

VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY



FAKULTA STROJNÍHO INŽENÝRSTVÍ

ÚSTAV FYZIKÁLNÍHO INŽENÝRSTVÍ

FACULTY OF MECHANICAL ENGINEERING

INSTITUTE OF PHYSICAL ENGINEERING

STRUKTURNÍ A MECHANICKÉ CHARAKTERISTIKY SLITINY NITI STANOVENÉ AB-INITIO METODAMI

MICROSTRUCTURAL AND MECHANICAL CHARACTERISTICS OF NITI ALLOY FROM FIRST
PRINCIPLES

DISERTAČNÍ PRÁCE

DOCTORAL THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

Ing. PETR ŠESTÁK

VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

prof. RNDr. JAROSLAV POKLUDA, CSc.

Abstrakt

Tato práce se zabývá studiem struktury a mechanických vlastností nikl-titanové slitiny (Nitinol nebo též NiTi) s paměťovým efektem z prvních principů (ab-initio). Práce je rozdělena na dvě základní části. První část shrnuje teorii ab-initio metod, popisuje jejich princip, programový kód, pomocí kterého byly realizovány simulace (Abinit), obsahuje úvod do klasické teorie pružnosti krystalů a stručně popisuje slitinu NiTi. Ve druhé části je nejprve popsáno nejdůležitější nastavení programu Abinit, které je následováno spočtenými teoretickými strukturními parametry uvažovaných struktur slitiny NiTi. Dále jsou zde uvedeny výsledky počítaných elastických charakteristik a teoretických pevností. Následně je zde také diskutován vliv dvojčatění ve struktuře martenzitu na Youngův modul v několika vybraných krystalografických směrech. V závěrečné části jsou všechny výsledky shrnuty a je zhodnocen jejich přínos k současnému vědeckému poznání.

Summary

This work was written to provide a better theoretical information about the structural data, the elastic properties, the theoretical strength and the influence of compound twinning mode of the NiTi shape memory alloy. Many theoretical methods may be used to compute these properties. One of them is the ab-initio simulation (first principles). The work is divided into two main parts. The first one contains the introduction into the basics of ab-initio theory, the used program, the elastic theory of solid materials and NiTi shape memory alloy. In the beginning of the second part, the introduction of basic settings of the Abinit code is provided, followed by the computed theoretical structural parameters of studied phases. The next chapter contains the computed theoretical elastic properties with theoretical tensile and shear strengths. The influence of twinning on Young's moduli in the martensite is also discussed.

Klíčová slova

slitiny s paměťovým efektem, NiTi, ab-initio, teoretická pevnost, elastické vlastnosti, Abinit

Keywords

shape memory alloy, NiTi, ab-initio, theoretical strength, elastic properties, Abinit

ŠESTÁK, P. *Strukturní a mechanické charakteristiky slitiny NiTi stanovené ab-initio metodami*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství, 2009. 88 s. Vedoucí

doktorské práce prof. RNDr. Jaroslav Pokluda, CSc.

Prohlášení

Prohlašuji, že jsem tuto diplomovou práci zpracoval samostatně, za odborného vedení prof. RNDr. Jaroslava Pokludy, CSc.

Brno 11.2.209

Petr Šesták

Poděkování

Je mou milou povinností poděkovat svému školiteli prof. RNDr. Jaroslavu Pokludovi, CSc. za vstřícný přístup během celého studia, odpovědné metodické vedení a cenné rady a připomínky během zpracování této práce. Rovněž děkuji doc. Mgr. Miroslavu Černému, Ph.D. za odbornou pomoc v problematice ab-initio simulací a ideálních pevností a také za vstřícný a přátelský přístup během celého studia. Na závěr bych rád poděkoval všem, kteří mi byli jakkoliv nápomocni v mé práci.

Obsah

I	Literární rešerše	1
1	Ab-initio metody	3
1.1	Stručný úvod	3
1.1.1	Bornova – Oppenheimerova adiabatická aproximace	4
1.1.2	Hartreeho a Hartreeho – Fockova (HF) aproximace	5
1.1.3	Jednoelektronová vlnová funkce	5
1.1.4	Teorie funkcionálu hustoty – DFT	6
1.1.5	Výměnná a korelační energie LDA, LSDA a GGA	8
1.2	Pseudopotenciály	9
1.3	Současný stav	10
2	Programy pro výpočty elektronové struktury	13
2.1	Stručný přehled	13
2.2	Program Abinit	14
2.2.1	Parametry programu a způsoby modelování struktur	15
2.2.2	Nastavení parametrů výpočtu ovlivňující přesnost a konvergenci	15
2.3	Program na relaxaci iontových pozic	17
3	Počítané mechanické charakteristiky	21
3.1	Elastické konstanty	22
3.1.1	Zobecněný Hookův zákon	22
3.1.2	Elastické konstanty pro austenit a martenzit slitiny NiTi.	23
3.1.3	Výpočet elastických konstant c_{ij} použitím ab-initio metod	24
3.2	Elastické moduly	26
3.2.1	Modul objemové pružnosti	26

3.2.2	Youngův modul	27
3.3	Teoretické pevnosti	27
3.3.1	Teoretická pevnost v tahu	27
3.3.2	Teoretická pevnost ve smyku	28
4	Nitinol – slitina s paměťovým efektem	31
4.1	Paměťový efekt	31
4.1.1	Jednocestný paměťový efekt	31
4.1.2	Dvoucestný paměťový efekt	33
4.2	Nitinol – stručný popis a praktické použití	34
4.3	Dvojčatění v martenzitické fázi	35
II	Tvůrčí část	39
5	Vstupní parametry programu	41
5.1	Výběr pseudopotenciálové funkce	41
5.2	Konvergenční kritéria	42
5.3	Nastavení parametrů <i>ecut</i> a <i>ngkpt</i>	44
6	Strukturní charakteristiky modelovaných fází slitiny NiTi	47
6.1	Austenit	48
6.2	Martenzit	48
6.2.1	Struktura B19'	48
6.2.2	Struktura B33	49
6.3	Přechodné fáze	52
6.4	Zhodnocení relevantnosti vypočtených strukturních parametrů slitiny NiTi .	54
7	Teoretické mechanické charakteristiky slitiny NiTi	55
7.1	Elastické konstanty	55
7.2	Moduly pružnosti	57
7.3	Teoretické pevnosti	58
7.3.1	Teoretické pevnosti v tahu	58
7.3.2	Teoretické pevnosti ve smyku	59

7.3.3	Závislost maximálního smykového napětí τ_{max} na mezirovinné vzdálenosti a normálovém napětí σ_n	62
7.3.4	Závislost smykového napětí $\langle 111 \rangle \{110\}$ na mezirovinné vzdálenosti bez hledání deformační dráhy	62
8	Vliv dvojčatění na mechanické vlastnosti martenzitu	67
8.1	Dvojče typu (100)	67
8.1.1	Vytvoření dvojčete	68
8.1.2	Výpočet Youngova modulu	70
9	Závěr	75

Část I

Literární rešerše

Kapitola 1

Ab-initio metody

1.1 Stručný úvod

Název ab-initio pochází z latiny a v překladu znamená „z prvních principů“. Jde o postup, kdy se aproximativním řešením rovnic elementární kvantové fyziky (stacionární Schrödingerova rovnice) určuje elektronová struktura a následně stanovuje celková energie modelovaného systému E_{tot} . Z takto získané celkové energie lze pak následně pro zkoumanou bázi spočítat některé další vlastnosti (elastické moduly a konstanty, teoretickou pevnost, a pod.). Výhodou těchto metod je, že k jejich použití nejsou potřeba žádná empirická data a pro řešení výpočetních úloh postačuje znalost chemického složení s definicí struktury tvořící zkoumaný materiál. Tímto způsobem lze tedy modelovat materiály a zkoumat procesy, které se v praxi jen obtížně realizují. Jejich vhodné použití je také při podpoře nebo náhradě experimentálních dat. V případech kdy nejsou empirická data známa a je možno provést ab-initio simulaci, jsou tyto metody schopny je nahradit.

Stacionární Schrödingerovu rovnici (dále jen SR) [1, 2] lze zapsat ve tvaru

$$H\Psi(\mathbf{r}) = \epsilon^s\Psi(\mathbf{r}), \quad (1.1)$$

kde Ψ značí vlnovou funkci, ϵ^s je celková energie systému a hamiltonián H vyjádříme jako

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V^S(\mathbf{r}). \quad (1.2)$$

Modelovaný systém se skládá z jader atomů a elektronů a musí tedy zahrnovat jednotlivé interakce mezi nimi [3], tj. iont–iontové, elektron–elektronové a elektron–iontové interakce.

První dvě lze vyjádřit součtem operátorů kinetické energie a potenciální energie (coulombovská interakce). Poslední zahrnuje jen coulombovskou interakci mezi samotnými elektrony a ionty. Zde uvedené části hamiltoniánu nepředstavují žádné výraznější komplikace při řešení, s výjimkou elektron–elektronové interakce. Ta představuje při řešení SR skutečný problém. Proto se fyzici v minulosti pokoušeli o zavedení různých aproximací z nichž některé budou popsány dále v textu. Obsáhlejší popis hamiltoniánu (1.2) lze nalézt v práci [3].

Je zde však nutno podotknout, že pokud mluvíme o elektronech jedná se ve skutečnosti pouze o elektrony valenční¹, protože z důvodu zjednodušení elektron–elektronové coulombovské interakce se elektrony nacházející se v blízkosti jádra uvažují společně s jádry atomů za kladné ionty.

1.1.1 Bornova – Oppenheimerova adiabatická aproximace

Jeden z prvních problémů představovala už mnohočásticová vlnová funkce, která závisí jak na souřadnicích elektronů, tak na souřadnicích iontů. Bylo tedy nutno zavést aproximaci tak, aby se tento problém mohl zjednodušit. Born s Oppenheimerem navrhli úpravu, která vychází z předpokladu, že hmotnost iontů je o 3 až 4 řády vyšší než hmotnost elektronů a ionty tedy nestačí okamžitě reagovat na změnu pozic elektronů, zatímco lehké elektrony reagují ihned na změnu pozic iontů. Pomocí této úvahy lze pak oddělit oddělit pohyb iontů od pohybu elektronů a řešit tak pohyb elektronů v určité statické konfiguraci iontů. Vlnovou funkci je pak možno upravit [3] na následující tvar:

$$\Psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_n, \mathbf{R}_1, \dots, \mathbf{R}_N) = \psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_n, \mathbf{R}_j) \Phi(\mathbf{R}_1, \dots, \mathbf{R}_N), \quad (1.3)$$

kde ψ je vlnová funkce pro elektrony ve statické konfiguraci iontů \mathbf{R}_j a Φ je vlnová funkce pro ionty. $\mathbf{R}_1, \dots, \mathbf{R}_N$ pozice určují iontů a $\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_n$ pozice elektronů.

Takto upravená vlnová funkce však vnáší několik chyb do výpočtu, neboť odděleným řešením elektronů a iontů nemohou být pozorovány vlastnosti závislé na jejich vzájemné interakci. Jedná se zejména o elektrickou vodivost a supravodivost. Také pokud je soubor iontů zkoumán ve statické konfiguraci, je tím zanedbána jejich kinetická energie a systém je tedy zkoumán při teplotě 0 K.

¹Předpokládá se, že se na vazbě mezi atomy podílejí jen valenční elektrony.

1.1.2 Hartreeho a Hartreeho – Fockova (HF) aproximace

Jeden z prvních pokusů o zjednodušení Hamiltoniánu v SR rovnici uskutečnil Hartree. Ten navrhl nahradit mnohočástečnou elektron–elektronovou interakci pohybem elektronu v určitém efektivním potenciálu, tvořeném ostatními elektrony podle vztahu

$$\frac{1}{2} \sum_{\substack{i,j \\ (i \neq j)}} \frac{e^2}{|\mathbf{r}_j - \mathbf{r}_i|} \rightarrow V_{ef}^H = \sum_{i=1}^n V_i(\mathbf{r}_i) = \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^n e^2 \int \frac{|\psi_j(\mathbf{r}')|^2}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d^3\mathbf{r}' \quad (1.4)$$

Tato aproximace výrazně zjednodušila problém elektron–elektronové coulombovské interakce, avšak obsahovala některé podstatné nedostatky. Např. neuvvažovala existenci spinu elektronu a tedy ani Pauliho vylučovací princip.

Způsob, jak zahrnout spin elektronu do Hartreeho aproximace, navrhl v r. 1930 Fock. Ten odvodil vztah, jak lze nahradit elektron–elektronovou interakci, následovně [3]:

$$V_{ef}^{HF} = \sum_{j=1}^n e^2 \int \frac{|\psi_j(\mathbf{r}')|^2}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d^3\mathbf{r}' - e^2 \sum_{\substack{j=i \\ s=s'}}^n \frac{\psi_j(\mathbf{r})}{\psi_i(\mathbf{r})} \int \frac{\psi_j^*(\mathbf{r}')\psi_i(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d^3\mathbf{r}'. \quad (1.5)$$

První člen v uvedeném vzorci je stejný jako ve vztahu (1.4). Hlavním přínosem je zde člen druhý, který zavádí úplně nový pojem tzv. HF-elektron = holý elektron + výměnná díra. Výraz $s = s'$ v sumaci znamená, že se součet provádí jen přes stavy s paralelně orientovanými spiny. Jeho úplné odvození můžeme nalézt v [4]. Jedná se o jakousi kvazičástici vzniklou v důsledku Pauliho vylučovacího principu, který říká, že v žádné elektronové pasti, v našem případě atomu, se nemohou nacházet žádné dvě částice s antisymetrickou vlnovou funkcí mající všechna čtyři kvantová čísla stejná. Oblast okolo elektronu je tedy ochuzena o záporný náboj, neboť se zde může vyskytovat jen jeden další elektron, který ovšem musí mít opačný spin. V konečném důsledku to vede ke vzniku druhého členu rovnice (1.5) nazvaného výměnná a korelační energie. Tato energie představuje v ab-initio simulacích jeden z největších problémů a není doposud uspokojivě vyřešena. Obsáhlejší popis zde ukázaných aproximací je uveden v [3].

1.1.3 Jednoelektronová vlnová funkce

Dosud uvedené aproximace se stále týkají mnohoelektronové vlnové funkce. Bylo tedy nutno zavést úpravy do dosavadních vztahů, které by redukovaly mnohočástečný problém na jednočástečný. Toho bylo dosaženo nahrazením mnohoelektronové vlnové funkce funkcí pro

jeden elektron nacházející se v efektivním potenciálu a řešenou přes všechny možné stavy elektronu, které mohou v atomu nastat. Zavedením jednoelektronové vlnové funkce [5] se celá teorie výrazně zjednodušila a bylo ji možno snadněji v praxi aplikovat.

1.1.4 Teorie funkcionálu hustoty – DFT

DFT – **D**ensity **F**unctional **T**heory (v českém překladu teorie funkcionálu hustoty) tvoří základ většiny ab-initio metod. Právě vznik této teorie umožnil použití ab-initio metod v reálné praxi a na základě DFT pracuje většina algoritmů v programových kódech užívaných pro ab-initio simulace. Navržena a publikována [6, 7] byla v r. 1964 W. Kohnem a L. J. Shamem, za což jim byla v roce 1998 udělena Nobelova cena za chemii.

Samotná teorie je založena na pohybu elektronů, které mezi sebou neinteragují, v určitém efektivním potenciálu² V_{ef} vytvořeném ostatními elektrony a „zmraženými“ ionty umístěnými v předem definovaných pozicích. To vede k podstatnému zjednodušení Hamiltoniánu v SR a celý problém se pak dá napsat do tvaru

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} + V_{ef}(\mathbf{r}) \right] \psi_i(\mathbf{r}) = \epsilon_i^{ks} \psi_i(\mathbf{r}), \quad (1.6)$$

kde ϵ_i^{ks} je energie jednoho elektronu. Efektivní potenciál V_{ef} , ve kterém se nachází uvažovaný elektron, se skládá z potenciálu vytvořeného ionty V_{ext} , dále z potenciálu tvořeného ostatními elektrony a výměnnou a korelační energií v_{xc} :

$$V_{ef}(\mathbf{r}) = V_{ext}(\mathbf{r}) + e^2 \int d^3\mathbf{r}' \frac{\varrho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} + v_{xc}[\varrho(\mathbf{r})], \quad (1.7)$$

kde pro $v_{xc}[\varrho(\mathbf{r})]$ platí:

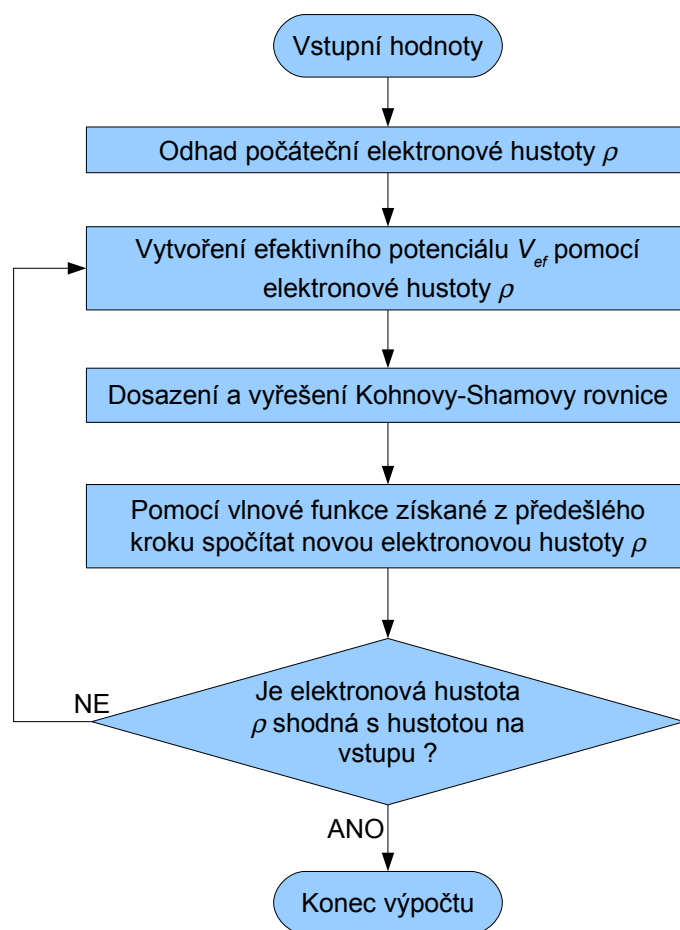
$$v_{xc}[\varrho(\mathbf{r})] = \frac{\delta E_{xc}}{\delta \varrho(\mathbf{r})} \quad (1.8)$$

a $\varrho(\mathbf{r})$ je elektronová hustota počtená dle vztahu:

$$\varrho(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^n |\psi_i(\mathbf{r})|^2. \quad (1.9)$$

Pomocí Kohnovy–Shamovy rovnice (1.6) (dále jen KSR) lze stanovit celkovou energii systému E_{tot} daleko jednodušeji než v klasickém případě SR. K tomu je však potřeba znát hustotu elektronového plynu $\varrho(\mathbf{r})$ ve vztahu (1.7). Protože je zatím tato hustota neznámá, musí se její hodnota v prvním self-konzistentním kroku odhadnout a s její pomocí následně

²Ve skutečnosti jde o potenciální energii.



Obrázek 1.1: Schéma SC cyklu v rámci výpočtu DFT.

sestavit efektivní potenciál V_{ef} . Ten se pak dosadí do rovnice (1.6), ze které se následně spočte vlnová funkce ψ a nová elektronová hustota $\rho(\mathbf{r})$, která se dále porovná s hustotou zadanou v počátku cyklu. Pokud jsou hustoty stejné nebo pokud rozdíl mezi nimi vyhovuje danému konvergenčnímu kritériu tak se self-konzistentní výpočet ukončí, jinak se pomocí nové hustoty $\rho(\mathbf{r})$ stanoví nový efektivní potenciál V_{ef} a celý cyklus opakujeme. Popsaný self-konzistentní postup řešení je schematicky zobrazen na obr. 1.1.

Základ DFT tvoří dva teoremy s jejichž pomocí lze pracovat s elektronovou hustotou $\rho(\mathbf{r})$ a efektivním potenciálem V_{ef} resp. lze ze znalosti elektronové hustoty $\rho(\mathbf{r})$ stanovit potenciál V_{ef} [5]:

1. teorem *Nechť $\rho(\mathbf{r})$ je suma jednočásticových hustot nedegenerovaného základního stavu interagující elektronové soustavy ve vnějším potenciálu $V_{ext}(\mathbf{r})$, a nechť $\rho'(\mathbf{r})$ je podobně spojeno s $V'_{ext}(\mathbf{r})$. Pak z rovnosti $\rho(\mathbf{r}) = \rho'(\mathbf{r})$ plyne, že $V_{ext}(\mathbf{r}) = V'_{ext}(\mathbf{r}) + C$, kde C je konstanta.*

Jinými slovy, pokud známe elektronovou hustotu základního stavu $\varrho(\mathbf{r})$, můžeme implicitně stanovit vnější potenciál systému $V_{ext}(\mathbf{r})$.

2. teorém Celková energie N -elektronového systému $\varepsilon[\varrho]$ je minimalizována základním stavem elektronové hustoty, jestliže pro $\varrho(\mathbf{r})$ platí podmínka $\varrho(\mathbf{r}) \geq 0$ a $N[\varrho] \equiv \int \varrho(\mathbf{r}) d^3\mathbf{r} = N$.

Stanovení základního stavu elektronové hustoty a celkové energie systému je tak velice jednoduché v porovnání s obecným řešením, kde musíme řešit $3N$ -rozměrnou Schrödingrovu rovnici. Pokud tedy chceme najít minimum energie systému $\varepsilon[\varrho]$, stačí pouze měnit elektronovou hustotu $\varrho(\mathbf{r})$.

1.1.5 Výměnná a korelační energie LDA, LSDA a GGA

Kritickým problémem DFT je funkcionál E_{xc} v rovnici (1.8). K jeho spočtení se používá několika aproximativních metod.

První z nich je LDA – **Local Density Approximation** (v českém překladu aproximace lokální hustoty). Tuto energii lze stanovit podle následujícího vztahu [5]:

$$E_{xc}^{LDA}[\varrho] = \int \varrho(\mathbf{r}) \varepsilon_{xc}[\varrho(\mathbf{r})] d^3\mathbf{r}, \quad (1.10)$$

kde $\varepsilon_{xc}[\varrho(\mathbf{r})]$ je výměnná a korelační energie na jednu částici v homogenním systému hustoty ϱ . LDA byla první aproximace užívaná při výpočtech, ale za krátkou dobu se ukázala v mnoha ohledech nevyhovující. V první řadě nebere v úvahu spin elektronu a nedají se tedy s její pomocí počítat magnetické materiály. Další nevýhodou je fakt, že při počítání mechanických vlastností materiálu (např. Youngův modul) predikuje LDA někdy až o třetinu větší hodnoty než jsou experimentálně pozorované [8]. Proto nelze LDA pro výpočty mechanických charakteristik ve většině případů doporučit, zvláště v systémech s velkým gradientem elektronové hustoty $\varrho(\mathbf{r})$.

Problém se zahrnutím spinu do výměnné a korelační energie je řešen až v LSDA – **Local Spin Density Approximation**. Ta přináší do rovnice (1.10) člen obsahující hustotu $\varrho(\mathbf{r})$ se spinem $+\frac{1}{2}$ a $-\frac{1}{2}$. Rovnice (1.10) pak bude upravena na následující tvar:

$$E_{xc}^{LSDA}[\varrho] = \int \varrho(\mathbf{r}) \varepsilon_{xc}[\varrho_{\uparrow}(\mathbf{r}), \varrho_{\downarrow}(\mathbf{r})] d^3\mathbf{r}. \quad (1.11)$$

LSDA už lze použít pro výpočty materiálů s magnetickými vlastnostmi. Stále ale zůstává problém, že dosud uvedené aproximace nejsou schopny zahrnout větší změnu elektronové hustoty $\varrho(\mathbf{r})$.

Aproximací zahrnující tuto změnu je GGA – **G**eneralized **G**radient **A**pproximation [9] (v češtině aproximace zobecněného gradientu), kterou lze zapsat:

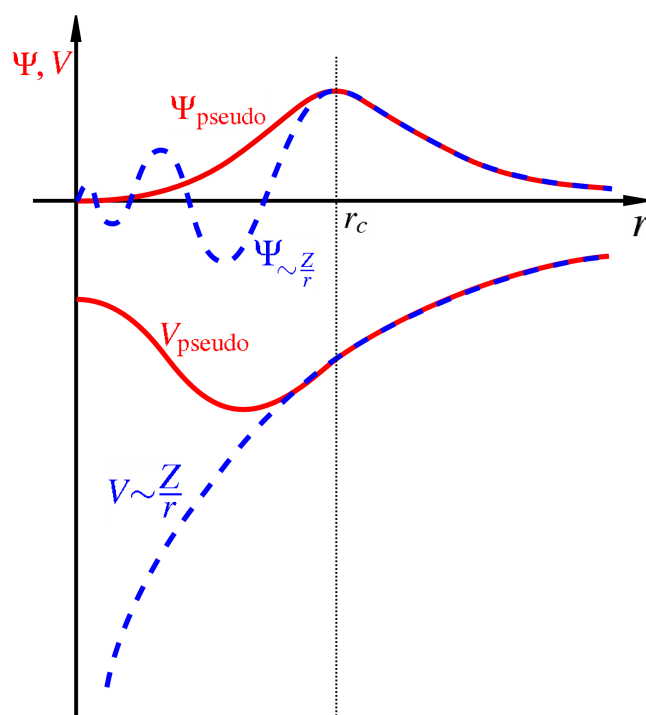
$$E_{xc}^{GGA}[\varrho] = \int \varrho(\mathbf{r}) \varepsilon_{xc}[\varrho_{\uparrow}(\mathbf{r}), \varrho_{\downarrow}(\mathbf{r}), \nabla \varrho_{\uparrow}(\mathbf{r}), \nabla \varrho_{\downarrow}(\mathbf{r})] d^3\mathbf{r}. \quad (1.12)$$

Její predikce již zmíněných mechanických charakteristik už jsou v lepším souladu s experimentálními daty (chyba oproti experimentálním datům se v naprosté většině případů pohybuje v rozmezí $\pm 10\%$). Porovnání mechanických vlastností, vypočtených pomocí LDA a GGA, lze nalézt v práci [10], která ukazuje že, LDA výrazně nadhodnocuje vypočtené elastické moduly. V některých případech však GGA není vhodná a je nutno použít LDA nebo LSDA. Jedná se např. o výpočty vazebních energií chemických sloučenin.

1.2 Pseudopotenciály

Při řešení KSR se často používá vlnová funkce skládající se ze souboru rovinných vln. Na obr. 1.2 je schematicky taková funkce znázorněna. Jedná se o modrou přerušovanou křivku několikrát protínající vodorovnou osu. Tato vlnová funkce odpovídá potenciálu který, je zobrazen ve spodní části obrázku a jeho hodnota v blízkosti středu atomu klesá k $-\infty$. To ve výpočtu způsobuje značné komplikace, neboť počet rovinných vln potřebných k popsání takového potenciálu, překračuje veškeré dnes dostupné možnosti výpočetní techniky. Je tedy nutno určitým způsobem upravit potenciál, aby se snížil počet rovinných vln na přijatelnou hodnotu. Toho může být dosaženo dvěma způsoby. První spočívá v rozdělení prostoru na oblasti atomových sfér a intersticiální oblast a využití dvou různých bázevých souborů v každé z těchto oblastí. Druhým způsobem je využití pseudopotenciálu. V oblasti vnitřních elektronů nepodílejících se na vazbě mezi atomy, je vlnová funkce nahrazena aproximací zobrazenou na obr. 1.2 plnou červenou křivkou a také lze ve spodní části obrázku vidět změnu průběhu potenciálu. Část vlnové funkce popisující valenční elektrony a nacházející se za přímkou r_c zůstává nezměněna. Tím se neovlivní vlnová funkce popisující elektrony podílející se na vazbě a odstraní se komplikované části, které popisují vnitřní elektrony.

Během vývoje ab-initio metod bylo vyvinuto několik druhů pseudopotenciálových vlnových funkcí. Nejstarší z nich jsou norm-konzervní pseudopotenciály [11] následované ultrajemnými potenciály [12] a PAW (**P**rojected **A**quemented **W**aves) [13]. Na webových stránkách Abinitu jsou k dispozici pseudopotenciály a generátory pro všechny zde zmíněné



Obrázek 1.2: Způsob vytvoření pseudopotenciálu.

typy³. Vzhledem k přesnosti a rychlosti konvergence lze nejvíce doporučit typ PAW, který však dosud není k dispozici pro všechny prvky periodické soustavy. V případě výpočtů NiTi slitiny musely být použity (až na výjimky) norm-konzervní pseudopotenciály z důvodu absence typu PAW pro nikl, který byl pro Abinit vygenerován až v průběhu vytváření této práce.

1.3 Současný stav

V minulosti byl vývoj ab-initio metod spíše doménou skupiny vědců, kteří nemohli svou teorii aplikovat z důvodu nedostatečné výpočetní kapacity potřebné pro numerické řešení KSR. Avšak v posledním desetiletí došlo k velmi výraznému rozvoji výpočetní techniky a strmému růstu výkonu osobních počítačů. Výkonné počítače, které se dříve nacházely jen ve specializovaných centrech, se dostaly i do běžného užívání. Následkem toho se ab-initio metody mohly rozšířit do mnoha oblastí vědy (např. materiálové vědy, medicína, biomechanické inženýrství a pod.). Rozšíření ab-initio metod zapříčiňuje také fakt, že cena výpočetní techniky klesá

³<http://www.abinit.org/Psps/?text=psps>

a poměr nákladů na experimenty a teoretické výpočty, pokud jsou tyto výpočty proveditelné, roste ve prospěch teoretických výpočtů.

Jednou z nejdůležitějších veličin, získávanou ze simulací pomocí ab-initio metod, je celková energie systému E_{tot} . Pokud daný systém zkoumáme v několika odlišných konfiguracích, tak je to právě změna této energie dE_{tot} mezi jednotlivými konfiguracemi, ze které lze stanovit mnoho materiálových charakteristik (rovnovážný objem elementární buňky, moduly pružnosti, teoretické pevnosti a pod.). Výpočty těchto veličin lze nalézt i v několika pracích autora [10, 14–17] a nebo také v práci [18]. Dalšími veličinami, které lze získat z ab-initio výpočtů, jsou např. hodnota magnetického momentu μ_B [19, 20], tenzor napětí σ_{ij} spočtený pomocí Hellmanových-Feynmanových sil [21], hustota elektronových stavů, elektrická vodivost, fononové spektrum a pod. Lze také provádět výzkum různých deformačních drah v libovolných strukturách nebo také výzkum růstu tenké vrstvy na substrátu. Některé výsledky těchto výzkumů lze nalézt např. v [8, 22–24]. Další použití ab-initio metod lze nalézt při návrhu nových materiálů (např. pro fúzní reaktory [25]).

Jak je patrné z předešlého odstavce, výzkum pomocí ab-initio metod je velmi široký a lze očekávat, že v budoucnu opět poroste s dalším rozvojem výpočetní techniky.

Kapitola 2

Programy pro výpočty elektronové struktury

2.1 Stručný přehled

V minulosti¹ byla napsána celá řada programů pro výpočty elektronové struktury, které jsou založeny na teorii DFT. Tyto programy se mohou od sebe lišit například použitým bázevým souborem, uživatelským prostředím, a dalšími důležitými vlastnostmi. Tabulka 2.1 uvádí stručný přehled ab-initio kódů, které lze použít při počítání mechanických charakteristik materiálu². V práci bude však věnována pozornost jen programovému kódu Abinit, neboť právě pomocí tohoto programu byly uskutečněny všechny simulace, jejichž výsledky zde budou dále popsány.

Tabulka 2.1: Stručný přehled některých ab-initio kódů a jejich webových adres.

jméno	www adresa
VASP	http://cms.mpi.univie.ac.at/vasp/
Abinit	http://www.abinit.org
Wien	http://www.wien2k.at/
Exciting	http://exciting.sourceforge.net/

¹Téměř všechny tyto kódy se neustále vyvíjí přidáváním nových funkcí. Nelze tedy žádný kód považovat za dokončený.

²Tento přehled ovšem zahrnuje jen nejznámější kódy se kterými se setkal autor práce.

2.2 Program Abinit

Abinit je soubor programů a nástrojů pro výpočty elektronové struktury, který je vyvíjen na Katolické Universitě v Belgickém Louvain týmem prof. Xaviera Gonzeho [21, 26–29]. Jeho výhodou je fakt, že je šířen pod GNU – General Public Licence a uživatel si tedy nemusí kupovat žádnou licenci a může si hned daný balíček programů stáhnout z webové stránky projektu [28]. Samotný program je napsán v programovacím jazyce Fortran a je jej nutno před jeho použitím zkompilovat ze zdrojových souborů. Zkompilované verze je sice také možno naleznout na stránkách projektu, ale pokud uživatel provede kompilaci a optimalizaci na jím používanou platformu, program bude schopen daleko efektivněji využívat přidělený procesorový čas. Z tohoto důvodu lze kompilaci uživatelem vřele doporučit. V příloze na CD je uveden příklad makra s optimalizací, pomocí kterého byl program nejčastěji kompilován.

Jednou z dalších výhod Abinitu je možnost provést kompilaci paralelní verze (binární soubor abinip) [30]. Jedná se o verzi programu která je schopna běžet na více procesorech současně a tím značně urychlit právě probíhající výpočet. Paralelizace se provádí přes k-body, elektronové pásy, spinové polarizace a Fourierovu transformaci. Kompilace této verze však vyžaduje od uživatele širší znalosti v oboru paralelních výpočtů a také mít instalované speciální knihovny. Mnoho z těchto knihoven je však dostupno na internetu včetně jejich dokumentací. Při kompilování zde užívané paralelní verze Abinitu byly použity knihovny typu Mpich³ a LAM⁴.

Výpočty prováděné v Abinitu a popisované v této práci lze rozdělit na dvě základní části. První a největší se týká výpočtů základních elektronových stavů studovaných struktur („Ground State“ - dále jen GS). GS tedy znamená, že provádíme výpočty celkové energie systému E_{tot} , hodnot jednotlivých sil mezi atomy společně s tenzorem vnějšího zatížení [21] a pod. Jelikož během vývoje programu Abinit došlo k rozšíření jeho funkcí tak druhou část tvoří výpočty pomocí „Linear Response Function“ (dále jen RF) [29, 31]. Jedná se o simulace kdy je programem Abinit stanovena druhá derivace celkové energie E_{tot} . Pomocí RF můžeme pak přímo stanovit fononová spektra, elastické konstanty, dielektrické konstanty a pod. Podrobné návody a postupy jak používat oba typy výpočtů jsou uvedeny na stránkách projektu [28].

³<http://www-unix.mcs.anl.gov/mpi/mpich/>

⁴<http://www.lam-mpi.org/>

2.2.1 Parametry programu a způsoby modelování struktur

V této stati je uveden nejdůležitější soubor vstupních parametrů Abinitu. Tyto vstupní parametry popisují model austenitické fáze B2 slitiny NiTi. Báze této struktury obsahuje dva atomy přičemž první, který je umístěn v počátku, je atom titanu a druhý je atom niklu. Tabulka 2.2 obsahuje velmi stručný přehled parametrů programu s jejichž pomocí lze definovat strukturu.

Dále je potřeba definovat typ pseudopotenciálu v konfiguračním souboru Abinitu s příponou *.files*, který obsahuje cesty ke všem vstupním souborům a také definuje názvy výstupních souborů. Pseudopotenciály lze stáhnout z domovského webu projektu [28]. Na výběr je hned několik typů: norm-konservní [11], ultra-jemné [12] a PAW [13], které se ještě dělí podle výměnné a korelační energie (LDA, LSDA a GGA). K dispozici jsou také odkazy na generátory těchto pseudopotenciálů včetně literatury obsahující potřebné informace [11] k vygenerování pseudopotenciálu.

2.2.2 Nastavení parametrů výpočtu ovlivňující přesnost a konvergenci

Protože některé vstupní parametry jsou důležité (program je na jejich volby velice citlivý), je vhodné se na ně podrobně zaměřit a uvést jejich přibližné nastavení při prováděných simulacích.

Prvním z těchto parametrů je maximální energie rovinných vln *ecut*. Její hodnota byla ve všech výpočtech nastavena na velikost $800 \div 1000$ eV, přičemž hodnota 1000 eV byla používána pro výpočty vyžadující vysokou přesnost (např. moduly pružnosti) a hodnoty menší než 1000 eV byly použity pro všechny ostatní výpočty. Toto rozmezí energie bylo zvoleno na základě konvergenčních testů pro daný systém jako kompromis mezi přesností a výpočetní náročností Abinitu při výpočtech na slitině NiTi (viz. kap. 5).

Další důležitý parametr je definice mřížky k-bodů *ngkpt*. Ten byl nastavován podle velikosti struktury. Lze říci, že pro (kubickou) buňku obsahující dva atomy v bázi byl dostačující počet $15 \times 15 \times 15$ k-bodů na celou Brillouinovu zónu. Parametry *ecut* a *ngkpt* se navzájem ovlivňují a uživatel musí provést několik testů, než je schopen je dobře nastavit. Podle zkušeností získaných podle zde popisovaných simulací lze říci, že pokud chceme snížit výpočetní náročnost, měli bychom snižovat spíše počet k-bodů než maximální energii

Tabulka 2.2: Stručný popis nejzákladnějších parametrů nutných pro modelování v Abinitu. Většina parametrů obsahuje i zadávané hodnoty.

Parametr	Stručný popis
acell 3*5.8094852	Délkové měřítko zadávané v atomových jednotkách (Bohrův poloměr). Pro zadávání v jednotkách <i>Angström</i> je nutno za číselné zadání napsat parametr <i>Angstrom</i>
angdeg 90 90 90	Velikosti úhlů mezi primitivními translačními vektory. V kombinaci s parametrem <i>acell</i> lze vytvořit primitivní buňku.
rprim	Definice relativních primitivních translačních vektorů. Stejně jako předchozí parametr definuje při kombinaci s parametrem <i>acell</i> primitivní buňku. Zde se ovšem musí dát pozor, neboť <i>angdeg</i> a <i>rprim</i> nemohou být zadány současně.
xred	Definice iontových pozic v krystalové bázi.
ntypat 2	Celkový počet druhů atomů v bázi.
znucl 22 28	Zadání jednotlivých druhů atomů pomocí jejich protonových čísel v periodické tabulce prvků. V dalším popisu, zadávajícím o který atom se přesně jedná, bude mít atom titanu označení 1 a atom niklu označení 2 (viz. <i>typat</i>).
natom 2	Celkový počet atomů v bázi struktury.
typat 1 2	Typy atomů v bázi jdoucí po sobě tak, jak jsou zapsány pomocí parametru <i>znucl</i> .
iscf 5	Parametr určující způsob směšování potenciálu nebo elektronových hustot dvou předešlých self-konzistentních kroků.
ecut 1000 eV	Maximální energie rovinných vln, které budou ve výpočtu uvažovány.
kptopt 1	Způsob rozmístění k-bodů v Brillouinově zóně.
toldfe 1.0d-7 eV	Konvergenční kritérium pro ukončení self-konzistentního cyklu. Pokud rozdíl energií z tří po sobě jdoucích iterací bude menší než toto kritérium, bude výpočet ukončen.
nstep 30	Maximální počet self-konzistentních kroků, po kterém bude výpočet zastaven i v případě nesplnění konvergenčního kritéria.

rovinných vln.

Poslední nastavení o kterém je důležité se zmínit je typ pseudopotenciálové vlnové funkce.

Ta byla norm-konservního typu s výměnnou a korelační energií stanovenou pomocí GGA. Typ PAW, který je nejvýhodnější z hlediska přesnosti a rychlosti konvergence, se stal dostupným až během prováděných výpočtů. Přesto byl však během některých výpočtů používán společně s norm-konzervními pseudopotenciály a v některých tabulkách zobrazujících spočtená data je uvedeno srovnání těchto pseudopotenciálových vlnových funkcí

2.3 Program na relaxaci iontových pozic

Při výpočtech mechanických vlastností je potřeba simulovat vhodné deformace materiálu. Např. při výpočtu Youngova modulu provádíme jednoosou deformaci, ve které musíme odrelaxovat příčná napětí vzhledem ke směru deformace na hodnoty blízké nule a umožnit tím Poissonovu kontrakci. Setkáváme se tedy s pojmem relaxace struktury. Ta je v mnoha případech velice důležitá, neboť nám umožňuje dosáhnout fyzikálně realističtějších stavů. Rozdíl mezi relaxovanými a nerelaxovanými hodnotami lze vidět např. v [14, 15, 32].

Tabulka 2.3: Druhy optimalizace Abinitu ovládané přes parametr `optcell`. Rozsah `optcell` 4-9 má svá omezení popsána podrobně v manuálových stránkách projektu.

Parametr	Funkce
<code>optcell 0</code>	Relaxace iontových pozic uvnitř atomové báze.
<code>optcell 1</code>	Optimalizace objemu (mění se jen objem báze tj. parametr <code>acell</code>)
<code>optcell 2</code>	Plná optimalizace struktury (tj. změny parametru <code>rprim</code>).
<code>optcell 4-9</code>	Relaxace probíhající pouze na vybraných osách.

Některé typy relaxačních procedur jsou také implementovány v programovém kódu Abinit, včetně relaxací iontových pozic, kdy můžeme volit, které ionty budou relaxovány a které ne (pomocí parametru `iatfix`). Tabulka 2.3 obsahuje jejich stručný přehled⁵. V některých případech však mohou být vyžadovány mnohem komplikovanější relaxace než je program Abinit schopen realizovat⁶. Bylo tedy nutno napsat programovou proceduru měnící primitivní translační vektory podle Helmanova-Feynmanova tenzoru napětí poskytovaného Abinitem tak, aby byly splněny zadané relaxační podmínky. Tato procedura byla napsána ve

⁵Lze relaxovat i na předem zadané napětí pomocí vstupního parametru `strtarget`.

⁶Např.: relaxace umožňující Poissonovu kontrakci při jednoosé deformaci a relaxaci iontových pozic ve smykových rovinách v případech, kdy nejsou vektory definující buňku na sebe kolmé.

skriptovacím jazyce Perl a je schopna provádět relaxace podle téměř libovolných požadavků uživatele.

Postup programu je následující: Nejprve musí být uživatelem definován tenzor napětí σ_{ij}^k udávající výsledné hodnoty tenzoru napětí po skončení relaxačního procesu (v případě hledání rovnovážného stavu budou mít všechny složky nulové hodnoty). Od tohoto tenzoru musí být odečten tenzor σ_{ij}^v získaný z Abinitu, který nám dává aktuální hodnoty napětí ve struktuře. Takto dostaneme tenzor $\Delta\sigma_{ij}$ obsahující námi požadované změny napětí:

$$\Delta\sigma_{ij} = \sigma_{ij}^k - \sigma_{ij}^v \quad (i, j = 1, 2, 3). \quad (2.1)$$

Nové translační vektory \mathbf{r}^n pak vypočteme podle vztahu

$$\mathbf{r}^n = \hat{J} \cdot \mathbf{r}^{(n-1)}, \quad (2.2)$$

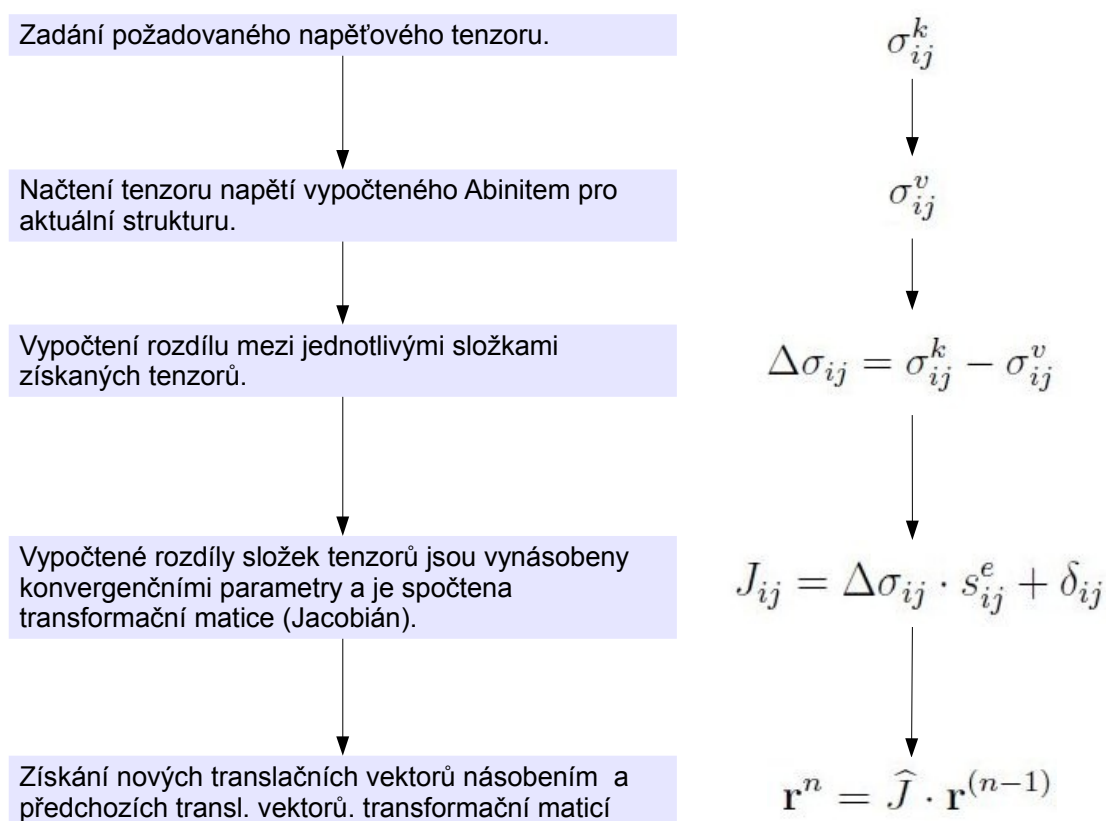
kde tenzor \hat{J} spočteme takto:

$$J_{ij} = \Delta\sigma_{ij} \cdot s_{ij}^e + \delta_{ij}. \quad (2.3)$$

δ_{ij} je Croneckerovo delta. Pomocí koeficientu s_{ij}^e je ovládána rychlost konvergence a lze říci, že jsou úměrné odpovídajícím složkám tenzoru elastické poddajnosti.

Nové translační vektory \mathbf{r} jsou programem zapsány do vstupního souboru a následně se spustí výpočet pro takto pozměněnou strukturu. Tento postup se opakuje, dokud nejsou splněny konvergenční podmínky⁷ pro jednotlivé složky tenzoru napětí, nebo nebude dosažen maximální počet iterací. Takto napsaný program tedy umožňuje relaxace na jakékoliv předem stanovené napětí za předpokladu, že jej lze v daném krystalu dosáhnout a lze jej používat pro libovolnou strukturu. Kompletní skript je k dispozici na CD příloze pod názvem relaxační skript.pl. Jeho stručný princip je také schematicky naznačen v obr. 2.1.

⁷Ve výpočtech uváděných v této práci byla hodnota konvergence nastavena na $\pm(50 \div 100)$ MPa



Obrázek 2.1: Schematické znázornění principu relaxačního skriptu. V obrázku jsou také uvedena jména proměnných a jména jednotlivých procedur.

Kapitola 3

Počítané mechanické charakteristiky

Hlavním cílem této práce je výpočet vybraných pružnostních charakteristik slitiny NiTi. Jedná se zejména o elastické konstanty C_{ijkl} , objemový modul pružnosti B , Youngův modul pružnosti E a teoretické pevnosti ve smyku τ^{id} , ve všesměrovém namáhání σ_{hyd}^{id} a jednoosém tahu σ_i^{id} . Prezentované teoretické pevnosti při jednoosé a zvláště při trojosé (hydrostatické) deformaci však nezohledňují možnost, že v krystalu dojde k určitým nestabilitám, jako např. ke krystalografickému smyku¹ nebo vzniku dislokací. V současné době však nelze dislokace pomocí ab-initio metod modelovat vzhledem k omezení báze na maximální počet několika stovek atomů. Lze však např. použít simulace pomocí semiempirických potenciálů nebo molekulární dynamiky [33–35]. Také porovnání s experimentálními hodnotami teoretické pevnosti je obtížné, neboť je velice náročné provést experiment (a to zvláště pro hydrostatickou deformaci). Nicméně se experimenty v rámci dostupných možností provádějí na monokrystalických vláčkách (tzv. whiskerech) a jejich výsledky lze nalézt např. v [36, 37]. Pro NiTi slitinu nejsou však žádné experimentální hodnoty teoretických pevností známy. Byly však publikovány hodnoty některých elastických konstant a to jak experimentálních [38–40] tak v teoretických [41–43]. V následujících několika odstavcích je stručně popsán postup výpočtu uvedených mechanických charakteristik pomocí ab-initio metod.

¹Pevnost ve smyku je většinou materiálů výrazně nižší než pevnosti při jednoosých nebo trojosých deformacích.

3.1 Elastické konstanty

Jednou z nejčastěji používaných veličin pro popis vlastností materiálu při deformaci v elastické oblasti jsou elastické konstanty C_{ijkl} . Ty lze získat pomocí experimentálních měření uvedených např. v práci [44, 45] nebo také pomocí již zmíněných ab-initio metod. V následující kapitole je tedy uveden jejich stručný popis.

3.1.1 Zobecněný Hookův zákon

Při popisu elastických konstant C_{ijkl} lze vyjít z Hookova zákona popisujícího souvislost mezi tenzorem napětí a tenzorem deformace pro případ malých deformací [46–48]. Každá ze šesti složek tenzoru napětí je lineární funkcí šesti složek tenzoru deformace²

$$\tau_{ij} = C_{ijkl}\varepsilon_{kl}. \quad (3.1)$$

Tak dostáváme šest nezávislých lineárních rovnic. Levá strana rovnice je tenzorem druhého řádu a protože k, l jsou indexy sčítacími a ε_{kl} je také tenzorem druhého řádu, je C_{ijkl} tenzorem čtvrtého řádu. Z rovnice (3.1) je vidět, že tenzor C_{ijkl} musí být jak v indexech i a j , tak v indexech k a l symetrický.

Tenzor C_{ijkl} je také symetrický vzhledem k záměně první dvojice indexů s druhou, tj. platí

$$C_{ijkl} = C_{klij}. \quad (3.2)$$

Touto úpravou lze snížit počet nezávislých elastických koeficientů na 21. Konstanty C_{ijkl} lze zapsat pomocí Voigtova zápisu, ve kterém první a druhou dvojici indexů nahradíme jedním indexem podle následujícího pravidla: za předpokladu, že $i = j$, $k = l$ píšeme jen i a k (např. $C_{1122} = c_{12}$)³ a pro případ kdy $i \neq j$ bude zapsaný index roven zbývajícimu číslu posloupnosti zvětšenému o hodnotu 3 (např. $C_{1233} = c_{63}$, $C_{3123} = c_{54}$). Pomocí takto zapisovaných elastických koeficientů, tenzoru deformace a tenzoru napětí můžeme Hookův zákon zapsat [46] ve tvaru

$$\tau_i = c_{ij}\varepsilon_j \quad (3.3)$$

²Tenzor obsahuje šest nezávislých složek protože platí: $\tau_{ij} = \tau_{ji}$, jedná se tedy o symetrický tenzor druhého řádu.

³Z důvodu odlišení od původního zápisu budou takto zapsané elastické konstanty dále označovány malými písmeny c .

nebo v maticovém tvaru jak soustavu šesti nezávislých rovnic takto [48]:

$$\begin{pmatrix} \tau_1 \\ \tau_2 \\ \tau_3 \\ \tau_4 \\ \tau_5 \\ \tau_6 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} c_{11} & c_{12} & c_{13} & c_{14} & c_{15} & c_{16} \\ c_{12} & c_{22} & c_{23} & c_{24} & c_{25} & c_{26} \\ c_{13} & c_{23} & c_{33} & c_{34} & c_{35} & c_{36} \\ c_{14} & c_{24} & c_{34} & c_{44} & c_{45} & c_{46} \\ c_{15} & c_{25} & c_{35} & c_{45} & c_{55} & c_{56} \\ c_{16} & c_{26} & c_{36} & c_{46} & c_{56} & c_{66} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \varepsilon_1 \\ \varepsilon_2 \\ \varepsilon_3 \\ 2\varepsilon_4 \\ 2\varepsilon_5 \\ 2\varepsilon_6 \end{pmatrix} \quad (3.4)$$

Toto schéma odpovídá nejobecnějšímu případu anizotropie, který přísluší krystalům triklinické soustavy. S narůstajícími operacemi symetrie postupně klesá počet nezávislých nenulových elastických konstant. Jejich počet tedy přímo závisí na počtu operací symetrie dané struktury.

3.1.2 Elastické konstanty pro austenit a martenzit slitiny NiTi.

Slitina NiTi krystalizuje v martenzitické B19' (monoklinická) a austenitické B2 (kubická) struktuře. Během přechodu mezi austenitickou a martenzitickou fází může slitina NiTi krystalizovat i v přechodné struktuře (R fázi) [49]. Jelikož je však tato práce zaměřena především na martenzitickou a austenitickou fázi, nebudou přechodové struktury v této kapitole dále podrobně rozebírány.

Struktura B2 má 48 operací symetrie, které redukují počet nenulových elastických konstant na tři. Rovnici (3.4) lze tedy napsat do následujícího tvaru [46]:

$$\begin{pmatrix} \tau_1 \\ \tau_2 \\ \tau_3 \\ \tau_4 \\ \tau_5 \\ \tau_6 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} c_{11} & c_{12} & c_{12} & 0 & 0 & 0 \\ c_{12} & c_{11} & c_{12} & 0 & 0 & 0 \\ c_{12} & c_{12} & c_{11} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & c_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & c_{44} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & c_{44} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \varepsilon_1 \\ \varepsilon_2 \\ \varepsilon_3 \\ 2\varepsilon_4 \\ 2\varepsilon_5 \\ 2\varepsilon_6 \end{pmatrix}. \quad (3.5)$$

Z důvodů, které budou uvedeny později, je zde také uveden tvar Hookova zákona pro bazálně centrovanou ortorombickou strukturu (dále BCO). Pro tuto strukturu je počet nezávislých

nenulových koeficientů devět a Hookův zákon lze zapsat následovně:

$$\begin{pmatrix} \tau_1 \\ \tau_2 \\ \tau_3 \\ \tau_4 \\ \tau_5 \\ \tau_6 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} c_{11} & c_{12} & c_{13} & 0 & 0 & 0 \\ c_{12} & c_{22} & c_{23} & 0 & 0 & 0 \\ c_{13} & c_{23} & c_{33} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & c_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & c_{55} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & c_{66} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \varepsilon_1 \\ \varepsilon_2 \\ \varepsilon_3 \\ 2\varepsilon_4 \\ 2\varepsilon_5 \\ 2\varepsilon_6 \end{pmatrix}. \quad (3.6)$$

V případě monoklinické struktury je počet nenulových elastických konstant c_{ij} mnohem vyšší než pro kubickou strukturu a jedná se tedy o mnohem komplikovanější problém. Monoklinická struktura má jen čtyři operace symetrie, takže oproti triklinické mřížce se sníží počet konstant c pouze o 8 a ne o 18 jako v případě kubické mřížky. Hookův zákon lze pak zapsat následujícím vztahem [46]:

$$\begin{pmatrix} \tau_1 \\ \tau_2 \\ \tau_3 \\ \tau_4 \\ \tau_5 \\ \tau_6 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} c_{11} & c_{12} & c_{13} & 0 & 0 & c_{16} \\ c_{12} & c_{22} & c_{23} & 0 & 0 & c_{26} \\ c_{13} & c_{23} & c_{33} & 0 & 0 & c_{36} \\ 0 & 0 & 0 & c_{44} & c_{45} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & c_{45} & c_{55} & 0 \\ c_{16} & c_{26} & c_{36} & 0 & 0 & c_{66} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \varepsilon_1 \\ \varepsilon_2 \\ \varepsilon_3 \\ 2\varepsilon_4 \\ 2\varepsilon_5 \\ 2\varepsilon_6 \end{pmatrix}. \quad (3.7)$$

3.1.3 Výpočet elastických konstant c_{ij} použitím ab-initio metod

Elastické konstanty lze spočítat pomocí ab-initio metod hned několika možnými způsoby. Prvním z nich je stanovení příslušné elastické konstanty na základě znalosti závislosti celkové energie systému E_{tot} na vhodně zvolené deformaci ε v okolí rovnovážného stavu struktury⁴. Tento průběh se následně proloží vhodným polynomem. Ve výpočtech v této práci byl používán polynom druhého stupně. Daná konstanta se pak spočte jako druhá derivace polynomu podělená rovnovážným objemem V_0 . Uvedený postup se dá popsat také následujícím vztahem

$$c_{ij} = \frac{1}{V_0} \frac{\delta^2 E_{tot}}{\delta \varepsilon_i \delta \varepsilon_j}. \quad (3.8)$$

⁴Pro všechny výpočty elastických modulů a konstant uváděných v této práci byl používán rozsah relativní deformace $\pm 1.5\%$.

Deformaci systému ε , tj. získání nových translačních vektorů \mathbf{r} odpovídající deformaci potřebné pro spočtení dané elastické konstanty c_{ij} , realizujeme tak, že primitivní translační vektory \mathbf{r}^0 vynásobíme příčinnou Jacobiho maticí. Toto lze zapsat do vztahu

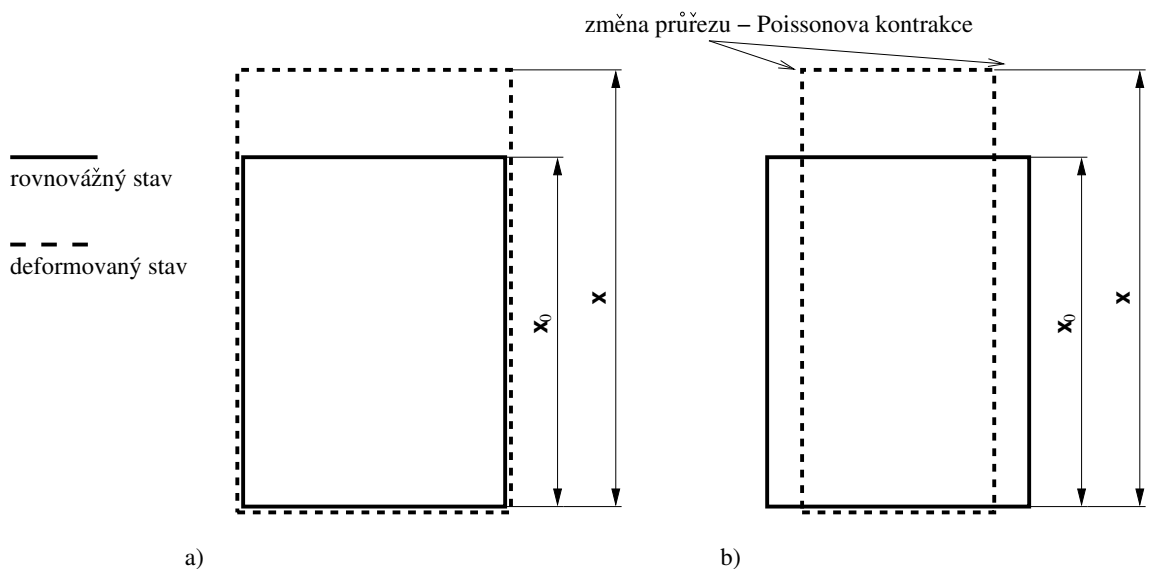
$$\mathbf{r} = J \cdot \mathbf{r}^0. \quad (3.9)$$

Jacobiho matice potřebné pro spočtení elastických konstant c_{11} a c_{44} vypadají následovně:

$$J^{c_{11}} = \begin{pmatrix} 1 + \varepsilon & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \quad (3.10)$$

$$J^{c_{44}} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & \varepsilon \\ 0 & \varepsilon & 1 \end{pmatrix} \quad (3.11)$$

Obdobně se ze znalosti závislosti energie na jednoosé deformaci $E_{tot}(\varepsilon)$ spočte i Youngův modul. Jediný rozdíl oproti výpočtu c_{11} je pak ten, že v případě výpočtu Youngova modulu E se během jednotlivých kroků deformace umožňuje Poissonova kontrakce relaxací příčných napětí (viz. obr. 3.1).



Obrázek 3.1: Prováděné jednoosé deformace pro stanovení: a) konstanty c_{11} , b) Youngova modulu.

Většina ab-initio programů je schopna poskytnout tenzor napětí τ_i , z jehož znalosti lze

elastické konstanty stanovit také. Spočteme je přímo z Hookova zákona:

$$c_{ij} = \frac{d\tau_i}{d\epsilon_j}. \quad (3.12)$$

V tomto případě postačí proložení lineární funkcí jejíž směrnice nám udává daný modul c_{ij} .

Poslední z možností výpočtu elastických konstant je využití RF. V tomto případě není nutno hledat závislosti $E_{tot}(\epsilon)$, neboť program je schopen stanovit všechny potřebné konstanty. Jediná úprava, která se provádí, je přepočtení jednotek⁵.

Všechny zde uvedené postupy stanovení elastických konstant c_{ij} byly používány k získání výsledků uváděných v této práci, přičemž za nejspolehlivější byl považován postup využívající znalosti celkové energie $E_{tot}(\epsilon)$. Zmíněný postup je však v některých případech pracnější a proto byl často používán spíše jako kontrola dat spočtených pomocí ostatních postupů.

3.2 Elastické moduly

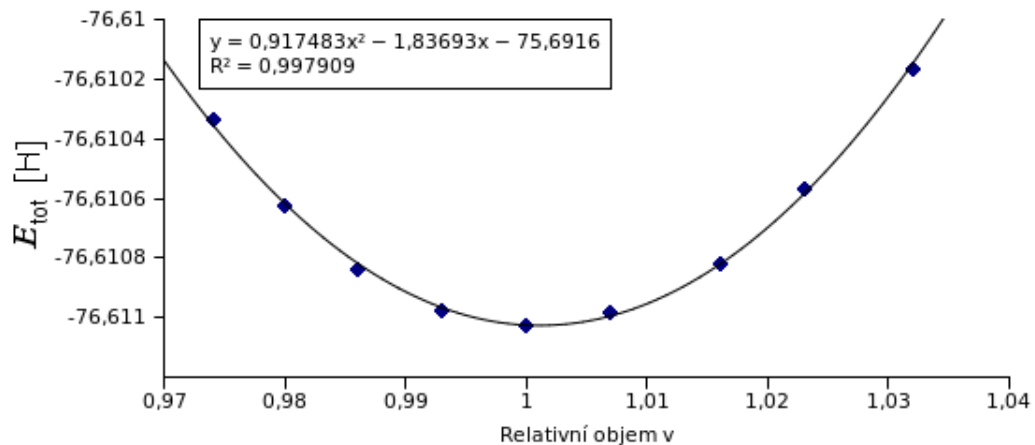
Pro použití v praxi se velmi často používá např. Youngův E nebo objemový B modul pružnosti spíše než matice elastických konstant c_{ij} . Tyto moduly lze stanovit dvěma způsoby. Prvním je jejich vypočtení přímo ze znalosti celkové matice elastických konstant c_{ij} . To však může být pro struktury s menším počtem operací symetrie poměrně komplikované a také výsledné hodnoty modulů mohou být zatíženy větší chybou než způsob popsaný dále. Tento způsob spočívá ve znalosti závislosti celkové energie E_{tot} na odpovídající deformaci struktury.

3.2.1 Modul objemové pružnosti

Při výpočtu modulu objemové pružnosti B se provádí deformace během níž dochází pouze ke změně objemu a tvar elementární buňky zůstává zachován. Tuto deformaci popisujeme parametrem $\nu = V/V_0$. Deformace se obvykle volí co nejmenší, současně však dostatečně velká, aby chyby vzniklé při proložení závislosti $E_{tot}(\nu)$ polynomem druhého stupně nemohly ovlivnit výslednou hodnotu počítaného modulu. Popsaná závislost i s polynomem je schematicky zobrazena na obr. 3.2 a vztah pro výpočet modulu je zapsán následovně:

$$B = \frac{1}{V_0} \left. \frac{d^2 E_{tot}}{d\nu^2} \right|_{\nu=1}. \quad (3.13)$$

⁵Pro pseudopotenciály typu PAW nelze výpočet pomocí RF použít, protože v době psaní této práce nebyla podpora pro PAW v RF ještě zahrnuta.



Obrázek 3.2: Závislost celkové energie E_{tot} systému NiTi B19' na relativním objemu ν , proložená polynomem druhého stupně.

3.2.2 Youngův modul

Podobně jako v předchozím případě se postupuje i při výpočtu Youngova modulu pružnosti, tj. stanovením závislosti celkové energie systému na jednoosé deformaci v okolí nedeformovaného stavu struktury. Deformaci vyjádříme podle vztahu: $\epsilon = (x/x_0 - 1)$, kde x značí délku po deformaci a x_0 počáteční délku (viz. obr. 3.1). Struktura se pak nechává relaxovat pomocí relaxační procedury tak, aby složky tenzoru napětí nabyly hodnot blízkých nule (vyjma hodnoty ve směru deformace), čímž umožníme Poissonovu kontrakci. Pomocí polynomu druhého stupně pro závislost $E_{tot}(\epsilon)$ lze pak stanovit velikost Youngova modulu E ze vztahu

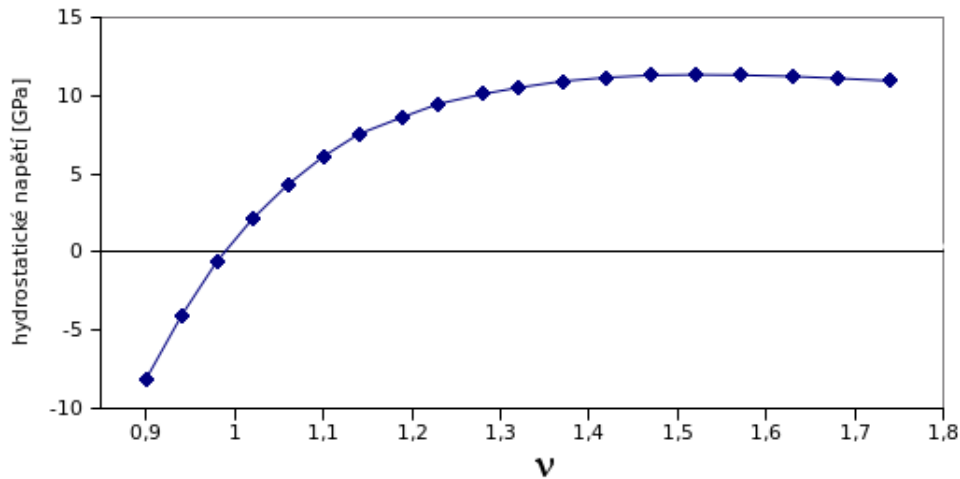
$$E = \frac{1}{V_0} \left. \frac{d^2 E_{tot}}{d\epsilon^2} \right|_{\epsilon=0}. \quad (3.14)$$

3.3 Teoretické pevnosti

3.3.1 Teoretická pevnost v tahu

Pokud je materiál podroben tahové deformaci, tahové napětí σ roste, až v určitém bodě dosáhne svého maxima a pak klesá⁶. Hodnota tahového napětí v bodě maxima je pak považována za teoretickou pevnost materiálu σ^{id} . Průběh napětí v závislosti na relativním objemu při hydrostatické tahové deformaci je zobrazen na obr. 3.3.

⁶Hodnoty za maximem tahového napětí nejsou brány v úvahu, neboť krystal je v této fázi již nestabilní.



Obrázek 3.3: Závislost hydrostatického napětí na relativním objemu ν .

Napětí v modelované struktuře při jednoosé deformaci lze stanovit ze změn celkové energie systému E_{tot} pomocí vztahu

$$\sigma_i = \frac{1}{V_0} \frac{dE_{tot}}{d\varepsilon}. \quad (3.15)$$

Obdobně lze vyjádřit hydrostatické napětí jako

$$\sigma_{hyd} = \frac{1}{V_0} \frac{dE_{tot}}{d\nu}. \quad (3.16)$$

Jednotlivé kroky deformace volíme tak, aby funkce $E_{tot}(\varepsilon)$ měla dostatečně hladký průběh, aproximovatelný vhodnou funkcí.

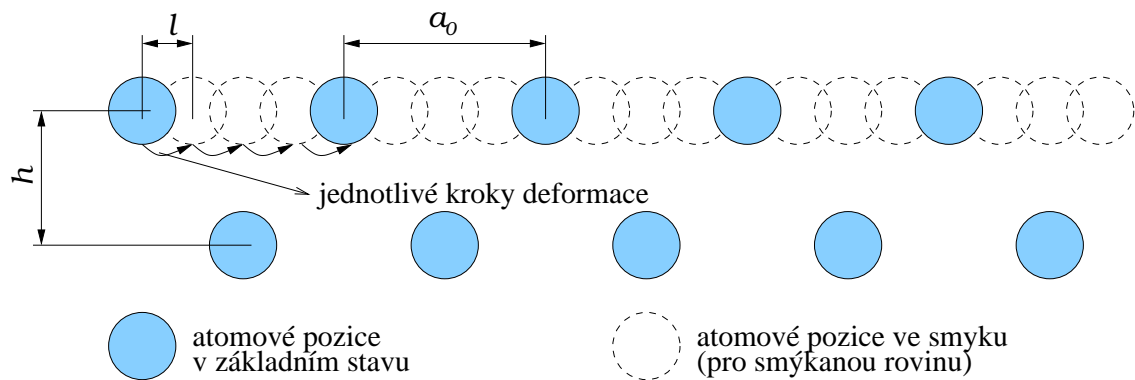
3.3.2 Teoretická pevnost ve smyku

Při smykové deformaci se po sobě posouvají krystalografické roviny, jejichž posun vůči sobě označme l (viz. obr. 3.4). Velikost teoretické smykové pevnosti τ^{id} pak závisí na maximální hodnotě gradientu závislosti $E_{tot}(l)$ a její hodnoty jsou ve většině případů mnohem menší než hodnoty tahové pevnosti. To je dáno tím, že energie resp. maximální gradient energie potřebný ke vzájemnému posunutí dvou rovin je menší než v případě dosažení ideální pevnosti v tahu, kdy krystal přestává existovat. Při smyku nedochází k rozpadu krystalu a při posuvu rovin vůči sobě o parametr a_0 je na konci smykové deformační dráhy stejná struktura jako na jejím počátku. V některých případech je deformační dráha nejednoznačná a je tedy nutno hledat její nejpravděpodobnější tvar pomocí minimalizace celkové energie systému [50].

Také je nutno umožnit, za účelem dosažení reálnějšího fyzikálního stavu, relaxaci iontových pozic ve smykových rovinách. Smykové napětí můžeme stanovit podle vztahu

$$\tau = \frac{h}{V_0} \frac{dE_{tot}}{dl}, \quad (3.17)$$

kde h je mezirovinná vzdálenost. Ab-initio simulace zabývající se problémy smykových pevností lze nalézt např. v pracích [14, 15, 32, 50], ve kterých je také možno porovnat rozdíl mezi relaxovanými a nerelaxovanými iontovými pozicemi během jednotlivých deformačních kroků.



Obrázek 3.4: Schematické znázornění smyku ve struktuře.

Kapitola 4

Nitinol – slitina s paměťovým efektem

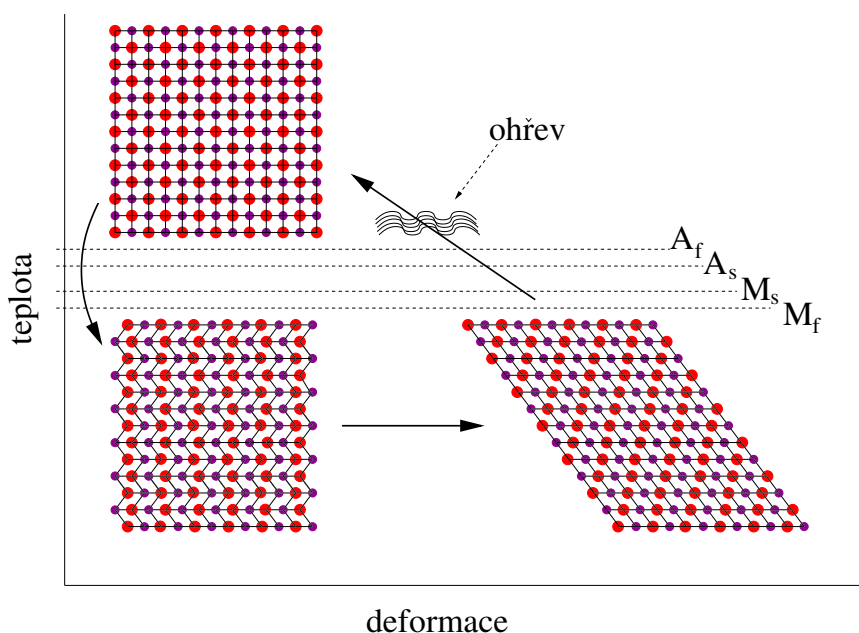
4.1 Paměťový efekt

Slitiny s paměťovým efektem (dále jen SMA – z anglického překladu „Shape Memory Alloys“) byly objeveny v roce 1951 na slitině Au-Cd [51], nicméně tento materiál nevzbudil příliš velkou pozornost ve vědecké veřejnosti. V následujících letech byla objevena další SMA slitina: In-Tl [52]. Skutečný zájem o SMA slitiny lze však datovat až od roku 1963 kdy byla publikována práce [53] pojednávající o slitině NiTi. Od té doby zaznamenaly SMA slitiny prudký rozvoj, neboť již zmíněný paměťový efekt našel uplatnění v celé řadě průmyslových odvětví – ve strojírenství [54], mechatronice [55–57], medicíně [58], geologii [59] a pod.

Slitiny s paměťovým efektem (SMA) se po plastické deformaci (např. ohnutí) zahřátím samovolně navracejí do původního geometrického tvaru. Tento efekt může být buď jednocestný [49] nebo dvoucestný [60–62]. V naprosté většině se však využívá efekt jednocestný probíhající při transformaci z martenzitu na austenit. U dvoucestného probíhá efekt zachování tvarové paměti i při přechodu austenitu na martenzit. Není však příliš používán v důsledku nízkého počtu cyklů po kterém dojde k vymizení tvarové paměti.

4.1.1 Jednocestný paměťový efekt

Základní princip je založen na přechodu mezi martenzitickou a austenitickou strukturou, která je vyvolána vnějším tepelným nebo silovým působením a zejména faktem, že martenzitická struktura, jenž mívá obvykle strukturu s nižší symetrií (např. monoklinickou v případě NiTi slitiny) umožňuje vytváření tzv. dvojčatových variant. Při ochlazení z austenitické

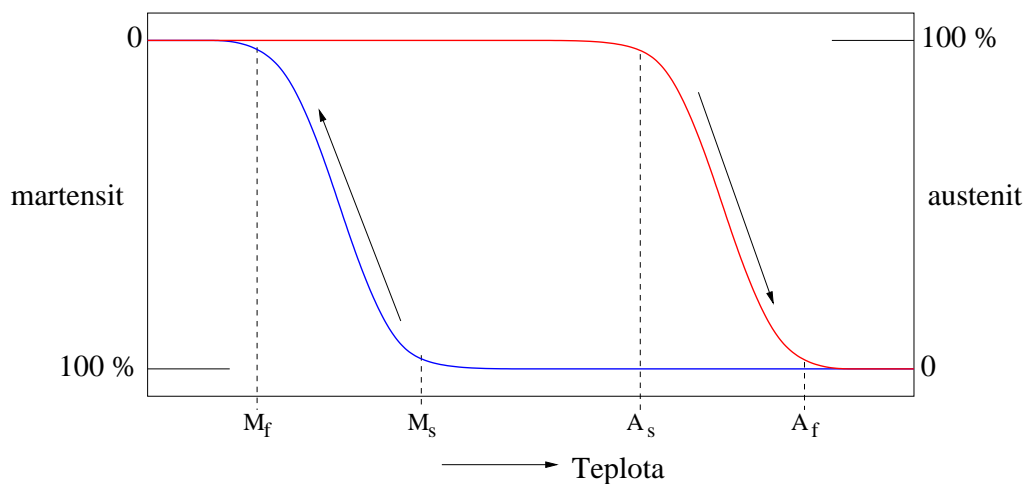


Obrázek 4.1: Základní princip paměťového efektu ve slitinách SMA.

fáze (obvykle struktura s vysokým počtem symetrií, např. kubická) dojde k transformaci na fázi martenzitickou s tím, že geometrický tvar materiálu zůstane nezměněn a martenzitická struktura je uspořádána doménově z jednotlivých dvojčatových variant. Při deformaci dojde k zorientování dvojčatových variant – jde o tzv. pseudoplasticitu (narozdíl od dislokační plasticity). Vzniklé uspořádání závisí na symetrii krystalové struktury a počtu rovin, ve kterých může docházet ke dvojčatění. Při zpětném ohřevu na austenit však zůstává jen jedna možnost geometrického tvaru a SMA slitina se tedy vrací při transformaci do své původní geometrické podoby. Schéma jednocestného paměťového efektu je zobrazeno na obr. 4.1. Přesný typ transformace mezi austenitickou a martenzitickou strukturou závisí na typu slitiny a procentuálním zastoupení jednotlivých prvků ve slitině.

Vlastní průběh transformace může probíhat buď přímo: austenit \leftrightarrow martenzit nebo přes tzv. přechodnou strukturu např.: austenit \leftrightarrow R-fáze \leftrightarrow martenzit. Přechodových struktur mezi austenitem a martenzitem může být celá řada jejichž výskyt je dán danou SMA slitinou.

Martenzitickou transformaci lze při teplotách nad A_s také vyvolat tahovou deformací. Tímto lze dosáhnout relativně velké elastické deformace v porovnání s klasickými materiály, neboť se austenit přetransformuje na martenzit v jehož struktuře je umožněno přeuspořádání dvojčatových domén – tzv. pseudoplasticitu. Po odlehčení se martenzit téměř okamžitě transformuje na austenit.



Obrázek 4.2: Hysterezní smyčka při přechodu austenitu na martenzit a naopak.

Další pozoruhodnou vlastností SMA slitin je hysterezní smyčka vznikající při přechodu austenitu na martenzit a naopak. Na obr. 4.2 je znázorněna tato transformace teplotami martenzit start M_s , martenzit finish M_f , austenit start A_s a austenit finish A_f a na svislé ose je znázorněno procentuální zastoupení austenitu a martenzitu v závislosti na teplotě. Hystereze se také objevuje při střídavé aplikaci tahového zatížení při kterém dochází k transformaci austenitu na martenzit a naopak.

4.1.2 Dvoucestný paměťový efekt

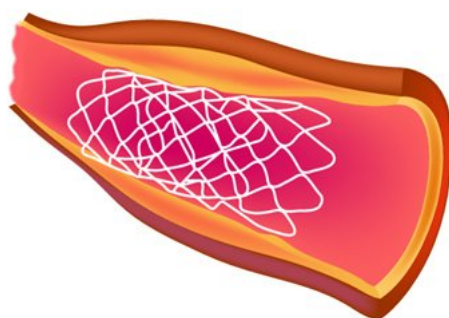
U jednocestného paměťového efektu se tvar materiálu zachovává jen v austenitické fázi. Je však možno tento geometrický tvar zachovávat i v martenzitické fázi tzn. vytvořit materiál z dvoucestným paměťovým efektem (TWSMA – z anglického překladu **T**wo **W**ay **S**hape **M**emory **A**lloy). Avšak aby bylo možno takový materiál získat je ho nejprve nutno tzv. „vytrénovat“ z jednocestného SMA tak, aby po ochlazení přešla slitina do preferované varianty martenzitu. Toho lze dosáhnout vytvořením napěťových polí uvnitř slitiny pomocí dislokačních konfigurací a pod. Vytrénování lze dosáhnout pomocí: přesné deformace pod teplotou M_s [63], nuceným stárnutím materiálu [64], cyklickým tepelným zatěžováním [65] a použitím precipitátů. Tvarový efekt se zde ovládá pouze změnou teploty. TWSMA byl dosažen na slitinách Ti-Ni, Cu-Zn a Ni-Al [49].

TWSMA materiály mají však pouze jen 1% vratnou deformaci oproti 8% v případě SMA, nízký počet cyklů a také pokud se materiálu brání v přechodu (např. aplikací vnějšího

napětí) tak dvoucestná paměť vymizí. Tyto nevýhody brání v jejich širšímu použití. Lze je však nalézt například v některých speciálních pružinách [66].

4.2 Nitinol – stručný popis a praktické použití

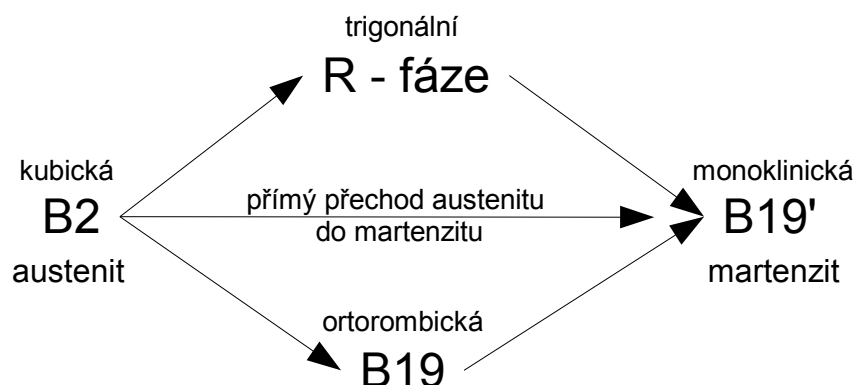
Jednou z nejpoužívanějších SMA slitin, vzhledem k jejich praktickému použití, je nikl-titanová slitina (NiTi nebo také Nitinol¹). Jedná se o slitinu, kde je atomový poměr prvků Ni a Ti právě² 50:50. Tato slitina se pomocí ab-initio metod velice dobře modeluje, neboť pro její vytvoření stačí malá báze obsahující 2 až 4 atomy podle toho, jestli modelujeme austenit nebo martenzit. Její oblast použití se nachází zejména v medicíně, kde je používána na výrobu tzv. *stentů* – trubiček vkládaných do míst zúžení krevní tepny, za účelem jejího následného roztažení (obr. 4.3), kostních implantátů a pod. Oblast použití NiTi slitiny v medicíně je široká a to i přes fakt, že nikl je karcinogenní prvek a u určité části populace vyvolává alergickou reakci. To však většinou platí jen pro případy, kdy v NiTi slitině dojde k oxidaci titanu, vyvolané vnějším napětím, což vede k následnému uvolnění volných atomů niklu do lidského těla (v krevním oběhu se nikl vyloučí skrze ledviny ven z těla). V technické praxi se slitina NiTi používá k výrobě tzv. aktuátorů, tj. mechanismů používaných k ovládní a pohonu mechatronických zařízení [67, 68]. Zde je transformace vyvolána střídavým ohříváním (průchodem elektrického proudu) a ochlazením.



Obrázek 4.3: Stent.

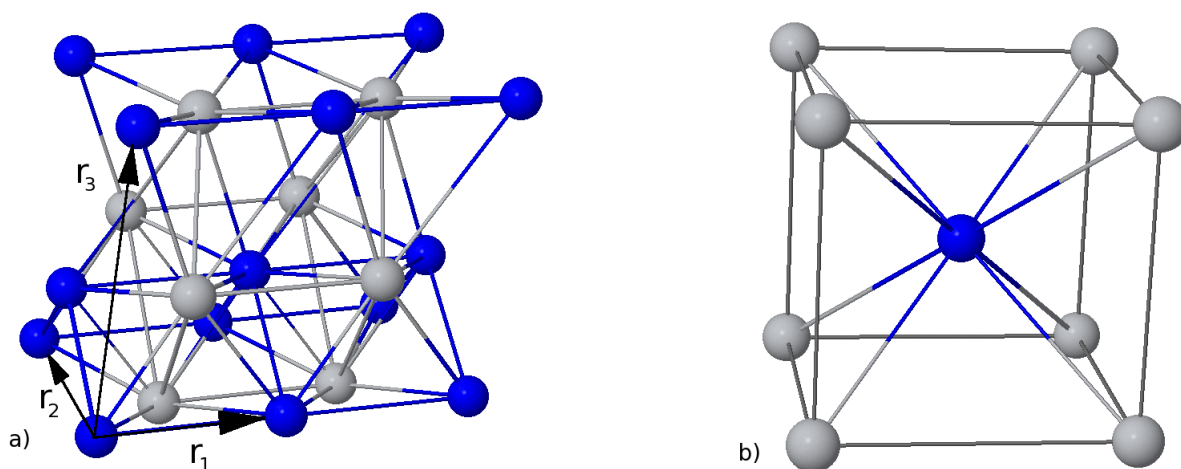
¹Jméno Nitinol vzniklo spojením NiTi se jménem laboratoře kde byl tento materiál objeven **N**aval **O**rdinance **L**aboratory.

²V dalším textu bude označení NiTi znamenat právě tento poměr.



Obrázek 4.4: Tři možné druhy přechodů mezi austenitickou a martenzitickou fází slitin Ni-Ti.

Paměťový efekt je u NiTi slitiny založen na přechodu mezi monoklinickou strukturou B19' (martenzitická) a kubickou strukturou B2 (austenitická). Tento přechod může probíhat několika způsoby: a) $B2 \leftrightarrow R \leftrightarrow B19'$, b) $B2 \leftrightarrow B19'$. Na obr. 4.4 lze nalézt tři druhy přechodu Ni-Ti slitin. Obsáhlý popis této slitiny lze nalézt v [49].

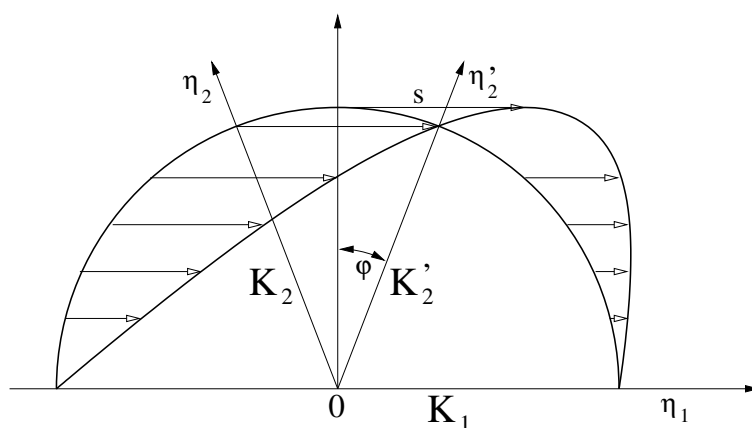


Obrázek 4.5: Struktury NiTi slitiny: a) martenzitická B19' (monoklinická), b) austenitická B2 (kubická). Struktura B19' má pro přehlednost vyznačeny primitivní translační vektory r_1 , r_2 a r_3 .

4.3 Dvojčatění v martenzitické fázi

Jelikož paměťový efekt a také celkové charakteristiky martenzitu ovlivňují dvojčata, zejména pak jejich hustota a orientace, je tato podkapitola věnována právě popisu této vrstevné chyby.

Dvojčatění ve struktuře martenzitu slitiny NiTi lze dělit na typ I, typ II a smíšený typ



Obrázek 4.6: Schéma deformace martenzitu mezi dvěmi variantami zobrazené na jednotkové kružnici deformované na elipsoid společně se zobrazenými elementy dvojčatění K_1 , K_2 , η_1 , η_2 a s .

(z anglického překladu výrazu „Compound“) [49]. Avšak dříve než bude uveden rozdíl mezi jednotlivými typy dvojčatění, je vhodné nejprve definovat parametry potřebné k úplnému popisu dvojčete. Ty se nazývají elementy dvojčatění a je jich celkem pět. První dvojice definuje krystalografické roviny K_1 a K_2 , kde K_1 je rovina dvojčatění a K_2 je rovina, jejímž natočením o určitý úhel kolem počátku souřadného systému vytvoříme dvojče (viz. obr. 4.6). Druhá dvojice parametrů představuje krystalografické směry η_1 a η_2 , kde η_1 znamená směr smyku při vytváření dvojčete a η_2 dostaneme tak, že pomocí normály roviny K_1 a směru η_1 definujeme rovinu, jejíž průnik s rovinou K_2 udává směr η_2 . Poslední veličinou je bezrozměrný parametr s stanovený pomocí vztahu:

$$s = 2tg\varphi, \quad (4.1)$$

Pomocí uvedených elementů dvojčatění dělíme jednotlivé typy dvojčat takto [49]:

1. Typ I: Je charakterizován racionálními čísly parametrů K_1 a η_2 , kdežto parametry K_2 a η_1 jsou popsány iracionálními čísly a vzniklé dvojče je vytvořeno pomocí operace zrcadlení v rovině K_1 .
2. Typ II: Jedná se o podobný typ jako dvojče typu I s tím rozdílem, že tentokrát mají iracionální hodnoty parametry K_1 a η_2 a racionální hodnoty mají parametry K_2 a η_1 . Krystal dvojčete je v tomto případě vytvořen pomocí operace rotace o 180° kolem vektoru η_1 .

3. Typ Compound: Zde jsou všechny hodnoty elementů dvojčatění tvořeny racionálními čísly.

Z hlediska ab-initio simulací lze v dnešní době modelovat dvojčatění bez větších obtíží jen pro smíšený typ a to právě proto, že elementy dvojčatění nabývají pro tento typ racionálních hodnot. Ostatní typy dvojčat už mají roviny dvojčatění popsány i iracionálními hodnotami a vymodelování takového typu dvojčete si vyžaduje daleko větší bázi než smíšený typ. Proto bude v této práci věnována pozornost jen tomuto typu. V tab. 4.1 jsou uvedeny experimentálně pozorované případy dvojčat tohoto typu. Ostatní typy dvojčatění pro slitinu NiTi lze nalézt v [49].

Tabulka 4.1: Experimentální hodnoty elementů dvojčatění smíšeného typu slitiny NiTi [49].

K_1	η_1	K_2	η_2	s
001	100	100	001	0.23848
100	001	001	100	0.23848

Část II

Tvůrčí část

Kapitola 5

Vstupní parametry programu

Dříve než přistoupíme k výsledkům ab-initio simulací, je nutno popsat nejdůležitější nastavení programu včetně konvergenčních kritérií a použitých pseudopotenciálů. Právě jejich volba může totiž výrazně ovlivnit jak výsledné hodnoty celkové energie systému, tak hodnoty složek tenzoru napětí a dalších počítaných veličin. V následujících podkapitolách bude proto uveden popis vybraných parametrů.

5.1 Výběr pseudopotenciálové funkce

Na webových stránkách Abinitu je k dispozici hned několik typů pseudopotenciálů, které můžeme dělit podle několika kritérií. Prvním z nich je dělení podle generace na norm-konzervní (typy **Fritz-Haber-Institute** - FHI a **Troullier-Martins** - TM) a typ PAW – **Projected Augmented Waves**. K dispozici jsou ještě další typy, ale ty nejsou dostupny pro všechny prvky periodické soustavy a proto nebudou již dále zmiňovány. Vzhledem k faktu, že na začátku psaní této práce byly dostupny jen norm-konzervní pseudopotenciály a typ PAW pro nikl a titan byl autory projektu vygenerován až v jeho průběhu, jsou téměř všechny výsledky spočteny pomocí pseudopotenciálu typu FHI. Některé výsledky byly však později přepočítány pomocí PAW, aby bylo umožněno porovnání výsledků získaných oběma typy pseudopotenciálů. V budoucnu lze očekávat přechod na PAW z důvodu jejich vyšší přesnosti a lepší konvergence.

Kromě typu pseudopotenciálu bylo nutno vybrat ještě aproximaci výměnné a korelační energie. Nejprve byla použita LDA, u níž se však potvrdilo nadhodnocování elastických

modulů, jejichž hodnoty někdy mohou být až o třetinu vyšší než experimentální data [8]. Nicméně některé prvotní výsledky byly spočteny právě pomocí tohoto typu. Jelikož je LDA pro výpočet mechanických vlastností (elastických konstant a modulů) vybraného materiálu nevhodná, byl zvolen typ GGA, který již dává výsledky v lepší shodě s experimentem. Naopak rovnovážné mřížkové parametry jsou u GGA zatížené vyšší chybou než u LDA. V tab. 5.1 lze nalézt srovnání s jinými ab-initio daty pro hodnoty teoretických pevností a objemových modulů pružnosti pro několik experimentálních a hypotetických struktur slitiny NiTi. Dále bylo provedeno srovnání výsledků pro čistý nikl a titan (viz. tab. 5.2).

Tabulka 5.1: Porovnání různých typů pseudopotenciálů pro výpočty objemového modulu pružnosti B a teoretické pevnosti při všesměrové deformaci σ_{hyd}^{id} slitiny NiTi pro experimentálně ověřené (B2, B19 a B19') a některé hypotetické struktury (B1, L1₁ a L1₀). Výsledky jsou porovnány s daty spočtenými v programovém systému VASP [10].

charakteristika	způsob výpočtu	B2	B19	B19'	B1	L1 ₁	L1 ₀
B [GPa]	(VASP - PAW GGA)	164	158	132	135	141	158
B [GPa]	(Abinit - TM LDA)	188	184	174	153	160	184
B [GPa]	(Abinit - FHI GGA)	171	153	134	115	128	151
σ_{hyd}^{id} [GPa]	(VASP - PAW GGA)	26.6	26.7	-	21.9	24.4	26.4
σ_{hyd}^{id} [GPa]	(Abinit - TM LDA)	29.8	29.8	-	24.3	27.2	28.8
σ_{hyd}^{id} [GPa]	(Abinit - FHI GGA)	-	23.9	-	18.1	22.3	21.2

5.2 Konvergenční kritéria

V Abinitu lze nastavit konvergenci self-konzistentních cyklů podle několika kritérií. Vždy však ale musí být zadáno jen jedno, jinak program skončí chybovým hlášením. Nejčastější užívané kritérium je konvergence celkové energie systému (parametr `toldfe`), které znamená, že výpočet bude ukončen, pokud dva po sobě jdoucí rozdíly celkové energie E_{tot} mezi jednotlivými iteračními kroky budou s menším rozdílem, než je zvolená hodnota. Kritérium bylo používáno při výpočtech základního stavu (GS) a bylo nastavováno na hodnotu $0.1 \mu eV$ pro výpočty elastických vlastností a na hodnotu $1.0 \mu eV$ pro ostatní výpočty. Ve zcela výjimečných případech bylo nastaveno na hodnoty i o několik řádů vyšší pokud se vyskytlo podezření, že konvergence není v daném případě dostačující.

Tabulka 5.2: Porovnání různých typů pseudopotenciálů pro výpočty objemového modulu pružnosti B pro čistý nikl a titan. Výsledky jsou porovnány s daty spočtenými VASPem [10] a experimentálními daty.

Prvek	způsob výpočtu	B [GPa]
Ni (nemagnetický)	Abinit - TM LDA	247
Ni (nemagnetický)	Abinit - TM GGA	196
Ni (magnetický)	VASP - GGA	197
Ni (magnetický)	Abinit - TM LDA	246
Ni (magnetický)	Abinit - TM GGA	186
Ni	(experiment)	186
Ti	(VASP - GGA)	118
Ti	(Abinit - TM LDA)	126
Ti	(experiment)	105

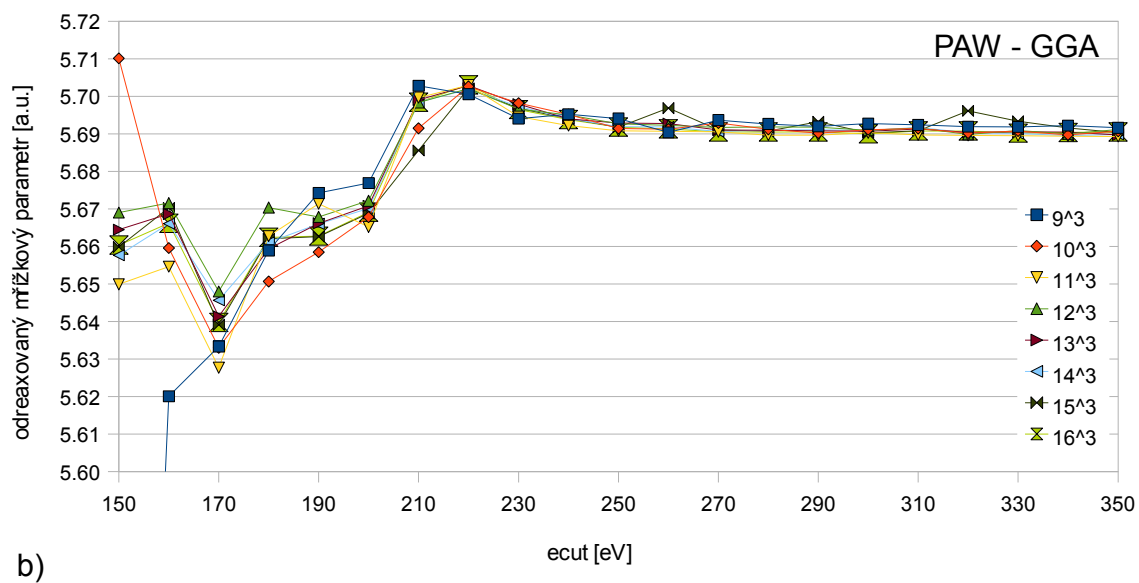
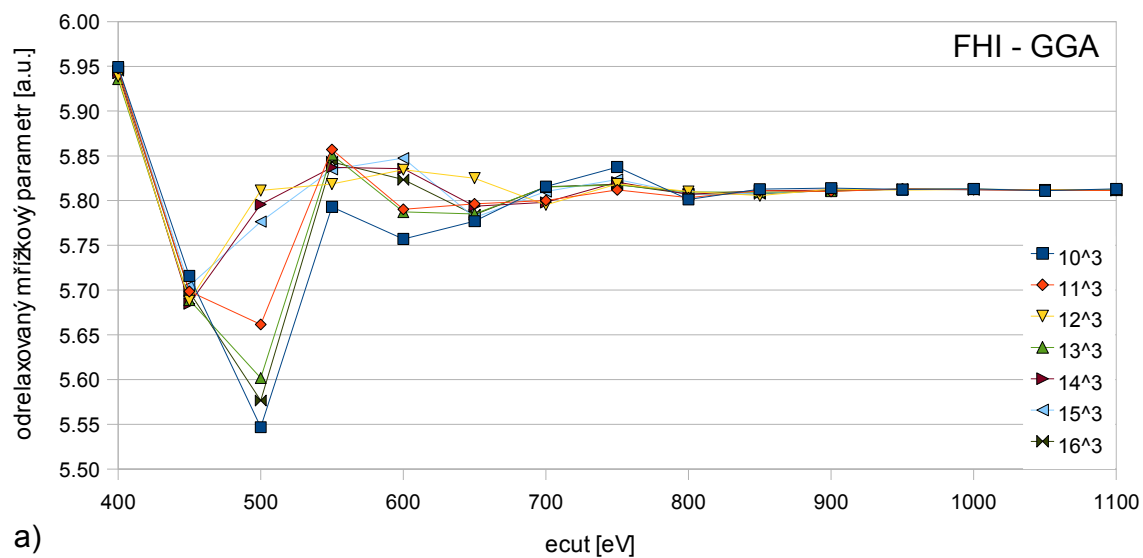
Pokud však provádíme relaxaci struktury pomocí vnitřní procedury Abinitu, je nutno mít také nastavené konvergenční kritérium `tolmxf` [Hartree/Bohr]), udávající maximální absolutní hodnotu síly, při jejímž dosažení se relaxace ukončí. Tento parametr je třeba uvažovat pro dva typy relaxace. První z nich je relaxace iontových pozic (`optcell=0`). Druhý případ je relaxace translačních vektorů (`optcell≠0`), kde je `tolmxf` použito společně s parametrem `strfact` [Bohr²], pomocí kterého se přepočtou síly na napětí. V průběhu výpočtů však vždy byla prováděna přímá kontrola jednotlivých složek tenzoru napětí¹ a `tolmxf` parametr byl nastaven tak, aby relaxační cyklus neskončil příliš brzy. Pokud `tolmxf` nenastavíme, nabude své základní hodnoty 5.0×10^{-5} [Hartree/Bohr].

Ve výpočtech pomocí GS stačí tedy používat na konvergenci self-konzistentních kroků parametr `toldfe`. To však již neplatí pro RF výpočty, kde je potřeba daleko přesnějších výsledků. Zde je podle návodů k projektu doporučeno používat konvergenci na residuální potenciál (parametr `tolvrs`) nebo konvergenci vzhledem k vlnové funkci (parametr `tolwfr`). Ve zde publikovaných výsledcích (získaných pomocí RF) byla tedy používána konvergence na residuální potenciál s nastavenou hodnotou 1×10^{-12} , a to jak pro výpočet vlnové funkce potřebné pro RF, tak i pro samotný výpočet pomocí RF.

¹Absolutní hodnota kterékoliv složky tenzoru nesměla překročit 100 MPa. V případě některých problémových relaxací byly akceptovány i hodnoty do 200 MPa.

5.3 Nastavení parametrů `ecut` a `ngkpt`

Další důležité parametry jsou maximální hodnota energie rovinných vln (`ecut`) a parametr `ngkpt` vytvářející mřížku ekvidistantních k-bodů v první Brillouinově zóně. Před jejich nastavením na danou hodnotu je tedy nutno udělat konvergenční testy, a zjistit jaké hodnoty jsou nejvhodnější. Pro tyto testy byla vybrána austenitická fáze slitiny NiTi. Testy však byly komplikovány tím, že se tyto dva parametry mohou vzájemně ovlivňovat. Proto byl vytvořen graf (obr. 5.1) zobrazující závislost odrelaxovaného mřížkového parametru na hodnotě `ecut` pro vybrané hodnoty počtu k-bodů, ze kterého by mělo být patrné nejvhodnější nastavení. Poznamenejme však, že pro některé nízké parametry `ecut` a `ngkpt` se nepodařilo strukturu odrelaxovat na požadované napětí (< 100 MPa). Podle zobrazených dat v obrázku by měly být dostačující následující hodnoty: `ecut` v rozsahu $(800 \div 1000)$ eV pro FHI a $(230 \div 270)$ pro PAW a `ngkpt` v rozsahu $(12^3 \div 14^3)$ pro oba typy. Přesto však byly v některých případech počty k-bodů zvyšovány pro dosažení vyšší přesnosti výsledků.



Obrázek 5.1: Závislost odrelaxovaného mřížkového parametru na maximální energii rovinných vln pro dva typy pseudopotenciálů a několik několik vybraných nastavení mříže k-bodů v rozsahu od 10^{10} do 16^{16} ekvidistantně rozdělených bodů.

Kapitola 6

Strukturní charakteristiky modelovaných fází slitiny NiTi

Jako první krok při ab-initio simulacích bylo nejprve nutno provést úplnou relaxaci studovaných struktur na jejich rovnovážný stav, neboť experimentální a teoretická (ab-initio) data se mohou lišit v důsledku jejich rozdílného stanovení. Tento rozdíl by však neměl překračovat více než 5 % relativní objemové chyby. Úplná relaxace (též optimalizace struktury) se provádí střídáním relaxace primitivních translačních vektorů s relaxací iontových pozic. Je však nutno poznamenat, že relaxace iontových pozic se provádí pouze u složitějších struktur, které obsahují v bázi více atomů a ve kterých jsou iontové pozice často vyjádřeny pomocí iracionálních čísel. Relaxace iontových pozic byla vždy realizována užitím vnitřní procedury programu Abinit a relaxace primitivních translačních vektorů byla provedena, buď pomocí vnitřní procedury obsažené v programovém kódu, nebo ve složitějších případech byl použit externí skript. Jako vstupní parametry pro relaxaci byla v naprosté většině případů použita experimentální data dostupná v literatuře.

Pro každou modelovanou strukturu slitiny NiTi byly tedy relaxovány strukturní parametry, jejichž hodnoty jsou shrnuty v následujících podkapitolách. Data jsou ve většině případů porovnávána s experimentálními hodnotami a je také vypočtena procentuální chyba. V některých případech však experimentální srovnání chybí, neboť experimentální data nebyla dostupná. V průběhu vytváření této práce byla také publikována ab-initio data, která se týkají translačních vektorů, elastických konstant a Youngových modulů [42, 69]. Proto jsou vypočtené parametry porovnávány i s těmito teoretickými daty.

6.1 Austenit

Austenitická fáze krystalizuje v kubické struktuře B2 (viz. obr. 4.5 v kap. 4), (prostorová grupa $Pm\bar{3}m$). Lze na ní také pohlížet jako na dvě prosté kubické buňky, kdy jedna je složena z atomů titanu a druhá z atomů niklu a jsou oproti sobě posunuty o polovinu tělesové uhlopříčky buňky. V tab. 6.1 jsou zobrazeny spočtené strukturní parametry¹ pro dva typy použité pseudopotenciálové funkce. Z tabulky je ihned patrné, že hodnoty stanovené pomocí PAW pseudopotenciálu velice dobře souhlasí s experimentálními daty a spočtená objemová chyba je menší než 1 %. V případě FHI pseudopotenciálu je chyba lehce za hranicí obecně uznávané tolerance.

Tabulka 6.1: Ab-initio a experimentální [49] parametry struktury B2 s vypočtenou chybou mezi ab-initio a experimentálními hodnotami.

parametr	experiment	ab-initio (FHI)	ab-initio (PAW)	chyba (FHI/PAW)
a_0 (Å)	3.02	3.07	3.01	1.8 % /-0.3 %
V_0 (Å ³)	27.54	29.05	27.30	5.5 % /-0.9 %

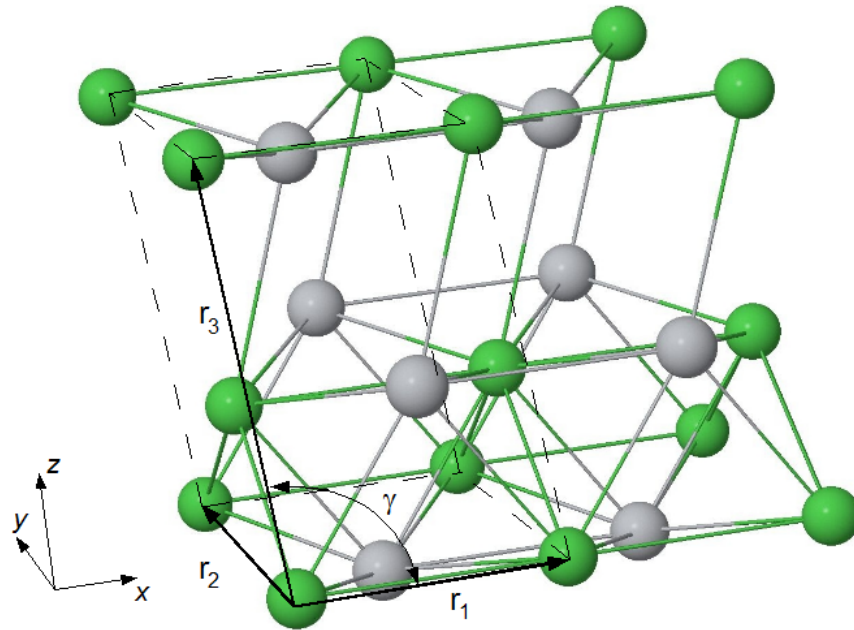
6.2 Martenzit

Martenzitická fáze slitiny NiTi má výrazně nižší symetrii než austenitická, neboť podle experimentálních dat [49] se jedná o monoklinickou strukturu B19' (viz. obr. 6.1), (prostorová grupa $P2_1/m$). Některé ab-initio simulace [69, 70] však potvrzují, že struktura martenzitu s nejnižší energií není B19', nýbrž ortorombická bazálně centrovaná struktura B33 (někdy také označována jako BCO), kterou lze považovat za speciální případ monoklinické struktury. Z tohoto důvodu je tato podkapitola rozdělena na dvě části, přičemž první stať je věnována struktuře B19' a druhá struktuře B33.

6.2.1 Struktura B19'

Jedná se o strukturu která má jeden úhel (v této práci značen jako úhel γ) jiný než 90°. To výpočty velice komplikuje, protože se při prováděných tahových a smykových deformacích

¹U takto jednoduché struktury se jedná pouze o mřížkový parametr.



Obrázek 6.1: Martenzitická struktura B19' slitiny NiTi s vyznačenými translačními vektory.

musí brát v úvahu i změna tohoto úhlu $\gamma(\varepsilon_i)$. Struktura má také menší počet operací symetrie (celkem 4) a v krystalové bázi jsou umístěny čtyři atomy (dva pro titan a dva pro nikl), jejichž některé pozice uvnitř primitivní buňky jsou definovány iracionálními čísly. Musí se tedy relaxovat i vnitřní pozice iontů v modelované bázi. Je důležité poznamenat, že pro tuto strukturu relaxace iontových pozic nebyly aplikovány a byla použita experimentální data (tab. 6.3). Důvod je uveden ve stati věnující se B33 struktuře. Ab-initio a experimentální data pro buňku jsou zobrazena v tab. 6.2, která ukazuje nadhodnocování mřížkových parametrů pseudopotenciálem FHI. Zde je objemová chyba již sedm procent. Jedno z možných vysvětlení souvisí se strukturou B33 (viz další stať).

6.2.2 Struktura B33

Pokud při ab-initio simulacích podrobíme strukturu B19' plné relaxaci, kterou rozumíme střídání relaxace translačních vektorů s relaxací iontových pozic až do té doby, dokud všechny složky tenzoru napětí a jednotlivé síly působící mezi atomy neklesnou pod požadované hodnoty², dostaneme speciální případ monoklinické struktury, zobrazené na obr. 6.2a, kterou lze

²V případě struktury B33 se jednalo o hodnoty menší než 100 MPa pro složky tenzoru napětí a síly mezi atomy musely být menší než 10^{-2} eV/Å.

Tabulka 6.2: Ab-initio a experimentální [49] parametry struktury B19' s vypočtenou chybou mezi ab-initio a experimentálními hodnotami.

parametr	experiment	ab-initio (FHI)	ab-initio (PAW)	chyba (FHI/PAW)
a_0 (Å)	2.89	3.04	2.92	5.1 % /1.1 %
b_0 (Å)	4.12	4.08	4.07	-1.0 % /-1.2 %
c_0 (Å)	4.62	4.84	4.68	4.6 % /1.2 %
γ_0 (°)	96.8	101.1	98.4	4.4 % /1.3 %
V_0 (Å ³)	54.63	58.6	55.00	7.2 % /0.7 %

Tabulka 6.3: Experimentální souřadnice [49] pozic iontů v bázi struktury B19' slitiny NiTi. Pozice jsou v násobcích translačních vektorů.

atom	X	Y	Z
Ti	0.0	0.0	0.0
Ti	0.1648	1/2	0.5672
Ni	0.6196	0.0	0.4588
Ni	0.5452	1/2	0.1084

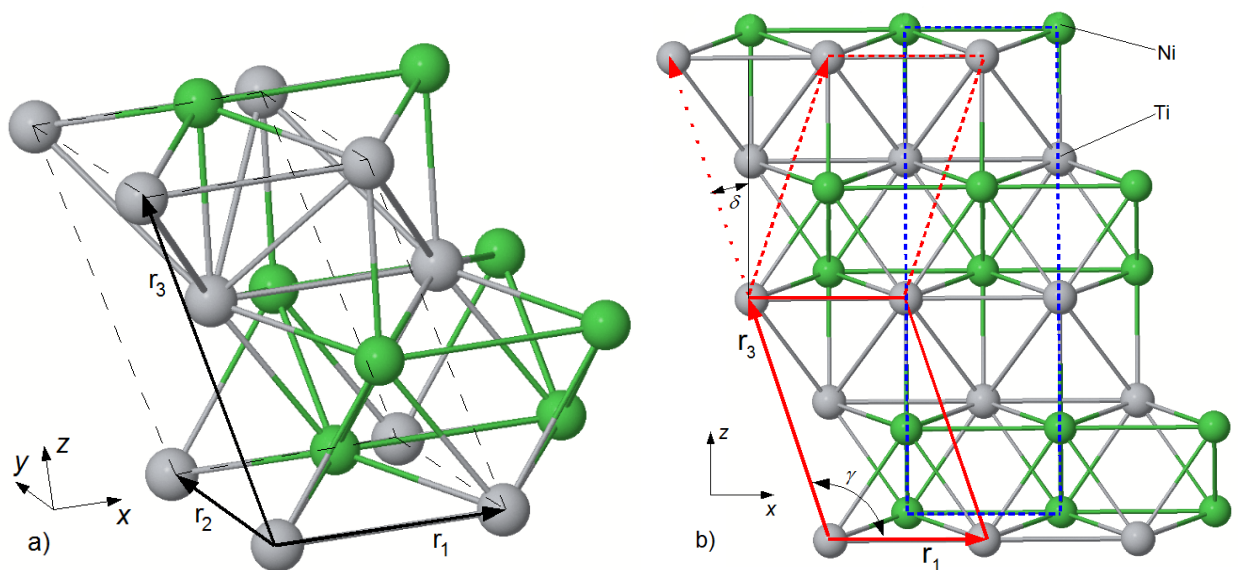
považovat za ortorombickou bazálně centrovanou s osmi atomy v bázi. Takto odrelaxovaná data jsou zobrazena v tab. 6.4 a tab. 6.5. Tato data také potvrzují jiné teoretické výsledky, které uvádějí jako základní strukturu martenzitu právě strukturu B33 [69, 70], která může být chápána jako martenzit obsahující dvojčata v rovině [001]. Toto dvojčatění je na obr. 6.2b vyznačeno plnou a přerušovanou červenou čarou. Modrou čarou je vyznačena struktura B33.

Tabulka 6.4: Parametry struktury B33 spočtené ab-initio. V tabulce je také zahrnuto srovnání s jinými dostupnými teoretickými daty.

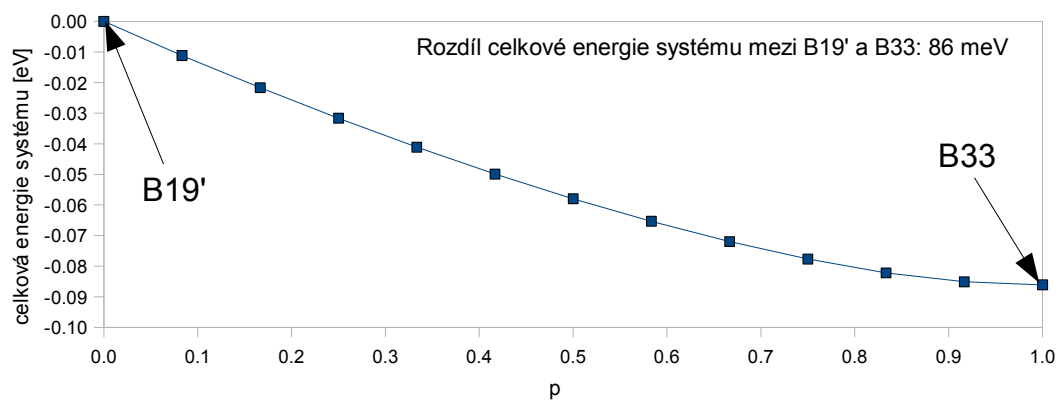
parametr	ab-initio [69]	ab-initio (FHI)	chyba
a_0 (Å)	2.86	3.07	7.3 %
b_0 (Å)	3.93	4.00	1.8 %
c_0 (Å)	4.82	5.06	5.0 %
γ_0 (°)	106.9	107.6	0.7 %
V_0 (Å ³)	-	55.3	-

Tabulka 6.5: Pozice iontů v atomové bázi pro B33 stanovené ab-initio. Pozice jsou v relativních jednotkách vůči translačním vektorům popisujícím modelovanou strukturu.

atom	X	Y	Z
Ti	-0.0317	0.0	-0.0006
Ti	0.1965	1/2	-0.5678
Ni	0.6473	0.0	0.4550
Ni	0.5175	1/2	0.1121



Obrázek 6.2: Struktura B33 slitiny NiTi. a) trojrozměrné schéma s vyznačenými primitivními translačními vektory. b) pohled do roviny xz , v níž jsou vyznačeny translační vektory \mathbf{r}_1 a \mathbf{r}_3 .



Obrázek 6.3: Závislost celkové energie systému na transformačním parametru p .

To, že se jedná skutečně o strukturu obsahující dvojčata plyne z obr. 6.2, kdy x-ová složka translačního vektoru \mathbf{r}_3 musí mít poloviční velikost jako vektor \mathbf{r}_1 (vektor má jen x-ovou složku nenulovou). Tedy aby se struktura dala vytvořit translací báze podél vektoru \mathbf{r}_3 v jeho původním směru (tečkovaná červená šipka) tak i ve směru změněném o dvojnásobnou hodnotu úhlu $\delta = \gamma - 90^\circ$ (tj. úhlu který vektor \mathbf{r}_3 svírá s osou z za předpokladu, že vektor \mathbf{r}_1 je totožný s osou x), jak naznačuje čárkovaná červená šipka. Tyto složky nabývají podle spočtených ab-initio dat hodnot: $r_3(x) = 1.5270$ a $r_1(x) = 3.0695$. Jejich podíl $r_3(x)/r_1(x)$ vede k výsledku 0.4974 (chyba 1 %).

Na obr. 6.3 je uveden průběh celkové energie systému při transformaci z B19' do B33. Transformační dráha je lineární interpolací mezi oběma strukturami popsanou parametrem p tak, že pro B19' $p = 0$ a pro B33 $p = 1$. Jak je patrné z obrázku, není mezi oběma strukturami žádné lokální maximum. Vyskytá se tedy otázka, jakým způsobem vytvořit bázi, aby nedošlo během plné relaxace k transformaci do struktury B33. Jeden z možných způsobů je popsán v pracích [41, 70]. Jedná se o postup kdy, je pozměněn zdrojový kód programu (v tomto případě VASPU) tak, aby během relaxace zachovával konstantní hodnotu úhlu³ γ . Aby však tuto úpravu bylo možné provést i v jiných kódech je nutná znalost programovacího jazyku Fortran a také struktury zdrojových kódů daného programu. Proto byl v této práci zvolen odlišný přístup, který se snaží strukturu B19' zachovat tak, že se relaxují pouze translační vektory a iontové pozice se ponechávají na experimentálně naměřených pozicích.

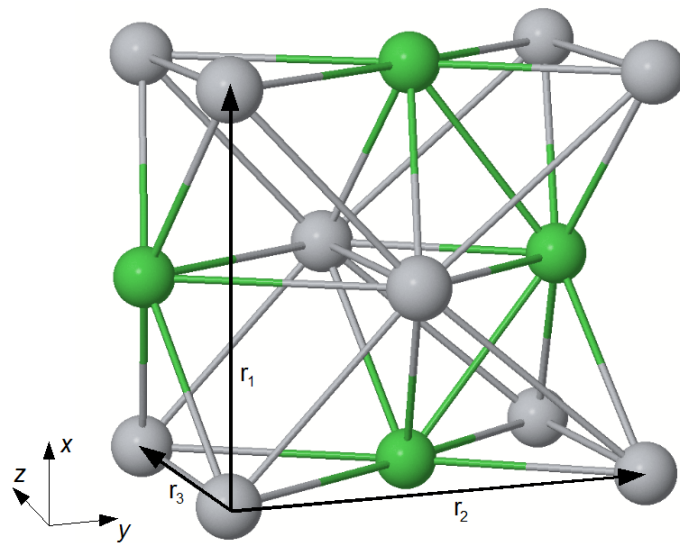
Experimentálně však pozorujeme jako základní strukturu B19' (nikoliv B33). Jedno z možných vysvětlení je, že B33 může být nestabilní vůči residuálním napětím vzniklým v materiálu po jeho ochlazení na teplotu martenzitu [69]. Podle práce [41] lze B19' stabilizovat aplikováním smykového napětí.

6.3 Přejídné fáze

Jak již bylo zmíněno v kapitole pojednávající o slitině NiTi, je několik způsobů jak se může austenit transformovat na martenzit. Pokud pomíneme přímý přechod, může slitina NiTi krystalizovat během transformace mezi austenitem a martenzitem přes trigonální strukturu, často označovanou jako R-fáze. Další z přechodných fází je struktura B19 zobrazená na obr. 6.4. Ta však podle práce [49] se může vyskytovat u Ni-Ti slitin pouze v případě že se

³Úhel γ byl nastaven na experimentálně pozorovanou hodnotu 97.78° .

jedná o slitinu NiTiCu. Nicméně byla zde uvažovaná jako hypotetická struktura slitiny NiTi. Spočtená ab-initio data pro translační vektory jsou zobrazena v tab. 6.6 společně s dalšími teoretickými daty. Iontové pozice jsou zobrazeny v tab. 6.7⁴. Při porovnání zde prezentovaných ab-initio dat s dalšími dostupnými teoretickými daty lze opět vidět, že objemová chyba mírně překračuje hodnotu 5 % pro pseudopotenciály FHI, zatímco pro typ PAW je ve dobré shodě.



Obrázek 6.4: Struktura B19.

Tabulka 6.6: Spočtená ab-initio data společně s dalšími teoretickými daty [41] pro strukturu B19 spolu s vypočtenou chybou.

parametr	experiment	ab-initio (FHI)	ab-initio (PAW)	chyba (FHI/PAW)
a_0 (Å)	4.59	4.62	4.61	0.7 % / 0.4 %
b_0 (Å)	4.12	4.27	4.22	3.6 % / 2.4 %
c_0 (Å)	2.9	2.94	2.79	1.4 % / -3.8 %
V_0 (Å ³)	54.67	57.89	54.4	5.9 % / -0.5 %

⁴Největší síla působící mezi atomy po relaxaci byla menší než 10^{-2} eV/Å

Tabulka 6.7: Pozice iontů v atomové bázi pro B19 stanovené pomocí ab-initio výpočtů. Pozice jsou v relativních jednotkách vůči translačním vektorům (viz. tab. 6.6) popisujícím modelovanou strukturu.

atom	X	Y	Z
Ti	0.0276	0.0	0.0
Ni	0.4903	0.0	1/2
Ni	0.1219	1/2	1/2
Ti	0.5843	1/2	0.0

6.4 Zhodnocení relevantnosti vypočtených strukturních parametrů slitiny NiTi

Výsledné porovnání experimentálních a spočtených ab-initio dat ukazuje na jejich dobrou shodu. V jednom případě sice byla objemová chyba vyšší než 5 % (u struktury B19'), avšak tento rozdíl může být způsoben skutečností, že takto uspořádané atomy mají tendenci relaxovat na strukturu B33. Tato obecná shoda opravňuje použití daných pseudopotenciálů a zvoleného nastavení pro výpočty dalších charakteristik slitiny NiTi. Při porovnání pseudopotenciálů typu FHI a PAW je patrné, že pomocí PAW se dosahuje přesnějších výsledků predikce strukturních dat než pomocí FHI.

Kapitola 7

Teoretické mechanické charakteristiky slitiny NiTi

Hlavní výsledky této práce představují mechanické charakteristiky různých struktur slitiny NiTi, které byly podrobně diskutovány v předešlé kapitole. Počítané charakteristiky lze řadit do dvou základních kategorií. První z nich jsou výpočty elastických charakteristik a druhou jsou normálové a smykové teoretické pevnosti.

7.1 Elastické konstanty

Elastické konstanty charakterizují elastické vlastnosti materiálu v okolí rovnovážné polohy, které bylo voleno v rozmezí $\pm 1.5\%$ relativní deformace (platí pouze pro výpočty pomocí GS). Menší interval by mohl, při zvolených konvergenčních kritériích programu, vnášet chybu do získané funkce $E_{tot}(\varepsilon)$ a vyšší by se už nemusel nacházet v oblasti kde předpokládáme lineární průběh závislosti $\tau_i(\varepsilon)$. Vyhodnocování bylo prováděno ze znalosti závislosti celkové energie systému na příslušné deformaci. Pomocí GS výpočtů byly však stanoveny jen některé elastické konstanty (viz. tab. 7.1) sloužící spíše jen ke kontrole výpočtů, neboť naprostá většina výsledků byla spočtena pomocí RF výpočtů.

Elastické konstanty byly spočteny pro všechny struktury popsané v předchozí kapitole kromě přechodné struktury B19. Výsledky jsou uvedeny v tab. 7.1 spolu s dostupnými experimentálními daty. Uvedená tabulka obsahuje i elastické konstanty spočtené programem VASP pomocí GS [41]. Lze pozorovat, že elastické konstanty C_{11} , C_{22} a C_{33} spočtené pomocí

GS a RF výpočtů programem Abinit jsou v dobré shodě. To ukazuje oprávněnost použití RF programem Abinit pro výpočet elastických konstant. Také srovnání dat publikovaných v [41] a zde prezentovaných není zatíženo větší chybou než 10% s výjimkou konstant c_{55} pro B19' a c_{13}, c_{23}, c_{55} a c_{66} pro B33 v jejichž případě je odchylka poněkud vyšší. Při srovnání prezentovaných (Abinit) dat s dostupnými experimentálními je patrna dobrá shoda pro konstanty C_{11} a C_{12} , kde chyba není větší než 10%. To už nelze tvrdit pro konstantu C_{44} která nabývá pro strukturu B2 poněkud vyšších hodnot (chyba 25%) a hlavně pro strukturu B19', kde se experimentální a ab-initio hodnoty liší o trojnásobek. Zde však pravděpodobně nelze srovnávat přímo s experimentálními hodnotami C_{44} , ale spíše s hodnotami C_{55} , neboť při experimentálním měření na polykrystalu nelze přesně určit hodnoty C_{44} , C_{55} nebo C_{66} . Dále lze očekávat, že experimentální výsledky jsou naměřeny na polykrystalu obsahujícím dvojčata a ab-initio hodnoty jsou spočteny pro model monokrystalu který dvojčata neobsahuje. Právě absence dvojčat u teoretických hodnot by mohla vysvětlovat vyšší elastické konstanty.

Tabulka 7.1: Vypočítané hodnoty elastických konstant [71] pro martenzitickou (B19' a B33) a austenitickou strukturu (B2) pomocí GS a RF výpočtů. Data jsou pro srovnání doplněna o dostupná teoretická [41] (označena jako GS - VASP) a experimentální [39] data .

El. konst. [GPa]	C_{11}	C_{22}	C_{33}	C_{12}	C_{13}	C_{23}	C_{44}	C_{55}	C_{66}	C_{25}	C_{35}	C_{15}	C_{46}
B19' (RF)	188	231	245	122	89	108	77	45	90	-10	25	14	-12
B33 (RF)	166	255	268	137	75	98	81	36	108	-0.7	3.6	-1.7	-0.7
B2 (RF)	190	-	-	136	-	-	50	-	-	-	-	-	-
B19' (GS)	198	247	242	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
B19' (GS-VASP)	200	241	223	125	99	129	77	21	76	-9	27	4	-4
B33 (GS)	175	238	267	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
B33 (GS-VASP)	191	231	247	134	96	137	91	6	83	0	-5	2	0
B2 (GS-VASP)	138	-	-	169	-	-	40	-	-	-	-	-	-
B19' (ex.)	170	-	-	135	-	-	22	-	-	-	-	-	-
B2 (ex.)	180	-	-	150	-	-	40	-	-	-	-	-	-

Další, závěr který je možno vyčíst z tab. 7.1, se týká struktury B33. Tato struktura byla modelována jako monoklinická a počet spočtených elastických konstant je tedy třináct. Poslední čtyři konstanty jsou však velice blízké nule a lze je považovat za nulové. Počet nenulových elastických konstant se tedy sníží na devět, jež přísluší právě ortorombické

struktúre. Tyto závěry potvrzují, že modelovanou strukturu B19' podrobenou plné relaxaci lze považovat za strukturu ortorombickou bazálně centrovanou. Elastické konstanty c_{ij} spočtené programem Abinit byly prezentovány v práci [71].

7.2 Moduly pružnosti

Při jednosměrné deformaci byl materiál relaxován mezi jednotlivými deformačními kroky tak, aby hodnoty příčných napětí na směr deformace a napětí smyková nabývaly hodnot blízké nule (< 100 MPa, někdy < 50 MPa). Relaxační procedura byla realizována externím skriptem, neboť zde již nešlo použít vnitřní proceduru Abinitu pro relaxaci translačních vektorů. Další počítanou veličinou byl modul objemové pružnosti B , jehož výpočet bylo nutno provádět tak, aby tenzor napětí měl všechny normálové složky stejné (hydrostatický tlak) a smykové složky byly nulové¹. Jedná se tedy o objemový modul pružnosti spočtený podle Reusse [72].

Spočtené hodnoty Youngova modulu E a modulu objemové pružnosti B pro studované struktury jsou uvedeny v tab. 7.2. Pro všechny struktury kromě B2 jsou u Youngova modulu zaznamenány směry deformace. Tabulka také zahrnuje dostupná experimentální data. Pokud provedeme porovnání elastických modulů pružnosti pro austenitickou fázi tak můžeme vidět shodu mezi ab-initio daty a experimentem. Při porovnání modulů pro martenzitickou fázi však lze vidět značný rozdíl mezi teoretickými daty a experimentem. Tento rozdíl však bude podrobněji diskutován v kapitole 8. Poslední uvedené výsledky v tabulce jsou hodnoty objemového modulu pružnosti B , které jsou v dobré shodě s experimentem.

Tabulka 7.2: Hodnoty Youngova modulu a modulu objemové pružnosti pro studované struktury. Data jsou také doplněny o experimentální hodnoty [73].

struktura	E_{100} [GPa]	E_{010} [GPa]	E_{001} [GPa]	B [GPa]
B19' (FHI - GGA)	96	124	126	137
B19 (FHI - GGA)	71	138	95	153
B2 (FHI - GGA)	72	72	72	155
B19' (ex.)	(rozsah 30÷50)			142
B2 (ex.)	68	68	68	145

¹V každém deformačním kroku docházelo ke změně úhlu γ v důsledku relaxace při hydrostatickém zatížení.

V případech jednoduchých struktur (např. kubických) lze Youngův modul pružnosti jednoduše spočítat i ze znalosti elastických konstant². Pro strukturu B2 můžeme tedy tento modul vyjádřit ze znalosti konstant C_{11} a C_{12} podle vztahu

$$E_{100} = \frac{(C_{11} - C_{12})(C_{11} + 2C_{12})}{C_{11} + C_{12}}. \quad (7.1)$$

Po dosazení vyjde $E_{100} = 76$ GPa, což se liší jen minimálně od hodnoty uvedené v tab. 7.2. Tato shoda nám tedy potvrzuje dostatečnou přesnost výsledků získaných pomocí RF výpočtů.

7.3 Teoretické pevnosti

Při výpočtech teoretických pevností σ_i^{id} v tahu, je typ deformace stejný jako v případě výpočtů pružnostních charakteristik avšak deformace se neprovádí v blízkosti nedeformovaného stavu buňky, ale hledá se inflexní bod závislosti $E_{tot}(\varepsilon_i)$, jemuž odpovídá σ^{id} a τ^{id} . Výpočet smykových teoretických pevností τ^{id} je komplikovanější z důvodu menšího počtu operací symetrie. Oběma těmito pevnostem jsou věnovány následující stati.

7.3.1 Teoretické pevnosti v tahu

Teoretické pevnosti v tahu σ_i^{id} shrnuje tab. 7.3. Zde není možno experimentální srovnání těchto dat z důvodu jejich absence. Z tabulky plynou vyšší hodnoty teoretických pevností v jednoosém tahu σ_i^{id} a všesměrovém tahu σ_{hyd}^{id} pro austenitickou fázi než pro martenzit. Rozdíly mezi nimi však nejsou velké. Dále z tabulky vyplývají vyšší hodnoty teoretické pevnosti v tahu než při hydrostatickém namáhání. Zde je však nutno poznamenat, že v případě tahu zpravidla dochází ke smykovým nestabilitám před dosažením inflexního bodu [74], což vede k podstatnému snížení hodnot teoretické tahové pevnosti, narozdíl od případu všesměrového namáhání [75].

Během jednotlivých deformačních kroků struktury B19' musela být zohledněna změna úhlu γ . K tomu byl využit externí relaxační skript. Jelikož změna tohoto úhlu může poskytnout zajímavá data o chování struktury během deformace, byla odečítána jeho hodnota a výsledná závislost je ukázána na obr. 7.1. Je patrné zvětšování úhlu γ při všech aplikovaných tahových³ deformacích kromě krystalografického směru $\langle 010 \rangle$, ve kterém naopak

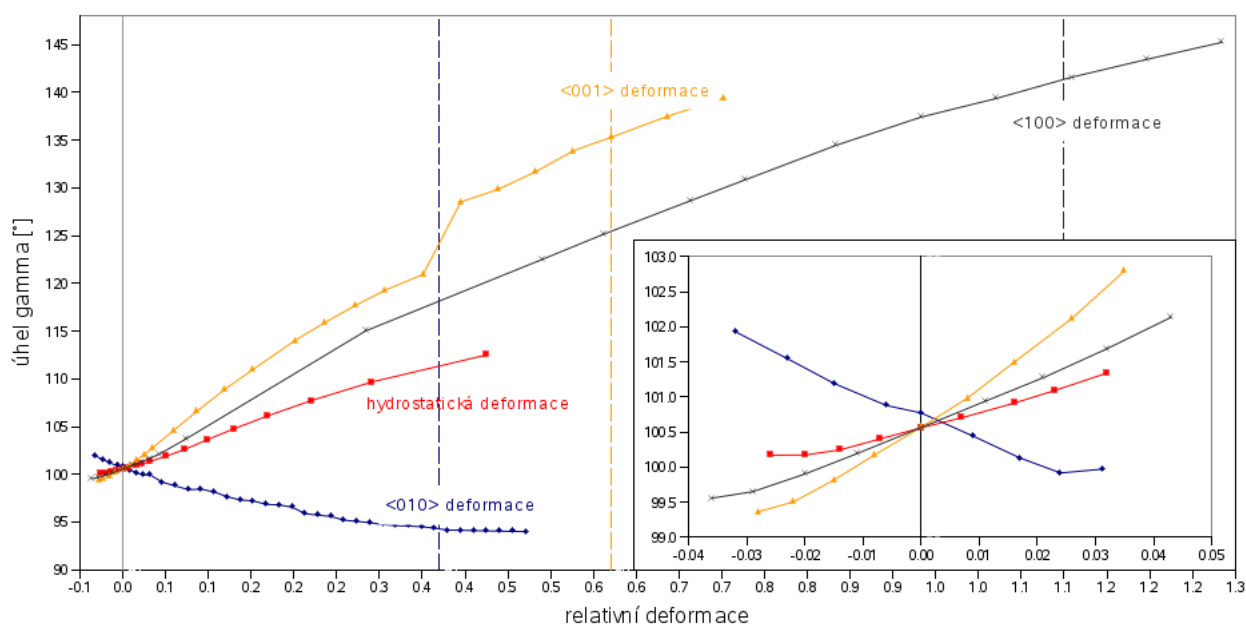
²Lze ho spočítat i pro struktury s nižší symetrií, ale odvození je komplikované

³U tlakových deformací bude samozřejmě situace opačná a úhel se bude pro tyto směry zmenšovat.

Tabulka 7.3: Teoretické pevnosti pro jednoosé σ_i^{id} a hydrostatické σ_{hyd}^{id} tahové zatížení pro martenzitickou (B19') a austenitickou (B2) fázi slitiny NiTi.

struktura	σ_1^{id} [GPa]	σ_2^{id} [GPa]	σ_3^{id} [GPa]	σ_{hyd}^{id} [GPa]
B19' (FHI - GGA)	19	27.5	27	22.1
B2 (FHI - GGA)	32.7	32.7	32.7	24

dochází k jeho zmenšování. Tento pokles lze očekávat z důvodu kolmosti směru deformace na rovinu v níž leží γ . Obrázek dokumentuje nutnost provádění relaxace vzhledem k tomuto úhlu během deformace.

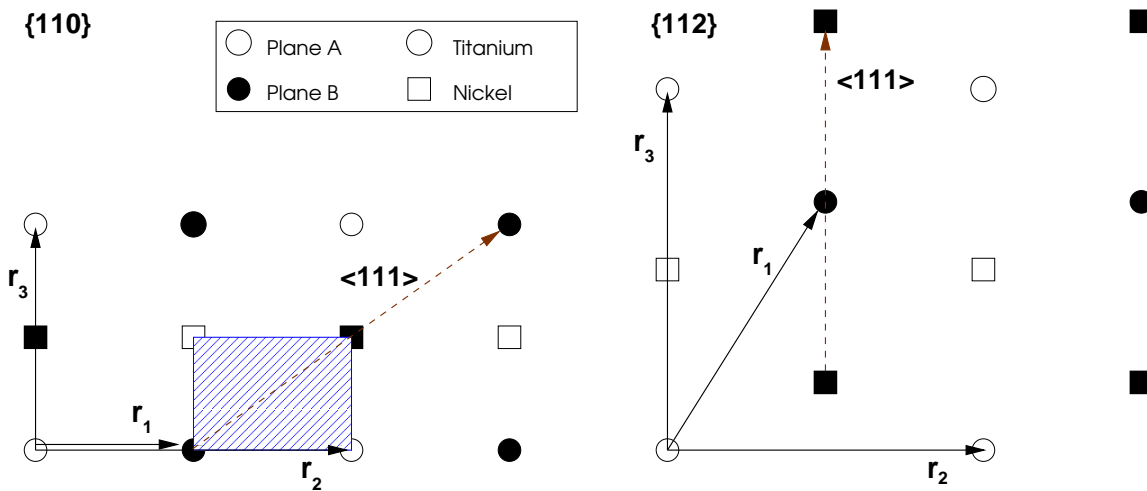


Obrázek 7.1: Závislost úhlu γ na aplikovaných deformacích.

7.3.2 Teoretické pevnosti ve smyku

Teoretické smykové pevnosti byly vypočteny jen pro austenitickou strukturu B2. V této struktuře jsou dvě nejpravděpodobnější obecně známé smykové dráhy. Obě mají stejný krystalografický směr $\langle 111 \rangle$ a odlišují se krystalografickými rovinami – první rovina je $\{110\}$ a druhá $\{112\}$. Jedná se o ekvivalentní vyjádření krystalografických směrů a rovin. Konkrétní vyjádření smykových systémů je následující: $[111](\bar{1}\bar{1}0)$ a $[111](\bar{1}\bar{1}2)$. Oba smykové systémy jsou ukázány na obr. 7.2. Během výzkumu této slitiny byl přidán ještě jeden smykový systém

$\langle 001 \rangle \{100\}$, který však pro jeho jednoduchost není nutno zobrazovat. V těchto smykových systémech byla modelována smyková deformace a počítáno maximální smykové napětí τ_{max} jako funkce mezirovinné vzdálenosti γ nebo normálového napětí σ_n . Nejvyšší hodnota τ_{max} pro $\sigma_n = 0$ pak udává již zmíněnou teoretickou smykovou pevnost τ_i^{id} . Z těchto smykových pevností pro různé smykové systémy byla vybrána pevnost s nejmenší hodnotou kterou lze následně považovat za teoretickou smykovou pevnost daného materiálu.



Obrázek 7.2: Dvě nejpravděpodobnější smykové deformační dráhy ve struktuře B2. Na obrázku jsou vyznačeny primitivní translační vektory, s jejichž pomocí byla struktura modelována. Směr deformace je vyznačen hnědou přerušovanou úsečkou. Oblast modře vyšrafovaná vyznačuje plochu, v níž byla hledána nejpravděpodobnější deformační dráha pomocí závislosti celkové energie systému E_{tot} na y -ových a z -ových složkách vektoru \mathbf{r}_1 (tzv. γ -plocha).

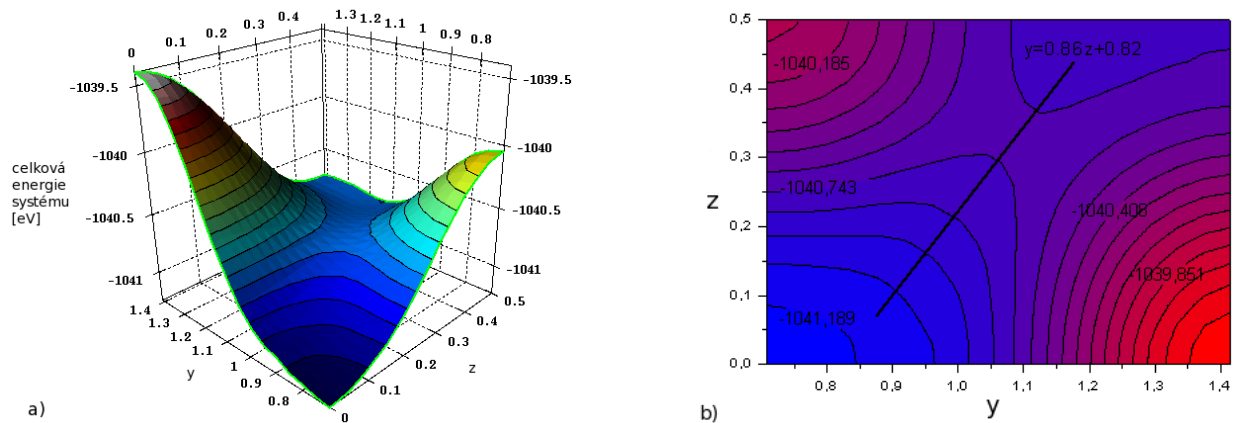
Vzhledem k tomu, že nejpravděpodobnějším smykovým systémem je $\langle 111 \rangle \{110\}$, byla věnována největší pozornost právě jemu. Celou simulaci však komplikuje nejednoznačnost smykové dráhy, která není přímá. Podle [76] lze tuto dráhu totiž rozdělit na tři části. Při výpočtech popisovaných v této práci byl však pro zjištění smykové dráhy ve směru $\langle 111 \rangle \{110\}$ zvolen jiný postup, založený na tzv. γ -ploše [77]. Při tom předpokládáme nalezení deformační dráhy ve tvaru přímky procházející sedlovým bodem a bodem nejnižší hodnoty energie na spočtené γ -ploše (obr. 7.3b). Tato dráha se však již nenachází v přímém směru $\langle 111 \rangle$ a příslušný smykový systém bude značen $\langle 111 \rangle \{110\}^*$. K tomuto postupu bylo třeba spočítat příslušnou γ -plochu, tj. závislost celkové energie systému E_{tot} na celém rozsahu všech možných souřadnic y a z vektoru \mathbf{r}_1 (v obr. 7.2 je tato oblast vyšrafována). Zob-

razením této závislosti je pak trojrozměrný a vrstevnicový graf, z něhož můžeme stanovit hledanou nejpravděpodobnější smykovou dráhu. Jelikož byl zkoumán i vliv normálové deformace mezi rovinami smyku (vzdálenost mezi rovinami se měnila v rozmezí $\pm 8\%$), byla tato závislost stanovena i pro hodnoty mezirovinné vzdálenosti odpovídající krajnímu rozmezí. Výsledné grafy ukázaly, že pravděpodobná deformační dráha se také mění jako funkce mezirovinné vzdálenosti a tedy každé mezirovinné deformaci odpovídá jiná deformační dráha. Ke stanovení deformační dráhy v pozicích $\pm 4\%$ byla deformační dráha aproximována podle deformačních drah v okolních pozicích.

V případě smyku $\langle 111 \rangle \{112\}$ je deformační dráha jednoznačně dána symetrií struktury a není tedy nutno ji dodatečně hledat nebo aproximovat.

Tabulka 7.4: Výsledné hodnoty teoretické smykové pevnosti austenitické fáze NiTi slitiny pro nerelaxované (τ_{un}^{id}) a relaxované (τ_{re}^{id}) translační vektory ležící v rovině smyku [50]. Pro porovnání jsou v tabulce také zahrnuty teoretické hodnoty smykové pevnosti pro čistý nikl a titan [32].

deformace	NiTi $\langle 111 \rangle \{110\}^*$	NiTi $\langle 111 \rangle \{112\}$	NiTi $\langle 001 \rangle \{100\}$	Ni	Ti
τ_{un}^{id} [GPa]	5.0	14.2	31.0	6.3	4.9
τ_{re}^{id} [GPa]	3.6	12.0	11.5	5.1	2.8



Obrázek 7.3: Závislost celkové energie systému na hodnotách y a z složek vektoru \mathbf{r}_1 : a) 3D graf, b) konturový graf s vyznačenou přímkou představující nejpravděpodobnější deformační dráhu v okolí sedlového bodu (přímka je popsána rovnicí).

Stanovené hodnoty pevností pro deformační dráhy $\langle 111 \rangle \{110\}^*$ a $\langle 111 \rangle \{112\}$ jsou zobrazeny v tabulce 7.4. Výpočty byly provedeny pro nerelaxované a relaxované translační vektory

ležící v rovinách smyku. Je zřejmé, že smyková pevnost slitiny NiTi se mnohem více blíží pevnosti čistého Ti, přestože počet atomů obou prvků je ve slitině je stejný.

7.3.3 Závislost maximálního smykového napětí τ_{max} na mezirovinné vzdálenosti a normálovém napětí σ_n

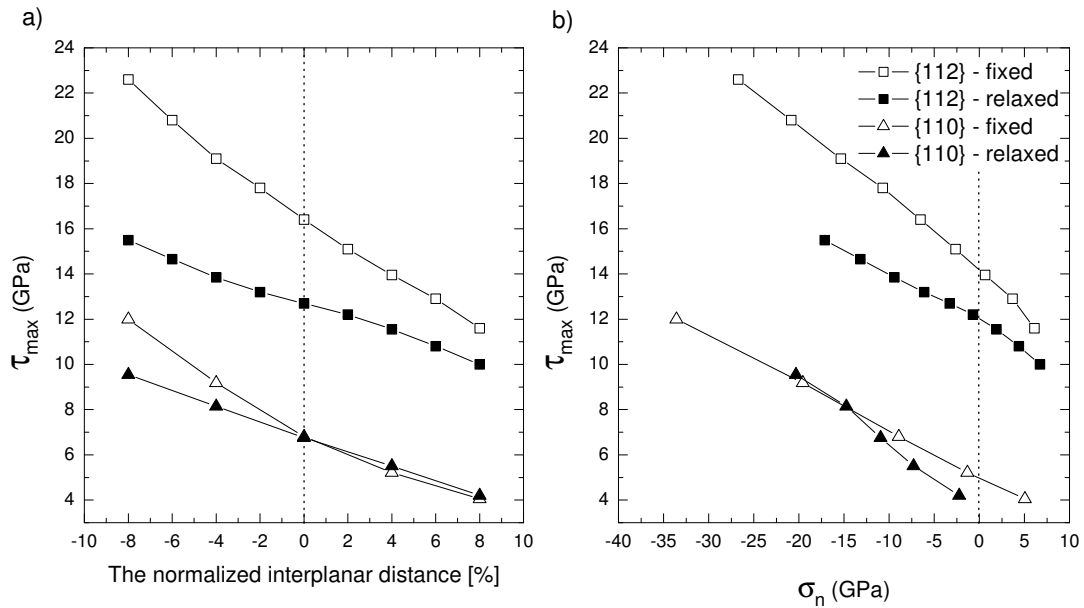
Společně s výpočtem teoretických pevností τ^{id} bylo také provedeno studium vlivu mezirovinné vzdálenosti a mezirovinného napětí σ_n na hodnotu maximálního smykového napětí τ_{max} pro dva smykové systémy: $\langle 111 \rangle \{110\}$ a $\langle 111 \rangle \{112\}$.

K získání potřebných dat je nutno provést danou smykovou deformaci při konstantní mezirovinné vzdálenosti která se bude měnit ve vybraném intervalu hodnot a s předem stanoveným krokem. Z každé takto provedené smykové deformace se vybere maximální smyková hodnota τ_{max} určující dané smykové napětí nutné k provedení smyku mezi rovinami a následně se sestaví závislost $\tau_{max}(\varepsilon)$. Z této závislosti ještě však nelze určit teoretickou smykovou pevnost τ^{id} , k tomu je potřeba znát závislost $\tau_{max}(\sigma_n)$, protože právě z ní lze stanovit hodnotu τ^{id} při $\sigma_n = 0$ která nám udává již zmíněnou teoretickou smykovou pevnost τ^{id} . Vypočtené závislosti jsou zobrazeny na obr. 7.4.

7.3.4 Závislost smykového napětí $\langle 111 \rangle \{110\}$ na mezirovinné vzdálenosti bez hledání deformační dráhy

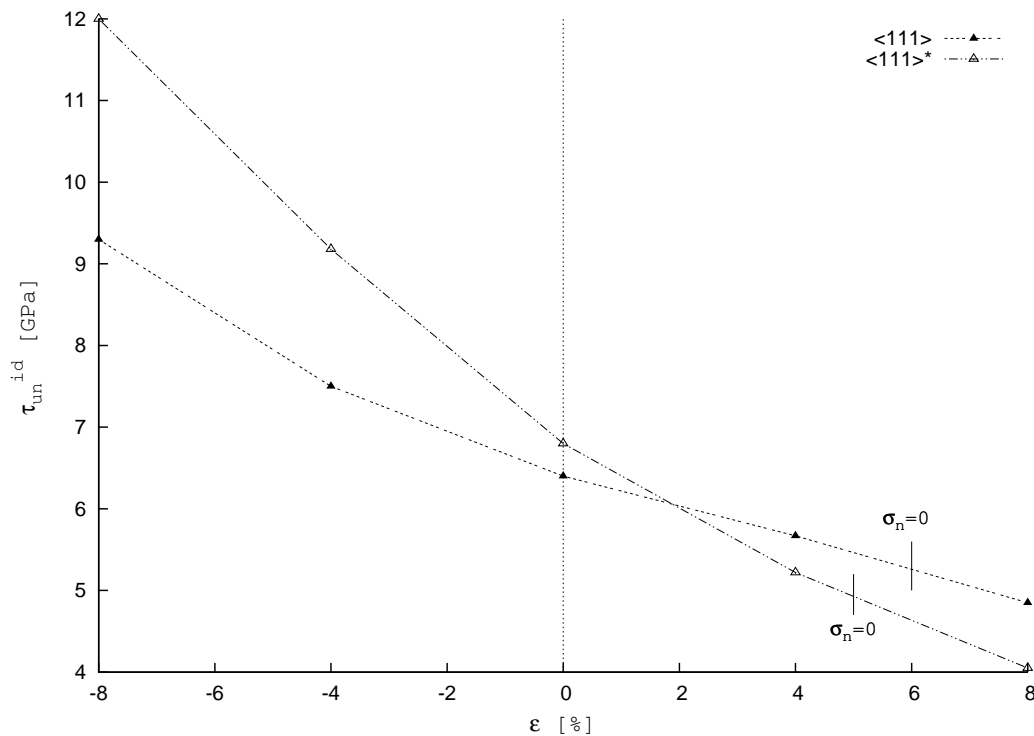
V předešlé kapitole byla popisovaná závislost smykového napětí na mezirovinné vzdálenosti. Při těchto výpočtech byla hledána nejpravděpodobnější deformační dráha. To znamená, že směr deformace nebyl tedy přesně ve směru $\langle 111 \rangle$. Nabízí se zde otázka jak by tato závislost vypadala pokud by byla deformace prováděna přímo ve směru $\langle 111 \rangle$. Odpověď dává následující stať.

Provedení deformací k získání uvedené závislosti pro přímý směr $\langle 111 \rangle$ bylo samozřejmě jednodušší, než pro případ, kdy byla vyhledávána nejpravděpodobnější deformační cesta. Graf výsledné závislosti je zobrazen na obr. 7.5 společně se závislostí kdy byla hledána nejpravděpodobnější deformační cesta. Je však nutné upozornit na fakt, že výsledky uvedené v této kapitole jsou pouze pro případ deformace kdy nebyly relaxovány translační vektory. Jedná se tedy o nerelaxovaný případ smyku $\langle 111 \rangle \{110\}$.



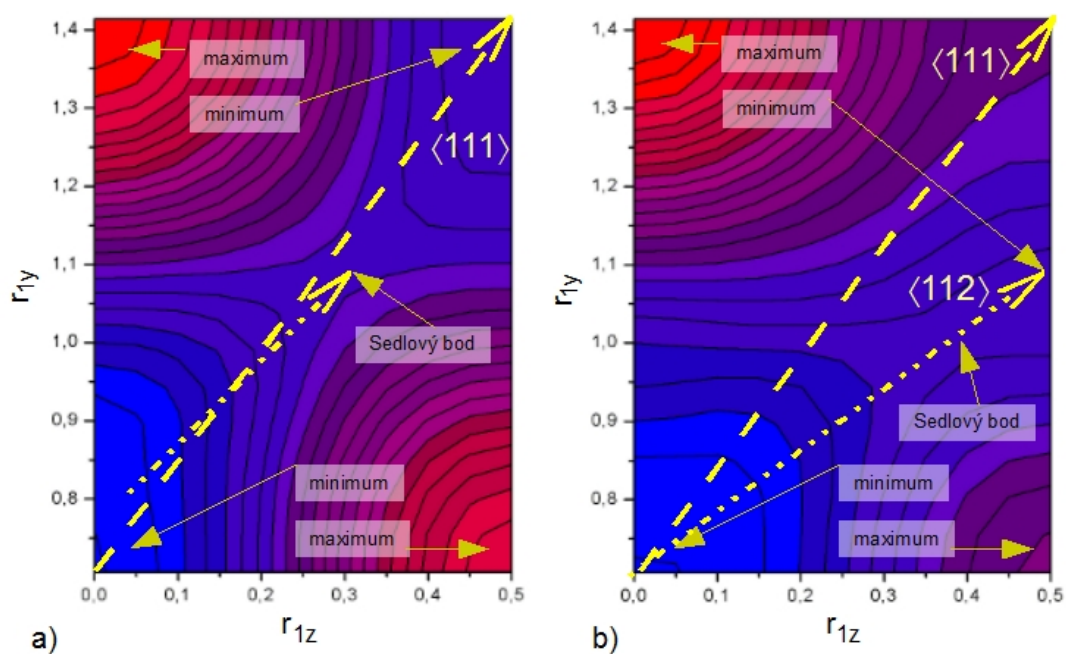
Obrázek 7.4: Závislost maximálního smykového napětí τ_{max} během deformace na: a) relativní (normalizované) mezirovinné vzdálenosti ε a b) normálovém napětí mezi smykovými rovinami σ_n .

Jak je patrné z uvedených grafů, pro tlakovou deformaci ($\varepsilon < 0$) nabývají hodnoty τ_{max} pro přímý směr deformace $\langle 111 \rangle$ menších hodnot než pro případ, kdy se hledá nejpravděpodobnější deformační dráha pomocí γ plochy. Toto tvrzení platí až do hodnoty deformace $\varepsilon = 2\%$ kdy maximální smykové napětí τ_{max} nabývá stejných hodnot pro oba přístupy. Naopak, při vyšších tahových deformacích ($\varepsilon > 2\%$) jsou hodnoty napětí τ_{max} menší pro závislost, kdy vyhledáváme nejpravděpodobnější deformační dráhu pomocí γ plochy. V obr. 7.5 jsou také v uvedených závislostech $\tau_{max}(\varepsilon)$ vyznačeny body (krátká svislá čára přerušující křivku) při kterých je v hodnotách τ_{max} normálové napětí σ_n rovno nule. Toto napětí nám rozděluje závislosti na oblasti tlakových a tahových mezirovinných napětí a také tyto body vyznačují teoretickou smykovou pevnost τ_{un}^{id} , která je v tomto případě nižší pro deformační dráhu získanou pomocí γ plochy. Rozdíl teoretických smykových pevností τ_{un}^{id} pro smykový systém $\langle 111 \rangle \{110\}^*$ a $\langle 111 \rangle \{110\}$ je 0.3 GPa. Z obr. 7.5 je také patrné, že většina hodnot je získána pro oblast tlakového napětí σ_n . Rozdíly hodnot τ_{max} pro jednotlivé deformační dráhy lze částečně vysvětlit pohybem sedlového bodu zobrazeného jak v obr. 7.3b tak v obr. 7.6. Zvláště pak v obr. 7.6 je vidět, že pro tahovou relativní deformaci



Obrázek 7.5: Závislost maximální smykové hodnoty τ na relativní mezirovinné vzdálenosti ε pro nerelaxované vektory ležící v rovině smyku (rovina $\{110\}$).

se sedlový bod posouvá mimo přímý směr deformace $\langle 111 \rangle$ a také je patrna změna pozice lokálního minima na pravé straně grafu. Proto je v některých případech vhodné deformační dráhu smykového systému $\langle 111 \rangle \{110\}$ hledat. Záleží však, jestli se hodnoty σ_n pohybují v oblasti tlaku nebo tahu. Pokud nelze z nějakého důvodu nejpravděpodobnější dráhu hledat, je výhodné místo přímé deformační dráhy ve směru $\langle 111 \rangle$ použít dráhu ve směru $\langle 112 \rangle$. Toto tvrzení plyne ze skutečnosti, že v případě, že nejpravděpodobnější deformační dráhu hledáme, tak její směr se nejvíce přibližuje právě směru $\langle 112 \rangle$.



Obrázek 7.6: Závislost celkové energie systému E_{tot} na složkách y a z vektoru \mathbf{r}_1 pro: a) 8% tlaku a b) 8% tahu. Přímá deformační cesta $\langle 111 \rangle$ je vyznačena žlutou čárkovanou čarou, zatímco nejpravděpodobnější cesta mířící z minima do sedlového bodu je vyznačena dvojitou čerchovanou čarou.

Kapitola 8

Vliv dvojčatění na mechanické vlastnosti martenzitu

Z důvodu vyšších teoretických Youngových modulů E_{100} , E_{010} , E_{001} oproti experimentálním (rozsah 30÷50 GPa) pro martenzit (B19') získaných při mechanických deformacích, je v závěrečné kapitole této práce diskutována možnost způsobení tohoto rozdílu vlivem dvojčatění ve struktuře. Pro simulace byl vybrán smíšený typ dvojčatění. Ostatní typy dvojčat nebyly modelovány z důvodu nutnosti použití příliš velké a komplikované báze. Ze smíšených dvojčat lze modelovat typ (001) a (100). Při pokusech o namodelování dvojčete typu (001) se však ukázalo, že struktura B19' má tendenci přecházet na strukturu ortorombickou bazálně centrovanou (BCO), která již dvojčata obsahuje (viz. str. 49). Z tohoto důvodů bylo pro výpočty zvoleno dvojče typu (100). Způsob jeho namodelování a spočtení elastických vlastností je popsán v této kapitole.

8.1 Dvojče typu (100)

Nejprve je však nutno specifikovat způsob, jak byla zkonstruována báze s vybraným typem dvojčete. Tato báze bude dále označována $B_{\{100\}}^{dv}$ a její podrobné vytvoření je popsáno v následující stati.

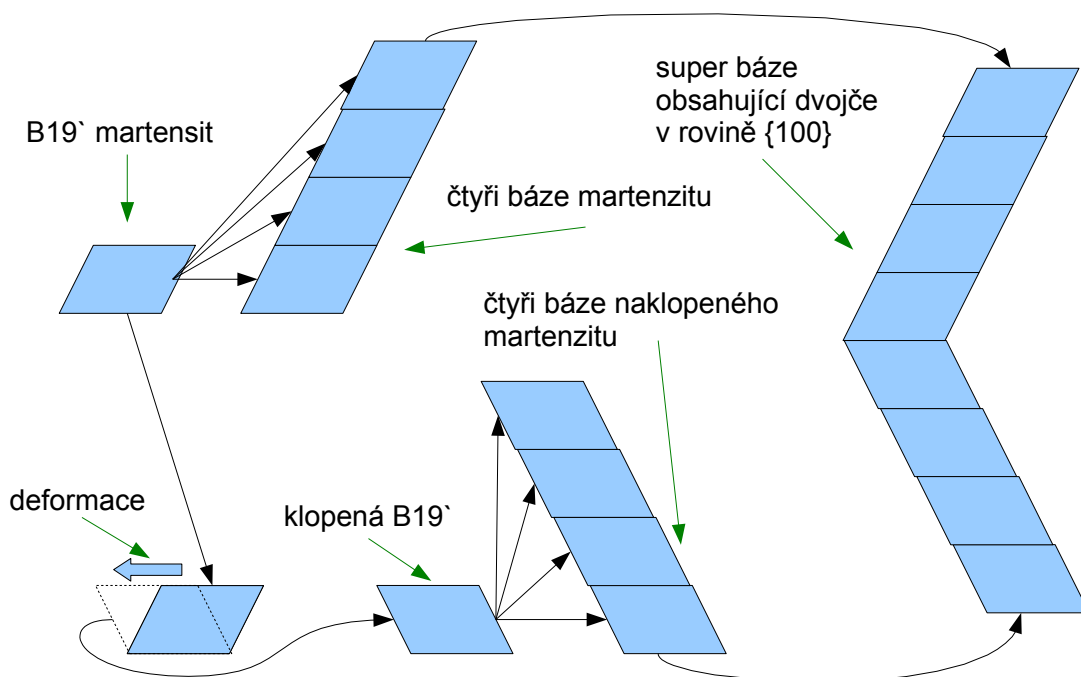
8.1.1 Vytvoření dvojčete

Postup vytvoření báze s dvojčetem byl následující. Nejprve byla namodelována standardní báze potřebná pro vytvoření ideálního krystalu martenzitu (struktura B19'). Tato báze byla následně podrobena deformaci, jejíž směr je vyznačen na obr. 8.1 v levé dolní části. Jedná se o deformaci, při které se translační vektor \mathbf{r}_3 otočí o dvojnásobek úhlu δ ($\delta = \gamma - 90$), který svírá s osou z kartézského souřadného systému¹. Jde tedy z hlediska tvaru buňky o zrcadlení. Toto zrcadlení však platí pouze pro tvar buňky, nikoliv pro pozice iontů nacházející se v buňce. Uvedená deformace byla rozdělena do několika kroků. Během jednotlivých kroků byly iontové pozice v bázi relaxovány přičemž s výjimkou prvního deformačního kroku byly výchozí pozice pro relaxaci brány z předešlého kroku. Tímto způsobem bylo dosaženo rovnoměrného posunu iontů uvnitř báze během deformace. Následně byly vzaty čtyři standardní báze martenzitu (dva vnitřní elementy pro udržení dané varianty martenzitu a dva okrajové pro vytvoření rozhraní dvojčat) a posazeny na sebe tak, jak je zobrazeno na obr. 8.1. Tím byla vytvořena superbáze ideálního martenzitu obsahující 16 atomů. Podobným způsobem byla také vytvořena superbáze obsahující „klopenou“ B19'. Tyto dvě báze byly pak posazeny na sebe a tím vzniklo dvojče typu (100).

Na obr. 8.2 je zobrazen graf s průběhem celkové energie systému E_{tot} při změně úhlu γ mezi translačními vektory \mathbf{r}_3 a \mathbf{r}_1 . Rovnovážnému stavu standardní báze odrelaxovaného martenzitu odpovídá globální minimum závislosti $E_{tot}(\gamma)$. Deformace je provedena tak, že se tento úhel zmenšuje na hodnotu 90° , kde monoklinická struktura martenzitu přechází ve strukturu ortorombickou (lokální maximum) a dále pokračuje deformace do hodnot menších než 90° . Z obrázku je patrné další minimum (lokálního charakteru) na levé straně, ze kterého lze nalézt rovnovážnou polohu „klopené“ báze B19'. Uvedená závislost $E_{tot}(\gamma)$ však pouze platí pro případ, kdy byly iontové pozice během deformace relaxovány. V grafu v obr. 8.2 je však také zobrazena i závislost $E_{tot}(\gamma)$ pokud by uvedená relaxace provedena nebyla² a jak je patrné z obou závislostí, nelze v žádném případě tuto relaxaci opomíjet, neboť nerelaxovaná data vedou k velice odlišným výsledkům. V grafu jsou také vyznačeny rozdíly celkových energií E_{tot} pro jednotlivé extrémy.

¹Poznamenejme, že se jedná o monoklinickou strukturu, kdy směry vektorů \mathbf{r}_1 resp. \mathbf{r}_2 jsou totožné s osami kartézského souřadného systému x resp. y . Pouze translační vektor \mathbf{r}_3 svírá s osou z nenulový úhel.

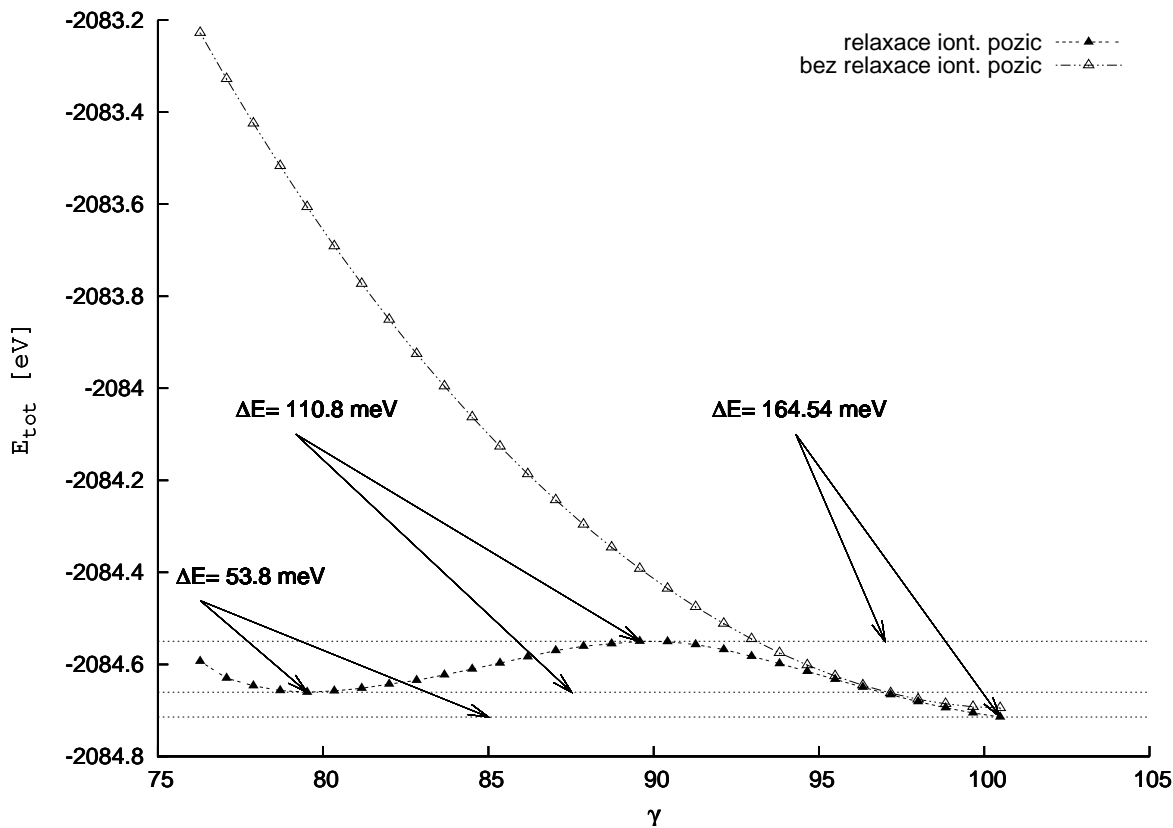
²Pozice iontů v bázi byly popsány fixními relativními souřadnicemi vzhledem k primitivním translačním vektorům.



Obrázek 8.1: Schéma vytvoření báze s dvojčetem typu (100).

Obr. 8.4 zobrazuje supermříž s dvojčetem typu (100). U takto vytvořené báze síly mezi jednotlivými ionty na rozhraní dvojčat dosahují vysokých hodnot (řádově i jednotky $\text{eV}/\text{\AA}$). Proto byly v další části relaxovány atomy na tomto rozhraní, zatímco atomy mimo rozhraní byly drženy ve fixních pozicích. Touto relaxací bylo dosaženo snížení sil mezi ionty na průměrné hodnoty $10^{-1} \text{ eV}/\text{\AA}$.

Jak může být patrné z obr. 8.3, atomy nacházející se přímo na rozhraní zkoumaných dvojčat se po relaxaci vyrovnaly téměř do roviny $\{100\}$. Tento výsledek souhlasí s jinými ab-initio simulacemi [78], ve kterých však nebyly prováděny výpočty mechanických vlastností. Tímto způsobem dojde k vytvoření báze $B_{\{100\}}^{dv}$ obsahující dvojčatění typu (100). Poznamenejme ještě, že vytvořená báze $B_{\{100\}}^{dv}$ byla jako celek podrobena relaxaci translačních vektorů, aby bylo dosaženo stavu, ve kterém jednotlivé složky tenzoru napětí dosahují hodnot menších než 500 MPa (tato báze bude dále označována jako plně odrelaxovaná). I po této relaxaci však hodnoty sil mezi ionty a jednotlivé složky tenzoru napětí dosahují vyšších hodnot, než pro ideální strukturu martenzitu (napěťové kritérium $< 100 \text{ MPa}$ a silové kritérium $10^{-2} \text{ eV}/\text{\AA}$). Musíme si však uvědomit, že se jedná o bázi obsahující dvojče, tedy plošnou poruchu v ideální struktuře, která vnáší do modelované báze vnitřní pnutí a nelze tedy dosáhnout



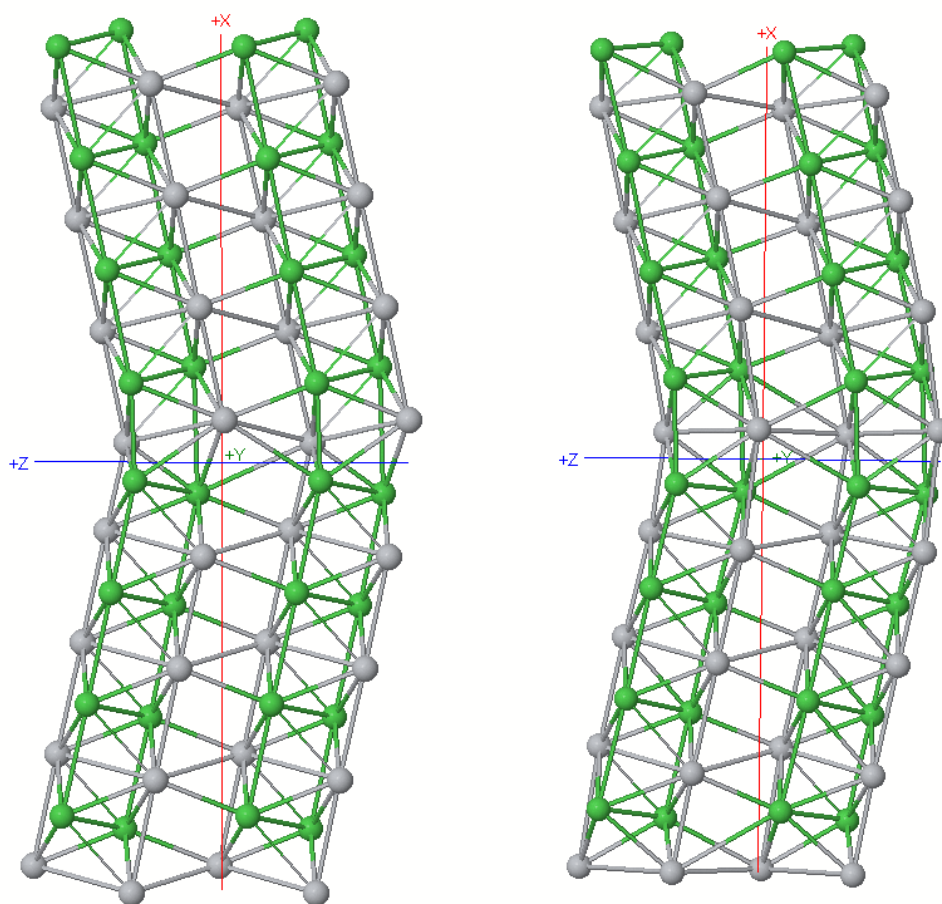
Obrázek 8.2: Závislost celkové energie systému E_{tot} na úhlu γ .

stejných konvergenčních napěťových a silových kritérií jako pro ideální strukturu.

8.1.2 Výpočet Youngova modulu

Výpočet Youngova modulu pružnosti E báze B_{100}^{dv} pomocí ab-initio simulací byl prováděn v krystalografických směrech $\langle 100 \rangle$, $\langle 010 \rangle$, $\langle 001 \rangle$ (osy x , y a z v obr. 8.3), $\langle 101 \rangle$ a $\langle 10\bar{1} \rangle$. Při těchto výpočtech musí být v jednotlivých deformačních krocích relaxována příčná napětí, tzn. musí být umožněna Poissonova kontrakce. Ta byla realizována pomocí relaxační procedury obsažené v programu Abinit, který byl nastaven tak, aby ponechal translační vektor ve směru deformace v nezměněné pozici a zbylé dva měnil tak, aby příčná napětí na směr deformace byla blízká nule (hodnoty menší než cca 300 MPa, v některých případech i okolo 500 MPa). Samotné hodnoty Youngova modulu E byly počítány ze směrnice závislosti napětí ve směru deformace na relativním prodloužení $\sigma(\epsilon)$.

Kompletní vypočtené výsledky jsou shrnuty v tab. 8.1 zahrnující výsledky jak pro plně odrelaxovanou bázi tak pro bázi, kdy nebyla provedena relaxace iontových pozic na rozhraní



Obrázek 8.3: Výsledná báze s modelovaným dvojčetem, která byla použita při ab-initio simulacích. Na obrázku je zobrazeno rozhraní dvojčat. V levé části jsou atomy na tomto rozhraní před a v pravé po relaxaci.

dvojčat. Jak je z uvedené tabulky patrné, spočtené hodnoty pro směry $\langle 010 \rangle$ a $\langle 001 \rangle$ jsou pro bázi s dvojčetem typu (100) nižší než pro monokrystal. Tyto rozdíly jsou však malé (cca 9 % pro směr $\langle 010 \rangle$ a 8 % pro směr $\langle 001 \rangle$). Hodnota pro směr $\langle 010 \rangle$ zůstává stejná bez ohledu na to, zda báze obsahuje studované dvojče či nikoliv. Největší pozornost však byla věnována krystalografickým směrům $\langle 101 \rangle$ a $\langle 10\bar{1} \rangle$, neboť právě v těchto směrech lze předpokládat největší případný vliv. Avšak z tab. 8.1 je patrné, že Youngův modul v těchto směrech zůstává v rozsahu hodnot naměřených pro monokrystal.

Výsledný vliv dvojčatění byl porovnán s hodnotami Youngova modulu získaných na slitině CuAlNi [79]. Moduly byly na této slitině měřeny pomocí ultrasonických metod podrobněji uvedených v [80] a pro tři případy krystalografického uspořádání: monokrystal,

dvojčatění smíšeného typu a dvojčatění typ-II. Elastická deformace materiálu během měření byla přibližně 10^{-6} . Výsledné změny Youngových modulů mezi zdvojčatělým a nezdvojčatělým martenzitem jsou však maximálně 13% pro smíšený typ a 20% pro typ-II. Naměřená data na slitině CuAlNi se tedy kvalitativně shodují s prezentovanými výsledky studie vlivu dvojčatění v martenzitu slitiny NiTi. Lze tedy říci, že dvojčatění v martenzitické fázi nemá výrazný vliv na moduly pružnosti.

Tabulka 8.1: Teoretické hodnoty Youngových modulů pro monokrystalickou strukturu a strukturu s dvojčatem typu (100) s odrelaxovanými a neodrelaxovanými ionty na rozhraní dvojčat. Data jsou také doplněna o experimentální výsledky [73].

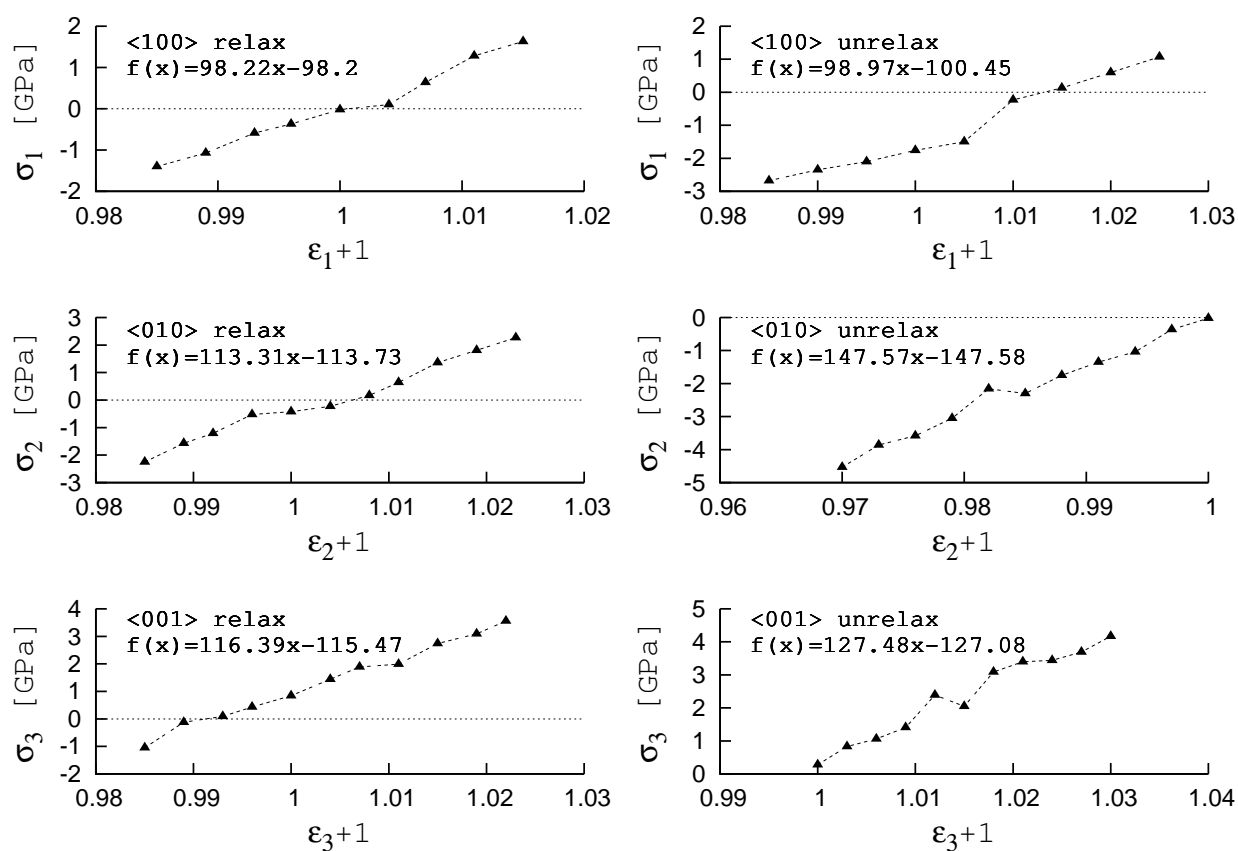
modul \ směr	E_{100} [GPa]	E_{010} [GPa]	E_{001} [GPa]	E_{101} [GPa]	$E_{10\bar{1}}$ [GPa]
B19' $_{100}^{dv}$ (plná relaxace)	98	113	116	123	126
B19' $_{100}^{dv}$ (nerelaxováno)	98	148	127	-	-
B19' $_{monokrystal}$	96	124	126	-	-
$E_{experiment}$	rozsah 30 ÷ 50				

K výše uvedeným výsledkům jsou doplněny ještě grafy znázorňující závislost napětí σ_i na relativní deformaci ϵ_i pro všechny zkoumané směry. Hodnoty jsou zobrazeny jak pro případy, kdy byla deformace prováděna na plně odrelaxované bázi, tak pro případy, kdy tato relaxace nebyla uvažována. V každém z uvedených grafů je také vyznačen směr deformace. Jak může být z grafů na obr. 8.4 patrné, plná relaxace hraje významnou roli, neboť grafy na levé straně (výsledky pro bázi, kde byla relaxace umožněna) vykazují menší hodnoty spočtených modulů a vypočtená křivka ukazující průběh napětí σ_i na relativní deformaci ϵ_i je mnohem hladší, než pro hodnoty, které byly spočteny pro bázi, kde relaxace nebyla umožněna³. Z výsledků tedy plyne, že aby bylo dosaženo co nejpřesnějších výsledků, musí být plná relaxace vždy provedena. Dále jsou v každém z grafů uvedeny rovnice lineární regrese vypočtených dat.

V tab. 8.2 jsou zahrnuty hodnoty celkových energií E_{tot} pro zkoumané báze s dvojčaty. Všechny uvedené hodnoty energie jsou přepočítány na jeden atom. Při porovnání jednotlivých rozdílů hodnot energií ΔE_{tot} lze říci, že rozdíl mezi ideálním monokrystalem martenzitu a plně odrelaxovanou bází s dvojčaty (cca 30 meV) je výrazně nižší než rozdíl mezi nerelaxovanou bází s dvojčaty (cca 112 meV).

³Pro případ nerelaxované báze bylo také velice obtížné dosáhnout menších hodnot příčných napětí než stanoví relaxační kritérium

Výsledky výpočtů modulů ukazují na nepodstatný vliv dvojčat. Tento výsledek je ve shodě s experimenty prováděnými pomocí neutronové difrakce, nanoindentace a ultrazvuku [79, 81]. Na druhé straně mohou být hodnoty modulů získaných pomocí tenzometrických měření nebo ohybovými kmity [73, 81] více než o 50% nižší. Tento rozdíl je způsoben skutečností, že při těchto experimentech je rozsah deformace resp. napětí tak vysoký ($\epsilon \approx 10^{-4}$, $\sigma \approx 40$ MPa), že zde již dochází k přeuspořádání dvojčatové struktury a kde vzniku nových dvojčat, tj. mikroplastické deformaci [81, 82].



Obrázek 8.4: Výsledné průběhy napětí σ_i při jednotlivých deformacích ϵ_i pro modelovanou bázi s dvojčetem v rovině $\{100\}$. V obrázku jsou také vyznačeny rovnice lineární regrese $f(x)$ jejichž směrnice udávají jednotlivé Youngovy moduly E [GPa].

Tabulka 8.2: Hodnoty celkových energií E_{tot} na jeden atom pro bázi s dvojčaty typu (100). Výsledky jsou uvedeny jak pro bázi s odrelaxovanými atomy na rozhraní dvojčat tak pro případ, kdy tato relaxace nebyla vzata v úvahu. Hodnoty jsou vztažené k energii struktury ideálního martenzitu.

struktura	ΔE_{tot} [meV]
B19' ₁₀₀ ^{dv} (plná relaxace)	30.0
B19' ₁₀₀ ^{dv} (nerelaxováno)	112.0
B19' <i>monokrystal</i>	0.0

Kapitola 9

Závěr

V předkládané disertační práci jsou prezentována vypočítaná (ab-initio) data strukturních a mechanických charakteristik austenitické (struktura B2), martenzitické (struktury B19' a B33) a částečně i přechodných fází (pouze B19). Jedná se především o mřížkové konstanty, Youngův modul E a objemový modul B pružnosti, elastické konstanty c_{ij} , teoretické pevnosti v tahu σ^{id} a ve smyku τ^{id} . Všechny zde uvedené výsledky byly spočteny volně šiřitelným ab-initio programem Abinit. Relaxace primitivních translačních vektorů byly realizovány vnitřní procedurou obsaženou v programu Abinit nebo pomocí externího skriptu v jazyce Perl speciálně upraveného pro každý typ relaxace. Při výpočtech byly převážně používány vhodné pseudopotenciálové vlnové funkce. Pro výpočet výměnné a korelační energie byla ve všech případech použita aproximace zobecněného gradientu (GGA). Spočtené mřížkové konstanty pro studované struktury dobře odpovídaly experimentálním. Pevnostní charakteristiky byly stanoveny nejprve pro austenitickou fázi, pro níž $B = 145$ GPa, $E = 72$ GPa, $\sigma_{uni}^{id} = 24$ GPa (zkoumán pouze krystalografický směr [100]) a $\sigma_{uni}^{id} = 33$ GPa. Při výpočtech teoretické pevnosti ve smyku byly uvažovány tři skluzové systémy ($\langle 111 \rangle \{110\}$, $\langle 111 \rangle \{112\}$ a $\langle 001 \rangle \{100\}$). Nejmenší získaná teoretická pevnost byla $\tau^{id} = 3.6$ GPa a odpovídající skluzový systém ($\langle 111 \rangle \{110\}$) lze považovat za nejsnadnější pro smyk v austenitické fázi NiTi.

Při optimalizaci martenzitické struktury (relaxaci napětí) však bylo zjištěno, že teoretickou základní strukturou martenzitu (s nejnižší energií) není monoklinická struktura B19' (experimentálně pozorovaná), ale ortorombická bazálně centrovaná struktura B33. Toto zjištění také potvrzují předchozí ab-initio výpočty jiných autorů publikované v [70], kde bylo zjištěno, že martenzitická struktura B19' není diktována lokálním minimem celkové energie E_{tot} , nýbrž

je stabilizována zbytkovým napětím v materiálu a teplotou. Jelikož v ab-initio simulacích uvažujeme pouze teplotu 0 K, vyskytl se tedy problém s udržení struktury B19', jenž byl vyřešen ponecháním iontových pozic v bázi na experimentálně zjištěných hodnotách, tj. během optimalizace struktury byly relaxovány pouze primitivní translační vektory. Na takto vytvořené bázi byly následně stanoveny Youngovy moduly $E_{100} = 94$ GPa, $E_{010} = 124$ GPa, $E_{001} = 126$ GPa. Dále byl spočten objemový modul pružnosti $B = 137$ GPa, kompletní matice třinácti nezávislých elastických konstant c_{ij} a na závěr stanovena závislost úhlu γ na odpovídajících deformacích potřebných pro stanovení uvedených modulů.

Z přechodových struktur byla vzata v úvahu pouze ortorombická struktura B19, kde $E_{100} = 71$ GPa, $E_{010} = 138$ GPa, $E_{001} = 95$ GPa, $B = 153$ GPa. Kompletní matice elastických konstant e_{ij} nebyla stanovena.

Výsledky teoretického Youngova modulu pro ideální martenzit a martenzit s vybraným typem dvojčatění ukázaly, že studované dvojče nemá příliš velký vliv na hodnotu Youngova modulu, neboť rozdíly výsledných modulů jsou maximálně 9%. Tento závěr kvantitativně potvrzují i experimentální data na slitině CuAlNi získaná pomocí ultrazvukových měření, na které byl vliv dvojčatění na mechanické charakteristiky také studován. Rozdíl experimentálních a teoretických Youngových modulů slitiny NiTi je způsoben velikostí aplikované deformace, při jejich experimentálním stanovení. Zatímco při mechanických testech je deformace řádu 10^{-4} , při jiných testech (ultrazvuk, nanoindentace a neutronová difrakce) je menší než 10^{-6} . Při deformacích v řádu 10^{-4} již dochází k přeuspořádávání dvojčat a Youngův modul klesá.

Výsledky byly publikovány na národních a mezinárodních odborných konferencích ústní formou nebo formou „posteru“ a ve vědeckých časopisech [10, 14–17, 50, 57, 71, 83, 84]. Z významných konferencí lze např. uvést „7th European Symposium on Martensitic Transformations and Shape Memory Alloys“, „Euromat 2007“ a „European Conference on Fracture: Multilevel Approach to Fracture of Materials, Components and Structures (ECF17)“, z časopisů např. Materials Science & Engineering A a Strength of Materials.

Teoretická data prezentovaná v této disertační práci doplňují a rozšiřují současný stav poznání slitiny NiTi v oblasti teoretických tahových a smykových pevností a elastických modulů a konstant. Poskytují také stručný náhled na smykové dráhy v austenitické fázi a diskutují vliv dvojčatění na mechanické vlastnosti.

Literatura

- [1] J. Celý. *Základy kvantové mechaniky pro chemiky - I. principy*. Masarykova Univerzita, Fakulta přírodovědecká, 1981.
- [2] R. P. Feynman, R. B. Leighton, and M. Sands. *Feynmanovy přednášky z fyziky 3*. Addison Wesley Longman, Inc., 2002.
- [3] J. Celý. *Kvazičástice v pevných látkách*. VUT v Brně - Vutium, 2004.
- [4] A. S. Davydov. *Kvantová mechanika*. SPN Praha, 1978.
- [5] I. Turek, V. Drchal, J. Kudrnovský, M. Šob, and P. Weinberger. *Electronics structure of disordered alloys, surfaces and interfaces*. Kluwer Academic Publishers, 1997.
- [6] P. Hohenberg and W. Kohn. Inhomogeneous electron gas. *Physical Review*, 136:B864–871, 1964.
- [7] W. Kohn and J. L. Sham. Self-consistent equations including exchange and correlation effects. *Physical Review*, 140:A1133, 1965.
- [8] M. Šob, M. Friák, L. G. Wang, and V. Vitek. The role of the Ab initio electronics structure calculations in contemporary materials science. *Key Engineering Materials*, 227:261–272, 2002.
- [9] P. Ziesche, S. Kurth, and J. P. Perdew. Density functionals from LDA to GGA. *Computational Materials Science*, 11:122–127, 1998.
- [10] M. Černý, P. Šesták, and J. Pokluda. First principles study of Ni-Ti ordered systems under isotropic loading. *Juniormat'05, Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství*, pages 167–170, 2005.

-
- [11] M. Fuchs and M. Scheffler. Ab initio pseudopotentials for electronic structure calculations of poly-atomic systems using density-functional theory. *Computer Physics Communications*, 119:67–98, 1999.
- [12] D. Vanderbilt. Soft self-consistent pseudopotentials in a generalized eigenvalue formalism. *Physical Review B*, 41(11):7892–7895, Apr 1990.
- [13] M. Torrent, F. Jollet, F. Bottin, G. Zerah, , and X. Gonze. Implementation of the projector augmented-wave method in the abinit code. application to the study of iron under pressure. *Computational Materials Science*, 42:337, 2008.
- [14] P. Šesták, M. Černý, and J. Pokluda. First principles study of shear deformation path in NiTi alloy in B2 structure: Influence of normal stress. *Víceúrovňový design pokrokových materiálů. Brno ÚFM AV ČR*, pages 27–33, 2005.
- [15] P. Šesták, M. Černý, and J. Pokluda. Mechanické charakteristiky krystalů slitiny NiTi stanovené pomocí Ab-initio metod. *Víceúrovňový design pokrokových materiálů 06. Brno: Ústav fyziky materiálů AVČR*, pages 31–38, 2006.
- [16] P. Šesták, M. Černý, and J. Pokluda. Vliv dvojčatění na mechanické vlastnosti martenziticke struktury B19' slitiny NiTi z prvních principů. *Víceúrovňový design pokrokových materiálů '07*, pages 31–36, 2007.
- [17] P. Šesták, M. Černý, and J. Pokluda. Vliv dvojčete typu (100) na mechanické charakteristiky martenziticke fáze slitiny NiTi. *Víceúrovňový design pokrokových materiálů '08*, pages 211–218, 2008.
- [18] J. Pokluda, M. Černý, P. Šandera, and M. Šob. Calculations of theoretical strength: State of the art and history. *Journal of Computer-Aided Materials Design*, 11:1–28, 2004.
- [19] I. Turek, J. Kudrnovský, M. Šob, V. Drchal, and P. Weinberger. Ferromagnetism of imperfect ultrathin Ru and Rh films on a Ag(001) substrate. *Physical Review Letters*, 74:2551–2554, 1995.

-
- [20] M. Černý, J. Pokluda, M. Šob, M. Friák, and P. Šandera. Ab initio calculations of elastic and magnetic properties of Fe, Co, Ni and Cr crystals under isotropic loading. *Physical Review B*, 67:035116/1–8, 2003.
- [21] D. R. Hamann, X. Wu, K. M. Rabe, and D. Vanderbilt. Metric tensor formulation of strain in density-functional perturbation theory. *Physical Review B* 71, 035117, 2005.
- [22] L. G. Wang and M. Šob. Structural stability of higher-energy phases and its relation to the atomic configurations of extended defects: The example of Cu. *Physical Review B*, 60:844–850, 1999.
- [23] L. G. Wang, M. Šob, and Z. Zhang. Instability of higher-energy phases in simple and transition metals. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 64:863–872, 2003.
- [24] M. Šob, L. G. Wang, and V. Vitek. Local stability of higher-energy phases in metallic materials and its relation to the structure of extended defects. *Computational Materials Science*, 8:100–106, 1997.
- [25] D. Nguyen-Manh and S.L. Dudarev. Multi-scale modelling of defect behavior in bcc transition metals and iron alloys for future fusion power plants. *Materials Science & Engineering: A*, 423(1-2):74 – 78, 2006. Mechanical Behaviour of Micro- and Nano-scale Systems.
- [26] X. Gonze, J.-M. Beuken, R. Caracas, F. Detraux, M. Fuchs, G.-M. Rignanese, L. Sindic, M. Verstraete, G. Zerah, F. Jollet, M. Torrent, A. Roy, M. Mikami, Ph. Ghosez, J.-Y. Raty, and D.C. Allan. First-principles computation of material properties: the Abinit software project. *Computational Materials Science*, 25:478–492, 2002.
- [27] X. Gonze, G.-M. Rignanese, M. Verstraete, J.-M. Beuken, Y. Pouillon, R. Caracas, F. Jollet, M. Torrent, G. Zerah, M. Mikami, Ph. Ghosez, M. Veithen, J.-Y. Raty, V. Olevano, F. Bruneval, L. Reining, R. Godby, G. Onida, D.R. Hamann, and D.C. Allan. A brief introduction to the ABINIT software package. *Zeit. Kristallogr*, 220:558–562, 2005.
- [28] <http://www.abinit.org/>.

-
- [29] X. Gonze and C. Lee. Dynamical matrices, born effective charges, dielectric permittivity tensors, and interatomic force constants from density-functional perturbation theory. *Physical Review B*, 55(16):10355–10368, Apr 1997.
- [30] F. Bottin, S. Leroux, A. Knyazev, and G. Zérah. Large scale Ab initio calculations based on three levels of parallelization. *Material Science*, 329:42, 2008.
- [31] X. Gonze. First-principles responses of solids to atomic displacements and homogeneous electric fields: Implementation of a conjugate-gradient algorithm. *Phys. Rev. B*, 55(16):10337–10354, Apr 1997.
- [32] S. Ogata, J. Li, N. Hirosaki, Y. Shibutani, and S. Yip. Ideal shear strain of metals and ceramics. *Physical Review B*, 70:104104, 2004.
- [33] Graeme J. Ackland, A.P. Jones, and R. Noble-Eddy. Molecular dynamics simulations of the martensitic phase transition process. *Materials Science & Engineering: A*, 481-482:11 – 17, 2008. Proceedings of the 7th European Symposium on Martensitic Transformations, ESOMAT 2006.
- [34] R. Gröger, A.G. Bailey, and V. Vitek. Multiscale modeling of plastic deformation of molybdenum and tungsten: I. atomistic studies of the core structure and glide of $1/2\langle 111 \rangle$ screw dislocations at 0 K. *Acta Materialia*, 56(19):5401 – 5411, 2008.
- [35] Gunther D. Schaaf, Ralf Mikulla, Johannes Roth, and H. R. Trebin. Numerical simulation of dislocation motion in an icosahedral quasicrystal. *Materials Science & Engineering A*, 294-296:799 – 803, 2000.
- [36] R.G. Bryans and D.W.F. James. The tensile strength of silicon whiskers grown by the vapour liquid solid technique. *Micron*, 2:89–100, 1970.
- [37] S. S. Brenner. Tensile strength of whiskers. *Journal of Applied Physics*, 27(12):1484–1491, 1956.
- [38] O. Mercier, K. N. Melton, G. Gremaud, and J. Hägi. Single-crystal elastic constants of the equiatomic NiTi alloy near the martensitic transformation. *Journal of Applied Physics*, 51(3):1833–1834, 1980.

- [39] X. Ren, N. Miura, K. Taniwaki, K. Otsuka, T. Suzuki, K. Tanaka, Yu.I. Chumlyakov, and M. Asai. Understanding the martensitic transformations in TiNi-based alloys by elastic constants measurement. *Materials Science & Engineering A*, A273-275:190–194, 1999.
- [40] X. Ren, N. Miura, J. Zhang, K. Otsuka, K. Tanaka, M. Koiwa, T. Suzuki, Yu. I. Chumlyakov, and M. Asai. A comparative study of elastic constants of Ti-Ni-based alloys prior to martensitic transformation. *Materials Science & Engineering A*, 312(1-2):196 – 206, 2001.
- [41] M. F.-X. Wagner and W. Windl. Lattice stability, elastic constants and macroscopic moduli of NiTi martensites from first principles. *Acta Materialia*, 56:6232–6245, 2008.
- [42] M. F.-X. Wagner and W. Windl. Elastic anisotropy of Ni_4Ti_3 from first principles. *Scripta Materialia*, 60:207–210, 2009.
- [43] X.M. Wang and Z.F. Yue. FEM prediction of the pseudoelastic behavior of NiTi SMA at different temperatures with one temperature testing results. *Computational Materials Science*, 39(3):697 – 704, 2007.
- [44] P. Šittner, M. Landa, P. Lukáš, and V. Novák. R-phase transformation phenomena in thermomechanically loaded NiTi polycrystals. *Mechanics of Materials*, 38:475–492, 2006.
- [45] M. Landa, P. Sedlák, P. Sittner, H. Seiner, and L. Heller. On the evaluation of temperature dependence of elastic constants of martensitic phases in shape memory alloys from resonant ultrasound spectroscopy studies. *Materials Science & Engineering: A*, 481-482:567 – 573, 2008. Proceedings of the 7th European Symposium on Martensitic Transformations, ESOMAT 2006.
- [46] M. Brdička, L. Samek, and B. Sopko. *Mechanika Kontinua*, volume 2. Academia, 2000.
- [47] M. Macur. *Úvod do analytické mechaniky a mechaniky kontinua - Díl II*. Vysoké učení technické v Brně, 1996.
- [48] F. Kroupa and A. Machová. *Fyzika kovů I. - Teorie dislokací*. Fakulta jaderná a fyzikálně inženýrská, 1988.

-
- [49] K. Otsuka and X. Ren. Physical metallurgy of Ni-Ti - based shape memory alloys. *Progress in Materials Science*, 50:511–678, 2005.
- [50] P. Šesták, M. Černý, and J. Pokluda. Influence of normal stress on shear strength along $\langle 111 \rangle \{110\}$ and $\langle 111 \rangle \{112\}$ deformation paths in B2 NiTi alloy from first principles. *Materials Science & Engineering A*, 481-482:247–249, 2008.
- [51] L. C. Chang and T. A. Read. *AIME Transactions*, chapter Institute of Metals Division - Plastic Deformation and Diffusionless Phase Changes in Metals-The Gold-Cadmium Beta Phase. 1952.
- [52] M. W. Burkart and T. A. Read. *AIME Transactions*, chapter Institute of Metals Division - Diffusionless Phase Change in the Indium-Thallium System. 1954.
- [53] W. J. Buehler, J. V. Gilfrich, and R. C. Wiley. Effect of low-temperature phase changes on the mechanical properties of alloys near composition TiNi. *Journal of Applied Physics*, 34(5):1475–1477, 1963.
- [54] J. V. Humbeeck. Non-medical applications of shape memory alloys. *Materials Science & Engineering A*, 273-275:134 – 148, 1999.
- [55] T. Březina. *Simulation modelling of mechatronic systems I*. Faculty of Mechanical Engineering, Brno University of Technology, 2005.
- [56] T. Březina. *Simulation modelling of mechatronic systems II*. Faculty of Mechanical Engineering, Brno University of Technology, 2006.
- [57] T. Březina. *Simulation modelling of mechatronic systems III*. Faculty of Mechanical Engineering, Brno University of Technology, 2007.
- [58] T. Duerig, A. Pelton, and D. Stöckel. An overview of nitinol medical applications. *Materials Science & Engineering A*, 273-275:149 – 160, 1999.
- [59] A. M. Sharabash and B. O. Andrawes. Application of shape memory alloy dampers in the seismic control of cable-stayed bridges. *Engineering Structures*, 31(2):607 – 616, 2009.

- [60] Y. Freed and J. Aboudi. Micromechanical prediction of the two-way shape memory effect in shape memory alloy composites. *International Journal of Solids and Structures*, In Press, Accepted Manuscript, 2008.
- [61] H.-C. Kim, Y.-I. Yoo, and J.-J. Lee. Development of a NiTi actuator using a two-way shape memory effect induced by compressive loading cycles. *Sensors and Actuators A: Physical*, 148(2):437 – 442, 2008.
- [62] E.P. Ryklina, S.D. Prokoshkin, I.Yu. Khmelevskaya, and A.A. Shakhmina. One-way and two-way shape memory effect in thermomechanically treated TiNi-based alloys. *Materials Science & Engineering: A*, 481-482:134 – 137, 2008. Proceedings of the 7th European Symposium on Martensitic Transformations, ESOMAT 2006.
- [63] A. Nagasawa, K. Enami, Y. Ishino, Y. Abe, and S. Nenno. Reversible shape memory effect. *Scripta Metallurgica*, 8(9):1055 – 1060, 1974.
- [64] K. Takezawa, T. Shindo, and S. Sato. Shape memory effect in β_1 -CuZnAl alloys. *Scripta Metallurgica*, 10(1):13 – 18, 1976.
- [65] T.A. Schroeder and C.M. Wayman. The two-way shape memory effect and other phenomena in Cu—Zn single crystals. *Scripta Metallurgica*, 11(3):225 – 230, 1977.
- [66] S. Yoo, J. Yeo, S. Hwang, Y.H. Kim, S.G. Hur, and E. Kim. Application of a NiTi alloy two-way shape memory helical coil for a versatile insulating jacket. *Materials Science & Engineering: A*, 481-482:662 – 667, 2008. Proceedings of the 7th European Symposium on Martensitic Transformations, ESOMAT 2006.
- [67] M. Kohl. *Shape Memory Microactuators*. Springer, 2004.
- [68] Y. Bellouard. *Encyklopedia of Smart Materials*, chapter Microrobotics, Microdevices Based on Shape-Memory Alloys, pages 620–643. John Wiley & Sons, 2002.
- [69] J. Zhao, F.L. Meng, W.T. Zheng, A. Li, and Q. Jiang. Theoretical investigation of atomic-scale (001) twinned martensite in the NiTi alloy. *Materials Letters*, 62:964–966, 2008.
- [70] X. Huang, G. J. Ackland, and K. M. Rabe. Crystal structures and shape-memory behaviour of NiTi. *Nature Materials*, 2:307–311, 2003.

- [71] P. Šesták, M. Černý, and J. Pokluda. The elastic constants of austenitic and martensitic phases of NiTi shape memory alloy. *Materials Science and Technology*, pages 120–124, 2008.
- [72] A. R. Oganov, J. P. Brodholt, and G. D. Price. *EMU Notes in Mineralogy*, volume 4, chapter Ab initio theory of phase transitions and thermoelasticity of minerals. 2002.
- [73] Ing. Eduarg Hegr - soukromá sdělení.
- [74] Frederick Milstein and Somchart Chantasiriwan. Theoretical study of the response of 12 cubic metals to uniaxial loading. *Physical Review B*, 58(10):6006–6018, Sep 1998.
- [75] M. Černý and J. Pokluda. Stability of fcc crystals under hydrostatic loading. *Journal of Alloys and Compounds*, 378(1-2):159 – 162, 2004. Proceedings of the 9th International Symposium on Physics of Materials (ISPMA 9).
- [76] J. Pokluda, F. Kroupa, and L. Obdržálek. *Mechanické vlastnosti a struktura pevných látek*. PC-DIR spol. s r.o. - Nakladatelství, Brno, 1994.
- [77] V. Vitek. Theory of the core structures of dislocations in body-centered-cubic metals. *Crystal Lattice Defects*, 5:1, 1974.
- [78] T. Waitz, D. Spišák, J. Hafner, and H. P. Karnthaler. Size-dependent martensitic transformation path causing atomic-scale twinning of nanocrystalline niti shape memory alloys. *Europhysics Letters*, 71:98–103, 2005.
- [79] Ing. Hanuš Seiner, Ph.D. - soukromá sdělení.
- [80] P. Sedlák, H. Seiner, M. Landa, V. Novák, P. Sittner, and Ll. Mañosa. Elastic constants of bcc austenite and 2h orthorhombic martensite in cualni shape memory alloy. *Acta Materialia*, 53:3643 – 3661, 2005.
- [81] S. Rajagopalan, A. L. Little, M. A. M. Bourke, and R. Vaidyanathan. Elastic modulus of shape-memory NiTi from in situ neutron diffraction during macroscopic loading, instrumented indentation, and extensometry. *Applied Physics Letters*, 86(8):081901, 2005.

- [82] Y. Liu. Mechanical and thermomechanical properties of a Ti50Ni25Cu25 melt spun ribbon. *Materials Science & Engineering A*, 354(1-2):286 – 291, 2003.
- [83] P. Šesták, M. Černý, and J. Pokluda. Elastic properties of B19' structure of NiTi alloy under uniaxial and hydrostatic loading from first principles. *Strength of Materials*, 40:12–15, 2008.
- [84] P. Šesták, M. Černý, and J. Pokluda. Ab-initio modeling deformation of NiTi. *AT&P journal PLUS*, Vol. 2007:67–69, 2007.

Seznam často používaných symbolů a zkratek

symbol	význam
$a_0, b_0, c_0,$	rovnovážné mřížkové parametry struktury
B	objemový modul pružnosti
B_{100}^{dv}	označení modelované báze obsahující dvojčatění smíšeného typu (100)
C_{ijkl}	elastické konstanty
c_{ij}	elastické konstanty zapisované podle Voightova zápisu
E	Youngův modul
E_{100}	Youngův modul v definovaném krystalografickém směru
E_{tot}	celková energie zkoumaného systému
DFT	teorie funkcionálu hustoty – Density Functional Theory
FHI	pseudopotenciál typu FHI – Fritz Haber Institute
GGA	aproximace zobecněného gradientu – Generalized Gradient Approximation
LDA	aproximace lokální hustoty – Local Density Approximation
LSDA	aproximace lokální hustoty se spinem – Local Spin Density Approximation
m	hmotnost
n	počet valenčních elektronů
NC	norm-konservní pseudopotenciál
PAW	PAW pseudopotenciál
TM	pseudopotenciál typu TM – Troullier Martins
V	objem
V_0	rovnovážný objem

V_S	potenciál – stacionární Schrödingerova rovnice
V_{ef}^H	efektivní potenciál – Harteeho aproximace
V_{ef}^{HF}	efektivní potenciál – Harteeho - Fockova aproximace
V_{ef}	efektivní potenciál v Kohn-Shamově rovnici
V_{ext}	externí potenciál tvořený ionty
v_{xc}	výměnná a korelační energie
γ	označení úhlu mezi translačními vektory \mathbf{r}_1 a \mathbf{r}_3 v monoklinické struktuře
δ	úhel odklonu translačního vektoru \mathbf{r}_3 od osy z
ε_i	složka tenzoru deformace
ϵ	jednoosá deformace (např. $\epsilon = \epsilon_1, \epsilon_2, \epsilon_3$)
ν	relativní objem
ρ	elektronová hustota
σ_i	tahová složka napětového tenzoru
σ_i^{id}	teoretická pevnost v jednoosém tahu
σ_{hyd}	napětí při všesměrovém namáhání
σ_{hyd}^{id}	teoretická pevnost při všesměrovém namáhání
τ_i	složka napětového tenzoru
τ^{id}	teoretická smyková pevnost
τ_{max}	maximální smykové napětí během definované deformační dráhy
Φ	vlnová funkce pro ionty
Ψ	obecná vlnová funkce
ψ	vlnová funkce pro elektrony
\hbar	redukovaná Planckova konstanta