

# Calibración y Análisis de la Sensibilidad de Parámetros en una Simulación de Dinámica Molecular para una Aleación de Ni-Al

## Calibration and Analysis of the Parameters Sensitivity of a Molecular Dynamic Simulation for a Ni-Al Alloy

Presentación: 20/10/2023

### Facundo Arriaga

Instituto de Física de Materiales Tandil (IFIMAT), Universidad Nacional del Centro de la Provincia de Bs. As. (UNCPBA), Pinto 399, Tandil CP:7000, Bs. As., Argentina.  
Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET), Argentina.  
[farriaga@ifimat.exa.unicen.edu.ar](mailto:farriaga@ifimat.exa.unicen.edu.ar)

### Osvaldo Fornaro

Instituto de Física de Materiales Tandil (IFIMAT), Universidad Nacional del Centro de la Provincia de Bs. As. (UNCPBA), Pinto 399, Tandil CP:7000, Bs. As., Argentina.  
CIFICEN (UNCPBA-CICPBA-CONICET), Pinto 399, Tandil CP:7000, Argentina.  
[ofornaro@ifimat.exa.unicen.edu.ar](mailto:ofornaro@ifimat.exa.unicen.edu.ar)

### Fernando Lanzini

Instituto de Física de Materiales Tandil (IFIMAT), Universidad Nacional del Centro de la Provincia de Bs. As. (UNCPBA), Pinto 399, Tandil CP:7000, Bs. As., Argentina.  
Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET), Argentina.  
[flanzini@ifimat.exa.unicen.edu.ar](mailto:flanzini@ifimat.exa.unicen.edu.ar)

### Resumen

Se estudió la transformación martensítica inducida por temperatura en una aleación Al-68%at.Ni mediante Dinámica Molecular. Se simularon rampas de temperaturas a distintas velocidades de calentamiento/enfriamiento, para monocristales y bicristales. Se analizó el cambio en las temperaturas de transformación de acuerdo con las velocidades de las rampas simuladas. Se observaron cambios significativos en el comportamiento del sistema con la presencia de defectos en el bicristal, principalmente en el rango de temperaturas de inicio y finalización de la transformación/retransformación.

Palabras clave: Dinámica Molecular, Ni-Al, Transformación Martensítica.

### Abstract

The temperature-induced martensitic transformation was studied in an Al-68%at.Ni alloy using Molecular Dynamics. Temperature ramps at different heating/cooling rates were simulated for both single crystals and bicrystals. The change in transformation temperatures was analyzed according to the rates of the simulated ramps. Significant changes in the system's behavior were observed in the presence of defects in the bicrystal, particularly in the range of the beginning and end of the transformation/retransformation temperatures.

Keywords: Molecular Dynamics, Ni-Al, Martensitic Transformation.

## Introducción

Las aleaciones con memoria de forma (SMA, por sus siglas en inglés) son materiales con la habilidad de recobrar su forma bajo un aumento de la temperatura (efecto de memoria de forma, SME), incluso luego de ser sometidas a grandes deformaciones. Bajo ciertas condiciones las SMA pueden absorber y disipar energía mecánica mediante ciclos histeréticos reversibles por deformación mecánica. Esta característica las convierte en excelentes candidatas para cumplir funciones de actuadores mecánicos, sensado y absorción de impactos entre otras aplicaciones. La propiedad característica de las SMA está asociada a una transformación sólido-sólido no difusiva, conocida como transformación martensítica (TM). Esta transformación puede ocurrir por cambio de temperatura o aplicación de cargas. La TM involucra dos fases con estructura cristalina diferente, y por consiguiente, con diferentes propiedades. La fase de alta temperatura es llamada austenita, y la de baja temperatura martensita. La austenita (generalmente cúbica), tiene diferente estructura que la martensita (que suele ser tetragonal, ortorrómbica o monoclinica) (Lagoudas, 2008, p. 3).

El sistema Ni-Al tiene una gran importancia tecnológica debido a su alta dureza y resistencia a la oxidación a altas temperaturas (Purja Pun, 2010). Para contenidos de Ni mayores al 62% atómico se observa experimentalmente una TM entre una fase B2 a alta temperatura a una estructura del tipo  $L2_0$  a bajas temperaturas, dando lugar al SME. Estas características convierten a este sistema en candidato a cubrir funciones tecnológicas como actuador mecánico, entre otras (Jani, 2014). El uso de simulaciones atómicas, como es el caso de la dinámica molecular (DM), permiten capturar los complejos mecanismos físicos que suceden dentro de un material con suficiente precisión para estudiarlos (Guo, 2007). En referencia al sistema Ni-Al, Mishin y Farkas (1997) desarrollaron un potencial con el formalismo del "Embedded Atom Method (EAM)" (Daw, 1993) para reproducir la fase B2 en NiAl. En (Mishin, 1998) hacen uso de este potencial para estudiar las estructuras de bordes de grano (BG) con inclinación simétrica y sus energías a baja temperatura; observando la potencialidad de la técnica para comprender el deslizamiento y transformaciones inducidas por tensiones cerca del BG. Distintos autores han trabajado en la elaboración de potenciales más complejos con el fin de representar mayor cantidad de fases del sistema. Por ejemplo, Purja Pun (2009) desarrolla un potencial EAM para el sistema Ni-Al a partir de los potenciales de los elementos puros, datos experimentales y cálculos de primeros principios. Dicho potencial se estudia en (Purja Pun, 2010) para aleaciones de Ni-Al ricas en Ni; los autores construyen un diagrama de fases de tensiones y temperaturas de TM a partir de simulaciones de tracción/compresión uniaxial.

Las simulaciones de DM han permitido estudiar los mecanismos propios de la TM, y la influencia de distintos factores en las temperaturas de transformación. Factores tales como la cantidad de átomos, forma y condiciones de contorno han mostrado modificar considerablemente estas temperaturas y la microestructura (Morrison, 2014). En este trabajo se estudió la TM por temperatura para un monocristal y un bi-cristal, con aproximadamente  $10^3$  y  $10^5$  átomos respectivamente, a partir de curvas de volumen contra temperatura. Las velocidades de calentamiento/enfriamiento ( $|dT/dt|$ ) se variaron entre 0.5 y 15.0 K/ps, luego se compararon los resultados obtenidos.

## Desarrollo

Para modelar las interacciones atómicas en nuestra simulación se utilizó un potencial EAM propuesto por (Purja Pun, 2009). Dicho potencial se ajustó para reproducir datos experimentales y de cálculos de primeros principios para B2-NiAl y energías de formación para varios cristales con composición estequiométrica: NiAl,  $Ni_3Al$  y  $NiAl_3$ . El potencial reproduce correctamente varias propiedades físicas del B2-NiAl y  $L2_1-Ni_3Al$  que no fueron utilizadas durante el proceso de ajuste (Purja Pun, 2010).

Para las simulaciones realizadas en este trabajo se utilizó el programa de DM de libre distribución con licencia GPL LAMMPS (Thompson, 2022). Se construyeron dos configuraciones iniciales distintas: un monocristal y un bicristal, con 2100 y 282308 átomos respectivamente. En ambas cajas de simulación se usó una composición de 68% at. de Ni; dicha composición presenta una TM para temperaturas alrededor de 300-400 K como se observa en la Fig. 1(a) (Arriaga, 2021). Para conseguir la composición deseada se usó como generatriz un cristal B2-NiAl con 100 átomos, y luego se reemplazaron aleatoriamente átomos de Al por Ni hasta alcanzar la composición deseada. Para construir el bicristal se usó el software AtomsK (Hirel, P., 2015), a partir de una teselación Voronoi se

generaron dos regiones inclinadas simétricamente un ángulo  $\theta = 36.8^\circ$  que corresponde a un  $\Sigma 5$  (poca incoherencia en la red CSL).

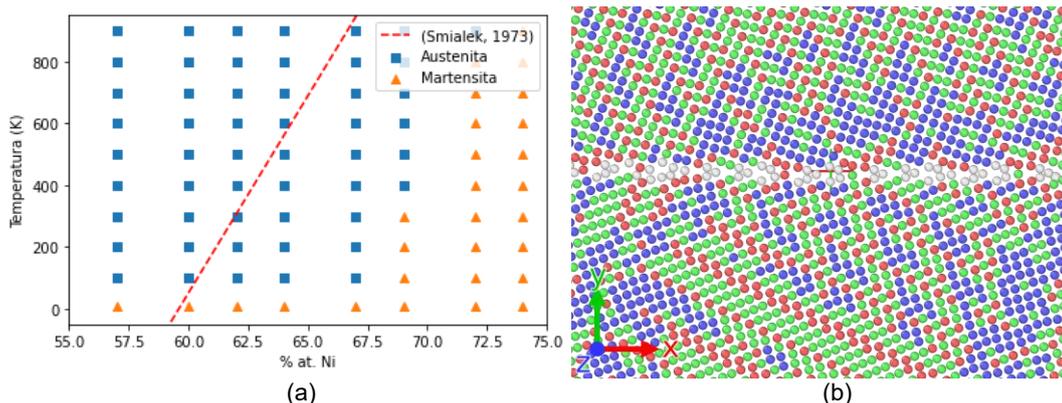


Figura 1: (a) Diagrama de fases para el sistema Ni-Al obtenido por simulaciones de DM de un monocristal adaptado de (Arriaga, 2021). Los cuadrados azules corresponden a una estructura martensítica, y los triángulos amarillos a una estructura austenítica. La línea punteada roja corresponde a datos experimentales de (Smialek, 1973). (b) Microestructura para el bicristal equilibrado a 10 K en estructura martensítica, con un código de color definido por el CNA. Los átomos en color rojo corresponden a maclas, los átomos verdes a las variantes de la martensita, los azules son átomos que se encuentran localmente en una estructura cúbica, y en blanco se distingue el BG.

Previo a realizar las rampas en temperatura se minimizó la energía variando las posiciones atómicas a 0 K usando el método del gradiente conjugado; en el caso del bicristal también se relajó la caja de simulación en la dirección perpendicular al BG. Luego, se asignaron velocidades a las partículas y se equilibraron a 10 K durante 20 ps, controlando la temperatura mediante un termostato del tipo Nose-Hoover (Martyna, 1994; Parrinello, 1981; Shinoda, 2004; Tuckerman, 2006). Los ciclos de las rampas de temperatura se hicieron entre 10 y 1000 K, con un envejecimiento al finalizar durante 20 ps; las velocidades de las rampas variaron entre 0.5 y 15.0 K/ps. Para todas las simulaciones se usó un paso temporal  $\Delta t = 1 \text{ fs}$ , los valores de los parámetros utilizados en este trabajo se pueden observar en la Tabla 1.

La estimación de las temperaturas de TM se hizo a partir del análisis de las curvas volumen contra temperatura, a partir del salto o cambio de pendiente en la curva. Para cada simulación se realizaron dos ciclos de calentamiento y enfriamiento, usando para el análisis únicamente el segundo. Fue posible observar la evolución de la microestructura a partir de las posiciones atómicas en situaciones intermedias de cada simulación usando el programa Ovito (Stukowski, 2009). Para determinar la estructura de la red de átomos se implementó el criterio “Common Neighbour Analysis” (CNA) (Tsuzuki, 2007). El código de color utilizado se distingue en la Fig. 1(b), donde se observa la microestructura del bicristal equilibrado a 10 K.

Propiedad	Unidad	Valor	
		Monocristal	Bicristal
Número de átomos		2100	282308
Número de átomos de Ni		1444	192386
Número de átomos de Al		656	89922
Tamaño de la caja de simulación	nm	3.0 x 3.0 x 3.0	15.0 x 15.0 x 15.0
Parámetro de red inicial $a_0$	nm	0.2887	0.2887
Paso temporal $\Delta t$	fs	1.0	1.0

Tabla 1: Condiciones y parámetros utilizados en las simulaciones.

## Resultados

En la Fig. 2(a) se observan las curvas del volumen en función de la temperatura para el monocristal. Para todas las velocidades  $|dT/dt|$  simuladas existe una histéresis en las temperaturas de TM. Las temperaturas de TM se distinguen por los saltos abruptos en el volumen de la caja de simulación. Esto se corroboró al visualizar la evolución de la microestructura, ambas fases al llegar a las temperaturas de TM nuclean y transforman completamente en cuestión de décimas de ps.

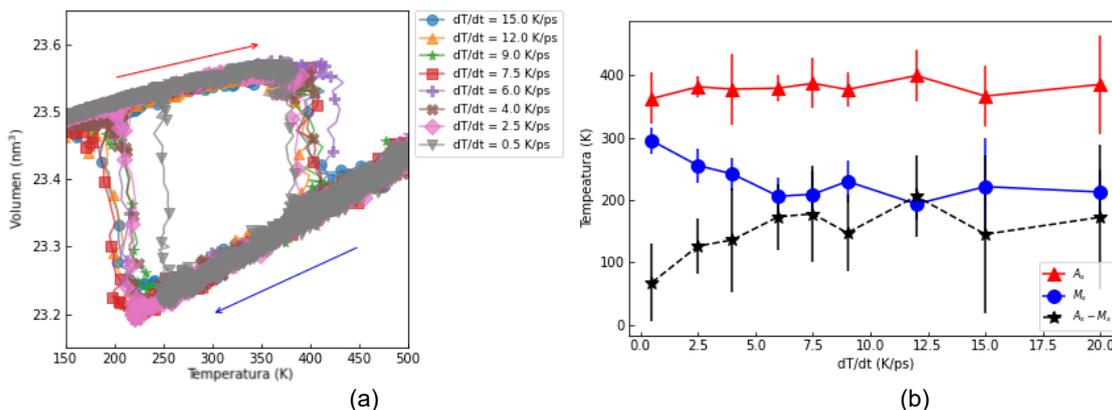


Figura 2: Resultados de las simulaciones del monocristal (a) Volumen de la caja de simulación durante el calentamiento y enfriamiento a distintas tasas  $|dT/dt|$ . (b) Temperaturas de inicio de la transformación de: austenita a martensita,  $M_S$ , (círculos azules) y de martensita a austenita,  $A_S$ , (triángulos rojos); para distintas tasas  $|dT/dt|$ . También se observa la diferencia entre dichas temperaturas (estrellas negras). Las barras de error corresponden a un error estadístico para una serie de simulaciones a un mismo  $|dT/dt|$  utilizando distintas configuraciones iniciales.

Los valores de las temperaturas de TM se graficaron en función de la velocidad  $|dT/dt|$  en la Fig. 2(b). Para el análisis se usaron las temperaturas de inicio de la transformación y retransformación,  $A_S$  y  $M_S$  (triángulos rojos y círculos azules respectivamente). Se observa que la temperatura  $A_S$  se mantiene constante para las distintas  $|dT/dt|$ , siendo próxima a 390 K. La temperatura  $M_S$  varía junto con  $|dT/dt|$ , aproximándose al valor de  $A_S$  a medida que disminuye  $|dT/dt|$ . Este comportamiento influye en la histéresis observada, como lo muestra la diferencia entre las temperaturas graficadas con estrellas negras.

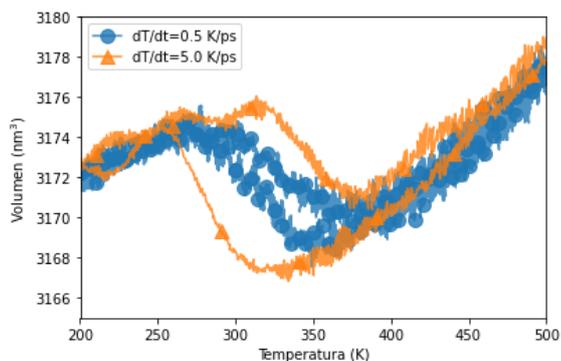


Figura 3: Volumen de la caja de simulación durante el calentamiento y enfriamiento a distintas tasas  $|dT/dt|$ , para el bicristal.

Para el bicristal se estudiaron únicamente dos tasas  $|dT/dt|$ , de 0.5 y 5.0 K/ps. En las curvas de volumen y temperatura (Fig. 3) se observa que la transformación y retransformación entre austenita y martensita sucede en un rango de temperaturas mayor que en el caso de los monocristales, pudiendo distinguir temperaturas de inicio y finalización tanto de la transformación como retransformación ( $A_S$ ,  $A_F$ ,  $M_S$  y  $M_F$ ). La mayor velocidad  $|dT/dt|=5.0$  K/ps presenta una diferencia mayor entre las temperaturas de TM, al comparar con la velocidad de 0.5 K/ps. Esta característica es similar a lo observado en los monocristales simulados.

## Conclusiones

Se observó mediante DM la transformación martensítica inducida por temperatura en monocristales y bicristales de Al-68%at.Ni. La interacción atómica se modeló a partir del potencial EAM propuesto por (Purja Pun, 2009). Se encontraron las temperaturas de TM tanto para el monocristal, como para el bicristal. Estas temperaturas se analizaron en función de la velocidad de calentamiento/enfriamiento  $|dT/dt|$  utilizadas en cada simulación.

En el sistema monocristalino la transformación entre fases sucede en un tiempo menor a 1 ps, y con un cambio de volumen abrupto, siendo las temperaturas de inicio/finalización de las transformaciones aproximadamente iguales. La temperatura de transformación de  $M \rightarrow A$  se mantiene, dentro del error, cercana al valor de 390 K para todas las  $|dT/dt|$  simuladas; no sucede lo mismo con la temperatura de retransformación de  $A \rightarrow M$  que se aproxima al valor de  $A_S$  con la disminución de  $|dT/dt|$ . Esta tendencia indica que para las velocidades simuladas en este trabajo la histéresis observada es un producto de la evolución del sistema fuera del equilibrio, y no de la energía de fricción disipada por la resistencia al movimiento de la interfaz austenita/martensita. En el caso del bicristal la transformación ocurre en un rango de temperaturas, y el cambio de volumen entre el inicio y finalización de la transformación/retransformación ocurre de forma continua.

Es de interés continuar explorando situaciones a menores tasas  $|dT/dt|$ , próximas al equilibrio, para poder determinar si el modelo utilizado logra reproducir efectivamente la histéresis propia de la TM. Además, se pretende continuar el estudio de la evolución de la microestructura durante la transformación con la presencia del BG (TM en función de  $\theta$ , variantes presentes dentro del grano, etc.), aspectos que han quedado fuera del alcance de este trabajo.

## Agradecimientos

F. Arriaga agradece al CONICET por el financiamiento de su beca doctoral. Este trabajo utilizó recursos computacionales del CCAD de la Universidad Nacional de Córdoba (<https://ccad.unc.edu.ar/>) y del CCADT de la Facultad de Cs. Exactas de la UNCPBA (<https://ccadt.exa.unicen.edu.ar/>), que forman parte del SNCAD del MinCyT de la República Argentina. Este trabajo fue financiado por CONICET, PIP N° 2859/21 y PIP N° 0828/22.

## Referencias

- Arriaga, F. (2021). Simulaciones atómicas de propiedades mecánicas y termodinámicas en metales y aleaciones [Tesis de grado]. Universidad Nacional del Centro de la Provincia de Buenos Aires, Argentina. <https://www.ridaa.unicen.edu.ar/handle/123456789/3044>
- Daw, M. S., Foiles, S. M., & Baskes, M. I. (1993). The embedded-atom method: a review of theory and applications. *Materials Science Reports*, 9(7-8), 251-310. [https://doi.org/10.1016/0920-2307\(93\)90001-U](https://doi.org/10.1016/0920-2307(93)90001-U)
- Guo, Z. X. (Ed.). (2007). *Multiscale materials modelling: Fundamentals and applications*. Elsevier.
- Hirel, P. (2015). Atomsk: A tool for manipulating and converting atomic data files. *Computer Physics Communications*, 197, 212-219. <https://doi.org/10.1016/j.cpc.2015.07.012>
- Jani, J. M., Leary, M., Subic, A., & Gibson, M. A. (2014). A review of shape memory alloy research, applications and opportunities. *Materials & Design* (1980-2015), 56, 1078-1113. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2013.11.084>
- Lagoudas, D. C. (Ed.). (2008). *Shape memory alloys: modeling and engineering applications*. Springer Science & Business Media.
- Martyna, G. J., Tobias, D. J., & Klein, M. L. (1994). Constant pressure molecular dynamics algorithms. *The Journal of chemical physics*, 101(5), 4177-4189. <https://doi.org/10.1063/1.467468>
- Mishin, Y., & Farkas, D. (1997). Atomistic simulation of point defects and diffusion in B2 NiAl: Part I. Point defect energetics. *Philosophical Magazine A*, 75(1), 169-185. <https://doi.org/10.1080/01418619708210289>
- Morrison, K. R., Cherukara, M. J., Vishnu, K. G., & Strachan, A. (2014). Role of atomic variability and mechanical constraints on the martensitic phase transformation of a model disordered shape memory alloy via molecular dynamics. *Acta materialia*, 69, 30-36. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2014.02.001>

- Parrinello, M., & Rahman, A. (1981). Polymorphic transitions in single crystals: A new molecular dynamics method. *Journal of Applied physics*, 52(12), 7182-7190.  
<https://doi.org/10.1063/1.328693>
- Pun, G. P., & Mishin, Y. (2010). Molecular dynamics simulation of the martensitic phase transformation in NiAl alloys. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 22(39), 395403.  
<https://doi.org/10.1088/0953-8984/22/39/395403>
- Purja Pun, G. P., & Mishin, Y. (2009). Development of an interatomic potential for the Ni-Al system. *Philosophical Magazine*, 89(34-36), 3245-3267. <https://doi.org/10.1080/14786430903258184>
- Shinoda, W., Shiga, M., & Mikami, M. (2004). Rapid estimation of elastic constants by molecular dynamics simulation under constant stress. *Physical Review B*, 69(13), 134103.  
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.69.134103>
- Smialek, J. L., & Hehemann, R. F. (1973). Transformation temperatures of martensite in  $\gamma$ -phase nickel aluminide. *Metallurgical Transactions*, 4, 1571-1575. <https://doi.org/10.1007/BF02668010>
- Stukowski, A. (2009). Visualization and analysis of atomistic simulation data with OVITO—the Open Visualization Tool. *Modelling and simulation in materials science and engineering*, 18(1), 015012.  
<https://doi.org/10.1088/0965-0393/18/1/015012>
- Thompson, A. P., Aktulga, H. M., Berger, R., Bolintineanu, D. S., Brown, W. M., Crozier, P. S., ... & Plimpton, S. J. (2022). LAMMPS—a flexible simulation tool for particle-based materials modeling at the atomic, meso, and continuum scales. *Computer Physics Communications*, 271, 108171.  
<https://doi.org/10.1016/j.cpc.2021.108171>
- Tsuzuki, H., Branicio, P. S., & Rino, J. P. (2007). Structural characterization of deformed crystals by analysis of common atomic neighborhood. *Computer physics communications*, 177(6), 518-523.  
<https://doi.org/10.1016/j.cpc.2007.05.018>
- Tuckerman, M. E., Alejandre, J., López-Rendón, R., Jochim, A. L., & Martyna, G. J. (2006). A Liouville-operator derived measure-preserving integrator for molecular dynamics simulations in the isothermal-isobaric ensemble. *Journal of Physics A: Mathematical and General*, 39(19), 5629.  
<https://doi.org/10.1088/0305-4470/39/19/S18>