

## Efeito da Taxa de Resfriamento na Liga $\text{Ni}_{80}\text{Cu}_{20}$ via Dinâmica Molecular

### Effect of the Cooling Rate on the $\text{Ni}_{80}\text{Cu}_{20}$ Alloy by Using Molecular Dynamics Simulations

Camila Sanches Schimidt <sup>1</sup>, Julio Cesar Guimarães Tedesco <sup>1</sup>,  
Lucas Venancio Pires de Carvalho Lima <sup>1</sup>, Ivan Napoleão Bastos <sup>1</sup>,  
Piter Gargarella <sup>2</sup>, Luis César Rodríguez Aliaga <sup>1</sup>

<sup>1</sup> Instituto Politécnico, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rua Bonfim, 25, CEP: 28.625-570, Nova Friburgo, Rio de Janeiro, Brasil.

<sup>2</sup> Departamento de Engenharia de Materiais, DEMa, Universidade Federal de São Carlos, Rodovia Washington Luís, SP-310, Km 235, São Carlos, São Paulo, Brasil.

e-mail: camilashimidt17@gmail.com, jctedesco@gmail.com, lucaslima.iprj@gmail.com, inbastos@iprj.uerj.br, aliaga@iprj.uerj.br, piter@ufscar.br

#### RESUMO

A simulação em Dinâmica Molecular (MD) é uma poderosa ferramenta para estudo de ligas amorfas nanométricas. Neste artigo, a MD foi empregada para o estudo da liga  $\text{Ni}_{80}\text{Cu}_{20}$ . As simulações foram realizadas com o código livre LAMMPS, em um sistema contendo 2.000 átomos com interação atômica dada pelo potencial de Finnis-Sinclair (EAM-FS). O aquecimento foi realizado à taxa de 2 K/ps, entretanto, no resfriamento foram utilizadas as taxas de 40, 10, 4, 3, 2 e 1 K/ps, com a finalidade de se observar a evolução estrutural da liga. Taxas superiores a 3 K/ps conduzem à formação de estrutura amorfa. Por outro lado, taxas inferiores a esta permitem ao sistema formar uma estrutura cristalina Cúbica de Face Centrada (CFC). A estrutura da liga foi analisada empregando-se Funções de Distribuição Radial (RDF), os poliedros de Voronoi, e *Common Neighbor Analysis* (CNA). Além disto, foram realizados estudos de tratamento térmico, na liga amorfa obtida à taxa de resfriamento de 40 K/os, em modo isotérmico com a finalidade de observar a cristalização da liga amorfa. A curva tensão vs deformação indica que a presença de 20 % de nanocristais eleva a resistência mecânica sem afetar o módulo elástico. Com esta fração, que se forma por efeito do tratamento térmico, o limite de resistência é aumentado em mais de 30 %.

**Palavras-chave:** Ligas amorfas, Cristalização, Análise de Voronoi, Comportamento mecânico.

#### ABSTRACT

Molecular Dynamics (MD) is a powerful tool for the study of nanometric amorphous alloys. In the present work, MD was used to investigate the  $\text{Ni}_{80}\text{Cu}_{20}$  alloy. The simulations were performed by using the free code LAMMPS, for a system containing 2,000 atoms. The atomic interaction was governed by Finnis-Sinclair (EAM-FS) potential. The heating was controlled by a rate 2 K/ps, however, the cooling stage used the following rates 40, 10, 4, 3, 2 and 1 K/ps, in order to observe the structural evolution of the alloy. Rates higher than 3 K/ps produce an amorphous structure. On the other hand, lower rates allow the formation of Cubic Face Centered (CFC) crystals. The alloy structure was analyzed by Radial Distribution Function (RDF), Voronoi polyhedrons, and Common Neighbor Analysis (CNA). Moreover, studies on the heat treatment with cooling rate at 40 K/ps as well as isothermal condition were performed to know the crystallization process of glassy alloy. The stress-strain curve indicates the presence of 20 % of nanocrystal increases the mechanical resistance without jeopardizing the elastic modulus. This fraction, resulting of heat treatment, increases the ultimate tensile strength at least 30 %.

**Keywords:** Amorphous alloys, Crystallization, Voronoi analysis, Mechanical behavior.

## 1. INTRODUÇÃO

O avanço tecnológico está intrinsecamente relacionado com o desenvolvimento de novos materiais. Atualmente existe uma ampla gama de novos materiais com estruturas especiais que fornecem propriedades superiores. Em ciência e engenharia de materiais é amplamente conhecida a relação que existe entre propriedades e microestrutura, que por sua vez depende fortemente de seu histórico de processamento termomecânico. Uma ampla variedade de materiais metálicos inicia seu processamento a partir da solidificação, na qual a taxa de resfriamento desempenha um papel muito importante. Por exemplo, se um material é resfriado com taxas suficientemente rápidas, o produto final será um sólido amorfo. Se ele é resfriado lentamente, o produto final será um sólido cristalino e, dependendo da composição da liga e do histórico térmico, pode formar diversos tipos de fases e microestruturas.

A liga  $\text{Ni}_{80}\text{Cu}_{20}$  quando resfriada em condições de equilíbrio apresenta uma estrutura cristalina formando uma solução sólida, amplamente conhecida por seu diagrama de equilíbrio. Entretanto, se resfriada rapidamente, estas ligas podem formar estrutura amorfa, como a liga  $\text{Cu}_{80}\text{Ni}_{20}$  descrita por KAZANAC [1]. Este autor estudou essa liga por simulação em dinâmica molecular a taxa de resfriamento de 40 K/ps, taxa relativamente alta difícil de ser obtida experimentalmente. O uso da simulação por DM teve um aumento significativo tanto na indústria como no campo acadêmico [2,3], porque permite simular efetivamente o comportamento dinâmico de materiais, identificando seus mecanismos microscópicos.

No estudo realizado por KAZANAC [1], usou-se o potencial de átomo imerso na versão de SUTTON–CHEN [4]. Como é sabido, em uma simulação computacional, o potencial representa a base da dinâmica molecular, porque graças a ele é possível encontrar a força de ligação interatômica que rege o sistema de átomos, e quanto mais exato o potencial, melhor é descrita a dinâmica do sistema permitindo obter resultados mais precisos e realistas.

Atualmente existem diferentes modelos de potenciais interatômicos. A melhor forma de escolher um potencial interatômico é notar que ele deve ser flexível o suficiente para se ajustar a um número grande de dados. Para sistemas sólidos pode-se incluir parâmetros de rede, energias de coesão, propriedades elásticas, energias de formação de lacunas, e as energias de superfície. Por outro lado, ao se usar um potencial deve ser possível reproduzir facilmente valores experimentais reportados e descrever, se não quantitativamente, ao menos qualitativamente um sistema que não tem parâmetros físicos numéricos reportados. Além disso, a avaliação do potencial deve ser relativamente rápida de acordo com o tamanho e a geometria do sistema, além das escalas temporais de interesse e os recursos computacionais disponíveis [5].

O objetivo do presente trabalho foi estudar os diversos tipos da estrutura da liga  $\text{Ni}_{80}\text{Cu}_{20}$  em função da taxa de resfriamento e determinar as transformações de fases a partir de tratamentos isotérmicos fazendo uso do potencial de átomo imerso de Finis-Sinclair [6].

O potencial do átomo imerso ou EAM, sigla em inglês (*Embed Atom Method*), é um potencial de muitos corpos, de longo alcance e com a particularidade de utilizar uma função que descreve a densidade dos elétrons do material. Isso o torna especial para modelagem de sistemas metálicos, nos quais parâmetros tornam cada partícula um pseudo-átomo. A desvantagem deste potencial é que ele tem um custo computacional elevado. Entretanto, em suas diversas aproximações, esse potencial tem sido usado para análise de diferentes propriedades mecânicas dos materiais metálicos monocristalinos e amorfos.

O método EAM se fundamenta no princípio de que a energia total de um sistema é dependente apenas de uma função da densidade eletrônica. Segundo esta idéia, Daw e Baskes (DB) [7] propuseram que a energia de coesão de um átomo possa ser calculada como a soma da energia eletrostática associada a sua própria densidade eletrônica mais a contribuição devida à densidade eletrônica dos átomos vizinhos, que pode ser considerada constante na região que envolve o átomo  $i$ . Desta forma, temos por um lado a contribuição eletrostática repulsiva associada à interação dos núcleos atômicos, por outro lado, a contribuição energética devida a imersão do átomo na densidade eletrônica do seu entorno  $F_i(\rho_i)$ . Portanto, o potencial EAM da interação entre dois átomos em uma matriz metálica consta de duas parcelas: uma interação aditiva por pares entre os átomos, e outra, de um termo de muitos corpos que depende da densidade local no ponto em que cada átomo está localizado. Em geral, a forma do potencial EAM é dada pela Eq.1:

$$E_i = F_i(\rho_i) + \frac{1}{2} \sum_{ij} V_{ij}(r_{ij}) \quad (1)$$

onde  $V_{ij}$  é um potencial binário central de curto alcance,  $F_i$  uma função de imersão e  $\rho_i$  uma função de curto alcance com diferente significado nas duas formulações de DB e FS. O somatório na expressão anterior se estende sobre todos os átomos  $j$  do sistema.

Existem diversas modificações do potencial EAM tais como as de Ackland Sutton-Chen (SC) e as de Finnis-Sinclair (FS). As principais diferenças entre as aproximações de DB e de FS residem na derivação e interpretação de  $\rho_i$  e da função de imersão  $F_i$ . A aproximação de FS usa uma função raiz quadrada para  $F_i$  e identifica  $\rho_i$  com o segundo momento da densidade de estados. O segundo momento caracteriza a banda de energia. Adicionalmente, ela representa empiricamente o segundo momento convertendo  $\rho_i$  em uma soma simples de funções,  $\rho_i = \sum \phi_{ij}$ , onde os  $\phi_{ij}$  representam a soma dos quadrados das integrais de intercâmbio.

Por outro lado, embora o potencial de FS apresente uma desvantagem com relação ao potencial de SC, pois não representa de forma adequada as interação de Van der Waals de longo alcance, ele apresenta um custo computacional menor devido a sua menor complexidade. Portanto, neste trabalho foi escolhido o potencial EAM-FS para o estudo da liga Ni<sub>80</sub>Cu<sub>20</sub>.

## 2. MATERIAIS E MÉTODOS

### 2.1 Metodologia computacional

As simulações de dinâmica molecular (DM) foram realizadas com uso do código livre *Large Scale Atomic/Molecular Massively Parallel Simulator* (LAMMPS) [8], cuja capacidade de cálculo reside na paralelização via *Message Passing Interface* (MPI) também como na mais recente adaptação para *Graphics Processing Unit* (GPU). Inicialmente foi gerada uma configuração com 2.000 átomos da estrutura B2 correspondente à liga binária CuNi. Posteriormente uma fração de átomos de Cu foram substituídos por Ni até se obter a liga Ni<sub>80</sub>Cu<sub>20</sub>. A seguir foi realizada a minimização da energia do sistema com a finalidade de gerar os parâmetros de rede adequados e alguns defeitos na estrutura da liga e, deste modo a estrutura da liga torna-se mais próxima da real. No presente estudo, foi usado o potencial de muitos corpos na versão modificada por Finnis-Sinclair (FS), de amplo uso na simulação de ligas metálicas. Durante as etapas de aquecimento e resfriamento o ensemble isotérmico - isobárico (NPT) com o termostato e barostato Nosé-Hoover foi utilizado para controlar a temperatura e a pressão, mantidas as condições de contorno periódicas nas três dimensões.

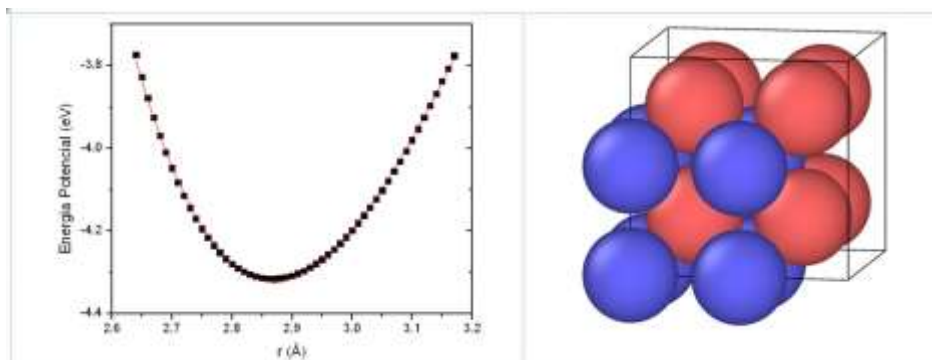
O aquecimento foi realizado na faixa de temperatura de 300 a 2.000 K à taxa de 2 K/ps. Esta temperatura é alta o suficiente, e acima da temperatura liquidus, com a finalidade de permitir que os átomos difundam-se e a liga esteja totalmente líquida e homogênea. A liga no estado líquido foi mantida por um tempo de 10 ns à temperatura de 2000 K para estabilizar a estrutura do líquido. Posteriormente a liga líquida foi resfriada utilizando-se diversas taxas de resfriamento tais como 40, 10, 4, 3, 2 e 1 K/ps. Para o tratamento térmico da fase amorfa, foi realizada uma etapa de aquecimento até 400 e 450 K, na liga amorfa obtida a taxa de resfriamento de 40 K/ps, e o sistema foi mantido nessas temperaturas por um período de 500 ps.

### 2.2 Análise pós-processamento

A evolução estrutural dos sistemas foi avaliada por meio das curvas de energia total versus temperatura, as funções de distribuição radial total (TRDF) e os poliedros de Voronoi utilizando-se do pacote Voro++ implementado de visualização OVITO 2.6.0 [9]. Adicionalmente, o método *Common Neighbor Analysis* (CNA) também foi implementado no mesmo programa utilizado.

## 3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Inicialmente foram realizadas simulações de minimização da energia do sistema para se determinar o parâmetro de rede correto da estrutura B2-CuNi de partida. Esta minimização foi realizada à temperatura de 0 K. A Figura 1 apresenta a curva de energia potencial em função da distância de separação dos átomos e a rede com estrutura B2 utilizada nas simulações. O ajuste da curva forneceu um valor de 0,287 nm para o parâmetro de rede da estrutura B2 na qual os átomos de cobre ocupam as posições dos vértices do cubo e os de níquel a posição central.



**Figura 1:** Energia potencial em função da distância de separação atômica ( $r$ ) na estrutura B2-CuNi e, estrutura cristalina B2 utilizada no início da simulação. Esferas vermelhas representam os átomos de cobre, e os azuis, de níquel.

Posteriormente, uma super rede de  $5 \times 5 \times 5$  células unitárias foi criada e alguns átomos de níquel substituíram átomos de cobre para formar a composição química da liga  $\text{Ni}_{80}\text{Cu}_{20}$  que foi, uma vez mais, submetida à minimização da energia para se obter um material-base mais próximo do material real, isto é induzir a formação de alguns defeitos estruturais. Este material foi aquecido até a temperatura de 2.000 K, mantido a essa temperatura por um período determinado e posteriormente resfriado a diversas taxas de resfriamento.

A Figura 2 apresenta as curvas de energia total em função da temperatura para as etapas de aquecimento e resfriamento, respectivamente. A curva de aquecimento (cor preta) permite determinar a temperatura de fusão do material que neste caso é dada pelas temperaturas *solidus* e *liquidus* por ser uma liga diferente do eutético. As temperaturas determinadas foram de aproximadamente 1655 e 1665 K, valores que estão em bom acordo com os dados experimentais de 1665 e 1675 K, respectivamente. Estes valores são um pouco inferiores aos experimentais porém bem próximos daqueles determinado por KAZANAC [1] para a liga  $\text{Cu}_{80}\text{Ni}_{20}$ . Esta mudança da temperatura é esperada pois em dinâmica molecular existem diversas limitações tais como a consideração da existência de um cristal perfeito sem efeitos de superfície e sem defeitos, o que permite um superaquecimento do sistema de até aproximadamente 300 K.

Durante a etapa de resfriamento a taxas de resfriamento superiores a 2 K/ps, a energia total do sistema diminui continuamente com a temperatura. Não se observa uma transição de fase de primeira ordem devido ao alto super-resfriamento térmico imposto e há, no entanto, uma leve modificação da inclinação da curva quando se atinge a temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ) quando o material deixa de ser um líquido super-resfriado e se transforma em um sólido amorfo. A  $T_g$  pode ser determinada pelo método da intercepção das retas, nas temperaturas acima e abaixo de  $T_g$ .

É sabido que  $T_g$  depende de fatores cinéticos como a taxa de resfriamento imposta durante o processamento. Esta dependência é observada no valor da  $T_g$ , maiores taxas de resfriamento fornecem valores de  $T_g$  também maiores como se observa na Figura 2 nas curvas que correspondem a taxas superiores a 2 K/ps, contudo esta variação não é muito ampla. Para esta liga observa-se uma mudança de aproximadamente 10 K, entre as taxas de 3 a 40 K/ps.

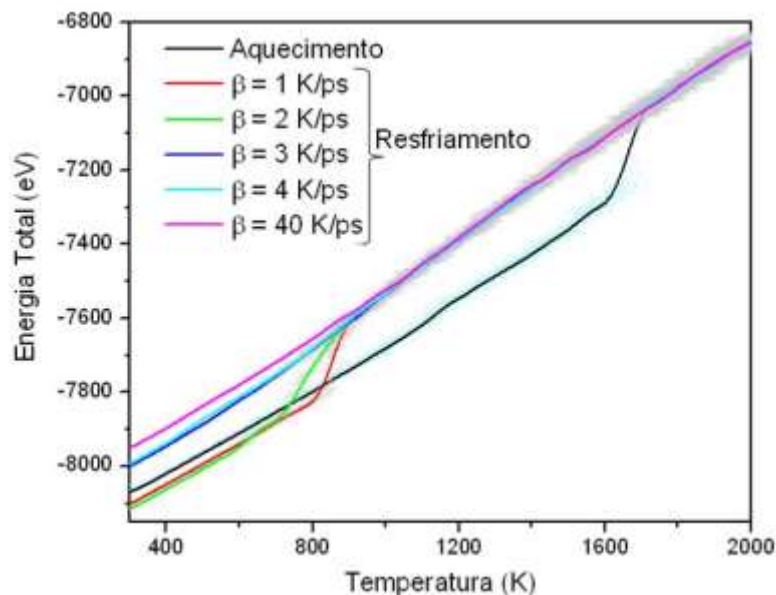
Por outro lado, taxas de resfriamento menores ou iguais a 2 K/ps conduzem a uma transição de fase de primeira ordem como se observa nas curvas correspondentes a essas taxas. Essa transição pode estar relacionada à formação de uma fase CFC, no entanto, uma melhor análise deve ser realizada além dos poliedros de Voronoi e do CNA para determinar o tipo de estrutura formada.

Uma das ferramentas mais importantes para análise de estruturas em DM são as funções de distribuição de pares,  $g(r)$ . Considerando uma distribuição homogênea de átomos no espaço, a função  $g(r)$  é definida pela probabilidade de se encontrar um átomo em uma órbita com espessura  $dr$  a uma distância  $r$  de outro átomo tomado como referência, sendo expresso como [10]:

$$g(r) = \frac{dn}{4\pi r^2 \rho dr} \quad (2)$$

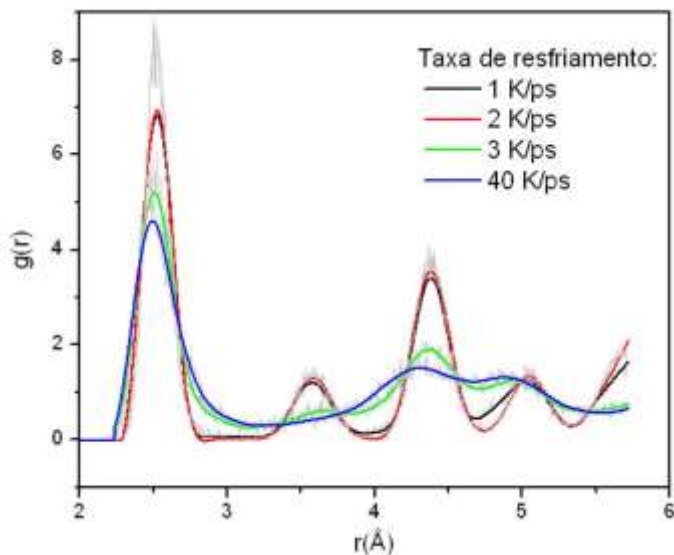
onde  $dn$  é o número de átomos em torno do átomo central, dentro da distância  $r$  e  $r + dr$  e  $\rho$  é a densidade total de átomos. Esta função expressa uma média estatística sobre os átomos envolvidos. Em

sistemas líquidos e amorfos estas funções são relativamente próximas e apresentam uma intensidade baixa e picos largos em uma ampla faixa de valores de  $r$ ; enquanto que em sistemas cristalinos, as intensidades são maiores e os picos mais estreitos.



**Figura 2:** Energia total em função da temperatura a diversas taxas de resfriamento para a liga  $\text{Ni}_{80}\text{Cu}_{20}$ .

A Figura 3 apresenta as curvas de  $g(r)$  correspondentes às estruturas obtidas às diversas taxas de resfriamento à temperatura de 300 K. Pode ser visto que a taxa de resfriamento de 40 K/ps permite a obtenção de um material totalmente amorfo. Já na curva da taxa de 3 K/ps, observam-se pequenos picos correspondentes à fase cristalina CFC superpostos àquelas da fase amorfa e; às taxas de resfriamento de 2 e 1 K/ps, as estruturas são totalmente cristalinas. Desta forma, conclui-se que em simulação por dinâmica molecular a taxa de resfriamento crítica de amorfização para esta liga é de aproximadamente 3 K/ps.

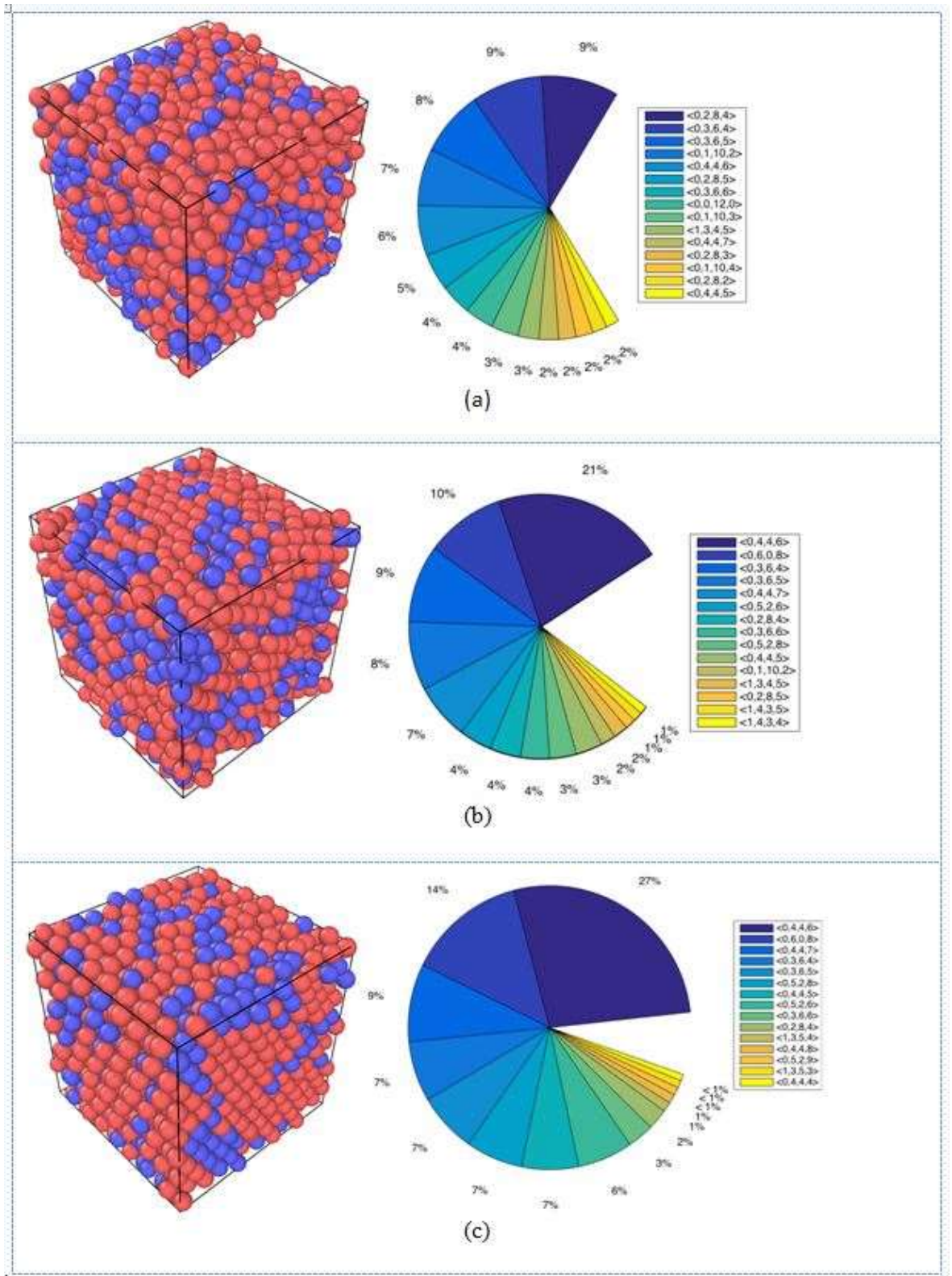


**Figura 3:** Funções de distribuição de pares totais a 300 K obtidas a taxas de resfriamento diferentes.

A Figura 4 mostra as estruturas atômicas da liga  $\text{Ni}_{80}\text{Cu}_{20}$  obtidas às taxas de resfriamento de 40, 3 e 1 K/ps. Não é apresentada a estrutura do sólido obtido à taxa de 2 K/ps porque a estrutura final é similar à da estrutura obtida à taxa de 1 K/ps. Estas estruturas confirmam que os resultados obtidos à taxa de 40 K/ps refere-se à estrutura totalmente amorfa e aquela de 1 K/ps é totalmente cristalina, entretanto, a estrutura obtida



na taxa de resfriamento de 3 K/ps apresenta uma mistura de fase amorfa e uma pequena fração de fases cristalinas.



**Figura 4:** Estruturas atômicas da liga Ni<sub>80</sub>Cu<sub>20</sub> obtidas às taxas de resfriamento de (a) 40, (b) 3 e (c) 1 K/ps, com suas respectivas frações de poliedros de Voronoi. Esferas em cor vermelha representam o níquel, e em azul o cobre.

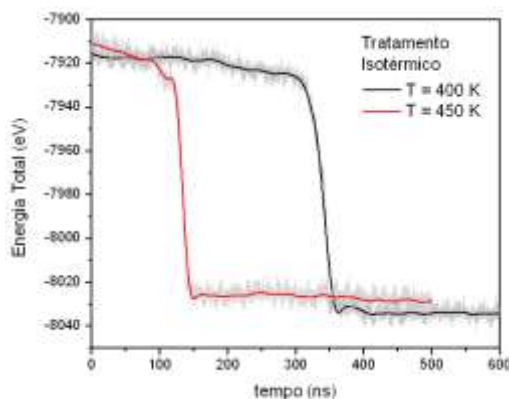
Para se ter um melhor entendimento das estruturas formadas, foram realizadas análises empregando-se

as técnicas de tesselação de Voronoi (VT) e CNA. No método de VT, os índices  $\langle n_3, n_4, n_5, n_6 \rangle$  são usados. O parâmetro  $n_i$  representa o número de  $i$ -arestas ( $i = 3, 4, 5, 6 \dots$ ) do polígono que forma um poliedro de Voronoi [11-18]. De acordo com esta análise,  $\langle 0,0,12,0 \rangle$  representa um icosaedro perfeito (ICO); os índices  $\langle 0,2,8,2 \rangle$ ,  $\langle 0,2,8,1 \rangle$ ,  $\langle 0,3,6,6 \rangle$ ,  $\langle 0,1,10,2 \rangle$ ,  $\langle 1,0,9,3 \rangle$ ,  $\langle 0,3,6,2 \rangle$ ,  $\langle 0,4,4,3 \rangle$ , e  $\langle 0,4,4,4 \rangle$  são característicos de poliedros icosaedrais distorcidos (DIcos);  $\langle 0,3,6,4 \rangle$ ,  $\langle 0,3,6,4 \rangle$ ,  $\langle 0,3,6,4 \rangle$ , e  $\langle 0,3,6,4 \rangle$  estão associados a poliedros do tipo CFC distorcidos, sendo o índice  $\langle 0,3,6,4 \rangle$  correspondente a um poliedro CFC perfeito. Por sua vez, os índices  $\langle 0,3,6,4 \rangle$ ,  $\langle 0,3,6,1 \rangle$ ,  $\langle 0,3,6,4 \rangle$  e  $\langle 0,3,6,4 \rangle$  correspondem a poliedros do tipo CCC (cúbica de corpo centrado), como em [15-18] dentre outros.

De acordo com os índices encontrados, e como se observa na Figura 4, a estrutura obtida a 40 K/ps apresenta uma alta fração de clusters CFC distorcidos (27 %), seguido por uma fração expressiva de poliedros DIcos (15 %), e 4 % de icosaedros perfeitos. Este tipo de distribuição de poliedros é própria de uma liga totalmente amorfa [19], entretanto de acordo com MIRACLE [20] são possíveis somente alguns tipos de clusters em função da relação de raios atômicos. Além disso, observa-se uma fração relativamente alta de poliedros do tipo CCC distorcidos. Esta distribuição de clusters ocorre pois a liga é rica em cobre e também pela sua composição química binária relativamente simples. No caso da estrutura da liga processada à taxa de 3 K/ps, observa-se uma fração relativamente alta de clusters do tipo CFC (25 %) seguida por uma fração de clusters do tipo CCC, dentre alguns outros tipos de clusters não muito comuns de poliedros DIcos. Esta distribuição de clusters se deve, possivelmente, à mistura de fases amorfa e cristalina na estrutura da liga. No caso da estrutura obtida à taxa de 1 K/ps nota-se que a estrutura corresponde a uma solução sólida totalmente cristalina e a distribuição de poliedros de Voronoi é amplamente dominada por poliedros do tipo CFC, possuindo ainda uma pequena fração de poliedros CCC.

O método de VT é uma ferramenta importante na análise de estruturas desordenadas, entretanto, para estruturas cristalinas esta técnica não é a mais adequada. Para ter um melhor entendimento das estruturas cristalinas formadas às taxas de 3 e 1 K/ps foram feitas análises por CNA. Esta técnica permite identificar algumas estruturas específicas como ICO, CFC, CCC e HCP (hexagonal compacta) dentre outras. Deste modo foi possível identificar que a amostra resfriada a 3 K/ps apresenta uma fração de fase amorfa de 80 % sendo o restante de 13 % CFC e 7 % HCP, respectivamente. Na análise CNA foi utilizado um valor de corte de 3,06 pois a liga apresenta uma fração de 20 % de níquel com um raio atômico menor do que o cobre. No caso da estrutura obtida à taxa de resfriamento de 1 K/ps, a análise CNA fornece valores de aproximadamente 56 % CFC e 27 % HCP respectivamente, sendo o valor restante (17 %) não tendo sido identificado com nenhuma estrutura cristalina mencionada. Este resultado não é comumente observado experimentalmente visto que os materiais solidificam em uma única estrutura. Existiria a possibilidade de ser o início de uma transformação polimórfica, porém, tal resultado pode ser um erro de interpretação do algoritmo CNA, visto que as estruturas CFC e HCP apresentam conjuntos de planos semelhantes. Trabalhos em curso tentarão esclarecer este fenômeno específico.

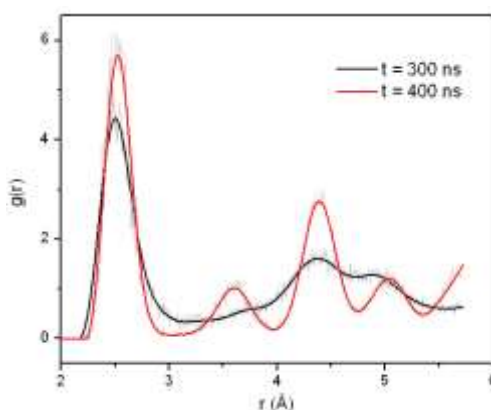
É amplamente conhecido que a estrutura de um sólido amorfo corresponde a um estado termodinâmico metaestável. Se este material é submetido a um aquecimento ou solitação mecânica, pode sofrer transformações de fases até atingir seu estado de menor energia livre e permanecer neste estado estável. Para entender o comportamento de cristalização da liga amorfa, a liga amorfa obtida à taxa de resfriamento de 40K/ps foi submetida a um aquecimento até as temperaturas de 400 e 450 K, temperaturas próximas à T<sub>g</sub>. O material permaneceu a essas temperaturas por um tempo aproximado de 500 ns. A Figura 5 apresenta as curvas de variação da energia total versus tempo, em duas temperaturas.



**Figura 5:** Energia total em função do tempo durante o tratamento isotérmico às temperaturas de 400 e 450 K.

Ainda na Figura 5, pode ser visto que a energia total permanece relativamente constante no início, indicando que o material transforma-se da estrutura amorfa por um tempo menor à medida que a temperatura aumenta. Esse tempo está associado ao tempo de incubação para a nucleação dos novos cristais a serem formados. Posteriormente há uma grande mudança da energia para um valor mais negativo, portanto formando uma estrutura mais estável, o que ocorre num intervalo de tempo muito curto de aproximadamente 60 e 35 ns nas temperaturas de 400 e 450 K, indicando uma alta taxa de cristalização.

De acordo com as funções de distribuição de pares, Figura 6, obtidas em tempos pré e pós a transição, observa-se que há uma mudança de estrutura amorfa ( $t = 300$  ns) para uma estrutura cristalina CFC ( $t = 400$  ns). Em trabalho similar, para a liga  $\text{Cu}_{80}\text{Ni}_{20}$  KAZANC [1] obteve após o aquecimento, nas mesmas condições, a estrutura final CFC, entretanto relata uma transição polimórfica de CCC para CFC sem mencionar a transformação de fase amorfa para a estrutura CCC.



**Figura 6:** Funções de distribuição de pares totais para as estruturas obtidas durante o tratamento isotérmico a 400 K.

Na Figura 7 é mostrada a curva tensão vs deformação a 300 K para a liga totalmente amorfa obtida durante resfriamento a 40 K/ps e para a liga parcialmente cristalina (80 % amorfa + 20 % nanocristais) obtida durante resfriamento a 3 K/ps. A taxa de deformação utilizada foi de  $1,0 \times 10^9 \text{ s}^{-1}$ . Para esta análise, a caixa de simulação foi aumentada para  $20 \times 20 \times 40$  células unitárias, correspondendo a um total de 32.000 átomos. A deformação no limite elástico é semelhante para os dois materiais, por volta de  $\epsilon = 0,023$ . Para deformações superiores, a resposta dos dois materiais é bastante diferente.

A liga amorfa apresenta um comportamento mecânico semelhante a um sólido elástico-perfeitamente plástico, sem presença de encruamento [21]. A sua deformação plástica ocorre de modo heterogêneo e o mecanismo esperado é de formação de regiões transformadas por cisalhamento (shear transformation zones, STZ [22]) seguido pela formação de bandas de cisalhamento. As STZ correspondem a clusters de átomos que acomodam deformação quando da aplicação de uma tensão cisalhante. A união das diferentes STZ ao longo de um plano dá origem as bandas de cisalhamento, que concentram a deformação.

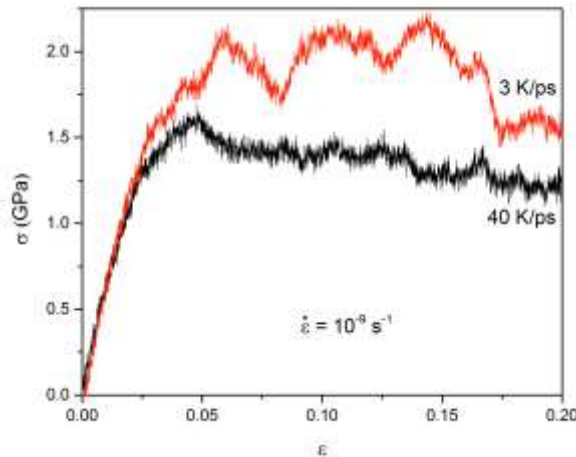
Para o material com 20 % de nanocristais, tanto o limite de escoamento como o limite de resistência à tração são mais elevados quando comparado com o material completamente amorfo. Os cristais atuam tanto no sentido de barrar a movimentação das bandas de cisalhamento formadas na matriz amorfa quanto em fornecer novos modos de endurecimento [23,24]. Esses dois fatores, somados ainda a uma possível maior resistência mecânica dos cristais frente à matriz amorfa, poderiam explicar a maior tensão de escoamento e maior resistência à tração do material parcialmente cristalino.

Verifica-se também que ocorre um pico de tensão para o material totalmente amorfo em torno de  $\epsilon = 0,05$  seguida por uma queda abrupta na tensão (da ordem de 0,5 GPa), o que não ocorre para o material parcialmente cristalino. Esse comportamento é atribuído ao início da formação de bandas de cisalhamento que induz amolecimento (*strain softening*) devido à alta taxa de deformação imposta durante a simulação [25]. A redução, ou mesmo o desaparecimento, dessa queda súbita de tensão no material parcialmente cristalino é resultado da interação entre as bandas de cisalhamento operantes e os cristais formados na matriz vítrea [26]. A interação entre bandas de cisalhamento e cristais promove um certo encruamento que compensa parcialmente o amolecimento induzido por deformação e resulta na diminuição da queda abrupta de tensão.

É também observado quedas repentinas de tensão na curva tensão versus deformação para o material



parcialmente cristalino para deformações relativamente altas ( $\epsilon = 0,08; 0,125; 0,16$  e  $0,175$ ). Resultados similares foram observados na simulação da deformação de ligas amorfas a base de Mg [27] e CuZr [26]. Isto é causado pela penetração da banda de cisalhamento operante no cristal [26]. Depois de penetrar no cristal, as bandas de cisalhamento começam a propagar em planos específicos. ZHOU *et al.* [26] mostraram que ocorre um aumento significativo de STZ durante esses eventos, o que sugere que a ativação de deslizamento de discordâncias nos cristais e a operação de STZ na matriz amorfa estão relacionados. Resumidamente, os resultados parecem indicar que em contraste com a concentração da deformação nas bandas de cisalhamento, no caso do material completamente amorfo e para o material parcialmente cristalino, a deformação é governada pela ativação de deslizamento de discordâncias nos cristais e pela formação de STZ na interface matriz amorfa/cristal. As pequenas regiões de material amorfo entre os cristais restringem a formação de bandas de cisalhamento locais. A deformação plástica na matriz, nesse caso, fica então dominada pela formação homogênea de STZ, gerando o perfil de tensão vs deformação apresentado na Figura 7.



**Figura 7:** Curva tensão vs deformação da liga amorfa obtida durante resfriamento a 40 K/ps e para a liga parcialmente cristalina (80 % amorfa + 20 % nanocristais) obtida a 3 K/ps.

#### 4. CONCLUSÕES

A liga binária de composição nominal  $Ni_{80}Cu_{20}$  foi estudada por simulação de Dinâmica Molecular com aplicação de diversas taxas de resfriamento, partindo do líquido à temperatura de 2.000 K. A estrutura amorfa foi obtida com taxas de resfriamento superiores a 3 K/ps, entretanto, a taxas de resfriamento menores conduzem a uma estrutura cristalina CFC (Cúbica de Face Centrada) pois é a configuração mais compacta (menor volume específico) do que a estrutura inicial do tipo B2. O material amorfo obtido à taxa de resfriamento de 40 K/ps foi submetido à cristalização isotérmica obtendo-se uma estrutura CFC, cujo tempo de incubação aumenta à medida que a temperatura se reduz. O comportamento mecânico do material amorfo é dominado pela concentração das bandas de cisalhamento. Para o material parcialmente cristalino, a deformação é governada pela ativação do deslizamento de discordâncias nos cristais e pela formação de STZ (regiões transformadas por cisalhamento) na interface matriz amorfa/cristal. As pequenas regiões de material amorfo entre os cristais restringem a formação de bandas de cisalhamento locais. A deformação plástica na matriz, nesse caso, fica dominada pela formação homogênea de STZ. O comportamento mecânico de ambos os materiais indica que a presença de nanocristais numa matriz amorfa é uma interessante rota para a produção de materiais metálicos de alta resistência mecânica, e a simulação por dinâmica molecular permite antever o comportamento mecânico e estrutural dessas ligas.

#### 5. AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao CNPq pelo projeto Universal (Processo n° 474462/2013-7), e à FAPERJ pelas bolsas e auxílios concedidos.

#### 6. BIBLIOGRAFIA

[1] KAZANC, S. “Molecular dynamics study of pressure effect on crystallization behaviour of amorphous CuNi alloy during isothermal annealing”, *Physics Letters A*, v. 365, pp. 473-477, 2007.

- [2] WEINBERGER, C. R., TUCKER, G. J. *Multiscale materials modeling for nanomechanics*. Springer Series in Materials Science, v. 245, 2016.
- [3] FANG, T.-H., CHANG, W.-J., LIN, S.-L. “Effects of temperature and velocity of droplet ejection process of simulated nanojets onto a moving plate's surface”, *Applied Surface Science*, v. 253, pp. 1649-1654, 2006.
- [4] SUTTON, A. P., CHEN, J. “Long-range Finnis-Sinclair potentials”, *Philosophical Magazine Letters*, v. 61, pp. 139-146, 1990.
- [5] RAFII-TABAR, H., MANSOORI, G. A. *Interatomic potential models for nanostructures*. Handbook of Nanoscience & Nanotechnology, 2004.
- [6] FINNIS, M. W., SINCLAIR, J. E. “A simple empirical N-body potential for transition metals”, *Philosophical Magazine A*, v. 50, pp. 45-55, 1984.
- [7] DAW, M. S., BASKES, M. I. “Embedded-atom method: Derivation and application to impurities, surfaces, and other defects in metals”, *Physical Review B*, v. 29, pp. 6443, 1984.
- [8] PLIMPTON, S. “Fast parallel algorithms for short-range molecular dynamics”, *Journal of Computational Physics*, v. 117, pp. 1-19, 1995.
- [9] STUKOWSKI, A. “Visualization and analysis of atomistic simulation data with OVITO-the Open Visualization Tool”, *Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering*, v. 18, pp. 015012, 2009.
- [10] ALLEN, M. P., TILDESLEY, D. J. *Computer simulation of liquids*, Oxford University Press, 1989.
- [11] FINNEY, J. *Random packings and the structure of simple liquids. I. The geometry of random close packing. Proceedings of the Royal Society of London A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*. [s.l.]: [s.n.]. pp. 479-493, 1970.
- [12] TANEMURA, M., OGAWA, T., OGITA, N. “A new algorithm for three-dimensional Voronoi tessellation”, *Journal of Computational Physics*, v. 51, n. 2, pp. 191-207, 1983.
- [13] AURENHAMMER, F. “Voronoi diagrams -a survey of a fundamental geometric data structure”, *ACM Computing Surveys (CSUR)*, v. 23, n. 3, pp. 345-405, 1991.
- [14] BROSTOW, W., CHYBICKI, M., LASKOWSKI, R., *et al.*, “Voronoi polyhedra and Delaunay simplexes in the structural analysis of molecular-dynamics-simulated materials”, *Physical Review B*, v. 57, n. 21, pp. 13448, 1998.
- [15] CAPE, J. N., FINNEY, J. L., WOODCOCK, L. V. “An analysis of crystallization by homogeneous nucleation in a 4000-atom soft-sphere model”, *The Journal of Chemical Physics*, v. 75, n. 5, pp. 2366-2373, 1981.
- [16] YAMAMOTO, R., DOYAMA, M. “The polyhedron and cavity analyses of a structural model of amorphous iron”, *Journal of Physics F: Metal Physics*, v. 9, n. 4, pp. 617-627, 1979.
- [17] TANAKA, M. “Statistics of Voronoi polyhedra in rapidly quenched monatomic liquids. I. Changes during rapid-quenching process”, *Journal of the Physical Society of Japan*, v. 55, n. 9, pp. 3108-3116, 1986.
- [18] MAURO, N., WESSELS, V., BENDERT, J.C., *et al.*, “Short-and medium-range order in Zr80Pt20 liquids”, *Physical Review B*, v. 83, n. 18, p. 184109, 2011.
- [19] HIRATA, A., MATSUE, K., CHEN, M. *Structural analysis of metallic glasses with computational homology*, Springer Briefs in the Mathematics of Materials, v. 2, 2016.
- [20] MIRACLE, D. B. “A structural model for metallic glasses”, *Nature Materials*, v. 3, pp. 697-702, 2004.
- [21] SHENG, H. W., LUO, W.K., ALAMGIR, F.M., *et al.*, “Atomic packing and short-to-medium-range order in metallic glasses”, *Nature*, v. 439, pp. 419-425, 2006.
- [22] ARGON, A. S. “Plastic deformation in metallic glasses”, *Acta Metallurgica*, v. 27, pp. 47-58, 1979.
- [23] GARGARELLA, P., PAULY, S., KHOSHKHOO, M.S., *et al.*, “Improving the glass-forming ability and plasticity of a TiCu-based bulk metallic glass composite by minor additions of Si”, *Journal of Alloys and Compounds*, v. 663, pp. 531-539, 2016.
- [24] GARGARELLA, P., PAULY, S., SONG, K.K., *et al.*, “Ti-Cu-Ni shape memory bulk metallic glass composites”, *Acta Materialia*, v. 61, pp. 151-162, 2013.
- [25] MURALI, P., GUO, T.F., ZHANG, Y. W., *et al.*, “Atomic scale fluctuations govern brittle fracture and cavitation behavior in metallic glasses”, *Physical Review Letters*, v. 107, p. 215501, 2011.
- [26] ZHOU, H., QU, S., YANG, W. “An atomistic investigation of structural evolution in metallic glass matrix composites”, *International Journal of Plasticity*, v. 44, p. 147-160, 2013.
- [27] SONG, H. Y., AN, M.R., LI, Y.L., *et al.*, “Atomic simulation of mechanical behavior of Mg in a super-

lattice of nanocrystalline Mg and amorphous Mg-Al alloy”, *Journal of Applied Physics*, v. 116, p. 214305, 2014.

**ORCID**

Camila Sanches Schmidt <https://orcid.org/0000-0002-2434-6837>  
Julio Cesar Guimarães Tedesco <http://orcid.org/0000-0003-0526-7719>  
Lucas Venancio Pires de Carvalho Lima <http://orcid.org/0000-0001-6733-5954>  
Ivan Napoleão Bastos <https://orcid.org/0000-0001-7611-300X>  
Piter Gargarella <https://orcid.org/0000-0003-4445-5819>  
Luis César Rodríguez Aliaga <https://orcid.org/0000-0002-5397-674X>