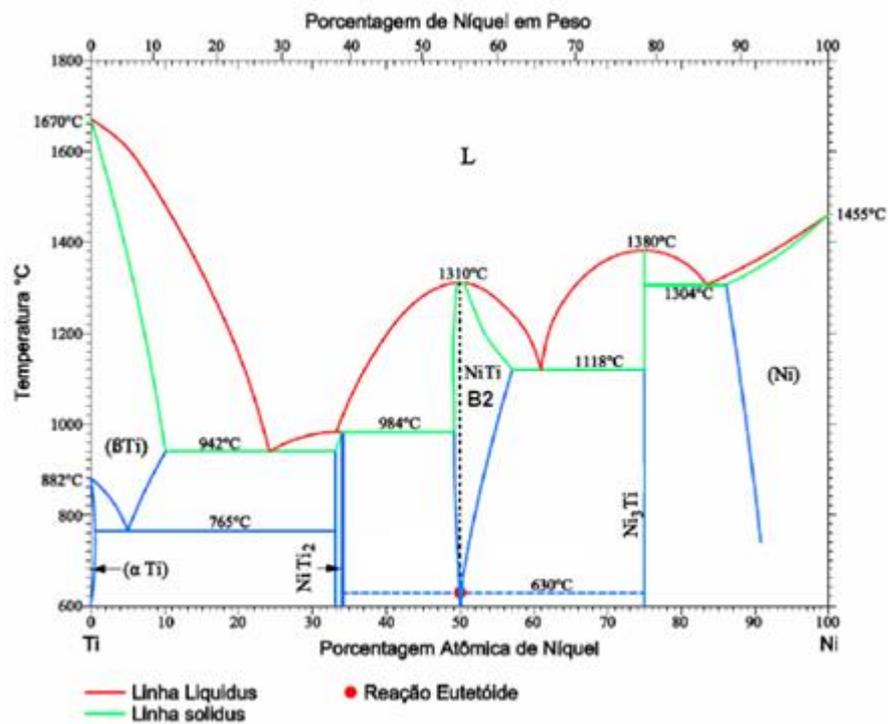
De acordo com Otsuka e Wayman (1988), em ligas Ni-Ti próximas à composição equiatômica, tanto o EMF quanto a SE estão associados à TMR sob influência de uma tensão mecânica, térmica ou de ambas. Essa transformação ocorre da fase mãe B2 (austenita, estável em altas temperaturas) para a fase monoclinica B19' (martensita, estável em baixas temperaturas), conforme Li et al. (2019), ou, mais frequentemente, em dois estágios: B2 para a fase trigonal ou ortorrômbica (chamada de fase R ou B19) e depois para a fase monoclinica B19'. Essas transformações são sensíveis a fatores como teor de Ni, envelhecimento, adição

de elementos de liga e, tratamento termomecânico. Logo, tais parâmetros devem ser cuidadosamente observados para controlarem o desejado efeito de memória de forma, de fato, Hsin and Nien (2009) reportaram por estudos de dinâmica molecular que ligas ricas em Ni apresentam temperaturas de transição inferiores as ligas ricas em Ti. Entretanto, as ligas ricas em Ti mostram maior facilidade na TM.

1.2.1 Diagrama de Fase Estável do Sistema Ti-Ni

A Figura 2 apresenta o diagrama de fases do sistema binário Ni-Ti, onde se apreciam as diversas fases em função da composição e temperatura, respectivamente.

Figura 2 - Diagrama de equilíbrio de fases do sistema Ni-Ti.



Fonte: Massalski et al. 1990.

Nesse diagrama de fases os estudos são em geral realizados na região da fase equiatômica ou composições próximas a esta, que apresenta o EMF, limitada pelas fases Ni_2Ti e $TiNi_3$. É válido lembrar que graças à alta complexidade das ligas, seu comportamento não está amplamente consolidado na literatura técnico-científica para temperaturas inferiores a 630 °C. Todavia, é considerado que abaixo de 630 °C a fase NiTi se mantém em uma faixa

composicional próxima a equiatômica bastante estreita (entre Ti-50 at.% Ni e Ti-50,5 at.% Ni) (SABURI, 1998 e OTSUKA, 1998).

De acordo com a termodinâmica e a cinética, a partir do resfriamento lento da liga NiTi em altas temperaturas a fase B2 é formada. Em composições próximas a equiatômica, ocorre a formação dos intermetálicos Ni₂Ti ou TiNi₃ em coexistência com a matriz B2, em dependência da composição. A formação de TiNi₃, em muitos casos, é formada em duas etapas, em qualquer dos intervalos de temperatura se respeitado o tempo de envelhecimento, com a formação das fases metaestáveis Ti₃Ni₄ e Ti₂Ni₃ (PORTES, 2017).

Por outro lado, o diagrama de transformação tempo-temperatura, apresentado na Figura 3, exemplifica o processo de decomposição, de acordo com o seguinte esquema:

(a) Envelhecimento em temperaturas inferiores a 680 °C



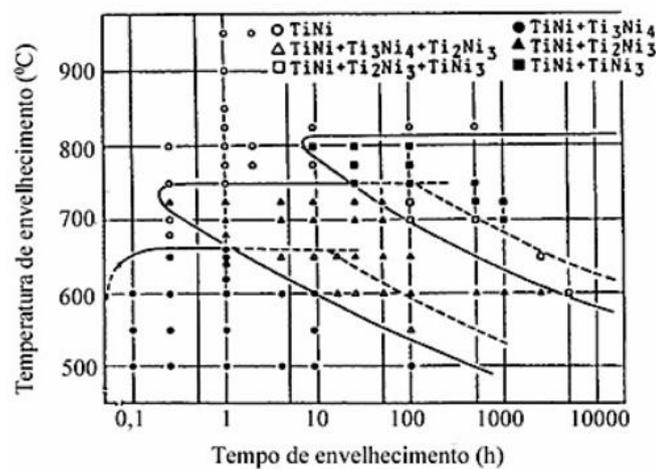
(b) Envelhecimento em temperaturas entre 680 e 750 °C



(c) Envelhecimento em temperaturas entre 750 e 800 °C



Figura 3 - Curvas de transformação tempo – temperatura



Fonte: Nishida et al, 1986, Saburi 1998.

Observa-se que para as três faixas de temperaturas, o produto final da decomposição é a mistura de fases NiTi e TiNi₃. Ambas as fases Ti₃Ni₄ e Ti₂Ni₃ são intermediárias (metaestáveis), as quais, com o aumento da temperatura e do tempo de envelhecimento, sofrem transformações difusionais e são absorvidas pela matriz de fase B2. (SOMSEN et al., 1999).

Os precipitados de Ti₃Ni₄, com estrutura cristalina romboédrica, se formam nos primeiros estágios do envelhecimento a baixas temperaturas, na forma de plaquetas finas e coerentes com a matriz B2. Esses precipitados produzem campos de tensão ao seu redor, causando pequenas distorções na rede. Além disso, influenciam na SE e no EMF e atuam como pontos de nucleação da fase R, devido à pequena histerese de temperatura desta transformação. (ALLAFI et al., 2002; OTSUKA & REN, 1999).

Nas ligas NiTi equiatômicas, com ausência de precipitados Ti₃Ni₄, a TM ocorre diretamente a partir da fase austenita, de estrutura B2, para uma fase menos simétrica com estrutura monoclinica B19' (martensita). Todavia, tratamentos de envelhecimento induzem à precipitação de partículas de Ti₃Ni₄ na matriz B2 gerando uma transformação em multietapas: primeiro de B2 à fase R (B19) trigonal ou romboédrica e na sequência à martensita B19'. Por conseguinte, a transformação alotrópica B2 para R é uma TM e a transformação R para B19' é uma transformação martensita-martensita. (OTSUKA & REN, 1999; SABURI, 1998) (ALLAFI et al., 2002). É postulado que os mecanismos da transformação B2→R são a nucleação e o crescimento dos precipitados Ti₃Ni₄. A partir do resfriamento, as placas finas de fase R nucleiam a partir de defeitos de rede, em seguida, crescem e se aglomeram. Um resfriamento adicional permite que muitas outras placas de fase R se formem de maneira semelhante, e toda a região se transforma em fase R. A região entre R_s e R_f, apresenta uma pequena histerese de temperatura que representa uma região de duas fases consistindo das fases parente e fase R. Com o aquecimento, as placas de fase R se contraem e desaparecem (OTSUKA e REN, 1999)

A precipitação de partículas de Ti₃Ni₄ previne a transição em uma única etapa (B2 → B19'), como acontece nos estágios iniciais do recozimento, em temperaturas baixas (380, 450 e 550 °C), uma vez que, como dito anteriormente, estas atuam como centros de nucleação para a fase R. O teor de níquel não influencia muito a quantidade de partículas de Ti₃Ni₄ que atuam como sítios de nucleação para a fase R, porém o crescimento de tais precipitados por meio do aumento da temperatura de recozimento reduz o número de possíveis sítios de nucleação. Portanto, para uma dada temperatura de recozimento, a temperatura de

transformação de fase R (TR) é aproximadamente independente da concentração de níquel, mas diminui com o aumento da temperatura de recozimento. A temperatura M_s , ao contrário, aumenta com o aumento da temperatura de recozimento (SOMSEN, 1999). Este aumento resulta do crescimento dos precipitados Ti_3Ni_4 .

1.3 Fases Metaestáveis do Sistema NiTi

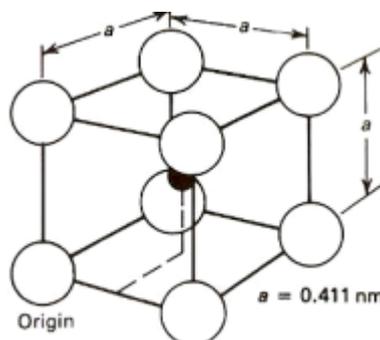
Como mencionado anteriormente, nas ligas NiTi aparecem dois tipos de estruturas martensíticas B19' e R, a partir da fase austenita B2, dependendo do teor de níquel, adição de elementos de liga e história termomecânica.

De modo geral, a fase austenítica mãe, estável em temperaturas elevadas, possui uma estrutura cristalina de alta simetria na forma cúbica, enquanto que a fase martensítica, estável em baixas temperaturas, possui uma menor simetria com estruturas do tipo tetragonal, romboédrica, ortorrômbica, monoclínica ou triclínica, dependendo da liga (SAIGAL & FONTE, 2011).

1.3.1 Fase B2

A fase B2, apresentada na Figura 4, é CCC ordenada do tipo CsCl e possui um parâmetro de rede de 0,411 nm à temperatura ambiente. A estrutura consiste de cristais iônicos com 8 íons de Cs^+ empilhados a redor de um íon de Cl^- , central. O NiTi, de acordo com o Handbook (1992), funde-se na faixa de 1250 °C a 1310 °C.

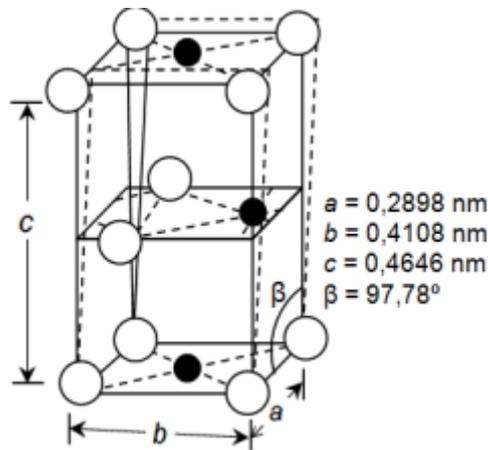
Figura 4 - Representação da célula unitária da fase B2 da liga NiTi



1.3.2 Fase Martensita B19'

A fase martensítica mais observada é a B19', vista na Figura 5, que tem uma estrutura cristalina monoclinica ($\alpha = \gamma = 90^\circ \neq \beta$; $a \neq b \neq c$), cuja célula unitária pode ser alongada cerca de 10 % em relação à fase mãe (B2), e este alongamento define o máximo de mudança de forma recuperável. Os parâmetros de rede (a , b , c e γ) para a liga NiTi são dependentes da composição (porcentagem de Ni e Ti). Normalmente, aparece em ligas NiTi equiatômicas com recozimento completo e na maioria das ligas ternárias.

Figura 5 - Representação da célula unitária da fase martensítica B19' da liga TiNi.



Fonte: Adaptado de Huang et al.,2005; Otsuka e Ren, 2005; Saburi, 1998.

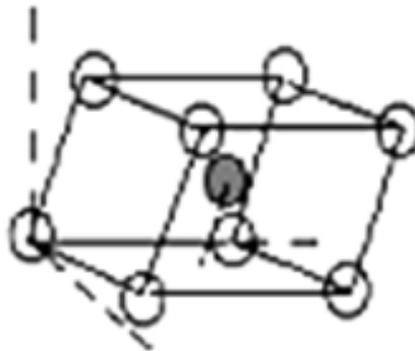
1.3.3 Fase Martensita R

O outro tipo de estrutura recorrente nas ligas NiTi é a chamada fase R ou B19, com estrutura cristalina trigonal ($a = b = c$, $\alpha = \gamma = \beta \neq 90^\circ$) Em geral, aparecem em ligas binárias NiTi ricas em níquel e envelhecidas em temperaturas a relativamente baixas ou em ligas NiTi aproximadamente equiatômicas, que, de acordo com Saburi (1998) receberam tratamento termomecânico adequado, e também em algumas ligas ternárias dos sistemas Ni-Ti-Fe e Ni-Ti-Al. Esta fase é caracterizada por um acentuado aumento da resistividade elétrica com a temperatura de histerese extremamente pequena de 1 a 2 K (OTSUKA e REN, 2005).

A fase R, mostrada na Figura 6, apresenta uma estrutura trigonal, que é descrita por uma rede hexagonal. Ela é alongada 0,94 %, uma ordem de grandeza menor que aquela da martensita B19' (10%), portanto, o alongamento continuado transforma a única variante de

fase R em martensita demaçada. A fase R tem seu próprio conjunto de variantes, que são demaçadas por tensão nos estágios iniciais da aplicação de carga, contribuindo para a deformação através da distorção romboédrica da célula unitária. Ademais, a fase R é estável entre os pontos R_s e M_s e coexiste com a fase B19' entre M_s e M_f . Assim, a deformação associada a elas aparece numa ampla faixa de temperatura (MIYASAKI et al.,1989).

Figura 6 - Representação esquemática da célula unitária da fase martensítica B19' da liga NiTi.



Fonte: Figueiredo, 2006.

1.4 Transformação Martensítica (TM) e Transformação Martensítica Reversível (TMR)

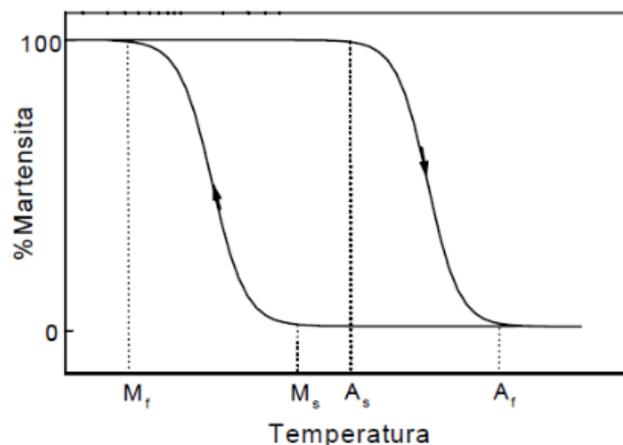
É amplamente conhecido que as transformações martensíticas ocorrem de forma quase instantânea onde os fenômenos difusionais são inibidos, ou seja, estes não envolvem transporte de matéria e, portanto, não há mudança de composição. Além disso, os movimentos atômicos nas TM são menores que as distâncias interatômicas, sendo que os átomos se movem cooperativamente e por meio de cisalhamento. A TM pode ocorrer tanto pela redução da temperatura quanto pela aplicação de tensão. Funakubo & Kennedy (1987) lembram que, em aços, a TM ocorre por meio de uma brusca queda de temperatura (têmpera), em que a fase austenita torna-se martensita quase que instantaneamente, gerando um material extremamente duro, ao contrário do que ocorre nas LMF em que a fase dura é a austenita.

Por outro lado, tem sido mostrado por diversos estudos tanto experimentais quanto de simulação computacional que nas LMF, a TM ocorre tanto pela diminuição quanto pelo aumento de temperatura ou até mesmo pela aplicação e alívio de tensões. Em geral, a martensita tem o formato de placa durante a TM e se localiza sobre planos cristalográficos

invariantes que separam as fases martensita e austenita. Estas placas quando submetidas a uma tensão geram uma pequena distorção espelhada na rede cristalina. Otsuka & Ren (1999) explicitam que, somando as contribuições de todas as placas o formato é mantido graças a autoacomodação das placas através do movimento de contornos de maclas.

A TM não ocorre em uma única temperatura, mas em um intervalo de temperaturas que varia para cada sistema de ligas. A Figura 7 mostra as temperaturas M_s e M_f , de início e fim da formação de martensita no resfriamento, e as temperaturas de início e fim da transformação martensítica reversa no aquecimento, A_s e A_f . Funakubo & Kennedy (1987) ressaltam que a histerese apresentada pelas transformações está associada ao atrito gerado pelo movimento dos contornos de maclas e variantes, e pode ser interpretado como a energia dissipada pelo sistema durante o ciclo de transformação martensítica e sua transformação reversa.

Figura 7 - Diagrama esquemático da TM durante o aquecimento e resfriamento

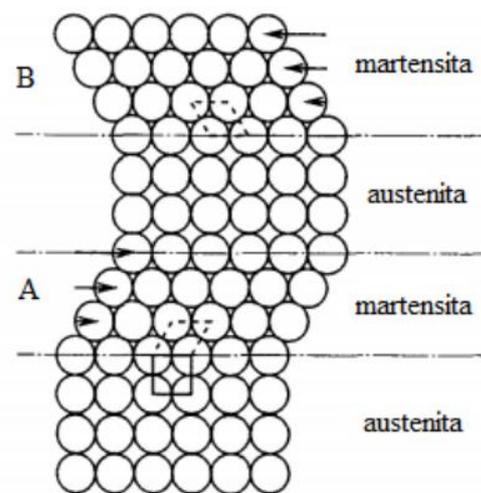


Fonte: Wayman e Duerig, 1990.

Teoricamente, quando a LMF é resfriada abaixo da M_s , a TM se inicia a partir de um mecanismo de cisalhamento, originando uma nova estrutura cristalina, como se observa no esquema da Figura 8. O processo termina ao se atingir a temperatura M_f (fim da transformação martensítica). As regiões A e B, representam martensitas macladas que possuem a mesma estrutura e configuração energética, porém com direções diferentes. Desse modo, essas fases são denominadas variantes martensíticas e são separadas da fase mãe (austenita) por um plano de hábito. A baixa simetria da martensita permite a geração de muitas variantes a partir da fase mãe. Otsuka e Wayman (1998) ressaltam que o aumento da temperatura torna a fase martensita instável possibilitando a TMR, com o retorno da estrutura para a fase mãe (austenita), a partir da temperatura A_s e terminando em A_f .

Sendo assim, a TMR nas LMF é possível graças à capacidade da estrutura ser cristalograficamente reversível e termoelástica, diferentemente, da TM que ocorre nos aços. Na TM termoelástica, a força motriz para a transformação é muito pequena (evidenciada pela sua baixa histerese), e as interfaces entre a martensita e a austenita são móveis, sendo por isso, cristalograficamente reversível. Por outro lado, nos aços, a TM não é termoelástica, a força motriz é muito alta e as interfaces entre a fase parente e a martensita são imóveis, pois a martensita cresce até um certo tamanho crítico e a transformação reversa ocorre por renucleação da austenita. Por conseguinte, Shaw e Kyriakides (1995) ressaltam que a transformação em aços não é termoelástica e, conseqüentemente, não é reversível, como no caso das LMF.

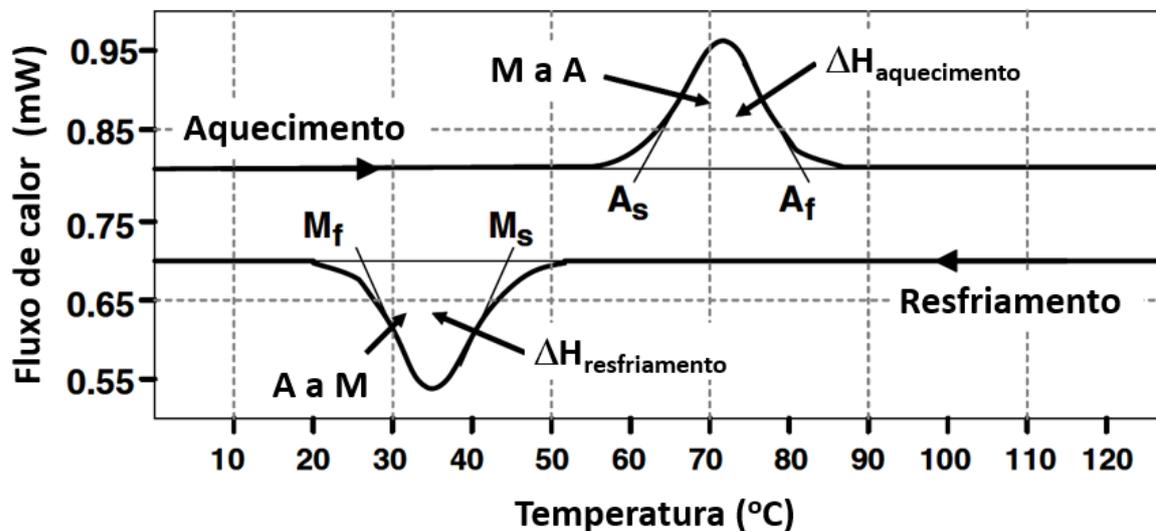
Figura 8 - Modelo de Transformação martensítica



Fonte: Otsuka e Wayman, 1998.

É importante destacar que em grande parte dos estudos experimentais as temperaturas de transição de fases são levantadas mediante curvas de calorimetria diferencial de varredura (DSC), como se mostra na Figura 9, que apresenta as curvas de aquecimento e resfriamento típicas de uma LMF (LAGOUDAS, 2008). Observa-se nas curvas de aquecimento e resfriamento a histerese térmica causada pela diferença das temperaturas de transformações de fases respectivamente.

Figura 9 - Curvas de DSC típicas de uma LMF durante o aquecimento e resfriamento à mesma taxa termica, evidenciando as diferenças nas temperaturas de transição de fases

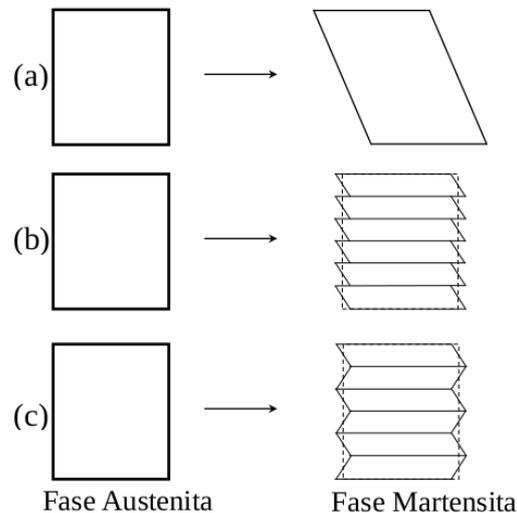


Fonte: Adaptada de Lagoudas 2008.

Se a TM ocorre por meio da nucleação e crescimento esta é uma transformação de primeira ordem termodinâmica. A capacidade de a LMF ser cristalograficamente reversível está associada ao mecanismo de alívio do crescimento da variante martensítica durante o resfriamento. A mudança de forma, mostrada na Figura 10(a), gera grande deformação em torno da variante de martensita quando esta é formada a partir da fase austenita. Este alívio pode acontecer de duas maneiras: pelo mecanismo de deslizamento ou pelo mecanismo de maclação como se observa nas Figuras 10(b) e (c), respectivamente. Tais mecanismos não alteram a estrutura da martensita logo são denominadas deformações invariantes de rede e a forma macroscópica do material também não se altera independentemente do mecanismo de deformação invariante.

O mecanismo de deformação preferencial geralmente observado nas LMF é o de maclação, pois neste não ocorre a quebra de ligações e a formação de novas ligações como consequência do escorregamento de sistemas cristalográficos preferenciais. Portanto, Otsuka e Ren (2005) revelam que nenhuma deformação macroscópica significativa do sólido é observada durante a TM, e isso acontece porque muitas variantes se acomodam lado a lado em um processo denominado de autoacomodação da martensita.

Figura 10 - Representação dos tipos de deformação invariante na transformação martensítica.



Legenda: (a) mudança de forma da transformação martensítica. (b) acomodação da deformação por escorregamento. (c) acomodação da deformação por maclação.

Fonte: Adaptado de Otsuka e Wayman, 1998.

O contorno de macla é o mecanismo de deformação invariável preferencial da fase martensita nas LMF, por serem regiões de baixa energia e se moverem com relativa facilidade diante da aplicação de uma tensão. Destarte, Wayman & Duerig (1990) ressaltam que uma carga aplicada em uma LMF no estado autoacomodado martensítico vai iniciar o movimento dos contornos de variantes, gerando o crescimento de variantes que estão favoravelmente orientados em relação à direção da tensão aplicada, promovendo a reorientação da martensita. Essa reorientação da martensita, de acordo com Fuentes (2002) e Santos (2013), é responsável pela deformação macroscópica que é recuperada quando ocorre o retorno da estrutura para a fase austenítica (TMR).

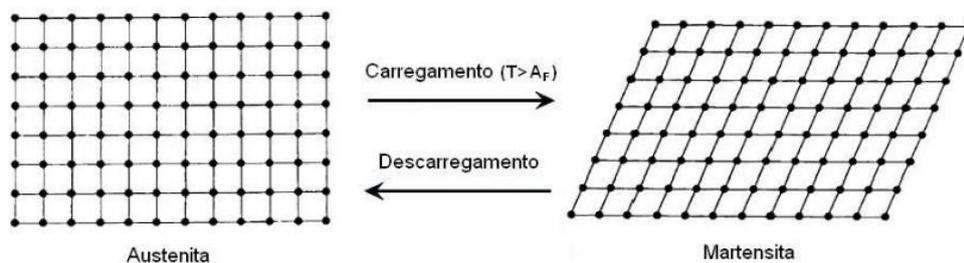
Segundo Wayman & Duerig (1990), simultaneamente ao movimento de contornos de macla nas subestruturas de martensita ocorre a demaclação. Nesse processo, as maclas favoravelmente orientadas crescem em detrimento das outras. A diferença da demaclação para a reorientação, conforme Gall (2002), é que aquela é menos energeticamente favorável, ambos, são mecanismos de deformação inelástica reversíveis.

1.4.1 Martensita Induzida por Tensão

Embora neste trabalho não seja realizado o estudo mecânico das ligas, é importante salientar que a martensita também pode ser formada em temperaturas acima de M_s (ou A_f) se uma tensão for aplicada, denominada martensita induzida por tensão (MIT), conforme Tavares et al. (2009).

A MIT é estável durante a aplicação de uma carga. Logo, com o alívio da tensão, a martensita torna-se instável e ocorre TMR para a austenita que é mais estável a temperatura ambiente. Neste caso, a força motriz para TMR é mecânica. Wayman & Duerig (1990) ressaltam que, ao contrário da TMR induzida termicamente, onde variantes com diferentes orientações se autoacomodavam, na TMR induzida por tensão somente as variantes favoravelmente orientadas em relação à tensão irão crescer. Na Figura 11 é esquematizada a TM induzida por tensão.

Figura 11 - Representação esquemática da TM induzida por tensão



Fonte: Adaptado Wayman & Duerig, 1990.

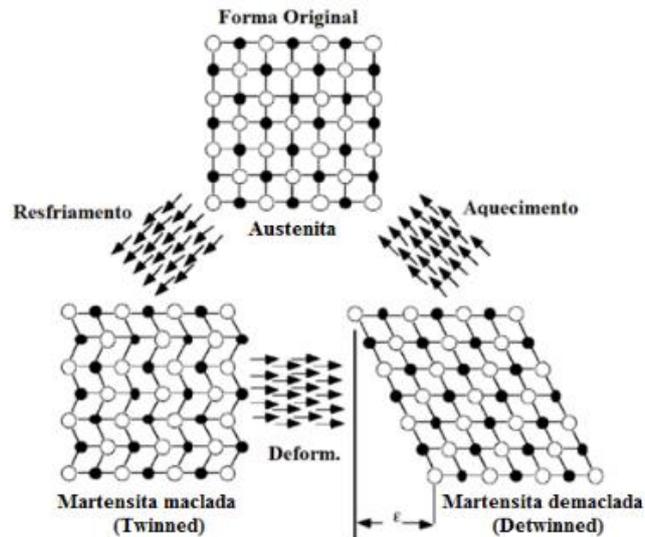
1.5 Propriedades Mecânicas das LMF

1.5.1 Efeito de Memória de Forma

O EMF é definido como a capacidade de recuperação da forma por meio do aumento da temperatura da liga, isto é, em temperaturas superiores ao A_f , a deformação sofrida pelo material é recuperada (FUNAKUBO E KENNEDY, 1987; LAGOUDAS et al., 2008; OTSUKA E WAYMAN, 1998). É válido salientar que, caso uma tensão aplicada atinja a

tensão crítica de cisalhamento do material, poderá ocorrer, de acordo com Otsuka & Shimazu (1986), o escorregamento dos sistemas cristalinos, resultando em deformação plástica permanente da liga pela quebra e formação de novas ligações interatômicas. A Figura 12 representa as transformações microestruturais que ocorrem no EMF.

Figura 12 – Transformações de fase no EMF.

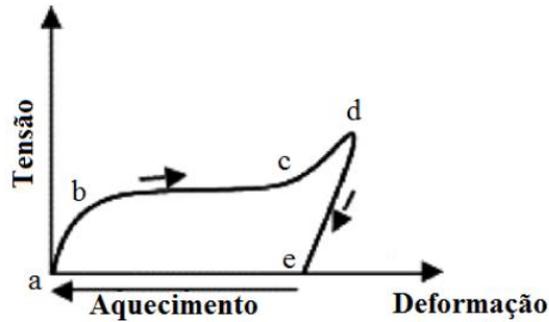


Fonte: Adaptado de Chopra, 2002.

Destaca-se que os principais influenciadores do EMF são: temperatura de trabalho, deformação e tensão de retorno. Estes parâmetros, de acordo com Otsuka & Wayman (1998) dependem do sistema, da composição da liga, da estrutura inicial, da pré-deformação, do mecanismo de deformação, da carga aplicada e do histórico termomecânico da liga.

O comportamento mecânico do EMF é descrito na Figura 13. No ponto (a) o material está livre de tensões, sem deformações. Aplicando tensão, o material entra em regime elástico, que vai do ponto (a) ao ponto (b), onde inicia-se a reorientação da martensita, do ponto (b) ao ponto (c). Nesta região é que ocorre o processo de demaçoção e crescimento das variantes de martensita. Do ponto (c) ao ponto (d) o material retorna ao regime elástico, com toda a sua estrutura martensítica, reorientada, ou seja, o material possui uma única variante de martensita orientado de forma favorável à direção da tensão aplicada. Do ponto (d) ao ponto (e) ocorre o alívio de tensão, e parte da deformação imposta é recuperada pelo efeito elástico da liga. Aquecendo o material, Santos (2013) ressalta que este recupera o formato original, e não há deformação residual, caminhando do ponto (e) ao ponto (a).

Figura 13 - Comportamento mecânico típico do EMF



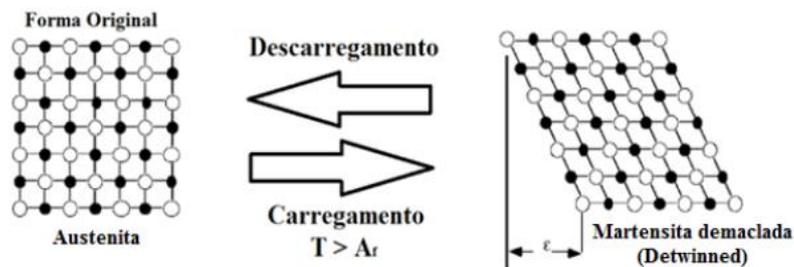
Fonte: Adaptado de Chopra, 2002.

1.5.2 Superelasticidade

A superelasticidade (SE) é caracterizada pela capacidade do material suportar uma deformação elástica de alta grandeza, acima dos limites convencionais de elasticidade. A recuperação da forma por meio da SE, de acordo com Funakubo e Kennedy (1987), bem como Otsuka e Wayman (1998), não necessita de alteração na temperatura da LMF para que ocorram as transformações de fase, esta ocorre pela aplicação ou retirada da tensão aplicada.

A LMF na fase austenita recebe uma tensão externa suficiente para induzir a formação de martensita no material, a martensita induzida pela tensão. Essa transformação, causa enorme deformação no material, graças ao SE, a deformação recuperável pode chegar a cerca de 8%, que é recuperada quase instantaneamente com o alívio da tensão aplicada. A transformação de fase durante o SE é representada na Figura 14. De acordo com Funakubo e Kennedy (1987), Otsuka e Wayman (1998) e Rao, Srinivasa & Reddy (2015), a LMF exibirá a SE caso a temperatura A_f for menor que a temperatura de trabalho.

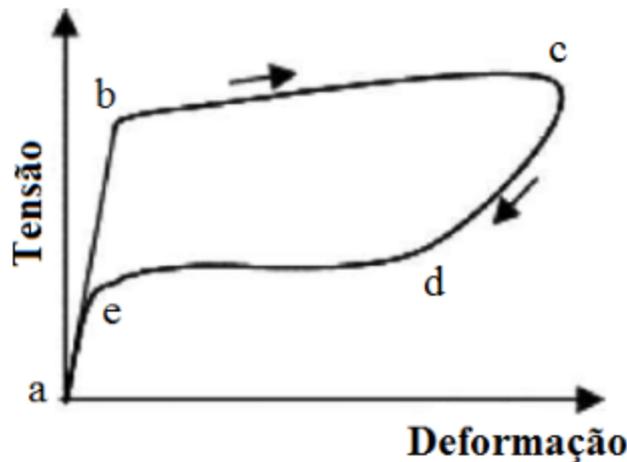
Figura 14 - Transformação de fases na super elasticidade



Fonte: Chopra, 2002.

O comportamento mecânico da SE é representado na Figura 15. No ponto (a) o material não está submetido a tensões, no estado sem deformação. Aplicando uma tensão, o material entra no regime elástico, na fase austenita, que vai do ponto (a) ao ponto (b). Este ponto representa a tensão crítica para a formação da martensita demaçada, em que se inicia a nucleação e crescimento da martensita induzida pela tensão. Entre o ponto (b) e o ponto (c) ocorre o crescimento das variantes de martensita induzida pela tensão, em que existe um sensível acréscimo na deformação do material sem um aumento considerável na tensão. A partir do ponto (c) há um alívio da tensão aplicada e o material apresenta recuperação elástica da deformação. O ponto (d) é o valor de tensão no qual a martensita induzida pela tensão se torna instável e em seguida o material sofre a TR, que vai do ponto (d) ao ponto (e). A deformação residual, de acordo com Santos (2013), é recuperada por meio do efeito elástico.

Figura 15 - Comportamento mecânico típico da super elasticidade



Fonte: Adaptado de Chopra, 2002.

1.5.3 Relação entre EMF e SE

Abordou-se, nos tópicos anteriores, o EMF e a SE separadamente, mas são fenômenos inter-relacionados. O EMF ocorre por meio de dois mecanismos, dependendo da temperatura do ensaio. Quando a temperatura é inferior ou igual a M_f o modelo de acomodação da estrutura cristalina preferencial é a maclação. A deformação neste caso é da martensita. Em temperaturas superiores a M_f , uma parte ou a totalidade da deformação ocorre pela transformação martensítica induzida por tensão, e o mecanismo de deformação é semelhante

ao caso de superelasticidade, diferenciando-se por esta formar uma martensita em que sua estabilidade dependerá da aplicação ou da ausência de tensão externa (OTSUKA E REN, 2005).

Enquanto EMF e SE são propriedades distintas, a força motriz é a mesma, ou seja, a diferença de energia livre de Gibbs entre a fase B2 e a martensita. Nesse mister, as ligas termoelásticas favorecem o EMF e a SE graças à pequena força motriz para a TMR (evidenciado por uma pequena histerese térmica), o que evita a introdução de discordâncias, e à presença de muitas maclas móveis, permitindo a reversibilidade cristalográfica. Salienta-se que uma estrutura ordenada tem ligação direta com a reversibilidade cristalográfica e a não ocorrência de deslizamento (OTSUKA E WAYMAN, 1998).

1.6 Simulação Computacional

Nas últimas décadas as simulações computacionais, ou experimentos virtuais, vêm se tornando uma ferramenta muito importante em pesquisas científicas em diversos campos do conhecimento. Isso se deve a que uma simulação computacional conduzida em um conjunto relativamente pequeno de átomos ou moléculas, sob determinados modelos de interação interatômica, permite direcionar um procedimento experimental ou até mesmo substituir um experimento real. Portanto, o estudo de fenômenos que até então eram muito difíceis ou até impossíveis de serem realizados por experimentos convencionais, são realizados computacionalmente com um custo relativamente baixo e alta precisão, favorecendo o desenvolvimento de novos materiais. Neste item são apresentados de maneira sucinta alguns conceitos relevantes à simulação computacional dando ênfase ao estudo das TM.

1.6.1 Dinâmica Molecular

A Dinâmica molecular (DM) clássica baseia-se em resolver as equações de movimento newtonianas, para um determinado sistema de partículas, por meio da integração numérica. Portanto, a DM é um método determinístico porque através da posição e da velocidade de

cada partícula num determinado instante, o estado do sistema será previsto em qualquer outro instante, passado ou futuro.

Como a DM está baseada na segunda lei Newton, a qual é uma equação de segunda ordem, é necessário fornecer dois parâmetros iniciais para realizar o desenvolvimento correto da dinâmica do sistema. Deste modo, é conveniente situar inicialmente as partículas nas posições de uma rede cristalina, e evitar sobreposição indesejada entre elas, gerando uma caixa de simulação que pode adotar diferentes geometrias. A grande vantagem do método de DM, conforme Goldstein (1980), é que além de calcular os valores esperados de diversas observáveis físicas, também permite o cálculo de fenômenos dinâmicos, como transporte de calor ou carga, ou mesmo relaxamento de sistemas fora do equilíbrio.

Como mencionado anteriormente, o método de simulação de DM baseia-se na resolução da segunda lei de Newton:

$$a_{ix} = \frac{F_{ix}}{m_i} = \frac{d^2x_i}{dt^2} \quad (1)$$

Onde a força que uma dada partícula do sistema experimenta pela ação das partículas vizinhas vem dada por:

$$F_{ix} = -\frac{dU}{dx_i} \quad (2)$$

Destarte, se conhecendo a força atuante sobre cada átomo do sistema, obtém-se a sua aceleração. Esta força é proveniente de um potencial de interação, U , entre os átomos do sistema, de um agente externo ou de ambos os fatores.

A integração numérica das equações de movimento nos permite obter então suas velocidades e posições em todos os instantes de tempo, para finalmente prever numericamente as propriedades macroscópicas do sistema. Na resolução da integração numérica são utilizados intervalos de tempo muito pequenos que estão relacionados a frequência de vibração dos átomos, sendo da ordem dos pico-segundos, a fim de manter sempre ativo o princípio físico de conservação de energia do sistema. As médias estatísticas de equilíbrio são em geral calculadas como médias temporais ao longo do tempo de observação. No entanto, Frenkel e Smit (2002) reforçam que estas podem também ser calculadas como médias de espaço de uma função dependendo do fenômeno em estudo, de acordo ao teorema ergódico.

Moein e Mousavi (2018) ressaltam que a praticidade dos estudos de simulação de DM clássica está no uso da função do potencial interatômico, que é aquele que determina os

resultados das simulações. Um potencial corretamente parametrizado tem a capacidade de gerar resultados adequados e realizar previsões no comportamento do sistema em determinadas condições.

Na simulação computacional, as integrações das equações de movimento são realizadas em intervalos de tempo Δt , inferiores à frequência de vibração da rede. Em todos os algoritmos de integração assume-se que as posições, as velocidades e as acelerações possam ser aproximadas por uma série de expansão de Taylor, de modo que:

$$r(t + \Delta t) = r(t) + v(t)\Delta t + \frac{1}{2}a(t)\Delta t^2 + \dots \quad (3)$$

$$v(t + \Delta t) = v(t) + \frac{1}{2}b(t)\Delta t^2 + \dots \quad (4)$$

$$a(t + \Delta t) = a(t) + b(t)\Delta t + \dots \quad (5)$$

Onde r é a posição, v é a velocidade e a a aceleração do átomo. No período de tempo Δt , são calculadas tanto r , v e a , para cada átomo do sistema utilizando o método das diferenças finitas. Existem diversos algoritmos computacionais tais como o algoritmo de Verlet, o algoritmo de Leap-frog, o algoritmo da velocidade de Verlet, o algoritmo de Beeman, conforme Leimkuhler e Mathews (2013), entre outros, que são utilizados para realizar as integrações das equações de movimento correspondentes, cada um apresenta suas particularidades as quais não serão discutidas neste trabalho, contudo, considera-se que um bom algoritmo é aquele que fornece uma boa acurácia nas expressões de velocidade, permite uma melhor conservação de energia e realiza os cálculos no menor tempo possível.

Em geral, as posições iniciais podem ser obtidas a partir das estruturas cristalinas e, a distribuição inicial de velocidades é geralmente determinada a partir de uma distribuição aleatória, com as magnitudes em conformidade com a temperatura exigida e corrigida para que a quantidade de momento linear total do sistema seja equivalente a zero, isto é:

$$P = \sum_{i=1}^N m_i v_i = 0 \quad (6)$$

As velocidades, v_i , são frequentemente escolhidas aleatoriamente a partir da distribuição de Maxwell-Boltzmann ou distribuição Gaussiana, a uma dada temperatura, T , o que fornece a probabilidade de um átomo i ter uma velocidade v na direção x à temperatura determinada. A temperatura pode ser calculada a partir das velocidades usando a relação:

$$T = \frac{1}{3N} \sum_{i=1}^N \frac{|P_i|}{2m_i} \quad (7)$$

Onde N é o número total de átomos do sistema e P_i e momento linear do átomo i .

1.6.2 Potenciais Interatômicos

Como foi mencionado anteriormente, para se obter sucesso nas simulações atomísticas de dinâmica molecular é necessário conhecer o comportamento de interação atômica. Deste modo, a escolha do potencial de interação atômica é de extrema importância e, em geral depende do tipo de material em estudo.

Em princípio, o potencial interatômico pode ser calculado resolvendo a equação de Schrodinger para as posições atômicas de interesse. Como é sabido, segundo Chistyakova & Tran (2016), o nível mais profundo de descrição da matéria é dado pela função de onda do elétron de Schrodinger, que depende das coordenadas espaciais. O quadrado da função de onda determina a probabilidade de encontrar elétrons nesta área. A solução da equação de Schrodinger de muitos corpos é muito complexa, entretanto, pode ser resolvida mediante técnicas especiais *ab-initio*, como a teoria do funcional de densidade (DFT), entre outras, como ressaltado por Parr & Yang (1989) e Besseova et al (2009). Em geral as técnicas *ab-initio* geram N equações eletrônicas de campo auto consistente, parametricamente dependentes das posições atômicas. O tempo de cálculo para resolver essas equações aumenta fortemente com o número de elétrons do sistema, de modo que esses tipos de técnicas tornam o estudo impraticável.

Neste contexto, os métodos semiempíricos se tornam indispensáveis diminuindo fortemente o tempo de cálculo computacional, mostrando ampla versatilidade na solução de problemas e de ampla praticidade. Nos métodos semiempíricos, em geral, os potenciais interatômico são ajustados a dados experimentais ou obtidos via simulações *ab-initio*.

Em metais e ligas metálicas, o potencial mais utilizado é o potencial de átomo imerso (EAM), o qual apresenta diversas formas funcionais na análise da energia de interação. Entre estas merecem destaque os modelos de Finnis-Sinclair, Sutton-Chen e MEAM, etc. O potencial EAM assume que o potencial interatômico é uma função das posições de todos os átomos e moléculas na caixa de simulação, permitindo calcular e prever várias propriedades do estado fundamental dos metais, sendo os principais: parâmetros de rede, constantes

elásticas, energia de formação de vacâncias, energia de sublimação, entre outras, que são uma limitação dos potenciais de pares.

No potencial EAM a energia total de um sistema monoatômico, E , de uma determinada configuração atômica é dada pela Equação 8, Finnis & Sinclair (1984).

$$E = \frac{1}{2} \sum_{ij} \phi(r_{ij}) + \sum_i F(\bar{\rho}_i) \quad (8)$$

Onde $\phi(r_{ij})$ é um potencial de pares dependente unicamente da distância, r_{ij} , de separação dos átomos i e j . F é a energia de imersão induzida no sítio i por todos os outros átomos do sistema, isto é, uma função da densidade eletrônica ($\bar{\rho}_i$) da matriz, dada por:

$$\bar{\rho}_i = \sum_{j \neq i} \rho(r_{ij}) \quad (9)$$

sendo $\bar{\rho}_i$ é a densidade de elétrons da matriz no local do átomo i , e $\rho(r_{ij})$ é a função de densidade atômica.

Assim, a energia de cada átomo i do sistema é definida como a soma da energia da interação de pares desse átomo com os demais átomos do sistema, mais a energia da função imersa. A função imersa diferencia o potencial EAM dos potenciais de pares, considerando a influência do ambiente devido a sua dependência da densidade eletrônica total de todos os átomos, exceto o átomo para o qual a energia é calculada.

Uma limitação importante no potencial EAM é que não permite determinar adequadas propriedades de uma ampla gama de metais, especialmente com estrutura hexagonal compacta (HCP). Portanto, perde capacidade preditiva ao modelar sistemas metálicos com elementos que tem estruturas cristalinas diferentes.

Para eliminar essas limitações do potencial EAM, especialmente devido às ligações direcionais dos metais de transição, Baskes (1992 e 1997) propôs uma modificação ao potencial EAM, nomeando como potencial do átomo imerso modificado (MEAM). A formulação matemática do MEAM tem como base as equações, acima apresentadas, do potencial de EAM. Entretanto, se adiciona um termo dependente do ângulo à energia de imersão, para considerar as componentes das ligações covalentes. Deste modo, o potencial MEAM representa uma generalização do potencial EAM, mostrando uma adequada descrição de ligações metálicas e covalentes em um único formalismo, podendo ser aplicado em metais com diversas estruturas, CCC por Daw & Baskes (1984), FCC por Moein et al. (2018) e HCP por Zhou et al. (2016); semicondutores por Luo (2010), ligas binárias por Ward et al. (2012), ligas ternárias por Kang et al. (2009) e óxidos por Lee et al. (2017), etc.

Inicialmente, o potencial MEAM considerou as interações entre átomos da camada mais próxima, isto é, os vizinhos mais próximos. Contudo, o modelo proposto por Lee e Baskes (2000), denominado como 2NN-MEAM, considera as interações atômicas até distâncias dos segundos vizinhos mais próximos, sendo atualmente de amplo uso na modelagem de ligas com memória de forma de diversos sistemas como no sistema CuZr (KIM & LEE, 2006). Por esse motivo, neste trabalho é adotado o potencial 2NN-MEAM, parametrizados por Kim et al. (2017) para simular as transformações martensíticas das ligas do sistema Ni-Ti.

Como mencionado anteriormente, os potenciais MEAM, tem sua base matemática nas equações que descrevem o potencial EAM. Entretanto, apresenta algumas modificações fundamentais, como mostra a equação a seguir, que representa a energia total deste potencial.

$$E = \frac{1}{2} \sum_{ij(j \neq 1)} S_{ij} \phi_{ij}(r_{ij}) + \sum_i F_i(\bar{\rho}_i) \quad (10)$$

Onde, F_i denota o custo de energia para inserir o átomo i em um local onde a densidade de elétrons é ρ_{ij} . ϕ_{ij} representa a interação entre o par de átomos i e j e, S_{ij} é a função de triagem ou filtração da interação entre o átomo i e os vizinhos j , deste modo, as interações dependem do meio atômico local.

A densidade eletrônica total é obtida a partir da combinação da densidade eletrônica parcial de diferentes contribuições angulares com o fator de ponderação $t^{(h)}$ onde h assume valores de 1 a 3. Cada densidade eletrônica parcial é uma função da configuração atômica e da densidade eletrônica $\rho^{a(h)}$ ($h = 0 - 4$), segundo a relação:

$$\rho^{a(h)}(R) = \rho_0 \exp(-\beta^{(h)}[R/r_e - 1]) \quad (11)$$

Onde ρ_0 , $\beta^{(h)}$ e r_e são o fator de escala de densidade de eletrônica, os comprimentos de decaimento e, a distância do vizinho mais próximo em equilíbrio da estrutura de referência, respectivamente.

2 METODOLOGIA COMPUTACIONAL

Neste capítulo, descreve-se a metodologia computacional utilizada na obtenção da liga $\text{Ni}_{50}\text{Ti}_{50}$, também como das ligas com composições próximas à equiatômica. As simulações realizadas correspondem a DM clássica utilizando o software LAMMPS (*Large-scale Atomic/Molecular Massively Parallel Simulator*) distribuído pela *Sandia National Laboratories* (PLIMPTON, 1995) e, o potencial MEAM, apresentado anteriormente. A seguir serão descritos os aspectos fundamentais da metodologia seguida nas diversas simulações utilizadas neste trabalho.

2.1 Processamento das ligas NiTi equiatômicas

No estudo das ligas de composição equiatômica utilizou-se inicialmente um sistema composto de 2000 átomos, dispostos em $10 \times 10 \times 10$ células da estrutura cristalina cúbica B2 (NiTi). Nesta configuração 1000 átomos correspondem ao titânio e 1000 átomos ao níquel, respectivamente. Para eliminar os efeitos de borda e/ou superfície foram consideradas condições de contorno periódicas nas três direções cartesianas. As interações atômicas foram modeladas usando o potencial MEAM parametrizado por Ko et al. (2015).

Uma vez construída a liga, o sistema foi submetido à minimização de energia a 0 K, de acordo ao método do gradiente conjugado e, posteriormente relaxado a 100 K por um período de 10 ps, sob o ensemble canônico NVT. As transformações de fases, termicamente induzidas, foram realizadas através do ciclo aquecimento – resfriamento, às taxas de 7, 5, 3,5 e 2 K/ps, com controle de temperatura e pressão sob o ensemble isotérmico – isobárico (NPT) no intervalo de temperaturas de 100 a 500 K. Este ensemble oferece controle de temperatura e pressão em condições próximas dos experimentos reais.

As diversas taxas de aquecimento e resfriamento foram realizadas para avaliar a influência dessas taxas nas transformações de fases, e verificar se nas transformações existe alguma componente difusional. Além disso, foram realizadas simulações aumentando o tamanho do sistema para verificar a influência deste importante parâmetro nas temperaturas de transformação.

A análise pós-processamento foi realizada através da análise de difração de raios-X (DRX) e da difração de elétrons (DE) obtidos através do LAMMPS, utilizando o comprimento de onda K_α do cobre, $\lambda = 0,15418$ nm, e comparados com os padrões de

difração da base de dados ICSD. Além disso, os padrões de difração de elétrons obtidos das simulações em LAMMPS foram comparados com os padrões teóricos gerados a partir dos arquivos CIF das fases B2, R e B19', respectivamente. Os dados gerados no LAMMPS, correspondentes à DE, foram processados no software Visit (HANK CHILDS ET AL., 2012) e comparados com os padrões teóricos obtidos no software livre CrysBox (KLINGER, 2015). A análise gráfica das estruturas B2, B19' e R foram obtidas através do software Ovito (STUKOWSKI, 2010). Detalhadas explicações e manuais de uso destas uteis ferramentas Visit, CrysBox e Ovito, podem ser obtidas diretamente nos sites correspondentes, entretanto neste manuscrito serão descritas brevemente, posteriormente.

2.1.1 Difração de raios-X (DRX)

A DRX é uma das ferramentas de amplo uso na caracterização de materiais devido a sua facilidade na identificação das diversas fases presentes nos materiais. O princípio de funcionamento está baseado no fenômeno de interação da radiação com a matéria, neste caso, entre o feixe de raios-X incidente e os elétrons dos átomos componentes de um material. Esta interação gera como resultado diversos fenômenos sendo a difração relacionada ao espalhamento coerente. A detecção dos fótons espalhados em ângulos específicos, devido à interação coerente, constitui o feixe difratado.

De forma geral, os diagramas de DRX são obtidos via experimentos em difratômetros ou em síncrotrons. Em LAMMPS o cálculo da intensidade de DRX, conforme descrito por Coleman et al. (2006), depende de uma malha de nós da rede recíproca definida por todo o domínio de simulação (ou manualmente) a partir de uma radiação simulada de comprimento de onda, λ , sendo em geral usada o comprimento de onda $K\alpha$ do cobre ($\lambda = 0.15418$ nm). A intensidade da DRX, I , em cada ponto da rede recíproca, k , é calculada a partir do fator de estrutura F , usando as equações (COLEMAN ET AL, 2013):

$$I = L_p(\theta) \frac{F^*F}{N} \quad (12)$$

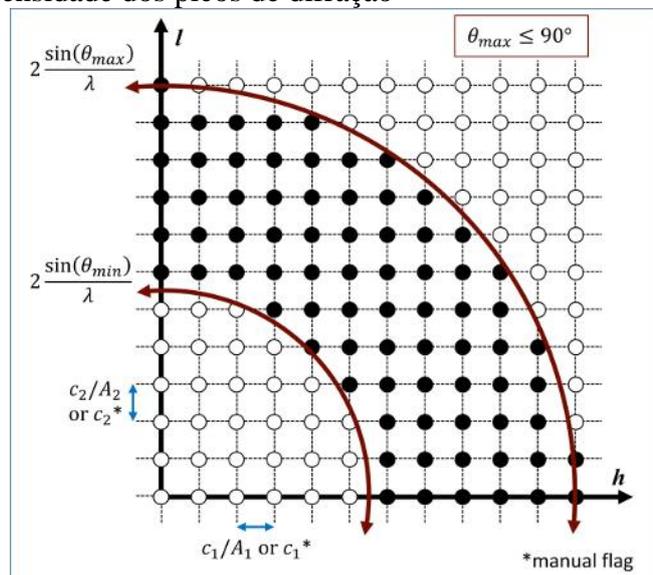
$$F(\mathbf{k}) = \sum_{j=1}^n f_j(\theta) \exp(2\pi i \mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_j) \quad (13)$$

$$L_p(\theta) = \frac{1 + \cos^2(2\theta)}{\cos(\theta) \sin^2(\theta)} \quad (14)$$

$$\frac{\sin\theta}{\lambda} = \frac{|k|}{2} \quad (15)$$

As intensidades de difração são calculadas em uma malha tridimensional. O espaçamento da malha é definido ou (a) pelo domínio inteiro da simulação, ou (b) manualmente usando os valores selecionados, conforme mostrado no diagrama 2D apresentado na Figura 16.

Figura 16 - Representação esquemática da malha de rede recíproca utilizada por Lammmps para cálculo da intensidade dos picos de difração



Fonte: Adaptação do site do Lammmps¹

Para uma malha definida pelo domínio da simulação, uma grade retilínea é construída com espaçamento $c \cdot \text{inv}(A)$ ao longo de cada eixo da rede recíproca. Nesta expressão, A representa os vetores correspondentes às bordas da célula de simulação. Se uma ou duas direções tiverem condições de contorno não periódicas, o espaçamento nessas direções será definido a partir da média dos comprimentos (invertidos) da caixa, com condições de contorno periódicas. As malhas definidas pelo domínio de simulação devem conter pelo menos um contorno periódico.

¹ Disponível em: <<https://www.lammps.org/>>. Acesso em: 20 dez. 2020

Se o sinalizador *manual* for incluído, a malha dos nós da rede recíproca será definida usando os valores de c para o espaçamento ao longo de cada eixo da rede recíproca. Observe que o mapeamento manual da rede recíproca espacial é bom para comparar resultados de difração de várias simulações; no entanto, pode reduzir a probabilidade de que as reflexões de Bragg sejam satisfeitas, a menos que pequenos parâmetros de espaçamento da ordem de $0,05 \text{ \AA}^{-1}$ sejam implementados. As malhas com espaçamento manual não exigem um contorno periódico.

Os limites da malha de rede recíproca são determinados pelo intervalo de ângulos de espalhamento explorados. Os parâmetros 2θ permitem ao usuário reduzir a faixa do ângulo de dispersão apenas para a região de interesse, o que reduz o custo da computação.

2.1.2 Ovito

O *Open Visualization Tool*, OVITO é um software de visualização 3D, análise e animações projetado para pós-processamento de dados atomísticos obtidos a partir de simulações de dinâmica molecular ou Monte Carlo. Este software oferece diversas ferramentas de análise entre as que se destacam algoritmos como CNA, Voronoi, centro de simetria, entre outras de amplo uso em simulações atomísticas. Ampla explicação é dada no site do programa (OVITO, 2021).

2.1.3 VisIt

O VisIt (VISIT, 2021) é outra das ferramentas de análise pós processamento amplamente utilizada nesta dissertação. Corresponde a uma ferramenta de código aberto, interativa, escalável, de visualização, animação e análise de estruturas cristalinas. O software permite a visualização e análise interativa de dados que variam em escala, desde pequenos tamanhos ($<10^4$ núcleos) a grandes projetos ($>10^5$ núcleos). O software permite aos usuários gerar visualizações rápidas, animá-las com o tempo, manipulá-las com uma variedade de operadores e expressões matemáticas e salvar as imagens e as animações resultantes. O VisIt contém um rico conjunto de recursos de visualização para permitir que os usuários visualizem uma ampla variedade de dados, incluindo campos escalares e vetoriais definidos em malhas estruturadas, adaptáveis e não estruturadas bidimensionais e tridimensionais (2D e 3D). Devido ao seu design de *plug-in* personalizável, o VisIt é capaz de visualizar dados de mais

de 120 formatos de dados científicos diferentes. Para um maior alcance de sua utilização se recomenda aos usuários revisar o site do software (VISIT, 2021).

Nesta dissertação, o software VisIt foi utilizado para o tratamento dos dados de difração de elétrons obtidos nas simulações em Lammmps. Dados de difração de elétrons, em formato vtk, foram obtidos em diversos estados das simulações nas etapas de aquecimento e resfriamento para se analisar a evolução da estrutura do material. Deste modo, é possível entender a formação de maclas ou segundas fases no material em estudo.

2.1.4 CrysTbox

Como mencionado anteriormente, no estudo e na caracterização de materiais a difração de elétrons está na escala nano, que decorre da natureza ondulatória dos elétrons. De forma similar à DRX, esta técnica fornece diversas informações tais como estrutura cristalina, parâmetros de rede, orientação em relação ao feixe de elétrons incidentes, diferença de orientações cristalográficas entre dois ou mais monocristais, defeitos, entre outras características. Contudo, a obtenção dos padrões de difração de elétrons é difícil de ser obtida devido ao alto custo dos equipamentos, indisponíveis em grande parte dos laboratórios. Neste contexto a obtenção virtual dos padrões de difração de elétrons é fundamental na caracterização dos materiais.

O software CrysTBox ou “*Crystallographic Tool Box*” desenvolvido por Klinger (2015) permite uma análise cristalográfica através de imagens geradas computacionalmente a partir de arquivos CIF (*Crystallographic Information File*), os quais são obtidos, em geral com dados obtidos experimentalmente. Suas ferramentas são capazes de análises altamente precisas de imagens de alta resolução, bem como dos padrões de difração de monocristais (pontos), discos e anéis (policristais) e são estendidas para incluir uma ferramenta para medir automaticamente a espessura da amostra a partir de microscopia eletrônica de transmissão (MET). Além disso, também é possível identificar parâmetros como: índices de planos cristalográficos, estruturas cristalinas e interfaces entre fases.

Existem três principais ferramentas para uma análise automatizada do padrão de difração de elétrons e visualização cristalográfica. Em primeiro lugar, o diffractGUI determina o eixo da zona a partir dos pontos de difração de área selecionada, difração de feixe convergente ou nanodifração e permite a indexação de reflexões individuais. Em segundo lugar, o ringGUI identifica planos cristalográficos correspondentes aos anéis representados no

padrão de difração do anel e pode selecionar o material da amostra em uma lista de candidatos. O diffractGUI e o ringGUI empregam métodos de visão computacional para uma análise rápida, robusta e precisa. Em terceiro lugar, o cellViewer é uma ferramenta de visualização intuitiva que também é útil para cálculos cristalográficos ou para fins educacionais. O diffractGUI e o cellViewer podem ser usados juntos durante uma sessão de microscopia eletrônica de transmissão para determinar as inclinações do suporte de amostra necessárias para atingir o eixo de zona desejado. Todas as ferramentas oferecem uma interface gráfica do usuário.

2.2 Processamento das ligas $\text{Ni}_{100-x}\text{Ti}_x$

A metodologia da obtenção das ligas $\text{Ni}_{100-x}\text{Ti}_x$ ($x = 55, 52,5, 47,5, 45$) é similar com as utilizadas na obtenção da liga equiatômica, entretanto, apresenta uma etapa diferente que consiste na modificação das frações atômicas dos elementos para se obter a composição correspondente a cada liga.

A obtenção da liga, com composição diferente da equiatômica, parte da estrutura cúbica B2, como descrito anteriormente. Como esta estrutura apresenta o mesmo número de átomos de Ni que de Ti, uma fração dos átomos de Ti são substituídos por Ni para se obter o número de átomos específico, correspondente a estequiometria de cada liga. Por exemplo, para a liga $\text{Ni}_{55}\text{Ti}_{45}$ o número de átomos de Ni necessário é de 1100 com 900 átomos de Ti, respetivamente. Deste modo, é preciso substituir 100 átomos de Ti por Ni, antes da liga ser submetida à minimização de energia e posterior relaxação a 100 K. Após a liga ser obtida com a correta estequiometria, é submetida a minimização de energia e posteriormente realizada a estabilização do sistema em 100 K. Na sequência as ligas são submetidas a ciclos de aquecimento e resfriamento na faixa de temperaturas de 100 a 500 K.

A caracterização estrutural das ligas foi realizada de forma similar à liga equiatômica, isto é, mediante DRX e DE.

3 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Neste capítulo são apresentados os resultados obtidos das simulações realizadas nas diversas ligas do sistema Ni-Ti. Inicialmente serão apresentados e discutidos os resultados da liga de composição equiatômica e posteriormente as ligas com composições diferentes.

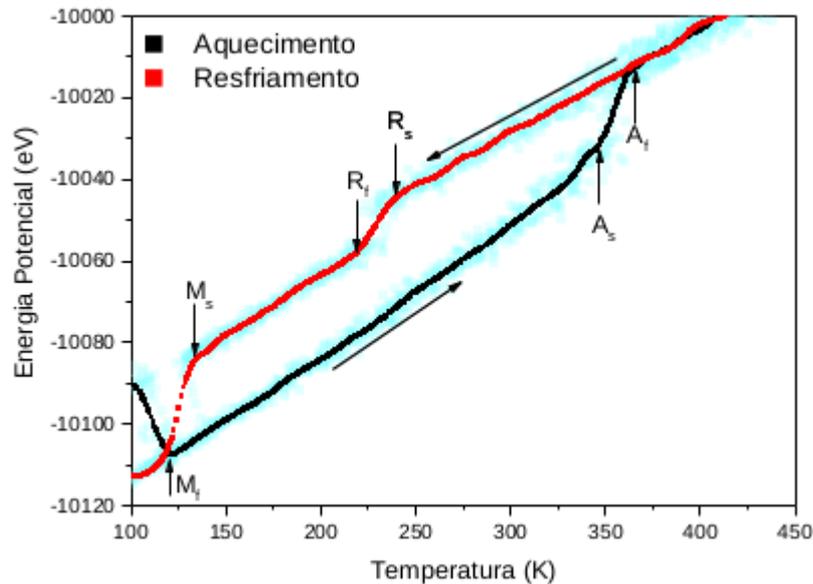
3.1 Liga NiTi equiatômica

A Figura 17 apresenta o gráfico da energia potencial em função da temperatura durante o resfriamento e aquecimento da liga, enquanto que a Tabela 1 resume os valores encontrados para as temperaturas A_s , A_f , R_s , R_f , M_s e M_d durante o ciclo térmico.

A etapa de aquecimento iniciou-se a 100 K sob a hipótese de que, a essa temperatura, o material está na fase austenítica B2. Observa-se que há uma queda brusca de energia potencial, numa faixa de temperaturas próximas a 100 K, indicando que há transformação de fases. Neste caso, a fase metaestável B2 inicial se transforma na fase B19', termodinamicamente estável em baixas temperaturas. A fase B19', que corresponde à martensita deste sistema, permanece até atingir a temperatura de 350 K, nomeada como A_s . Nessa temperatura, o material dá início a transformação austenítica finalizando na temperatura de 370 K, nomeada como A_f , que indica o fim da transformação austenítica. Em temperaturas superiores, o material permanece com a mesma estrutura.

Na etapa do resfriamento observa-se uma faixa de temperaturas, onde há uma pequena queda de energia potencial que indica a formação da fase martensítica intermediária R, com início na temperatura de 250 K (R_s) e fim em aproximadamente 220 K (R_f). A fase R permanece até o início de formação da martensita B19', na temperatura nomeada como M_s em aproximadamente 125 K. Além disso, observou-se que a transformação de martensita para austenita (aquecimento) e o ciclo reverso austenita para martensita (resfriamento) não ocorrem à mesma temperatura. O aquecimento e o resfriamento, portanto, não se sobrepõem, de modo que essa transformação exibe uma histerese térmica. Pequenas histereses facilitam o EMF, uma vez que a força motriz necessária para a transformação é muito pequena, a interface entre a fase mãe (austenita) e a martensita é muito móvel ao resfriar e aquecer, e as transformações são cristalograficamente reversíveis no sentido de reverter a transformação martensítica (TM) para a fase mãe na orientação original. Este tipo de transformação é dito termoelástica (COELHO et al., 2016).

Figura 17 - Energia potencial em função da temperatura durante o resfriamento e aquecimento da liga



Fonte: O autor, 2020.

Tabela 1- Temperaturas de transformação durante as etapas de aquecimento e resfriamento

	A_s [K]	A_f [K]	R_s [K]	R_f [K]	M_s [K]	M_f [K]
Aquecimento	350	370	-	-	-	-
Resfriamento	-	-	250	220	125	120
*Exp. Aq.	280	295	-	-	-	-
*Exp. Resf.	-	-	-	-	268	253

* Dados experimentais obtidos de Lagoudas (2008).

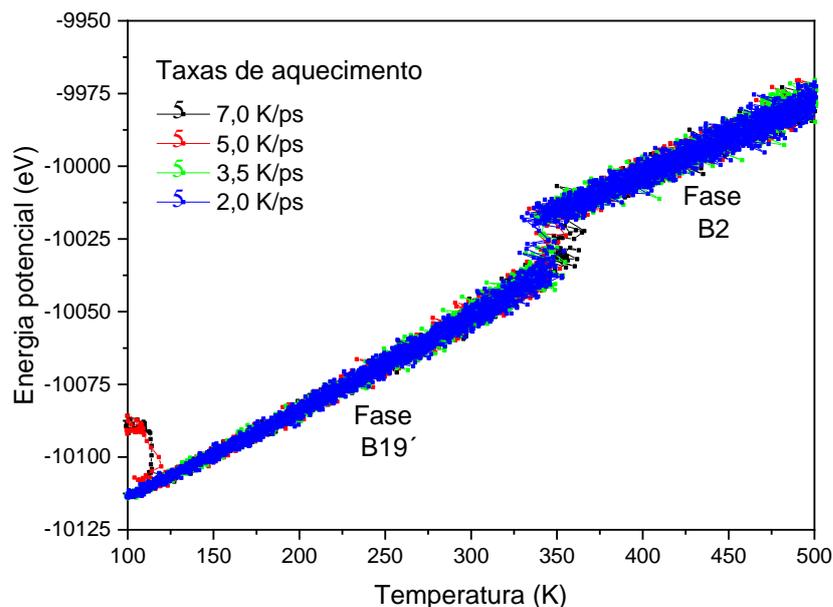
Fonte: O autor, 2020.

Por outro lado, pode-se observar na Tabela 1 alguns dos valores das temperaturas de transição obtidas experimentalmente. Muito embora os valores não são únicos, pois dependem fortemente da história termomecânica da liga, observa-se que os valores obtidos neste trabalho se afastam dos valores experimentais em valores relativamente elevados, superior a 70 Kelvin. Esta discrepância de valores é normal nas simulações de DM devido à influência do tamanho do sistema, o tipo de potencial, altas taxas de aquecimento – resfriamento, etc. Deste modo, pode-se dizer que os valores obtidos neste estudo, via DM, estão em concordância com os resultados experimentais. Além disso, a fase R nem sempre é obtida nos experimentos reais pois esta pode ser induzida, na liga NiTi equiatômica, por ciclagem térmica e envelhecimento específicos (KOK, et al. 2016).

Diversos estudos mostram que as temperaturas de transformação martensítica em ligas NiTi estão relacionadas à presença de defeitos de rede, como proposto por Morawiec, et al. (1995) & Todoroki & Tamura (1987). De acordo com Wu et al. (1996), quando o número de defeitos induzidos por trabalho a frio é muito alto a transformação martensítica é suprimida e, em vez disso, se promove a formação da fase R. Deste modo, as tensões residuais induzidas pelos defeitos gerados no trabalho à frio são responsáveis pela transformação para a fase R (LIN et al. 1991). Todavia, ressalta-se que no presente estudo não se considera a influência dos defeitos devido à deformação plástica, portanto, a formação da fase R é devido puramente às tensões elásticas geradas pelo gradiente térmico e os defeitos cristalinos presentes na estrutura B2.

É amplamente aceito que as transformações martensíticas são atérmicas (SLOUGH, 2007) e não dependem da taxa de aquecimento ou resfriamento, isto é, não dependem da difusão atômica sendo a força motriz principalmente relacionada à energia elástica que surge devido a efeitos cisalhantes, induzidos pelas tensões térmicas ou mecânicas. A Figura 18 e a Figura 19 apresentam, respectivamente, as curvas de aquecimento e resfriamento a diversas taxas na liga NiTi. É possível observar que durante o aquecimento a transformação da fase B19' para a B2 não é influenciada pela taxa de aquecimento, e a temperatura de transformação permanece fixa, como se observa na Figura 18.

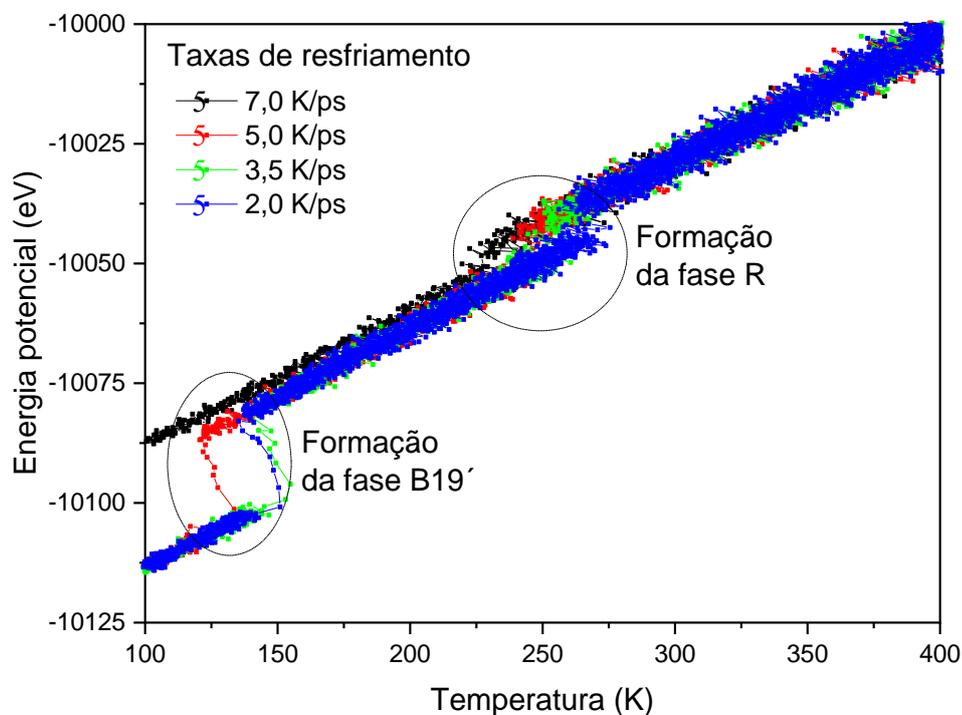
Figura 18 - Energia potencial em função da temperatura durante o aquecimento da liga NiTi em diferentes taxas.



Fonte: O autor, 2020.

As curvas de resfriamento da Figura 19 mostram que há variação nas temperaturas de transformação em função da taxa de resfriamento. Este fenômeno está relacionado principalmente com a nucleação das fases R e B19' a partir das fases mãe. A nucleação, homogênea ou heterogênea, é um fenômeno termicamente ativado que se reflete claramente em aumento ou diminuição da temperatura de transformação em função da taxa utilizada no processamento. Os resultados obtidos evidenciam que as transformações martensíticas apresentam determinada influência dos fenômenos difusionais que conduzem à modificação das temperaturas de transição.

Figura 19 - Energia potencial em função da temperatura durante o resfriamento da liga NiTi em diferentes taxas.

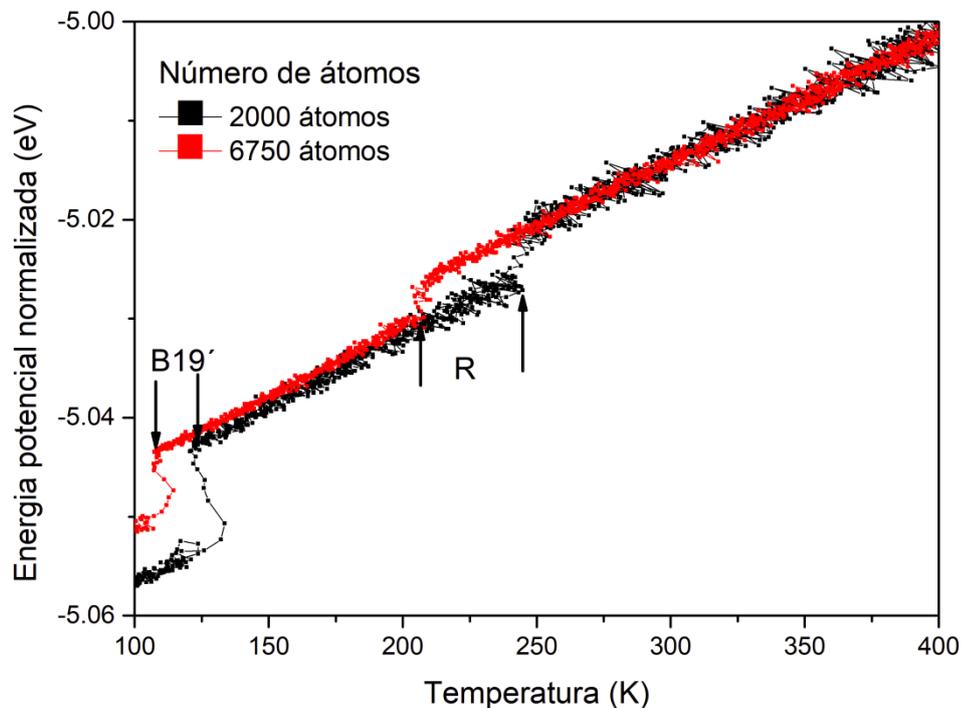


Fonte: O autor, 2020.

Por outro lado, a teoria de transformações martensíticas considera que as temperaturas das transformações de fases nas ligas NiTi, dependem fortemente do tamanho do sistema também como da composição da liga (ISHIDA & HIWATARI, 2007). Para a liga NiTi, em estudo, observou-se que uma variação na quantidade de átomos (tamanho do sistema), durante o aquecimento, influencia a energia potencial, mas não altera a faixa de temperaturas das transformações, como se observa nas curvas de energia potencial vs. temperatura, durante o resfriamento na Figura 20.

De acordo com Ko, et.al. (2015), para a liga equiatômica, num sistema composto de 384 átomos, a temperatura M_s é aproximadamente de 350 K, aumentando o tamanho do sistema, o superresfriamento aumenta, e a temperatura M_s converge para 230 K. Para a temperatura A_f , um comportamento mais complexo é observado. A transformação de fases, B2 – R, apresenta histerese de aproximadamente 1,5 °C, considerada muito pequena, além de favorecer a utilização do material em aplicações como atuadores térmicos (OTSUKA, 1990). Os resultados obtidos, ao analisar o tamanho do sistema, mostram que as temperaturas de transformação diminuem quando o tamanho do sistema aumenta, em bom acordo com os resultados de Ko e colaboradores (KO, et al., 2015).

Figura 20 - Energia potencial em função da temperatura durante o resfriamento e aquecimento da liga para diferentes tamanhos do sistema.

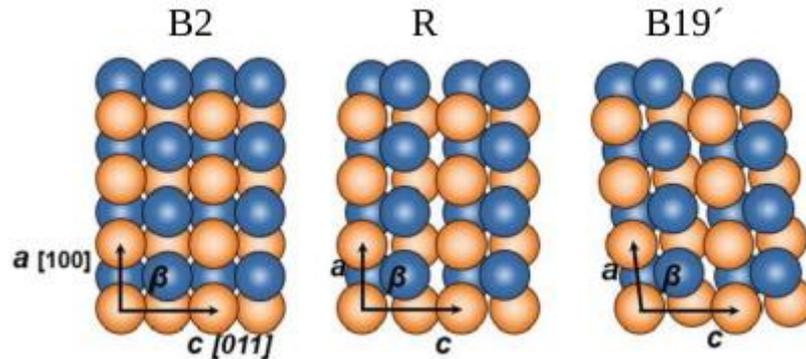


Fonte: O autor, 2020.

Importante ressaltar que a formação da fase R é uma variação da fase B19' e, por conseguinte, sua diferença está basicamente no ângulo dos sistemas cristalinos, conforme com Haskins & Lawson (2017), como se observa nas representações esquemáticas das fases na Figura 21 (KO, et al. 2015). Segundo Stroz (2003), a presença da fase R pode estar relacionada à composição química das ligas ou aos campos de tensão gerados pela introdução

de discordâncias ou ainda por precipitados coerentes nas ligas binárias de composição diferente à equiatômica. Contudo, a fase R é observada nas ligas equiatômicas quando submetidas a condições específicas de tratamentos termomecânicos.

Figura 21 - Estruturas atômicas das ligas NiTi; Fase Austenítica: Cúbica B2; Fase Intermediária: Ortorrômbica R; Fase Martensítica: Monoclínica B19'.

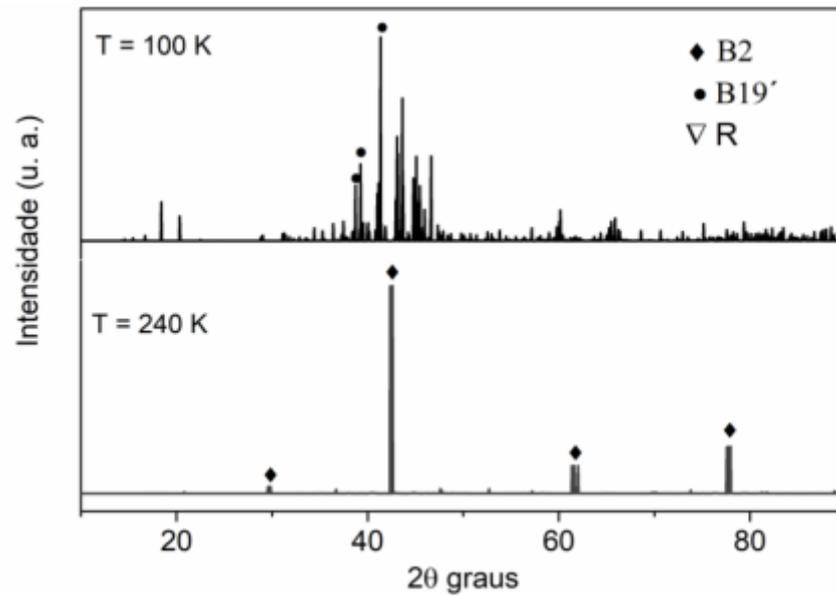


Fonte: Ko, et al. 2015.

As Figuras 22 e 23 apresentam os padrões de DRX, simulados em diversas temperaturas (de acordo às mudanças observadas nas curvas de energia potencial vs. temperatura), durante a etapa de resfriamento. Pode-se observar que a temperatura de 240 K (Fig. 21), a única fase presente é a cúbica B2, com parâmetros de rede $a = b = c = 3,009 \text{ \AA}$ e ângulos $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ (ICSD, 2019). Entretanto, à temperatura de 100 K, a amostra apresenta a mistura da fase B19' com parâmetros de rede $a = 2,8995$, $b = 4,6928$ e $c = 4,1287 \text{ \AA}$; ângulos $\alpha = 90^\circ$, $\beta = 90^\circ$ e $\gamma = 97,9396^\circ$ (ICSD, 2019) e a fase R, com parâmetros de rede $a = 7,3451$, $b = 7,3451$ e $c = 5,2718 \text{ \AA}$; ângulos $\alpha = 90^\circ$, $\beta = 90^\circ$ e $\gamma = 120^\circ$ (ICSD, 2019). Verificou-se maior fração volumétrica da fase monoclínica B19', contudo, a fase R ainda mantém sua presença a esta temperatura em pequenas frações volumétricas, evidenciada pela baixa intensidade dos picos de difração correspondentes.

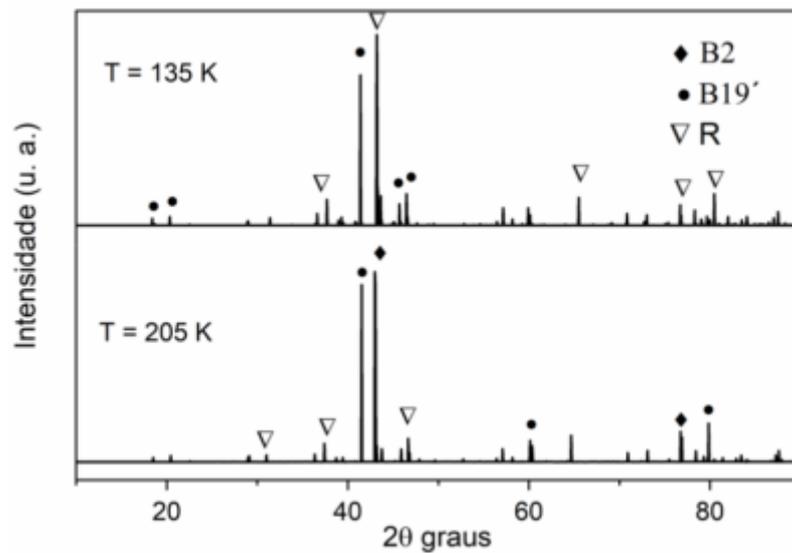
Em temperaturas intermediárias, na faixa de 205 a 135 K, a amostra apresenta basicamente a estrutura R (Fig. 23), entretanto, observa-se que há uma pequena modificação das posições angulares dos picos. Possivelmente este fenômeno está relacionado à movimentação atômica devido às transformações de fases B2 – R à temperatura próxima a 205 K e a transformação da fase R – B19' à temperatura de 135 K.

Figura 22 - Padrões simulados de DRX às temperaturas de 100 e 240 K durante o resfriamento.



Fonte: O autor, 2020.

Figura 23 - Padrões simulados de DRX às temperaturas de 135 e 205 K durante o resfriamento.

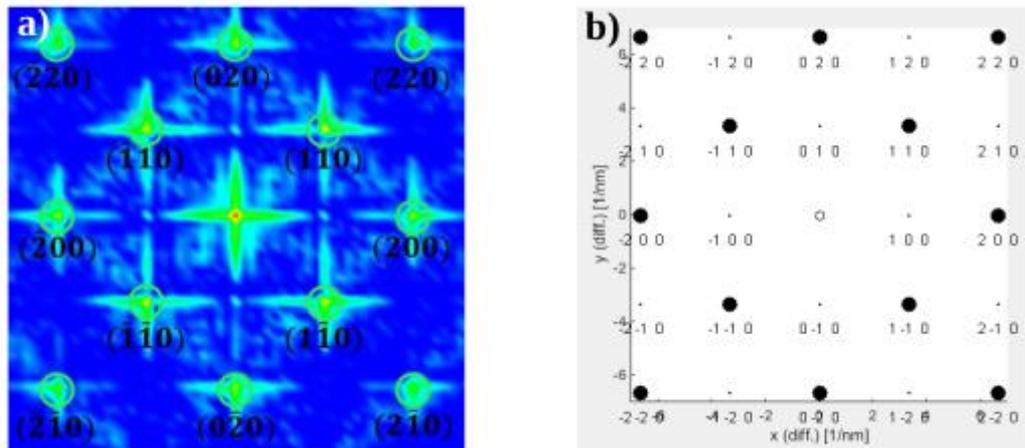


Fonte: O autor, 2020.

Com a finalidade de se obter um melhor quadro analítico das fases presentes nas diversas temperaturas, no caminho do resfriamento, foram realizadas as simulações de

difração de elétrons nas mesmas temperaturas em que as DRX foram realizadas. A Fig. 24(a) apresenta o diagrama de difração de elétrons do eixo de zona $[0\ 0\ 1]$, obtido à temperatura de 240 K via LAMMPS. Da comparação com o diagrama teórico, Fig. 24(b), pode se inferir que nessa temperatura, existe somente a fase B2 presente; resultado que confirma o obtido pela DRX correspondente.

Figura 24 - Padrões de difração de elétrons à temperatura de 240 K no eixo de zona $[0\ 0\ 1]$

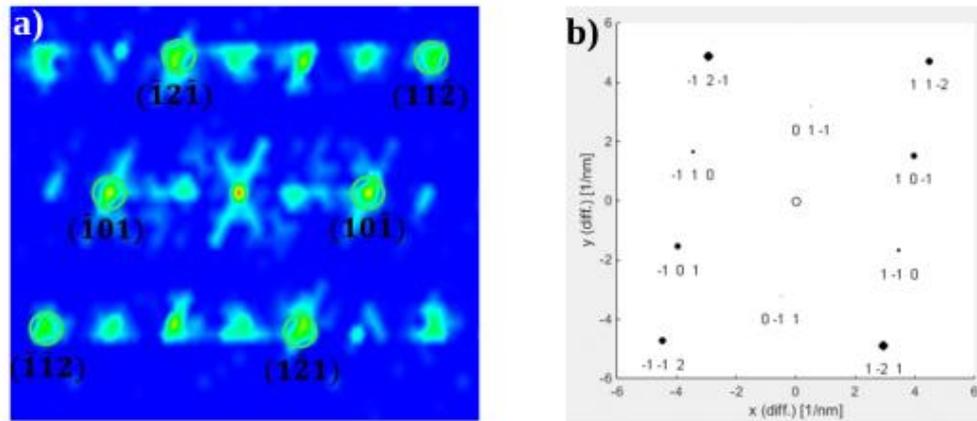


Legenda: a) simulado com LAMMPS, b) obtido a partir do arquivo CIF da estrutura B2. O diagrama obtido nesta temperatura evidencia que a amostra apresenta somente a estrutura cúbica B2.

Fonte: O autor, 2020.

De forma similar ao anterior apresentado, a Fig. 25(a) mostra o padrão de difração de elétrons correspondente ao eixo de zona $[1\ 1\ 1]$, obtido à temperatura de 135 K, via LAMMPS. Da comparação com o diagrama teórico, na Fig. 25(b), observa-se que nessa temperatura os *spots* de difração principais pertencem a fase R. Contudo, há alguns *spots* de difração que não correspondem a esse eixo de zona. Esses *spots* secundários estão deslocados, em relação aos principais, por uma fração de distância planar, formação que sugere a possibilidade da existência de maclas que conduz a formação da fase B19' ou que esses *spots* correspondem a alguns dos planos de difração da fase B19'. Maiores estudos devem ser realizados para confirmar essas hipóteses.

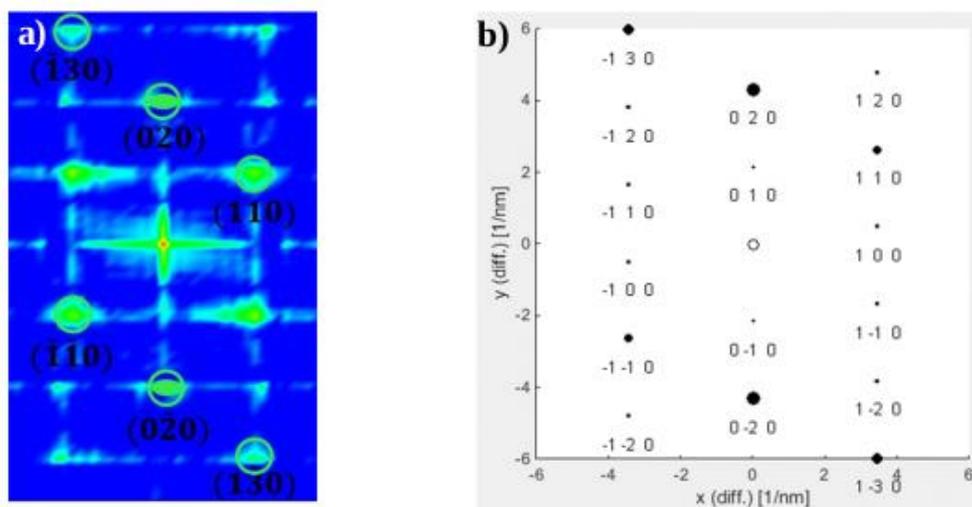
Figura 25 - Padrões de difração de elétrons à temperatura de 135 K no eixo de zona [1 1 1]



Legenda: a) simulado com LAMMPS. b) obtido a partir do arquivo CIF da estrutura R.
Fonte: O autor, 2020.

De acordo com a curva de variação da energia potencial, à temperatura de 100 K, a liga deve apresentar a fase martensítica. A Fig. 26(a) apresenta o padrão de difração de elétrons correspondente ao eixo de zona [0 0 1], obtido via LAMMPS. Da comparação com o diagrama teórico, Fig. 26(b), se observa os *spots* de difração correspondentes à fase B19'. Entretanto, há alguns *spots* de difração que não correspondem a esse eixo de zona indicando a formação de pelo menos um segundo grão da mesma fase ou ainda, pelo formato dos spots, há formação de maclas.

Figura 26 - Padrões de DE à temperatura de 100 K no eixo de zona [0 0 1]



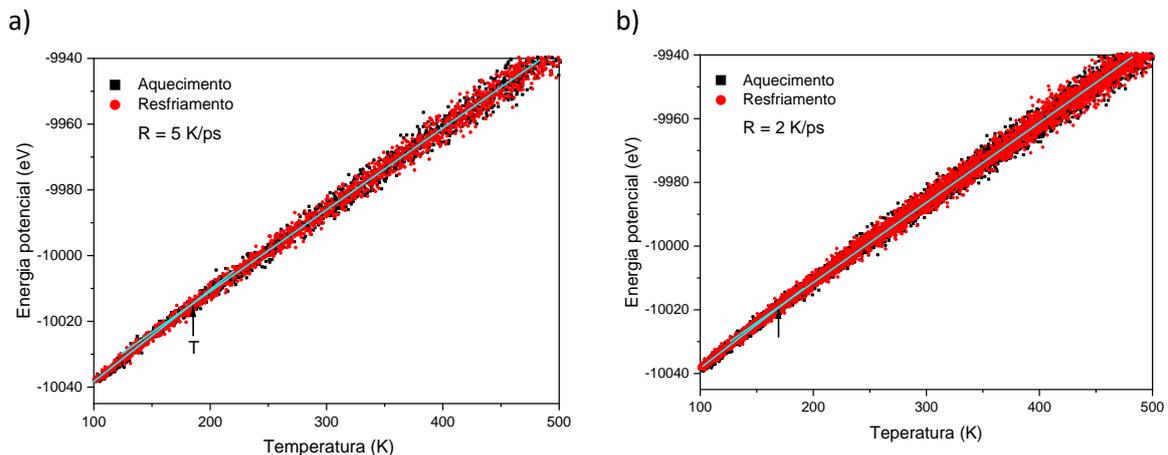
Legenda: a) simulado com LAMMPS, b) obtido a partir do arquivo CIF da estrutura B19'.
Fonte: O autor, 2020.

3.2 Liga Ni₄₅Ti₅₅

Diversos estudos mostram que mudanças na composição química das ligas inibem as transformações martensíticas, portanto, este trabalho estuda diversas composições de ligas com a finalidade de observar este comportamento. A Figura 27 apresenta a energia potencial em função da temperatura da liga Ni₄₅Ti₅₅, às taxas térmicas de 2 e 5 K/ps, para o resfriamento além do aquecimento. De forma similar à liga equiatômica, o aquecimento iniciou-se a 100 K, partindo da estrutura cristalina B2, austenítica. À medida que o material aquece não se observa mudanças bruscas de energia potencial até chegar à temperatura de 500 K. Entretanto, é possível observar uma pequena mudança na inclinação das linhas retas em temperaturas inferiores próximas a 150 K. Isto indica que alguma mudança no sistema está acontecendo e, possivelmente, associada à formação de alguma fase secundária.

Importante salientar que este comportamento é observado tanto no aquecimento quanto no resfriamento, isto é, as curvas correspondentes aos ciclos térmicos se sobrepõem, o que indica que não ocorreu uma histerese térmica típica das ligas com memória de forma.

Figura 27 - Energia potencial em função da temperatura no ciclo de aquecimento e resfriamento da liga Ni₄₅Ti₅₅.

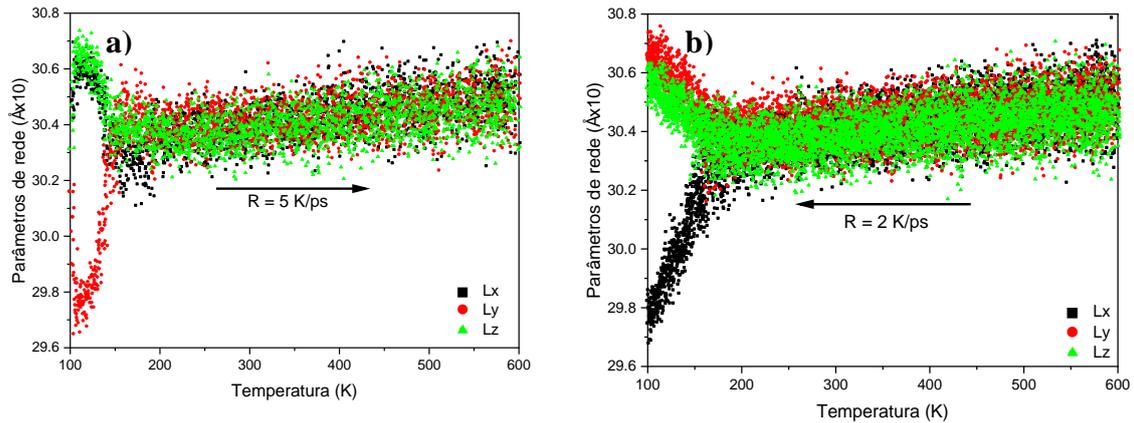


Fonte: O autor, 2020.

Para obter um melhor entendimento da mudança de inclinação das curvas de energia potencial vs. temperatura, análises das mudanças dos parâmetros de rede em função da temperatura foram realizados. A Figura 28 apresenta as curvas da mudança das dimensões dos parâmetros de rede em função da temperatura. Observa-se que as arestas da estrutura

crystalina inicial de simulação inicial são idênticas, indicando um sistema cúbico próprio da estrutura B2, entretanto, estes parâmetros rapidamente são modificados. Os parâmetros correspondentes às arestas X e Z aumentam seu tamanho na mesma proporção, no entanto, o parâmetro Y diminui seu tamanho, o que indica a formação de uma estrutura tetragonal.

Figura 28 – Mudança dos parâmetros de rede em função da temperatura no ciclo de aquecimento e resfriamento da liga $\text{Ni}_{45}\text{Ti}_{55}$.

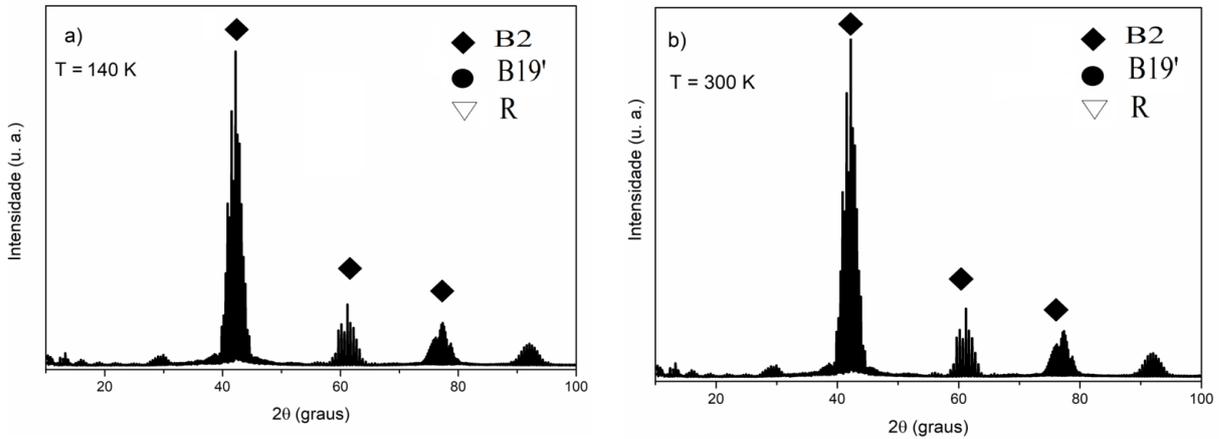


Fonte: O autor, 2020.

Para observar se existe a formação da fase tetragonal determinada a partir das curvas das mudanças dos parâmetros de rede, análises de DRX foram realizadas em duas temperaturas diferentes. A Figura 29 apresenta os padrões de DRX, simulados nessas temperaturas durante a etapa de resfriamento. Pode-se observar que tanto na temperatura de 140 K, Fig. 29(a), quanto na temperatura de 300 K, Fig. 29(b), observa-se uma predominância da fase cúbica B2 sem evidência clara de picos correspondentes a fase tetragonal em baixas temperaturas. Este fato evidencia a baixa fração volumétrica da fase secundária nesta temperatura, sendo necessária realizar a análise em temperaturas inferiores.

Contudo, devido a alguns inconvenientes técnicos na geração de arquivos de reinício da simulação não foi possível realizar este estudo, entretanto, fica como sugestão para futuros estudos comprovar a formação da fase tetragonal a temperaturas próximas de 100 K.

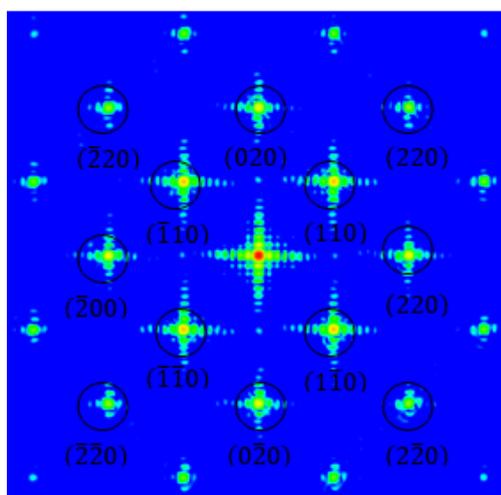
Figura 29 - Padrões simulados de DRX às temperaturas de 140 e 300 K durante o resfriamento.



Fonte: O autor, 2021.

De forma similar com a liga equiatômica, para se ter um melhor entendimento das fases presentes na liga, esta foi submetida a análise de difração de elétrons. A Figura 30 apresenta o diagrama de difração de elétrons a 300 K. Comparando-se os spots deste diagrama com aqueles da Fig. 24, correspondentes ao padrão teórico, observa-se que nessa temperatura os *spots* de difração principais correspondem a fase B2, sem evidência de uma segunda fase, confirmando os resultados do DRX.

Figura 30 - Padrões de difração de elétrons à temperatura de 300 K do eixo de zona $[0\ 0\ 1]$ simulado com LAMMPS.



Fonte: O autor, 2021.

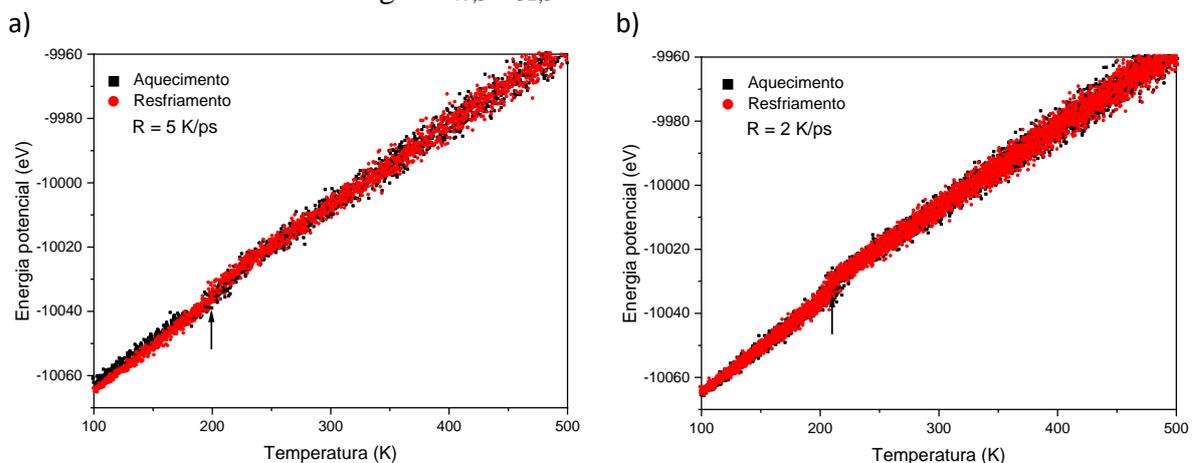
3.3 Liga Ni_{47,5}Ti_{52,5}

Estudos similares à liga anterior foram realizados na liga Ni_{47,5}Ti_{52,5}, isto é o teor de níquel aumentou, enquanto que o titânio diminuiu na mesma proporção de 2,5 % atômico. A Figura 31 apresenta as curvas de energia potencial em função da temperatura, em duas diferentes taxas térmicas, para o aquecimento e resfriamento.

O aquecimento iniciou-se a 100 K, partindo da fase austenítica com estrutura cristalina cúbica B2. À medida que o sistema é aquecido se observa uma mudança de energia potencial na faixa de temperaturas de 200 a 225 K, em dependência da taxa de aquecimento. A etapa de resfriamento também sofre uma mudança de energia potencial, indicando que há transformação de fases que ocorrem em temperaturas de transformação relativamente diferentes daquela etapa de aquecimento. Isto é, embora os ciclos térmicos parecem se superpor, na realidade as temperaturas são muito próximas o que indica que ocorreu uma histerese térmica típica das ligas com memória de forma.

Ademais, é importante observar que as temperaturas de transformação dependem das taxas de aquecimento e resfriamento do material, sendo que neste caso maiores taxas de aquecimento conduzem a menores temperaturas de transformação. Este fenômeno indica um comportamento diferente às transformações de fases difusionais nas quais maiores taxas de aquecimento conduzem, também, a maiores temperaturas de transformação.

Figura 31 - Energia potencial em função da temperatura no ciclo de aquecimento e resfriamento da liga Ni_{47,5}Ti_{52,5} em duas taxas térmicas diferentes.

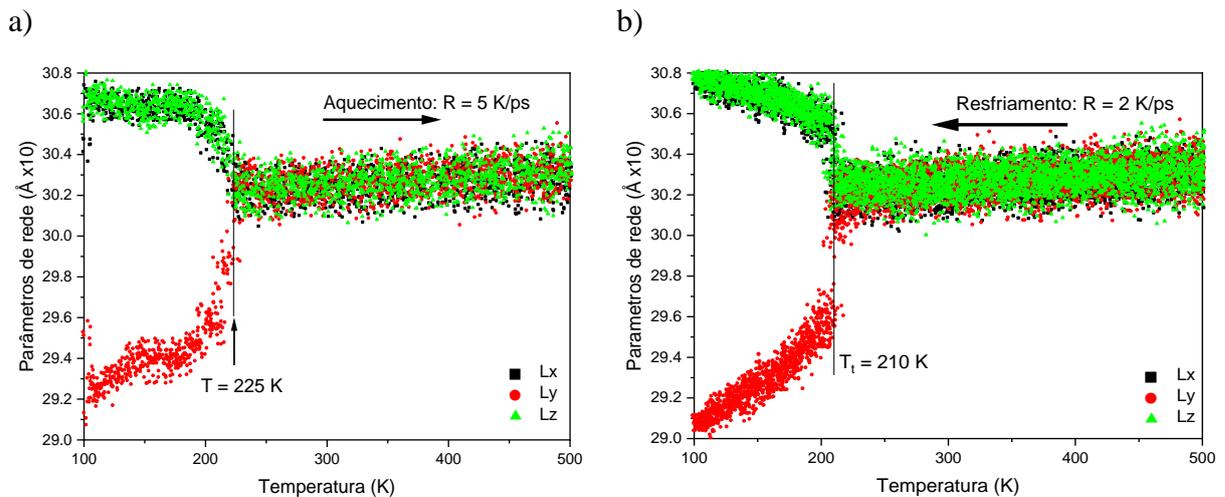


Fonte: O autor, 2020.

Para uma precisa interpretação das curvas de EP vs. T, análises da mudança dos parâmetros de rede em função da temperatura, no ciclo de aquecimento e resfriamento, foram realizados. A Figura 32 apresenta as curvas desta análise, onde pode ser comprovado, uma vez mais, que em baixas temperaturas a fase estável é a fase tetragonal, que se transforma na fase B2 em 225 K no aquecimento à taxa de 5 K/ps e em 210 K no resfriamento à taxa de 2K/ps, respectivamente.

Uma vez que se observa uma única mudança abrupta nas dimensões da estrutura cristalina da liga em uma dada temperatura, pode-se inferir que nesta liga as transformações de fases ocorrem em uma única etapa. No aquecimento da fase tetragonal para a fase B2, como pode ser visto na Figura 32, e que os parâmetros de rede X e Z da fase tetragonal são maiores que o parâmetro Y, entretanto todos os parâmetros convergem para um único valor na estrutura B2, devido a sua geometria cúbica.

Figura 32 - Parâmetros de rede em função da temperatura da liga $\text{Ni}_{47,5}\text{Ti}_{52,5}$.



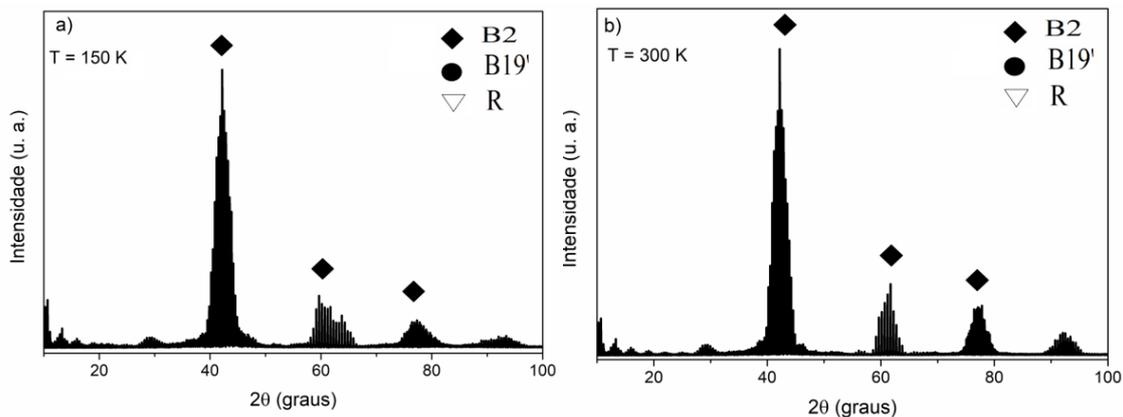
Legenda: a) aquecimento à taxa de 5 K/ps e, b) resfriamento à taxa de 2 K/ps.

Fonte: O autor, 2020.

A Figura 33 apresenta os padrões de DRX simulados durante a etapa de resfriamento nas temperaturas 150 K, Fig. 33(a) e 300 K, Fig. 33(b). Pode-se observar que, em ambas as temperaturas, há uma clara presença da fase B2, entretanto há também uma bem definida diferença nos picos secundários de ambos os padrões. O padrão obtido a 150 K apresenta relativamente menor intensidade e um alargamento na base, com pelo menos três picos superpostos. Entretanto, o padrão obtido a 300 K mostra maior intensidade e menor

alongamento da base. Pode-se inferir que estas diferenças de padrões se devem a presença de determinada fração de fase secundária no padrão de DRX a 150 K. Contudo, em ambas as temperaturas há majoritariamente a presença da fase B2.

Figura 33 - Padrões simulados de DRX às temperaturas de 150 e 300 K durante o resfriamento.

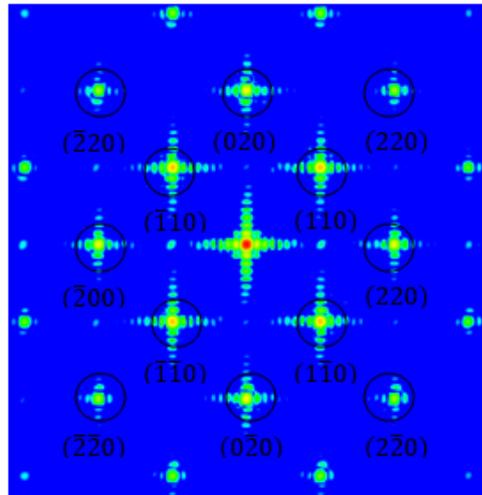


Fonte: O autor, 2021.

Por outro lado, as curvas correspondentes a mudanças das arestas da estrutura cristalina em função da temperatura, Figura 32, que estão diretamente relacionadas à evolução dos parâmetros de rede das estruturas cristalinas, mostram que todas as arestas são diferentes. Supondo que somente uma única estrutura seja formada obteríamos uma típica estrutura ortorrômbica. Contudo, a premissa básica é que isto deve estar relacionado com a mistura de fases presentes no material simulado. Outros estudos devem ser realizados para desvendar este fenômeno, entretanto, esta liga não apresenta nenhum indício do efeito de memória de forma.

A Figura 34 apresenta o padrão de difração de elétrons do eixo de zona [0 0 1] da liga a temperatura de 150 K. Pode-se observar que o padrão apresenta o típico padrão correspondente a fase B2 sem nenhuma evidência de fases secundárias. Importante destacar que este resultado é um tanto peculiar já que pelo padrão de DRX era esperado que a difração de elétrons mostre em detalhes a presença das fases secundárias.

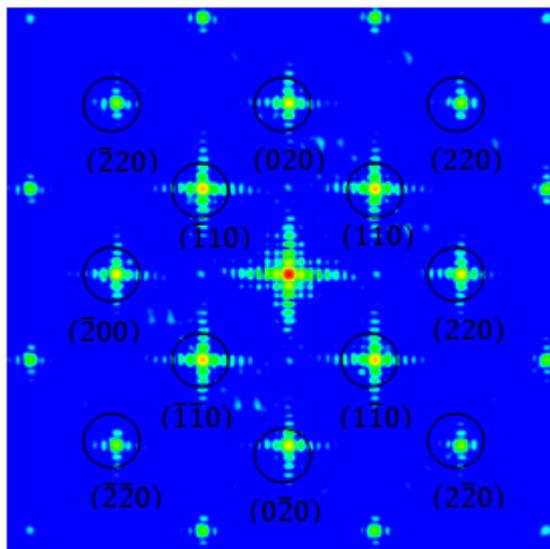
Figura 34 - Padrões de difração de elétrons à temperatura de 150 K do eixo de zona [0 0 1] simulado com LAMMPS.



Fonte: O autor, 2021.

De forma similar ao caso anterior, a análise de difração de elétrons da liga em 300 K, Figura 35, mostra claramente a presença dos *spots* da fase cúbica B2, sem evidência de spots correspondentes a fases secundárias, o que já era esperado de acordo a DRX e a curva de energia potencial vs. temperatura.

Figura 35 - Padrões de difração de elétrons à temperatura de 300 K do eixo de zona [0 0 1] simulado com LAMMPS.



Fonte: O autor, 2021.

3.4 Liga Ni_{52,5}Ti_{47,5}

Como foi apresentado anteriormente, os resultados das ligas Ni₄₅Ti₅₅, Ni_{47,5}Ti_{52,5} e Ni₅₀Ti₅₀ mostram que a composição das ligas influencia fortemente as transformações de fases. A liga Ni₄₅Ti₅₅, apresenta uma transformação de fases de tetragonal para B2, em baixas temperaturas, com pouca liberação de energia. A liga Ni_{47,5}Ti_{52,5} apresenta, também, uma única transformação de fases, de fase tetragonal para fase B2, entretanto, a transição envolve maior energia potencial e apresenta histerese térmica. Por sua vez, a clássica liga nitinol mostra as típicas transformações martensíticas em duas etapas, que correspondem as transições da fase B2 para a fase R, e da fase R para a fase B19', em função da diminuição da temperatura. Estes resultados indicam que o maior teor de níquel facilita as transformações martensíticas. Considerando estes resultados, estudou-se duas ligas com teor de níquel superior ao 50 % para verificar o comportamento de transições de fases durante a ciclagem térmica.

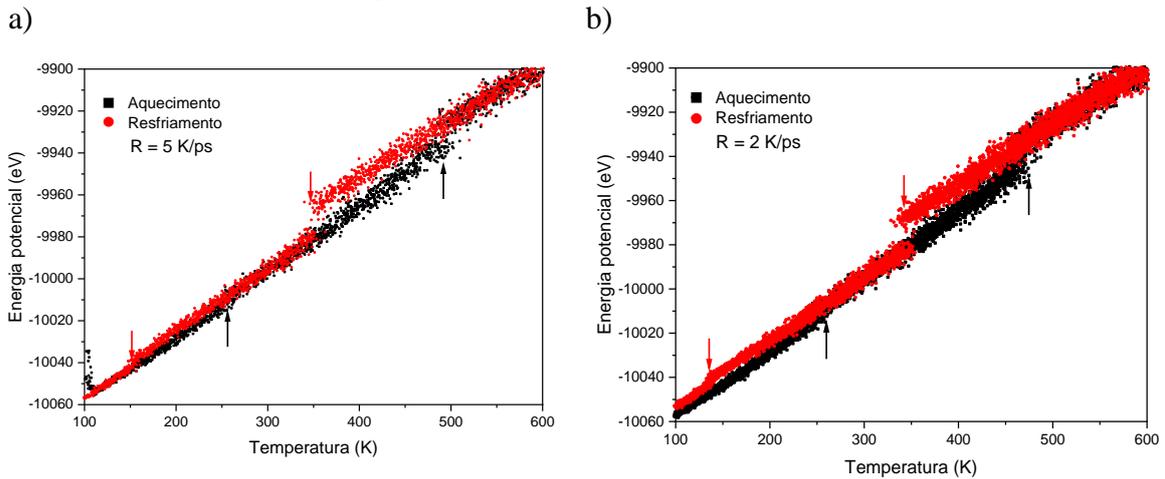
A Figura 36 apresenta o gráfico da energia potencial em função da temperatura durante o resfriamento e aquecimento da liga sob diferentes taxas térmicas. De forma similar ao apresentado anteriormente, nas outras ligas, a etapa de aquecimento inicia-se a 100 K partindo da estrutura cristalina metaestável B2. Observa-se que no início da simulação a estrutura B2 muda rapidamente para a estrutura B19', em temperaturas próximas a 100 K, e se mantém nessa estrutura até temperaturas próximas de 290 K onde a estrutura muda para a fase R. À medida que a temperatura aumenta e se atinge 490 K há uma nova mudança de energia potencial, indicando a transformação de fases R – B2, permanecendo nessa fase até temperaturas superiores.

Por outro lado, na etapa de resfriamento, a estrutura cristalina de partida é a cúbica B2 e se mantém estável até a temperatura de 350 K, onde se observa uma mudança de energia potencial que corresponde a transição de fases de B2 para R, e por fim, na temperatura de 150 K a liga se transforma na fase B19'. De acordo a estes resultados, pode se observar que esta liga apresenta o mesmo comportamento da liga NiTi equiatômica, com a diferença que a liga Ni_{52,5}Ti_{47,5} apresenta ambas as transições de fases tanto no aquecimento quanto no resfriamento, em tanto que, a liga NiTi equiatômica apresenta as transições somente na etapa do resfriamento e, somente uma única transição de fases na etapa de aquecimento.

Ademais, em ambas as ligas os ciclos de resfriamento e aquecimento não se sobrepõem, de forma que as ligas exibem claras histereses térmicas. A amplitude da curva de histerese

depende da composição da liga e do processamento envolvido (OTSUKA & WAYMAN, 1998). Contudo, nestas simulações esse comportamento somente pode ser atribuído à composição química das ligas, pois as simulações foram realizadas sob os mesmos parâmetros de processamento.

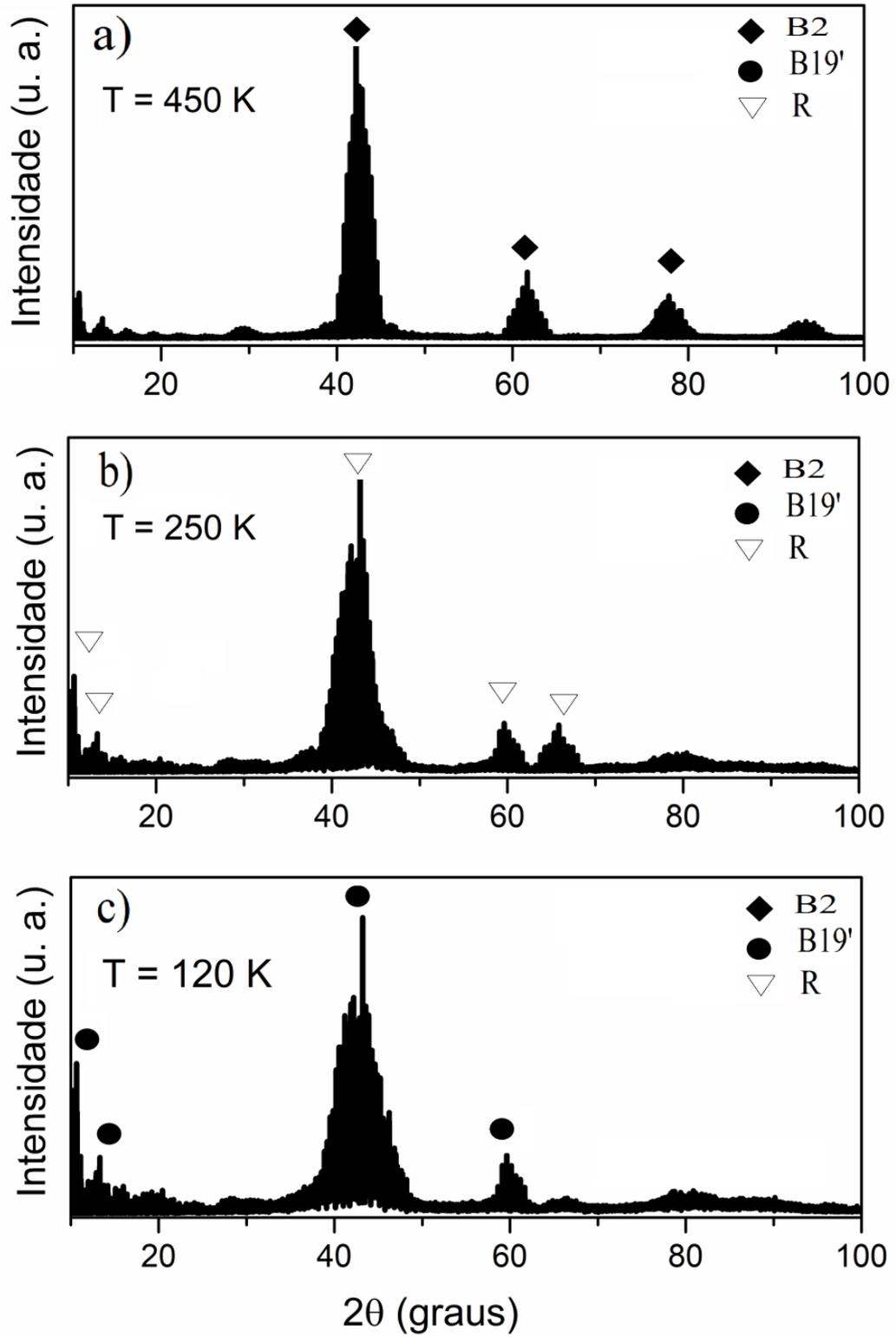
Figura 36 - Energia potencial em função da temperatura no ciclo de aquecimento e resfriamento da liga $\text{Ni}_{52,5}\text{Ti}_{47,5}$.



Legenda: a) taxa de 5 K/ps e, b) taxa de 2 K/ps.
Fonte: O autor, 2020.

A Figura 37 apresenta os padrões de DRX simulados durante a etapa de resfriamento nas temperaturas de 450 K (Fig. 37a), 250 K (Fig. 37 b) e 120 K (Fig. 37c). Observa-se que na temperatura de 120 K há presença das fases martensíticas B19' e R com predominância da fase B19' devido à alta intensidade dos picos. Na temperatura de 250 K, também se observam os picos de ambas as fases, porém, neste caso há predominância da fase R, evidenciada pela alta intensidade dos picos correspondentes a esta fase. Por outro lado, em temperaturas mais elevadas, como a 450 K, a estrutura da liga é formada basicamente pela fase cúbica B2 sem evidência da existência de outras fases.

Figura 37 - Padrões simulados de DRX às temperaturas de 450, 250 e 120 K durante o resfriamento.

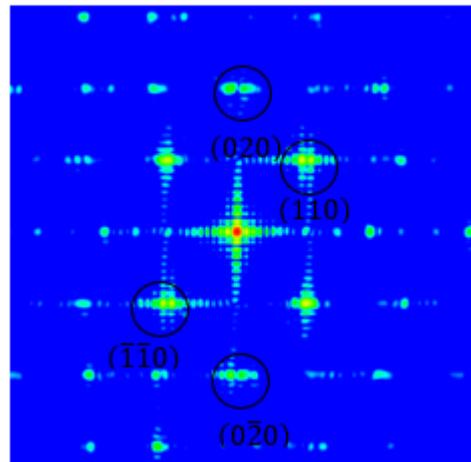


Fonte: O autor, 2021.

As ligas, nas diversas temperaturas mencionadas, foram submetidas a difração de elétrons nas mesmas condições das amostras anteriores. As Figuras 38 – 40 apresentam os padrões de difração de elétrons, correspondentes. Pode-se observar que as ligas apresentam fases diferentes em cada temperatura de análise.

A Figura 38 mostra o padrão de difração de elétrons à temperatura de 120 K. Pode-se observar que o padrão apresenta muita similaridade com o padrão da fase B19' correspondente ao eixo de zona $[0\ 0\ 1]$, entretanto, observam-se determinados spots afastados por espaços relativamente curtos e, dado que estes diagramas correspondem a spots de rede recíproca, indicam que na rede real estes correspondem a planos atômicos afastados em distâncias superiores a um espaçamento de rede. Desta forma, pode se inferir que estes spots correspondem a formação de maclas na estrutura do material.

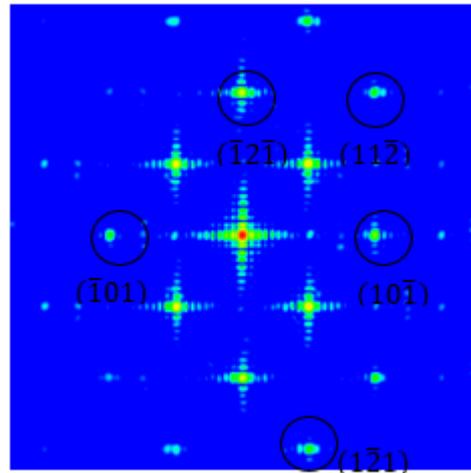
Figura 38 - Padrões de difração de elétrons à temperatura de 120 K do eixo de zona $[0\ 0\ 1]$ simulado com LAMMPS.



Fonte: O autor, 2021.

Por sua vez, a Figura 39 apresenta o padrão de difração de elétrons à temperatura de 250 K correspondente ao eixo de zona $[0\ 0\ 1]$, respectivamente. Pode-se observar que a esta temperatura, de acordo a padrão de *spots*, e comparando com o padrão de difração da Figura 24, o material é formado principalmente pela fase martensítica R, contudo, não há evidência de formação de maclas.

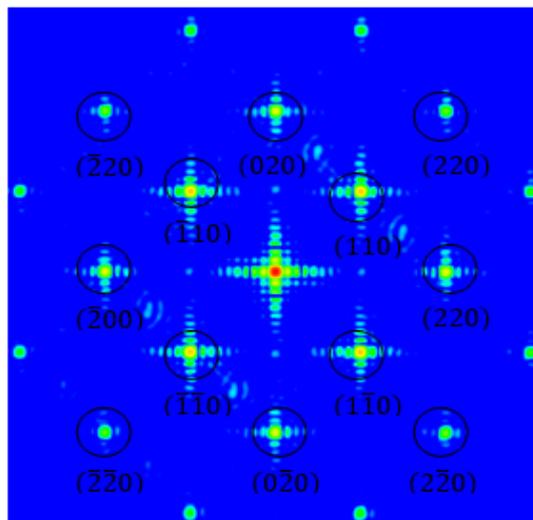
Figura 39 - Padrões de difração de elétrons à temperatura de 250 K do eixo de zona [0 0 1] simulado com LAMMPS.



Fonte: O autor, 2021.

A Figura 40 apresenta o padrão de difração de elétrons da liga $\text{Ni}_{52,5}\text{Ti}_{47,5}$ à temperatura de 450 K. Observa-se que o material é formado principalmente pela fase cúbica B2, sem evidência de fases secundárias.

Figura 40 - Padrões de difração de elétrons à temperatura de 450 K do eixo de zona [0 0 1] simulado com LAMMPS.



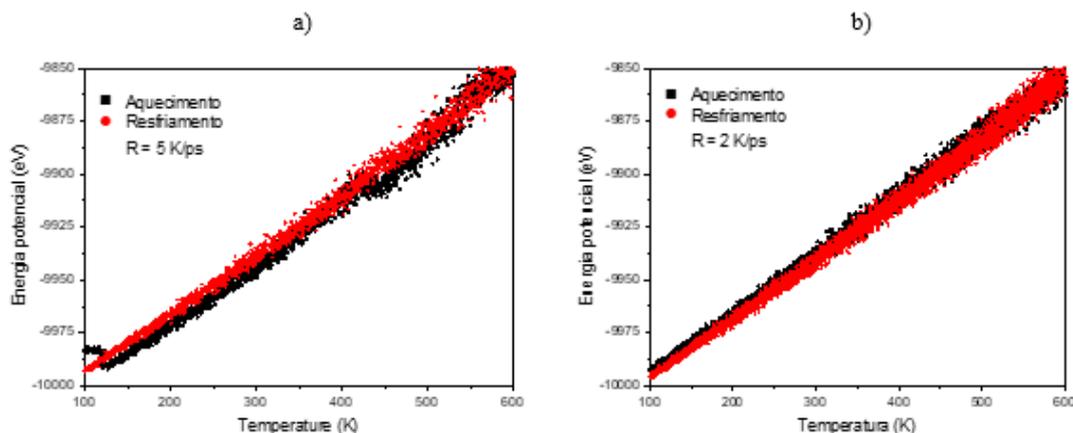
Fonte: O autor, 2021.

3.5 Liga Ni₅₅Ti₄₅

Os resultados anteriores indicaram que o aumento do teor de níquel favorece as transformações martensíticas, contudo, não está bem definido o máximo teor de níquel que pode ser adicionado para se manter o comportamento das ligas com memória de forma, onde se entende que este efeito se relacione com as fases martensíticas formadas nas diversas ligas. A fim de se entender este dilema, foi estudada a liga com 55% de níquel.

A Figura 41 apresenta o gráfico da energia potencial em função da temperatura durante o aquecimento e resfriamento da liga sob duas diferentes taxas térmicas de 2 e 5 K/ps. O aquecimento inicia-se a 100 K com estrutura cristalina B2 a taxa de 5 K/ps onde se observa que essa estrutura rapidamente se torna metaestável e sofre a transição para outra estrutura que ainda não foi definida, mas, será estudada posteriormente. Esta estrutura sofre algumas mudanças em função da temperatura, contudo, atinge a estrutura B2 estável em altas temperaturas. No resfriamento estas transições de fases não são observadas. No ciclo de aquecimento – resfriamento da liga à taxa de 2 K/ps não é possível observar nenhuma transição de fases, permanecendo a estrutura cristalina B2 como a fase estável ao longo da ampla faixa de temperaturas a que a liga fora submetida.

Figura 41 - Energia potencial em função da temperatura no ciclo de aquecimento e resfriamento da liga Ni₅₅Ti₄₅.



Legenda: a) taxa de 5 K/ps e, b) taxa de 2 K/ps.
Fonte: O autor, 2020.

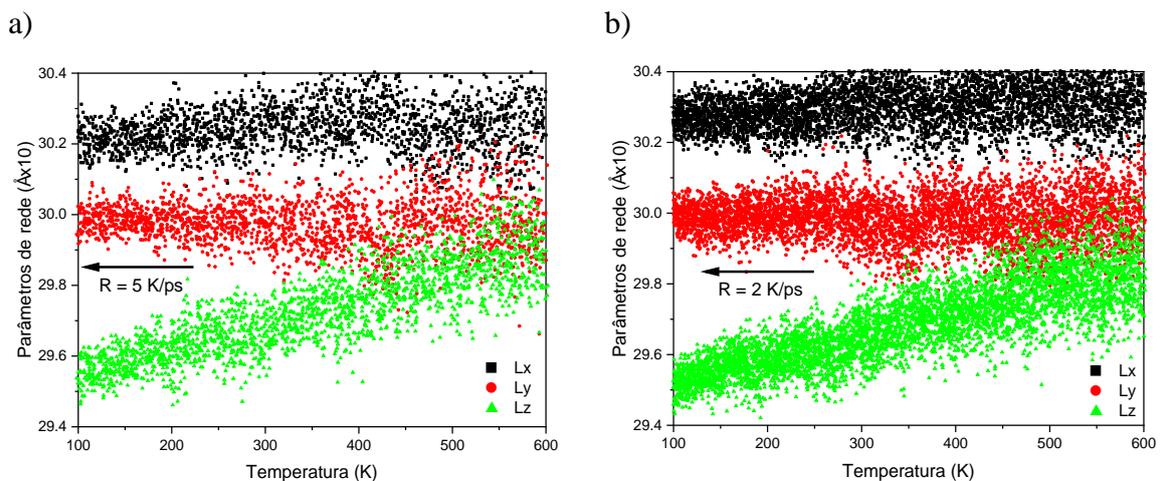
É importante salientar que embora não se observem transições de fases, nas curvas EP vs T, pode ser percebido que as curvas de resfriamento seguem um comportamento diferente

em função da taxa de resfriamento aplicada. A curva obtida a taxa de 5 K/ps apresenta valores de energia potencial relativamente superiores àqueles correspondentes a etapa de aquecimento. Este fenômeno indica que o material apresenta uma determinada fração de fases secundárias, que possivelmente está relacionada à formação da fase estável Ni_3Ti , como se observa no diagrama de fases do sistema binário.

Por outro lado, as curvas de energia potencial do resfriamento a taxa de 2 K/ps mostra valores de energia potencial relativamente inferiores àquelas do aquecimento. Este comportamento evidencia alta estabilidade termodinâmica do sistema, indicativo de que a menor taxa de resfriamento permite uma facilidade na movimentação atômica conduzindo a mistura de fases Ni_3Ti – Ni_2Ti , como se observa no diagrama de fases, é a microestrutura de equilíbrio em baixas temperaturas para esta liga.

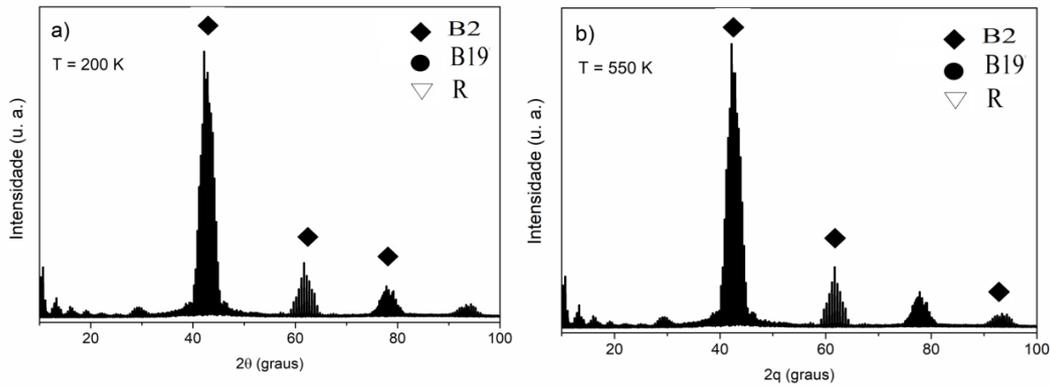
Por outro lado, as curvas correspondentes a mudanças das arestas da estrutura cristalina em função da temperatura, Figura 42, que estão diretamente relacionadas à evolução dos parâmetros de rede das estruturas cristalinas, mostram que todas as arestas são diferentes. Supondo que somente uma única estrutura seja formada obteríamos uma típica estrutura ortorrômbica. Contudo, a premissa básica é que isto deve estar relacionado com a mistura de fases presentes no material simulado. Outros estudos sevem ser realizados para desvendar este fenômeno, entretanto, esta liga não apresenta nenhum indício do efeito de memória de forma.

Figura 42 - Parâmetros de rede em função da temperatura da liga $\text{Ni}_{55}\text{Ti}_{45}$



Legenda: a) aquecimento à taxa de 5 K/ps e, b) resfriamento à taxa de 2 K/ps.
Fonte: O autor, 2020.

Figura 43 - Padrões simulados de DRX às temperaturas 200 e 550 K durante o resfriamento.

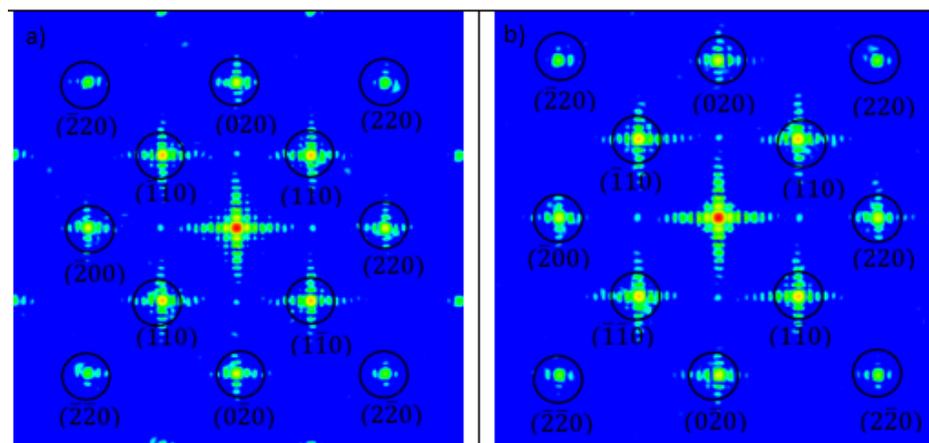


Fonte: O autor, 2021.

As Figs 43(a) e (b) apresentam os padrões de DRX simulados às temperaturas de 200 K e 550 K, respectivamente. Pode-se observar que em ambas as temperaturas, a única fase presente é a cúbica B2. Não há vestígio da fase metaestável que foi observada no gráfico $E_p \times T$ durante a ciclagem térmica.

Para confirmar os resultados de DRX, análises de difração de elétrons foram realizadas nas duas temperaturas mencionadas. A Figura 44 apresentam os diagramas correspondentes onde pode se observar que existe ampla similaridade evidência de que a fase principal em ambas as temperaturas é a mesma. Comparando-se os diagramas da Figuras 44(a) e (b) com o padrão CIF da Fig. 23(b), infere-se que nessas temperaturas os spots de difração correspondem a fase B2 confirmando os resultados obtidos por DRX, respectivamente.

Figura 44 - Padrões de difração de elétrons correspondentes ao eixo de zona $[0\ 0\ 1]$ à temperatura de: (a) 200 K e (b) 550 K, simulados com LAMMPS.



Fonte: O autor, 2021.

CONCLUSÕES

Foram estudadas diversas ligas do sistema binário Ni-Ti, tendo como base a liga equiatômica, por meio de dinâmica molecular. As ligas mudaram em composição química, para investigar a influência da composição nas transformações de fases e o efeito de memória de forma. Tais atributos são de grande valia em especial para aplicações biomédicas, no entanto, o ser humano deve evitar o contato especialmente com níquel que é um elemento tóxico e cancerígeno.

A liga NiTi, equiatômica, apresentou uma histerese bem definida e uma transformação martensítica em três etapas ($B2 \rightarrow R \rightarrow B19$), na etapa de resfriamento, características das LMF. Além disso, apesar da TM ser considerada uma transformação que não depende da taxa térmica (adifusional), conclui-se que a difusão dos átomos modificou as temperaturas de transição, uma vez que se observou que no resfriamento ocorreu variação das temperaturas de transição em função da taxa. Este fenômeno foi atrelado à nucleação das fases novas, sendo um fenômeno termicamente ativado.

A liga $Ni_{45}Ti_{55}$, apesar de não apresentar histerese, apresenta uma transformação de fase, tanto no aquecimento quanto no resfriamento, ($B2 \rightarrow$ Tetragonal), sendo este o primeiro trabalho a reportar esses resultados. Entretanto, estudos mais profundos devem ser realizados para determinar se esta estrutura corresponde a uma transformação martensítica, uma vez que as transições observadas na curva EP x T liberam pouca energia dificultando uma análise. Posteriores estudos devem elucidar mais detalhes.

A liga $Ni_{47,5}Ti_{52,5}$, apresentou transformações de fases nas etapas de aquecimento e resfriamento que não ocorreram na mesma faixa de temperatura, indicando a existência de histerese típica das LMF. Ademais, observou-se que as taxas térmicas influenciaram, todavia, ao contrário das transformações difusionais, o aquecimento ocasionou o decréscimo da temperatura de transformação. Além disso, a mudança abrupta nas dimensões da liga indica uma transformação em uma única etapa ($B2 \rightarrow$ Tetragonal). Portanto, mais estudos devem ser realizados a fim de se investigar se essa mudança de fase é martensítica.

A liga $Ni_{52,5}Ti_{47,5}$ apresentou transformações martensíticas em 3 etapas ($B2 \rightarrow R \rightarrow B19'$) tanto no ciclo de aquecimento quanto no ciclo de resfriamento. Ademais tais curvas térmicas não se sobrepuseram indicando a existência da histerese térmica característica das LMF.

A liga $\text{Ni}_{55}\text{Ti}_{45}$, por sua vez, rapidamente transformou-se, no aquecimento a 5 K/ps de B2 para uma outra estrutura cristalina não definida estável a baixas temperaturas e retorna para a fase B2 em temperaturas altas. Todavia, essa transformação não foi observada no aquecimento a 2 K/ps e no resfriamento independentemente da taxa. Além disso, apresentou indícios da presença de uma fase secundária uma vez que os valores da energia potencial obtidos no resfriamento foram superiores aos do aquecimento à taxa de 5 K/ps. Essa fase secundária, muito provavelmente, é a fase intermetálica Ni_3Ti , que de acordo com o diagrama de fases limita a região em que a liga tradicionalmente apresenta o EMF.

Conclui-se, portanto, que a composição da liga influi decisivamente nas transformações de fase da liga e o aumento do teor de níquel, ainda que seja tóxico e prejudicial para aplicações biomédicas, favorece as transformações martensíticas.

Por fim, não há na literatura acadêmica um limite composicional bem definido da liga NiTi que apresente o EMF. Todavia, de maneira inovadora, este trabalho indica a composição limite para favorecer tais transformações, em regiões próximas às ligas $\text{Ni}_{55}\text{Ti}_{45}$ e $\text{Ni}_{45}\text{Ti}_{55}$, uma vez que não se observou a presença de transformações de fase martensíticas e a histerese térmica típica das LMF no processamento dessas ligas.

SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Como trabalho futuro, sugere-se o estudo da influência dos precipitados nas transformações de fase e sua relação com a componente difusional da TM; a adição de um terceiro elemento de liga; a caracterização mecânica para observar se, de fato, a liga estudada apresentou o EMF e a superelasticidade.

REFERÊNCIAS

- ALLAFI, J. K; DLOUHY, A; EGGELER, G. Ni₄Ti₃ – Precipitation during aging of NiTi shape memory alloys and its influence on martensitic phase transformations. **Acta Materialia**, v.50, n.17, p. 4255-4274, 2002.
- BARBARINO, S. et al. A review on shape memory alloys with applications to morphing aircraft. **Smart Materials and Structures**, v. 23, p.1-19, 2014.
- BASKES, M. I. Determination of modified embedded atom method parameters for nickel, **Mater. Chem. Phys.** v, 50, p. 152, 1997.
- BASKES, M. I, Modified embedded-atom potentials for cubic materials and impurities, **Phys. Rev. B.** v.46, p. 2727-2742 1992.
- BESSEOVA, I; et al. Dependence of A-RNA simulations on the choice of the force field and salt strength. **Physical Chemistry Chemical Physics.** v. 11, p.10701-10711 2009.
- BUEHLER, W. J.; WANG, F. E. A summary of recent research on the Nitinol alloys and their potential application in ocean engineering, **Ocean Eng.** 1, p. 105-120, 1967.
- CASATI, R.; PASSARETTI, F.; TUISSI, A. Effect of electrical heating conditions on functional fatigue of thin NiTi wire for shape memory actuators. **Procedia Engineering** 10, p. 3423-3428, 2011.
- CHEN, Y; et al. Damping capacity of TiNi-based shape memory alloys. **Journal of Alloys and Compounds**, vol.355, issue.1-2, p. 58-64, 2003.
- CHEN, HSIN YU, TSOU, NIEN TI. The analysis of thermal induced phase transformation and microstructural evolution in Ni-Ti shape memory alloys by molecular dynamics, Computer modelling in engineering. **Science** 120, p. 319 – 332, 2019.
- CHEN, HSIN YU; TSOU, NIEN TI. The analysis of thermal induced phase transformation and microstructural evolution in Ni-Ti shape momy alloys by molecular dynamics, **Computer modelling in engineering \$ science** 120, p. 319 – 332, 2019.
- CHILDS, H, et al. VisIt: An End-User Tool for Visualizing and Analyzing Very Large Data, **High Performance Visualization-Enabling Extreme-Scale Scientific Insight**, CRC press, 2012.
- CHISTYAKOVA, N.; TRAN, T. M. H. Prospects of Fundamental Sciences Development: Proceedings of the XIII International Conference of Students and Young Scientists. **American Institute of Physics Inc.**, Vol. 1772, 2016.
- CHISTYAKOVA, N.; TRAN, T. M. H. A study of the applicability of different types of interatomic potentials to compute elastic properties of metals with molecular dynamics methods. **AIP Conference Proceedings** 1772, p. 060019, 2016.

CHOPRA, I. Review of State of Art of Smart Structures and Integrated Systems. **AIAA Journal** **11**, v. 40. p. 2145–2187, 2002.

COLEMAN, J.; et al. Small but strong: A review of the mechanical properties of carbon nanotube–polymer composites; **Carbon**, v. 44, n. 9, p. 1624-1652, 2006.

COLEMAN, S. P.; SPEAROT, D. E.; CAPOLUNGO, L. Virtual diffraction analysis of Ni [0 1 0] symmetric tilt grain boundaries. **Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering**. Vol 21, p. 055020 2013.

CONG, D. Y.; SAHA, G.; BARNETT, M. R. Thermomechanical properties of Ni–Ti shape memory wires containing nanoscale precipitates induced by stress-assisted ageing. **Acta Biomaterialia** **10**, p. 5178-5192, 2014.

DAW, M. S.; BASKES, M. I. Embedded-atom method: Derivation and application to impurities, surfaces, and other defects in metals, **Phys. Rev. B**, v. 29, n.12, , p. 6443–6453. 1984.

DIAS, R. F. **Efeito da deformação cíclica nas propriedades mecânicas de uma liga níquel-titânio superelástica**. 158 f. Tese (Doutorado) - Curso de Metalurgia e de Minas, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte/MG, Brasil, 2005.

FIGUEIREDO, A. M. G. **Caracterização da fadiga mecânica de baixo ciclo em ligas superelásticas de NiTi**. 235 folhas. Tese (Doutorado em Engenharia Metalúrgica) - CPGEM/UFMG, 2006.

FINNIS, M. W.; SINCLAIR, J. E. A simples empirical N-body potential for transition metals. **Philosophical Magazine A**, p. 45-55, 1984.

FUKUDA, T.; et al. Nucleation and Self-Accommodation of the R-Phase in TiNi Alloys. **Mater Trans JIM**, v.33, p.271-277, 1992.

FUENTES, J. M. G.; GÜMPEL, P.; STRITTMATTER, J.; Phase change behavior of Nitinol shape memory alloys. **Advanced Engineering Materials**, v.4, n.7, p.437-451, 2002.

FUNAKUBO, H.; KENNEDY, J. B. (Ed.). Shape Memory Alloys. **Gordon and Breach Science Publishers**,. v. 1, 1987

GALL, K.; MAIER, H. J. Cyclic deformation mechanisms in precipitated NiTi shape memory alloys. **Acta Materialia**, v.50, p. 4643-4657, 2002.

GAO, W; YI X.; SUN B.; MENG X.; CAI W.;. Microstructural evolution of martensite during deformation in Zr50Cu50 shape memory alloy. **Acta Mater**. V, 132, p. 405–415, 2017.

GOLDSTEIN, H.; ADDISON-WESLEY, R. **Classical Mechanics**. Massachusetts, 1980.

HANDBOOK ASM. Alloy phase diagrams. Metals Park: **ASM International**, v.3, p. 383, 1992.

HASKINS, J. B.; LAWSON, J. W. Finite Temperature Properties of NiTi from First Principles Simulations: **Structure, Mechanics, and Thermodynamics**, J Appl Phys, v.10, p. 121, 2017.

HUANG, W. M.; et al. V-shape in Young's modulus versus strain relationship in shape memory alloys upon mechanical loading. **Journal of Alloys and Compounds**, n. 390, p. 175–181, 2005.

ISHIDA H.; HIWATARI, Y. MD simulation of martensitic transformations in TiNi alloys with MEAM, **Molecular Simulation**, 33, p. 459–460, 2007.

JIANG, S.; et al. Effect of solution treatment and aging on microstructural evolution and mechanical behavior of NiTi shape memory alloy. **Transactions of Nonferrous Metals Society of China**, v.23, p.3658-3667, 2013.

KANG, K. H.; et al. **Atomistic modeling of the Cu–Zr–Ag bulk metallic glass system**. **Journal**, Vol 61, Issue 8, p. 801-804. 2009.

KELLOG, J. L.; KELLOGG, M. G. **Nitinol heat engine with mechanical storage mechanism**, United States Patent Application Publication, US 2016/0069331 A1, 2016.

KIM, YOUNG-KWANG; et al. Development and application of Ni-Ti and Ni-Al-Ti 2NN-MEAM interatomic potentials for Ni-base superalloys. **Computational Materials Science**, 139, p. 225-233, 2017.

KIM, Y-M., LEE, B-J. BASKES, M. I. Modified embedded-atom method interatomic potentials for Ti and Zr. **Phys. Rev. B** 74, p. 014101, 2006.

KLINGER, M.; JAGER, A. Crystallographic Tool Box (CrysTBox): automated tools for transmission electron microscopists and crystallographers, **J. Appl. Cryst.** v.48, p. 2012-2018, 2015.

KO, W-S.; GRABOWSKI, B.; NEUGEBAUER, J. **Development and application of a Ni-Ti interatomic potential with high predictive accuracy of the martensitic phase transition**, Phys. Rev. B 92, p. 134107, 2015.

KÖK, M.; et al. The change of transformation temperature on NiTi shape memory alloy by pressure and thermal ageing, **Journal of Physics: Conference Series** 667 (2016) 012011.

LAGOUDAS, D. C. **Shape Memory Alloys: Modeling and Engineering Applications**. New York, USA: Springer, p. 446, 2008.

LEE, E.; LEE, K-R. & LEE, B-J. **Interatomic Potential of Li-Mn-O and Molecular Dynamics Simulations on Li Diffusion in Spinel $\text{Li}_{1-x}\text{Mn}_2\text{O}_4$** . The Journal of Physical Chemistry C, 121, 24, p. 13008-13017. 2017.

LEE, B-J.; BASKES, M. I. Second Nearest-Neighbor Modified Embedded-Atom Method Potential. **Phys. Rev. B** 62, p.8564, 2000.

LEIMKUHNER, B.; MATTHEWS, C. Robust and efficient configurational molecular sampling via Langevin dynamics. **J. Chem. Phys.** v. 138, p.174102, 2013.

LIMA, W. M. **Caracterização termomecânica de um fio atuador de liga com memória de forma de Ni-Ti**; Tese de Doutorado apresentada à Universidade Federal da Paraíba João Pessoa – Paraíba, 2017.

LI, Y; ZENG, X; WANG, F. Investigation on the micro-mechanism of martensitic transformation in nano-polycrystalline NiTi shape memory alloys using molecular dynamics simulations. **Journal alloys and compounds**, 821, p.153509, 2019.

LIN, H. C.; et al. The effects of cold rolling on the martensitic transformation of an equiatomic TiNi alloy. **Acta Metall. Mater.** 39, p. 2069 – 2080, 1991

LUO, W. **Atomistic Materials Modeling of Complex Systems: Carbynes, Carbon Nanotube Devices and Bulk Metallic Glasses**. Materials Science and Engineering, v. Ph. D. Columbus OH: The Ohio State University, p.173, 2008.

MAGELA, J. O. **Influência de tratamentos térmicos e mecânicos nas temperaturas de transformação martensítica em ligas Ni-Ti com efeito memória de forma**. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais) – Rede Temática de Engenharia de Materiais. Belo Horizonte, 2010.

MASSALSKI, et al. Chapter 2, Phase diagrams in alloy systems. **Pergamon Material Series**. V. 13, p. 7-80, 1990.

MEHRABI, R.; KADKHODAEI. M.; ELAHINIA M. Constitutive modeling of tension-torsion coupling and tension-compression asymmetry in NiTi shape memory alloys. **Smart Mater. Struct.** v. 23 p. 075021, 2014.

MIYASAKI, S.; OTSUKA, K.; WAYMAN, C.M. Development of Shape Memory Alloys. **Acta Metallurgica**, v.37, p.1873 1989.

MOEIN, S.; MOUSAVI, R.; ZHANG, Y. Interatomic Potentials Transferability for Molecular Simulations: A Comparative Study for Platinum, Gold and Silver **Sci Rep**, v.8, p. 2424, 2018.

MORAWIEC, S. D.; CHROBAK, D. Effect of Deformation and Thermal Treatment of NiTi Alloy on Transition Sequence. **J. Phys.** **IV** 5, p. 205-209, 1995.

OZBULUT, O.E., BITARAF, M. AND HURLEBAUS, S. Adaptive control of base-isolated structures against near-field earthquakes using variable friction dampers. **Eng. Struct.**, 33(12), p. 3143-3154, 2011.

OTSUKA, K.; REN, X. Recent developments in the research of shape memory alloys. **Intermetallics** 7, p. 511-529, 1998.

OTSUKA, K.; REN, X. Physical metallurgy of Ti-Ni based shape memory alloys. **Intermetallics**, v.7, p. 511-678, 1999.

OTSUKA, K.; SHIMIZU, K. Pseudoelasticity and shape memory effects in alloys. **International Metals Reviews**, v. 31, n. 3, p. 93-114, 1986.

OTSUKA, K.; WAYMAN, C. M. Introduction. In: OTSUKA, K.; WAYMAN, C. M. **Shape Memory Materials**. New York: Cambridge, 1998.

OTSUKA, K.; REN, X. Physical metallurgy of Ti-Ni-based shape memory alloys. **Progress in Materials Science**, n. 5, v. 50. p. 511–678, 2005.

OVITO, Open Visualization Tool. Disponível em: < <https://www.ovito.org/docs/current/>>. Acesso em: 09 de fev. de 2021.

PARR, R. G.; YANG, W. **Density Functional Theory of Atoms and Molecules**, New York: Oxford University Press, 1989.

PORTES, A. S. **Avaliação comparativa das características estruturais e mecânicas de fios ortodônticos de NiTi e de suas propriedades funcionais**. Dissertação pelo Programa de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica, Materiais e de Minas Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2017.

RAO, A.; SRINIVASA, A. R.; REDDY, J. N. Design of Shape Memory Alloy (SMA) Actuators. **Springer**, 2015.

SABURI, T. Ti-Ni shape memory alloys. In: OTSUKA, K.; WAYMAN, C. M. **Shape Memory Materials**. New York: Cambridge, 1998.

SAIGAL, A.; FONTE, M. Solid, shape recovered “bulk” Nitinol: Part I – Tension-compression asymmetry. **Materials Science and Engineering A**, v.528, p. 5536-5550, 2011.

SANTOS, L. de A. **Aplicação de Método dos Elementos Finitos na Análise do Comportamento Mecânico de Instrumentos endodônticos de Níquel-titânio**. Tese de Doutorado em Engenharia Metalúrgica, Materiais e de Minas – Universidade Federal de Minas Gerais. Belo Horizonte, MG, 2013.

SHAW, J. A.; KYRIAKIDES, S. Thermomechanical aspects of NiTi. **J. Mech. Phys. Solid.**, v.43, n.8, p. 1243-1281, 1995.

SHEN, Y.; et al. **Investigation of surface endothelialization on biomedical nitinol (NiTi) alloy: Effects of surface micropatterning combined with plasma nanocoatings**, Acta Biomaterialia 5. Issue 9. p. 3593-3604, 2009.

SLOUGH, C. G. A Study of the Nitinol Solid-Solid Transition by DSC, **TA Instruments**, TA346 (2016).

SOMSEN, C., et al. **Influence of thermal annealing on m martensite transition in NiTi shape memory alloys**. Materials Science and Engineering A 273, p. 310- 314, 1999.

STUKOWSKI, A. Visualization and analysis of atomistic simulation data with OVITO - the Open Visualization Tool. Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering. **Modelling Simul. Mater. Sci.** V18, p. 015012 2010.

TAVARES, S. S. M.; et al. Deformation induced martensitic transformation in a 201 modified austenitic stainless steel. **Materials Characterization**, v. 60, p. 907-911, 2009.

TODOROKI, T; TAMURA, H. Effect of Heat Treatment After Cold Working on the Phase Transformation in TiNi Alloy. **Trans. J. Inst. Met**, v.28, p.83-94,1987.

TOPAL, A.; et al. Physiological and biochemical effects of nickel on rainbow trout (*Oncorhynchus mykiss*) tissues: Assessment of nuclear factor kappa B activation, oxidative stress and histopathological changes. **Chemosphere**, v. 166, p. 445-452, 2017.

VAN HUMBEECK, J.; et al. Shape memory alloys: materials in action, **Endeavour**, v. 15, n.4, p. 148 – 154, 1991.

VISIT. Disponível em: <<https://wci.llnl.gov/simulation/computer-codes/visit>>. Acesso em: 09 de fev. de 2021.

WAYMAN, C. M.; DUERIG, T. W. **An introduction to martensite and shape memory. Engineering Aspects of Shape Memory Alloys**. Butterworth-Heinemann Ltd, 1990.

WARD, L.; et al. Rapid Production of Accurate Embedded-Atom Method Potentials for Metal Alloys. **ArXiv**, p. 1209.0619, 2012.

WU, S. K.; LIN, H. C.; YEN, Y. C. A study on the wire drawing of TiNi shape memory alloys. **Materials Science and Engineering A 215**, p. 113-119, 1996.

ZHOU, Z.; et al. Development of Co-based bulk metallic glasses as potential biomaterials, **Materials Science Engineering**, v. 69, p. 46-51, 2016.