

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
ESCOLA DE ENGENHARIA DE SÃO CARLOS

JOÃO HENRIQUE MAZO

Simulação da nucleação e crescimento da fase CuZr e comparação com a teoria
clássica.

São Carlos

2021

JOÃO HENRIQUE MAZO

Simulação da nucleação e crescimento da fase CuZr e comparação com a teoria clássica.

Monografia apresentada ao Curso de Engenharia de Materiais e Manufatura, da Escola de Engenharia de São Carlos da Universidade de São Paulo, como parte dos requisitos para obtenção do título de Engenheiro de Materiais e Manufatura.

Orientador: Prof. Dr. Marcelo Falcão de Oliveira.

VERSÃO CORRIGIDA

São Carlos

2021

AUTORIZO A REPRODUÇÃO TOTAL OU PARCIAL DESTE TRABALHO,
POR QUALQUER MEIO CONVENCIONAL OU ELETRÔNICO, PARA FINS
DE ESTUDO E PESQUISA, DESDE QUE CITADA A FONTE.

Ficha catalográfica elaborada pela Biblioteca Prof. Dr. Sérgio Rodrigues Fontes da
EESC/USP com os dados inseridos pelo(a) autor(a).

M475s Mazo, João Henrique
Simulação da nucleação e crescimento da fase
CuZr e comparação com a teoria clássica. / João
Henrique Mazo; orientador Marcelo Falcão de Oliveira.
São Carlos, 2021.

Monografia (Graduação em Engenharia de Materiais
e Manufatura) -- Escola de Engenharia de São Carlos da
Universidade de São Paulo, 2021.

1. Vidros metálicos. 2. Dinâmica Molecular. 3.
Ciência computacional dos materiais. 4. Nucleação e
crescimento. I. Título.

FOLHA DE APROVAÇÃO

Candidato / Student: João Henrique Mazo
Título do TCC / Title: Simulação da nucleação e crescimento da fase CuZr e comparação com a teoria clássica.
Data de defesa / Date: 26/11/2021

Comissão Julgadora / Examining committee	Resultado / Result
Professor Associado Marcelo Falcão de Oliveira (orientador)	Aprovado
Instituição / <i>Affiliation</i> : EESC - SMM	
Professor Doutor Eduardo Bellini Ferreira	Aprovado
Instituição / <i>Affiliation</i> : EESC - SMM	
Professor Doutor Juarez Lopes Ferreira da Silva	Aprovado
Instituição / <i>Affiliation</i> : IQSC - Departamento de Físico Química	

Presidente da Banca / *Chair of the Examining Committee*



Professor Associado Marcelo Falcão de Oliveira

DEDICATÓRIA

À minha família pelo apoio, carinho, amor e compreensão e à minha namorada Pamela, por todo o companheirismo durante toda a jornada.

AGRADECIMENTOS

À Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo, pelo apoio financeiro fornecido por meio da bolsa de Iniciação Científica que tornou esse projeto possível.

À Universidade de São Paulo, por disponibilizar o cluster AGUIA4.

Ao Prof. Dr. Marcelo Falcão de Oliveira, pela confiança e orientação, sempre com muito a ensinar em cada etapa do projeto.

Ao meu pai, Dr. Luiz Henrique Mazo, por sempre ter sido meu maior exemplo, por me inspirar desde pequeno a ter pensamento crítico, ser sempre curioso e a seguir carreira como um cientista.

Ao meu irmão, M.e. Pedro Luiz Mazo, por também ser meu exemplo e por sempre estar disposto a ajudar com o entendimento de problemas, me trazendo uma visão da física que eu não teria se não fosse por ele.

Aos meus pais pelo apoio, carinho e por toda minha formação educacional prévia, sem a qual não seria possível chegar onde estou.

À minha namorada, Pamela Caroline Gomes, pelo apoio, companheirismo, amor, compreensão e por ter sido essencial para que eu sempre permanecesse seguindo em frente sem desistir.

EPÍGRAFE

“Dado por um instante uma inteligência que possa compreender todas as forças por meio das quais a natureza é animada e a respectiva situação dos seres que a compõem – uma inteligência suficientemente vasta para submeter esses dados para análise – seria possível englobar em uma mesma equação o movimento dos maiores astros do universo e até mesmo dos átomos mais leves; para ela; nada seria incerto, e o futuro, assim como o passado, seria presente a seus olhos.”

Pierre-Simon Laplace (1951)

RESUMO

MAZO, J. H. **Simulação da nucleação e crescimento da fase CuZr e comparação com a teoria clássica.** 2021. 70 f. Monografia (Trabalho de Conclusão de Curso) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2021.

Para estudar a cinética de cristalização de vidros metálicos, a dinâmica molecular é tida como uma ferramenta eficaz, robusta, e que consegue obter parâmetros físicos que não podem ser obtidos experimentalmente até o momento. No presente trabalho, teve-se como objetivo o cálculo da taxa de nucleação e da velocidade de crescimento para a liga $\text{Cu}_{50}\text{Zr}_{50}$ por meio da teoria clássica da nucleação (CNT) e da velocidade de crescimento e a obtenção por simulação dessas mesmas propriedades para que fosse possível uma comparação entre os resultados. Todos os parâmetros envolvidos no cálculo da taxa de nucleação pela CNT foram obtidos, resultando em um valor máximo de taxa de nucleação de $J=1,2 \times 10^{13} (\text{m}^3 \cdot \text{s})^{-1}$. Devido à baixa taxa de nucleação, não foi possível comparar os resultados com simulações diretas devido à necessidade de capacidade computacional e tempo de máquina impraticáveis, porém, a energia de superfície foi obtida por meio de adequação de dados a uma curva descrita pela teoria clássica, que demonstrou descrever bem os dados obtidos. Velocidades de crescimento em função da temperatura foram obtidas diretamente por simulação e foram adequados com sucesso ao que fora previsto pela teoria clássica, resultando em valores da ordem de 10^{-1} m/s para a faixa de temperatura de 900-1100K aproximadamente. Tanto a baixa taxa de nucleação quanto a baixa velocidade de crescimento são fatores importantes para explicar a boa tendência de formação vítrea da liga, que é constantemente utilizada na produção de pequenas peças amorfas. Conforme os resultados obtidos, conclui-se que a cristalização da liga $\text{Cu}_{50}\text{Zr}_{50}$ pode ser descrita com sucesso pela teoria clássica de nucleação e crescimento, assim como diversas outras ligas já relatadas na literatura.

Palavras-chave: Vidros metálicos. Dinâmica Molecular. Ciência computacional dos materiais. Nucleação e crescimento.

ABSTRACT

MAZO, J. H. **Nucleation and growth simulation of the ZrCu phase and a comparison with the classical theory.** 2021. 70 f. Monografia (Trabalho de Conclusão de Curso) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2021.

Molecular dynamics is a robust and effective tool that can obtain physical properties that cannot be obtained experimentally and that can be used as an effective alternative to study the nucleation kinetics of metallic glasses rather than costly and slow experimental methods. The present work objective was to calculate the nucleation and growth rate of the $\text{Cu}_{50}\text{Zr}_{50}$ alloy by means of the classical nucleation theory (CNT), classical growth theory and by means of simulations of the same properties in order to compare the results, leading to a conclusion to if the alloy can or cannot be described by the classical theory. All the parameters involved in the calculation of the nucleation rate using the CNT could be obtained, resulting in a maximum value of $J=1.2 \times 10^{13} (\text{m}^3 \cdot \text{s})^{-1}$. Due to the obtained low growth rate, it was not possible to compare the results of nucleation rate with direct simulations given the needed computational and time resources, although the surface energy required to calculate the nucleation rate was indeed obtained by data fitting using a classical theory equation that well suited the data. Growth rates as a function of temperature were obtained directly by simulation and were successfully fit to classical theory predictions, which resulted in values in the order of 10^{-1} m/s for the temperature range of 900-1100K approximately. The low nucleation and growth rate obtained are important factors to explain the good glass forming ability of the alloy, that is constantly used in the production of small amorphous pieces. According to the obtained results, it can be concluded that the $\text{Zr}_{50}\text{Cu}_{50}$ crystallization can be described by the classical nucleation and growth theory with success, a result that integrate a diverse family of other alloys already reported in the literature.

Keywords: Metallic glasses. Molecular Dynamics. Computational materials science. Nucleation and growth.

Sumário

1. Introdução.....	17
1.1. Objetivos.....	17
2. Revisão Bibliográfica.....	18
2.1. Teoria clássica da nucleação.....	19
2.1.1. Taxa de nucleação.....	19
2.1.2. Velocidade de crescimento.....	20
2.2. Dinâmica molecular.....	21
2.2.1. Algoritmo de Verlet.....	22
2.2.2. Conjuntos NVT, NPT E NVE.....	23
2.2.3. Método do Átomo Imerso (Embedded Atom Method) – EAM.....	23
2.2.4. LAMMPS.....	24
3. Metodologia.....	24
3.1. Teoria Clássica da Nucleação.....	25
3.1.1. Temperatura de fusão.....	25
3.1.2. Coeficiente de difusão.....	25
3.1.3. Entalpia de Fusão.....	26
3.1.4. Raio crítico.....	26
3.1.5. Volume molar, densidade atômica e núm. de átomos no núcleo crítico.....	26
3.1.6. Energia de superfície sólido/líquido.....	27
3.1.7. Taxa de nucleação e Velocidade de crescimento.....	28
3.2. Simulações diretas.....	28
4. Resultados e discussões.....	28
4.1. Temperatura de fusão.....	28
4.2. Coeficiente de difusão.....	30
4.3. Entalpia de Fusão.....	32

4.4.	Volume molar e densidades atômicas molares	33
4.5.	Energia de superfície sólido/líquido e raio crítico	34
4.6.	Número de átomos no núcleo crítico	38
4.7.	Taxa de nucleação	39
4.8.	RDF e velocidade de crescimento	40
5.	Conclusão.....	43
6.	Referências Bibliográficas.....	44
	Apêndice A – Script geral para a simulação da temperatura de fusão	49
	Apêndice B – Script geral da simulação do coeficiente de difusão	51
	Apêndice C – Script da simulação da entalpia de fusão	53
	Apêndice D – Script da simulação dos volumes molares	57
	Apêndice E – Script geral da simulação do raio crítico.....	59
	Apêndice F – Script para obtenção da RDF do líquido super-resfriado.....	63
	Apêndice G – Script para obtenção de posições atômicas antes e depois do crescimento de um núcleo.....	64

1. Introdução

Vidros metálicos são metais que apresentam uma estrutura atômica sem organização a longas distâncias, ou seja, amorfa. Assim como qualquer outro vidro, o conhecimento da cinética de cristalização é importante para a manufatura desses materiais, visto que se deseja evitar a cristalização durante a sua produção.

A Dinâmica molecular clássica é um método numérico computacional que pode ser utilizado como ferramenta para a obtenção de parâmetros que seriam impossíveis de serem obtidos experimentalmente, sendo assim uma maneira de obter a cinética de cristalização e verificar sua validade para a liga em questão.

Nesse trabalho será estudada a liga metálica $\text{Cu}_{50}\text{Zr}_{50}$, notação essa que pode se referir tanto à liga acima da temperatura de fusão com composição 1:1 de cada átomo, quanto à liga em sua forma amorfa. Mais especificamente, nessa liga, será estudada a nucleação de cristais do tipo CuZr, fase cristalina que possui estrutura B2, por meio da simulação computacional.

1.1. Objetivos

O objetivo desse trabalho foi utilizar simulações numéricas pela dinâmica molecular clássica para obter dados termodinâmicos sobre a liga $\text{Cu}_{50}\text{Zr}_{50}$ para que fosse possível, por meio desses dados, a determinação da taxa de nucleação e velocidade de crescimento de cristais utilizando a teoria clássica da nucleação e crescimento. Após essa obtenção, pretendeu-se obter diretamente por simulação as mesmas variáveis da cinética de cristalização, sem depender da teoria clássica e assim possibilitando uma comparação entre os resultados onde finalmente verifica-se se a cristalização da liga pode ou não ser descrita pelo que a teoria prediz.

1.2. Justificativa

Vidros metálicos estão em desenvolvimento há algumas décadas e tem propriedades interessantes para aplicações em diversas indústrias. Porém, diferentemente de metais convencionais, vidros metálicos precisam de uma maior atenção aos parâmetros de

processamento, pois para se tornarem amorfos, uma taxa mínima de resfriamento é necessária.

Para conhecer qual a taxa mínima de resfriamento para esses metais, existem duas maneiras: realizando sucessivos experimentos para cada liga e catalogando os resultados ou com um conhecimento mais profundo da cinética de cristalização desses metais que permita a previsão das propriedades de maneira rápida e generalizando para qualquer liga. Tendo em vista que a segunda opção é uma solução mais rápida, robusta e generalizada, se torna essencial, como um dos primeiros passos, verificar se as ligas seguem o que é previsto pela teoria clássica da nucleação utilizando-se de ferramentas computacionais para que futuramente, possa-se generalizar a aplicação para nucleações heterogêneas e para a obtenção direta da taxa de resfriamento por meio de simulação. Neste trabalho, foi utilizada a simulação por dinâmica molecular para verificar se a liga Cu50Zr50 segue o previsto pela teoria clássica, assim como verificar se a simulação é uma boa ferramenta para o estudo da cinética de cristalização.

2. Revisão Bibliográfica

Materiais metálicos com uma estrutura sem ordenação atômica a grandes distâncias (amorfa) só foram produzidos por solidificação com sucesso pela primeira vez em 1960. Porém, somente metais nobres de alto valor eram utilizados e, devido à alta taxa crítica de vitrificação dos mesmos, só era possível obter geometrias onde ao menos uma das dimensões possuísse um tamanho menor do que 1 mm, o que fazia necessária a utilização de técnicas como *melt spinning* e *splat quenching* (KLEMENT, 1960; LOFFLER, 2003; MORGANA, 2010).

Algum tempo depois, na década de 1980, Inoue descobriu novas ligas multicomponentes onde a taxa crítica de formação de vidro se mostrou inferior a ligas previamente produzidas, onde a composição constituía de metais comuns. Essa diminuição na taxa crítica possibilitou a obtenção de peças vítreas com mais de 1 mm de espessura, chegando até mesmo a vários centímetros. Isso fez com que essas ligas fossem denominadas vidros metálicos maciços, ou BMG (*bulk metallic glasses*) (WANG, 2004; INOUE, 2000).

Desde a sua descoberta, BMGs têm demonstrado interessantes propriedades mecânicas, como uma resistência específica superior à de outros materiais, baixo coeficiente

de atrito, alta dureza, alta resistência à corrosão e alta resistência ao desgaste. Devido a isso, essas ligas têm se tornado uma opção interessante para aplicações na indústria aeroespacial, naval, biomédica e outras (MORGANA, 2010; INOUE, 2000; HERLACH, 2013).

2.1. Teoria clássica da nucleação

Já que os vidros metálicos se comportam de maneira similar a materiais amorfos convencionais, convém estudar a nucleação de cristais e o seu crescimento nesses materiais (visto que, de maneira geral se deseja evitar a nucleação para manter o estado vítreo) e comparar os resultados com as teoria clássicas de nucleação e crescimento.

2.1.1. Taxa de nucleação

De acordo com a teoria clássica da nucleação (*Classical Nucleation Theory* - CNT), o número médio de núcleos cristalinos viáveis (de tamanho crítico) formados por unidade de tempo e por unidade de volume é dado por (TIPEEV, 2019):

$$J = \rho B \exp\left(-\frac{W_*}{k_b T}\right) \quad (1)$$

onde ρ é o número de átomos por unidade de volume para o líquido super-resfriado, B é o coeficiente cinético, k_b é a constante de boltzmann e W_* é o trabalho (ou a barreira termodinâmica de energia) envolvido(a) na formação de um núcleo de tamanho crítico e de formato esférico. Esse trabalho pode ser descrito por (TIPEEV, 2019; FOKIN, 2016; KELTON, 1991):

$$W_* = \frac{16\pi\gamma^3}{3\rho_*^2\Delta\mu^2} \quad (2)$$

onde γ é a energia da interface sólido/líquido para o núcleo de tamanho crítico, ρ_* é o número de átomos no núcleo de tamanho crítico por unidade de volume e $\Delta\mu$ é a diferença entre os potenciais químicos da fase cristalina e do líquido super-resfriado.

Ao assumir que o super-resfriamento é mantido com pressão constante, pode-se obter a seguinte aproximação (TIPEEV, 2019; KELTON, 1991):

$$\Delta\mu = \frac{\Delta H_m(T_m - T)}{T_m} \quad (3)$$

onde T_m é a temperatura de fusão do material e ΔH_m é a variação de entalpia envolvida no processo de fusão.

No caso da cristalização de líquidos super-resfriados, tem-se que o coeficiente cinético é dado por (KELTON, 1991):

$$B = \frac{\mathcal{L} 24 D n_*^{2/3}}{\lambda^2} \quad (4)$$

sendo D o coeficiente de auto-difusão médio no líquido super-resfriado, λ a distância de difusão característica e \mathcal{L} é o fator de Zeldovich, dado por (TIPEEV, 2019; KELTON, 1991):

$$\mathcal{L} = \left(\frac{|\Delta\mu|}{6\pi n_* k_b T} \right)^{1/2} \quad (5)$$

Ao substituir as equações (2), (3), (4) e (5) na equação (1), obtém-se a seguinte expressão para a taxa de nucleação (TIPEEV, 2019; KELTON, 1991):

$$J = \frac{\rho \mathcal{L} 24 D n_*^{2/3}}{\lambda^2} \exp \left(- \frac{16\pi \gamma^3 T_m^2}{3k_b T \rho_*^2 \Delta H_m^2 (T_m - T)^2} \right) \quad (6)$$

A equação (6) representa a previsão, por meio da teoria clássica, da taxa de nucleação em um líquido super-resfriado a uma temperatura T . Ela foi manipulada para este formato já que todos os termos presentes podem ser obtidos diretamente através de simulações da dinâmica molecular.

Assim, é possível verificar se a teoria clássica é válida para o sistema CuZr por meio de comparações entre os valores diretos de taxa de nucleação gerados pela simulação e os valores obtidos utilizando a equação (6).

2.1.2. Velocidade de crescimento

De acordo com a teoria clássica para o crescimento normal de cristais, a taxa de crescimento ou velocidade de crescimento de um cristal gerado em uma matriz super-resfriada é dada por:

$$v(T) = \frac{CLD(T)}{\sigma^2} \left[1 - \exp\left(\frac{-\Delta\mu(T)}{k_b T}\right) \right] \quad (7)$$

onde C é um parâmetro adimensional obtido por meio de um ajuste de dados, L é o espaçamento de rede normal à superfície do cristal, que para o caso do CuZr é de $L_{100}=1.66$ Å, $L_{110}=2.35$ Å e $L_{111}=2.88$ Å, de acordo com as principais direções cristalográficas de crescimento ([100], [110] e [111]), σ é um diâmetro de partícula de referência (obtido pelo primeiro pico da função de distribuição radial do átomo menos veloz) e $D(T)$ é o coeficiente de difusão do átomo menos veloz.

2.2. Dinâmica molecular

A dinâmica molecular clássica (Molecular Dynamics – MD) é um tipo de simulação numérica computacional onde as moléculas são consideradas constituídas por pontos e por ligações que podem ser rígidas ou flexíveis. As interações interatômicas e suas consequências são calculadas por meio da integração da segunda lei de Newton para uma grande quantidade de partículas (RAPAPORT, 2004).

O cálculo é realizado por meio das equações de médias de um conjunto (*ensemble*), do problema de N-corpos que são derivadas da mecânica estatística. De maneira simplificada, um conjunto termodinâmico descreve a coleção de estados possíveis de um sistema que são idênticos macroscopicamente, porém, diferentes microscopicamente. Cada conjunto geralmente tem alguma constante fixada, como a temperatura e o volume para que as integrações se tornem possíveis.

As simulações da dinâmica molecular são possíveis, pois, a média de uma determinada propriedade em um conjunto, ou seja, a propriedade observada macroscopicamente, se torna igual à média temporal com o tempo tendendo a infinito da simulação, o que é chamado pela física estatística de hipótese ergódica.

Uma peça essencial para a realização dos cálculos é o arquivo que descreve o potencial interatômico de energia dos átomos em estudo, de onde todas as outras grandezas são derivadas. Existem diversos tipos de potenciais, sendo os mais conhecidos o potencial de Lennard-Jones e o potencial do método do átomo imerso (Embedded-Atom Method – EAM), sendo o segundo particularmente mais utilizado para materiais metálicos (RAPAPORT, 2004).

O método da dinâmica molecular é principalmente utilizado na área de ciência dos materiais e na físico-química (ALDER, 2004), sendo também utilizada para o entendimento de biomoléculas (KARPLUS, 2002). Para o caso em estudo, o método possui particularmente grande valor devido ao fato de que algumas constantes da equação (6) são impossíveis de serem determinadas experimentalmente até o momento.

2.2.1. Algoritmo de Verlet

A partir do potencial interatômico são obtidas as acelerações dos átomos, e, para efetuar a integração da segunda lei de Newton e obter a partir das acelerações as velocidades, bem como o deslocamento dos átomos, se torna necessária a utilização de um método de integração numérica.

O algoritmo de Verlet é um algoritmo de integração numérica amplamente utilizado para integrar as leis de movimento de Newton, ou seja, para calcular trajetórias e velocidades dos átomos na dinâmica molecular (LOUP, 1967). A segunda lei de Newton para sistemas conservativos e no caso onde há uma variação de potencial é dada por:

$$M\ddot{\vec{x}}(t) = -\nabla V(\vec{x}(t)) \quad (8)$$

Onde M é a massa total, $\vec{x}(t)$ é o conjunto de vetores posição para todos os átomos, $\ddot{\vec{x}}$ é a aceleração ou segunda derivada do deslocamento dos átomos e V é a função de potencial interatômico. Manipulando a equação, obtêm-se:

$$\ddot{\vec{x}}(t) = -\frac{\nabla V(\vec{x}(t))}{M} = \vec{A}(\vec{x}(t)) \quad (9)$$

O algoritmo de Verlet diz que para a equação diferencial do tipo [9], é possível obter uma solução numérica da trajetória seguindo o método iterativo (LOUP, 1967):

$$\vec{x}_{n+1} = 2\vec{x}_n - \vec{x}_{n-1} + \vec{A}(\vec{x}_n)\Delta t^2 \quad (10)$$

para $n=1,2,\dots,m$.

Assim, é possível aplicar o algoritmo de Verlet ao problema, sendo a partir dele possível obter outro algoritmo de Verlet para a velocidade dos átomos. O método de Verlet possui vantagens em relação a outros métodos por possuir maior estabilidade e preservar as propriedades físicas do sistema, sendo o método de integração mais amplamente utilizado para a dinâmica molecular clássica (FRENKEL, 2001).

2.2.2. Conjuntos NVT, NPT E NVE

Os conjuntos NVT, NPT e NVE são diferentes conjuntos estatísticos usados pela mecânica estatística para descrever os possíveis estados de um sistema mecânico. No caso do NVT (ou ensemble canônico) são os estados possíveis onde a temperatura e volume são mantidos constantes (GIBBS, 1902).

Para o NPT (ou ensemble isotérmico-isobárico), são estados possíveis onde a pressão e temperatura são mantidas constantes e para o NVE (ou ensemble micro-canônico) o volume e a energia total do sistema são mantidos constantes (GIBBS, 1902; DILL, 2010).

Cada ensemble é utilizado de acordo com o fenômeno físico que se deseja estudar e as condições que se deseja obter. Para o caso de estabilização da temperatura do sistema, por exemplo, os ensembles NVT ou NPT são uma boa opção.

2.2.3. Método do Átomo Imerso (Embedded Atom Method) – EAM

O método do átomo imerso, ou EAM, é um método utilizado para descrever o potencial interatômico de metais, principalmente. Nele é levado em consideração que cada átomo está imerso na nuvem eletrônica criada pelos outros átomos (DAW, 1993). Esse método é utilizado devido à sua alta eficácia em descrever ligações metálicas, sendo superior a potenciais convencionais de duplas de átomos emparelhados. O potencial de estilo EAM é descrito para um átomo i interagindo com um átomo j por (DAW, 1983):

$$E_i = F_\alpha \left(\sum_{i \neq j} \rho_\beta(r_{ij}) \right) + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \phi_{\alpha\beta}(r_{ij}) \quad (11)$$

onde $\phi_{\alpha\beta}$ é a função potencial da dupla de átomos i e j , r_{ij} é a distância entre os átomos, ρ_β é a contribuição pelo átomo j de tipo β à densidade de cargas negativas (ou densidade eletrônica) na localização do átomo i e F é uma função de imersão que descreve a energia necessária para posicionar o átomo i na nuvem de elétrons do átomo j .

O potencial EAM já foi utilizado para observação e estudo de diversos fenômenos em materiais metálicos com sucesso, como, por exemplo, o ponto de fusão (FOILES, 1989),

coeficiente de expansão térmica (FOILES, 1988), interdifusão em ligas (ADAMS, 1989) e observação de estrutura de contornos de grão (NOMURA, 1994).

2.2.4. LAMMPS

LAMMPS (*Large-scale Atomic/Molecular Massively Parallel Simulator*) é um código de dinâmica molecular clássica criado pelo Sandia National Laboratories do departamento de energia dos EUA. Ele é escrito em C++ e é aberto (*open-source*), o que significa que se pode adicionar funcionalidades e modificar o código conforme a necessidade.

O LAMMPS foi criado para facilitar o processamento em paralelo simultâneo utilizando técnicas de decomposição espacial, onde a região é dividida em subdomínios de igual custo computacional. Cada subdomínio é designado a um processador, que precisa armazenar informações de átomos “fantasmas”, ou seja, de átomos que estão na fronteira do subdomínio para estabelecer a continuidade dos cálculos.

Algumas vantagens de utilizar o LAMMPS como código para simulação são: quantidade de recursos prontos incluídos, possibilidade de modificação e adição de recursos, como tipos de átomos e interações diferentes, e a possibilidade de rodar simulações em paralelo com certa facilidade (LAMMPS, 2021).

3. Metodologia

Todas as simulações foram realizadas utilizando o software aberto LAMMPS, com o auxílio de uma workstation (processo FAPESP 2014/14396-6) e do cluster aguia4 da Universidade de São Paulo para efetuar os cálculos com alto custo computacional. Todos os scripts utilizados encontram-se nos apêndices desse trabalho, onde é possível encontrar mais detalhes técnicos sobre simulações individuais.

O potencial interatômico utilizado é do tipo EAM e foi criado pelo professor Howard Sheng da universidade de George Mason (SHENG, 2011). O foco desse trabalho foi investigar a cinética de cristalização da liga $\text{Cu}_{50}\text{Zr}_{50}$, liga metálica vítrea que serve como base para diversos vidros metálicos baseados em Cu e Zr usados em uma variedade de aplicações.

3.1. Teoria Clássica da Nucleação

A seguir serão explicitados os métodos utilizados para obter todos os parâmetros físicos necessários para a aplicação da teoria clássica da nucleação e crescimento para o sistema em estudo.

3.1.1. Temperatura de fusão

A temperatura de fusão foi determinada por meio de simulações de uma lamela de líquido interna e duas lamelas de sólido cristalino externas em aproximadamente trinta temperaturas diferentes próximas da temperatura esperada de fusão pela regra das misturas. Dessa forma, pôde-se evitar o problema de superaquecimento do sólido, sendo a lamela cristalina um bom fornecedor de sítios de nucleação heterogênea.

Então, após realizar várias simulações, uma reta foi ajustada aos pontos obtidos no gráfico de temperatura versus derivada da energia potencial. A intersecção com o ponto de derivada de energia zero forneceu então o ponto de equilíbrio entre a fase líquida e a fase sólida do sistema, ou seja, a temperatura de fusão.

3.1.2. Coeficiente de difusão

O coeficiente de difusão para os átomos de Zr e Cu foi obtido por meio de simulações em diferentes temperaturas onde foi registrado o deslocamento quadrático médio da média dos dois átomos e dos mesmos individualmente. Por meio do coeficiente angular da curva de deslocamento quadrático médio versus tempo e utilizando a relação de Einstein descrita na equação (12), foi então possível obter o coeficiente de difusão para diferentes temperaturas (KEFFER, 2002).

$$D \equiv \frac{1}{2d} \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{\langle [r(t_0 + t) - r(t_0)]^2 \rangle}{t} \quad (12)$$

Tendo em vista que a difusão de átomos no estado de líquido super-resfriado normalmente não segue a relação de Arrhenius para difusão, foi esperado que a equação de

Vogel-Fulcher-Tammann (13) fosse uma boa expressão para adequar uma curva aos dados obtidos e assim fornecer o coeficiente de difusão em função da temperatura.

$$D = D_0 \exp\left(\frac{B_0}{T - T_0}\right) \quad (13)$$

3.1.3. Entalpia de Fusão

A entalpia de fusão foi determinada por meio de uma simulação de um líquido sendo resfriado e de um sólido sendo aquecido em um intervalo próximo à temperatura de fusão com ambas as simulações registrando a entalpia em função da temperatura. Assim, a entalpia de fusão pôde ser determinada calculando a diferença de entalpia do sólido e do líquido na temperatura de fusão, ambas calculadas pela definição de entalpia pela termodinâmica clássica que relaciona a entalpia à energia interna, pressão e volume.

3.1.4. Raio crítico

Para determinar o raio crítico para um núcleo de CuZr formado dentro de uma matriz amorfa de Cu₅₀Zr₅₀, foi preciso realizar simulações com super-resfriamentos térmicos de 5%, 10%, 15% e 20%. Nessas simulações um volume de raio especificado foi ‘recortado’ da matriz de líquido super-resfriado e então um núcleo esférico de mesmo raio foi inserido no lugar.

Então, para diferentes raios, a derivada da curva de energia potencial total do sistema pôde ser calculada e, semelhante ao que foi realizado para a temperatura de fusão, pôde ser determinado em que raio essa derivada era zero, o que determina um máximo local de energia e conseqüentemente um núcleo em equilíbrio com a fase super-resfriada, nem crescendo e nem diminuindo. Ou seja, o raio que gera uma derivada zero da energia potencial possui o raio crítico para um dado super-resfriamento.

3.1.5. Volume molar, densidade atômica e núm. de átomos no núcleo crítico

Já que um núcleo formado no sistema basicamente consiste da fase CuZr que possui uma estrutura do tipo B2, para determinar seu volume molar foi preciso realizar simulações dessa estrutura em aquecimento registrando o volume molar em função da temperatura. Essa relação é linear e por meio da adequação de uma reta obtém-se facilmente os parâmetros de expansão volumétrica da estrutura, a expressão que descreve a expansão é dada pela equação (14).

$$V_{mol} = V_0 + \alpha(T_m - \Delta T) \quad (14)$$

Além disso, nota-se que a densidade relativa ao número de átomos por unidade de volume ρ^* é simplesmente o inverso do volume molar e que também foram necessárias diversas simulações com super-resfriamentos variados para obter o volume molar e o número de átomos por unidade de volume ρ para a estrutura amorfa do líquido super-resfriado em função da temperatura.

O número de átomos no núcleo de tamanho crítico é então facilmente determinado pela divisão do volume do núcleo crítico pelo volume molar crítico, obtendo-se assim o número de mols presente no núcleo crítico n^* . Nota-se que essa operação também é equivalente a multiplicar o volume do núcleo crítico pela densidade de átomos no mesmo, obtendo-se a expressão (15).

$$n^* = \frac{4\pi(r^*)^3}{3V_{mol}^*} = \frac{4\pi\rho^*(r^*)^3}{3} \quad (15)$$

3.1.6. Energia de superfície sólido/líquido

A energia de superfície sólido/líquido foi obtida por meio da CNT, já que, de acordo com a teoria, o super-resfriamento deve ser inversamente proporcional ao raio crítico seguindo a relação (16) (LIU, 2013). Com isso, por meio dessa equação uma curva pôde ser adequada aos dados e, como todos os parâmetros são conhecidos menos este, a energia superficial sólido/líquido pode ser obtida diretamente pelo ajuste matemático ao mesmo tempo que se verifica se o sistema segue ou não a CNT, ou seja, havendo ajuste sabe-se que o sistema pode ser descrito pela CNT.

$$r^* = \frac{2\gamma_{S/L}T_mV_{mol}}{\Delta H_m\Delta T} \quad (16)$$

3.1.7. Taxa de nucleação e Velocidade de crescimento

Após a obtenção de todos os parâmetros necessários por meio de simulações da dinâmica molecular, a equação (6) foi utilizada para calcular a taxa de nucleação e a equação (7) foi utilizada para obter uma expressão para a velocidade de crescimento que foi utilizada para verificar os resultados diretos de nucleação obtidos por simulação.

3.2. Simulações diretas

Quando possível, foi simulado diretamente o fenômeno físico envolvido na propriedade que se desejou obter para que as propriedades referentes a cinética de cristalização fossem obtidas diretamente. Para a taxa de nucleação, a princípio a simulação de um grande volume de átomos por um grande tempo faria com que a nucleação espontânea de núcleos acontecesse e para a velocidade de crescimento, a simulação de núcleos viáveis imersos em uma matriz de líquido super-resfriado forneceria diretamente a taxa que esses núcleos cresceram por unidade de tempo.

4. Resultados e discussões

Nesse momento serão apresentados e discutidos os resultados obtidos por meio da simulação da dinâmica molecular clássica do sistema $\text{Cu}_{50}\text{Zr}_{50}$ e os resultados das previsões da teoria clássica para o sistema.

4.1. Temperatura de fusão

Por meio da simulação em diversas temperaturas do sistema constituído de duas lamelas sólidas de ZrCu envolvendo uma lamela líquida de $\text{Cu}_{50}\text{Zr}_{50}$, foi possível montar o gráfico exibido na Figura 1, onde é ilustrada a derivada da curva de energia potencial em

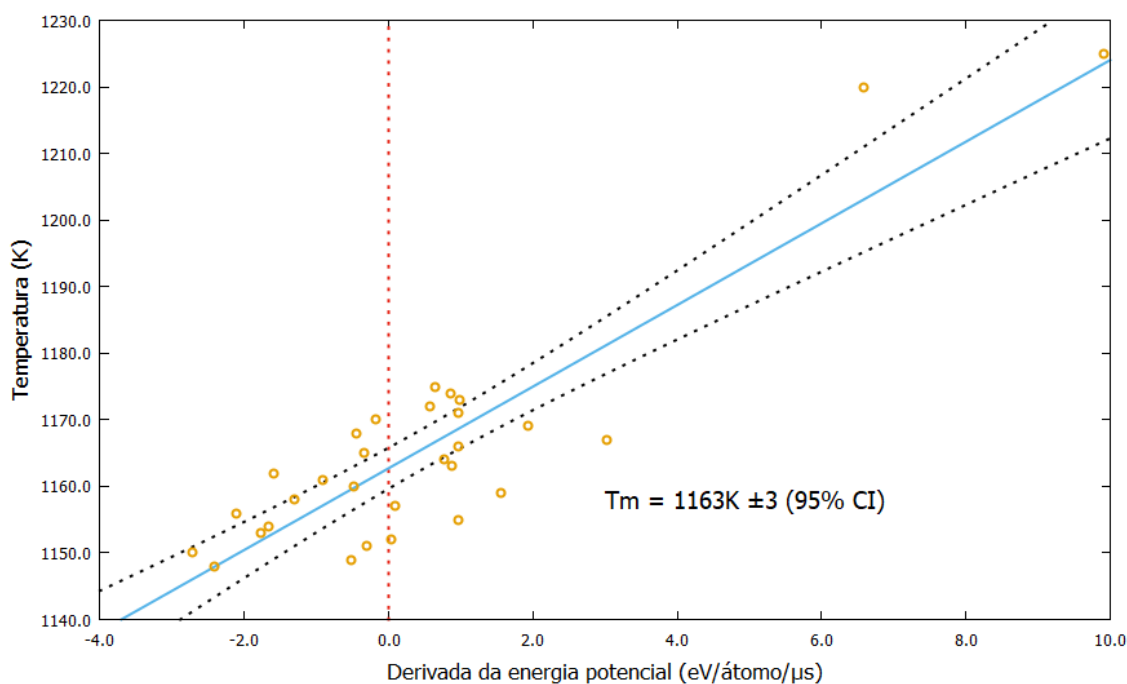
relação ao tempo em função da temperatura do sistema e a reta obtida por regressão linear dos dados juntamente com seu erro.

Com isso, ao pegar o ponto da reta adequada aos dados com inclinação da energia potencial igual a zero, que é onde o estado sólido e o líquido encontram-se em equilíbrio termodinâmico, ou seja, o sistema não se altera com o tempo, encontra-se a temperatura de fusão da liga.

Foi obtida a temperatura de fusão de 1163 K para o sistema estudado, temperatura que apresenta variação de aproximadamente 3,7% em relação à temperatura de fusão experimental de 1208 K relatada na literatura (BRAGA, 1998). Essa pequena variação entre os resultados indica que a simulação realizada possui uma grande precisão de resultados e atua como uma demonstração inicial da capacidade de simulações desse gênero em gerar resultados físicos significativos.

A ocorrência de variações em relação aos resultados experimentais é inerente a esse tipo de simulação, que consegue de maneira muito efetiva aproximar a interação quântica entre os átomos a uma energia potencial e leis de Newton que descrevem a interação de corpos clássicos. Essa variação não deve ser um problema para o cálculo do restante dos parâmetros desde que estes sejam calculados em relação à temperatura de fusão simulada e não à real.

Figura 1: Temperatura x Inclinação da curva de energia potencial com regressão linear, erro (95% de confiança) e temperatura de fusão obtida.



Fonte: Próprio autor.

4.2. Coeficiente de difusão

O coeficiente de difusão foi calculado utilizando o MSD médio juntamente com o MSD individual dos átomos de Zr e Cu em um sistema de 8000 átomos nas temperaturas de entrada de 800, 825, 850, 875, 900, 925, 950, 1000 e 1100 K. Só foram calculados pontos abaixo do ponto de fusão já que é somente o comportamento da difusão do líquido super-resfriado que se relaciona com a nucleação, pois acima de T_m esta não é termodinamicamente favorável.

Verificando os valores obtidos, nota-se que são os átomos de Zr que apresentam uma difusão mais lenta, o que faz com que os valores relativos ao Zr também sejam de interesse. Os valores obtidos para os dois cálculos são listados na Tabela 1, a variação das temperaturas em relação a temperatura de entrada se dá devido a flutuações na estabilidade da simulação que são inerentes ao método.

Tabela 1: Coeficiente de difusão médio em diferentes temperaturas.

Temperatura (K)	Coef. de Difusão Médio (m^2/s)	Erro da regressão (95% de confiança)	Coef. de Difusão Zr (m^2/s)	Erro da regressão (95% de confiança)
807,5	4,9e-11	1,8e-13	3,6e-11	2,0e-13
825,9	7,4e-11	1,7e-13	5,5e-11	1,5e-13
853,0	1,1e-10	1,6e-13	7,9e-11	1,4e-13
879,9	1,5e-10	6,0e-13	1,2e-10	5,4e-13
900,1	2,1e-10	2,8e-13	1,6e-10	3,6e-13
918,3	9,8e-10	2,9e-13	2,0e-10	2,9e-13
941,1	3,3e-10	3,6e-13	2,7e-10	4,4e-13
1004,4	5,3e-10	6,1e-13	5,3e-10	6,1e-13
1103,6	9,8e-10	9,5e-13	1,24e-09	1,7e-10

Fonte: Próprio autor.

Assim, a adequação da equação VFT aos dados de difusão média pôde ser realizada para descrever a variação do coeficiente com a temperatura e obter os coeficientes da equação. A curva adequada para o intervalo de temperatura em que o sistema se encontra no estado de líquido super-resfriado é exibida na Figura 2, enquanto os parâmetros relativos à equação (13) e seus erros são exibidos na Tabela 2, ambos para o coeficiente médio dos átomos.

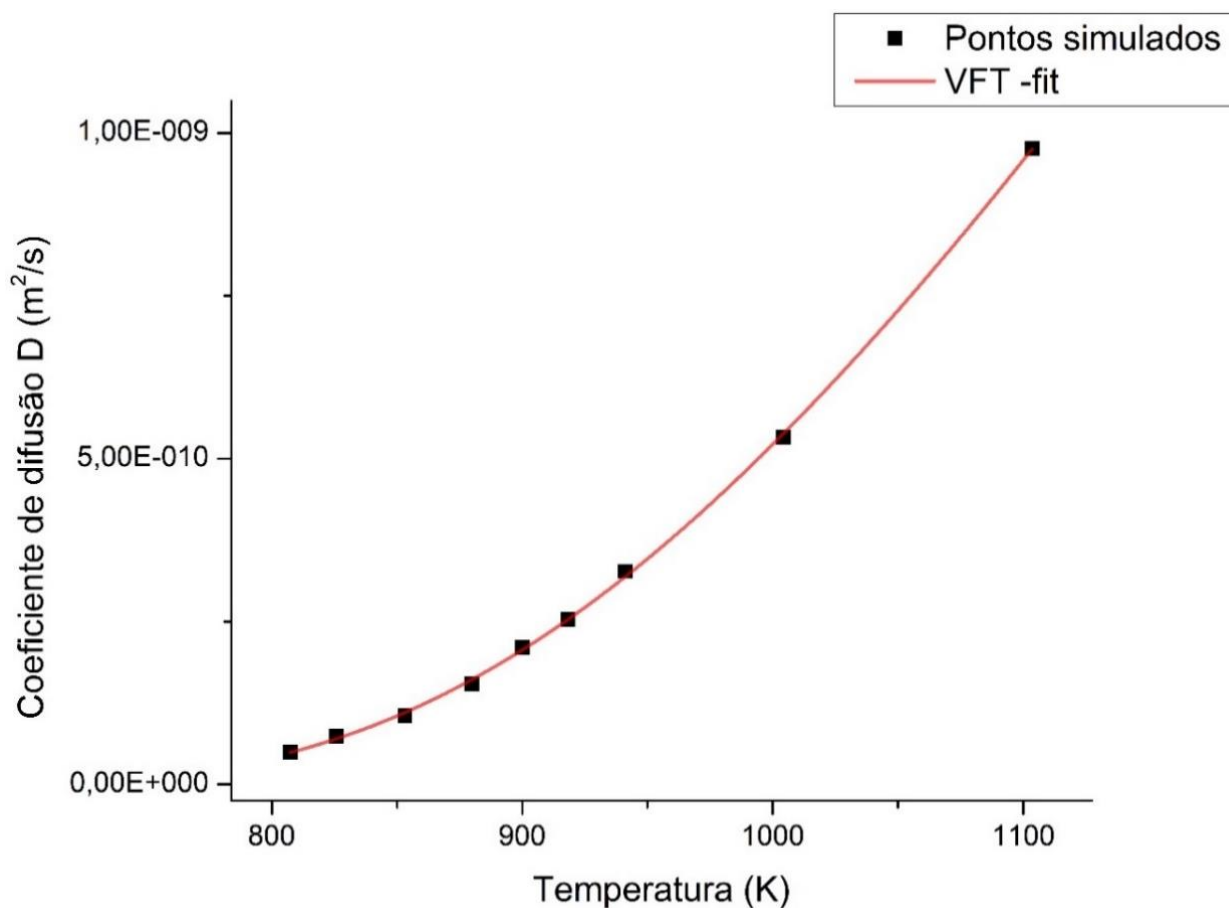
Tabela 2: Parâmetros obtidos pela adequação da equação VFT (13) aos dados de difusão média e erros com 95% de confiança.

D ₀	Erro	B ₀	Erro	T ₀	Erro
1,76E-8	0,61E-8	-1688,32	326,89	520,55	43,98

Fonte: Próprio autor.

No caso da difusão para os átomos mais lentos (Zr), a curva descrita pela equação (17) de Arrhenius para a difusão se adequou melhor aos pontos do que a VFT. Os dados obtidos para a regressão são exibidos na Tabela 3 e a curva obtida juntamente com os pontos da simulação são exibidos na Figura 3.

Figura 2: Pontos simulados e adequação da curva descrita pela equação VFT aos dados de difusão média.



Fonte: Próprio autor.

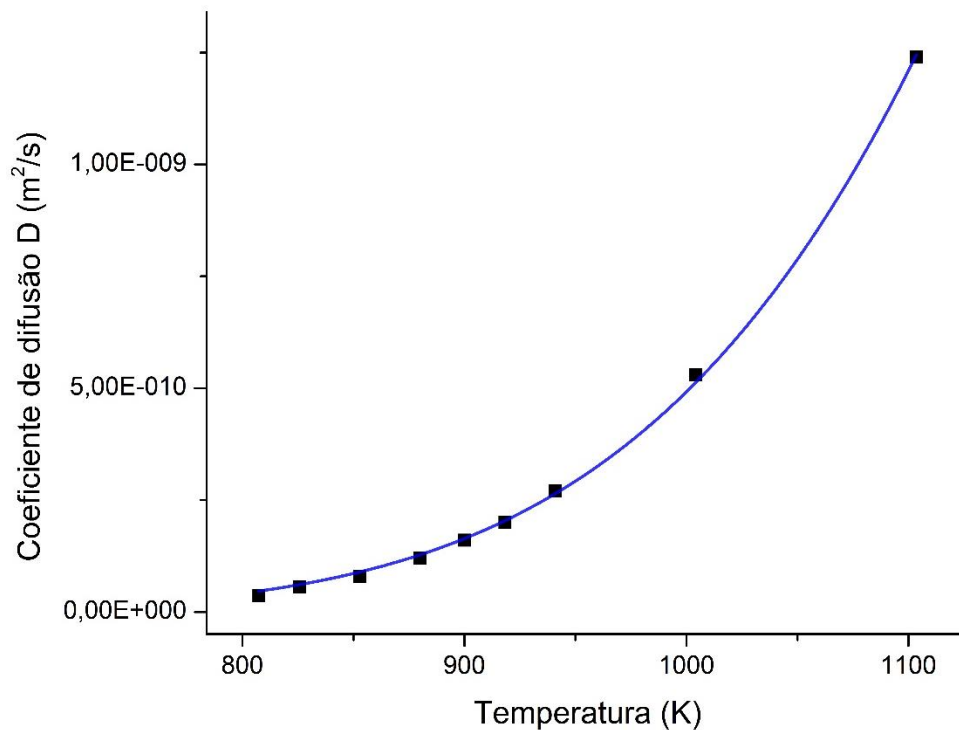
$$D = D_0 \exp\left(\frac{-B}{T}\right) \quad (17)$$

Tabela 3: Parâmetros obtidos para a regressão linear da equação (17) para os dados da difusão do Zr (átomo mais lento) e erros com 95% de confiança.

D_0	Erro	B	Erro
9,78E-6	2,18E-6	9898,60	243,10

Fonte: Próprio autor.

Figura 3: Pontos simulados e equação de Arrhenius (17) adequada aos dados de difusão para os átomos de Zircônio.



Fonte: Próprio autor.

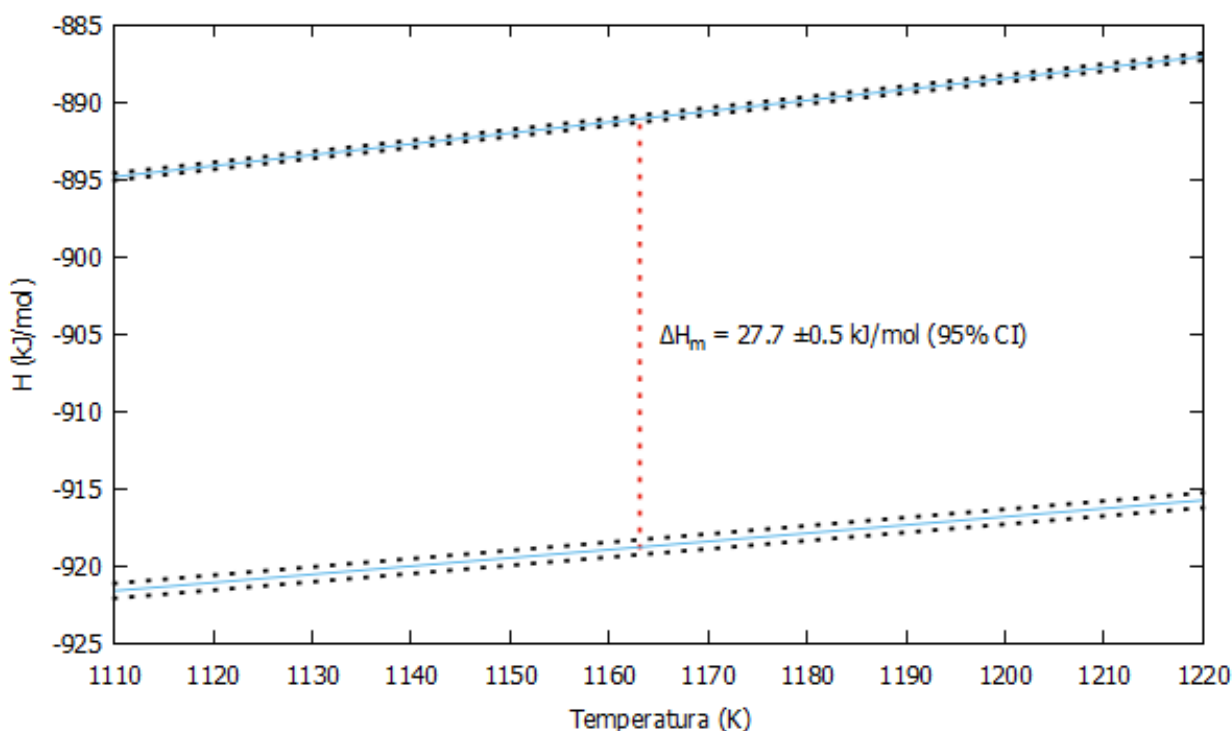
4.3. Entalpia de Fusão

Para obter a entalpia de fusão, primeiramente foi realizada uma simulação onde fosse garantida a fusão da liga a uma temperatura alta de 2000 K e, posteriormente, houvesse um resfriamento controlado do sistema no intervalo de 1220 K a 1180 K, com a gravação da entalpia e temperatura do sistema durante o processo. Em seguida, a liga no estado sólido cristalino CuZr (estrutura B2), foi simulada em seu aquecimento no mesmo intervalo de temperatura e com a gravação da entalpia e temperatura do sistema durante o processo.

Com isso, as curvas referentes à variação de entalpia no sistema para o estado sólido e líquido foram determinadas e conseqüentemente foi determinada qual a distância entre as retas no ponto de fusão. A Figura 4 exhibe o resultado das curvas e seus erros com 95% de confiança.

A entalpia de fusão determinada pela simulação foi de 27,7 kJ/mol para o sistema, valor um pouco distante do valor experimental disponível na literatura de 18,4 kJ/mol (28). Acredita-se que essa diferença entre os valores seja inerente ao método computacional de cálculo, que assume uma estrutura cristalina sem defeitos.

Figura 4: Curvas da entalpia de sólido em aquecimento e líquido em resfriamento utilizadas para obter ΔH_m .



Fonte: Próprio Autor.

4.4. Volume molar e densidades atômicas molares

Com a simulação do aquecimento até próximo da temperatura de fusão da fase CuZr (estrutura B2), pode-se obter um conjunto de dados que, ao serem adequados a uma reta, forneceram os seguintes parâmetros relativos à equação (14) para o volume molar: $\alpha = 6,39e-$

$10 \text{ m}^3/\text{mol.K} \pm 2,01\text{e-}12$ e $V_0=2,07\text{e-}5 \text{ m}^3/\text{mol} \pm 1,50\text{e-}09$ com 95% de confiança. Com isso, obtém-se a seguinte expressão para a densidade atômica no núcleo crítico:

$$\rho^* = \frac{1}{2,07 \times 10^{-5} + 6,39 \times 10^{-10} T} \quad (18)$$

Simulando diversas temperaturas para o líquido super-resfriado, também foi possível adequar uma reta que descrevesse o seu volume molar em função da temperatura com o formato da equação (14), porém, os parâmetros obtidos nesse caso foram: $\alpha= 1,33\text{e-}09 \text{ m}^3/\text{mol.K} \pm 5,44\text{e-}11$ e $V_0=2,05\text{e-}5 \text{ m}^3/\text{mol} \pm 5,55\text{e-}08$ com 95% de confiança. Com isso, obtém-se a seguinte expressão para a densidade atômica no líquido super-resfriado:

$$\rho = \frac{1}{2,05 \times 10^{-5} + 1,33 \times 10^{-9} T} \quad (19)$$

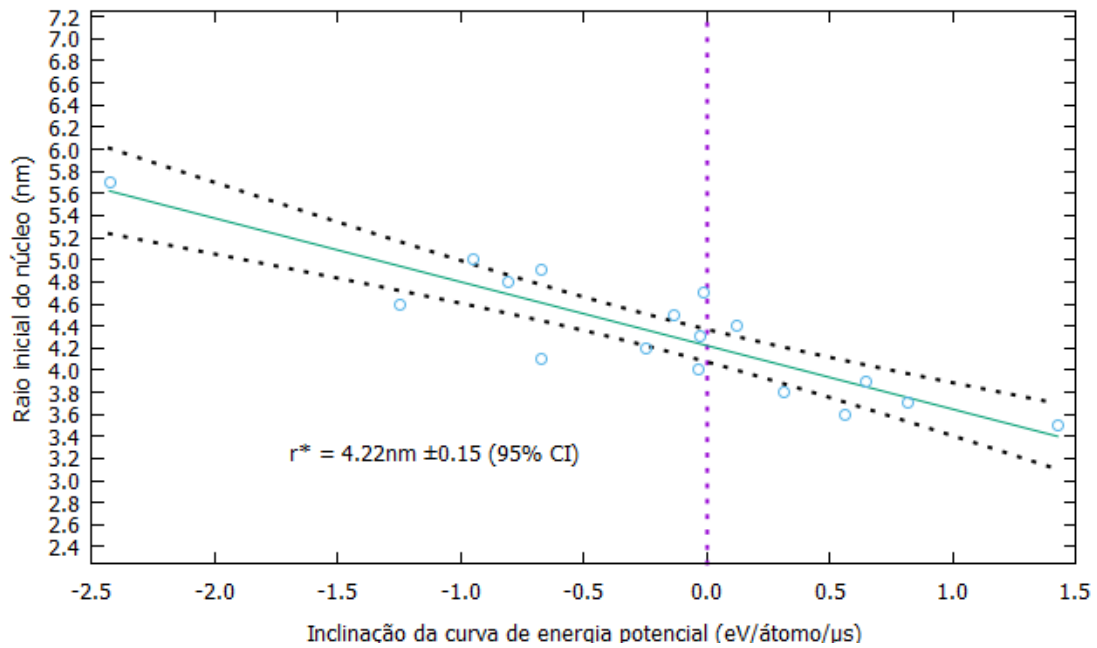
4.5. Energia de superfície sólido/líquido e raio crítico

Para a determinação do raio crítico, as simulações nos super-resfriamentos de 20%, 15%, 10% e 5% resultaram nos gráficos de inclinação da curva de energia potencial versus raio inicial do núcleo exibidos nas figuras 6 a 9, onde foi possível adequar a melhor reta e encontrar o ponto em que essa inclinação é zero, ou seja, o ponto de equilíbrio termodinâmico do núcleo com o líquido super-resfriado. Os resultados finais são exibidos na Tabela 4.

Com os resultados obtidos (Tabela 4), foi possível adequar a curva relativa à equação (16) nos dados e com isso obter a energia de superfície sólido/líquido do sistema. A Figura 10 exibe a adequação da curva aos dados, a energia de superfície sólido/líquido encontrada foi de $143,42 \text{ mJ/m}^2 \pm 12,00$ com 95% de confiança.

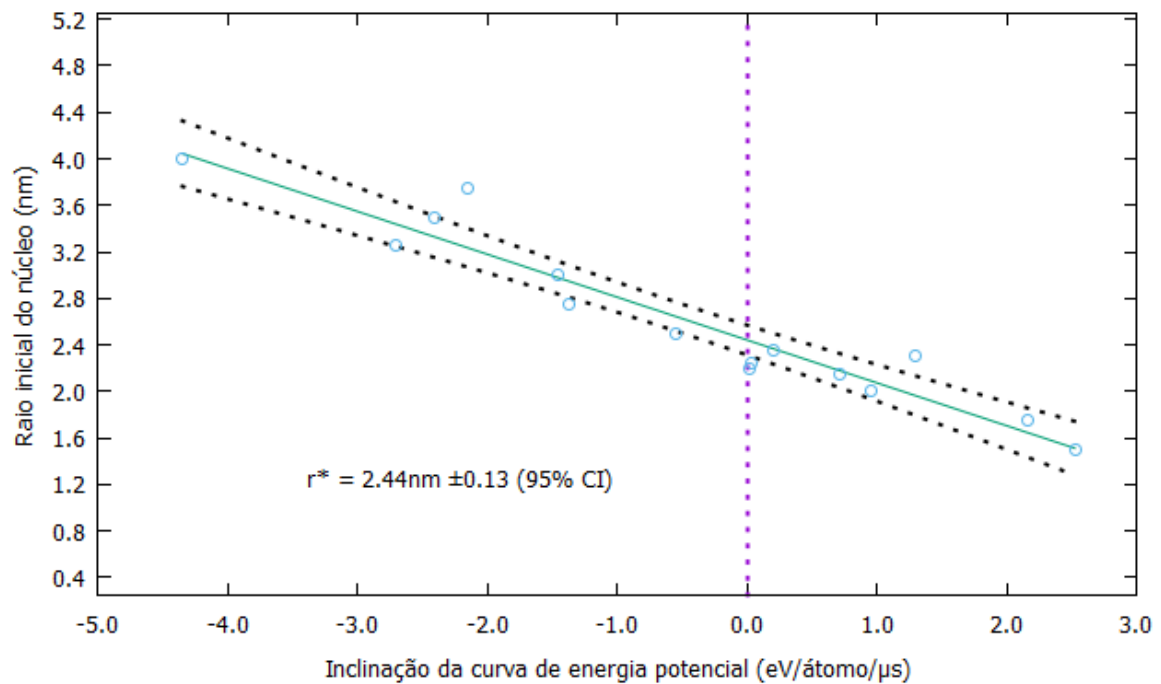
Pela Figura 10 nota-se que os valores de raio crítico encontrados seguem com um erro relativamente baixo o esperado pela teoria clássica, sendo um indicativo de que a liga segue o previsto pelo CNT, pois o comportamento pôde ser adequado pela expressão da teoria clássica.

Figura 6: Raio do núcleo em função da inclinação da curva de energia potencial para 5% de super-resfriamento.



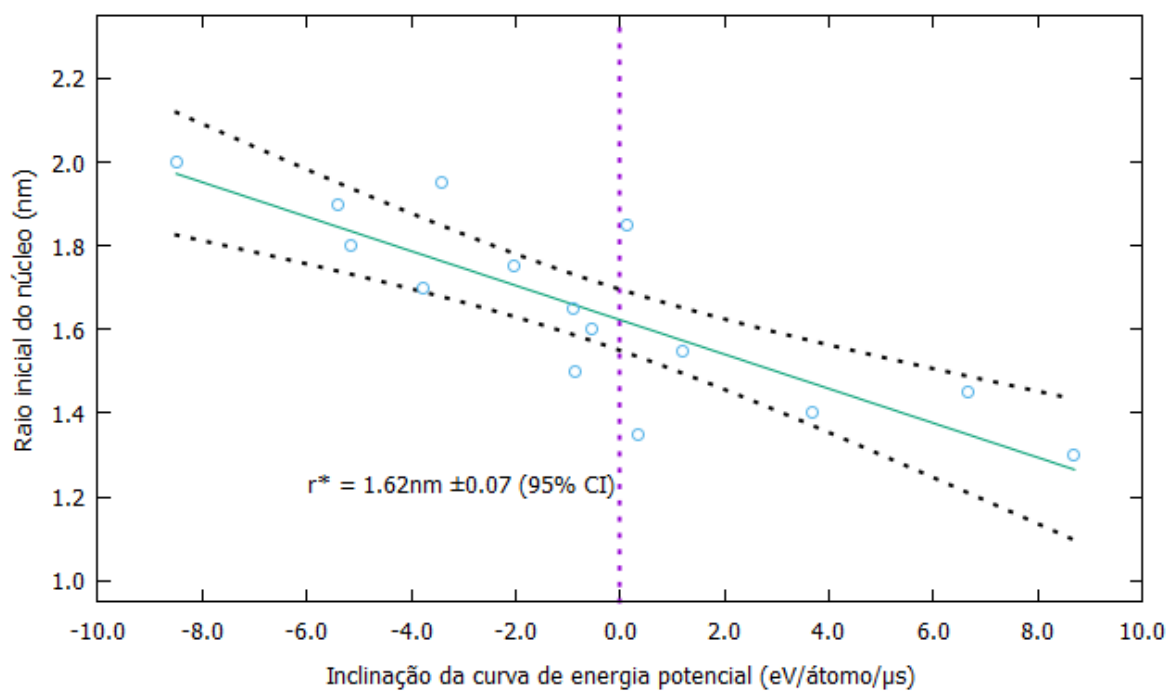
Fonte: Próprio autor.

Figura 7: Raio do núcleo em função da inclinação da curva de energia potencial para 10% de super-resfriamento.



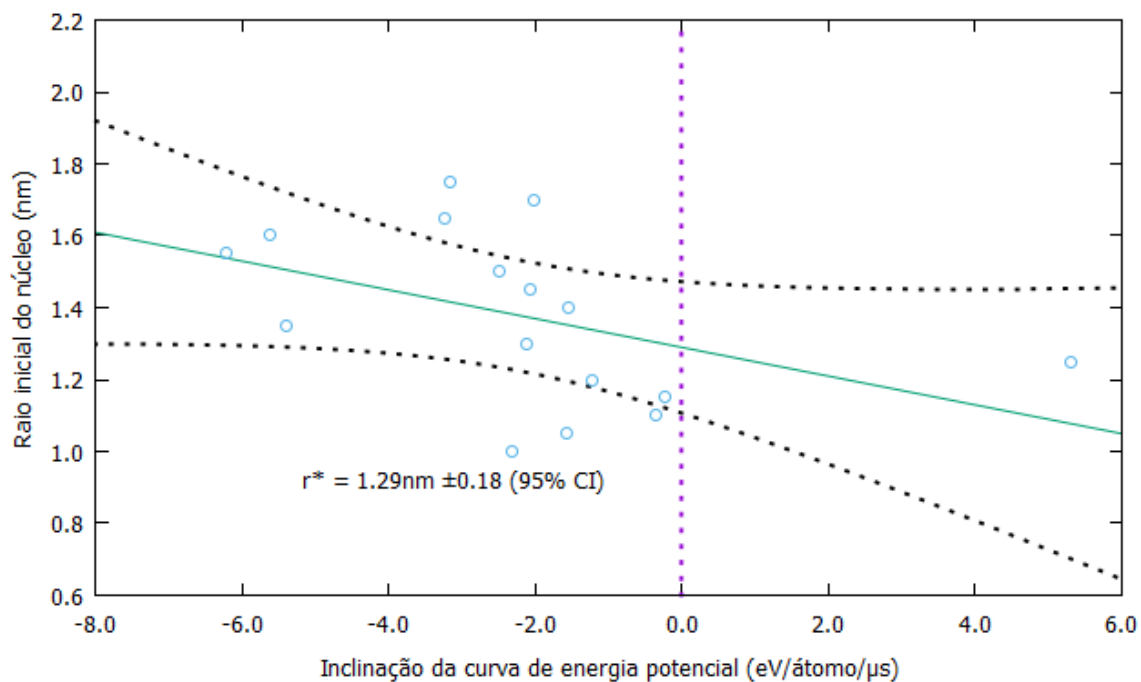
Fonte: Próprio autor.

Figura 8: Raio do núcleo em função da inclinação da curva de energia potencial para 15% de super-resfriamento.



Fonte: Próprio autor.

Figura 9: Raio do núcleo em função da inclinação da curva de energia potencial para 20% de super-resfriamento.



Fonte: Próprio autor.

Tabela 4: Raio crítico em função do super-resfriamento obtido para o sistema em estudo.

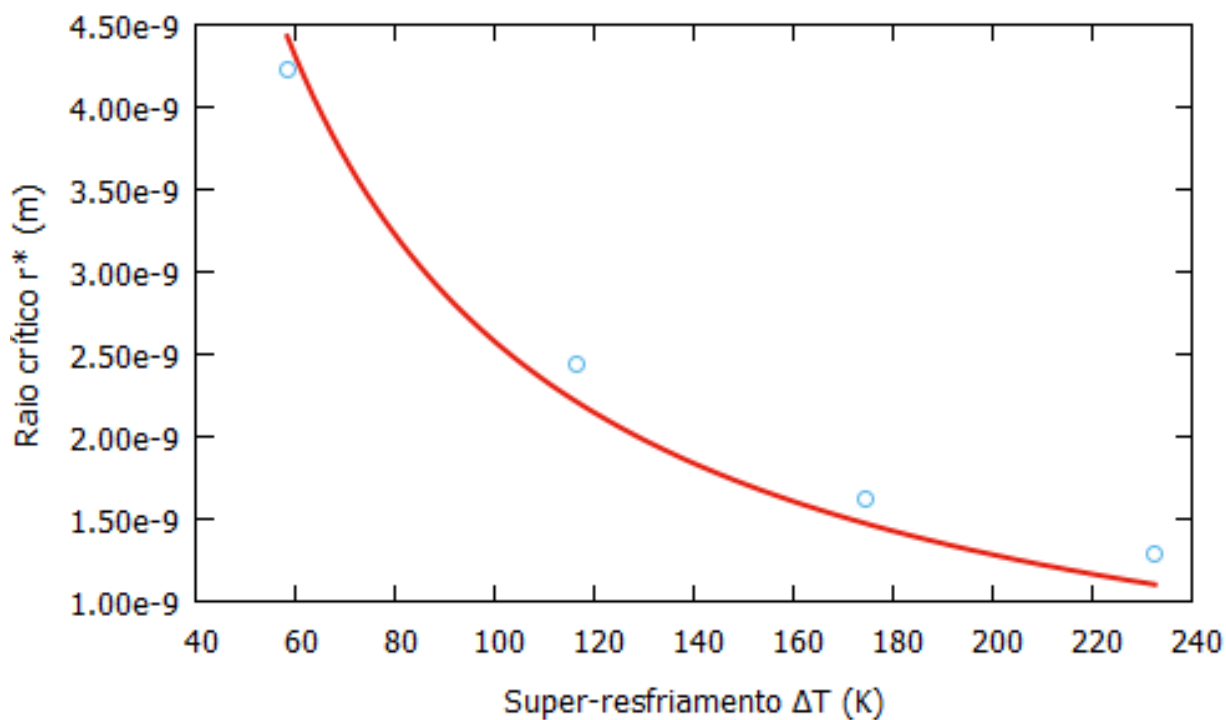
Raio crítico r^* (nm) (95% de confiança)	Super-resfriamento ΔT (K)	Super-resfriamento (%)
$4,22 \pm 0,15$	58,2	5%
$2,44 \pm 0,13$	116,3	10%
$1,62 \pm 0,07$	174,5	15%
$1,29 \pm 0,18$	232,6	20%

Fonte: Próprio autor.

Com a energia de superfície, obtém-se uma função que descreve o raio crítico em função do super-resfriamento do sistema, descrita pela expressão (19) em metros, o que será útil para se obter as expressões de velocidade de crescimento e taxa de nucleação.

$$r^* = \frac{2,58 \times 10^{-7} - 7,69 \times 10^{-12} \Delta T}{\Delta T} = \frac{2,58 \times 10^{-7} - 7,69 \times 10^{-12} (1163 - T)}{(1163 - T)} \quad (19)$$

Figura 10: Curva adequada do raio crítico em função do super-resfriamento.



Fonte: Próprio autor.

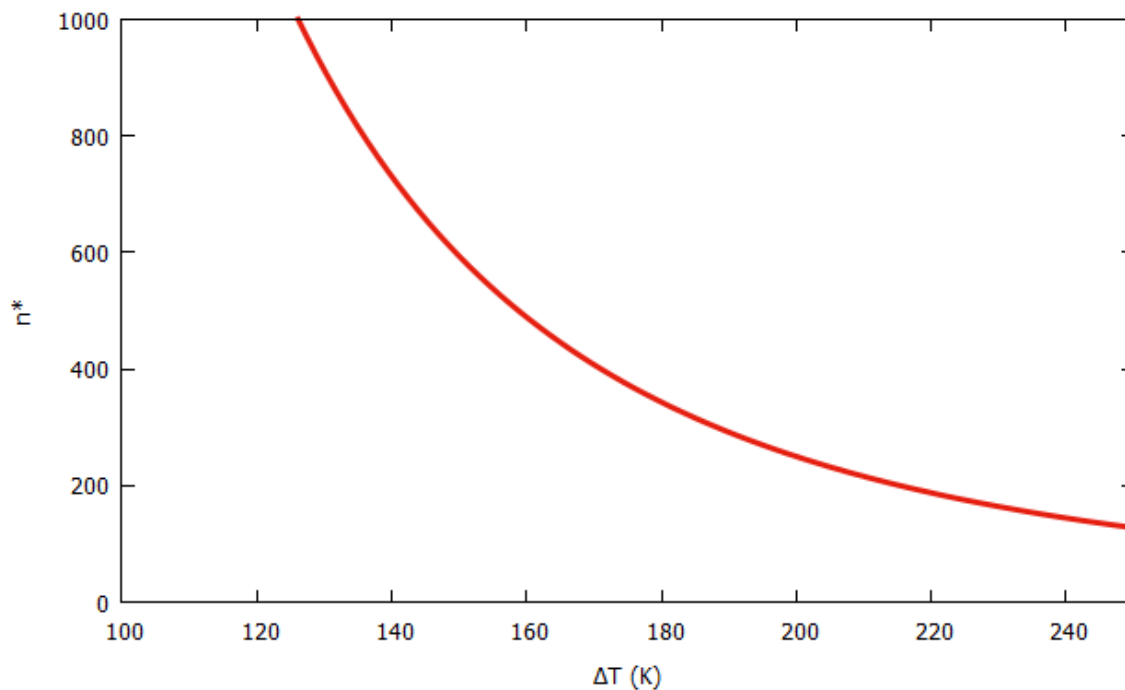
4.6. Número de átomos no núcleo crítico

Tendo obtido o volume molar em função da temperatura e o raio crítico em função do super-resfriamento, ao combinar as duas propriedades e substituindo T por $(1163-\Delta T)$, o número de átomos no núcleo crítico é facilmente obtido por meio da equação (15), resultando na seguinte expressão para o número de átomos no núcleo de tamanho crítico:

$$n^* = \frac{2,52 \times 10^{24} (2,58 \times 10^{-7} - 7,69 \Delta T \times 10^{-12})^3}{\Delta T^3 (2,14 \times 10^{-5} - 6,39 \times 10^{-10} \Delta T)} \quad (20)$$

Com isso, torna-se possível colocar em um gráfico essa expressão, evidenciando que a curva apresenta o comportamento esperado, ou seja, quanto maior o super-resfriamento, menor é a quantidade de átomos em um núcleo necessária para que a nucleação ocorra. A Figura 11 ilustra o comportamento da função.

Figura 11: Número de átomos de tamanho crítico em função do super-resfriamento para o sistema $\text{Cu}_{50}\text{Zr}_{50}$.



Fonte: Próprio autor.

4.7. Taxa de nucleação

Para o cálculo da função que descreve a taxa de nucleação, foi assumido que a distância característica de difusão λ é de 2 Å, visto que já é bem descrito na literatura que essa distância é menor do que o parâmetro de rede da estrutura do núcleo crítico, ou seja, ela deve ser menor do que 3,252 Å e que pouco impacta no resultado final (TIPEEV, 2019).

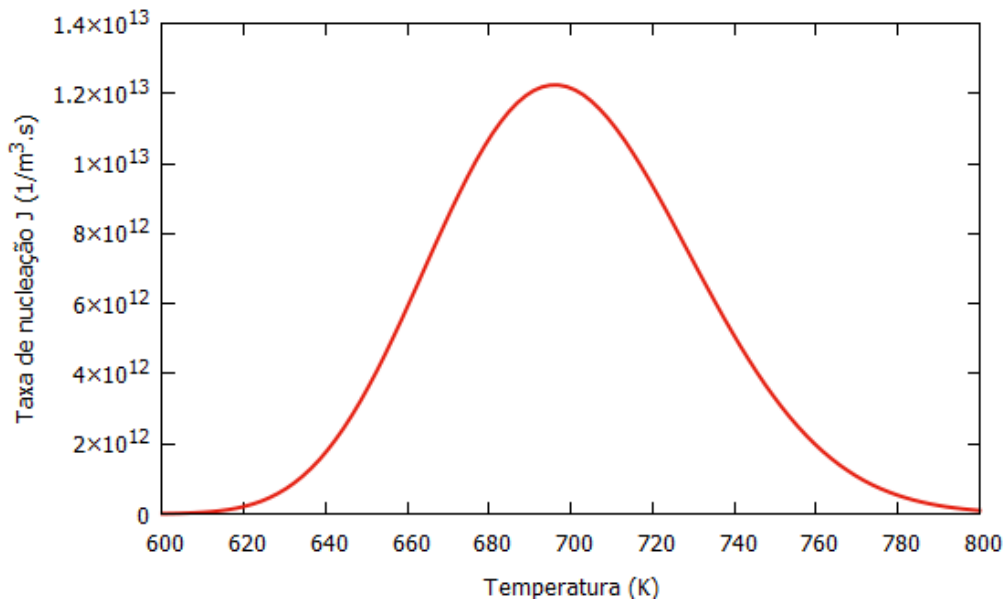
Substituindo os termos ΔT presentes nas expressões obtidas anteriormente por (1163-T), onde necessário, e combinando-as na equação (6), foi possível obter a expressão para a taxa de nucleação no sistema em $(\text{m}^3 \cdot \text{s})^{-1}$, exibida na equação (21) e assim o gráfico de taxa de nucleação exibido na Figura 12.

$$J = \frac{4,06 \times 10^{24} [(2,49 \times 10^{-7} + 7,69 \times 10^{-12} T)]^{\frac{1}{2}}}{(2,05 \times 10^{-5} + 1,33 \times 10^{-9} T)(2,07 \times 10^{-5} + 6,39 \times 10^{-10} T)^{\frac{1}{6}} T^{\frac{1}{2}}} h(T) \quad (21)$$

Onde de maneira a simplificar a exibição da equação (21), h (que por si só não possui significado físico direto) é dado por:

$$h(T) = \exp \left[\frac{-6,31 \times 10^{18} (2,07 \times 10^{-5} + 6,39 \times 10^{-10} T)^2}{(1163 - T)^2 T} - \frac{1688,32}{T - 520,55} \right] \quad (22)$$

Figura 12: Gráfico de taxa de nucleação em função da temperatura para o sistema $\text{Cu}_{50}\text{Zr}_{50}$ super-resfriado.



Fonte: Próprio autor.

Caso se deseje obter a expressão em função de ΔT basta substituir T por $(1163 - \Delta T)$ nas equações acima. Nota-se, pela Figura 12, que a liga apresenta taxas de nucleação máximas bem baixas comparadas a metais puros e ligas tradicionais, que se encontram na ordem de grandeza de $10^{34} - 10^{35} \text{ (m}^3 \cdot \text{s)}^{-1}$ (MAHATA, 2018; OKITA, 2017). Esses resultados possuem grande parte na explicação da alta capacidade de formação de vidro da liga estudada.

Teoricamente, como alternativa ao método anterior, seria possível obter a taxa de nucleação simplesmente simulando uma grande quantidade de átomos, esperando o tempo necessário para que houvessem eventos de nucleação e calculando uma média de núcleos que surgiram por unidade de tempo.

Para a obtenção de J por esse método, é necessário primeiro decidir qual o tamanho da simulação e qual tempo será necessário, onde a equação 21 e a Figura 12 podem ser utilizadas para fornecer uma boa estimativa. Observando a figura, nota-se que a taxa de nucleação máxima é de em torno de $1,2 \times 10^{13} \text{ (m}^3 \cdot \text{s)}^{-1}$, ou seja, para uma caixa de simulação cúbica de $1 \mu\text{m}$ de aresta, que já é uma simulação absurdamente grande, seria necessário em torno de um dia em tempo de simulação, ou seja, em torno de 10^{19} *timesteps*, o equivalente a centenas de milhões de anos de espera na vida real.

Visto que as simulações atingem no máximo o equivalente real na escala de nanosegundos, conclui-se que para o caso da liga estudada nesse trabalho, seria impossível observar o fenômeno de nucleação na simulação, já que a simulação é limitada pelo poder computacional e/ou pelo tempo de espera, e seu limite computacional está bem abaixo do necessário para que o tempo de espera seja praticável.

4.8. RDF e velocidade de crescimento

Para obter a velocidade de crescimento, foi preciso realizar simulações para determinar a função de distribuição radial (RDF) para os átomos mais lentos (Zr). Primeiramente foram realizados testes para verificar se a temperatura teria influência nas distâncias do primeiro pico, onde determinou-se que não havia influência significativa na posição, sendo a influência maior somente na intensidade do pico.

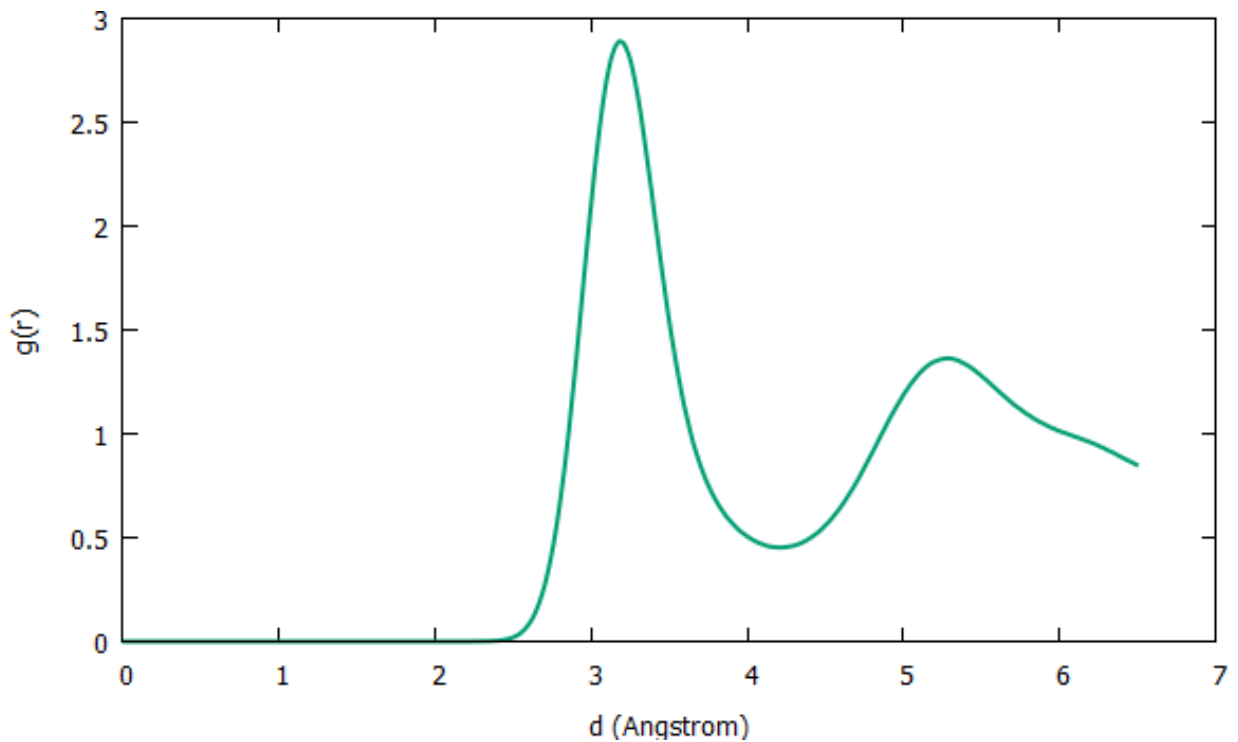
Então, o diâmetro de partícula de referência, σ , obtido, (distância do primeiro pico) foi de $3,18 \text{ \AA}$. Como exemplo é exibido na Figura 13 o RDF obtido para o líquido super-resfriado a 900 K . Além disso, nota-se pelo RDF, que como esperado para um material

amorfo, só existe um pico bem definido, demonstrando a ordem atômica somente a curtas distâncias.

Com todos os requisitos prontos, pode-se montar a função de velocidade de crescimento para uma direção média realizando a média aritmética dos espaçamentos de rede das direções de crescimento principais [100], [110] e [111]. Com essa média e combinando com os resultados obtidos anteriormente, foi possível obter a expressão (23) para a velocidade de crescimento média de um cristal.

Havendo obtido essas expressões, basta agora combinar com dados de velocidade de crescimento diretamente pelas simulações e utilizar essas expressões para comparar a curva aos dados gerados. Assim, é possível verificar se os dados possuem o comportamento esperado juntamente com a obtenção do valor da constante C.

Figura 13: Função de distribuição radial para o zircônio em uma matriz de $\text{Cu}_{50}\text{Zr}_{50}$ super-resfriado a 900K.



Fonte: Próprio autor.

$$v_{\text{média}}(T) = 2,30C e^{\frac{-9898,60}{T}} \times 10^4 \left[1 - e^{\left(\frac{2866,15(1163-T)}{T}\right)} \right] \quad (23)$$

Para obter a constante C, foram realizadas simulações de núcleos esféricos de diferentes raios acima do raio crítico em diferentes super-resfriamentos. Para cada situação,

foi observado o quanto equivalente em raio o núcleo ganhou em tamanho devido à adição de novos átomos ao mesmo, ou seja, foi observado o crescimento direto de cristais.

Para realizar esse acompanhamento de quantos átomos foram adicionados ao núcleo, foram utilizados os parâmetros de ordenamento q_4 e q_6 , que basicamente consistem de versões médias do parâmetro de ordenamento de ligação local e são calculados facilmente por meio do script aberto de Wolfgang Lechner (LECHNER, 2008), que utiliza o arquivo de posições atômicas como arquivo de entrada e fornece q_4 e q_6 para cada átomo. A obtenção da velocidade é feita realizando uma média do volume do núcleo antes e depois do crescimento utilizada para cada super-resfriamento, que é transformada em um raio médio, e conseqüentemente uma mudança de raio dividida pelo tempo de simulação.

As velocidades utilizadas para cada super-resfriamento foram as velocidades obtidas após a convergência, ou seja, após a independência do raio inicial do núcleo. Os resultados obtidos de velocidade em função da temperatura são exibidos na Tabela 5 e, com a obtenção dos mesmos, a equação (23) foi manipulada de forma que representasse uma reta de coeficiente angular C e os dados foram adequados para que uma regressão linear pudesse ser realizada.

É possível notar que os valores obtidos na Tabela 5 são próximos dos disponíveis na literatura referente a simulações (em torno de $1E-01$) (TANG, 2013), o que é uma boa indicação do sucesso do método empregado e, além disso, são diversas ordens de grandeza inferiores à valores típicos de velocidade de crescimento obtidos em metais puros (SUN, 2018). Os baixos valores obtidos de velocidade com as baixas taxas de nucleação em conjunto explicam grande parte do porquê da liga ser uma boa formadora de vidro e ser amplamente utilizada para produção de peças de 1 mm de espessura, mesmo não se tratando de uma liga com múltiplos componentes.

Tabela 5: Velocidades de crescimento obtidas em função da temperatura.

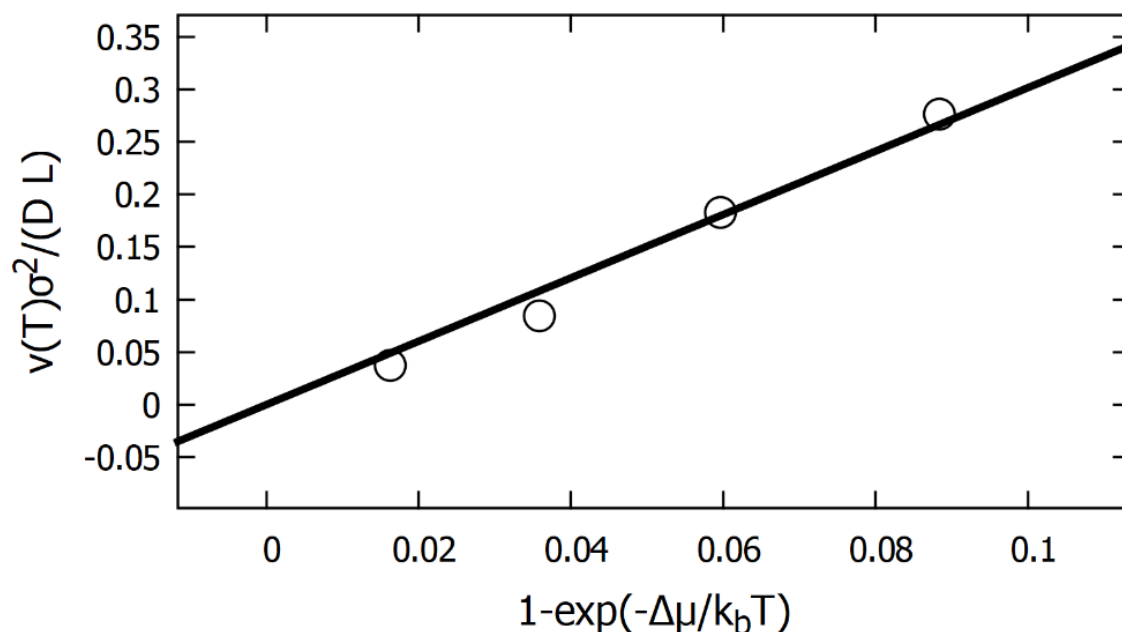
Temperatura (K)	Velocidade (m/s)
1104,85	1,10E-01
1046,70	1,51E-01
988,55	1,83E-01
930,40	1,50E-01

Fonte: Próprio autor.

Com a adequação dos dados (Figura 14), foi possível obter $C = 3,01 \pm 0,24$ com 90% de confiança. Na figura é possível notar que os dados foram muito bem adequados a uma reta,

o que significa que certamente em relação à velocidade de crescimento a liga segue a teoria clássica da nucleação, já que dados obtidos diretamente por dinâmica molecular foram bem descritos por uma equação proveniente da teoria clássica de crescimento de cristais.

Figura 14: Reta adequada aos dados de velocidade de crescimento obtidos diretamente.



Fonte: Próprio autor.

5. Conclusão

Com a obtenção por dinâmica molecular clássica de diversos parâmetros físicos da liga metálica $\text{Cu}_{50}\text{Zr}_{50}$, foi possível obter a curva de taxa de nucleação para a liga em função da temperatura, onde valores máximos de $1,2 \times 10^{13}$ ($1/\text{m}^3 \cdot \text{s}$) foram obtidos. Porém, devido ao baixo valor de taxa de nucleação, não foi possível comparar os valores obtidos pela CNT com a obtenção direta por simulação, já que a segunda não seria viável por falta de recursos computacionais e/ou tempo. Porém, a energia de superfície sólido/líquido foi obtida por meio da CNT, onde os dados exibiram uma ótima adequação à curva, sendo um indicativo de que a taxa de nucleação provavelmente segue a CNT.

Utilizando a teoria clássica do crescimento foi possível obter uma expressão para a velocidade de crescimento que carecia de um parâmetro de regressão, que foi obtido por meio de simulações diretas do crescimento de cristais esféricos de diferentes raios e em diferentes temperaturas. Os dados obtidos se adequaram bem ao previsto pela teoria clássica.

Os valores obtidos de taxa de nucleação e de velocidade de crescimento são diversas ordens de grandeza menores do que de metais convencionais, o que explica o porquê dessa liga possuir uma boa tendência de formação de vidro e conseqüentemente ser amplamente empregada na fabricação de pequenas peças metálicas vítreas.

De acordo com as evidências coletadas durante o percurso do trabalho, conclui-se que a liga $\text{Cu}_{50}\text{Zr}_{50}$ é uma liga que pode ser descrita adequadamente pela teoria clássica da nucleação e crescimento, assim como diversas outras ligas já relatadas na literatura.

6. Referências Bibliográficas

ADAMS. J. B.; FOILES. S. M.; WOLFER. W. G. Self-diffusion and impurity diffusion of fee metals using the five-frequency model and the Embedded Atom Method. **Journal of Materials Research**. v. 4, p. 102-112. 1989.

ALDER. B. J.; WAINWRIGHT. T. E. Studies in Molecular Dynamics. I. General Method. **The Journal of Chemical Physics**. v.31. 2004.

BRAGA. M. H. Experimental Liquidus Points and Invariant Reactions in the Cu-Zr System. **Zeitschrift für Metallkunde**. v. 89, p. 541-545. 1998.

DAW. S. M. Embedded-atom method: Derivation and application to impurities, surfaces, and other defects in metals. **Physical Review B**. v. 29. 1983.

DAW. S. M.; FOILES. S. M.; BASKES. M.I. The embedded-atom method: a review of theory and applications. **Materials Science Reports**. v.9, p. 251-310. 1993.

DILL. K. A.; BROMBERG. S.; STIGTER. D. **Molecular driving forces: Statistical Thermodynamics in Biology, Chemistry, Physics, and Nanoscience**. 2. ed. Garland Science. United States. 2010.

FOILES. S. M.; DAW. M. S.; Calculation of the thermal expansion of metals using the embedded-atom method. **Physical Review B**. v. 38. 1988.

FOILES. S. M.; ADAMS. J. B. Thermodynamic properties of fcc transition metals as calculated with the embedded-atom method. **Physical Review B**. v. 40. 1989.

FOKIN. V. M.; ABYZOV. A. S.; ZANOTTO. E. D.; CASSAR. D. R.; RODRIGUES. A. M.; SCHMELZER. J. W. P. Crystal nucleation in glass-forming liquids: Variation of the size of the "structural units" with temperature. **Journal of Non-Crystalline Solids**. v.447, p. 35-44. 2016.

FRENKEL. D.; SMIT. B. **Understanding molecular simulation**: From algorithms to applications. 2. ed. San Diego: Academic Press, 2001.

GIBBS. J. W. **Elementary Principles in Statistical Mechanics**. 1. ed. Charles Scribner's Sons. United States. 1902.

HERLACH. D. M.; COCHRANE. R. F.; EGRY. I.; FECHT. H. J.; GREER. A. L. Containerless processing in the study of metallic melts and their solidification. **International Materials Reviews**. v. 38, p. 273-347. 2013.

INOUE. A. Stabilization of metallic supercooled liquid and bulk amorphous alloys. **Acta Materialia**. v.48, p. 279-306. 2000.

KARPLUS. M.; MCCAMMON, A. Molecular dynamics simulations of biomolecules. **Nature structural e molecular biology**. v.9, p. 646-652. 2002.

KEFFER. D. **The Working Man's Guide to Obtaining Self Diffusion Coefficients from Molecular Dynamics Simulations**. 2002. Acesso em: 2 de outubro de 2021. Disponível em: < <http://www.utkstair.org/clausius/docs/che548/pdf/selfd.pdf> >

KELTON. K. F. Crystal Nucleation in Liquids and Glasses. **Solid State Physics**. v. 45, p. 75-177. 1991.

KLEMENT. W. J.; WILLENS, R. H. Non-crystalline structure in solidified gold-silicon alloys. **Nature**. v. 187, p. 869-870. 1960.

LAMMPS. **Molecular Dynamics Simulator**. Acesso em: 2 de outubro de 2021. Disponível em: <<https://lammps.sandia.gov/doc/Manual.html>>.

LAPLACE. P. S. **A Philosophical Essay on Probabilities**. New York. 1951.

LECHNER. W.; DELLAGO. C. Accurate determination of crystal structures based on averaged local bond order parameters. **The Journal of Chemical Physics**. v. 129. 2008.

LIU. J.; DAVIDCHACK. R. L.; DONG. H.B. Molecular dynamics calculation of solid–liquid interfacial free energy and its anisotropy during iron solidification. **Computational Materials Science**. v. 74, p. 92-100. 2013.

LOFFLER. J. F. Bulk metallic glasses. **Intermetallics**. v.11, p. 529-540. 2003.

LOUP. V. Computer "Experiments" on classical fluids. I. Thermodynamical Properties of Lennard -Jones Molecules. **Physical Review**. v. 159. 1967.

MAHATA. A.; ZAEEM. M. A.; BASKES. M. I. Understanding homogeneous nucleation in solidification of aluminum by molecular dynamics simulations. *Modelling and Simulation in Material Science and Engineering*. v.26. 2018.

MORGANA. M. T. Mechanical properties of bulk metallic glasses. **Progress in materials science**. v.55, p. 759-839. 2010.

NOMURA. M.; ADAMS. J. B. Mechanical properties of twist grain boundaries in Cu. **Interface Science**. v. 2, p. 137-146. 1994.

OKITA. S.; VERESTEK. W.; SAKANE. S.; TAKAKI. T.; OHNO. M.; SHIBUTA. Y. Molecular dynamics simulations investigating consecutive nucleation, solidification and grain growth in a twelve-million-atom Fe-system. **Journal of Crystal Growth**. v. 474, p. 140-145. 2017.

RAPAPORT. D. C. **The art of molecular dynamics simulation**. 2. ed. Cambridge University Press. United Kingdom. 2004.

SHENG. H. **Cu-Zr Interatomic EAM potential**. Acesso em: 2 de outubro de 2021. Disponível em: <<https://sites.google.com/site/eampotentials/Home/CuZr>>.

SUN.G.; XU.J.; HARROWELL. P. The mechanism of the ultrafast crystal growth of pure metals from their melts. **Nature Materials**. v.17, p. 881-886. 2018.

TANG. C.; HARROWELL. P. Anomalously slow crystal growth of the glass-forming alloy CuZr. **Nature Materials**. v.12, p. 507-511. 2013.

TIPEEV. A. O.; ZANOTTO. E. D. Nucleation kinetics in supercooled Ni₅₀Ti₅₀: Computer simulation data corroborate the validity of the Classical Nucleation Theory. **Chemical Physics Letters**. v.735. 2019.

WANG. W. H.; DONG. C.; SHEK. C. H. Bulk metallic glasses. **Materials science and Engineering: Reports**. v.44, p. 45-89. 2004.

WANG. Q.; WANG. L.; MA. M. Z.; BINDER. S.; VOLKMANN. T.; HERLACH. D. M.; WANG. J. S.; XUE. Q. G.; TIAN. Y. J.; LIU. R. P. Diffusion-controlled crystal growth in deeply undercooled melt on approaching the glass transition. **Physical Review B**. v.83. 2011.

Apêndice A – Script geral para a simulação da temperatura de fusão

```

#-----
# CuZr Tmelt determination
#
# method: intercalated liquid/solid lamellae at desired constant T
#-----

#-----

# 0-Set final Temperature

#-----
# set final constant T
variable TCONST equal 1125.0
#-----
# 1-Initialization
#-----
units metal
dimension 3
processors * * *
boundary p p p
atom_style atomic
pair_style eam/alloy
#-----
# 2-Read previously prepared liquid phase
#-----
read_data pos_solid_liquid.in
#-----
# 3-Settings
#-----

pair_coeff * * ZrCu.lammps.eam Cu Zr
neighbor 5 bin
neigh_modify every 1 delay 1 check yes
timestep 0.001
run_style verlet
min_style cg
thermo 1
thermo_style custom step etotal pe ke enthalpy temp press vol
thermo_modify norm yes format 2 %10.4f format 3 %10.4f format 4 %10.4f
format 5 %1.4f format 6 %1.0f format 7 %1.0f format 8 %1.2f
variable E equal etotal
variable POTE equal pe
variable KINE equal ke
variable H equal enthalpy
variable T equal temp

```

```
variable PR equal press
```

```
variable V equal vol
```

```
fix OUT all ave/time 1 1 1 v_E v_POTE v_KINE v_H v_T v_PR v_V ave one
file thermo_Tmelt.txt
```

```
#-----
# 4-Long run at constant T and P (1 bar)
#-----
```

```
variable doubleT equal ${TCONST}*2
velocity all create ${doubleT} 13 rot yes mom yes dist gaussian
fix 1 all npt temp ${TCONST} ${TCONST} 1 tri 1 1 5
run 525000
```

```
#-----
# 5-Final positions
# Trick for dumping positions only in the final timestep
```

```
#-----
dump 2 all atom 1 pos_Tmelt.atom
dump 3 all xyz 1 pos_Tmelt.xyz
minimize 1E15 1E15 0 0
undump 2
undump 3
```

```
#-----
# 8-Save final state
#-----
```

```
dump 2 all custom 1 restart_Tmelt_pos.txt id x y z
dump 3 all custom 1 restart_Tmelt_vel.txt id vx vy vz
minimize 1E15 1E15 0 0
undump 2
undump 3
```

```
#-----
# 9-Instant freezing to 0 K
#-----
```

```
unfix 1
fix 1 all box/relax tri 0 vmax 0.001
minimize 0 0 10000 100000
```

```
#-----
# 10-Positions at 0K
#-----
```

```
dump 2 all atom 1 pos_Tmelt0K.atom
dump 3 all xyz 1 pos_Tmelt0K.xyz
minimize 1E15 1E15 0 0
```

Apêndice B – Script geral da simulação do coeficiente de difusão

```

variable x equal 20
variable y equal 20
variable z equal 10
variable rho equal 3.252
variable t equal #insert desired temperature

# Problem setup

units metal
dimension 3
atom_style atomic
processors * * *
boundary p p p
neigh_modify delay 0 every 1
lattice sc ${rho}
region box block 0 $x 0 $y 0 $z
create_box 2 box
pair_style eam/alloy
pair_coeff * * ZrCu.eam.alloy Zr Cu

#-----
# make Zr atoms
#-----

create_atoms 1 region box

#-----
# make Cu atoms
#-----

lattice sc ${rho} origin 0.5 0.5 0.5
create_atoms 2 region box
variable temperature2 equal (($t)*2)
velocity all create ${temperature2} 97287 mom yes rot yes dist gaussian

#-----
# heat for melting
#-----

fix 11 all nvt temp 2000 2000 $(100*dt)
run 2000

#-----
# pressure relaxation
#-----

unfix 11
fix 11 all npt temp 2000 2000 $(100*dt) iso 0 0 $(1000*dt)
run 30000
#-----
# cooling down to the desired temperature to form supercooled liquid
#-----
unfix 11
fix 11 all nvt temp $t $t $(100*dt)
run 500
#-----
# pressure relaxation
#-----
unfix 11
fix 11 all npt temp $t $t $(100*dt) iso 0 0 $(1000*dt)
run 200000
#-----
unfix 11
fix 1 all nve
fix 2 all langevin $t $t $(100*dt) 498094

#-----

```

```
# equilibration run
#-----

thermo      1000
run         150000
unfix      2

#-----
# data gathering run
#-----

reset_timestep 0

#-----
# Compute msd for Zr atoms
#-----

group      111 type 1
compute    msd1 111 msd com yes
variable   twopointone equal c_msd1[4]/6/(step*dt*1.0e5+1.0e-6)
fix 14     all ave/time 1 100 100 c_msd1[4] file Zr_msd_avg

#-----
#Compute msd for Cu atoms
#-----

group      222 type 2
compute    msd2 222 msd com yes
variable   twopointtwo equal c_msd2[4]/6/(step*dt*1.0e5+1.0e-6)
fix 15     all ave/time 1 100 100 c_msd2[4] file Cu_msd_avg
thermo_style custom step temp c_msd1[4] v_twopointone c_msd2[4] v_twopointtwo
```

Apêndice C – Script da simulação da entalpia de fusão

```

#-----
# CuZr líquido, resfriamento do líquido
#-----

#-----

# 0- Set up temperatures

#-----

variable TINITIAL equal 1220.0

variable TFINAL equal 1150.0

#-----
# 1-Initialization
#-----

units metal
dimension 3
processors * * *
boundary p p p
atom_style atomic
pair_style eam/alloy

#-----
# 2-Read previously prepared liquid phase
#-----

read_data pos_liquid.in

#-----
# 3-Settings
#-----

pair_coeff * * ZrCu.lammps.eam Cu Zr

neighbor 5 bin
neigh_modify every 1 delay 1 check yes
timestep 0.001
run_style verlet
min_style sd
thermo 1
thermo_style custom step etotal pe ke enthalpy temp press vol

```

```

thermo_modify norm yes format 2 %10.4f format 3 %10.4f format 4 %10.4f
format 5 %1.4f format 6 %1.0f format 7 %1.0f format 8 %1.2f
variable E equal etotal
variable POTE equal pe
variable KINE equal ke
variable H equal enthalpy
variable T equal temp
variable PR equal press
variable V equal vol

fix OUT all ave/time 1 1 1 v_E v_POTE v_KINE v_H v_T v_PR v_V ave one
file thermo_liquid.txt

#-----
# 4-Cutout overlaps, cutoff from half minimum RDF found in liquid
# otherwise initial T diverges
#-----

delete_atoms overlap 2.0 all all compress yes

#-----
# 5- Initial minimization
#-----

fix 1 all box/relax tri 0 vmax 0.001
minimize 0 0 10000 100000

#-----
# 6- Initial equilibration at constant T and P
#-----

unfix 1

variable doubleT equal ${TINITIAL}*2

velocity all create ${doubleT} 13 rot yes mom yes dist gaussian

fix 1 all npt temp ${TINITIAL} ${TINITIAL} 1 tri 1 1 5

run 25000

#-----
# 7-Main cooling loop |dT/dt| = 1E12 (1 bar)
#-----

label loopcool
variable B equal ${TINITIAL}-10

```

```

unfix 1
fix 1 all npt temp $B $B 1 tri 1 1 5
run 10000

variable TINITIAL equal $B

#-----
# 8- End Main cooling Loop
#-----
if "$B > ${TFINAL}" then "jump script_CuZr_H_liquid.txt loopcool"
#-----
# CuZr sólido, aquecimento
#-----
#-----
# 0- Set up temperatures
#-----
variable TINITIAL equal 1110.0
variable TFINAL equal 1180.0

#-----
# 1-Initialization
#-----

units metal
dimension 3
processors * * *
boundary p p p
atom_style atomic
pair_style eam/alloy

#-----
# 2-Atom definition
#-----
# CuZr B2 structure

lattice custom 3.262 a1 1 0 0 a2 0 1 0 a3 0 0 1 &
basis 0 0 0 &
basis 0.5 0.5 0.5
region mybox prism -15 15 -15 15 -15 15 0 0 0 side in units lattice
create_box 2 mybox
create_atoms 1 region mybox basis 2 2
#-----
# 3-Settings
#-----
pair_coeff * * ZrCu.lammps.eam Cu Zr
neighbor 5 bin

```

```

neigh_modify every 1 delay 1 check yes
timestep 0.001
run_style verlet
min_style sd
thermo 1
thermo_style custom step etotal pe ke enthalpy temp press vol
thermo_modify norm yes format 2 %10.4f format 3 %10.4f format 4 %10.4f
format 5 %1.4f format 6 %1.0f format 7 %1.0f format 8 %1.2f
variable E equal etotal
variable POTE equal pe
variable KINE equal ke
variable H equal enthalpy
variable T equal temp
variable PR equal press
variable V equal vol

fix OUT all ave/time 1 1 1 v_E v_POTE v_KINE v_H v_T v_PR v_V ave one
file thermo_solid.txt
#-----
# 5- Initial minimization
#-----
fix 1 all box/relax tri 0 vmax 0.001
minimize 0 0 10000 100000
#-----
# 6- Initial equilibration at constant T and P
#-----
unfix 1
variable doubleT equal ${TINITIAL}*2
velocity all create ${doubleT} 13 rot yes mom yes dist gaussian
fix 1 all npt temp ${TINITIAL} ${TINITIAL} 1 tri 1 1 5
run 25000
#-----
# 7-Main heating loop |dT/dt| = 1E12 (1 bar)
#-----
label loopheat
variable B equal ${TINITIAL}+10
unfix 1
fix 1 all npt temp $B $B 1 tri 1 1 5
run 10000

variable TINITIAL equal $B

#-----
# 8- End Main heating Loop
#-----

if "$B < ${TFINAL}" then "jump script_CuZr_H_solid.txt loopheat"

```

Apêndice D – Script da simulação dos volumes molares

```

# Volume molar para o sólido cristalino
variable x equal 20
variable y equal 20
variable z equal 10
variable rho equal 3.252
variable t equal #Inserir temperatura desejada
units metal
dimension 3
atom_style atomic
processors * * *
package gpu force/neighbor 0 1 1
boundary p p p
neighbor_modify delay 0 every 1
lattice sc ${rho}
region box block 0 $x 0 $y 0 $z
create_box 2 box
pair_style eam/alloy/gpu
pair_coeff * * ZrCu.eam.alloy Zr Cu
#-----
# make Zr atoms
#-----
create_atoms 1 region box
#-----
# make Cu atoms
#-----
lattice sc ${rho} origin 0.5 0.5 0.5
create_atoms 2 region box
variable temperature2 equal (($t)*2)
velocity all create ${temperature2} 97287 mom yes rot yes dist
gaussian
#-----
# heat up to melt
#-----
reset_timestep 0
fix 11 all nvt temp 1200 1200 $(100*dt)
fix 14 all ave/time 1 100 100 temp vol file ZrCu_temp_vol.txt
run 200000
# Volume molar para o líquido super-resfriado
variable x equal 20
variable y equal 20
variable z equal 10
variable rho equal 3.252
variable t equal #Inserir temperatura desejada

# problem setup

```

```

units      metal
dimension  3
atom_style atomic
processors * * *
package gpu force/neighbor 0 1 1
boundary   p p p
neighbor_modify delay 0 every 1
lattice    sc ${rho}
region     box block 0 $x 0 $y 0 $z
create_box 2 box
pair_style eam/alloy/gpu
pair_coeff  * * ZrCu.eam.alloy Zr Cu
#-----
# make Zr atoms
#-----
create_atoms 1 region box
#-----
# make Cu atoms
#-----
lattice sc ${rho} origin 0.5 0.5 0.5
create_atoms 2 region box
variable temperature2 equal (($t)*2)
velocity     all create ${temperature2} 97287 mom yes rot yes dist
gaussian
#-----
# heat up to melt
#-----
fix          11 all nvt temp 2000 2000 $(100*dt)
run          2000
#-----
# pressure relaxation
#-----
unfix        11
fix          11 all npt temp 2000 2000 $(100*dt) iso 1 1 $(1000*dt)
run          30000
unfix        11
fix          11 all nvt temp $t $t $(100*dt)
run 500
reset_timestep 0
variable voluu equal vol
unfix        11
fix          11 all npt temp $t $t $(100*dt) iso 1 1 $(1000*dt)
fix          12 all ave/time 1 10000 10000 v_voluu file
ZrCu_sc_vol_temp.txt
run          200000
#-----

```

Apêndice E – Script geral da simulação do raio crítico

```

-----

# CuZr nucleation critical radius determination
# method: immersed nucleus at constant supercooling

#-----

#-----
# 0-Set final Temperature and nucleus radius (angstroms)
#-----

# set final constant T

variable TCONST equal #inserir temperatura desejada
variable RAD equal #inserir raio desejado

#-----
# 1-Initialization
#-----

units metal
dimension 3
processors * * *
boundary p p p
atom_style atomic
pair_style eam/alloy

#-----
# 2-Read previously prepared liquid phase
#-----

read_data pos_liquid.in

#-----
# 3-Cut spherical region of the liquid to place solid
#-----
region solid sphere 0.0 0.0 0.0 ${RAD} side in units box
delete_atoms region solid

#-----
# 4-Atom definition for the solid
#-----

```

```

# CuZr B2 structure

lattice custom 3.262 a1 1 0 0 a2 0 1 0 a3 0 0 1 &
basis 0 0 0 &
basis 0.5 0.5 0.5
create_atoms 1 region solid basis 2 2

#-----
# 5-Settings
#-----

pair_coeff * * ZrCu.lammps.eam Cu Zr
neighbor 5 bin
neigh_modify every 1 delay 1 check yes
timestep 0.001
run_style verlet
min_style cg
thermo 1
thermo_style custom step etotal pe ke enthalpy temp press vol
thermo_modify norm yes format 2 %10.4f format 3 %10.4f format 4 %10.4f
format 5 %1.4f format 6 %1.0f format 7 %1.0f format 8 %1.2f

variable E equal etotal
variable POTE equal pe
variable KINE equal ke
variable H equal enthalpy
variable T equal temp
variable PR equal press
variable V equal vol

fix OUT all ave/time 1 1 1 v_E v_POTE v_KINE v_H v_T v_PR v_V ave one
file thermo.txt

#-----
# 6-Cutout overlaps, cutoff from minimum RDF found in liquid
#   define nucleous group for dumps
#-----

delete_atoms overlap 2.0 all all compress yes

group nucleous region solid

#-----
# 7- Initial minimization
#-----

fix 1 all box/relax tri 0 vmax 0.001

```

```

minimize 0 0 10000 100000

#-----
# 8-Starting positions
#-----

dump 3 all atom 1 pos_all_start.atom
dump 4 all xyz 1 pos_all_start.xyz
dump 5 nucleous atom 1 pos_nucl_start.atom
dump 6 nucleous xyz 1 pos_nucl_start.xyz
minimize 1E15 1E15 0 0

undump 3
undump 4
undump 5
undump 6

#-----
# 9-Long run at constant T and P (1 bar)
#-----

unfix 1

variable doubleT equal ${TCONST}*2

velocity all create ${doubleT} 13 rot yes mom yes dist gaussian

fix 1 all npt temp ${TCONST} ${TCONST} 1 tri 1 1 5

compute RDFall all rdf 300 * * 1 1 1 2 2 1 2 2

compute RDFnucl nucleous rdf 300 * * 1 1 1 2 2 1 2 2

fix RDFall all ave/time 1 1 100000 c_RDFall ave running file rdf_all.txt
mode vector

fix RDFnucl nucleous ave/time 1 1 100000 c_RDFnucl ave running file
rdf_nucl.txt mode vector

run 500000

#-----
# 11-Final positions
# Trick for dumping positions only in the final timestep

```

```
#-----  
dump 3 all atom 1 pos_all.atom  
dump 4 all xyz 1 pos_all.xyz  
dump 5 nucleous atom 1 pos_nucl.atom  
dump 6 nucleous xyz 1 pos_nucl.xyz  
minimize 1E15 1E15 0 0  
  
undump 3  
undump 4  
undump 5  
undump 6  
  
#-----  
# 12-Save final state  
#-----  
dump 3 all custom 1 restart_all_pos.txt id x y z  
dump 4 all custom 1 restart_all_vel.txt id vx vy vz  
minimize 1E15 1E15 0 0  
undump 3  
undump 4  
#-----  
# 13-Instant freezing to 0 K  
#-----  
  
unfix 1  
  
fix 1 all box/relax tri 0 vmax 0.001  
  
minimize 0 0 10000 100000  
  
#-----  
# 14-Positions at 0K  
#-----  
  
dump 3 all atom 1 pos_all0K.atom  
dump 4 all xyz 1 pos_all0K.xyz  
dump 5 nucleous atom 1 pos_nucl0K.atom  
dump 6 nucleous xyz 1 pos_nucl0K.xyz  
minimize 1E15 1E15 0 0
```

Apêndice F – Script para obtenção da RDF do líquido super-resfriado.

```

variable    x equal 20
variable    y equal 20
variable    z equal 10
variable    rho equal 3.252
variable    t equal #inserir temperatura desejada

# problem setup

units       metal
dimension   3
atom_style  atomic
processors  * * *
boundary    p p p
neigh_modify      delay 0 every 1

lattice      sc ${rho}
region       box block 0 $x 0 $y 0 $z
create_box  2 box
pair_style   eam/alloy
pair_coeff   * * ZrCu.eam.alloy Zr Cu

#-----
# make Zr atoms
#-----
create_atoms 1 region box
#-----
# make Cu atoms
#-----
lattice sc ${rho} origin 0.5 0.5 0.5
create_atoms 2 region box
variable temperature2 equal (($t)*2)
velocity     all create ${temperature2} 97287 mom yes rot yes dist
gaussian

#-----
# heat up to melt
#-----
reset_timestep 0
fix          11 all nvt temp 1200 1200 $(100*dt)
run          200000
#-----
# pressure relaxation
#-----
unfix       11
fix         11 all npt temp 2000 2000 $(100*dt) iso 0 0 $(1000*dt)

```

```

run          30000

reset_timestep 0

#-----
# cooling down to the desired temperature to form supercooled liquid
#-----
unfix          11
fix           11 all nvt temp $t $t $(100*dt)
run 500

#-----
# pressure relaxation
#-----
unfix          11
fix           11 all npt temp $t $t $(100*dt) iso 0 0 $(1000*dt)
run          200000

#-----
unfix          11
fix           1 all nve
fix           2 all langevin $t $t $(100*dt) 498094
#-----
# equilibration run
#-----
thermo          1000
run           150000
unfix          2
#-----
# data gathering run
#-----

reset_timestep 0
group          111 type 1
compute        grzr 111 rdf 500 1 1
fix ave_gr_zr 111 ave/time 1 10000 10000 c_grzr[*] overwrite file gr-
zr.dat mode vector ave running

run 100000

```

Apêndice G – Script para obtenção de posições atômicas antes e depois do crescimento de um núcleo.

```

#-----
# CuZr nucleous growth
# method: immersed nucleous at constant supercooling
#-----

```

```

#-----
# 0-Set final Temperature and nucleus radius (angstroms)
#-----
# set final constant T
variable TCONST equal TEMPERATURE
variable RAD equal NUCLEUS_RADIUS

#-----
# 1-Initialization
#-----
units metal
dimension 3
processors * * *
boundary p p p
atom_style atomic
pair_style eam/alloy
#-----
# 2-Read previously prepared liquid phase
#-----
read_data pos_liquid.in
#-----
# 3-Cut spherical region of the liquid to place solid
#-----
region solid sphere 0.0 0.0 0.0 ${RAD} side in units box
delete_atoms region solid
#-----
# 4-Atom definition for the solid
#-----
# CuZr B2 structure
lattice custom 3.262 a1 1 0 0 a2 0 1 0 a3 0 0 1 &
basis 0 0 0 &
basis 0.5 0.5 0.5
create_atoms 1 region solid basis 2 2
#-----
# 5-Settings
#-----
pair_coeff * * ZrCu.eam.alloy Cu Zr

```

```
neighbor 5 bin
neigh_modify every 1 delay 1 check yes
# default timestep for unit metal is 0.001 ps
timestep 0.001
run_style verlet
min_style cg
thermo 1
thermo_style custom step etotal pe ke enthalpy temp press vol
thermo_modify norm yes format 2 %10.4f format 3 %10.4f format 4 %10.4f
format 5 %1.4f format 6 %1.0f format 7 %1.0f format 8 %1.2f
variable E equal etotal
variable POTE equal pe
variable KINE equal ke
variable H equal enthalpy
variable T equal temp
variable PR equal press
variable V equal vol
# the fix bellow is not printed during minimization runs
fix OUT all ave/time 1 1 1 v_E v_POTE v_KINE v_H v_T v_PR v_V ave one
file thermo.txt
#-----
# 6-Cutout overlaps, cutoff from minimum RDF found in liquid
#  define nucleous group for dumps
#-----
delete_atoms overlap 2.0 all all compress yes
group nucleous region solid
#-----
# 7- Initial minimization
#-----
fix 1 all box/relax tri 0 vmax 0.001
minimize 0 0 10000 100000
#-----
# 8-Register movie
#-----
dump 1 all atom 10000 traj_all.atom
dump 2 nucleous atom 10000 traj_nucl.atom
#-----
# 9-Starting positions
#-----
dump 3 all atom 1 pos_all_start.atom
```

```

dump 4 all xyz 1 pos_all_start.xyz
dump 5 nucleous atom 1 pos_nucl_start.atom
dump 6 nucleous xyz 1 pos_nucl_start.xyz
minimize 1E15 1E15 0 0
undump 3
undump 4
undump 5
undump 6

#-----
# 10-Long run at constant T and P (1 bar)
#-----
unfix 1
variable doubleT equal ${TCONST}*2
velocity all create ${doubleT} 13 rot yes mom yes dist gaussian
fix 1 all npt temp ${TCONST} ${TCONST} 1 tri 1 1 5
#compute RDFall all rdf 300 * * 1 1 1 2 2 1 2 2
#compute RDFnucl nucleous rdf 300 * * 1 1 1 2 2 1 2 2
#fix RDFall all ave/time 1 1 100000 c_RDFall ave running file rdf_all.txt
mode vector
#fix RDFnucl nucleous ave/time 1 1 100000 c_RDFnucl ave running file
rdf_nucl.txt mode vector
run 3000000

#-----
# 11-Final positions
# Trick for dumping positions only in the final timestep
#-----
dump 3 all atom 1 pos_all.atom
dump 4 all xyz 1 pos_all.xyz
dump 5 nucleous atom 1 pos_nucl.atom
dump 6 nucleous xyz 1 pos_nucl.xyz
minimize 1E15 1E15 0 0
undump 3
undump 4
undump 5
undump 6

#-----
# 12-Save final state

```

```
#-----  
dump 3 all custom 1 restart_all_pos.txt id x y z  
dump 4 all custom 1 restart_all_vel.txt id vx vy vz  
minimize 1E15 1E15 0 0  
undump 3  
undump 4  
#-----  
# 13-Instant freezing to 0 K  
#-----  
unfix 1  
fix 1 all box/relax tri 0 vmax 0.001  
minimize 0 0 10000 100000  
  
#-----  
# 14-Positions at 0K  
#-----  
dump 3 all atom 1 pos_all0K.atom  
dump 4 all xyz 1 pos_all0K.xyz  
dump 5 nucleous atom 1 pos_nuc0K.atom  
dump 6 nucleous xyz 1 pos_nuc0K.xyz  
minimize 1E15 1E15 0 0
```