

## Estudo da Formação de Nanofios e do Processo de Memória de Forma em Ligas Metálicas de NiTi<sup>1</sup>

### *Study of Nanowire Formation and Shape Memory Process in NiTi Metallic Alloys*

Maxwel Gama Monteiro Junior<sup>2</sup>

João Paulo Almeida de Mendonça<sup>3</sup>

Fernando Sato<sup>4</sup>

DOI: <https://doi.org/10.34019/2179-3700.2018.v18.29850>

#### Resumo

Nanoestruturas metálicas são alvo de frequentes estudos devido ao seu potencial, tanto para aplicações em dispositivos tecnológicos miniaturizados, quanto para fins de compreensão básica de suas propriedades, que são por vezes muito distintas daquilo que observamos na escala macroscópica. Nesse contexto, uma classe importante de estrutura são os nanofios, que são definidos ou como um tarugo com décimos de nanômetros, com uma das dimensões maiores do que as demais, ou como uma cadeia linear suspensa (LAC – Linear Atomic Chain), que consiste em uma cadeia de átomos únicos ligados par a par em uma direção. Efeitos devido ao empilhamento da rede cristalina e ganhos em energia de superfície influenciam e alteram a morfologia e a formação de nanofios. Buscamos nesse trabalho estudar computacionalmente, através de simulações numéricas, a formação de nanofios, via processo de alongamento, efetivamente simulando o efeito do puxamento de uma barra nanométrica. Usamos código próprio desenvolvido em linguagem C-CUDA para realizar as simulações. Para ligas metálicas de NiTi, alguns desafios que se apresentam são: a incorporação de condições de contorno, velocidades de puxamento, assim como o fato de que transições de fase ocorrem no material durante a dinâmica, transições essas que caracterizam o chamado efeito de memória de forma que o material apresenta.

**Palavras-Chave:** Simulação. Nanofios. TB-SMA. CUDA. Nitinol.

#### Abstract

Metallic nanostructures are frequent targets to research due to their potential, both in technological device applications, and also as means of comprehending their basic properties, which are at times different from what we observe macroscopically. In this context, an important class of structures are nanowires, that may be classified as either a shape with dozens of nanometers, with one length larger than the others, or a Linear Atomic Chain (LAC), consisting of a single atom chain linked pair by pair along a direction. Effects induced by crystalline lattice packing and surface energy gains influence and modify the morphology and formation of nanowires. In this work we seek to computationally study the formation of nanowires, through numerical simulations. We do

<sup>1</sup> Trabalho premiado no Seminário de Iniciação Científica da UFJF de 2014.

<sup>2</sup> Bolsista do programa PIBIC/CNPq.

<sup>3</sup> Bolsista do programa BIC/CNPq.

<sup>4</sup> Professor orientador do Departamento de Física, Instituto de Ciências Exatas, UFJF – fsato01@gmail.com



this through means of effectively simulating the mechanical pulling of a nanometric sample in one direction, using our own software developed in the C-CUDA language. For the case of NiTi alloy samples, some challenges are presented such as boundary conditions, pulling velocities, as well as the fact that phase transitions occur during dynamics, and these are responsible for the so called shape memory effect which occurs in the material.

**Keywords:** Simulation. Nanowires. TB-SMA. CUDA. Nitinol.

## 1 INTRODUÇÃO

A liga metálica de NiTi, ou Nitinol, foi descoberta em 1963 como possuindo o chamado efeito de memória de forma (BUEHLER; GILFRICH; WILEY, 1963), que consiste no retorno da estrutura para um formato geométrico “treinado” em altas temperaturas, quando sujeita a um gradiente térmico. Esse efeito ocorre devido a mudanças de fase cristalográfica dentro da amostra de liga metálica, principalmente entre as chamadas fase austenítica (B2) e martensítica (B19) em altas temperaturas e baixas temperaturas/altas pressões, respectivamente.

No contexto do estudo de nanoestruturas, nanofios de Nitinol apresentam muitas aplicações em potencial e propriedades mecânicas interessantes, tanto devido a sua resistência quanto ao próprio efeito de memória de forma. No entanto, detalhes sobre as condições específicas da formação de nanofios em ligas de Nitinol, especialmente quando a espessura do nanofio se reduz, ainda são esparsos na literatura (WU; SUNG; FANG, 2013).

Nesse trabalho investigamos a formação de nanofios (via puxamentos) em ligas de NiTi, usando simulações de dinâmica molecular e levando-se em consideração as fases B2 e B19 da liga em temperatura ambiente, assim como potenciais transições de fase que possam ocorrer durante as simulações.

## 2 METODOLOGIA

O problema de modelar um sólido a partir de suas espécies atômicas constituintes, especialmente seu comportamento coletivo, apresenta muitos graus de liberdade. De um ponto de vista macroscópico, há mudanças de temperatura, tensão, estresse e orientação cristalina que podem alterar drasticamente a trajetória dinâmica do sistema. Portanto, para uma investigação teórica, precisamos de um modelo que reproduz todos esses aspectos, mas ainda assim sendo computacionalmente viável, do ponto de vista de sua eficiência.

Nesse trabalho a energia potencial de coesão de um sistema, ou seja, a energia

necessária para destruir todas as ligações atômicas estabelecidas, é calculada se usando o potencial semiempírico Tight-Binding com Aproximação de Segundos Momentos (TB-SMA). Na aproximação *Tight-Binding* a estrutura eletrônica de um material é descrita a partir de uma combinação linear de orbitais atômicos (LCAO), bem localizados em sítios determinados de um cristal, de maneira similar à escrita de orbitais moleculares complexos em função de orbitais atômicos mais simples. Em metais de transição como Au, Cu, Pt, Ni, Ti e suas ligas, entre outros, efeitos relevantes nessa estrutura de banda não são muito sensíveis aos detalhes da forma precisa da densidade de estados local (LDOS), mas em geral são proporcionais à sua largura (CLERI; ROSATO, 1993), assim podemos ainda simplificar escrevendo a estrutura eletrônica em função do segundo momento dessa distribuição (SUTTON, 1996). Essa metodologia já se mostrou eficaz em descrever diversos sistemas em estudos comparativos (BETTINI *et.al.*, 2006; COURA *et.al.*, 2004; LAGOS *et.al.*, 2015; SATO *et.al.*, 2006). Dessa forma, chegamos a seguinte expressão para a energia:

$$E_C = \sum_i (E_R^i - E_A^i)$$

$$E_R^i = \sum_j A_{\alpha\beta} e^{-\nu_{\alpha\beta} \left( \frac{r_{ij}}{r_0^{\alpha\beta}} - 1 \right)}$$

$$E_A^i = \sqrt{\sum_j \xi_{\alpha\beta}^2 e^{-2\nu_{\alpha\beta} \left( \frac{r_{ij}}{r_0^{\alpha\beta}} - 1 \right)}}$$

O primeiro termo é a energia de interação repulsiva entre os íons bem localizados nos sítios cristalinos, e o segundo termo é a energia devido à estrutura de banda eletrônica. Os índices gregos correspondem à espécies atômicas;  $r_0^{\alpha\beta}$  é a distância média de primeiros vizinhos na rede cristalina (medida experimentalmente);  $r_{ij}, i \neq j$  sendo a distância entre os átomos  $i$  e  $j$ , levando-se em conta apenas distâncias até o quinto vizinho (cinco vezes o parâmetro  $r_0$  na tabela 1, abaixo). Os demais parâmetros são fitados para que o modelo corresponda a valores experimentais conhecidos de energia coesiva, parâmetros de rede e constantes elásticas em  $T = \sim 0K$  para a fase B2 do Nitinol, levando-se em consideração condições de equilíbrio. Os parâmetros utilizados se

encontram na tabela 1.

Tabela 1 –Parâmetros de potencial para ligações atômicas Ni-Ti, Ti-Ti, e Ni-Ni modelados pelo potencial TB-SMA

Parâmetro	Ti-Ni	Ti-Ti	Ni-Ni
E (eV / átomo)	5.02 <sup>a</sup>	4.85 <sup>b</sup>	4.44 <sup>b</sup>
$r_0$ (Angstrom)	2.607 <sup>a</sup>	2.95 <sup>a</sup>	2.49 <sup>b</sup>
A (eV / átomo)	0.3 <sup>a</sup>	0.153 <sup>a</sup>	0.104 <sup>a</sup>
$p$	7.9 <sup>a</sup>	8.62 <sup>b</sup>	16.999 <sup>b</sup>
$\xi$ (eV / átomo)	2.48 <sup>a</sup>	1.879 <sup>a</sup>	1.591 <sup>a</sup>
$q$	3.002 <sup>a</sup>	2.390 <sup>b</sup>	1.189 <sup>b</sup>

Fonte: <sup>a</sup>(LAI; LIU, 2000), <sup>b</sup>(CLERI; ROSATO, 1993)

Para solucionar numericamente a evolução temporal dos sistemas, usamos o algoritmo de Verlet (VERLET, 1967), com um passo temporal de  $\Delta t = 2$  fs. As posições e as velocidades são calculadas a partir das acelerações, e essas são obtidas a partir da energia potencial de coesão do sistema, assumindo-se que a força resultante no sistema (portanto, agindo em cada átomo devido aos demais) é devido apenas a essas interações. Temos então que, para cada átomo de respectiva massa  $m$ , as acelerações, as posições e as velocidades equivalem a:

$$\vec{a}_i = -\frac{\vec{\nabla}_i E_c}{m_i} \quad (1)$$

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

$$\vec{v}_i(t_{n+1}) = \vec{v}_i(t_n) + \frac{1}{2} (\vec{a}_i(t_n) + \vec{a}_i(t_{n+1}))\Delta t \quad (3)$$

Além de medir as estruturas quanto à formação ou não de cadeias lineares atômicas e nanofios gerais, também é relevante identificarmos mudanças de fase cristalina durante a evolução temporal. Uma maneira prática de se fazer isso é através da

função de distribuição radial  $g(r)$  da estrutura, que fornece a probabilidade de se encontrar um átomo a uma distância  $r$  de um átomo de referência, relativo àquela do sólido cristalino ideal correspondente.

Essa função de distribuição geralmente é determinada se calculando todas as distâncias entre pares atômicos e construindo um histograma, dessa forma sendo uma função de distribuição de pares radial (RDF). O histograma é então normalizado se usando um cristal ideal, ou seja, um sistema em que todos os histogramas possuem correlação zero. Para o caso tridimensional, essa normalização resulta em:

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

Onde  $\rho$  é a densidade numérica do sistema do cristal ideal (ou também, a densidade média de um volume suficientemente grande de material), e a expressão restante é o volume de casca esférica com espessura infinitesimal centrada na partícula de referência, com raio  $r + dr$  (SPOHN, 1988).

Para simular a formação de nanofios, o esticamento das estruturas é feito se afastando duas pontas da estrutura, congeladas para movimentos relativos entre si, mantendo assim sua orientação cristalográfica original e efetivamente atuando como condições de contorno (SATO *et.al.*, 2009).

A Dinâmica Molecular (DM) é realizada através de *software* desenvolvido para o próprio projeto, escrito pelos autores, nas linguagens C-CUDA (para processamento paralelo em placas de vídeo GPU) e FORTRAN, assim como o cálculo das funções de distribuição radial.

Na construção das estruturas utilizamos a técnica de leis de formação para obter a condição inicial dos cristais de NiTi, tanto para a fase inicial B19 como para a fase B2 (MENDONÇA *et.al.*, 2015). As estruturas possuem dimensões totais de 12 x 12 x 50 camadas atômicas, respectivamente nas direções x, y, e z de um eixo ordenado.

### 3 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Realizamos uma contagem estatística da formação de nanofios (cadeias atômicas ou não) através do esticamento mecânico de estruturas em diferentes direções cristalinas. Foram feitos um total de 300 simulações à temperatura ambiente, se esticando estruturas inicialmente nas fases B2 e B19 a uma taxa de 0.5m/s em cada ponta da estrutura, até a ocorrência de um nanofio e/ou a subsequente ruptura da estrutura em duas partes.

Classificamos os nanofios em 3 grupos: primeiramente, os LAC, definidos como ao menos um único átomo suspenso por duas ligações lado a lado; em segundo lugar, outros tipos de nanofio, como por exemplo dois pares de ligações atômicas que seguram a estrutura evitando a ruptura imediata durante o puxamento; finalmente, o último grupo é formado por todas as demais configurações. Em geral, em tais configurações a ruptura ocorre através do deslocamento completo de planos cristalinos inteiros, que possuem a dimensão das camadas atômicas iniciais, levando assim a uma ruptura abrupta da estrutura, diferente dos demais grupos.

Na tabela 2 podemos observar os resultados estatísticos quanto à contagem desses 3 grupos, nas direções cristalográficas de puxamento [001], [110] e [111]. Em cada direção, 100 simulações, 50 com cada fase cristalina como condição inicial, foram realizadas.

Tabela 2 –Número de ocorrências de nanofios LAC e nanofios de outros tipos para cada fase estrutural e direção de puxamento

Direção Cristalográfica	Fase Inicial B2		Fase Inicial B19	
	LAC	Outros nanofios	LAC	Outros nanofios
[001]	3/50	8/50	4/50	11/50
[110]	5/50	9/50	9/50	12/50
[111]	13/50	16/50	18/50	20/50

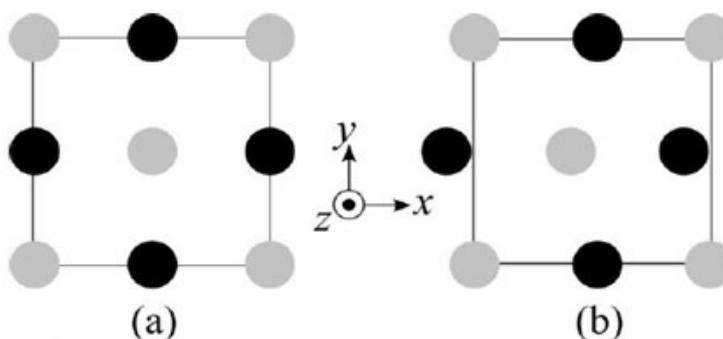
Fonte: elaboração própria.

Tanto a formação de LAC e de outros tipos de nanofios é mais frequente ao longo da direção cristalográfica [111], para as duas condições iniciais do sistema B2 e B19, com uma frequência pouco maior de ocorrência para o caso B19. Esse resultado está em concordância com o fato de que as fases martensíticas (por exemplo B19) do Nitinol sofrem menos estresse do que a fase austenítica (B2) detectada em altas temperaturas, devido à reorganização espontânea da rede atômica em fases martensíticas, que também são atribuídas ao efeito de memória de forma (FERREIRA *et.al.*, 2015).

De toda forma, o número de ocorrências de rupturas abruptas (terceiro grupo) é maior do que o da própria formação de nanofios de quaisquer tipos em ambas as fases B2 e B19. Experimentalmente, sabemos que a formação de nanofios em ligas de Au e Cu são facilitadas pela ação do cobre como um agente direcionador de ligações, combinado

com a difusividade favorável do ouro (SHI *et.al.*, 2012). Já no caso da liga NiTi, ambos os metais apresentam baixa difusividade, porém formam fases robustas ao estresse mecânico, devido à sua capacidade de reorganização de ligações, dificultando a formação de nanofios via suspensão de cadeias, que exigem a migração de ligações atômicas do interior ou da superfície da estrutura, mas ao mesmo tempo, potencialmente aumentando sua resistência uma vez formados (CAVALEIRO *et.al.*, 2014). Para obtermos informações sobre as transições de fase ocorridas durante as simulações dinâmicas, usamos a função de distribuição radial. Os parâmetros usados na construção da super célula B2 e da célula unitária B19 usam dados estruturais em completa concordância com valores experimentais (HUANG; ACKLAND; RABE, 2003). Os valores de parâmetros de rede e ângulos da B2 são:  $a = 2.937 \text{ \AA}$ ,  $b = 4.154 \text{ \AA}$ ,  $c = 4.154 \text{ \AA}$ ,  $\alpha = 90^\circ$ ,  $\beta = 90^\circ$ ,  $\gamma = 90^\circ$ . Já para a B19 usamos os parâmetros:  $a = 2.637 \text{ \AA}$ ,  $b = 4.557 \text{ \AA}$ ,  $c = 4.170 \text{ \AA}$ ,  $\alpha = 90^\circ$ ,  $\beta = 90^\circ$ ,  $\gamma = 90^\circ$ . Essas células são ilustradas na figura 1, assim como suas funções de distribuição radial respectivas são apresentadas na figura 2.

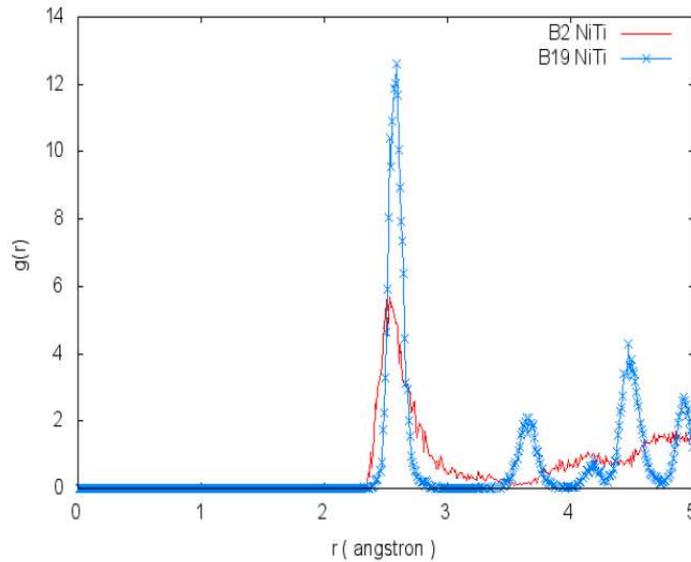
Figura 1 – (a) A super célula para NiTi em fase B2 (direção [001]) e (b) célula unitária para a fase B19 do Niti (direção[001])



Fonte: elaboração própria.

As curvas apresentadas na figura 2 claramente mostram picos particulares de segundos e terceiros vizinhos na estrutura B19, diferenciando-se assim da fase B2 onde tais picos não são evidentes. Isso é o suficiente para identificarmos e classificarmos as duas diferentes fases durante a dinâmica.

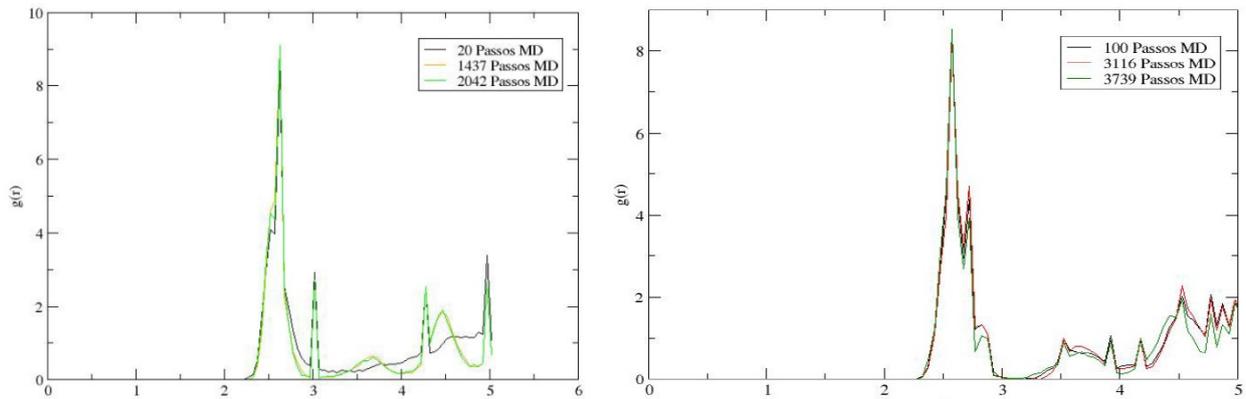
Figura 2 – Função de distribuição radial para as fases B2 e B19 do Nitinol



Fonte: elaboração própria.

De maneira inesperada, em todas as simulações à temperatura ambiente, ocorre uma transição de fase na direção única B2 para B19, simultaneamente através de toda a estrutura. O número médio de passos de dinâmica molecular para essa transformação foi calculado e vale  $P = (50 \pm 34)$  passos. Em nosso tamanho de passo temporal escolhido de 2fs,  $P$  corresponde a uma média de apenas 100fs antes da ocorrência da mudança de fase. Para os casos de fase inicial B19 nenhum efeito similar foi observado, com a estrutura preservando sua forma cristalina a menos de defeitos esperados devido ao estresse. Na figura 3 apresentamos um par de simulações (com puxamento usual) na temperatura de 400K, em que a fase B2 manteria sua forma durante uma dinâmica molecular sem puxamento algum (LAI; LIU, 2000). Mesmo nesse regime de temperatura, a presença do puxamento rapidamente reorganiza a estrutura B2 para uma fase martensítica, e mantém fixa a fase B19 caso essa seja a condição inicial.

Figura 3 – Dinâmica Molecular à 400K das fases B2 (esquerda) e B19 (direita) com transição de fase B2 para B19



Fonte: elaboração própria.

As mudanças de fase apresentadas sugerem que o estresse ao longo das camadas superficiais da fase B2 induz uma alteração para uma fase ortorrômbica, mesmo sob condições de temperatura constante. Para estruturas nessa escala de tamanho, a energia de superfície é um fator importante e que qualquer propriedade dinâmica realizada ao longo de camadas externas é capaz de produzir efeitos não previstos.

É importante mencionar que, experimentalmente, a fase austenita da liga NiTi de fato sofre uma transição para B19 quando é colocada sob efeito de altas pressões (PUSHIN *et.al.*, 2014). Esse, porém, não é o efeito observado aqui, pois a Dinâmica Molecular utilizada considera um ensemble canônico (NVT – número de átomos, volume e temperatura constantes) e a dependência dessa mudança de fase com relação ao tensor de stress/strain só pode ser inferida pelo fato de que nanofios são mais prováveis de aparecer na fase B19, indo de encontro aos dados experimentais que mostram que a mesma minimiza a energia de estresse em relação a fase B2, que é altamente simétrica (FERREIRA *et.al.*, 2015).

#### 4 CONCLUSÃO

Estudamos a formação de nanofios em ligas de NiTi à temperatura ambiente, levando em conta também suas transições de fase durante o processo de ruptura, através de simulações de dinâmica molecular. Em todos os casos observados de direções cristalográficas de puxamento, a fase B19 se mostrou a mais favorável à formação de

nanofios.

Um efeito inesperado de transição de fase de B2 para B19 foi observado, e acreditamos que este é devido a efeitos de superfície relacionados ao estresse estrutural. A única correlação que pode ser estabelecida pela dinâmica molecular feita é o fato de que a fase B19 possui formação de nanofios mais provável, e também sendo a simetria preferida para estruturas de Nitinol quando sujeitos a um alongamento mecânico em uma única direção.

## 5 AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem às agências CAPES, FAPEMIG, CNPq, FINEP; e agradecem, também, à instituição UFJF, assim como a PROPP/UFJF.

## REFERÊNCIAS

BETTINI, J. *et.al.* Experimental realization of suspended atomic chains composed of different atomic species. **Nature Nanotechnology**, v. 1, n. 3, p. 182–185, 19 dez. 2006.

BUEHLER, W. J.; GILFRICH, J. V.; WILEY, R. C. Effect of Low-Temperature Phase Changes on the Mechanical Properties of Alloys near Composition TiNi. **Journal of Applied Physics**, v. 34, n. 5, p. 1475–1477, maio 1963.

CAVALEIRO, A. J. *et.al.* In-situ thermal evolution of Ni/Ti multilayer thin films. **Intermetallics**, v. 51, p. 11–17, ago. 2014.

CLERI, F.; ROSATO, V. Tight-binding potentials for transition metals and alloys. **Physical Review B**, v. 48, n. 1, p. 22–33, 1 jul. 1993.

COURA, P. Z. *et.al.* On the Structural and Stability Features of Linear Atomic Suspended Chains Formed from Gold Nanowires Stretching. **Nano Letters**, v. 4, n. 7, p. 1187–1191, jul. 2004.

FERREIRA, A. S. *et.al.* High-pressure study of Ti 50 Ni 25 Fe 25 powder produced by mechanical alloying. **Journal of Applied Physics**, v. 117, n. 7, p. 075901, 21 fev. 2015.

HUANG, X.; ACKLAND, G. J.; RABE, K. M. Crystal structures and shape-memory behaviour of NiTi. **Nature Materials**, v. 2, n. 5, p. 307–311, 20 maio 2003.

LAGOS, M. J. *et.al.* Surface effects on the mechanical elongation of AuCu nanowires: De-alloying and the formation of mixed suspended atomic chains. **Journal of Applied Physics**, v. 117, n. 9, p. 094301, 7 mar. 2015.

LAI, W. S.; LIU, B. X. Lattice stability of some Ni-Ti alloy phases versus their chemical composition and disordering. **Journal of Physics: Condensed Matter**, v. 12, n. 5, p. L53–L60, 7 fev. 2000.

MENDONÇA, J. P. A. *et.al.* The method of selection laws and its applications to crystallography. In: **Proceedings of the International Symposium on Crystallography. Anais**. São Paulo: Editora Edgard Blücher, jan. 2015. Disponível em: <http://www.proceedings.blucher.com.br/article-details/14397>

PUSHIN, V. G. *et.al.* Structure and phase transformations in TiNiFe ternary alloys subjected to plastic deformation by high-pressure torsion and subsequent heat treatment. **The Physics of Metals and Metallography**, v. 115, n. 4, p. 365–379, 7 abr. 2014.

SATO, F. *et.al.* Transmission electron microscopy and molecular dynamics study of the formation of suspended copper linear atomic chains. **Physical Review B**, v. 74, n. 19, p. 193401, 2 nov. 2006.

SATO, F. *et.al.* On the Lifetime of Suspended Atomic Chains Formed from Stretched Metallic Gold Nanowires. **Physicae**, v. 8, n. 8, 8 dez. 2009.

SHI, L. *et.al.* Facile Synthesis of Ultrathin AuCu Dimetallic Nanowire Networks. **European Journal of Inorganic Chemistry**, v. 2012, n. 16, p. 2700–2706, jun. 2012.

SPOHN, H. Introduction to Modern Statistical Mechanics (David Chandler). **SIAM Review**, v. 30, n. 4, p. 680–680, dez. 1988.

SUTTON, A. P. **Electronic Structure of Materials**. Oxford: Oxford University Press Inc., 1996.

VERLET, L. Computer “Experiments” on Classical Fluids. I. Thermodynamical Properties of Lennard-Jones Molecules. **Physical Review**, v. 159, n. 1, p. 98–103, 5 jul. 1967.

WU, C.-D.; SUNG, P.-H.; FANG, T.-H. Study of deformation and shape recovery of NiTi nanowires under torsion. **Journal of Molecular Modeling**, v. 19, n. 4, p. 1883–1890, 18 abr. 2013.