

ESTUDO DA FORMAÇÃO DE FASE AMORFA NAS LIGAS TERNARIAS $\text{Cu}_{36}\text{Zr}_{59}\text{Al}_5$ E $\text{Cu}_{48}\text{Zr}_{43}\text{Al}_9$ POR DINÂMICA MOLECULAR

L. C. R. Aliaga, C. S. Schmidt, L.V. Lima, G. M. B. Domingues, I. N. Bastos
Departamento de Materiais, Instituto Politécnico – Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rua Bonfim 25, CEP 28625-570, Nova Friburgo, RJ – Brasil.
aliaga@iprj.uer.br

RESUMO

As ligas metálicas amorfas apresentam propriedades mecânicas e físicas superiores às ligas cristalinas. Entretanto, se carece de um entendimento da relação estrutura – propriedades nesta classe de materiais. Neste trabalho são apresentados os resultados da aplicação de dinâmica molecular para obter uma descrição atomística da fusão, solidificação e a tendência à formação de amorfo nas ligas ternárias $\text{Cu}_{36}\text{Zr}_{59}\text{Al}_5$ e $\text{Cu}_{48}\text{Zr}_{43}\text{Al}_9$. No estudo foi utilizado o potencial EAM e diferentes taxas de resfriamento, $\beta = 0,1, 1$ e 100 K/ps para formar a fase amorfa num sistema composto por 32.000 átomos utilizando o código livre LAMMPS. Foram determinadas as temperaturas solidus e liquidus no aquecimento à taxa de 5 K/ps. No resfriamento, observou-se que a temperatura de transição vítrea (T_g) diminui à medida que a taxa de resfriamento aumenta. A evolução estrutural foi analisada através das funções de distribuição radial e os poliedros de Voronoi. Além disso, foi determinada a evolução da viscosidade também como o parâmetro de fragilidade para cada liga amorfa. Os parâmetros térmicos obtidos da simulação são comparados com aqueles dos experimentos.

Palavras-chave: Ligas amorfas, vidros metálicos, dinâmica molecular, viscosidade.

INTRODUÇÃO

Ligas amorfas (LA) são matérias metálicas relativamente novas que ganharam interesse, nas últimas décadas, devido à sua elevada resistência mecânica (1) e resistência à corrosão (2), entre outras propriedades interessantes. É possível distinguir duas classes de LA. A primeira classe corresponde às ligas amorfas comuns, que não exibem transição vítrea (T_g), e a segunda aos que exibem T_g bem definida. Não obstante, ambos apresentam uma clara transição de cristalização (T_x).

Pesquisas em LA apresentam três abordagens diferentes: experimentais, teóricas e simulação computacional. A primeira abordagem corresponde ao desenvolvimento de ligas com base em rotas de processamento e análise de sua

tendência a formação de vidro (TFA) após processamento, através de critérios como: temperatura vítrea reduzida, $T_{rg} = T_g/T_L$, região de temperaturas de líquido superresfriado, $\Delta T_x = T_x - T_g$, $\gamma = T_x / (T_g + T_L)$ e $\gamma_m = (2T_x - T_g) / T_L$ (3) entre outros; onde T_L corresponde à temperatura *liquidus* do material.

A abordagem teórica utiliza modelos semi-empíricos e de primeiros princípios para explicar diferentes propriedades, também em certos casos permite a escolha de composições com boa TFA. Modelos fenomenológicos têm em conta a química (4), a termodinâmica (5) e topologia (6,7) além das regras empíricas de Inoue (2). Entre os diferentes modelos, se encontram os critérios λ e de clusters. O primeiro critério é baseado na instabilidade topológica (8) e o segundo, baseia-se no arranjo de clusters seguindo uma estrutura cúbica de fase centrada (9) que permitem uma relativamente boa seleção de ligas.

A última abordagem corresponde a simulação computacional em dinâmica molecular (DM) (10), Monte Carlo e/ou métodos mais complexos tal como *ab-initio* (11). A DM permite o estudo do comportamento de LA e de propriedades relevantes com um custo relativamente pequeno sendo, durante as últimas décadas, aplicada ao estudo de diferentes materiais e fenômenos, tais como, transformação martensítica, propriedades mecânicas e físicas, bem como as características complexas de LA (12) como a determinação dos clusters presentes na estrutura. Neste sentido, simulações de DM fornecem informações importantes que podem orientar investigações experimentais. O acordo dos resultados da DM com os experimentais depende do potencial utilizado nas simulações. Existem diferentes tipos de potenciais; em metais e ligas é muito comum o uso do potencial *Embedded Atom Método* (EAM) com base na interação de muitos corpos, proposto por Daw e Baskes (13) e, o potencial modificado de Finnis-Sinclair (FS-EAM) (14).

O objetivo deste trabalho foi estudar a TFA de duas ligas do sistema CuZrAl através de experimentos e simulação em MD. As ligas foram selecionadas, com base no critério de instabilidade topológica “ λ ” (8)

MÉTODOS EXPERIMENTAIS E DE SIMULAÇÃO

O critério λ foi aplicado a todas as fases estáveis (intermetálicos) do sistema Cu-Zr-Al também como às soluções sólidas de Cu, Zr e Al. Foram selecionadas as ligas $Cu_{36}Zr_{59}Al_5$ e $Cu_{48}Zr_{43}Al_9$ e, preparadas através da fusão por arco a partir de

elementos puros Cu (99,9%), Zr (99,9%) e Al (99,9%) sob atmosfera de argônio, e *getter* de Ti. Fitas finas com dimensões próximas de 5mm de largura, 50 μ m de espessura e vários metros de comprimento foram preparadas através de *melt-spinning* à velocidade de 30 m.s⁻¹. As amostras foram caracterizadas através de difração de raios-X (DRX) com radiação de Cu-K α e, calorimetria diferencial de varredura (DSC) à taxa de aquecimento de 0.67 K/s.

O software livre LAMMPS foi utilizado para realizar as simulações, com uso do potencial EAM para modelar a interação atômica (13). A simulações foram realizadas através do ensemble NPT num sistema composto de 32.000 átomos partindo da estrutura B2-CuZr com condições de contorno periódicas. As ligas foram obtidas substituindo átomos de Cu e Zr por átomos de Al de acordo com a percentagem atômica definido para cada liga. No início, as ligas foram minimizadas a 0K e posteriormente relaxadas a 300 K por 10 ns. Na sequência, o sistema foi aquecido a 2000 K à taxa $\beta = 5$ K/ps e mantida a esta temperatura por 10 ns, de modo a permitir o equilíbrio do líquido. Posteriormente, os sistemas foram resfriados até 300 K nas taxas de resfriamento $\beta = 0,1, 1$ e 100 K/ps.

A evolução estrutural dos sistemas foi avaliada através da variação do volume vs. temperatura, as funções de distribuição radial total, $g(r)$, e as viscosidades. A ordem atômica de curta alcance (SRO) foi analisada em três temperaturas diferentes através do método de Voronoi utilizando o pacote Voro++ (15).

RESULTADOS E DISCUSSÃO

As curvas de DSC das LA são apresentados na Figura 1. O termograma de liga Cu₃₆Zr₅₉Al₅ apresenta uma linha reta até o início de T_g . No entanto a liga Cu₄₈Zr₄₃Al₉ exibe um leve desvio da linha de base evidenciando uma maior relaxação estrutural antes do início da transição vítrea. Além disso, as curvas mostram um pico endotérmico claro, característico de T_g , seguida por um pico exotérmico em T_x correspondente à transição cristalização. A ΔT_x das ligas corresponde a 79 K e 56 K respectivamente, valores em boa concordância com os resultados obtidos por Koury et al. (16). A Tabela 1 resume a diferentes parâmetros térmicos, obtidos por DSC à taxa de aquecimento de 0,67 K/s, assim como alguns indicadores tradicionais de TFA. A Figura 1(b) apresenta os padrões de DRX das fitas. Pode se observar um halo largo típico da estrutura amorfa, sem evidência de

picos de fases cristalinas. O centro do halo de liga $\text{Cu}_{36}\text{Zr}_{59}\text{Al}_5$ esta num valor de 2θ (37,68), menor quando comparado com aquele da liga $\text{Cu}_{48}\text{Zr}_{43}\text{Al}_9$ (39,58) evidenciando comportamentos diferentes na SRO.

Tabela 1. Parâmetros térmicos obtidos através de DSC

Liga	T_g (K)	T_x (K)	T_s (K)	T_L (K)	$T_{rg} (T_g/T_L)$	ΔT_x (K)
$\text{Cu}_{36}\text{Zr}_{59}\text{Al}_5$	648 ± 1	727 ± 0.5	1055,00	1196,00	0,542	79
$\text{Cu}_{48}\text{Zr}_{43}\text{Al}_9$	726 ± 1	779 ± 1	1135,00	1258,00	0,578	56

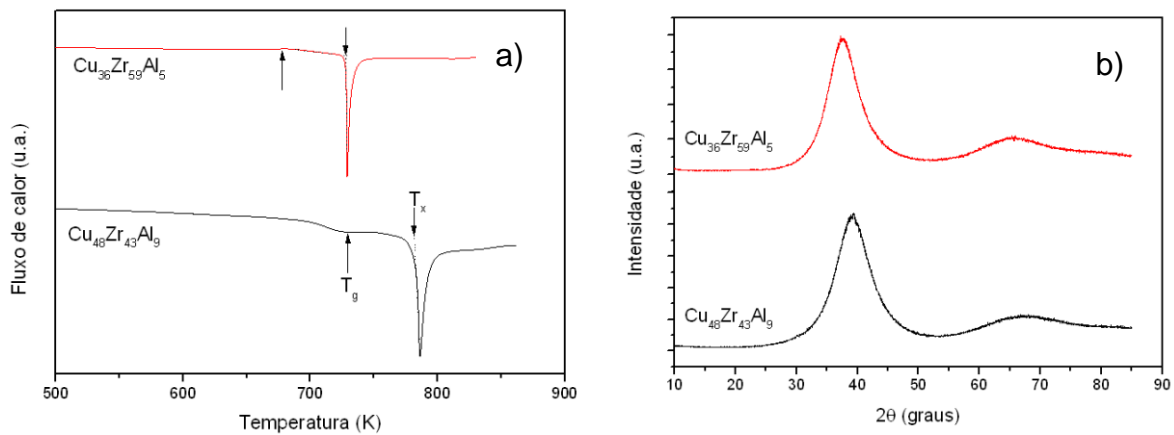


Figura 1. a) termogramas DSC das fitas obtidos à taxa de aquecimento de 0,67 K/s. b) diagramas de DRX correspondentes às mesmas ligas.

Para obter uma melhor compreensão do comportamento amorfo das ligas, analisamos os resultados de DM. A Figura 2 mostra a variação de volume em função da temperatura para a liga de $\text{Cu}_{48}\text{Zr}_{43}\text{Al}_9$; similar comportamento é observado na outra liga. No aquecimento o volume aumenta linearmente até o início da transição sólido - líquido (cerca de 1500 K) onde ha uma mudança brusca do volume. Há um intervalo de temperatura em que as fases sólida e líquida coexistem, determinando as temperaturas *solidus* (T_s) e *liquidus* (T_L) como 1505 e 1550 K respectivamente.

Por outro lado, durante o resfriamento, o volume do sistema diminui continuamente em função da temperatura devido à condição da alta taxa de resfriamento do líquido, que inibe a nucleação de fases cristalinas. À temperatura T_g , o material torna-se rígido e comporta-se como um sólido, preservando o arranjo atômico desordenado. A T_g é determinada como a intersecção de duas linhas retas nas partes superior e inferior da T_g , onde há uma mudança na inclinação da curva V-

T. T_g depende das taxas de resfriamento; taxas de resfriamento mais elevadas conduzem a uma T_g menor devido a que os átomos têm menos tempo para relaxar, como mostrado na Figura 2(b). Valores de T_g inferiores ocorrem a taxas de resfriamento mais elevadas como à 100 K/ps. Também é observado que a variação da taxa de 1 a 0,1 K/ps, resulta em amorfos quase semelhantes, embora existam algumas diferenças, como no valor de T_g que está relacionada com a distribuição de clusters e, possivelmente, com o nível de volume livre.

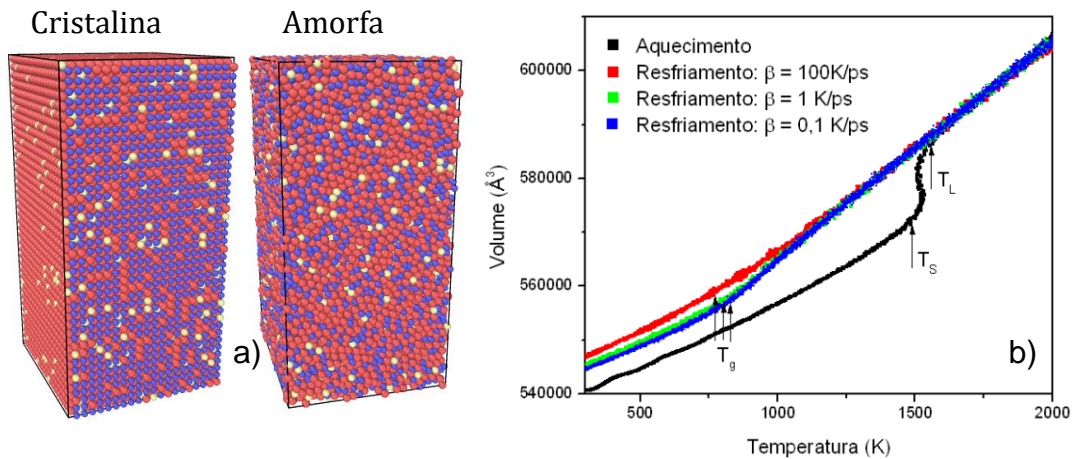


Figura 2. a) Estruturas atômicas cristalina e amorfa à temperatura de 300K. b) curvas Volume - Temperatura para a liga $\text{Cu}_{48}\text{Zr}_{43}\text{Al}_9$ obtido a taxa de aquecimento de 5 K/ps e resfriamento a taxas diferentes.

Os valores de T_g determinados através das curvas V-T são um pouco diferentes dos valores experimentais, como se observa na Tabela 2. Para se ter valores de T_g mais precisos se fez uso do parâmetro de Wendt-Abraham (WA), ($\text{WA} = g_{\min}/g_{\max}$) (17). Nesta relação, g_{\min} representa o valor de $g(r)$ no primeiro mínimo e g_{\max} o valor no primeiro máximo da TRDF ou $g(r)$.

$g(r)$ é uma medida da correlação entre as partículas de um sistema de muitos corpos. No líquido, os átomos estão em movimento aleatório constante, e não podem ser descritos por coordenadas fixas e o primeiro pico de $g(r)$ é relativamente curto. Em sólidos, os átomos vibram em posições fixas e o primeiro pico de $g(r)$ é relativamente estreito e intenso. A Figura 3(a) mostra as curvas de TRDF obtidos a partir de DM. A altura do primeiro pico de $g(r)$ aumenta quando o líquido é resfriado, indicando que há um aumento na SRO na primeira camada de coordenação. A Figura 3(b) mostra o parâmetro WA em função da temperatura e permite determinar

T_g , como o ponto de intersecção de duas linhas retas. O parâmetro WA enfatiza o caráter local do $g(r)$ (18) sendo muito útil para comparações de estruturas, uma vez que fornece uma estimativa precisa de T_g . Neste estudo, a taxa de resfriamento de 0,1 K/ps foi escolhida para determinar T_g por ser a mais próxima das condições experimentais.

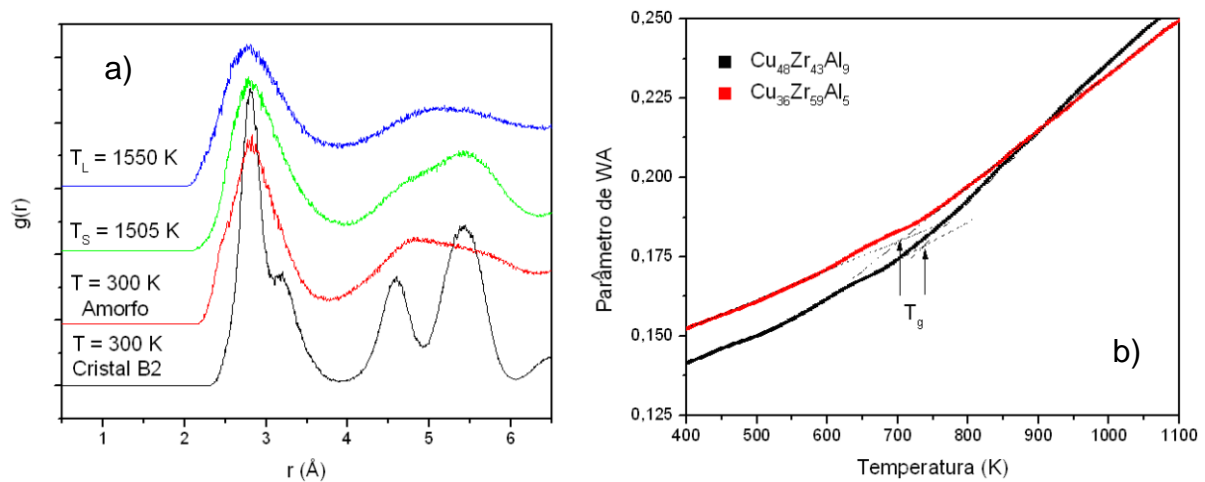


Figura 3. a) curvas de $g(r)$ total obtidas durante o aquecimento para determinar as temperaturas T_S e T_L e das estruturas cristalina e amorfa a 300K da liga $\text{Cu}_{48}\text{Zr}_{43}\text{Al}_9$, b) parâmetro WA vs. Temperatura obtida à taxa de 0,1K/ps..

A Figura 4 mostra o gráfico de $\log(\eta)$ vs $1000/T$ para as duas ligas estudadas. A viscosidade (η) foi calculada usando o método de Green-Kubo (GK) (19) a temperaturas superiores da T_g , obtida à taxa de 0,1K/ps. A viscosidade, obtida a diferentes temperaturas, foi ajustada utilizando a relação de Vogel-Fulcher-Tamman (VFT) (20) dada na equação (A).

$$\eta = A \cdot \exp\left(\frac{B}{T-T_0}\right) \quad (\text{A})$$

A Tabela 2 mostra os parâmetros m e T_g determinados pelo método da viscosidade, também como os parâmetros A , B e T_0 obtidos do ajuste.

Tabela 2 – Parâmetros de ajuste A , B e T_0 também como m e T_g .

Liga	Parâmetros			Propriedades	
	A	B	T_0	T_g (K)	m
$\text{Cu}_{36}\text{Zr}_{59}\text{Al}_5$	2.74e-2	1226.16	446.60	654.39 ± 14.96	8.07 ± 2.84
$\text{Cu}_{48}\text{Zr}_{43}\text{Al}_9$	5.05e-2	518.23	654.09	752.09 ± 1.67	17.62 ± 1.44

Importante mencionar que a DM pode determinar viscosidades em temperaturas maiores do que T_g , devido a limitações de *time-step*, por tanto, a inclinação da curva ajustada a 10poise é definida como a medida da fragilidade (18). Valores de m medem numa escala de temperatura reduzida, a energia de ativação da viscosidade à T_g (21), isto é, o comportamento dinâmico de um líquido super-resfriado. Como pode ser visto na Figura 3, as ligas exibem viscosidades semelhantes a temperaturas elevadas. No entanto, a temperaturas próximas de T_g , existe uma clara diferença entre as ligas que se reflete nos valores diferentes da fragilidade dinâmica, com um maior valor na liga $\text{Cu}_{48}\text{Zr}_{43}\text{Al}_9$ ($m = 17$), enquanto que a liga $\text{Cu}_{36}\text{Zr}_{59}\text{Al}_5$ apresenta um valor menor ($m = 8$).

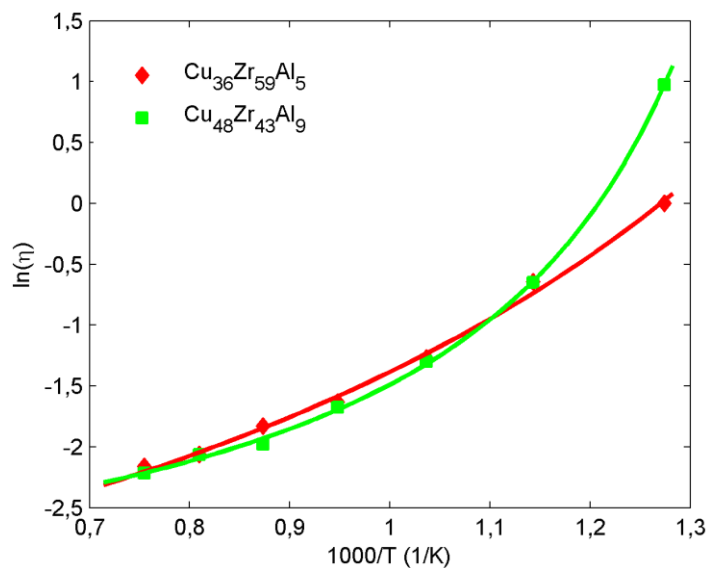


Figura 4. Curva $\log(\eta)$ vs. $1000/T$ das ligas, o ajuste foi realizado com a equação VFT (em pontos os dados obtidos, ajuste em linha contínua).

De acordo com o conceito proposto por Angell (21), os líquidos podem ser classificados como "fortes" e "frágeis" (22). Líquidos fortes são líquidos muito viscosos e, líquidos frágeis são menos viscosos. A fragilidade dinâmica é uma descrição quantitativa da diversidade de comportamento cinético (23) que quantifica a dependência da viscosidade com a temperatura; pode ser descrita pela equação de VFT (23) e definida pela equação (B) (24):

$$m = \left. \frac{d(\log h)}{d\left(\frac{T_g}{T}\right)} \right|_{T=T_g} \quad (\text{B})$$

De acordo com os valores obtidos de m , a liga $\text{Cu}_{36}\text{Zr}_{59}\text{Al}_5$ apresenta valor de $m = 8$, isto é um comportamento de líquido forte, por tanto uma maior TFA entre as

duas ligas. Este valor é relativamente baixo e não é característico dos vidros metálicos no entanto o valor de m para a outra liga esta dentro dos valores obtidos nesses materiais.

É importante observar que vários autores relataram dificuldades na aplicação de fatores cinéticos para explicar a TFA das LA (25, 26). Uma análise estatística recente da correlação entre a TFA (representada pela espessura máxima da amostra) e m para um grande número de LA mostrou pobre correlação (27). Assim, a cinética parece ter uma influência relativamente fraca na TFA das LA.

Valores de T_g obtidos a partir de dados simulados por diferentes métodos para as duas ligas são apresentados na Tabela 3.

Tabela 3. Valores de T_g obtidos por diferentes métodos

Liga	T_g (K) curva V vs T	T_g (K) parâmetro WA	T_g (K) curva de viscosidade	T_g (K) dados experimentais
$\text{Cu}_{36}\text{Zr}_{59}\text{Al}_5$	740 ± 10	654.39 ± 14.96	644	648 ± 1
$\text{Cu}_{48}\text{Zr}_{43}\text{Al}_9$	760 ± 5	752.09 ± 1.67	686	726 ± 1

As mudanças estruturais que ocorrem a temperaturas menores do que a T_g nos vidros são pequenas. Portanto, para entender as LA é considerada uma análise estrutural utilizando o método de Voronoi. Nesta análise, foram adotados os valores dos raios atômicos do Cu, Zr e Al como 1,28, 1,60 e 1,43Å respectivamente. E a evolução na SRO, isto é, a distribuição de clusters, em temperaturas próximas da T_g até a temperatura ambiente foram analisados.

No método de Voronoi, os índices $\langle N3, N4, N5, N6 \rangle$ são utilizados; onde N_i representa o número i de faces ($i = 3, 4, 5, 6, \dots$) que compõem um poliedro de Voronoi (28-29). De acordo com essa análise, o índice $\langle 0, 0, 12, 0 \rangle$ representa poliedros icosaédricos perfeitos (Icos), e os $\langle 0, 2, 8, 2 \rangle$, $\langle 0, 2, 8, 1 \rangle$, $\langle 0, 3, 6, 3 \rangle$ e $\langle 0, 1, 10, 2 \rangle$ são característicos de poliedros icosaédricos distorcidos (Dicos), enquanto $\langle 0, 3, 6, 4 \rangle$, $\langle 0, 3, 6, 5 \rangle$, $\langle 0, 4, 4, 6 \rangle$ e $\langle 0, 4, 4, 7 \rangle$ estão associados com poliedros FCC (cubica de face centrada) distorcidos sendo o $\langle 0, 12, 0, 0 \rangle$ próprio de um poliedro FCC perfeito. Os índices $\langle 0, 6, 0, 8 \rangle$, $\langle 0, 3, 6, 1 \rangle$, $\langle 0, 4, 4, 4 \rangle$ e $\langle 0, 5, 4, 4 \rangle$ correspondem a poliedros do tipo CCC (cubico de corpo centrado) (30); estes últimos apenas foram observados nestas ligas.

Foram calculados os poliedros centrados em Cu, Zr e Al a três temperaturas diferentes para cada liga. As temperaturas selecionadas para a análise foram uma superior e outra inferior a T_g , e foram tomadas em função da curva V-T para cada liga. A última temperatura é a do ambiente considerada como 300 K. Para a análise, foram considerados apenas quatro categorias de poliedros nomeados como Icos (clusters icosaédrais), Dicos (clusters icosaédrais distorcidos), CFC e CCC respectivamente.

Para a liga rica em cobre observou-se que os clusters Icos e Dicos são majoritários com uma fração que muda entre 12-17,5% na liga $\text{Cu}_{48}\text{Zr}_{43}\text{Al}_9$. No entanto, Icos centrados em Zr estão presentes numa pequena fração menor que 0,02%. Por outro lado, os Dicos centradas em Zr é menor do que 0,3%. Tanto os Icos e Dicos centrados em Al também estão presentes numa fração entre 0,8 a 2,6%. Este valor é elevado considerando a pequena fração de Al dentro das ligas (4,5 e 9%). Além disso, os poliedros FCC apresenta uma fração entre 0,4 e 5%, e BCC mostrado uma fração inferior a 0,02%.

A distribuição de clusters na liga $\text{Cu}_{36}\text{Zr}_{59}\text{Al}_5$ é relativamente diferente quando comparada à outra liga. Neste liga os poliedros Dicos centrados em Cu apresentam uma fração próxima de 12% e os Icos variam entre 1,2 a 1,6%. Os poliedros Icos e Dicos centrados em Zr atingem valores de 0,1 e 0,9% respectivamente e, os clusters do tipo CFC apresentam uma maior fração (2,7%) quando comparado com a liga anterior.

Uma clara diferença na fração de poliedros Icos entre as ligas é observado. Os resultados obtidos estão de acordo com outros estudos (31, 32), que relataram uma fração maior de poliedros Icos em ligas amorfas ricas em cobre. Na liga $\text{Cu}_{36}\text{Zr}_{59}\text{Al}_5$, observa-se que os poliedros Dicos estão presentes numa proporção importante quando comparada com outra liga, assim um elevado valor de ΔT_x , nesta liga, pode ser relacionada com a evolução dos clusters Dicos $\langle 0,3,6,3 \rangle$ para os clusters Icos $\langle 0,0,12,0 \rangle$.

A evolução de Dicos $\langle 0,3,6,3 \rangle$ para Icos $\langle 0,0,12,0 \rangle$ é fundamental na estabilidade térmica de vidros metálicos ricos Zr nas ligas CuZrAl. O aumento relativo de sua população faz a dinâmica mais lenta e induz um empacotamento atômica mais denso que é benéfico para a TFA.

O tipo e distribuição dos clusters no líquido super-resfriado está relacionado com a viscosidade, mas não é totalmente responsável pela TFA das ligas. Além

disso, o comportamento cinético das ligas formadoras de vidros, ricas em cobre é diferente das ligas ricas em zircônio devido ao diferente tipo de evolução de clusters a temperaturas perto de T_g , e na estrutura amorfa a 300 K, como determinado pela análise de DRX (ver Figura 2) correspondente a estas ligas que mostram halos centrado em valores diferentes de 2θ .

Por outro lado, é importante notar que a percentagem de poliedros Icos e Dicos em torno do Al, à temperatura ambiente situa-se entre 48% e 60%, o que significa que a introdução de Al dentro das ligas à base de CuZr desempenha um papel importante na melhoria da sua TFA. No entanto, verifica-se que há uma fração limitada de Al para o aumento da TFA; a introdução de 4,5% de Al conduz à formação de 60% de poliedros Dicos + Icos e, o aumento de Al para 9% não permite um grande aumento na formação destes poliedros.

CONCLUSÕES

Duas ligas foram estudadas com base no critério de instabilidade topológica, processadas por *melt-spinning* e por dinâmica molecular com o potencial de interação atômica EAM, em três diferentes taxas de resfriamento para obter ligas amorfas. Diferentes taxas de resfriamento conduzem à obtenção de propriedades térmicas diferentes. Os valores de viscosidade, obtidos à taxa de resfriamento de 0,1 K/ps, mostraram comportamento diferente para ambas as ligas; a fragilidade do líquido super-resfriado também exhibe comportamento diferente com valor mais elevado para a liga rica em cobre mostrando menor TFA do que a liga rica em zircônio. A análise topológica por meio dos poliedros de Voronoi mostra que os clusters Icos e Dicos são importantes na estabilidade térmica das ligas amorfas.

Agradecimentos

Os autores agradecem a CNPq pelo projeto universal e a FAPERJ pelas bolsas concedidas.

REFERÊNCIAS

- (1) TODD, R. H., ALLEN, D. K., ALTING, L., **Manufacturing processes reference guide**, Industrial Press Inc., 1994.
- (2) INOUE, A., **Stabilization of metallic supercooled liquid and bulk amorphous**

- alloys**, *Acta materialia*, 48, pp. 279-306, 2000.
- (3) DU, X.H., et al., **New criterion of glass forming ability for bulk metallic glasses**, *Journal of applied physics*, 101, pp. 086108, 2007.
 - (4) MA, CS., et al, **Electronegativity difference as a factor for evaluating the thermal stability of Al-rich metallic glasses**, *Philosophical Magazine Letters*, 88, pp. 917-924, 2008.
 - (5) GALLEGO, L.J., et al., **Prediction of Metastable Alloy Formation and Phase Transformations Induced by Ion Bombardment in Binary Metal Systems**, in *Ordering and Disordering in Alloys.*: Springer, pp. 328-335, 1992.
 - (6) EGAMI, T., WASEDA, Y., **Atomic size effect on the formability of metallic glasses**, *Journal of non-crystalline solids*, 64, pp. 113-134, 1984.
 - (7) OLIVEIRA, MF., **Topological instability, average electronegativity difference and glass forming ability of amorphous alloys**, *Intermetallics*, 17, pp. 183-185, 2009.
 - (8) SA LISBOA, RD., et al., **Topological instability as a criterion for design and selection of aluminum-based glass-former alloys**, *Applied Physics Letters* 86, pp. 211904-7, 2005.
 - (9) MIRACLE, DB., **A structural model for Metallic glass**, *Nature Materials*, 3, pp. 697-702, 2004
 - (10) BINDER, K., HEERMANN, D., **Monte Carlo simulation in statistical physics: an introduction.**: Springer Science & Business Media, 2010.
 - (11) GUNN LEE, J., **Computational materials science: an introduction**, CRC Press, 2011.
 - (12) CHENG, YQ., et al., **Local order influences initiation of plastic flow in metallic glass: Effects of alloy composition and sample cooling history**, *Acta Materialia*, 56, pp. 5263-5275, 2008.
 - (13) DAW, MS., BASKES, MI., **Embedded-atom method: Derivation and application to impurities, surfaces, and other defects in metals**, *Physical Review B*, 29, pp. 6443, 1984.
 - (14) FINNIS, MW., SINCLAIR, JE., **A simple empirical N-body potential for transition metals**, *Philosophical Magazine A*, 50, pp. 45-55, 1984.

- (15) STUKOWSKI, A., **Visualization and analysis of atomistic simulation data with OVITO- the Open Visualization Tool**, *Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering*, 18, pp. 015012, 2009.
- (16) COURRY, FG., et al., **Comparative study between two die cast methods for processing Cu--Zr--Al bulk metallic glasses**, *Journal of Materials Research and Technology*, 2, pp. 125-129, 2013.
- (17) WENDT, HR., ABRAHAM, FF., **Empirical criterion for the glass transition region based on Monte Carlo simulations**, *Physical Review Letters*, 41, pp. 1244, 1978.
- (18) SHRIVASTAVA, A., et al., **Molecular dynamics study of the structural and dynamical properties of binary Cu₅₀Zr₅₀ bulk metallic glass**, *Advances in Applied Science Research*, 6(7): pp. 74-80, 2015.
- (19) GREEN, MS., **Markoff Random Processes and the Statistical Mechanics of Time-Dependent Phenomena. II. Irreversible Processes in Fluids**, *The Journal of Chemical Physics*, 22, pp. 398-413, 1954.
- (20) BÖHMER, R., et al., **Nonexponential relaxations in strong and fragile glass formers**, *The Journal of chemical physics*, 99, pp. 4201-4209, 1993.
- (21) ANGELL, CA., **Formation of glasses from liquids and biopolymers**, *Science*, 267, pp. 1924-1935, 1995.
- (22) ANGELL, CA., **Perspective on the glass transition**, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 49, pp. 863-871, 1988.
- (23) VOGEL, H., **Das temperaturabhängigkeitsgesetz der viskosität von flüssigkeiten**, *Phys. Z*, 22, pp. 645-646, 1921.
- (24) QIAO, JC., et al., **On calorimetric study of the fragility in bulk metallic glasses with low glass transition temperature:(Ce_{0.72}Cu_{0.28})_{90-x}Al₁₀Fe_x (x= 0, 5 or 10) and Zn₃₈Mg₁₂Ca₃₂Yb₁₈**, *Intermetallics*, 19, pp. 1367-1373, 2011.
- (25) SCHROERS, J., **Bulk metallic glasses**, *Physics today*, 66, pp. 32, 2013.
- (26) CHENG, YQ., MA, E., SHENG, HW., **Atomic level structure in multicomponent bulk metallic glass**, *Physical review letters*, 102, pp. 245501, 2009.
- (27) JOHNSON, WL., NA, JH., DEMETRIOU, MD., **Quantifying the origin of**

- metallic glass formation**, *Nature communications*, 7, pp. 1 -7, 2016.
- (28) FINNEY, JL., **Random packings and the structure of simple liquids. I. The geometry of random close packing**, in *Proceedings of the Royal Society of London A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, 319, pp. 479-493, 1970.
- (29) TANEMURA, M., OGAWA, T., OGITA, N., **A new algorithm for three-dimensional Voronoi tessellation**, *Journal of Computational Physics*, 51, pp. 191-207, 1983.
- (30) RYOICHI YAMAMOTO AND M DOYAMA, **The polyhedron and cavity analyses of a structural model of amorphous iron**, *Journal of Physics F: Metal Physics*, 9, pp. 617, 1979.
- (31) WARD, L. et al., **Structural evolution and kinetics in Cu-Zr metallic liquids from molecular dynamics simulations**, *Physical Review B*, 88, pp. 134205, 2013.

AMORPHOUS PHASE FORMATION IN THE $\text{Cu}_{36}\text{Zr}_{59}\text{Al}_5$ AND $\text{Cu}_{48}\text{Zr}_{43}\text{Al}_9$ TERNARY ALLOYS STUDIED BY MOLECULAR DYNAMICS

ABSTRACT

Amorphous alloys presents better mechanical and physical properties than its crystalline counterparts. However, there is a scarce understanding on structure – properties relationship in this class of materials. This paper presents the results of the molecular dynamics application to obtain an atomistic description of melting, solidification and the glass forming ability in the ternary $\text{Cu}_{36}\text{Zr}_{59}\text{Al}_5$ and $\text{Cu}_{48}\text{Zr}_{43}\text{Al}_9$ alloys. In the study we used the EAM potential and different cooling rates, $\beta = 0.1, 1$ and 100 K/ps to form the amorphous phase in a system consisting of 32,000 atoms by using the free code LAMMPS. The solidus and liquidus temperatures, on a heating rate of the 5 K/ps, were obtained. Also, on the cooling down step, it was observed that the glass transition temperature (T_g) decreases as cooling rate increases. The structural evolution was analyzed through the radial distribution functions and Voronoi polyhedra. Furthermore, it was determined the evolution of viscosity upper T_g , as well as the fragility (m) parameter for each amorphous alloy. The thermal parameters of the simulation obtained are compared with those of the experiments.

Keywords: Amorphous alloys, metallic glasses, molecular dynamics, viscosity.