

Universidad Politécnic de Cataluña
Departamento de Física
Doctorado en Física Computacional y Aplicada

Estudio de la inhomogeneidad elástica en vidrios metálicos en la mesoescala

Memoria presentada por
Jorge Enrique Velasco Cruz

Tesis presentada para obtener el grado de
Doctor por la Universidad Politécnic de Cataluña

Directores
Daniel Crespo Artiaga
Eloi Pineda Soler

10 de abril de 2019

Agradecimientos

En esta etapa del doctorado he tenido la suerte de conocer a muchas personas brillantes y de buen corazón. Primero, quiero expresar mi aprecio y agradecimiento a mis asesores de tesis: al profesor Daniel Crespo y al profesor Eloi Pineda por introducirme al mundo de los vidrios metálicos. Trabajar con ellos fue un honor. Muchas gracias a ambos por todas sus atenciones, apoyo, orientación durante esta etapa. Quiero hacer énfasis en la paciencia, asistencia y motivación que siempre me brindaron, me llevo lo mejor de ustedes.

Estoy profundamente agradecido por aquellas personas que estuvieron y formaron parte de mi vida durante esta etapa, aquellos con los que compartí despacho: Anna, Ruxandra, Chaoren, Fuqiang, Siddarth, Chenyang, Mitra, Miguel, Leila, Georgy y Catalina. A mis compatriotas: Cecilia, Patricia, Job, Horacio y Marco, por su ayuda y consejos y por esos momentos que pasamos juntos y que sin duda alguna hicieron esta experiencia fructífera e inolvidable.

Gracias a todas esas personas que directamente e indirectamente formaron parte durante el trayecto. A Toni Castillo y Jordi Lino, por el gran soporte brindado y a las personas de administración que siempre estuvieron para ayudar y asesorar.

A mi gran amigo, colega, hermano Alejandro Paredes que siempre estuvo apoyando en todo momento, por su influencia y consejos.

Muchas gracias a Vanessa Castan, no tengo palabras para agradecer todo lo que haz hecho por mi. Eres la luz más brillante de mi camino.

Finalmente, me gustaría agradecer a mi familia, especialmente a mis padres y hermanos, pilares fundamentales durante toda este trayecto, por su amor e incondicional apoyo durante toda la estancia de doctorado. Porque siempre creyeron en mi.

Muchas gracias por todo!

Esta tesis doctoral se ha podido realizar gracias a la financiación del Consejo de Ciencia y Tecnología (CONACYT), y al Ministerio de Economía y Competitividad

de España, proyectos FIS2014-54734-P, FIS2017-82625-P y PCIN-2016-027 y de la Generalitat de Catalunya, proyecto 2017SGR42.

Índice general

1. Introducción	1
1.1. Vidrios Metálicos	2
1.1.1. Propiedades Mecánicas	7
1.1.2. Comportamiento de la deformación en sólidos	8
1.2. Dinámica Molecular	10
1.2.1. Potenciales interatómicos	11
1.2.2. Potencial de Lennard-Jones	13
1.2.3. Método de átomo Embebido (EAM)	13
1.2.4. Condiciones contorno	14
1.2.5. Colectividades	14
2. Objetivos	17
3. Estado del arte	19
4. Materiales y métodos	25
4.1. Dinámica molecular	25
4.1.1. Algoritmo numérico	26
4.1.2. Colectividad Isobárica-Isotérmica (NPT)	27
4.1.3. Cizalladura	28
4.1.4. LAMMPS	29
4.2. Propiedades estructurales	30
4.2.1. Función de distribución par	30
4.2.2. Sistema $\text{Cu}_{13}\text{Ni}_{34}\text{Pd}_{53}$	33
4.3. Sistema $\text{Cu}_{46}\text{Zr}_{46}\text{Al}_8$	36

5. Estudio de la anisotropía inducida por deformación plástica en el sistema $Cu_{13}Ni_{34}Pd_{53}$	39
5.1. Resumen	49
6. Estudio de reordenamiento de medio alcance por deformación plástica en $Zr_{46}Cu_{46}Al_8$	51
6.1. Resumen	60
7. Conclusiones y perspectivas	63
A. Simulación de $Cu_{13}Ni_{34}Pd_{53}$ a diferentes temperaturas	67
B. Simulación de $Cu_{46}Zr_{46}Al_8$ a diferentes temperaturas	83

Índice de figuras

1.1. (a) Estructura cristalina. (b) Estructura amorfa	3
1.2. Diagrama esquemático tiempo-temperatura-transformación (TTT) para generar vidrios metalicos	5
1.3. Esquema de la tecnica melt-spinning	6
1.4. Esquema de deformación de los vidrios por Spaepen [1]	9
1.5. Esquema de potencial	12
1.6. Condiciones periódicas de contorno	15
4.1. Deformación por cizalla	28
4.2. Función de distribución de pares	31
4.3. Planos seccionales para los cálculos de las x-PDF, y-PDF y z-PDF respectivamente.	33
4.4. Diagrama de proceso de simulación a diferentes temperaturas	34
4.5. Temperatura de transición vítrea (T_g)	35
4.6. Proceso deformación de cizalla hasta 25 %	37
4.7. Temperatura de transición vítrea (T_g)	38
5.1. Modelo de vidrio metálico de $\text{Cu}_{13}\text{Ni}_{34}\text{Pd}_{53}$ con 1×10^6 átomos	40
5.2. Distribución de la deformación de corte en un sistema con deformación máxima del 25 % a 300 K en el plano xy. Las deformaciones locales son calculadas en referencia a la configuración inicial. Izquierda: En el máximo de deformación. Derecha: Después de la recuperación	41

5.3.	PDF direccionales en planos normales a los tres ejes coordenados a diferentes temperaturas después de un cizallamiento de hasta 25 % y recuperando posteriormente la forma ortogonal. Para ayudar a la comparación visual, las PDF antes y después del proceso de deformación/recuperación a la misma temperatura son desplazadas verticalmente; estado inicial (abajo), caja deformada (centro), estado final (arriba). Cuando las tres componentes se superponen solo las diferencias en las PDF ortogonales a z se hacen claramente visibles.	42
5.4.	(a) PDF direccionales computadas al final de un ciclo de recuperación de hasta el 25 % en una muestra a 300 K después de una rotación en la caja alrededor del eje z . (b) Imágen ampliada del primer pico de correlación en la muestra deformada hasta 25 % en 300 K después de una rotación en la caja alrededor del eje z .	44
5.5.	Representación del análisis d-PDF en planos rotados en 45°	45
5.6.	(a) PDF direccional calculada en un ciclo de deformación de 25 % a 700 K posteriormente rotada en el eje z . (b) Enfoque del primer pico de la función de correlación de pares.	46
5.7.	Los componentes diagonales del tensor de inercia geométrica atómica de la muestra se deformaron hasta un 25 % y se restauraron a 300 K en un plano xy (arriba) y xz (abajo). La escala de color varía de azul (valor más bajo) a rojo (valor más alto)	47
6.1.	PDF direccionales $[100]$, $[010]$, $[001]$ antes y después de un ciclo de deformación de corte hasta un 25 % a 400 K. Para ayudar a distinguir la comparación visual, las PDF se desplazaron verticalmente; los estados iniciales abajo y los estados finales arriba. El recuadro muestra $\Delta g(r)$, las diferencias de las distribuciones atómicas entre los estados iniciales y finales	52
6.2.	$[110]$, $[1\bar{1}0]$ y $[001]$ PDFs direccionales antes y después del ciclo de cizalla a 400 K	53
6.3.	Posiciones de los picos máximos (a-c) y anchuras (d-f) de $[100]$, $[010]$, $[001]$ - dPDF después de un ciclo de deformación a diferentes valores máximos de cizalla (10, 25 y 40 %). El valor en 0 % corresponde al estado inicial no deformado. De arriba hacia abajo; primero, segundo y tercer pico	54

6.4.	Posiciones de los picos máximos (a-c) y anchuras (d-f) de [110], [110], [001] - dPDF después de un ciclo de deformación a diferentes valores máximos de cizalla (10, 25 y 40 %). El valor en 0 % corresponde al estado inicial no deformado. De arriba hacia abajo; primero, segundo y tercer pico. (g) Evolución de las diferencias entre las posiciones máximas Δr_1 y anchuras $\Delta \Gamma_1$ de [110] y [110]-dPDF de los primeros picos en función de la temperatura	56
6.5.	Desplazamientos atómicos no afines del estado inicial original durante un ciclo de deformación por cizallamiento a 400 K. Los átomos de colores más claros corresponden a desplazamientos más grandes.	60
A.1.	Parte superior: xyz - dPDF de $\text{Cu}_{13}\text{Ni}_{34}\text{Pd}_{53}$ a 0 K después de un ciclo de deformación de 10 % y consecuentemente en distintos grados rotados. Parte inferior: Valle correspondiente al primer pico de las xyz - dPDF.	68
A.2.	xyz - dPDF de $\text{Cu}_{13}\text{Ni}_{34}\text{Pd}_{53}$ - 0 K - Ciclos de deformación 25 % y 50 %	69
A.3.	xyz - dPDF de $\text{Cu}_{13}\text{Ni}_{34}\text{Pd}_{53}$ - 300 K Ciclo deformación 50 % y 650 K Ciclo de deformación 10 %	70
A.4.	xyz - dPDF de $\text{Cu}_{13}\text{Ni}_{34}\text{Pd}_{53}$ - 650 K - Ciclos de deformación 25 % y 50 %	71
A.5.	xyz - dPDF de $\text{Cu}_{13}\text{Ni}_{34}\text{Pd}_{53}$ - 680 K - Ciclos de deformación 10 % y 25 %	72
A.6.	xyz - dPDF de $\text{Cu}_{13}\text{Ni}_{34}\text{Pd}_{53}$ - 680 K Ciclo deformación 50 % y 700 K Ciclo de deformación 10 %	73
A.7.	xyz - dPDF de $\text{Cu}_{13}\text{Ni}_{34}\text{Pd}_{53}$ - 700 K - Ciclos de deformación 25 % y 50 %	74
A.8.	xyz - dPDF de $\text{Cu}_{13}\text{Ni}_{34}\text{Pd}_{53}$ - 720 K - Ciclos de deformación 10 % y 25 %	75
A.9.	xyz - dPDF de $\text{Cu}_{13}\text{Ni}_{34}\text{Pd}_{53}$ - 720 K Ciclo deformación 50 % y 740 K Ciclo de deformación 10 %	76
A.10.	xyz - dPDF de $\text{Cu}_{13}\text{Ni}_{34}\text{Pd}_{53}$ - 740 K - Ciclos de deformación 25 % y 50 %	77
A.11.	xyz - dPDF de $\text{Cu}_{13}\text{Ni}_{34}\text{Pd}_{53}$ - 780 K - Ciclos de deformación 10 % y 25 %	78
A.12.	xyz - dPDF de $\text{Cu}_{13}\text{Ni}_{34}\text{Pd}_{53}$ - 780 K Ciclo deformación 50 % y 800 K Ciclo de deformación 10 %	79

A.13.xyz - dPDF de $\text{Cu}_{13}\text{Ni}_{34}\text{Pd}_{53}$ - 800 K - Ciclos de deformación 10 % y 25 %	80
A.14.Cristalización del sistema $\text{Cu}_{13}\text{Ni}_{34}\text{Pd}_{53}$ a 780 K.	81
B.1. Análisis de los picos de $g(r)$ de $\text{Cu}_{46}\text{Zr}_{46}\text{Al}_8$ rotada 0° y 22.5° a 300 K	84
B.2. Análisis de los picos de $g(r)$ de $\text{Cu}_{46}\text{Zr}_{46}\text{Al}_8$ rotada 45° y 67.5° a 300 K	85
B.3. Análisis de los picos de $g(r)$ de $\text{Cu}_{46}\text{Zr}_{46}\text{Al}_8$ rotada 0° y 22.5° a 450 K	86
B.4. Análisis de los picos de $g(r)$ de $\text{Cu}_{46}\text{Zr}_{46}\text{Al}_8$ rotada 45° y 67.5° a 450 K	87
B.5. Análisis de los picos de $g(r)$ de $\text{Cu}_{46}\text{Zr}_{46}\text{Al}_8$ rotada 0° y 22.5° a 500 K	88
B.6. Análisis de los picos de $g(r)$ de $\text{Cu}_{46}\text{Zr}_{46}\text{Al}_8$ rotada 45° y 67.5° a 450 K	89
B.7. Análisis de los picos de $g(r)$ de $\text{Cu}_{46}\text{Zr}_{46}\text{Al}_8$ rotada 0° y 22.5° a 650 K	90
B.8. Análisis de los picos de $g(r)$ de $\text{Cu}_{46}\text{Zr}_{46}\text{Al}_8$ rotada 45° y 67.5° a 650 K	91
B.9. Análisis de los picos de $g(r)$ de $\text{Cu}_{46}\text{Zr}_{46}\text{Al}_8$ rotada 0° y 22.5° a 680 K	92
B.10. Análisis de los picos de $g(r)$ de $\text{Cu}_{46}\text{Zr}_{46}\text{Al}_8$ rotada 45° y 67.5° a 680 K	93
B.11. Análisis de los picos de $g(r)$ de $\text{Cu}_{46}\text{Zr}_{46}\text{Al}_8$ rotada 0° y 22.5° a 700 K	94
B.12. Análisis de los picos de $g(r)$ de $\text{Cu}_{46}\text{Zr}_{46}\text{Al}_8$ rotada 45° y 67.5° a 700 K	95
B.13. Análisis de los picos de $g(r)$ de $\text{Cu}_{46}\text{Zr}_{46}\text{Al}_8$ rotada 0° y 22.5° a 720 K	96
B.14. Análisis de los picos de $g(r)$ de $\text{Cu}_{46}\text{Zr}_{46}\text{Al}_8$ rotada 45° y 67.5° a 720 K	97
B.15. Análisis de los picos de $g(r)$ de $\text{Cu}_{46}\text{Zr}_{46}\text{Al}_8$ rotada 0° y 22.5° a 740 K	98
B.16. Análisis de los picos de $g(r)$ de $\text{Cu}_{46}\text{Zr}_{46}\text{Al}_8$ rotada 45° y 67.5° a 740 K	99
B.17. Análisis de los picos de $g(r)$ de $\text{Cu}_{46}\text{Zr}_{46}\text{Al}_8$ rotada 0° y 22.5° a 800 K	100
B.18. Análisis de los picos de $g(r)$ de $\text{Cu}_{46}\text{Zr}_{46}\text{Al}_8$ rotada 45° y 67.5° a 800 K	101

Capítulo 1

Introducción

Los vidrios metálicos son sólidos amorfos sin orden de largo alcance, Habitualmente, los metales son sólidos con estructura interna ordenada obtenidos por fusión y subsecuentemente sometido a tratamiento térmico responsable de obtener la cristalización y determinar sus propiedades. Diferente a estos sólidos ordenados, normalmente policristalinos, los vidrios metálicos son obtenidos por rápido enfriamiento evitando la cristalización y consiguiendo una estructura desordenada similar a la del líquido. Como consecuencia, su información estructural recae en dos longitudes de escala: orden de corto alcance (SRO) y orden de medio alcance (MRO). Su desorden estructural los hace merecedores de tener propiedades estructurales superiores a los de su contraparte, como son: mayor resistencia a la fractura, límite elástico, resistencia a la fatiga y resistencia a la corrosión.

Los vidrios metálicos son materiales relativamente nuevos, ya que fueron descubiertos en 1960. Convencionalmente, son sólidos formados por dos elementos y de dimensiones pequeñas, sin embargo, su interés para aplicaciones en ingeniería no fue evidente hasta que en los años 90 del pasado siglo se pudieron producir en dimensiones centimétricas, dando lugar a lo que se conoce como vidrios metálicos masivos (Bulk Metallic Glasses). A partir de este momento el estudio de sus propiedades mecánicas se convirtió en un tema de investigación del máximo interés para acotar su utilidad como materiales estructurales. Desde entonces se han publicado centenares de artículos de investigación sobre el tema. La mayoría de ellos son de tipo experimental, pero con el aumento de la potencia de cálculo de los ordenadores el papel de la simulación numérica es cada vez más relevante. La simulación numérica utilizando Dinámica Molecular proporcionan una aproximación muy detallada al comportamiento atómico, y por lo tanto permite analizar

los mecanismos atómicos que dan lugar a los comportamientos macroscópicos observables experimentalmente.

En esta tesis se aborda un problema muy concreto, el de la aparición de anisotropía en el material tras un proceso de deformación. Resultados experimentales [2] pusieron de manifiesto la aparición de anisotropía tras la deformación de vidrios metálicos, aspecto novedoso y desconocido hasta la fecha. A priori no existe un mecanismo físico evidente por el cual el material deba retener un cierto grado de anisotropía después de una deformación. Este hecho motivó la realización de la presente tesis doctoral, con el objetivo de analizar los mecanismos de deformación microscópicamente y tratar de revelar la razón de la anisotropía remanente.

1.1. Vidrios Metálicos

Cuando escuchamos la palabra vidrio, lo primero que se nos viene a la mente es pensar en imágenes como ventanas, botellas o frascos de “cristal”. Desde un punto de vista microestructural, los vidrios son sólidos amorfos, sus átomos no están ordenados en una estructura cristalina. Los metales por otra parte, son sólidos cristalinos con una estructura ordenada, donde los átomos están dispuestos en el espacio según una red geométrica (red cristalina) generando una estructura constituida por la repetición de un elemento básico (celda unidad) (figura 1.1a). Sin embargo, bajo ciertas condiciones, los metales pueden exhibir estructuras amorfas (figura 1.1b). Tales materiales son comúnmente denominados como vidrios metálicos o metales vítreos. Dentro del estudio de materiales, los vidrios metálicos, son relativamente nuevos comparándolos con otros materiales amorfos, como por ejemplo muchos materiales poliméricos.

Un vidrio metálico, es una aleación de metales - y en algunos casos porcentajes minoritarios de no metales - en el que las condiciones de producción permiten evitar la cristalización, conservando esencialmente la estructura del líquido y de esta forma se consigue un sólido desordenado.

En la década de 1960, Duwez, Klement y Willens [3] descubrieron la primera aleación binaria amorfa, subenfriada rápidamente a una velocidad de $1 \times 10^6 \text{ }^\circ\text{C s}^{-1}$ y compuesta de Au y Si. Observaron que la configuración atómica de la fase líquida no tiene el tiempo y la energía suficiente para reordenarse y formar una estructura cristalina. Desde su descubrimiento, los esfuerzos se concentraron en métodos de formación para una fabricación continua. Pero fue hasta los comienzos de los años 1970s y mediante la aplicación de solidificación rápida que se consiguieron producir vidrios metálicos en forma de cinta, bandas o cables de dimensiones limitadas con

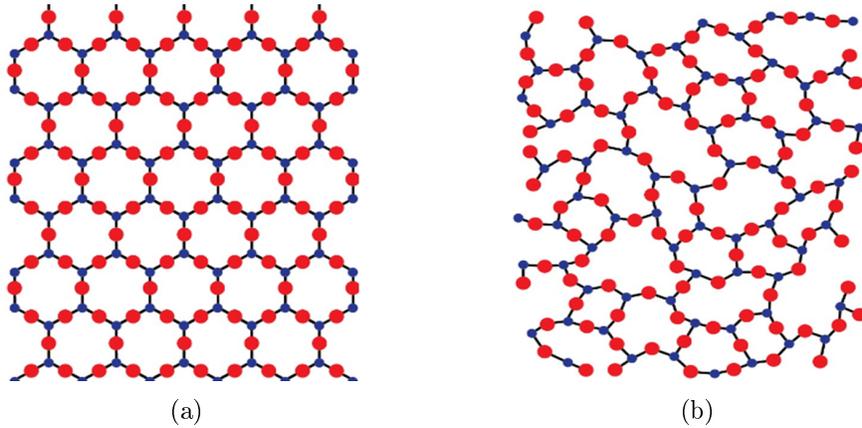


Figura 1.1: (a) Estructura cristalina. (b) Estructura amorfa

apenas unas micras de espesor. A partir de aquí, surgió una explosión académica e industrial. Sin embargo, las limitadas dimensiones del material obtenidas por el rápido enfriamiento mermaron el campo de aplicación.

Academicamente, se hicieron contribuciones importantes una de ellas fueron la temperatura de transición vítrea T_g [4] propuesta por Turnbull. Basado en la cinética de nucleación de un cristal y la viscosidad del líquido, cuando una aleación se enfría hasta T_g la viscosidad aumenta rápidamente y se forma el vidrio.

También se predijo la capacidad de formar amorfo GFA [5], que puede interpretarse como la capacidad que tiene una aleación líquida, de que al momento de ser enfriada forme una estructura atómica amorfa sin una apreciable formación de fases cristalina. El criterio de formar amorfo juega un papel muy importante en el desarrollo de vidrios metálicos incluyendo los masivos (BMGs).

Los vidrios metálicos masivos (BMGs) son aleaciones amorfas, que a diferencia de los primeros vidrios metálicos con dimensiones pequeñas, pueden obtenerse con espesores mayores al milímetro. El primer vidrio metálico masivo fue de Pd-Cu-Si preparada por Chen [6] y resultando con un diámetro de 0.5 mm. Utilizaron un método de fundición por succión con un velocidad de enfriamiento de 10^3 K s^{-1} .

Desde su descubrimiento hasta la fecha, el estudio de los vidrios metálicos ha aumentado a pasos agigantados atrayendo el interés de científicos e ingenieros en mejorar e incrementar las composiciones conseguidas en estado vítreo y al mismo tiempo obtener materiales de mayor dimension, y es que algunos de estos muestran deseables propiedades para la aplicación industrial tales como bajas pérdidas por

histéresis magnética (en los casos que contienen Fe, Co, Ni), mayor rendimiento y resistencia a la fractura, mayor límite de deformación elástica, mayor resistencia a la corrosión y mayor almacenamiento de energía hasta antes del fallo [7]. Mediante el método de la adición de elementos, en ocasiones muy minoritarios, a sistemas binarios, se han creados nuevas generaciones de aleaciones de mayor dimension, ya que pueden producirse en piezas de hasta 10 cm de grosor. Algunas de estas aleaciones BMGs son basadas en el sistema binario Cu-Zr [8] y sujeto a velocidades de enfriamiento de unos 10 K s^{-1} o menos, suficientes para evitar la cristalización [9].

Como se forman los vidrios metálicos? En general, los materiales metálicos cristalizan durante el proceso de enfriamiento dando lugar a la formación de diferentes estructuras cristalinas. Sin embargo, si enfriamos rápido, los átomos no tendrán tiempo de moverse y ordenarse en forma de fases cristalinas. La clave esta en la velocidad de enfriamiento, condición crítica para la preparación de vidrios metálicos. Una manera de poder imaginar y visualizar este procedimiento sería considerar que tenemos una piscina vacía y por otro lado tenemos una bolsa llena de bolas (átomos), si queremos llenar la piscina con los átomos colocados en distancias iguales y periódicas, esto tomara tiempo en colocar cada pelotita, por otro lado, si soltamos todas las pelotas a sobre la piscina, las pelotas quedaran esparcidas de forma aleatoria sin forma ordenada y el tiempo que se requiere para llenar la piscina por este método es mucho menor. Para recapitular: un vidrio metálico se obtiene mediante el enfriamiento rápido desde un estado líquido, de modo que los átomos no llegan a ordenarse al pasar a estado sólido, consiguiendo así una estructura interna amorfa, idéntica a la de un líquido. Los primeros vidrios metálicos reportados fueron formados a una velocidad de enfriamiento de $10^5 - 10^6 \text{ K s}^{-1}$ [10]. En general, las velocidades de enfriamiento que se requieren para la formación de vidrios metálicos oscilan entre $10^4 - 10^6 \text{ K s}^{-1}$ a excepción de algunas composiciones donde la velocidad crítica de enfriamiento es de 10^3 K s^{-1} [11] o incluso inferior [12].

Una propiedad importante que debe entenderse e interpretar es la facilidad que tiene una aleación en estado liquido, de que al momento de ser enfriada forme una estructura atómica amorfa sin una apreciable formación de fase cristalina. Entender y predecir la capacidad de formar fase vítrea o amorfa (Glass forming ability, GFA) es clave para el desarrollo de nuevos tipos de BMGs, ya que es uno de los mayores retos para el uso de aleaciones no cristalinas. En la figura 1.2 se muestra el proceso de obtención de vidrios metálicos. La curva (a) tiene que evitar la nariz del diagrama TTT para excluir la formación de fases cristalinas. T_m es

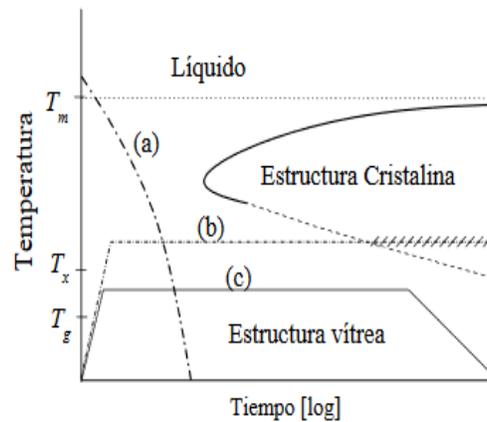


Figura 1.2: Diagrama esquemático tiempo-temperatura-transformación (TTT) para generar vidrios metálicos

la temperatura de fusión y T_g es la temperatura de transición vítrea. Una vez en estado vítreo si el material es sometido a tratamiento térmico por encima de la transición vítrea vuelve al estado de líquido subenfriado. El líquido subenfriado puede cristalizar a una temperatura $T_x < T_m$, en la zona de la curva discontinua (b). En la región de temperaturas entre T_g y T_x , el material se mantiene en el estado de líquido subenfriado, con su correspondiente viscosidad, y puede ser conformado sin perder su característica de amorfo.

No todas las aleaciones metálicas pueden obtenerse en forma amorfa. Inoue [7], propuso tres reglas empíricas que rigen la capacidad de vitrificación de los vidrios metálicos:

- La aleación debe tener al menos 3 componentes
- Debe haber un diferencia significativa en el tamaño atómico entre los componentes de la aleación (mayor a 12 %)
- La entalpía de formación de los compuestos binarios de los átomos metálicos presentes debe ser negativa.

La diferencia de tamaño en los átomos desestabiliza la estructura cristalina y produce tensiones volumétricas en la red, siendo esto un punto fundamental en la elección de una nueva aleación amorfa. Esto da a comprender que la formación de

aleaciones que cumplan estas tres propiedades tienen una especial configuración atómica en el estado líquido.

La búsqueda de un parámetro o criterio que indique la formación vítrea es un punto de gran interés y motivo de esfuerzo científico. Existen algunos parámetros simples que han sido sugeridos, basados en propiedades físicas y temperaturas características. El más conocido es la temperatura reducida de transición vítrea T_g/T_m propuesta por Turnbull [4].

Una de las técnicas más importantes para la producción de estos materiales amorfos es el método de melt spinning. Esta técnica consiste en el enfriamiento de líquido inyectado sobre la superficie de una rueda enfriadora metálica (de cobre generalmente) girando a alta velocidad (Figura 1.3).

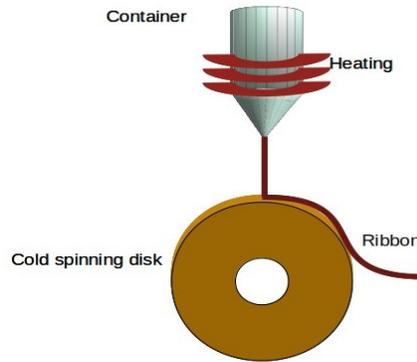


Figura 1.3: Esquema de la técnica melt-spinning

El proceso de enfriamiento consiste en colocar la aleación en un tubo de cuarzo (crisol) fundiéndola por inducción magnética, posteriormente se inyecta gas a presión dentro del tubo de cuarzo, forzando el material fundido a ser expulsado por la parte inferior estrecha del crisol en forma de chorro cayendo sobre la superficie de la rueda giratoria.

Las variables que toman parte en esta técnica son:

- Velocidad de rotación del disco
- Alta conductividad térmica de la rueda
- Naturaleza y presión del gas

De esta manera se pueden obtener cintas de material amorfo directamente desde el estado líquido con una anchura de entre 0.97 a 7.4 mm [13–15].

Algunas otras técnicas de enfriamiento rápido para obtener vidrios metálicos son las siguientes:

- Melt-Quenching: Técnica de enfriamiento en agua a 273 K. La velocidad de enfriamiento es de aproximadamente de 10^2 K s^{-1} .
- Splat Cooling o Splat Quenching: Procedimiento que consiste en verter el metal fundido entre dos rodillos de cobre consiguiendo una velocidad de enfriamiento de 10^5 y 10^8 K s^{-1} .
- Condensación de vapor: Se produce cuando un flujo de vapor del metal golpea la superficie fría produciendo la formación de material amorfo. La velocidad de enfriamiento es de alrededor de 10^{10} K s^{-1} .
- Atomización: Esta técnica de enfriamiento es del orden de 10^2 a 10^4 K s^{-1} . Consiste en el uso de una corriente líquida o de gas impactando sobre el metal fundido a altas velocidades.

1.1.1. Propiedades Mecánicas

Se ha determinado que los vidrios metálicos exhiben una amplia gama de favorables propiedades mecánicas cuando se comparan con materiales cristalinos de composición similar [16]. La falta de dislocaciones los hace diferentes comparados con un metal cristalino, ya que pueden mostrar un alto rendimiento elástico. Su tenacidad es extremadamente alta y en algunos casos puede estar combinada con diversos grados de ductilidad. Ambas propiedades son influenciadas por la composición química de la aleación y el tratamiento térmico. Generalmente muestran una alta resistencia; algunos de ellos pueden ser plásticamente cizallados a deformaciones mayores a la unidad; algunos muestran alta resistencia a la corrosión; proporcionan poca conductividad eléctrica y térmica; tienen alta permeabilidad magnética y baja fuerza coercitiva en el caso de composiciones basadas en Fe; pueden propagar ondas de sonido con baja atenuación [17]. Su límite elástico es de aproximadamente 2 %, pero algunas pruebas experimentales han demostrado que este valor puede ser incluso superior, llegando a alcanzar alrededor de 3 %, 4.4 % y 6.6 % [18–20]. Exhiben los valores más altos en los índices de rendimiento mecánico σ/E y $\sigma/\rho E$, donde σ , E y ρ son límite de fluencia, módulo elástico y densidad respectivamente. Su resistencia a la fractura y dureza pueden correlacionar con el módulo de elasticidad y la temperatura de transición vítrea [21]. A pesar de ser un material con excelentes propiedades mecánicas, en general no

muestran una deformación plástica homogénea debido a la falta de deslizamiento cristalográfico, controlado por el movimiento de las dislocaciones en los metales cristalinos. La deformación plástica en los metales vítreos se produce mediante la aparición de bandas de corte concentradas, llamadas bandas de cizalla (shear bands). Esta característica hace que sean bastante frágiles en muchos casos y fallen catastróficamente debido a una propagación sin inhibición de estas bandas. Además, comparados con sólidos cristalinos con propiedades similares, los BMGs se debilitan en altas temperaturas y sufren de fatiga cíclica por estrés. Por otro lado, ya que su rendimiento elástico es mayor y la plasticidad es menor, exhiben poca deformación plástica antes del fallo.

Otras propiedades que resaltan dentro de estos materiales amorfos son las siguientes:

- Eléctricas: Su conductividad eléctrica se ve disminuida comparada con materiales cristalinos. A pesar de portar electrones libres para conducción, su desorden atómico limita el movimiento de electrones.
- Alta resistencia a la corrosión, en algunas aleaciones: se debe a la falta de límites de grano que son susceptibles al ataque químico
- Magnéticas: Las aleaciones ferromagnéticas suelen ser magnéticamente blandas, su falta de límite de grano facilita el cambio en la magnetización.

1.1.2. Comportamiento de la deformación en sólidos

La deformación en sólidos es consecuencia de procesos mecánicos. La deformación es la reacción que tiene el material sujeto a una fuerza externa al tratar de adaptarse a ella.

El comportamiento de la deformación en materiales tiene la siguiente clasificación:

- Elástico, se deforma acumulando energía sin que esta produzca transformación termodinámica irreversible. Su comportamiento es reversible cuando se suprimen las fuerzas.
- Plástico, que no es reversible; aunque se retiren las fuerzas el sólido no vuelve a su estado inicial.
- Viscoso, es una deformación irreversible pero en que la deformación no es proporcional a la fuerza aplicada. La viscosidad es la resistencia que tienen

las moléculas que conforman un material para separarse de otras, es decir, es la oposición a fluir.

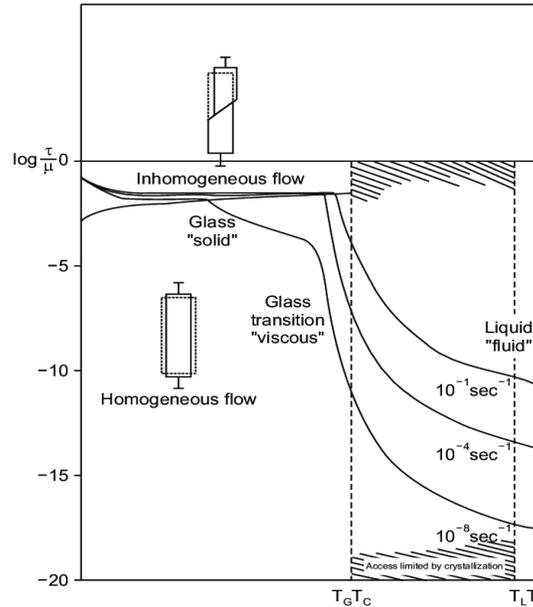


Figura 1.4: Esquema de deformación de los vidrios por Spaepen [1]

Spaepen [22] describió el rango en que un sistema amorfo puede ser considerado un sólido, distinguiendo los modos de deformación posibles: Flujo homogéneo, Figura y flujo inhomogéneo, Figura 1.4. El flujo homogéneo ocurre en un nivel de esfuerzo bajo y altas temperaturas, donde cada elemento experimenta la misma deformación [23]. El flujo inhomogéneo ocurre en altos niveles de esfuerzo y bajas temperaturas, donde la deformación se localiza en forma de bandas de corte. Estas bandas han sido observadas en pruebas bajo cargas de compresión, flexión y tracción uniaxial [24–27]. En sólidos cristalinos, la deformación plástica está caracterizada por los movimientos de dislocación, que se producen cerca de las fronteras de grano. Esto ocurre por movimientos de átomos que se encuentran fuera de su posición ideal en la estructura cristalina y generan un deslizamiento de planos en una dirección determinada. A diferencia de los sólidos cristalinos, los mecanismos de deformación en los vidrios metálicos son más complicados que los cristalinos. Dependiendo de la temperatura y las condiciones de carga, los vidrios metálicos muestran deformaciones elásticas, viscoelásticas, plásticas inhomogéneas

o comportamiento plástico homogéneo.

1.2. Dinámica Molecular

La caracterización de estructuras, el estudio de propiedades estáticas, dinámicas y estabilidad de fase, hoy en día puede llevarse a cabo por medio de técnicas computacionales basadas en simulaciones atomísticas. La Dinámica Molecular (DM), es una técnica de simulación molecular computacional ampliamente utilizada en el modelamiento numérico, que permite estudiar el comportamiento o evolución de un sistema físico, químico o biológico, a través del tiempo. El principal objetivo de esta técnica consiste en describir las interacciones en base a las leyes generales de la química y física. El principio de la técnica es predecir el movimiento de los objetos clásicos siguiendo las ecuaciones de Newton [28–30].

Su uso está conectado al uso de computadoras y gráficos interactivos. El avance y desarrollo de los ordenadores y de las técnicas computacionales ha permitido el uso de modelos teóricos para el estudio de todos aquellos problemas relacionados con la geometría y la energía de las moléculas.

Las partículas que conforman un determinado sistema interactúan unas con otras mediante potenciales de interacción. Estas interacciones entre partículas producen fuerzas que actúan sobre las partículas causando su movimiento y cambio de sus posiciones relativas. Con esta técnica podemos estudiar sistemas complejos y conocer con exactitud la posición y velocidad de los átomos en cualquier instante mediante la integración numérica de las ecuaciones de movimiento. La DM es un puente de conexión entre la teoría pura y la experimentación, la cual facilita el análisis estructural y dinámico de los materiales. Una parte fundamental a considerar de una simulación es el potencial de interacción del sistema, ya que de éste dependerá la fiabilidad y calidad de nuestros resultados. Es por esto que los resultados de la simulación serán confiables si las fuerzas entre partículas son similares a las fuerzas del sistema real.

El movimiento de las partículas en DM está gobernado por las leyes de la mecánica clásica, y que consiste en el cálculo de la trayectorias de un sistema de n partículas por integración numérica de las ecuaciones de Newton, en particular con la segunda ley, que para un cuerpo sería:

$$\vec{F}_i(r_1, \dots, r_n) = m_i \frac{d^2 \vec{r}_i}{dt^2} \quad (1.1)$$

tenemos que la fuerza sobre un cuerpo F_i corresponde a la masa del cuerpo m_i por la aceleración del mismo $\frac{d^2 \vec{r}_i}{dt^2}$.

La fuerza que actúa sobre cada partícula en un instante de tiempo t se determina mediante la derivada de la energía potencial con respecto a las posiciones relativas entre las partículas:

$$\vec{F}_i = -\frac{\partial E_i}{\partial \vec{r}_i} \quad (1.2)$$

es por esto que la función de potencial interatómico es fundamental para obtener una buena simulación.

Los pasos generales para llevar a cabo una simulación por dinámica molecular son los siguientes:

- Configuración del sistema (geometría, colectividad termodinámica, parámetros integradores)
- Colocación de las partículas
- Elección del potencial de interacción entre partículas
- Termalización (Llevar el sistema a un estado adecuado para mediciones)
- Proceso (por ejemplo, tratamiento mecánico)
- Análisis de los resultados

1.2.1. Potenciales interatómicos

Para modelar y permitir que átomos o moléculas interactúen y evolucionen a través del tiempo es necesario el uso de potenciales interatómicos. Toda interacción interatómica deriva de la mecánica cuántica y de la interacción entre átomos, es por eso que cualquier tratamiento riguroso debe basarse en las soluciones de las ecuaciones de Schrödinger. Pero estas simulaciones de primeros principios son computacionalmente muy costosas y solo pueden tratar cantidades relativamente pequeñas de átomos. En el caso de la DM, para realizar simulaciones a modo de reproducir resultados no solo cualitativamente, sino también cuantitativamente, el potencial deberá contener el máximo de información posible para aproximarse al sistema real. Es de primordial importancia la elección del potencial interatómico del sistema a simular, ya que de este dependerá la fiabilidad y calidad de nuestros resultados. En general, la energía potencial V para un sistema con N átomos puede expresarse en términos que dependen de las coordenadas de átomo individuales,

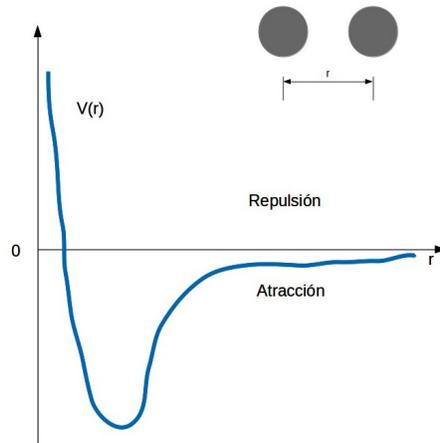


Figura 1.5: Esquema de potencial

pares, tripletes, etc:

$$V = \sum_{i=1}^N V_1(r_i) + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N V_2(r_i, r_j) + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \sum_{k>j>i}^N V_3(r_i, r_j, r_k) + \dots \quad (1.3)$$

donde el primer término V_1 representa las interacciones de un cuerpo afectado por un campo externo o por las condiciones de contorno (paredes del sistema), el segundo término, V_2 la interacción de dos cuerpos, V_3 interacción de tres cuerpos y así sucesivamente. El segundo término V_2 , es el más importante. La interacción entre dos cuerpos depende solo de la magnitud de separación $r_{ij} = |\vec{r}_i - \vec{r}_j|$, por lo que puede ser escrito $V_2(r_{ij})$. Se ha demostrado que este término describe muy bien sistemas físicos, como la simulación de gases y moderadamente en líquidos y sólidos. El resto de los términos $V_3(r_i, r_j, r_k)$, $V_4(r_i, r_j, r_k, r_l)$... son llamados como términos de interacción de muchos cuerpos. En general, los términos de orden 4 o superior aportan muy poco al potencial y son muy costosos computacionalmente para incluirlos en la simulación, por lo que no son tenidos en cuenta. La forma más sencilla que puede adoptar el potencial es la de una interacción de pares.

Cabe destacar que existen otros métodos diferentes a la separación del potencial en diferentes contribuciones, los cuales tienen en cuenta la distribución electrónica para calcular el potencial entre átomos. Uno de ellos es el del método del átomo embebido (Embedded Atom Method, EAM [31]) el cual hemos usado en este trabajo y que describiremos posteriormente.

1.2.2. Potencial de Lennard-Jones

Uno de los potenciales más simples y más usados en dinámica molecular es el potencial de Lennard-Jones [32]. Es un potencial de pares, donde la función $V_2(r_{ij})$ en (3) adquiere la siguiente forma

$$V(r_{ij}) = 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^6 \right] \quad (1.4)$$

donde ϵ es la profundidad del pozo de potencial y σ es la distancia a la cual el potencial es cero (figura 1.5). A distancias pequeñas entre átomos, el potencial es fuertemente repulsivo. A distancias grandes, el potencial es atractivo, representando la atracción de Van der Waals.

1.2.3. Método de átomo Embebido (EAM)

El estudio extenso de materiales a nivel atómico, está siendo exhaustivamente útil para entender y predecir la correlación entre las propiedades de un material a nivel atómico y a nivel macroscópico. El surgimiento de la simulación numérica está siendo un herramienta de gran utilidad para analizar y predecir propiedades fundamentales. Es importante saber lo que queremos analizar para así elegir adecuadamente qué potencial se adapta mejor a la simulación y reproduce valores cercanos a los experimentales. Para el estudio de materiales sólidos, principalmente en la simulación de metales, uno de los potenciales más empleado actualmente es el método del átomo embebido. Metodología propuesta por Daw y Baskes [33], Finnis y Sinclair[34], quienes desarrollaron esta forma de potencial avanzado para simulación de metales. Las bases del potencial se basan en la teoría del funcional de densidad. Esta teoría nos dice que la energía y la distribución electrónica del estado fundamental se puede obtener utilizando el funcional de la densidad en vez de la función de ondas. Basandose en esta idea, Daw y Baskes consideraron que la energía potencial de un átomo puede calcularse como la suma de la energía electrostática debida a la densidad electrónica de los átomos vecinos. De este modo, se tiene en cuenta la contribución energética embebida del átomo en la densidad electrónica del entorno como una función $F_i(\rho_i)$, el potencial consiste en una función potencial aditiva simple y una función embebida dada de la siguiente manera:

$$U = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j \neq i} \phi_{ij}(r_{ij}) + \sum_{i=1}^N F_i(\rho_i) \quad (1.5)$$

donde el primer termino $\phi_{ij}(r_{ij})$ corresponde a la interacción de corto alcance entre pares de átomos, $r_{ij} = |\vec{r}_j - \vec{r}_i|$ es la distancia entre átomos i y j , $F_i(\rho_i)$, llamada función de embebido, representa la cohesión de un átomo en el sitio dependiente de la densidad electrónica local ρ_i . Dicha densidad se calcula como la superposición de funciones de pares atómicos:

$$\rho_i = \sum_j \varphi(r_{ij}) \quad (1.6)$$

donde $\varphi(r_{ij})$ es la contribución de la nube electrónica del átomo j a la densidad del sitio i como función de la distancia desde su centro.

La aplicación de los EAM a materiales sólidos nos permite caracterizar propiedades sobre la estructura, la dinámica, transición de fases, vibración, difusión y segregación [33, 34]. La forma que adopta la expresión (1.5) hace que este método no sea mucho más caro computacionalmente que usar un potencial simple del tipo Lennard-Jones.

1.2.4. Condiciones contorno

Las condiciones de contorno en una simulación DM condicionan los resultados. Se distinguen tres tipos de condiciones de contorno: libre, fija y periodica. Una condición de contorno libre es la que corresponde a la superficie libre de un líquido, por ejemplo. Las condiciones fijas corresponden a un sistema limitado en el espacio. Por último, las condiciones de contorno periódicas son las adecuadas para estudiar el interior de un material sin interferencias debidas a la presencia de una superficie libre o fija. En este caso las paredes opuestas del sistema son equivalentes, y una partícula que sale de la caja de simulación por una de sus paredes entra en la caja por la pared opuesta. Desde un punto de vista conceptual el sistema está rodeado por replicas iguales en todas las direcciones y el cálculo de la simulación se desarrolla como si el sistema fuera infinito en el espacio 1.6. La forma y dimensión del sistema depende de la geometría deseada en cada simulación. Las condiciones de contorno periódicas son las adecuadas para el estudio que proponemos, en el que estamos interesados en este caso, donde no deseamos analizar ningún efecto superficial o de restricción en la movimiento molecular.

1.2.5. Colectividades

Una colectividad se puede definir como una colección de todos los sistemas posibles los cuales tienen diferentes estados microscópicos pero las mismas propieda-

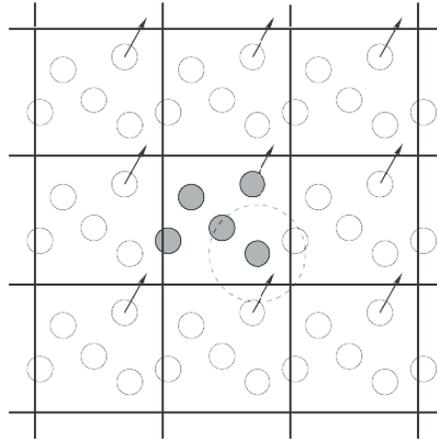


Figura 1.6: Condiciones periódicas de contorno

des macroscópicas de un sistema termodinámico. Dependiendo de las condiciones de interés, una u otra determinada colectividad es apropiada para la simulación. Ejemplos de colectividades con diferentes características son:

- Microcanónica (NVE). Una colectividad de sistemas termodinámicos donde el sistema es aislado y no intercambia energía ni materia con el ambiente. Es decir, la energía E del sistema se mantiene constante junto con el volumen V y el número de átomos N .
- Canónica (NVT). Una colectividad de sistemas que intercambia energía térmica con los alrededores, pero no materia. Se mantienen constantes en número de átomos N , el volumen V y la temperatura T del sistema. Si queremos analizar propiedades dinámicas de un sistema, esta colectividad podría no ser adecuada.
- Isobárica-isotérmica (NPT). Se mantienen constantes la presión P , la temperatura T y el número de átomos N . Permite controlar la temperatura y la presión deseada.
- Gran canónica (Potencial químico, V , T). Una colectividad de sistemas que intercambia materia y energía con el ambiente, es decir, el número de partículas varía, pero se mantienen constantes el potencial químico, el volumen V

y la temperatura T . Esta colectividad es adecuada para el estudio de moléculas conformacionales en vacío sin condiciones de contorno periódicas. Sin estas condiciones, el volumen, la presión y la densidad no están definidos. La dinámica a presión constante no puede llevarse a cabo.

Capítulo 2

Objetivos

Los vidrios metálicos con diversas composiciones de aleaciones exhiben una diversidad significativa en tenacidad a la fractura y plasticidad. Este hecho ha sido relacionado con los valores críticos en módulos elásticos, especialmente el módulo de cizalla. Se han encontrado composiciones de aleaciones amorfas relativamente resistentes, mientras que otras composiciones se muestran frágiles. Su estructura compleja hace que los procesos de deformación en regímenes elásticos y plásticos aun no se hayan comprendido completamente; a pesar de los grandes esfuerzos dedicados, la relación entre su estructura y las propiedades mecánicas sigue conteniendo grandes misterios. Su resistencia a la fractura se ve afectada por una mínima presencia de cristalización, que puede provocar tanto una reducción en su tenacidad como propiciar un incremento en fuerza y plasticidad según el tipo de material y de cristalización ocurrida [35, 36]. Su deformación elástica contiene significantes componentes anelásticas, lo que provoca que cambios en su estructura local (rompimiento de enlaces o reorientaciones) produzca cambios en el comportamiento mecánico. Para profundizar el análisis estructural en sólidos a un nivel que el método experimental no puede llegar disponemos de la técnica de simulación mediante dinámica molecular. Esta técnica, ha sido muy utilizada para modelar y analizarla estructura, termodinámica y dinámica de los vidrios metálicos a nivel microscópico[28, 37]. La DM nos proporciona información sobre las coordenadas atómicas que experimentalmente no es posible determinar.

El objetivo de esta tesis es avanzar en el conocimiento fundamental entre las propiedades mecánicas y la estructura a escala atómica de los vidrios metálicos. Más concretamente:

- Proveer información de los movimientos atómicos en respuesta a la deforma-

ción por cizalla.

- Analizar la isotropía o anisotropía generada durante deformación mecánica.
- Revelar el efecto de la deformación en la estructura atómica y el orden a corto y medio alcance en función de la deformación y temperatura.
- Visualizar el sistema y relacionar los resultados obtenidos mediante diversas técnicas de análisis con la topología del material.

Capítulo 3

Estado del arte

Los vidrios metálicos son producidos por enfriamiento rápido desde su estado de fusión, la velocidad de enfriamiento crítica para evitar la cristalización es del orden de 10^6 K s^{-1} para vidrios metálicos binarios convencionales y de 10^2 s^{-1} o inferior para vidrios metálicos con alta capacidad de vitrificación [38]. De hecho, los vidrios enfriados a diferentes velocidades se encuentran en diferentes estados de configuración, caracterizados por su temperatura ficticia T_f , y su comportamiento mecánico depende en gran medida de T_f [39, 40]. Los MGs son idealmente isótropos, pero pueden ser anisótropos debido al proceso de solidificación , .

Se han hecho grandes esfuerzos para comprender los vidrios metálicos (MG); su formación, proceso de deformación, comportamiento de fractura y otros aspectos de su naturaleza y propiedades son actualmente objetivos de investigación. Las estructuras amorfas de los MGs se caracterizan por la disposición atómica aleatoria y desordenada, que carece de las direcciones principales de la redes cristalinas. Sin embargo, desde el comienzo de la investigación en vidrios metálicos, se observó una cierta anisotropía de sus propiedades y estructura; las velocidades de enfriamiento extremadamente altas y las condiciones de enfriamiento no isotrópicas de las técnicas de producción más comunes implican, de hecho, la presencia de anisotropía estructural [41, 42]. También pueden producir anisotropía la deformación elástica y anelástica [43, 44], la fluencia [45] y la deformación plástica no homogénea [46]. Asimismo, los tratamientos térmicos y mecánicos posteriores, aplicados con el objetivo de modificar algunas propiedades del vidrio [47], pueden eliminar o acrecentar la anisotropía.

Los MG tienen un alto límite elástico y, en determinados casos, una alta resistencia a la fractura que los hace útiles en aplicaciones estructurales y funcionales

[10, 48–50]. Una aplicación interesante a la que se presta especial atención es el uso de estos materiales en piezas pequeñas y sistemas microelectromecánicos; su falta de microestructura combinada con excelentes propiedades elásticas y mecánicas en la microescala [51] abre nuevas e interesantes oportunidades en este campo. La presencia de anisotropía elástica [2], inducida ya sea por el método de producción o por la posterior deformación en caliente [52], es por consiguiente de gran interés para controlar las propiedades mecánicas de estos dispositivos, así como para abrir nuevas posibilidades de ajustes direccionales de la respuesta mecánica. Además, una característica destacada de los vidrios es que cambios estructurales muy sutiles, casi imperceptibles en las distribuciones de probabilidad de par, pueden generar enormes efectos en su dinámica. El efecto más llamativo es la transición vítrea, en donde pequeños cambios de la estructura de la fase líquida corresponden a cambios de varios ordenes de magnitud en la viscosidad. También en el estado vítreo pequeños cambios estructurales provocados por el envejecimiento físico puede cambiar la dinámica de la relajación del vidrio [53] y afectar algunas propiedades importantes, como la transformación del comportamiento de fractura de dúctil a frágil [39]. Por estos motivos, se espera que una pequeña anisotropía en la estructura pueda inducir anisotropía perceptible en varias propiedades macroscópicas.

Cuando un vidrio metálico es sometido a tratamiento bajo tensión o compresión a temperaturas acercándose a la T_g , este se deforma homogéneamente. Bajo estas condiciones se exhiben dos componentes de deformación, elástica e inelástica. Cuando la tensión se elimina, la deformación elástica se recupera instantáneamente, mientras que la deformación plástica no lo hace. La recuperación de la deformación plástica está conectada con el reordenamiento atómico. De hecho, los reordenamientos atómicos son bastante sensibles a la tensión [54]. Incluso en la deformación elástica donde se supone que los movimientos de los átomos son reversibles, la irreversibilidad ya ha sido encontrada [55, 56].

Hay evidencia experimental [22] de que los vidrios metálicos muestran dos regímenes de flujo diferentes, flujo inhomogéneo en bajas temperaturas y flujo homogéneo cerca de la transición vítrea. El flujo inhomogéneo es caracterizado por la formación de bandas de corte ya detectadas en simulaciones de dinámica molecular [57]. El grado de cambio estructural que se puede esperar está relacionado con el número adimensional de Weissenberg, Wi :

$$Wi = \tau_\alpha \dot{\gamma} = \frac{\tau_\alpha}{\tau_{shear}} \quad (3.1)$$

donde τ_α es el tiempo de relajación estructural a la temperatura estudiada. Cuando $Wi \ll 1$ el tiempo para la relajación estructural es comparativamente corto con los

tiempos característicos del proceso de deformación, en este tipo de flujo el líquido permanece en equilibrio (no hay cambios estructurales inducidos). Cuando $Wi \gg 1$, la velocidad de deformación es demasiado alta para dejar que el sistema adapte su estructura durante el proceso de deformación y, consecuentemente, esto produce cambio estructural.

A pesar del largo esfuerzo dedicado a estudiar las propiedades de los vidrios metálicos, la anisotropía ha sido poco estudiada y es difícilmente entendida. La primera evidencia de anisotropía estructural detectada por difracción de rayos x fue presentada por Haimovich [58] Suzuki et al. [42] calcularon la anisotropía en términos del factor de estructura y la función de distribución par. Observaron que en el orden de corto alcance, el factor de estructura decrece en la dirección de la tensión e incrementa en la dirección perpendicular de la carga. Explicaron que la anisotropía es resultado de la reorientación de enlace durante la fluencia a elevadas temperaturas. Más tarde, Tomida [59] evidenció la presencia de anisotropía estructural siguiendo la deformación homogénea que también fue observada usando dinámica molecular. Utilizó un modelo con 4394 partículas interaccionando via un potencial Lennard-Jones. El sistema fué deformado por debajo de la transición vítrea hasta llegar al estado anelástico para posteriormente estudiar la estructura utilizando coordenadas esféricas.

Más recientemente, la relación entre la deformación inelástica y la anisotropía estructural [44, 60, 61] ha sido estudiada y descrita como orientación de enlace. Concustell [2], evaluó la anisotropía inducida por compresión uniaxial mediante la medición experimental del tensor de elasticidad, demostrando que la anisotropía debida a la deformación anelástica generada durante la aplicación de carga de compresión a alta temperatura es eliminada mediante un recocido sin tensión. A mayor deformación la anisotropía de signo opuesto sugiere un alineamiento por fluencia plástica. A pesar de los grandes esfuerzos por estudiar los vidrios metálicos bajo procesos mecánicos, hasta el momento no hay un parámetro aceptado universalmente que nos permita caracterizar la anisotropía remanente, ni se conocen todos los efectos estructurales que ésta genera. Por este motivo, consideramos hay suficientes razones por explorar esta propiedad en materiales amorfos.

Si bien el origen atomístico de la anisotropía anelástica inducida ha sido atribuido a la orientación de enlace anisótropo (BOA) [45, 62], el origen de la anisotropía inducida por fluencia aun no ha sido revelado. De hecho, los análisis preliminares de difracción sugieren que la anisotropía inducida por fluencia, si existe, debe ser muy baja. Pero en recientes trabajos [52], la anisotropía inducida en vidrios metálicos durante el régimen de la deformación homogénea no Newtoniana fue

explorada en composiciones con elementos mayoritarios como La, Pd y Ce. En este régimen de deformación, a temperaturas cercanas a la transición vítrea T_g , se observó una remanencia de la anisotropía después de una deformación por tensión o compresión cuando el número de Weissenberg (Wi) era mayor que 1-10.

El acceso experimental a la estructura del vidrio se obtiene mediante técnicas de dispersión de rayos X, neutrones o electrones, que nos proporcionan información directa sobre el espacio recíproco. En la mayoría de los casos, la información experimental obtenida es un promedio tanto de las distintas especies atómicas que componen el material como de diferentes direcciones geométricas. Por lo tanto, es una tarea compleja revelar experimentalmente y tipificar las características anisotrópicas en una estructura vítrea [62]. Las deformaciones elásticas afines durante los experimentos de tracción o compresión, que generan anisotropía entre las direcciones paralelas y transversales a los ejes de carga, se han caracterizado mediante experimentos de difracción *in situ* [63]. Por otro lado, la anisotropía remanente permanente de las muestras sin carga después de una deformación plástica o deformación por fluencia lenta es más delicada y difícil de identificar [46, 64]. La dinámica molecular nos ayuda a estudiar en profundidad la estructura a escala atómica de los vidrios metálicos con un detalle que no es accesible experimentalmente. Los reordenamientos del orden de corto alcance (SRO en inglés) durante la deformación elástica y plástica, se han estudiado exhaustivamente mediante simulación atómica. Configuraciones compactas como la coordinación atómica icosaédrica se han asociado a clústers atómicos más rígidos, es decir, zonas locales menos susceptibles de ceder bajo tensión externa. Esto genera un escenario heterogéneo en el que la deformación se localiza en zonas locales donde los átomos están dispuestos en estructuras locales menos rígidas o 'blandas' [65]. El estudio de los indicadores estructurales que definen configuraciones del orden de corto alcance son importantes y han recibido mucha atención.

La distribución estadística de tales configuraciones locales, y su evolución durante el enfriamiento, el recocido/envejecimiento y la deformación en caliente pueden relacionarse con la evolución del orden a corto alcance y relacionarse con los cambios de las propiedades macroscópicas [66, 67]. Sin embargo, una tarea importante aun en curso, es relacionar el análisis del orden de corto alcance proveniente de las simulaciones con los cambios observables en el factor de estructura $S(q)$ o la función de distribución par $g(r)$ obtenidas en experimentos de difracción.

La idea del estudio estructural de los BMGs durante el proceso de carga y descarga mecánica es extraer información topológica que nos permita medir y estimar propiedades clave del material bajo determinadas condiciones o tratamientos. En

este trabajo, estamos interesados en estudiar la anisotropía de los vidrios metálicos generada en ciclos de deformación por cizalla. Como sabemos, la propiedad anisotrópica varía según la dirección en que es examinada. La mayoría de los esfuerzos realizados por caracterizar la anisotropía han sido realizados experimentalmente, sin embargo, esta no provee información a nivel atómico. Un método provechoso para investigar a nivel atómico el reordenamiento de los átomos bajo cualquier tratamiento es la dinámica molecular. Pese a que la simulación computacional tenga sus limitaciones como el número de partículas y la escala de tiempo que se pueden explorar, ha demostrado proporcionar información de los sistemas simulados que se ajusta razonablemente bien con las mediciones experimentales.

Capítulo 4

Materiales y métodos

El estudio que se presenta se ha realizado en vidrios metálicos ternarios de composición CuNiPd y ZrCuAl. En esta sección se indican los parámetros utilizados para la simulación por medio de la técnica de dinámica molecular. Este método ha sido ampliamente utilizado en el estudio de los sistemas amorfos, de composiciones Ni-Zr, Cu-Ni, Cu-Zr y Ni-Zr-Al [68–71] entre otras.

4.1. Dinámica molecular

La dinámica molecular es una técnica útil para obtener propiedades de un sistema utilizando las ecuaciones de la dinámica de átomos individuales o moléculas. La dinámica describe la cantidad de movimiento y cómo las coordenadas de los átomos evolucionan con el tiempo $r^N(t), p^N(t)$ dentro del sistema. Las trayectorias deben ser calculadas mediante integración numérica, ya sea de las ecuaciones de Newton o las de Hamilton.

En una simulación molecular convencional en un sistema aislado las ecuaciones de Newton son resueltas para un conjunto de partículas en un volumen V , donde la energía total del sistema se conserva. Esta situación es poco habitual en la realidad. Para obtener una simulación donde el sistema mantenga constantes magnitudes de interés tales como presión o temperatura las ecuaciones de movimiento deben ser reformuladas.

En este trabajo definimos el sistema como un conjunto de partículas, con coordenadas \vec{r} limitado a un volumen V bajo condiciones periódicas de contorno. El estado termodinámico del sistema está definido por el número de partículas (N)

y las variables termodinámicas temperatura (T) y presión (P). En términos formales, nuestro sistema es una colectividad isobárica-isotérmica.

4.1.1. Algoritmo numérico

Un aspecto central en la simulación numérica por dinámica molecular es el algoritmo de integración numérica. Estos algoritmos se encargan de resolver las ecuaciones de movimiento, convirtiendo las ecuaciones diferenciales en ecuaciones en diferencias finitas. En la literatura se han descrito diversos algoritmos para integrar las ecuaciones de movimiento de Newton, que aseguran diferentes niveles de precisión. Uno de los algoritmos más usados es el de Verlet [72, 73]. Para deducirlo, se parte del desarrollo en serie de Taylor de la posición $\vec{r}(t)$,

$$\vec{r}(t + \Delta t) = \vec{r}(t) + \vec{v}(t)\Delta t + \frac{\vec{a}(t)}{2}(\Delta t)^2 + \dots \quad (4.1)$$

donde la aceleración es $\vec{a}(t) = \vec{F}(t)/m$. Del mismo modo,

$$\vec{r}(t - \Delta t) = \vec{r}(t) - \vec{v}(t)\Delta t + \frac{\vec{a}(t)}{2}(\Delta t)^2 + \dots \quad (4.2)$$

Sumando ambos desarrollos, obtenemos

$$\vec{r}(t + \Delta t) + \vec{r}(t - \Delta t) = 2\vec{r}(t) + \vec{a}(t)(\Delta t)^2 + O((\Delta t)^4) \quad (4.3)$$

Así, la nueva posición \vec{r} buscada, en el tiempo $t + \Delta t$, viene dada por

$$\vec{r}(t + \Delta t) \approx 2\vec{r}(t) - \vec{r}(t - \Delta t) + \vec{a}(t)(\Delta t)^2 \quad (4.4)$$

El error estimado que contiene la posición es del orden de $O(\Delta t)^4$. Conociendo la posición actual y anterior, podemos calcular la velocidad de la partícula que es:

$$\vec{v}(t) = \frac{\vec{r}(t + \Delta t) - \vec{r}(t - \Delta t)}{2\Delta t} + O(\Delta t)^2 \quad (4.5)$$

Estas expresiones conforman el algoritmo básico de Verlet. Para obtener las posiciones y velocidades evaluadas en un instante de tiempo $t + \Delta t$. Las ecuaciones del algoritmo de Verlet son:

$$\vec{r}(t + \Delta t) = \vec{r}(t) + \vec{v}(t)\Delta t + \frac{1}{2}\vec{a}(t)\Delta t^2 \quad (4.6)$$

$$\vec{v}(t + \Delta t) = \vec{v}(t) + \vec{a}(t)\Delta t \quad (4.7)$$

El algoritmo de Verlet, es una de las más simples y mejores algoritmos para calcular trayectorias de átomos interaccionando [74] y, además, ofrece propiedades como estabilidad y reversibilidad temporal que son importantes para los sistemas físicos.

4.1.2. Colectividad Isobárica-Isotérmica (NPT)

La simulación de un sistema atómico en condiciones NPT requiere disponer de un algoritmo que asegure que variables termodinámicas P y T mantienen valores constantes. El termostato de Nosé-Hoover [75–77] es un método que sirve para controlar la temperatura dentro de una colectividad NPT. La idea básica del termostato es introducir una variable dinámica, cuyo significado físico es un factor de fricción ξ . El parámetro de fricción es una cantidad totalmente dinámica con su propia ecuación de movimiento que controla la velocidad de las partículas hasta que la temperatura sea igual al valor deseado. El Hamiltoniano del termostato de Nosé-Hoover para una colectividad NPT se expresa como:

$$H_{Nosé} = \sum_{i=1}^N \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m_i s^2} + \Phi(q) + \frac{p_s^2}{2Q} - gkT \ln s \quad (4.8)$$

donde p_s es el momento conjugado de una coordenada adicional s , Q es un parámetro de dimensión (*energía*· t^2) y se comporta como una masa por el movimiento de s ; k es la constante de Boltzman ; T es la temperatura; y g es un parámetro que es igual al numero de grados de libertad.

Las ecuaciones de movimiento de Hamiltoniano son:

$$\begin{aligned} \dot{r}_i &= \frac{\partial H}{\partial p_i} = \frac{p_i}{m_i s^2} \\ \dot{p}_i &= -\frac{\partial H}{\partial r_i} = F_i \\ \dot{s} &= \frac{\partial H}{\partial p_s} = \frac{p_s}{Q} \\ \dot{p}_s &= -\frac{\partial H}{\partial s} = \frac{1}{s} \left(\sum_i^N \frac{p_i^2}{m_i s^2} - gkT \right) \end{aligned} \quad (4.9)$$

La derivada temporal se calcula a partir de la diferencia entre la temperatura actual y la temperatura de referencia:

$$m_i \ddot{q} = F_i(q) - \xi \dot{q}_i \quad (4.10)$$

$$\dot{\xi} = \frac{1}{Q} \left(\sum_{i=1}^N m_i \dot{q}_i^2 - gkT \right) \quad (4.11)$$

donde Q es una masa asociada al factor de fricción $\dot{\xi}$, mientras T es la temperatura deseada. Para un estado estable, $\dot{\xi} = 0$, la energía cinética es dada por gkT según lo requerido por la equipartición. Las ecuaciones de movimiento del termostato de Nosé-Hoover se pueden implementar mediante una pequeña modificación del algoritmo de velocidad de Verlet.

Los algoritmos más adecuados para simulaciones NPT a gran escala se basan en el enfoque de espacio de fase ampliado [76–80], en el que el volumen se introduce como una variable dinámica adicional, junto con una variable de momento correspondiente, para mantener las condiciones isobáricas, mientras que las variables de termostato adicionales [76, 81–85] se utilizan para controlar las fluctuaciones de la energía cinética.

4.1.3. Cizalladura

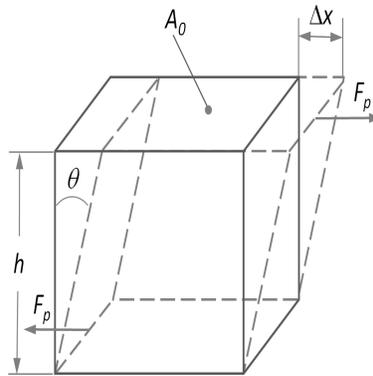


Figura 4.1: Deformación por cizalla

Cuando la fuerza F_p que actúa sobre un cuerpo es paralela a una de sus caras mientras que la otra permanece fija, se presenta un tipo de deformación denominada de cizalla en el que no hay cambio de volumen pero sí de forma. En la imagen

4.1 se muestra una simple deformación de cizalla de un sólido. El cuerpo tiene la forma de un cubo, el cual ha sido deformado. Para pequeñas deformaciones, la deformación del cuerpo es elástica, o en otras palabras, la deformación es homogénea y después de remover la carga el sistema regresa a su tamaño original y forma. La deformación que supone un deslizamiento según el esfuerzo cortante o de cizalladura se denomina cortante, angular o de cizalladura y equivale a:

$$\gamma = \frac{\Delta x}{h} = \tan \theta = \frac{F_p/A_0}{G} = \frac{\tau}{G} \quad (4.12)$$

donde G se denomina modulo de elasticidad tangencial o comúnmente como módulo de rigidez o también modulo cortante o de cizalladura.

$$G = \frac{\tau}{\gamma} = \frac{F_p}{A_0 \tan \theta} = \frac{F_p}{A_0 \theta} \quad (4.13)$$

Para materiales isótropos y deformaciones elásticas donde la ley de Hooke es valida, el módulo cortante y el módulo de Young pueden relacionarse a través del coeficiente de Poisson ν :

$$E = 2(1 - \nu)G \quad (4.14)$$

En la simulación, para realizar un deformación la caja debe ser triclinica, tendrá 6 parámetros (x, y, z, xy, xz, yz) donde cada variable puede ser ajustada. Las variables son utilizadas de acuerdo al tipo de deformación que queramos realizar. Para realizar la deformación por cizalla, asociada a dos dimensiones, los parámetros a ajustar deben ser los tres últimos mencionados anteriormente, cada uno corresponde al plano que se quiere deformar, es decir, x, y y z son las dimensiones de la caja, mientras xy, xz e yz son los factores de inclinación de la caja.

4.1.4. LAMMPS

En la actualidad existe una lista de programas disponibles para correr simulaciones de dinámica molecular. Este trabajo, fue realizado con el software LAMMPS. LAMMPS ("Large-scale Atomic/Molecular Massive Parallel Simulator") es un código libre/abierto de simulación desarrollado en los Laboratorios Nacionales Sandia y la Universidad del Temple, USA [86]. Está orientado principalmente a simulaciones de Dinámica Molecular de sistemas atómicos, y proporciona un marco general completamente paralelizado para simulaciones de partículas gobernadas por las ecuaciones de movimiento de Newton. Puede modelar

sistemas atómicos, biológicos, poliméricos, metálicos, cerámicos, óxidos, materiales granulares, sistemas macroscópicos siendo compatible con una gran variedad de potenciales interatómicos y condiciones de contorno.

Se puede instalar y ejecutar en computadores portátiles normales o de escritorio como también en máquinas en paralelo haciendo uso del estándar de computación paralela MPI (Message Passing Interface).

LAMMPS integra las ecuaciones de movimiento de Newton para un conjunto de partículas interactuando principalmente a corto alcance. Para lograr una eficiencia computacional, utiliza listas de vecinos para realizar un seguimiento de las partículas cercanas. Las listas están optimizadas para sistemas de partículas que son repulsivas en las distancias cortas, porque la densidad de las partículas nunca se vuelva demasiado grande.

LAMMPS es más eficiente (en el sentido de cálculos en paralelo) para sistemas cuyas partículas llenan una caja rectangular en 3D con una densidad más o menos uniforme.

Las limitaciones de LAMMPS son:

- No es apto para diseñar sistemas moleculares o topologías moleculares.
- No permite asignar coeficientes de campo de fuerza automáticamente
- Proporciona una Visualización muy limitada la simulación
- No permite realizar análisis sofisticados de la simulación
- Tiene grandes limitaciones de los gráficos de datos de salida.

4.2. Propiedades estructurales

Las herramientas de análisis estructural válidas para el análisis de materiales cristalinos no son siempre utilizables en el análisis de materiales amorfos. Una herramienta que permite determinar con facilidad si la estructura de un material es desordenada es la función de distribución de par (PDF) [87].

4.2.1. Función de distribución par

Las propiedades estructurales de una configuración atómica se pueden visualizar con relativa facilidad calculando la función de distribución par $g(r)$. La función de distribución par muestra la distribución estadística de la distancia entre un

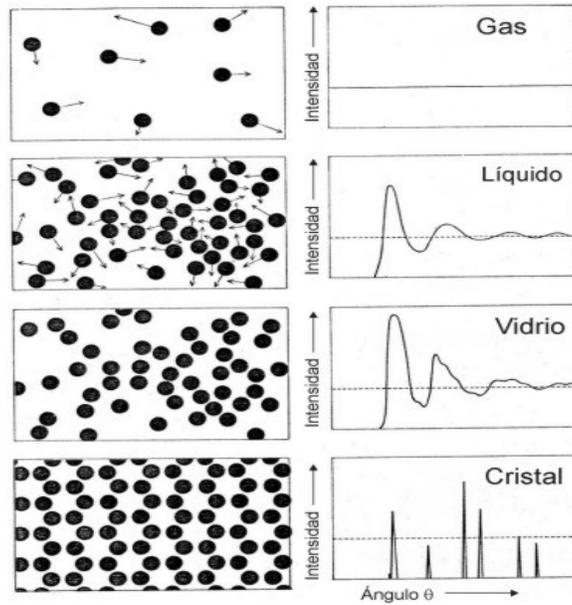


Figura 4.2: Función de distribución de pares

átomo central y sus vecinos. La PDF proporciona información inmediata sobre los cambios atómicos locales en una configuración desordenada y revelar la estructura característica de un sistema, particularmente en estructuras líquidas y sólidos amorfos. La PDF puede ser calculada como:

$$g(r) = \frac{V}{N^2} \left\langle \sum \frac{n(r)}{4\pi r^2 \Delta r} \right\rangle \quad (4.15)$$

donde N es el número de átomos en la celda de simulación, V es el volumen de la celda, y $n(r)$ el número de partículas que se encuentran en la capa esférica de r a $r + \Delta r$.

En particular, la PDF nos proporciona la probabilidad de encontrar un átomo a una cierta distancia r de un átomo de referencia dado. En la figura 4.2 se muestra esquemáticamente la forma típica que representa la función de distribución de pares en gases, líquidos, sólidos amorfos y sólidos cristalinos. La PDF en gas no muestra ninguna estructura, debido al constante movimiento de las partículas libres en el estado gaseoso. Por otro lado, en el líquido, se alza un pico notablemente pronunciado correspondiente a la distancia interatómica promedio, que representa una capa esférica formada por los primeros vecinos, y un valor asintótico de

$g(r) = 1$ para distancias largas. En vidrios, el patrón es similar al del líquido, con diferencia de un segundo pico dividido indicativo de una mayor estructura de empaquetamiento atómico en los sólidos amorfos. Finalmente, en el sólido cristalino se observan varios picos pronunciados correspondientes a las distancias entre planos cristalinos.

La PDF está directamente relacionada con el factor de estructura $S(q)$, que se puede determinar experimentalmente mediante Difracción de Rayos X o neutrones:

$$S(\vec{q}) = 1 + \rho \int_V d\vec{r} e^{-i\vec{q}\cdot\vec{r}} g(\vec{r})$$

que en sistemas isotropos, utilizando la simetria esférica, se escribe como

$$S(q) = 1 + 4\pi\rho \frac{1}{q} \int dr r \sin(qr)[g(r) - 1]$$

Para el estudio de las distancias interatómicas en cada dirección, en este trabajo se han definido las PDF direccionales, en que las distancias interatómicas se calculan únicamente en un plano. La PDF direccional queda definida por la dirección normal al plano donde se computa la PDF:

$$g(r) = \frac{1}{N_a} \sum_i^{N_a} \frac{1}{N_b} \frac{1}{2\pi r \Delta} \sum_j^{N_b} (\langle \delta(|\vec{r}_{ij}| - r) \rangle) \quad (4.16)$$

Aquí, N_a es el numero de átomos en la muestra, N_b es el numero de átomos en la sección del plano de espesor Δ , y \vec{r}_{ij} es la distancia interatómica. Al elegir las secciones planas con diferentes orientaciones espaciales podemos distinguir las diferentes disposiciones espaciales en las diferentes direcciones, la PDF direccional calculada en un plano normal en un cierta s dirección será denotada como s-dPDF. El grosor de las secciones planas ha sido tomada de $\Delta = 1.1 \text{ \AA}$.

Es importante notar que en el cálculo de las dPDF se han utilizado las condiciones de contorno periódicas, por lo que todos los puntos de la caja tienen la misma validez estadística y contribuyen por igual a la dPDF.

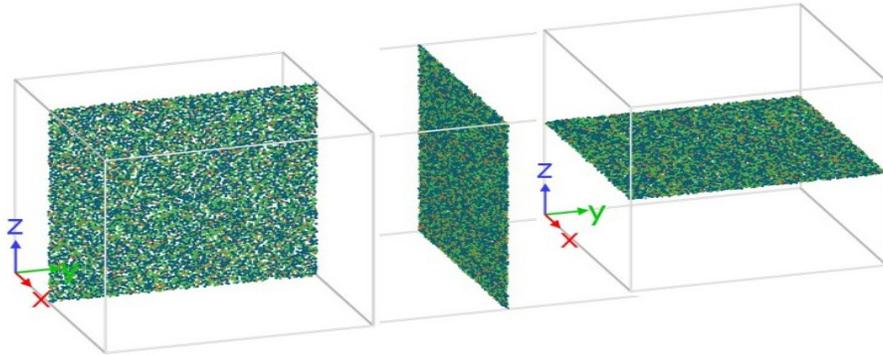


Figura 4.3: Planos seccionales para los cálculos de las x-PDF, y-PDF y z-PDF respectivamente.

4.2.2. Sistema $\text{Cu}_{13}\text{Ni}_{34}\text{Pd}_{53}$

Las composiciones de vidrios metálicos masivos (BMGs) basadas en Pd muestran una gran habilidad para formar sólidos amorfos, así como una excelente estabilidad frente a la cristalización que permite procesarlos a temperaturas altas, junto con muchas propiedades como alta resistencia, mayor elasticidad, resistencia a la fatiga y resistencia a la corrosión. Aleaciones base Pd han sido considerablemente estudiadas debido a su alta resistencia a la corrosión, aunque tienen tendencia a experimentar fragilidad por absorción de hidrógeno. Sin embargo, esta fragilidad puede ser eliminada con la adición de Cu y Ni. El Ni y Cu juegan un papel importante en la prevención de fragilidad por hidrógeno.

En este trabajo se eligió estudiar la aleación $\text{Cu}_{13}\text{Ni}_{34}\text{Pd}_{53}$ por similitud con la aleación $\text{Pd}_{40}\text{Ni}_{30}\text{Cu}_{20}\text{P}_{10}$ analizada en por Concustell et al [2]. Las simulaciones se realizaron en cajas conteniendo hasta millones de átomos, para eliminar posibles efectos debidos a la periodicidad en cajas pequeñas y para poder detectar efectos sutiles de anisotropía que también podrían quedar enmascarados en cajas pequeñas. Lamentablemente no se dispone de potenciales EAM para fósforo, por lo que puede haber dificultades para comparar las conclusiones de este estudio podrían con los resultados experimentales.

La temperatura de fusión de Cu-Ni-Pd varía en un rango de 1351 - 1407 K según su composición y eso se debe a la concentración de paladio [88]. Esta aleación también es interesante como una solución sólida de aleación de endurecimiento.

Una caja de simulación con dimensiones $l_x = 240 \text{ \AA}$, $l_y = 240 \text{ \AA}$, $l_z = 240$

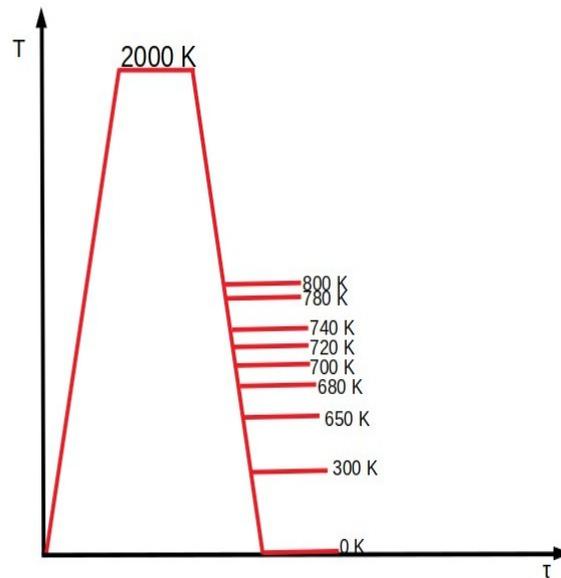


Figura 4.4: Diagrama de proceso de simulación a diferentes temperaturas

Å, con condiciones de contorno periódicas, fue creada para almacenar un millón de átomos de la muestra $Cu_{13}Ni_{34}Pd_{53}$. El potencial utilizado para describir las interacciones atómicas dentro del modelo de simulación fue el método del átomo embebido (EAM), utilizando los potenciales de Zhou [89]. Los átomos fueron colocados de forma aleatoria dentro de la caja, subsecuentemente el sistema fue calentado hasta alcanzar 2000 K, esto es por encima de su temperatura de fusión. Una vez alcanzada la temperatura deseada, el sistema se mantuvo en estado líquido por 2 nanosegundos. Para ello, se emplea la colectividad NTP para controlar la temperatura por medio del termostato Nosé-Hover [77]. Posteriormente la muestra fue enfriada a 800 K, 780 K, 740 K, 720 K, 700 K, 680 K, 650 K, 300 K y 0 K (Figura 4.4), a una velocidad de enfriamiento de 10^{13} K s^{-1} .

Entonces, las muestras fueron equilibradas durante 2 ns en cada temperatura. La transición vítrea, detectada a esta velocidad de enfriamiento, que corresponde al cambio de pendiente entre el volumen vs temperatura, fue encontrada en 715 K (Figura 4.5)

El sistema equilibrado en cada temperatura fue sujeto a un ciclo de deformación por cizalla en el plano xy . La caja fue deformada manteniendo la parte inferior

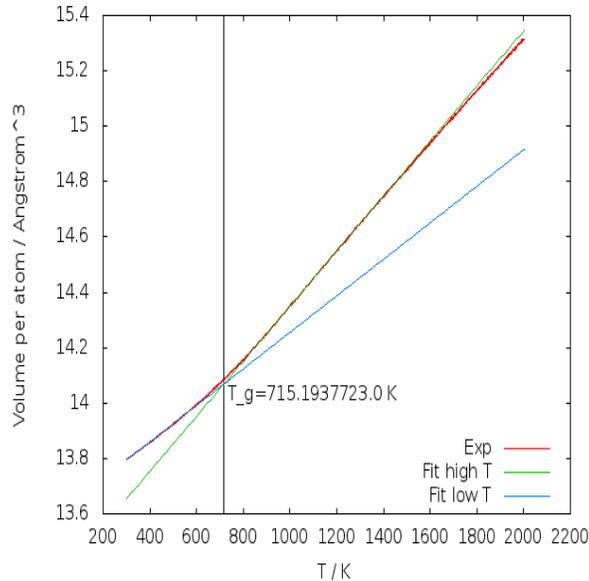


Figura 4.5: Temperatura de transición vítrea (T_g)

fija y desplazando la parte superior en la dirección x manteniendo ambas partes paralelas (Figura 4.1). El factor de inclinación γ cambia linealmente con el tiempo desde su valor inicial hasta el valor máximo final. Después de una deformación máxima deseada, la parte superior es desplazada a su posición original (proceso de recuperación). En la mayoría de casos los ciclos de deformación se realizaron aplicando máximos de deformación de 10 %, 25 % y 50 % respecto de la longitud de la caja. La velocidad de deformación en el procesos de cizalla y recuperación fue de 10^{10} s^{-1} . El *timestep* empleado durante todas las simulaciones, tanto de preparación de las muestras como de deformación y recuperación, es el utilizado por LAMMPS por defecto para metales, 0.001 ps.

La deformación por cizallamiento en las muestras fue calculada con el programa ovito [90] siguiendo [57, 91]. Los cambios en las distribuciones se revelaron al calcular la función de distribución por direccional (dPDF) calculadas en secciones planas por medio de la ecuación (4.16) (figura 4.3).

Para determinar si la anisotropía observada está localizada espacialmente, se calculó el tensor de inercia atómico geométrico hasta los segundos vecinos, definido

de la siguiente manera:

$$I_{kl}(\vec{r}_i) = \sum_j \frac{1}{1 + \exp\left(\frac{|\vec{r}_{ij}| - 2\rho_2}{\epsilon}\right)} (\delta_{kl} |\vec{r}_{ij}|^2 - r_{ijk}r_{ijl}) \quad (4.17)$$

donde k y l son las componentes tensoriales y \vec{r}_{ij} es la distancia interatómica cuyas componentes son r_{ijk} . Las componentes diagonales I_{kk} proporcionan la medida de la distribución atómica en el plano ortogonal del eje k . La función logística es introducida como una función de paso suave centrado en ρ_2 , el segundo máximo de la PDF. Nótese que solo se consideran las posiciones atómicas, es por ello que nos referimos como tensor de inercia geométrico, porque las masas no son consideradas.

4.3. Sistema $\text{Cu}_{46}\text{Zr}_{46}\text{Al}_8$

El sistema Cu-Zr-Al ha sido intensivamente estudiado [92, 93] con poco porcentaje de Al. Experimentalmente este sistema ha sido producido y exhibe excelentes propiedades como fuerte capacidad de formar vidrio (GFA), gran resistencia mecánica y alta plasticidad en compresión.

Kaban demostro que su estructura atómica forma un fuerte enlace Al-Zr [94]. A nivel estructural, Cheng demostró que la agregación de Al aumenta la fracción de icosaedros alrededor Cu y Al mejorando su orden topológico.

Para la formación del modelo amorfo $\text{Cu}_{46}\text{Zr}_{46}\text{Al}_8$, se creo una celda de dimensiones $lx = 211 \text{ \AA}$, $ly = 211 \text{ \AA}$, $lz = 78 \text{ \AA}$ con un numero de átomos de $N_a = 2 \times 10^5$. El potencial usado fue el de metodo de átomo embebido desarrollado para aleaciones amorfas ZrCuAl [95]. Se eligió esta composición porque se ha demostrado tener excelente capacidad de formación vítrea [96] y también porque ha sido ampliamente estudiada en simulaciones de dinámica molecular, lo que da una mejor confianza en la validación de los parámetros del potencial EAM [95, 97, 98]. La muestra se fusionó a una temperatura de 2000 K, en la cual fue equilibrada por 2 ns. El estado sólido amorfo fue conseguido por enfriamiento rápido a una velocidad de 10^{12} K s^{-1} . La transición vítrea, fue detectada a esta velocidad en 736 K. A lo largo del proceso de enfriamiento, se tomaron varios datos del sistema a diferentes temperaturas correspondientes a: 800, 740, 720, 700, 680, 650, 500, 450, 400 y 300 K, donde cada isoterma fue equilibrada por 2 ns. Todas las configuraciones del sistema fueron sometidas a ciclos de deformación de cizalla en plano xy dirección x (dirección [100]). La velocidad de deformación se fijó en $\dot{\gamma} = 10^{10} \text{ s}^{-1}$. Condiciones de contorno periódicas fueron utilizadas durante todo el proceso. El paso

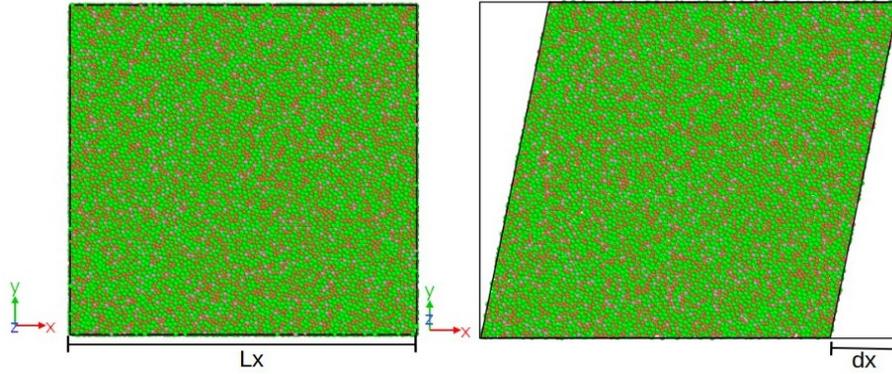


Figura 4.6: Proceso deformación de cizalla hasta 25 %

de tiempo de simulación fue de 0.001 ps. Los ciclos de deformación se realizaron bajo condiciones constantes de temperatura T , presión P y número de átomos N , en diferentes máximos de deformación en cizalla de $\epsilon = dx/dL_x = 10, 25$ y 40% respecto a la longitud de la caja (figura 4.6).

La función de distribución par direccional (dPDF) fue calculada en planos o porciones perpendiculares a los ejes definidos. La dPDF está definida por la ecuaciones (4.18). De allí, usaremos la siguiente notación, $[\text{hkl}]$ -dPDF es la dPDF en los planos normales a la dirección $[\text{hkl}]$. A fin de revelar los cambios en las dPDF después de las diferentes magnitudes de deformación, computamos sistemáticamente las posiciones de los r_i y anchuras Γ_i de cada uno de los picos de dPDF. Todo el análisis sistemático se realizó en archivos PDF perpendiculares a los ejes x, y, z normales y en los ejes que pertenecen al plano xy rotados en $22.5^\circ, 45^\circ$ y 67.5° alrededor del eje z . Para ello, el sistema fue rotado bajo la matriz de rotación:

$$R_z(\theta) = \begin{bmatrix} \cos\theta & -\sin\theta & 0 \\ \sin\theta & \cos\theta & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}$$

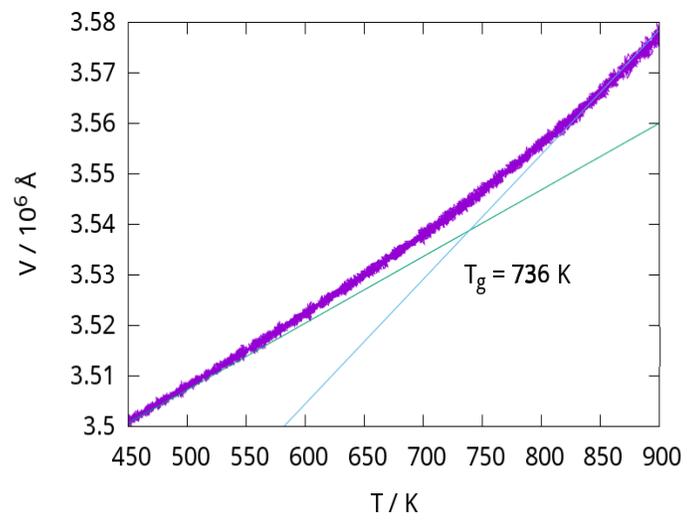


Figura 4.7: Temperatura de transición vítrea (T_g)

Capítulo 5

Estudio de la anisotropía inducida por deformación plástica en el sistema $Cu_{13}Ni_{34}Pd_{53}$

En este trabajo mostramos los resultados de simulaciones numéricas en un vidrio metálico $Cu_{13}Ni_{34}Pd_{53}$ (figura 5.1) bajo deformación por cizallamiento en un número de Wi muy alto. Esta composición se eligió para acercarse a un vidrio metálico de base Pd, dado que algunos de los pocos resultados experimentales disponibles se han obtenido en estas aleaciones [2]. Es bien sabido que la precisión de una simulación atomística depende de la función potencial. Muchos estudios en MGs han adoptado potenciales por pares tal como el potencial de Lennard-Jones [99]. Sin embargo, se ha demostrado que los potenciales por pares son precisamente incapaces de describir las propiedades de metales tales como la no validez de la relación de Cauchy entre las constantes elásticas, las energías de formación de vacantes, la energía de fallas acumuladas, superficies de estructura, y el comportamiento de relajación [33, 100]. Desafortunadamente, no hay potencial disponible para las aleaciones Pd-Ni-Cu-P, en particular para Fósforo, pero Pd, Ni y Cu son elementos comunes de muchos vidrios metálicos. Debido a esto, la composición simulada no contiene fósforo pero muestra igualmente una transición vítrea sin señales de presencia de estructura cristalina después de un enfriamiento rápido. Con esta composición esperamos captar las características esenciales del proceso de cizallamiento en vidrios metálicos. Debido a su elevado valor en el número Wi , se espera que el cizallamiento numérico induzca un alto grado de anisotropía en la muestra de vidrio metálico, lo que nos permitiría caracterizar las características

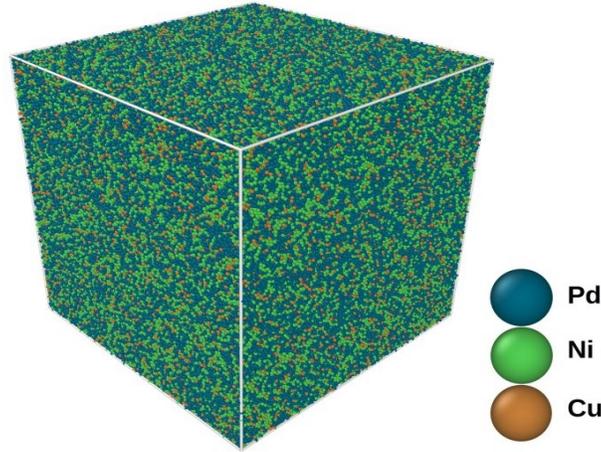


Figura 5.1: Modelo de vidrio metálico de $Cu_{13}Ni_{34}Pd_{53}$ con 1×10^6 átomos

estructurales distintivas de esta anisotropía.

Las simulaciones fueron realizadas en las condiciones indicadas en la sección 4.2.2. La figura 5.2 muestra un ejemplo de la distribución de la deformación local de corte de la muestra deformada (izquierda) y al final del proceso de recuperación (derecha) a una temperatura de 300 K. La deformación de corte a nivel atómico considera una configuración inicial de las posiciones de sus vecinos hasta una distancia de corte de 4 Å[91]. La inspección visual muestra una distribución heterogénea pero no hay signos que muestren zonas específicas de deformación en forma de bandas. La inspección se realizó sobre múltiples planos normales a diferentes direcciones y durante los múltiples pasos de tiempo a través del proceso de deformación, lo que confirma que las bandas de corte (shear bands) no aparecen en el proceso de deformación en estas condiciones de temperatura y velocidad de deformación. Esto puede deberse a la alta velocidad de deformación, puede estar impidiendo la formación de bandas de corte. De hecho, las bandas de corte fueron usualmente encontradas en simulación numérica a velocidades muy bajas de deformación [57, 70, 101, 102]. La inspección visual también indica que la deformación parece dar la impresión de estar alineada paralelamente en dirección al proceso de deformación. Sin embargo, esta característica se pierde después de la recuperación, lo que muestra una distribución sin rasgos distintivos de deformación por cizalla. Este hecho no nos permite determinar, mediante simple inspección, la posible anisotropía estructural en las muestras.

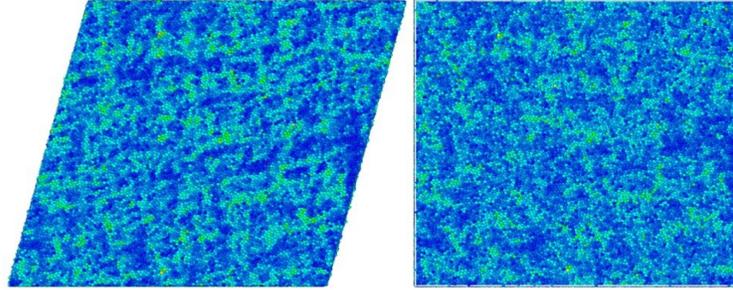


Figura 5.2: Distribución de la deformación de corte en un sistema con deformación máxima del 25 % a 300 K en el plano xy . Las deformaciones locales son calculadas en referencia a la configuración inicial. Izquierda: En el máximo de deformación. Derecha: Después de la recuperación

Antes de iniciar ningún proceso de deformación se calcularon las tres dPDF en las direcciones de los ejes coordenados y se comprobó que coinciden, confirmando que las muestras son isotrópicas después de haber pasado el enfriamiento y el posterior proceso de equilibrado en condiciones isotérmicas. La figura 5.3 muestra las dPDF de los planos normales en los tres ejes coordenados, calculados a lo largo de los procesos de cizallamiento y recuperación a diferentes temperaturas. La forma general de las PDF inicial a 700 y 720 K son claramente diferentes de las encontradas a temperaturas más bajas. El desnivel en el segundo pico y la estructura del tercer pico, típico de los metales sólidos amorfos [103] se desvanecen, y las PDF muestran un carácter líquido. También el grado de orden en la estructura es claramente diferente. En temperaturas de 680 K y por debajo, las oscilaciones en las PDF se notan claramente incluso a una distancia de 20 Å. En 700 y 720 K desaparecen casi por completo después de la sexta capa de vecinos a una distancia por debajo de los 15 Å.

El protocolo de deformación tiene un efecto diferente a distintas temperaturas. A bajas temperaturas (0 y 300 K) no se observan cambios particulares en el estado de máxima cizalla, pero sí en el desacoplamiento de las dPDF después del proceso de recuperación. La z -dPDF (calculada en los planos xy) se vuelve diferente de aquellas computadas en las direcciones normales a x e y . Las diferencias más notables se observan en la segunda capa de coordinación, pero la forma del primer pico de correlación también se ve afectada, estos efectos sobre los primeros picos de las dPDF se discutirán en detalle más adelante. La presencia de grandes efectos en z -dPDF es predecible ya que el proceso de cizallamiento se realiza en el plano

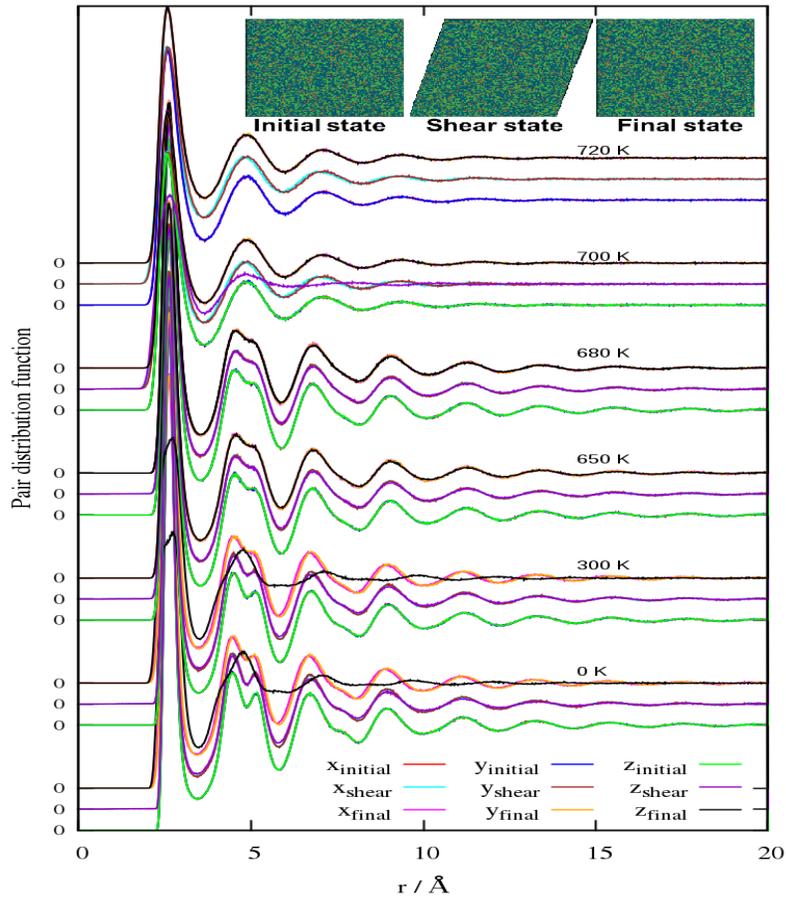
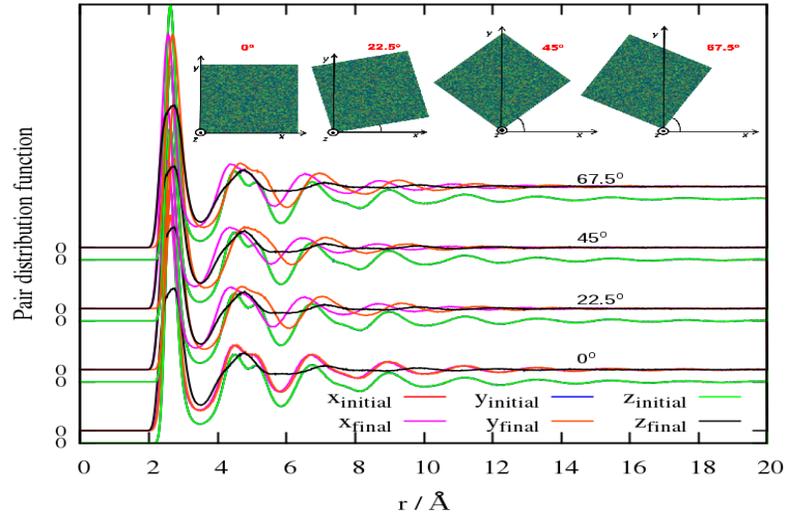


Figura 5.3: PDF direccionales en planos normales a los tres ejes coordenados a diferentes temperaturas después de un cizallamiento de hasta 25 % y recuperando posteriormente la forma ortogonal. Para ayudar a la comparación visual, las PDF antes y después del proceso de deformación/recuperación a la misma temperatura son desplazadas verticalmente; estado inicial (abajo), caja deformada (centro), estado final (arriba). Cuando las tres componentes se superponen solo las diferencias en las PDF ortogonales a z se hacen claramente visibles.

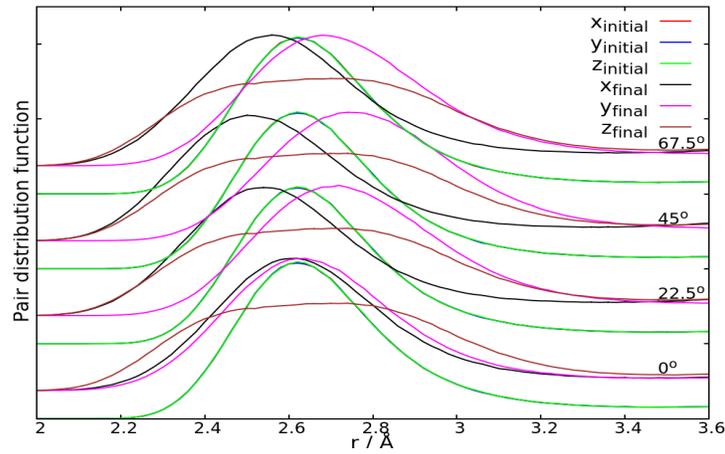
xy , y por lo tanto se espera que la anisotropía se observe principalmente en ese plano. A temperaturas intermedias (650 y 680 K) ya no se observan los efectos anisotrópicos del proceso de cizallamiento. A estas temperaturas, las estructuras amorfas son capaces de adaptarse al cizallamiento más rápido que la velocidad de distorsión inducida por el protocolo de deformación. Por el contrario, a 700 K la dPDFs se desacoplan de nuevo, pero solo durante el procesamiento de cizallamiento, recuperando la isotropía después de la recuperación. Este cambio en la z -dPDF indica que la deformación de estructuras en el plano xy durante el corte es más rápida que el tiempo de relajación necesaria para que el líquido recupere su estructura equilibrada. Finalmente, en 720 K, la movilidad del sistema es lo suficientemente rápida para mantener la isotropía estructural durante todo ciclo de deformación-recuperación.

La figura 5.4-(a) la parte superior muestra las dPDF computadas en planos rotados alrededor del eje z . La z -PDF obviamente no es afectada por la rotación. Como ya se muestra en la figura 5.4, las x e y -PDF coinciden antes de rotar, pero las tres dPDFs se vuelven a desacoplar después de rotar. La rotación de 22.5° y 67.5° generan x e y -PDFs muy similares, y el desacoplamiento más grande se observa en la dPDF computada cuando los ejes x e y giran 45° alrededor de la dirección del eje z . En este caso, la x -PDF e y -PDF se calculan en los planos $x = y$ y $x = -y$ de la muestra, respectivamente (La visualización de este análisis se encuentra en la figura 5.5). Es importante observar que el proceso de cizalla es fundamentalmente simétrico alrededor del plano de cizalla $x=y$, como indica el hecho de que la x PDF e y PDF, perpendiculares a ese plano, prácticamente no muestran anisotropía, y las dPDF rotadas 22.5° y 67.5° , rotadas $\pm 22.5^\circ$ respecto del plano $x=y$, sean muy similares entre si. Este hecho es una constante que se encuentra en todos los resultados posteriores.

La figura 5.4-(b) muestra una vista detallada del primer pico de las dPDF para el mismo sistema. Puede observarse que la primera distancia interatómica decrece en la dirección $x = y$ e incrementa en la dirección $x = -y$, como se espera, dado que en el proceso de recuperación la caja se comprime en la dirección $x = y$ y se expande en la dirección $x = -y$. Este desacoplamiento de las dPDFs a lo largo de las diagonales del plano xy , en sentido opuesto en cada diagonal, provoca el efecto previamente observado en el primer pico de la z -PDF no rotada, donde no se aprecia una diferencia significativa de la posición del primer pico después del ciclo de deformación. La z -PDF no rotada muestra la distribución promedio de las distancias del primer vecino en este plano. La figura 5.6 muestra las dPDF de los ejes rotados para la muestra deformada a 700 K. Como se señaló anteriormente,



(a)



(b)

Figura 5.4: (a) PDF direccionales computadas al final de un ciclo de recuperación de hasta el 25 % en una muestra a 300 K después de una rotación en la caja alrededor del eje z. (b) Imágen ampliada del primer pico de correlación en la muestra deformada hasta 25 % en 300 K después de una rotación en la caja alrededor del eje z.

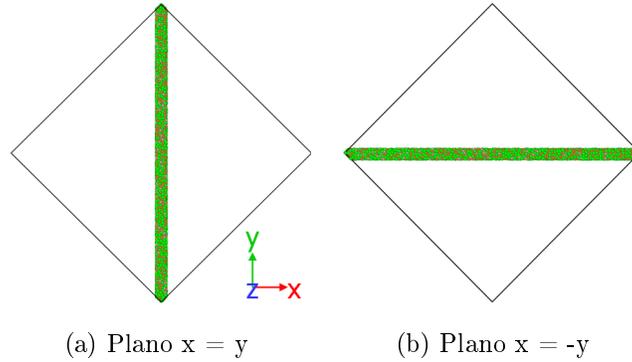


Figura 5.5: Representación del análisis d-PDF en planos rotados en 45°

las firmas de anisotropía solo se observan al final de la etapa de deformación y no al final del ciclo. En este punto de máxima deformación, la posición del primer máximo de la x -PDF computada en el plano $x = y$ aumenta, mientras que disminuye en la y -PDF, correspondiente al plano $x = -y$; esto es también coherente con el estiramiento de la caja en la dirección $x = y$ y la correspondiente presión en la dirección $x = -y$ a lo largo del proceso de cizallamiento.

La figura 5.7 muestra la intensidad de los elementos diagonales del tensor de inercia atómico geométrico de la muestra deformada y restaurada a 300 K en los dos planos representativos xy y xz . El análisis cualitativo en el plano xy muestra similitudes entre I_{xx} y I_{yy} cuyos valores altos - mostrados como manchas rojas - aparecen dispersos en la muestra y, a menudo, están correlacionados. Por el contrario, los valores altos de I_{zz} sobre el plano xy aparecen alineados a lo largo de las direcciones $y = z$ e $y = -z$. En cuanto al plano xz , no se encuentra correlación entre I_{xx} , I_{yy} e I_{zz} . Esto parece indicar que la anisotropía aparece alineada en las direcciones donde la caja se comprime (durante cizallamiento) y se descomprime (durante la recuperación).

Como se indicó anteriormente, los vidrios metálicos muestran dos regímenes de flujo diferentes [22], flujo inhomogéneo asociado a la presencia de bandas de cizalla a bajas temperaturas y flujo homogéneo cerca de la transición vítrea. Dado que no se observa la formación de bandas de corte en nuestra simulación, no podemos relacionar la anisotropía remanente con el flujo inhomogéneo. En consecuencia, el grado de cambio estructural bajo el flujo debe atribuirse a un flujo homogéneo que ha sido estudiado ampliamente en la reología de polímeros [52, 104].

En este estudio encontramos cuatro comportamientos diferentes. En el esta-

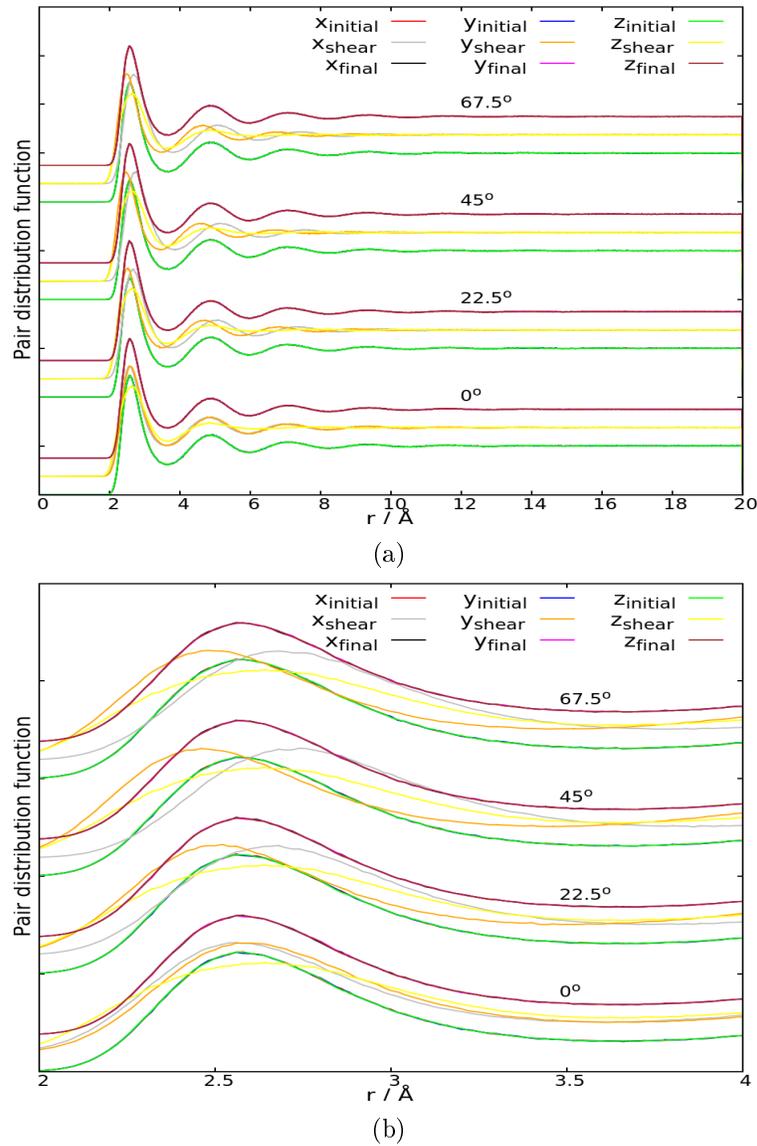


Figura 5.6: (a) PDF direccional calculada en un ciclo de deformación de 25 % a 700 K posteriormente rotada en el eje z. (b) Enfoque del primer pico de la función de correlación de pares.

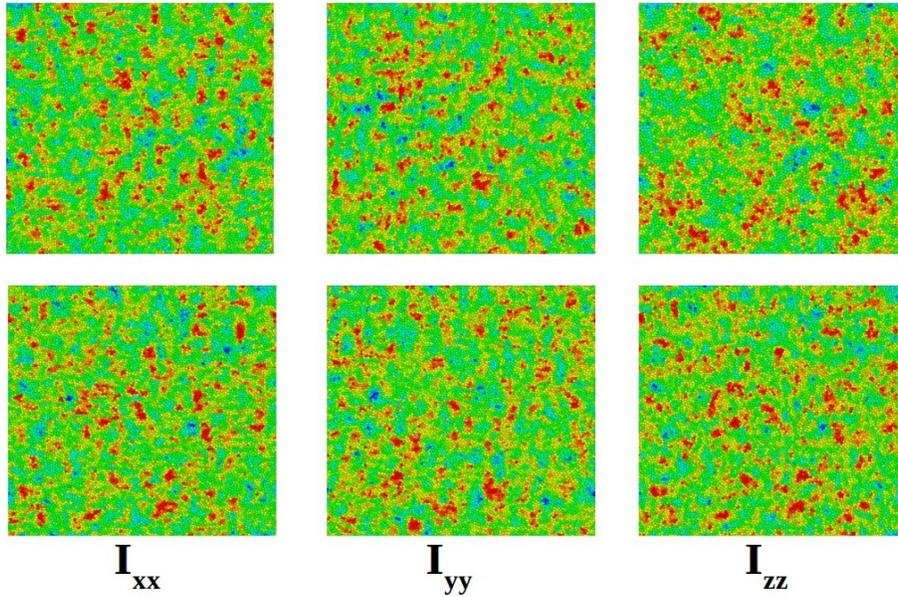


Figura 5.7: Los componentes diagonales del tensor de inercia geométrica atómica de la muestra se deformaron hasta un 25 % y se restauraron a 300 K en un plano xy (arriba) y xz (abajo). La escala de color varía de azul (valor más bajo) a rojo (valor más alto)

do vítreo, $T < 700$ K, la imagen es apropiada, ya que la anisotropía permanente desaparece a medida que aumenta la temperatura. Es notable que el proceso de cizallamiento a temperaturas relativamente altas pero por debajo de la transición vítrea conserve la forma de la dPDF hasta 20 \AA , que corresponde a varias capas de vecinos. Es decir, la estructura atómica del estado vítreo es capaz de acomodar la deformación impuesta sin destruir el orden de rango medio. Inesperadamente, aparece una anisotropía temporal en el estado líquido, $T = 700$ K, desapareciendo de nuevo a temperaturas más altas. Este comportamiento inesperado puede atribuirse a tiempos de cizallamiento y relajación similares en el líquido a esta temperatura, lo que no permite que el líquido lento recupere la isotropía dentro de la escala de tiempo observada. Se necesita más trabajo para caracterizar el comportamiento detallado de la relación entre τ_α y τ_{shear} a lo largo de la transición vítrea en esta aleación.

La comparación con los datos experimentales disponibles no es fácil debido a

varias razones. En primer lugar, la velocidad de enfriamiento de la simulación - 10^{13} K s^{-1} -, es mucho más alta que el de las cintas de $Pd_{40}Ni_{30}P_{20}Pd_{10}$ - 10^6 K s^{-1} y por lo tanto, la temperatura ficticia del vidrio simulado es mucho más alta que la de las cintas reales. En segundo lugar, la tasa de deformación en la simulación también es mucha más alta que la que se pueda obtener macroscópicamente. En tercer lugar, el efecto de los átomos de P es probablemente bastante importante en la topología atómica; P, es un elemento no metálico y se espera que introduzca enlaces direccionales que no están presente en la simulación. Por último, los principales efectos observados en la simulación se encuentran en las coronas de segundos vecinos. Las variaciones en las distancias de las diferentes capas o coronas de vecinos se reflejan en los cambios sutiles del primer pico de $S(q)$, difíciles de distinguir debido a la precisión experimental limitada y también difíciles de interpretar en determinados casos. Sin embargo, estos factores pueden compensarse en parte, ya que la direccionalidad del enlace de P puede aumentar la anisotropía remanente, mientras que las menores velocidades de enfriamiento y deformación en las cintas reales probablemente la disminuyan. El hecho de que la anisotropía residual se detecte en simulaciones en las que el potencial atómico es esencialmente no direccional parece indicar que se trata de un efecto inducido por el desorden intrínseco de los vidrios metálicos y no debido a la direccionalidad del enlace, demostrando que puede ser un aspecto universal presente en el comportamiento mecánico de los vidrios metálicos bajo deformación.

Un punto interesante de este estudio sobre el sistema $Cu_{13}Ni_{34}Pd_{53}$ es la caracterización de los detalles estructurales que dan lugar a la anisotropía, que se han desvelado mediante el cálculo de las dPDF en diferentes planos geométricos. En materiales reales, las PDF experimentales se obtienen básicamente mediante técnicas de difracción de rayos X y neutrones. En la configuración experimental habitual de los estudios de difracción que determinan las diferencias estructurales anisotrópicas, el haz incidente es perpendicular al eje de carga de la muestra en la geometría de transmisión [43]. Por lo tanto, los patrones de interferencia dispersos detectados en un sector angular dado contienen la contribución de varias dPDF diferentes. Este estudio puede ayudar a comprender y racionalizar el origen de la ampliación del primer pico en PDF y los cambios sutiles que generalmente se observan en estos experimentos.

Finalmente, las PDF direccionales para deformaciones del 10 % y 50 % fueron también analizadas en todas las temperaturas. En principio, los signos de anisotropía no son tan notables en planos normales, ni en planos rotados. Sin embargo, a 740 K, donde el sistema se encuentra por encima de la T_g , los signos de anisotropía

vuelven a ser notables ligeramente. En los planos rotados, el desacoplamiento es más considerable sobretodo en z-PDF. A una temperatura de 780 K el sistema cristaliza, determinando el límite superior de temperatura al que podemos llegar en este tipo de estudio.

En el apéndice se encuentran los resultados de los cálculos para todas las deformaciones y temperaturas.

5.1. Resumen

La simulación del proceso de cizalla y recuperación sobre el vidrio metálico $Cu_{13}Ni_{34}Pd_{53}$ por dinámica molecular fue llevado a cabo a diferentes temperaturas. El cálculo de las funciones de distribución par direccionales nos permitió la caracterización de la anisotropía estructural después de un ciclo de deformación por cizalla, dando una clara descripción de los cambios experimentados por el entorno atómico.

Las simulaciones se realizaron en un alto numero de Weissenberg a diferentes temperaturas incluyendo la temperatura ambiente y cerca de la transición vítrea. Solo en las simulaciones a baja temperatura, 0 y 300 K, se observó la anisotropía después de recuperar la geometría inicial de la caja. Tanto la función de distribución par direccional como el momento geométrico mostraron que aparece una anisotropía remanente alineada en los planos $x = y$ y $x = -y$. Este resultado es coherente con la cizalla aplicada en el plano xy .

En el caso de la simulación a 700 K se observó una anisotropía temporal durante el ciclo de deformación, máxima en el máximo de deformación pero desapareciendo posteriormente al proceso de cizalladura cuando se restituye la forma original de la caja. La diferencia en la generación de anisotropía a esta temperatura se atribuye a la estructura similar a un líquido observada a temperaturas de 700 K y más allá.

Sería interesante realizar trabajos adicionales para reducir la velocidad de corte para estudiar la anisotropía residual en el régimen de flujo no homogéneo, así como la interacción entre el tiempo de relajación estructural y la velocidad de cizallamiento.

Capítulo 6

Estudio de reordenamiento de medio alcance por deformación plástica en $\text{Zr}_{46}\text{Cu}_{46}\text{Al}_8$

En este capítulo presentamos simulaciones de dinámica molecular de un vidrio metálico $\text{Cu}_{46}\text{Zr}_{46}\text{Al}_8$ para investigar la distribución espacial atómica bajo el efecto de los ciclos de deformación por cizallamiento en diferentes temperaturas. En el capítulo anterior, simulamos el proceso de un vidrio metálico basado en Pd [105], siguiendo el mismo procedimiento, calculamos las funciones de correlación de pares parciales en planos paralelos con diferentes orientaciones en relación con el eje de corte. Al igual que en el caso del material basado en Pd, las principales diferencias se observan en la segunda y tercera capa de vecinos. Los resultados del capítulo anterior mostraron una anisotropía residual en varios casos, pero no se observaron tendencias definidas. En este capítulo, analizamos sistemáticamente los diferentes ciclos de deformación, las temperaturas y las funciones de distribución de par direccional (dPDF) que caracterizan la identificación de la anisotropía residual corto y mediano alcance.

La figura 4.6, presentada anteriormente en el capítulo 4, muestra un ejemplo de la caja inicial y de la caja deformada por cizalla con $\epsilon_x = 25\%$, la definición de las direcciones [100], [010], [001] corresponden a los ejes x , y y z especificados en la figura. Recordemos que el objetivo de este trabajo consiste en analizar los efectos remanentes del ciclo de deformación completa (inicial - deformado - recuperado); eso incluye el proceso de recuperación de la forma inicial que se aplica a la misma velocidad de deformación. La figura 6.1 muestra las PDFs obtenidas

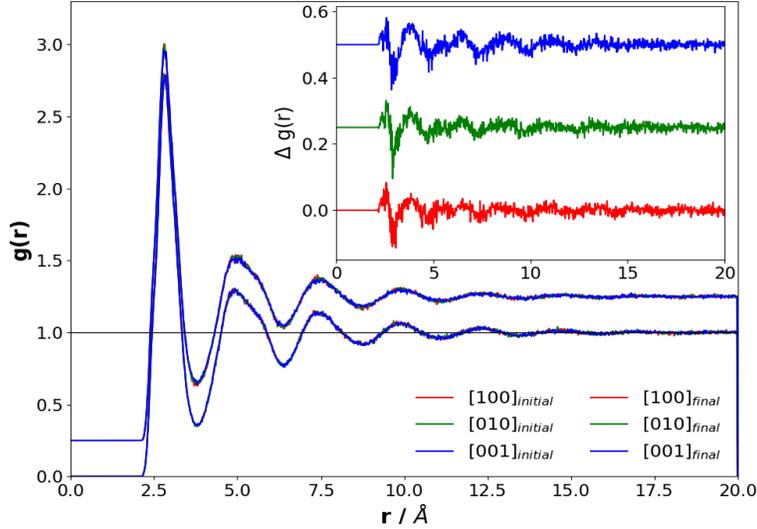


Figura 6.1: PDF direccionales [100], [010], [001] antes y después de un ciclo de deformación de corte hasta un 25 % a 400 K. Para ayudar a distinguir la comparación visual, las PDF se desplazaron verticalmente; los estados iniciales abajo y los estados finales arriba. El recuadro muestra $\Delta g(r)$, las diferencias de las distribuciones atómicas entre los estados iniciales y finales

para los estados iniciales y finales (recuperados) después de un ciclo de deformación de hasta $\epsilon_x = 25\%$ a 400 K para el sistema $Zr_{46}Cu_{46}Al_8$. Como podemos ver todas las PDF iniciales coinciden perfectamente, como se esperaba para un sistema isotrópico. Después del ciclo de deformación, la PDF total (no mostrada) y las direccionales ([100],[010],[001]) muestran pequeñas diferencias. El gráfico interior muestra $\Delta g(r) = g(r)_{final} - g(r)_{inicial}$, diferencia entre los estados inicial y final. La anisotropía, sin embargo, es casi indetectable; las diferencias en [100] y [010]-dPDFs parecen ser exactamente iguales. Solo puede observarse un pequeño incremento en la intensidad de $\Delta g(r)$ en [001]-dPDF, que corresponde a la PDF de los átomos dentro de los planos perpendiculares a la dirección [001] en el que se producen todos los desplazamientos afines al proceso de deformación aplicado.

Como en el estudio presentado en el capítulo anterior, los cambios aparecen cuando las dPDF son computadas en coordenadas rotadas alrededor de la dirección [001]. La figura 6.2 muestra las dPDFs sobre el sistema rotado en 45° , donde se observan las diferencias máximas. En este caso, se calculan las dPDFs sobre los

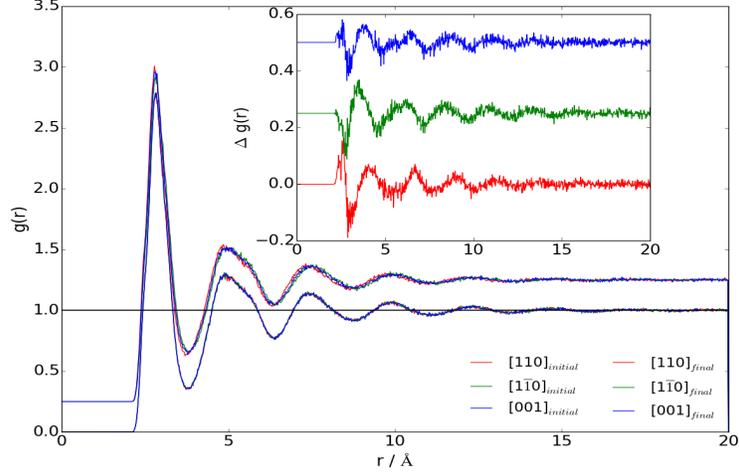


Figura 6.2: $[110]$, $[1\bar{1}0]$ y $[001]$ PDFs direccionales antes y después del ciclo de cizalla a 400 K

planos (110) , $(1\bar{1}0)$. En la figura, las dPDF inferiores corresponden al estado inicial isotrópico, mientras las superiores son las $g(r)$ finales después del ciclo de deformación. Una observación minuciosa nos permite distinguir que las tres funciones son ligeramente desacopladas, indicando la presencia de anisotropía remanente. Esto es claramente observado en el recuadro insertado de la figura 6.2; las funciones $\Delta g(r)$ muestran una mayor intensidad que las correspondientes a los planos (100) , (010) y (001) . Estas diferencias son particularmente claras en la posición de los máximos y mínimos de las $\Delta g(r)$.

Para racionalizar estos cambios en la estructura del vidrio, examinamos la posición máxima y anchura de los tres primeros picos de las dPDFs. La figura 6.3 - (a-c) muestra las posiciones máximas de $[100]$, $[010]$ y $[001]$ -dPDF. La falta de anisotropía detectable en el estado inicial se muestra claramente por la coincidencia de todas las dPDF del estado no deformado.

Como se observa en la figura, el primer pico permanece constante después de aplicar un ciclo de deformación hasta el 10 %, sin embargo, después de ciclos de 25 % y 40 %, r_1 se desplazan a valores más pequeños. En contraste, el segundo pico (r_2) muestra un ligero, aunque perceptible cambio positivo para los ciclos de 25 % y 40 %. La posición del tercer pico (r_3) se mueve de forma bastante aleatoria,

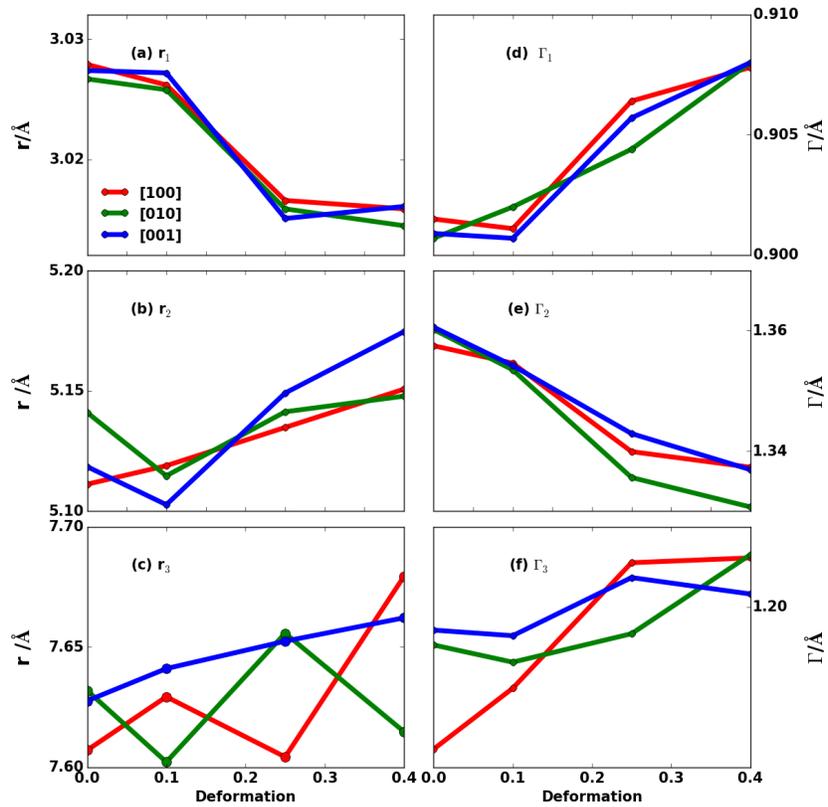


Figura 6.3: Posiciones de los picos máximos (a-c) y anchuras (d-f) de [100], [010], [001] - dPDF después de un ciclo de deformación a diferentes valores máximos de cizalla (10, 25 y 40 %). El valor en 0 % corresponde al estado inicial no deformado. De arriba hacia abajo; primero, segundo y tercer pico

con una incertidumbre ya visible en el estado isotrópico inicial. Esto se debe a que este pico tiene un máximo menos pronunciado, lo que se traduce en una mayor incertidumbre durante la determinación de su posición por el procedimiento que hemos utilizado. Aunque no está del todo claro, se puede observar un ligero aumento de r_3 . El comportamiento opuesto de la primera y segunda capa de átomos vecinos ha sido observado experimentalmente durante la expansión térmica de los MGs. El incremento del volumen total por átomo es coincidente con una contracción contraintuitiva de la posición del primer máximo, r_1 , de la $g(r)$, y una expansión de las otras capas r_2 , r_3 y r_4 [106]. La disminución de la posición del máximo del primer pico r_1 , junto con el aumento de la anchura del pico, provienen de un cambio en la forma de pico donde la posición del máximo se reduce pero la posición media de los átomos de la primera corona aumenta. Este efecto, encontrado en muchos estudios de la expansión de estructuras amorfas, sugiere que el proceso de deformación introduce cierta cantidad de exceso de volumen libre en la estructura vítrea, como lo confirma la expansión de la caja de simulación durante los ciclos de cizalla realizados en condiciones NPT. A 400 K, el volumen por átomo cambia de 17.430 a 17.431, 17.507 y 17.529 Å³ después de ciclos con deformaciones de 10 %, 25 % y 40 % respectivamente.

Para seguir describiendo cuantitativamente los cambios en las funciones $g(r)$, la anchura de los picos, Γ_i , fue evaluada como diferencia entre las intercepciones derecha e izquierda de la $g(r)$ y $f(r) = 1$ (representada en la figura 6.2 con una línea negra). La figura 6.3-(d-f) muestra una tendencia clara de ensanchamiento para la primera capa y de estrechamiento para la segunda capa. Mientras que la ampliación del primer pico, junto con las tendencias de r_1 y r_2 discutidas anteriormente, pueden explicarse por los ciclos de deformación que introducen desorden y expanden la estructura, no se esperaba en absoluto un aumento de orden en la segunda capa como el que se deduce de la disminución de Γ_2 . El análisis de las parciales Cu-Cu, Zr-Zr, Al-Al, Cu-Zr, Cu-Al y Zr-Al pueden arrojar luz sobre el origen de este efecto que seguramente puede relacionarse con las diferencias entre los diversos entornos de elementos cuando se adaptan al proceso de deformación. En este momento, sin embargo, la razón de este estrechamiento de la segunda capa aun no es del todo clara para nosotros. Como en el caso de r_3 , los valores calculados de Γ_3 muestran una gran variabilidad y ninguna tendencia clara.

La imagen cambia completamente cuando se analizan las dPDF en los planos rotados. La figura 6.4-(a-c) muestra, respectivamente los valores de r_i y Γ_i obtenidos para los átomos pertenecientes a los planos (110) y ($1\bar{1}0$), en el mismo sistema deformado a 400 K. Como antes, los efectos de deformación son despre-

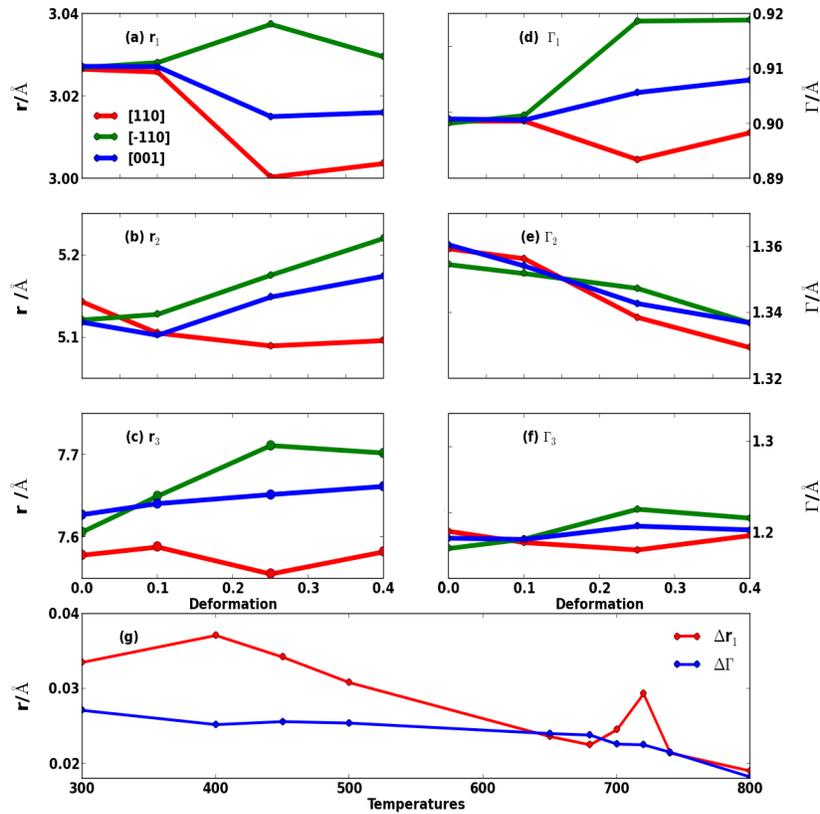


Figura 6.4: Posiciones de los picos máximos (a-c) y anchuras (d-f) de [110], $[1\bar{1}0]$, [001] - dPDF después de un ciclo de deformación a diferentes valores máximos de cizalla (10, 25 y 40 %). El valor en 0 % corresponde al estado inicial no deformado. De arriba hacia abajo; primero, segundo y tercer pico. (g) Evolución de las diferencias entre las posiciones máximas Δr_1 y anchuras $\Delta \Gamma_1$ de [110] y $[1\bar{1}0]$ -dPDF de los primeros picos en función de la temperatura

ciables en ciclos del 10 %. Para deformaciones mayores, sin embargo, los efectos de la cizalla son muy claros en la estructura. Los cambios de r_1 y Γ_1 indican una clara expansión e incremento de desorden en las capa de primeros vecinos en el plano $(1\bar{1}0)$. Estos son planos que se alargan durante el proceso de cizallamiento. Por otra parte, la dPDF de los planos (110) muestra el claro efecto de contracción aplicado. La $[001]$ -dPDF muestra el efecto promedio sobre los planos xy ; es interesante tener en cuenta que si bien la tendencia general de r_1 es dominada por la contracción de los planos $(1\bar{1}0)$, la Γ_1 en general es dominada por la tendencia de ensanchamiento en $[110]$ -dPDF. Los cambios en la posición del máximo del segundo pico aun muestran claramente los efectos remanentes del alargamiento y la contracción de las diagonales de la caja durante los ciclos de corte. En este caso, sin embargo, la tendencia general esta dominada por la expansión de r_2 , de acuerdo con el incremento del volumen promedio por átomo después de los ciclos. Curiosamente, el estrechamiento de Γ_2 es evidente en todas las familias de planos, como lo fue en la figura 6.3-e, lo que indica que el estrechamiento o el orden de la segunda capa es un comportamiento general relacionado con la adaptación del sistema $\text{Cu}_{46}\text{Zr}_{46}\text{Al}_8$ al proceso de deformación.

Si este cambio estructural es particular de esta composición o es un comportamiento general en sistemas desordenados, es algo que vale la pena aclarar en trabajos futuros. La posición del tercer pico r_3 muestra una tendencia similar, pero más pequeña, a la observada para r_2 , mientras que en la anchura Γ_3 no hay cambios notables que puedan ser detectados mediante el análisis realizado.

El análisis de las simulaciones en todo el rango de temperaturas muestra la mismos signos cualitativos de la anisotropía inducida (Los resultados completos para todas las temperaturas se encuentran en el apéndice B). Sin embargo, la intensidad de estos cambios depende de la temperatura. La figura 6.4-g muestra el comportamiento de $\Delta r_1 = r_{1,[110]} - r_{1,[1\bar{1}0]}$ y $\Delta \Gamma_1 = \Gamma_{1,[110]} - \Gamma_{1,[1\bar{1}0]}$, mostrando la diferencia entre las posiciones y anchuras de los picos de la dPDF en los planos (110) y $(1\bar{1}0)$ después de un ciclo de deformación de hasta el 25 %. Como puede verse, tanto los valores de Δr_1 y $\Delta \Gamma_1$ muestran un disminución general a medida que aumenta la temperatura del material. Este comportamiento es esperado ya que el aumento de la movilidad atómica facilita la relajación de los signos de los ciclos de deformación. Sin embargo, la rápida velocidad de corte aplicada en las simulaciones de DM hace que la anisotropía no se borre incluso por encima de la transición vítrea (736 K para este sistema), lo que indica que la escala de tiempo de los experimentos es siempre más pequeña que el tiempo de relajación del sistema. Una anomalía en el comportamiento general se observa cerca de la

transición vítrea, donde aumenta Δr_1 . Actualmente no sabemos el origen de este ligero aumento de la anisotropía inducida en estas temperaturas.

Discutiremos ahora los resultados de nuestras simulaciones en comparación con los resultados experimentales de difracción obtenidos para diferentes regímenes de deformación (elástico, plástico homogéneo, plástico no-homogéneo) y diversos tipos de configuraciones de carga (uniaxial, flexión, laminado, etc.). Aunque nuestras simulaciones se realizan en un modo de deformación diferente de estas configuraciones experimentales, pueden aproximar los cambios estructurales esperados en las direcciones principales (a lo largo y ancho) en relación con los planos de corte que aparecen en cada caso. En primer lugar, discutiremos el efecto estructural de la expansión térmica. En este caso, los vidrios metálicos se caracterizan por una disminución contraintuitiva de r_1 debido a la asimetría del primer pico generada por la anarmonicidad del potencial interatómico [66]. Este comportamiento no solo es encontrado en vidrios metálicos, sino también en metales líquidos mono-componentes simples. La reducción del valor absoluto de Δr_1 con el incremento de temperatura (figura 6.4) puede venir en parte de este efecto, ya que ambos $r_{1,[110]}$ y $r_{1,[1\bar{1}0]}$ disminuyen debido a la expansión térmica. Por otro lado, la disminución de la diferencia de anisotropía observada para r_i ($i > 1$) y para todas las Γ_i (incluida Γ_1) solo puede atribuirse a la mayor capacidad del sistema para relajarse cuando más alta es la temperatura. Es interesante observar aquí que en términos de los comportamientos generales de r_1 , Γ_1 y volumen, los ciclos de cizalla simulados producen un efecto similar en cuanto a la expansión térmica isotrópica. Sin embargo, la anisotropía revelada por dPDF direccionales implica que los orígenes microscópicos de estos cambios son diferentes.

El régimen de deformación elástica ha sido investigado por experimentos de difracción in situ [43, 63]. Los cambios anisotrópicos del primer pico de difracción (en el espacio recíproco) o de los valores r_i ($i > 2$) (en el espacio real) coinciden con la deformación elástica esperada de acuerdo con el módulo macroscópico de Young y la relación de Poisson. Por otro lado, los cambios en los primeros y segundos picos de la $g(r)$ solo pueden explicarse teniendo en cuenta los reordenamientos no afines del orden a corto alcance, que depende de la composición elemental particular de la aleación [107]. La contribución de estos reordenamientos anelásticos o no afines en los vidrios metálicos se estimó en casi un 20-25 % de la tensión elástica [108]. En el caso de la deformación homogénea o la deformación bajo cargas estáticas, también se encuentran efectos anisotrópicos similares en el orden a corto alcance, que se perciben básicamente en el primer y segundo pico de la PDF. La anisotropía restante después de un proceso de fluencia parece ser originada por cambios

anisotrópicos similares a los que generan la contribución no afín en el régimen elástico [109].

En el régimen plástico no homogéneo, la activación de las bandas de corte genera regiones locales sometidas a altos grados de cizalla. Las muestras muy deformadas, por laminación o torsión a alta presión, muestran un pequeño cambio en r_1 y un aumento de Γ_1 en la $g(r)$ general [110, 111]. Si bien estos efectos se han interpretado como no compatibles con un aumento de volumen libre, en este trabajo mostramos que un aumento general de volumen después del ciclo de deformación es de hecho compatible con una r_1 constante o incluso menor y una Γ_1 mayor. La diferencia de estructura dentro y fuera de las bandas de cizalla fueron estudiadas mediante nano-difracción de electrones en la ref[112]. Se encontraron diferencias muy pequeñas en la $g(r)$ general; el ancho y la posición del primer pico no cambiaron apreciablemente, mientras que la única diferencia observable fue una ligera disminución de la intensidad, atribuida a una reducción del orden a corto alcance. Sin embargo, como mostramos en este trabajo, aunque la $g(r)$ general puede parecer poco afectada por la cizalla, el sistema contiene diferencias estructurales anisotrópicas significativas entre las direcciones principales. Esto se ha detectado también en algunos resultados experimentales recientes [113]

El efecto general encontrado en nuestra simulación es el incremento del volumen por átomo, la contracción de r_1 y la expansión de los otros picos en $g(r)$, de acuerdo con los cambios estructurales observados relacionados con la expansión y rejuvenecimiento de vidrios metálicos [46, 106, 114]. Además de los efectos generales, el método de análisis usado en este trabajo revela muy claramente que la anisotropía es introducida paralela y perpendicular a la elongación de la dirección [110]. Notaremos aquí que, durante el proceso de deformación, observamos la ubicación de algunas bandas de deformación. Lo cual es una de las características que gobiernan la deformación plástica en los vidrios metálicos como lo ha mostrado Spaepen [115] en sus estudios experimentales.

La figura 6.5 muestra los desplazamientos atómicos durante el ciclo de deformación. Hay una evidente localización de los desplazamientos en zonas "flexibles". Esto es esperado en estructuras amorfas las cuales son intrínsecamente caracterizadas por la heterogeneidad en la nano-escala. El desplazamiento de los átomos se localiza en bandas básicamente paralelas a los planos xz , precursores de la banda de cizallamiento macroscópica que ocurrirá paralelamente a la dirección de cizallamiento. Sin embargo, la modificación estructural vista en las dPDFs muestra que los cambios anisótropos en las estructuras atómicas están a lo largo y ancho de la dirección [110] y no dentro de los planos xz . Es importante tener esto en

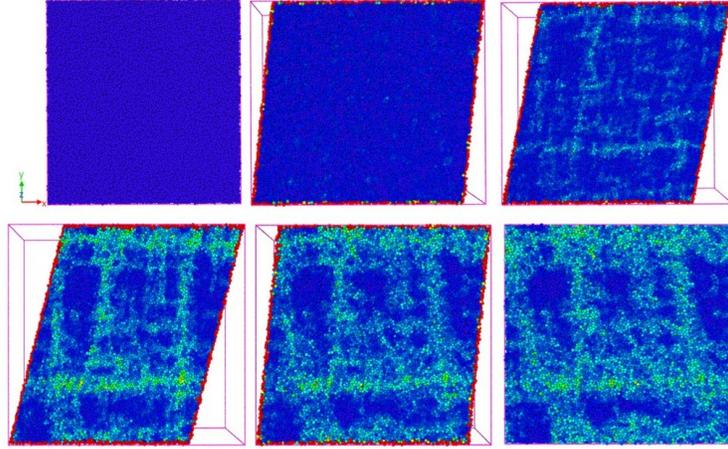


Figura 6.5: Desplazamientos atómicos no afines del estado inicial original durante un ciclo de deformación por cizallamiento a 400 K. Los átomos de colores más claros corresponden a desplazamientos más grandes.

cuenta cuando se buscan señales anisotrópicas de deformación plástica después de fluencia o experimentos de deformación plástica en diversas geometrías.

6.1. Resumen

En este capítulo se ha simulado la deformación en un vidrio metálico prototípico, $Zr_{46}Cu_{46}Al_8$, con el objetivo de revelar la anisotropía remanente. Se realizaron ciclos de deformación hasta un 10 %, 25 % y 40 %, seguidos de una recuperación de la forma original. Las alteraciones en el orden atómico de corto y mediano alcance se estudiaron mediante las funciones de distribución de pares diferenciales calculadas en planos de diferentes orientaciones. La anisotropía a deformaciones bajas (10 %) solo se observa en el aumento muy ligero de la posición del segundo pico de $g(r)$, testigo de la generación de volumen libre en el vidrio a lo largo del ciclo de corte. Sin embargo, los ciclos de deformación más grandes inducen cambios notables en los órdenes de corto y mediano alcance e introducen una anisotropía significativa en las direcciones $[110]$ y $[1\bar{1}0]$. La anisotropía remanente observada disminuye con la temperatura, como se esperaba debido al aumento de la movilidad atómica, pero las señales básicas cualitativas mostradas por las dPDF no cambian. Un futuro estudio detallado del cambio del tiempo de relajación en función de la

temperatura y cómo la relación entre el tiempo de relajación (temperatura) y la velocidad de cizallamiento afectan la inducción o erosión de la anisotropía remanente debería permitirnos racionalizar mejor el efecto de la temperatura. También sería interesante comparar otras composiciones de vidrio para verificar si las tendencias observadas dependen de la composición o son características generales de los vidrios metálicos.

Capítulo 7

Conclusiones y perspectivas

El objetivo de esta tesis fue estudiar la anisotropía remanente presente en vidrios metálicos después de ser sometido a procesos de deformación por cizalla a diferentes temperaturas y magnitudes de deformación. Para caracterizar esta propiedad en materiales amorfos se incorporó el uso de la dinámica molecular, ya que ha jugado un papel muy importante en el estudio de estructura atómica, además de ser una herramienta poderosa en proporcionar detalles atomísticos.

El sistema $\text{Cu}_{13}\text{Ni}_{34}\text{Pd}_{53}$ se eligió intentando aproximarse a las composiciones de los mejores formadores de vidrios metálicos - tipo PdCuSiP - en los que se había determinado la presencia de anisotropía remanente. Sin embargo, no existe potencial para el fósforo, por lo que la validez de los resultados obtenidos en este caso puede ser cuestionada. Sin embargo, el sistema $\text{Cu}_{46}\text{Zr}_{46}\text{Al}_8$ es un excelente formador de vidrios metálicos y se ha simulado con un potencial ajustado específicamente para reproducir las propiedades de los vidrios metálicos.

El coste computacional de este estudio ha sido muy alto, puesto que ha sido necesario simular sistemas con muchos átomos para evitar que los resultados obtenidos fuesen dependientes del tamaño de la caja de simulación utilizada. Así, el sistema $\text{Cu}_{13}\text{Ni}_{34}\text{Pd}_{53}$ se simuló en una caja de 10^6 átomos. La principal limitación que resulta de esta opción es que las velocidades de enfriamiento y cizalla de los procesos han de ser necesariamente altas, dado que la simulación de velocidades menores podría llevar meses.

El análisis de los resultados del sistema $\text{Cu}_{13}\text{Ni}_{34}\text{Pd}_{53}$ nos permitió determinar que los procesos de anisotropía remanente se concentran en el plano de cizalla, por lo que se decidió simular el sistema $\text{Cu}_{46}\text{Zr}_{46}\text{Al}_8$ en una caja de solo 2×10^5 átomos, lo que ha permitido una simulación más rápida y un análisis más profundo

de los resultados obtenidos.

Los principales resultados y conclusiones del estudio realizado son los siguientes.

- Se ha definido la función de distribución de par direccional dPDF, que calcula la distribución de par en planos arbitrarios. La función dPDF se caracteriza utilizando la dirección perpendicular al plano analizado, siguiendo los convenios habituales en cristalografía. Así, la x-PDF o [001]-PDF calcula la PDF en el plano yz.
- Se ha codificado un programa en python para calcular la dPDF.
- Se ha utilizado la dPDF para caracterizar el entorno atómico en los sistemas $\text{Cu}_{13}\text{Ni}_{34}\text{Pd}_{53}$ y $\text{Cu}_{46}\text{Zr}_{46}\text{Al}_8$, encontrando en ambos casos anisotropía remanente después de un ciclo de deformación y recuperación de la forma original.
- La aparición de anisotropía en estos dos sistemas amorfos parece no tener un patrón único de identificación. En $\text{Cu}_{13}\text{Ni}_{34}\text{Pd}_{53}$ se observa anisotropía remanente por debajo de la transición vítrea en 0 y 300 K al final del proceso de cizalla y desaparece por encima de esta temperatura volviendo a tener presencia en 700 K en un estado donde el sistema se encuentra deformado.
- En $\text{Cu}_{46}\text{Zr}_{46}\text{Al}_8$, la intensidad de la anisotropía determinada en las d-PDF es menor que en $\text{Cu}_{13}\text{Ni}_{34}\text{Pd}_{53}$, posiblemente debido a los radios atómicos diferentes y a las velocidades de enfriamiento y deformación. Sin embargo, la anisotropía se observa en todo el rango de temperaturas estudiadas y su intensidad es decreciente con la temperatura.
- En ambos casos la anisotropía se manifiesta con mucha mayor intensidad en los planos [110] y $[\bar{1}\bar{1}0]$, correspondientes a los planos de máxima y mínima cizalla respectivamente, que en los planos coordinados [100] y [010]. Este resultado indica, por una parte, que la anisotropía remanente es altamente direccional y puede pasar desapercibida si no se busca específicamente. Y, por otra parte, indica que el proceso de cizalla es esencialmente simétrico con respecto al plano [110].
- Se ha determinado que el proceso de cizalla i recuperación induce la creación de volumen libre, entrando dentro de la categoría de los procesos de rejuvenecimiento analizados en la literatura.

-
- Contraintuitivamente, el proceso de creación de volumen libre va acompañando de una reducción de la distancia del primer máximo, r_1 , de la función de distribución de pares $g(r)$, indicando una disminución de la distancia más probable (moda) entre primeros vecinos. Sin embargo, esta disminución de la moda va acompañada de un aumento de la anchura del primer pico, Γ_1 , lo que indica que la desviación estándar de la distribución de distancias entre primeros vecinos aumenta. Este hecho explica la aparente contradicción entre el aumento del volumen y la reducción de la distancia más probable entre primeros vecinos.
 - Al contrario que r_1 , la posición del máximo (moda) del segundo máximo, r_2 de $g(r)$ en general aumenta mientras que la anchura del pico (Γ_2 , desviación estándar) disminuye.
 - El comportamiento del máximo y anchura del tercer pico de $g(r)$ es relativamente errático y no permite obtener conclusiones.
 - La combinación de la disminución de r_1 con el aumento de r_2 , y especialmente la disminución de Γ_2 dibujan un panorama en el que se produce un aumento del orden a media distancia. La distribución de distancias a primeros vecinos es más amplia, pero la segunda esfera de coordinación es en cierto modo más homogénea después del proceso de deformación y recuperación.
 - La discrepancia entre los resultados obtenidos entre $\text{Cu}_{13}\text{Ni}_{34}\text{Pd}_{53}$ y $\text{Cu}_{46}\text{Zr}_{46}\text{Al}_8$ puede ser debida al hecho de que para que la composición de $\text{Cu}_{13}\text{Ni}_{34}\text{Pd}_{53}$ fuese representativa de la familia de vidrios metálicos PdSiCuP sería necesario disponer de un potencial para el fósforo. Por lo tanto, entendemos que los resultados obtenidos en $\text{Cu}_{46}\text{Zr}_{46}\text{Al}_8$ son mucho más representativos e indican que la presencia de anisotropía remanente después de deformación mecánica podría ser una característica general en los vidrios metálicos.

Los resultados de este trabajo han dado lugar a dos publicaciones en la revista *Journal of alloys and Compounds*, indexada en el ISI, referencias [105] y [116].

Los resultados obtenidos permiten proponer que la anisotropía remanente es inherente a cualquier proceso de deformación mecánica de vidrios metálicos, pero la demostración de esta hipótesis requiere un mayor esfuerzo de computación. Sería necesario estudiar otras composiciones de vidrios metálicos y, si es posible, mejorar los métodos de análisis para visualizar y/o cuantificar la anisotropía remanente en las configuraciones atómicas resultantes. Afortunadamente, la velocidad de los

ordenadores aumenta incesantemente y no es descabellado suponer que este estudio se podrá llevar a cabo en unos pocos años.

Apéndice A

Simulación de $\text{Cu}_{13}\text{Ni}_{34}\text{Pd}_{53}$ a diferentes temperaturas

En este apéndice se incluyen los resultados de las dPDF en todas las temperaturas analizadas 0, 300, 650, 680, 700, 720, 740, 780 y 800 K, subsecuentemente sometidas a diferentes magnitudes de deformación (10 %, 25 % y 50 %) y diferentes magnitudes de rotación (22.5° , 45° y 67.5°) en plano z referente al capítulo 5.

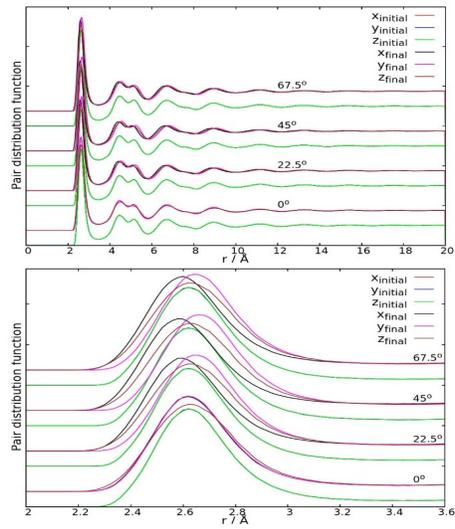
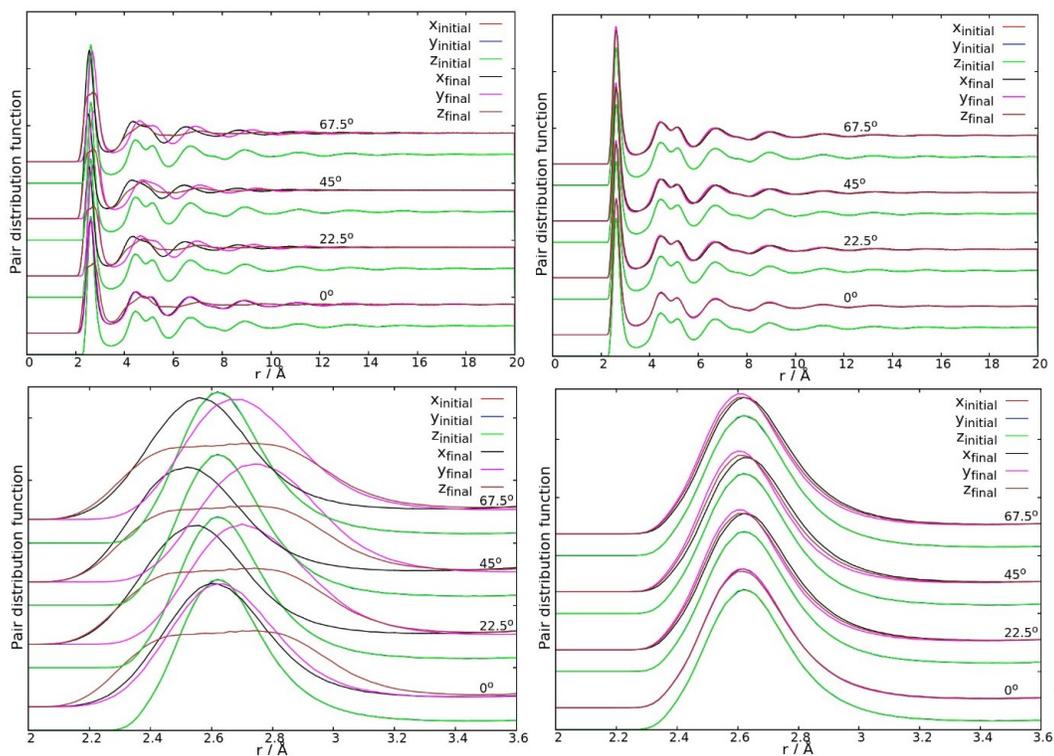


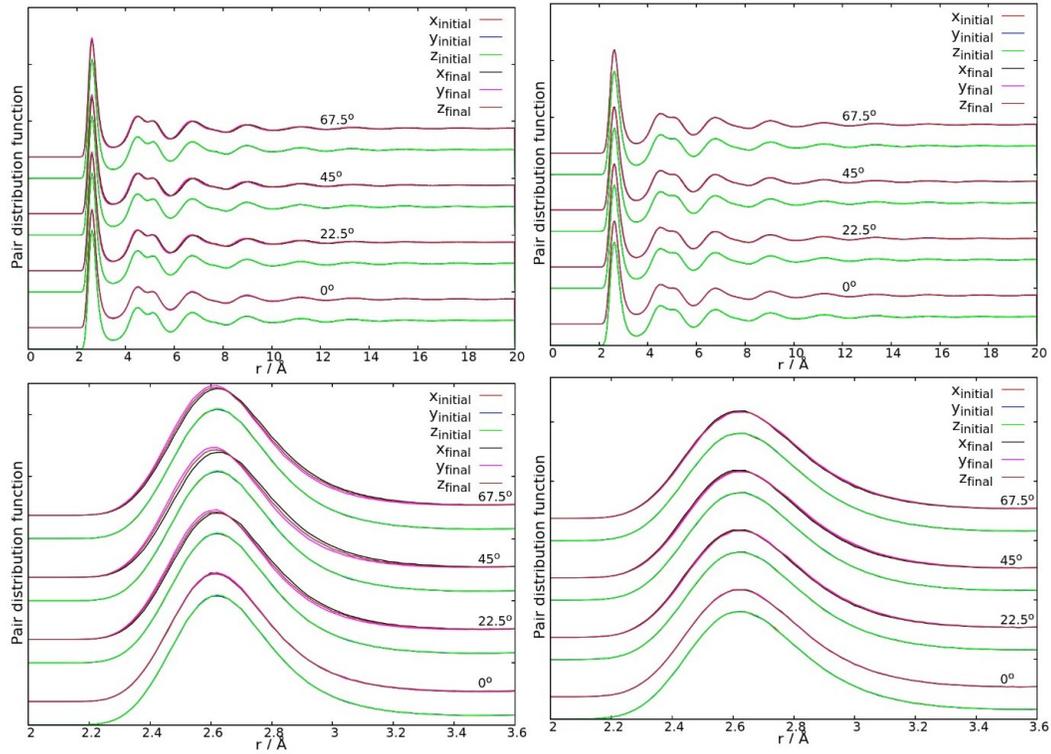
Figura A.1: Parte superior: xyz - dPDF de $\text{Cu}_{13}\text{Ni}_{34}\text{Pd}_{53}$ a 0 K después de un ciclo de deformación de 10 % y consecuentemente en distintos grados rotados. Parte inferior: Valle correspondiente al primer pico de las xyz - dPDF.



(a) Parte superior: xyz - dPDF después de un ciclo de deformación de 25 % y consecuentemente en distintos grados rotados. Parte inferior: Valle correspondiente al primer pico de las xyz - dPDF

(b) Parte superior: xyz - dPDF después de un ciclo de deformación de 50 % y consecuentemente en distintos grados rotados. Parte inferior: Valle correspondiente al primer pico de las xyz - dPDF.

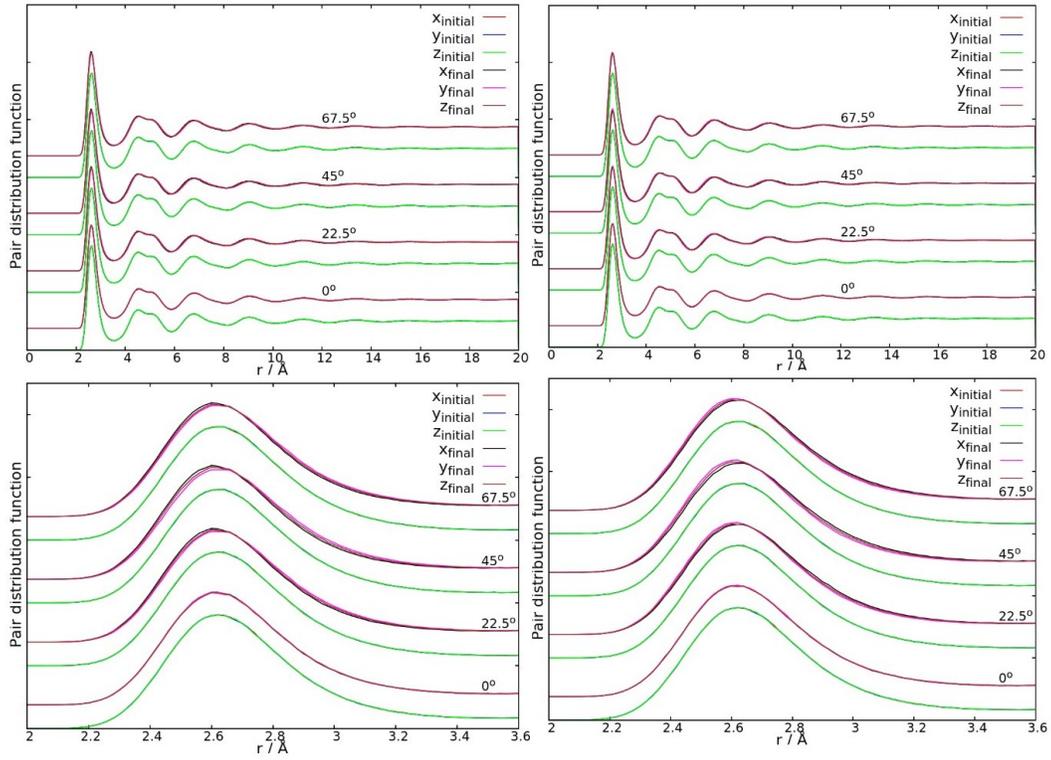
Figura A.2: xyz - dPDF de $\text{Cu}_{13}\text{Ni}_{34}\text{Pd}_{53}$ - 0 K - Ciclos de deformación 25 % y 50 %



(a) Parte superior: xyz - dPDF después de un ciclo de deformación de 50 % y consecuentemente en distintos grados rotados. Parte inferior: Valle correspondiente al primer pico de las xyz - dPDF.

(b) Parte superior: xyz - dPDF después de un ciclo de deformación de 10 % y consecuentemente en distintos grados rotados. Parte inferior: Valle correspondiente al primer pico de las xyz - dPDF.

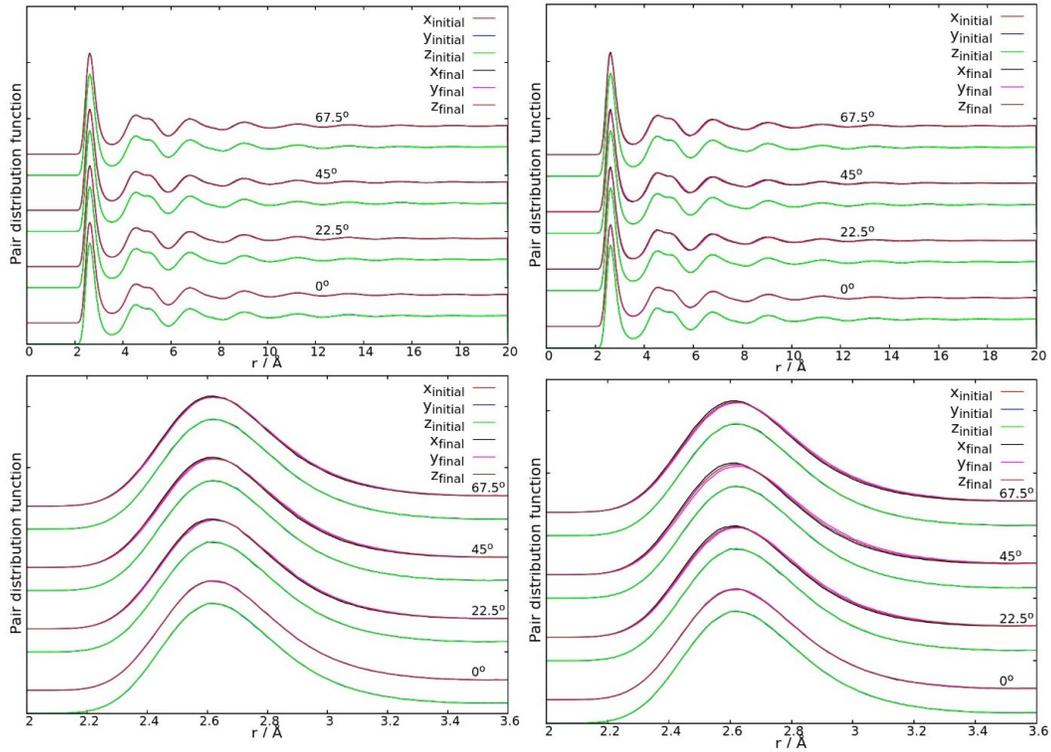
Figura A.3: xyz - dPDF de $\text{Cu}_{13}\text{Ni}_{34}\text{Pd}_{53}$ - 300 K Ciclo deformación 50 % y 650 K Ciclo de deformación 10 %



(a) Parte superior: xyz - dPDF después de un ciclo de deformación de 25 % y consecuentemente en distintos grados rotados. Parte inferior: Valle correspondiente al primer pico de las xyz - dPDF.

(b) Parte superior: xyz - dPDF después de un ciclo de deformación de 50 % y consecuentemente en distintos grados rotados. Parte inferior: Valle correspondiente al primer pico de las xyz - dPDF.

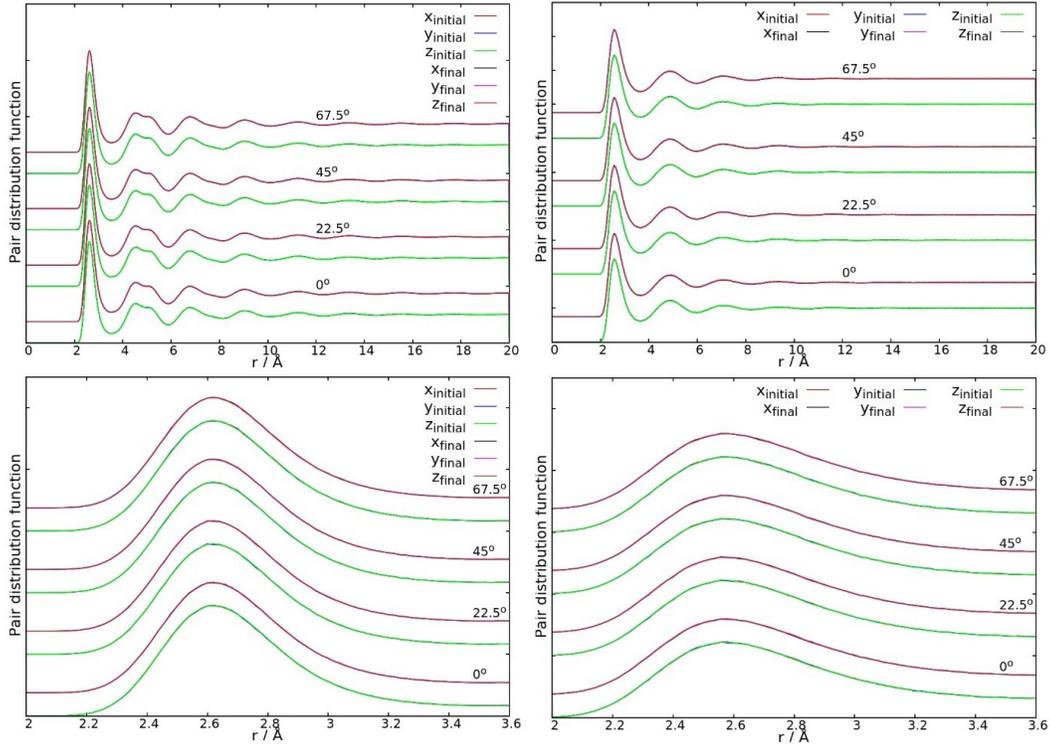
Figura A.4: xyz - dPDF de $\text{Cu}_{13}\text{Ni}_{34}\text{Pd}_{53}$ - 650 K - Ciclos de deformación 25 % y 50 %



(a) Parte superior: xyz - dPDF después de un ciclo de deformación de 10 % y consecuentemente en distintos grados rotados. Parte inferior: Valle correspondiente al primer pico de las xyz-PDF

(b) Parte superior: xyz - dPDF después de un ciclo de deformación de 25 % y consecuentemente en distintos grados rotados. Parte inferior: Valle correspondiente al primer pico de las xyz-PDF.

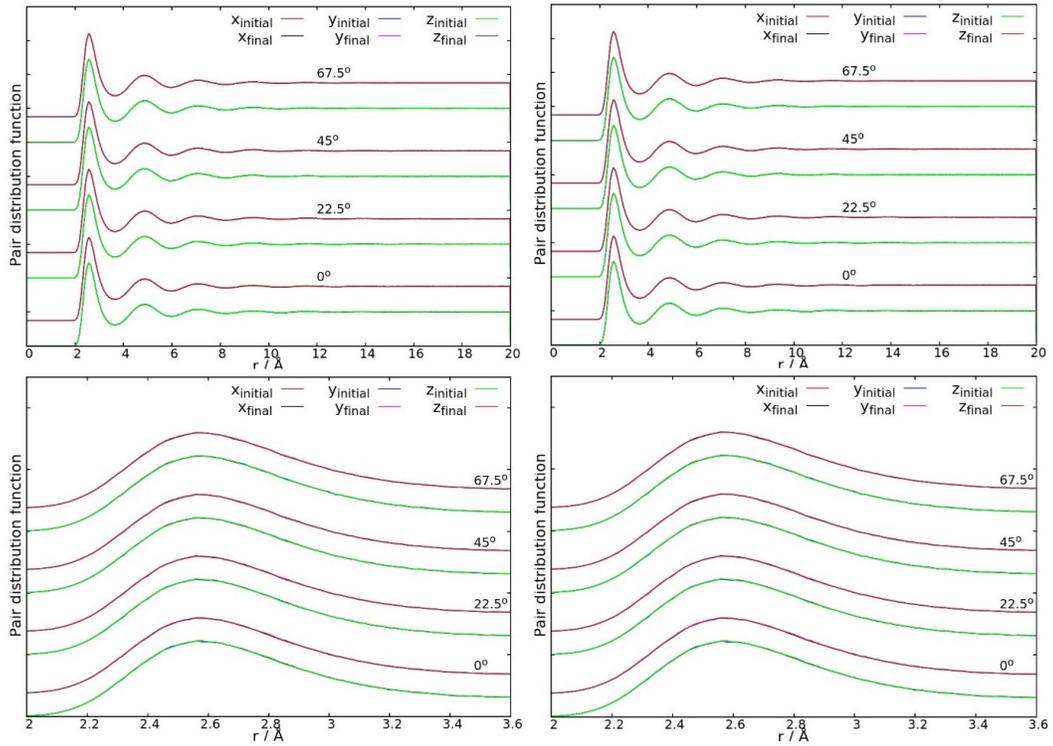
Figura A.5: xyz - dPDF de $\text{Cu}_{13}\text{Ni}_{34}\text{Pd}_{53}$ - 680 K - Ciclos de deformación 10 % y 25 %



(a) Parte superior: xyz - dPDF después de un ciclo de deformación de 50 % y consecuentemente en distintos grados rotados. Parte inferior: Valle correspondiente al primer pico de las xyz - dPDF

(b) Parte superior: xyz - dPDF después de un ciclo de deformación de 10 % y consecuentemente en distintos grados rotados. Parte inferior: Valle correspondiente al primer pico de las xyz - dPDF.

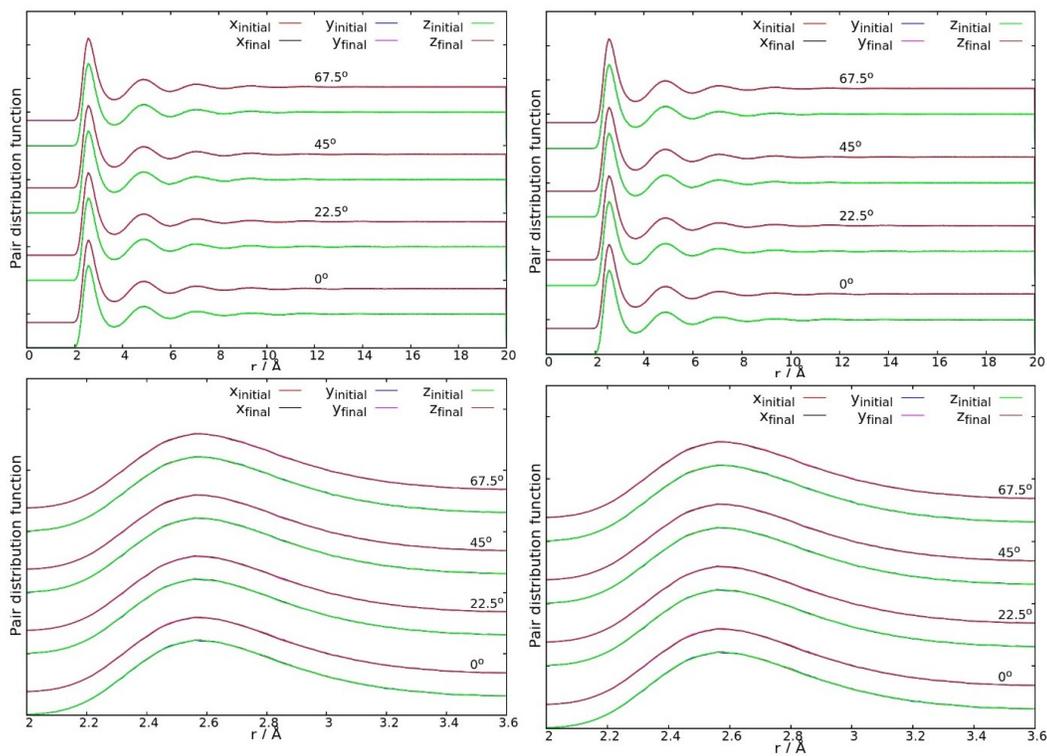
Figura A.6: xyz - dPDF de $\text{Cu}_{13}\text{Ni}_{34}\text{Pd}_{53}$ - 680 K Ciclo deformación 50 % y 700 K Ciclo de deformación 10 %



(a) Parte superior: xyz - dPDF después de un ciclo de deformación de 25 % y consecuentemente en distintos grados rotados. Parte inferior: Valle correspondiente al primer pico de las xyz - dPDF

(b) Parte superior: xyz - dPDF después de un ciclo de deformación de 50 % y consecuentemente en distintos grados rotados. Parte inferior: Valle correspondiente al primer pico de las xyz - dPDF.

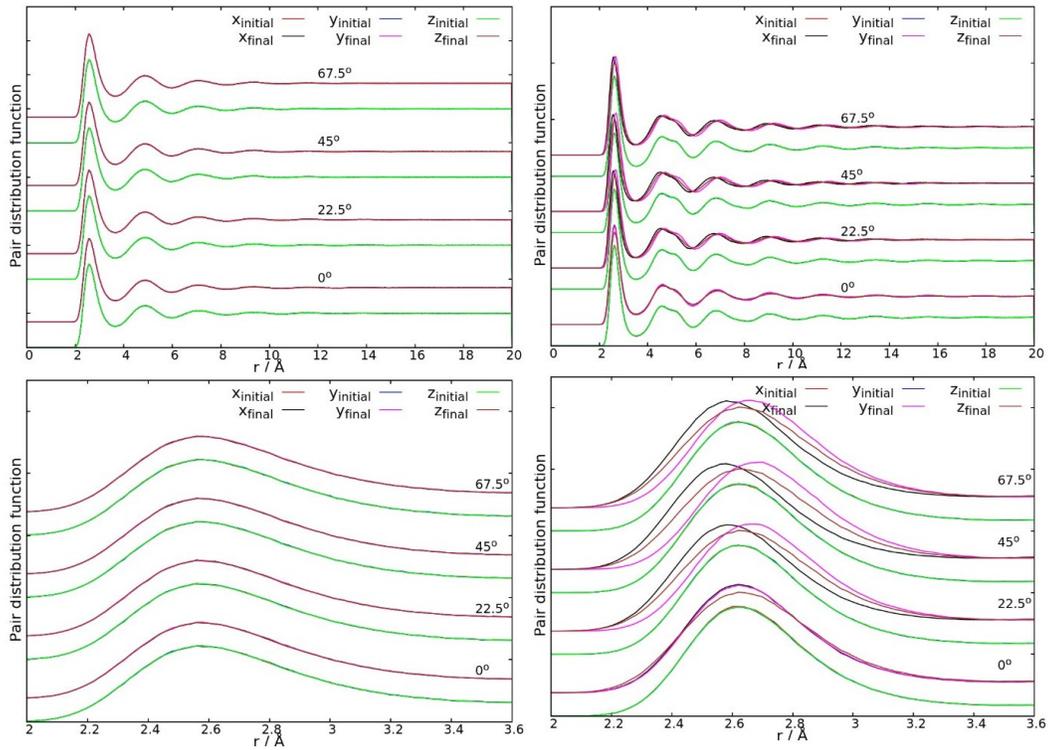
Figura A.7: xyz - dPDF de $\text{Cu}_{13}\text{Ni}_{34}\text{Pd}_{53}$ - 700 K - Ciclos de deformación 25 % y 50 %



(a) Parte superior: xyz - dPDF después de un ciclo de deformación de 10 % y consecuentemente en distintos grados rotados. Parte inferior: Valle correspondiente al primer pico de las xyz - dPDF

(b) Parte superior: xyz - dPDF después de un ciclo de deformación de 25 % y consecuentemente en distintos grados rotados. Parte inferior: Valle correspondiente al primer pico de las xyz - dPDF.

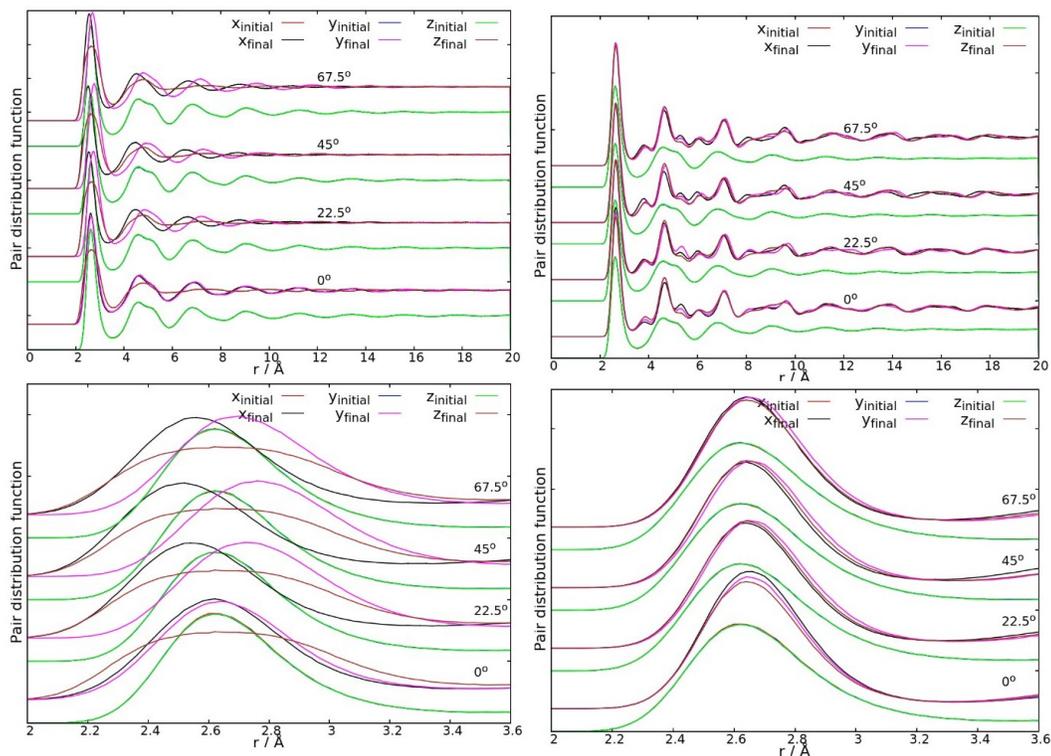
Figura A.8: xyz - dPDF de $\text{Cu}_{13}\text{Ni}_{34}\text{Pd}_{53}$ - 720 K - Ciclos de deformación 10 % y 25 %



(a) Parte superior: xyz - dPDF después de un ciclo de deformación de 50 % y consecuentemente en distintos grados rotados. Parte inferior: Valle correspondiente al primer pico de las xyz - dPDF

(b) Parte superior: xyz - dPDF después de un ciclo de deformación de 10 % y consecuentemente en distintos grados rotados. Parte inferior: Valle correspondiente al primer pico de las xyz - dPDF.

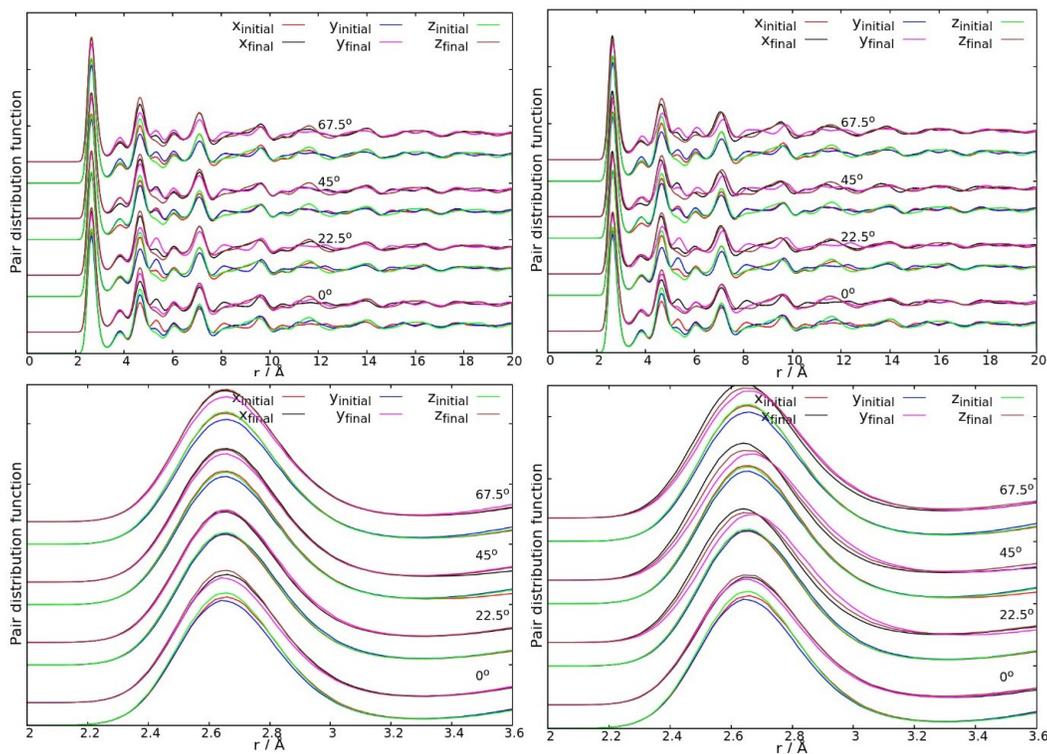
Figura A.9: xyz - dPDF de $\text{Cu}_{13}\text{Ni}_{34}\text{Pd}_{53}$ - 720 K Ciclo deformación 50 % y 740 K Ciclo de deformación 10 %



(a) Parte superior: xyz - dPDF después de un ciclo de deformación de 25 % y consecuentemente en distintos grados rotados. Parte inferior: Valle correspondiente al primer pico de las xyz-PDF

(b) Parte superior: xyz - dPDF después de un ciclo de deformación de 50 % y consecuentemente en distintos grados rotados. Parte inferior: Valle correspondiente al primer pico de las xyz - dPDF.

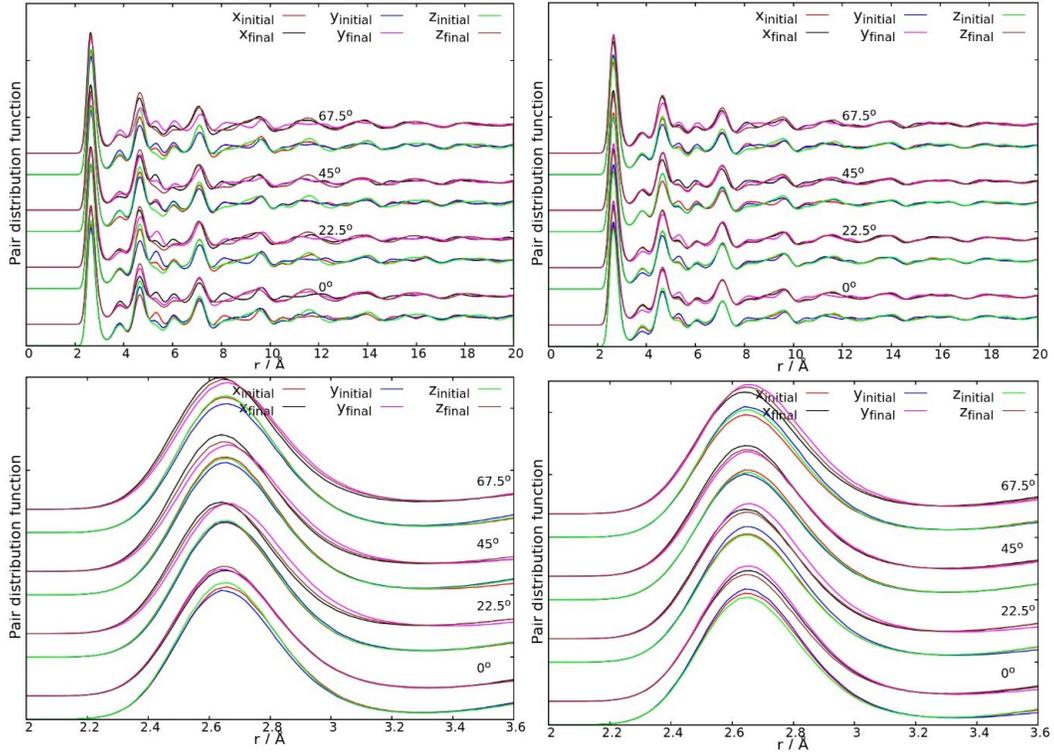
Figura A.10: xyz - dPDF de $\text{Cu}_{13}\text{Ni}_{34}\text{Pd}_{53}$ - 740 K - Ciclos de deformación 25 % y 50 %



(a) Parte superior: xyz - dPDF después de un ciclo de deformación de 10 % y consecuentemente en distintos grados rotados. Parte inferior: Valle correspondiente al primer pico de las xyz - dPDF

(b) Parte superior: xyz - dPDF después de un ciclo de deformación de 25 % y consecuentemente en distintos grados rotados. Parte inferior: Valle correspondiente al primer pico de las xyz - dPDF.

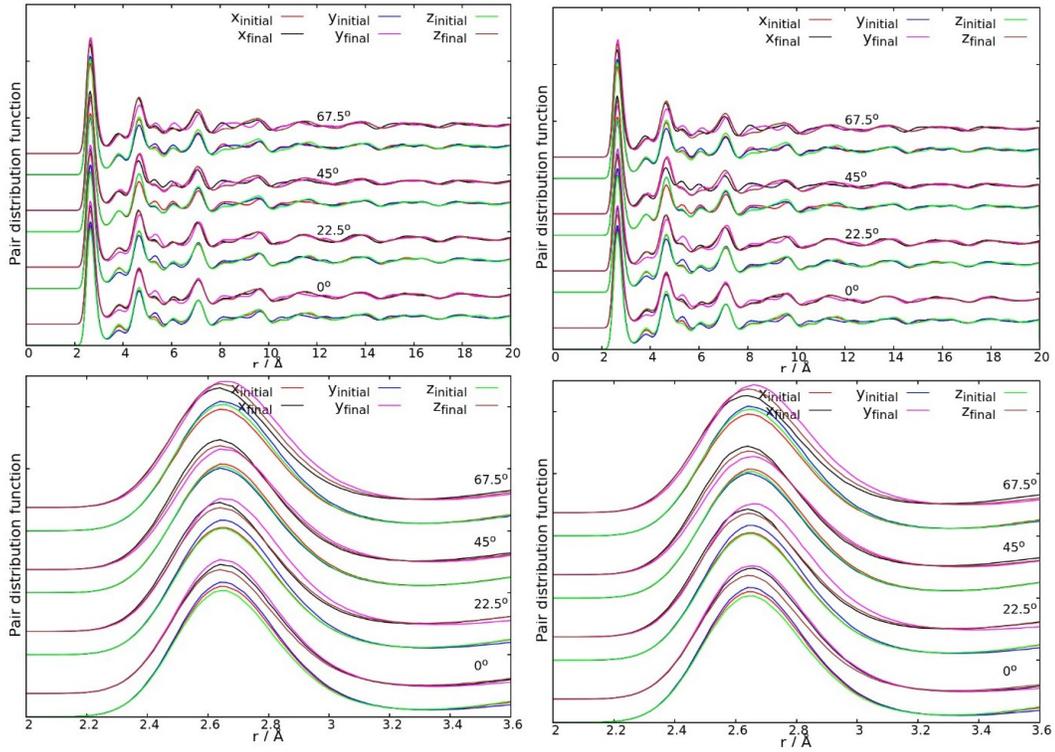
Figura A.11: xyz - dPDF de $\text{Cu}_{13}\text{Ni}_{34}\text{Pd}_{53}$ - 780 K - Ciclos de deformación 10 % y 25 %



(a) Parte superior: xyz - dPDF después de un ciclo de deformación de 50 % y consecuentemente en distintos grados rotados. Parte inferior: Valle correspondiente al primer pico de las xyz - dPDF

(b) Parte superior: xyz - dPDF después de un ciclo de deformación de 10 % y consecuentemente en distintos grados rotados. Parte inferior: Valle correspondiente al primer pico de las xyz - dPDF.

Figura A.12: xyz - dPDF de $\text{Cu}_{13}\text{Ni}_{34}\text{Pd}_{53}$ - 780 K Ciclo deformación 50 % y 800 K Ciclo de deformación 10 %



(a) Parte superior: xyz - dPDF después de un ciclo de deformación de 25 % y consecuentemente en distintos grados rotados. Parte inferior: Valle correspondiente al primer pico de las xyz - dPDF

(b) Parte superior: xyz - dPDF después de un ciclo de deformación de 50 % y consecuentemente en distintos grados rotados. Parte inferior: Valle correspondiente al primer pico de las xyz - dPDF.

Figura A.13: xyz - dPDF de $\text{Cu}_{13}\text{Ni}_{34}\text{Pd}_{53}$ - 800 K - Ciclos de deformación 10 % y 25 %

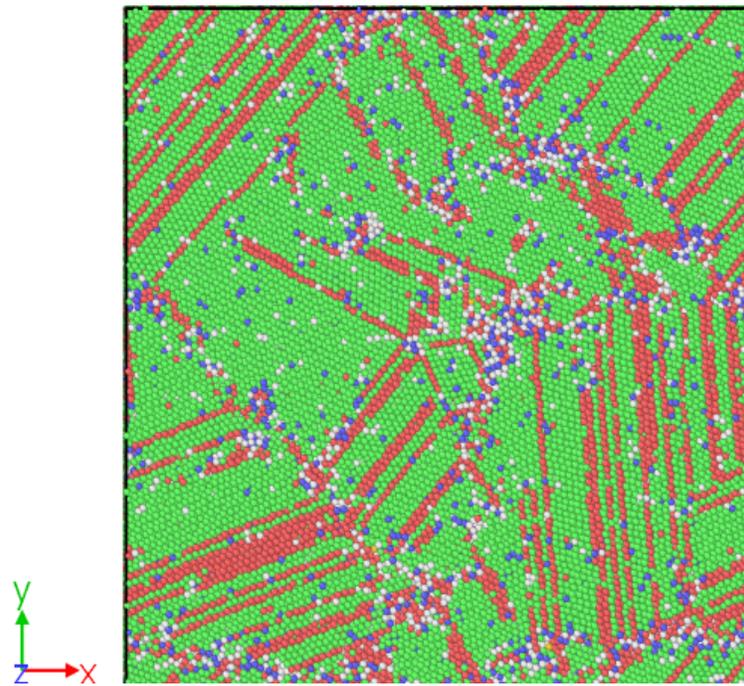
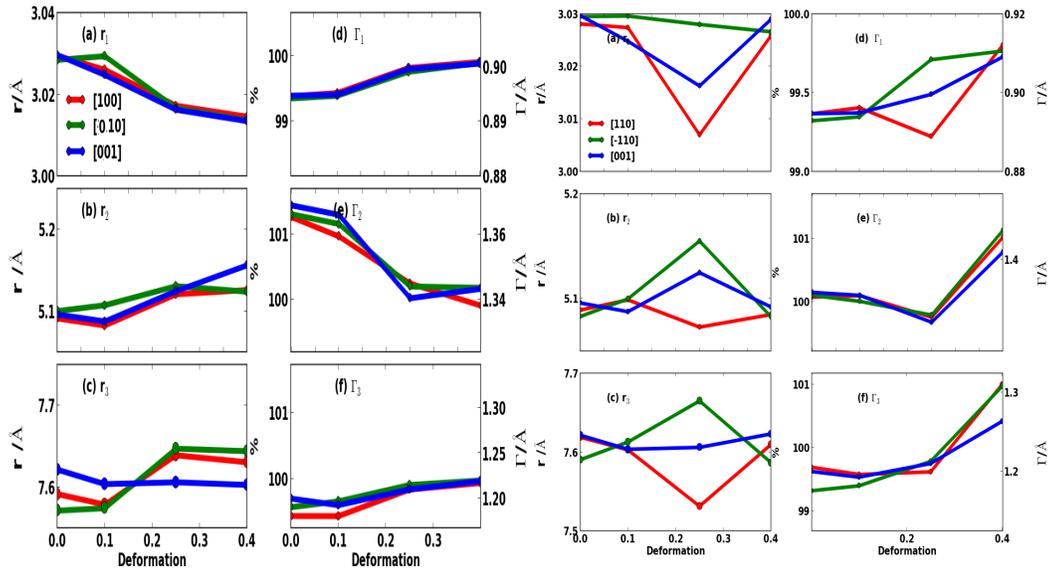


Figura A.14: Cristalización del sistema $\text{Cu}_{13}\text{Ni}_{34}\text{Pd}_{53}$ a 780 K.

Apéndice B

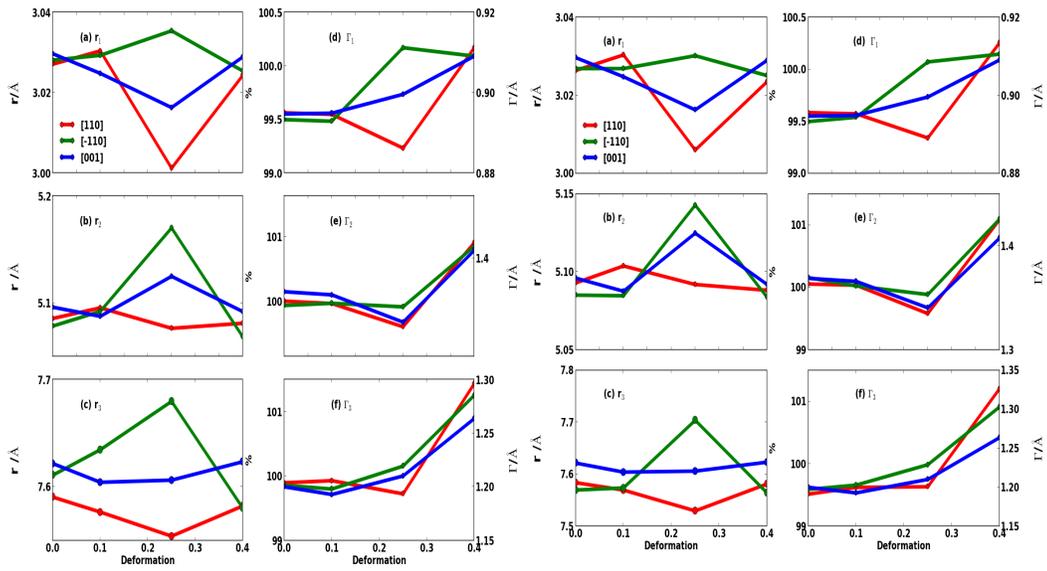
Simulación de $\text{Cu}_{46}\text{Zr}_{46}\text{Al}_8$ a diferentes temperaturas

En este apéndice se incluyen los resultados de las posiciones máximas y anchuras en todas las temperaturas 800, 740, 720, 700, 680, 650, 500, 450, 400 y 300 K referente al capítulo 6.



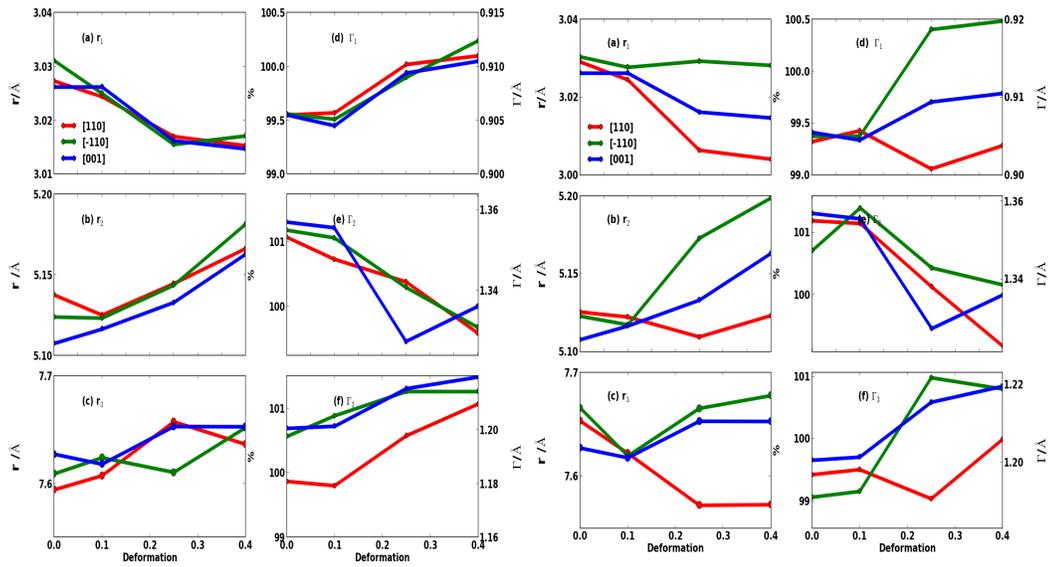
(a) Posiciones de los picos máximos (a-c) y anchuras (d-f) (b) Picos máximos (a-c) y anchuras (d-f) rotado en 22.5°

Figura B.1: Análisis de los picos de $g(r)$ de $\text{Cu}_{46}\text{Zr}_{46}\text{Al}_8$ rotada 0° y 22.5° a 300 K



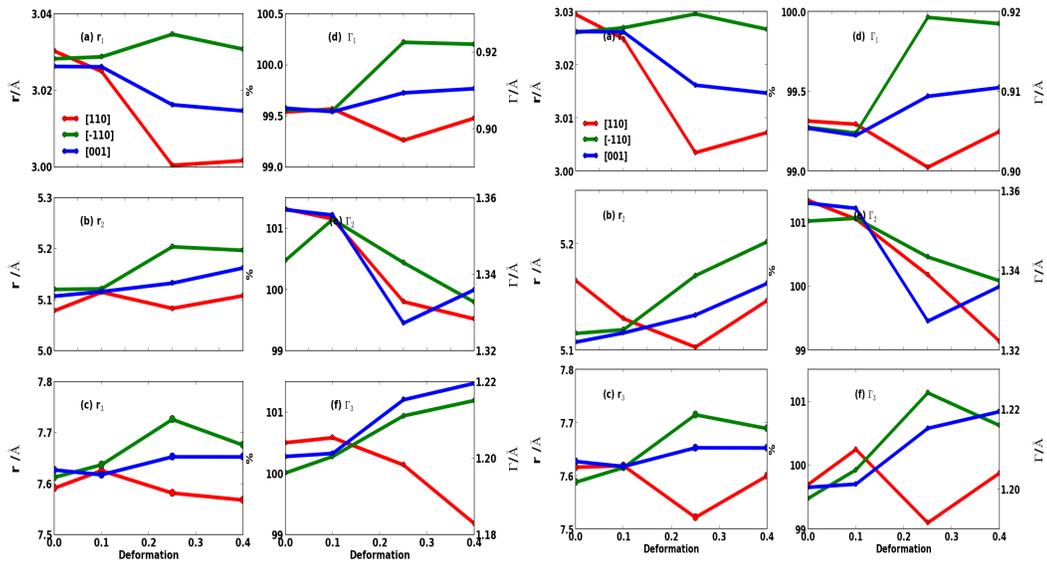
(a) Posiciones de los picos máximos (a-c) y anchuras (d-f) rotado en 45° (b) Picos máximos (a-c) y anchuras (d-f) rotado en 67.5°

Figura B.2: Análisis de los picos de $g(r)$ de $\text{Cu}_{46}\text{Zr}_{46}\text{Al}_8$ rotada 45° y 67.5° a 300 K



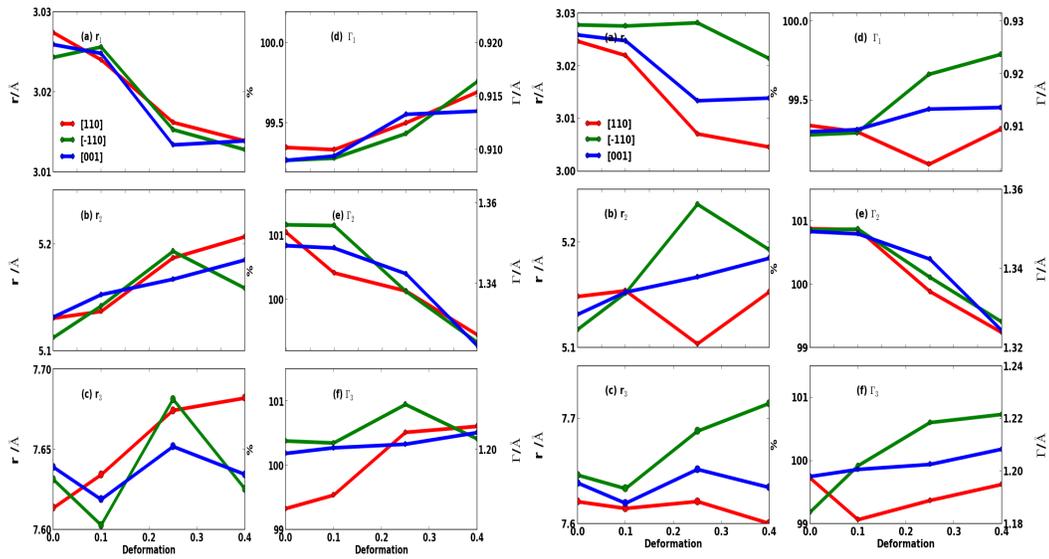
(a) Posiciones de los picos máximos (a-c) y anchuras (d-f) (b) Picos máximos (a-c) y anchuras (d-f) rotado en 22.5°

Figura B.3: Análisis de los picos de $g(r)$ de $\text{Cu}_{46}\text{Zr}_{46}\text{Al}_8$ rotada 0° y 22.5° a 450 K



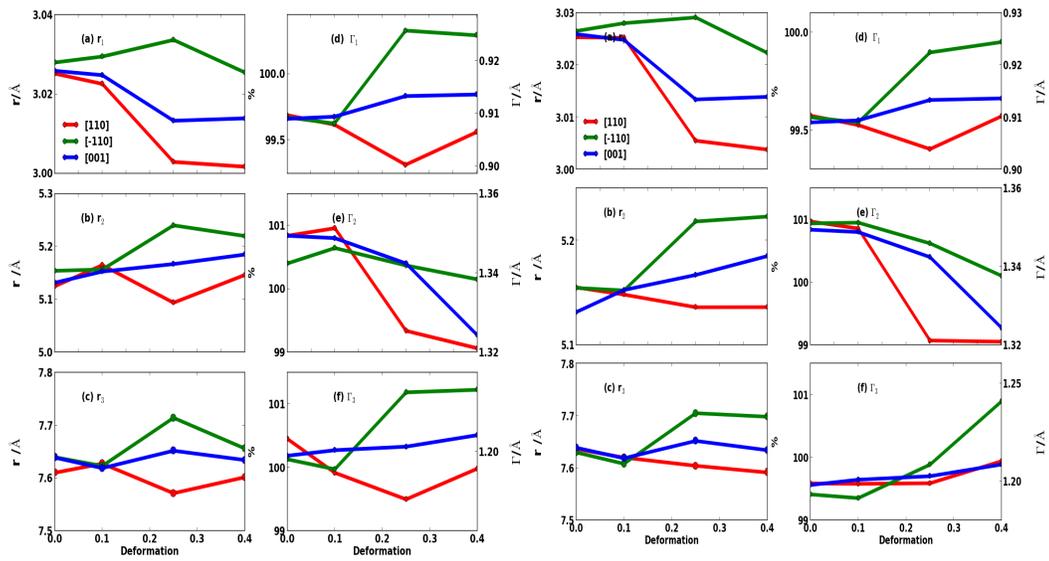
(a) Posiciones de los picos máximos (a-c) y anchuras (d-f) rotado en 45° (b) Picos máximos (a-c) y anchuras (d-f) rotado en 67.5°

Figura B.4: Análisis de los picos de $g(r)$ de $\text{Cu}_{46}\text{Zr}_{46}\text{Al}_8$ rotada 45° y 67.5° a 450 K



(a) Posiciones de los picos máximos (a-c) y anchuras (d-f) (b) Picos máximos (a-c) y anchuras (d-f) rotado en 22.5°

Figura B.5: Análisis de los picos de $g(r)$ de $\text{Cu}_{46}\text{Zr}_{46}\text{Al}_8$ rotada 0° y 22.5° a 500 K



(a) Posiciones de los picos máximos (a-c) y anchuras (d-f) rotado en 45° (b) Picos máximos (a-c) y anchuras (d-f) rotado en 67.5°

Figura B.6: Análisis de los picos de $g(r)$ de $\text{Cu}_{46}\text{Zr}_{46}\text{Al}_8$ rotada 45° y 67.5° a 450 K

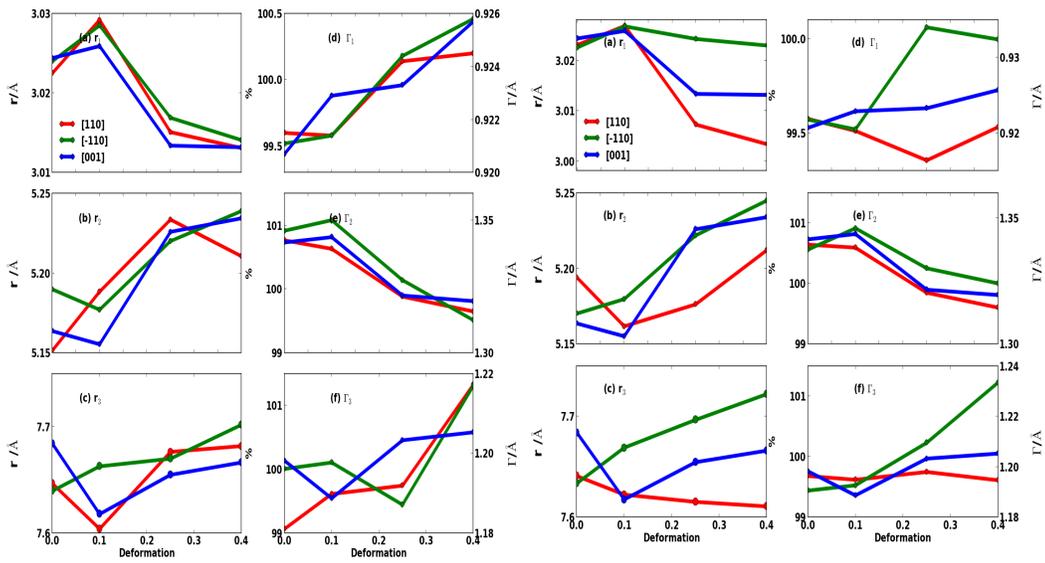
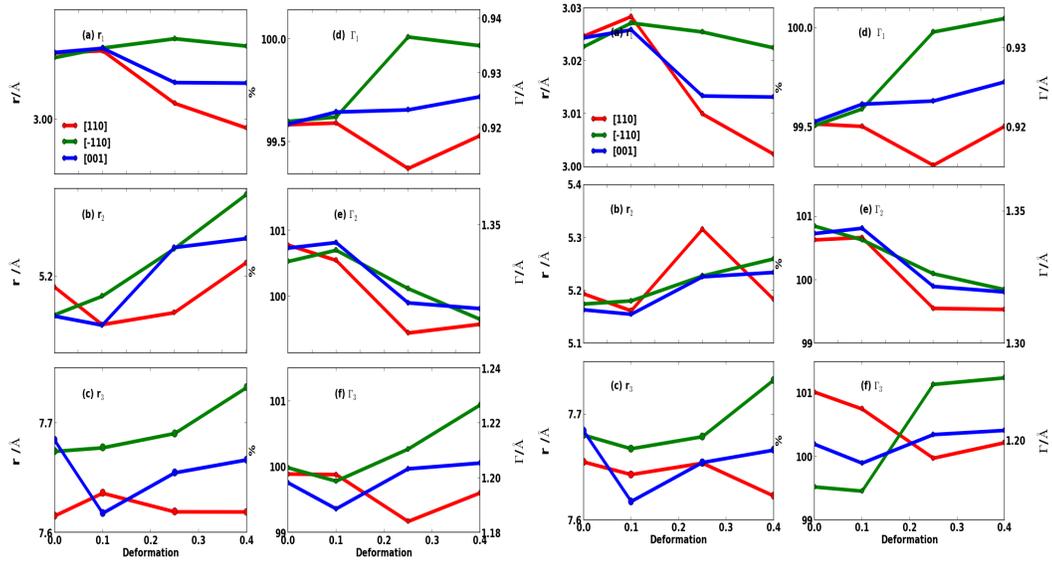
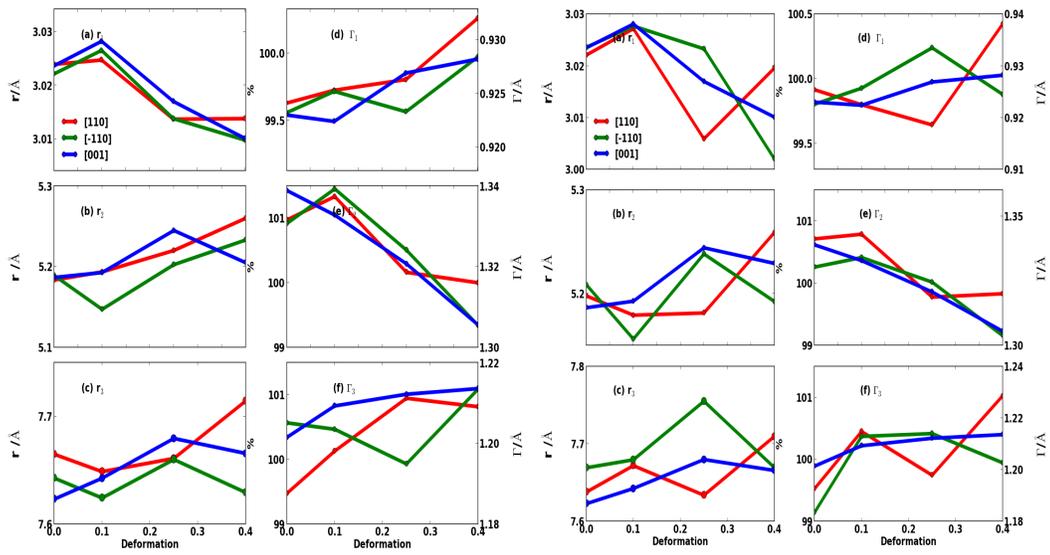


Figura B.7: Análisis de los picos de $g(r)$ de $\text{Cu}_{46}\text{Zr}_{46}\text{Al}_8$ rotada 0° y 22.5° a 650 K



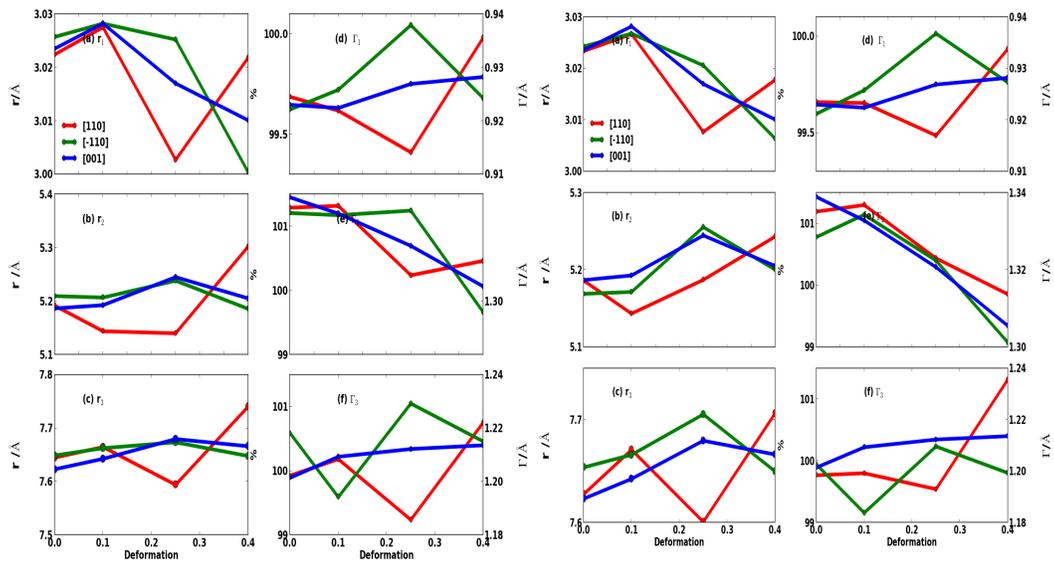
(a) Posiciones de los picos máximos (a-c) y anchuras (d-f) rotado en 45° (b) Picos máximos (a-c) y anchuras (d-f) rotado en 67.5°

Figura B.8: Análisis de los picos de $g(r)$ de $\text{Cu}_{46}\text{Zr}_{46}\text{Al}_8$ rotada 45° y 67.5° a 650 K



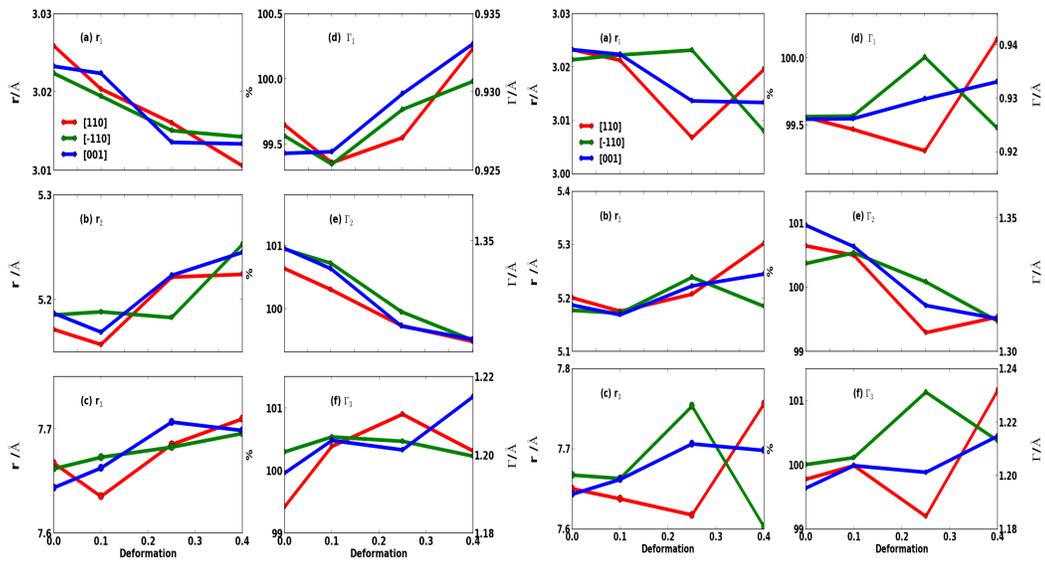
(a) Posiciones de los picos máximos (a-c) y anchuras (d-f) (b) Picos máximos (a-c) y anchuras (d-f) rotado en 22.5°

Figura B.9: Análisis de los picos de $g(r)$ de $\text{Cu}_{46}\text{Zr}_{46}\text{Al}_8$ rotada 0° y 22.5° a 680 K



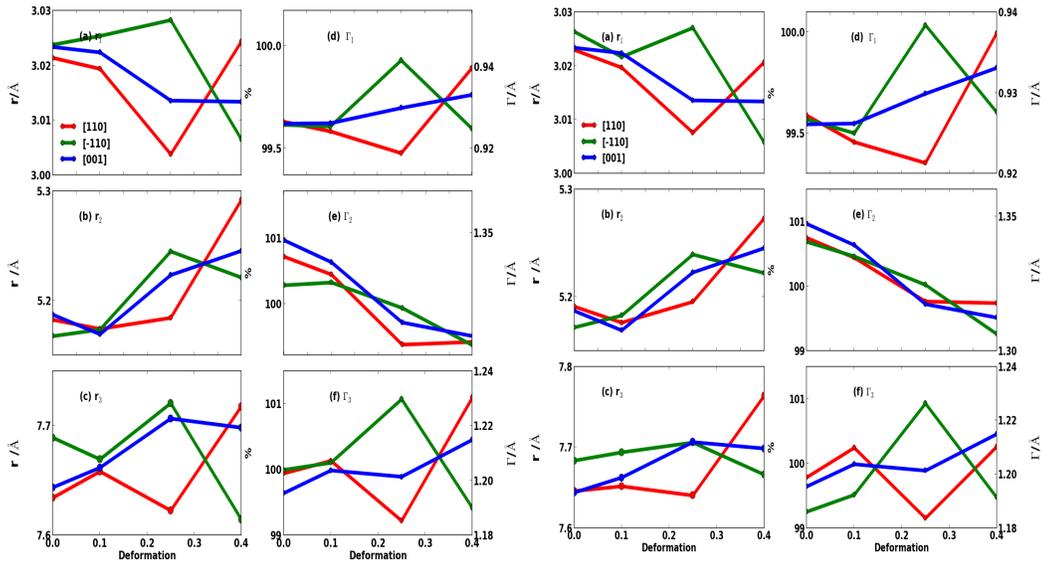
(a) Posiciones de los picos máximos (a-c) y anchuras (d-f) rotado en 45° (b) Picos máximos (a-c) y anchuras (d-f) rotado en 67.5°

Figura B.10: Análisis de los picos de $g(r)$ de $\text{Cu}_{46}\text{Zr}_{46}\text{Al}_8$ rotada 45° y 67.5° a 680 K



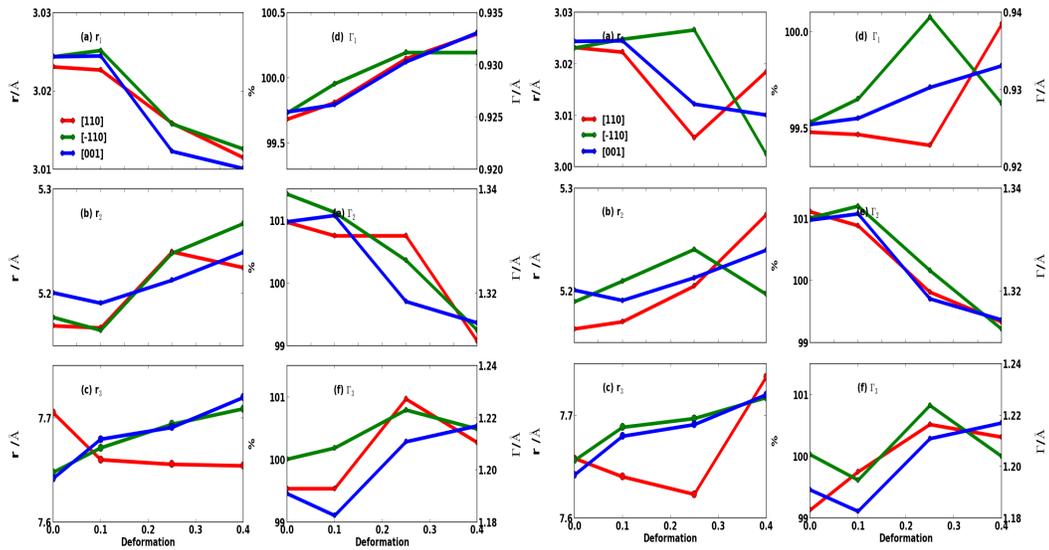
(a) Posiciones de los picos máximos (a-c) y anchuras (d-f) rotado en 22.5°

Figura B.11: Análisis de los picos de $g(r)$ de $\text{Cu}_{46}\text{Zr}_{46}\text{Al}_8$ rotada 0° y 22.5° a 700 K



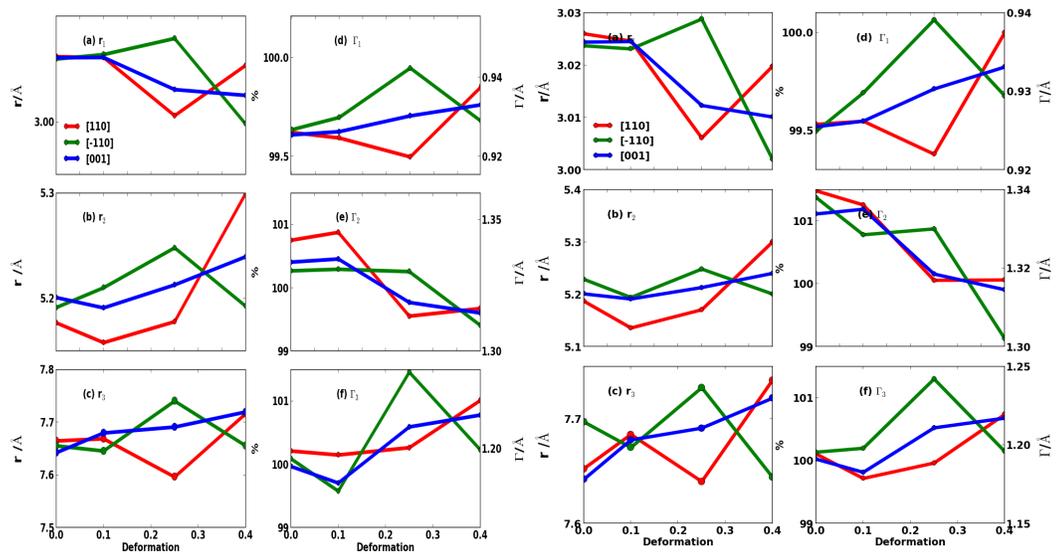
(a) Posiciones de los picos máximos (a-c) y anchuras (d-f) rotado en 45° (b) Picos máximos (a-c) y anchuras (d-f) rotado en 67.5°

Figura B.12: Análisis de los picos de $g(r)$ de $\text{Cu}_{46}\text{Zr}_{46}\text{Al}_8$ rotada 45° y 67.5° a 700 K



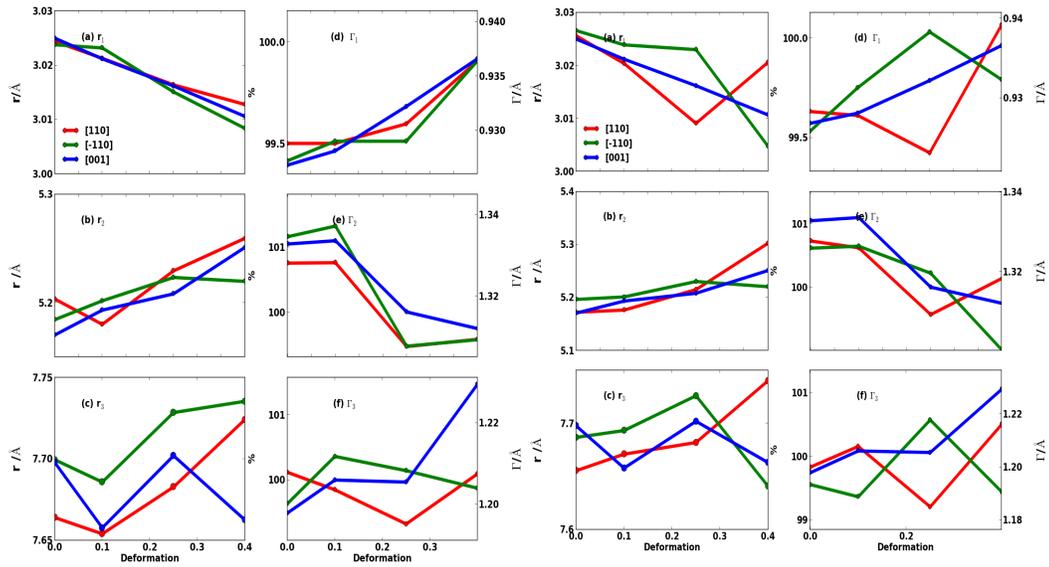
(a) Posiciones de los picos máximos (a-c) y anchuras (d-f) rotado en 22.5°

Figura B.13: Análisis de los picos de $g(r)$ de $\text{Cu}_{46}\text{Zr}_{46}\text{Al}_8$ rotada 0° y 22.5° a 720 K



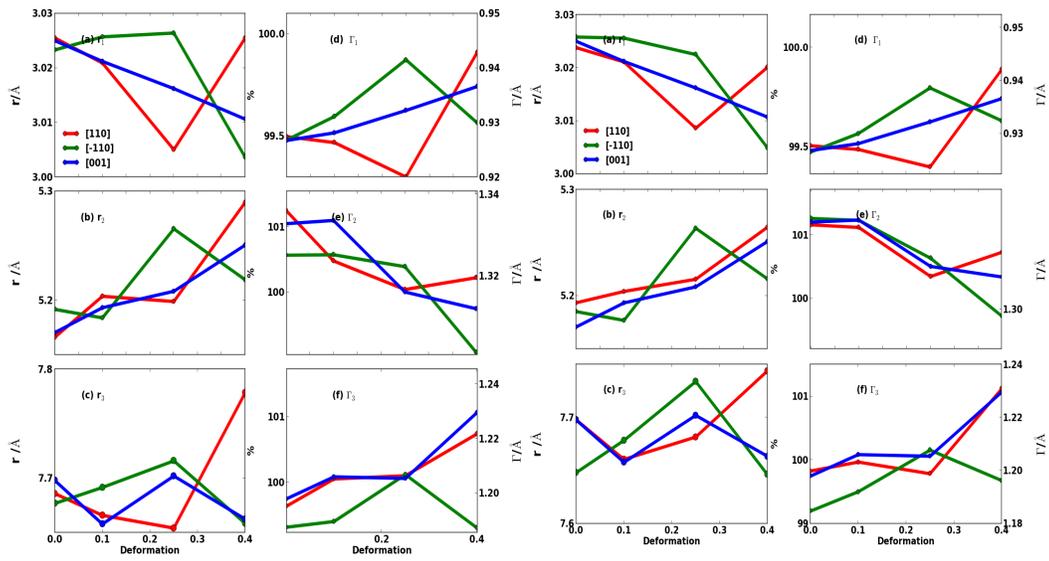
(a) Posiciones de los picos máximos (a-c) y anchuras (d-f) rotado en 45° (b) Picos máximos (a-c) y anchuras (d-f) rotado en 67.5°

Figura B.14: Análisis de los picos de $g(r)$ de $\text{Cu}_{46}\text{Zr}_{46}\text{Al}_8$ rotada 45° y 67.5° a 720 K



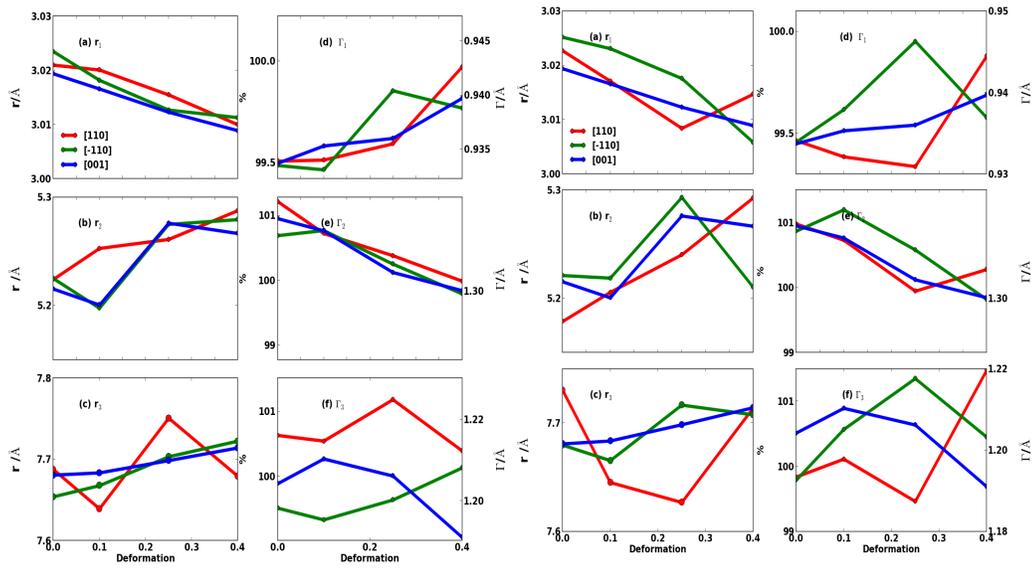
(a) Posiciones de los picos máximos (a-c) y anchuras (d-f) (b) Picos máximos (a-c) y anchuras (d-f) rotado en 22.5°

Figura B.15: Análisis de los picos de $g(r)$ de $\text{Cu}_{46}\text{Zr}_{46}\text{Al}_8$ rotada 0° y 22.5° a 740 K



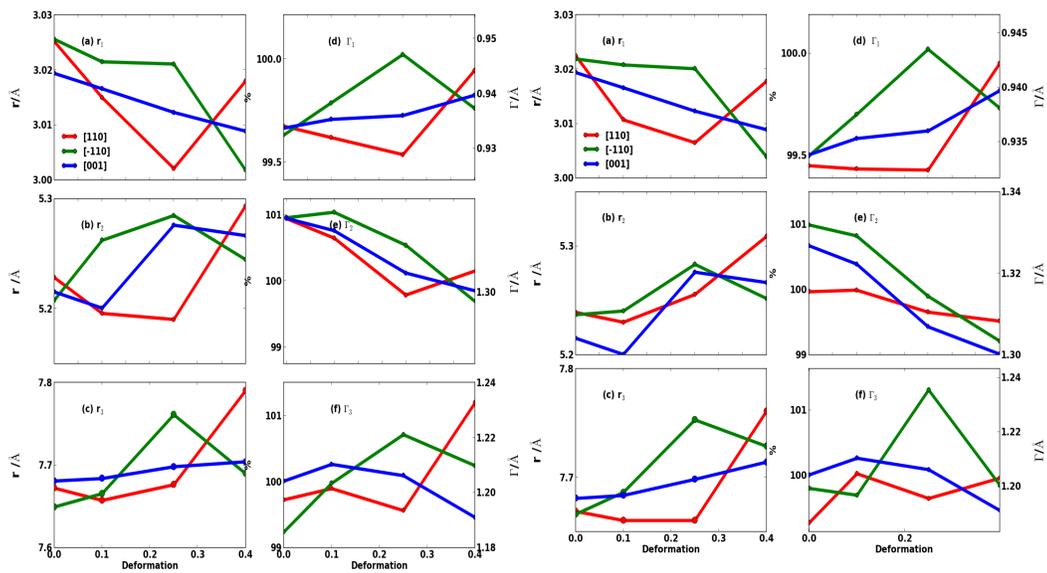
(a) Posiciones de los picos máximos (a-c) y anchuras (d-f) rotado en 45° (b) Picos máximos (a-c) y anchuras (d-f) rotado en 67.5°

Figura B.16: Análisis de los picos de $g(r)$ de $\text{Cu}_{46}\text{Zr}_{46}\text{Al}_8$ rotada 45° y 67.5° a 740 K



(a) Posiciones de los picos máximos (a-c) y anchuras (d-f) (b) Picos máximos (a-c) y anchuras (d-f) rotado en 22.5°

Figura B.17: Análisis de los picos de $g(r)$ de $\text{Cu}_{46}\text{Zr}_{46}\text{Al}_8$ rotada 0° y 22.5° a 800 K



(a) Posiciones de los picos máximos (a-c) y anchuras (d-f) rotado en 45° (b) Picos máximos (a-c) y anchuras (d-f) rotado en 67.5°

Figura B.18: Análisis de los picos de $g(r)$ de $\text{Cu}_{46}\text{Zr}_{46}\text{Al}_8$ rotada 45° y 67.5° a 800 K

Bibliografía

- [1] Frans Spaepen. A microscopic mechanism for steady state inhomogeneous flow in metallic glasses. *Acta Metallurgica*, 25(4):407–415, 1977.
- [2] A. Concustell, S. Godard-Desmarest, M.A. Carpenter, N. Nishiyama, and A.L. Greer. Induced elastic anisotropy in a bulk metallic glass. *Scripta Materialia*, 64(12):1091–1094, 2011.
- [3] W. KLEMENT, R. H. WILLENS, and POL DUWEZ. Non-crystalline structure in solidified gold–silicon alloys. *Nature*, 187(4740):869–870, 9 1960.
- [4] David Turnbull. Under what conditions can a glass be formed? *Contemporary physics*, 10(5):473–488, 1969.
- [5] D Turnbull and J Co Fisher. Rate of nucleation in condensed systems. *The Journal of chemical physics*, 17(1):71–73, 1949.
- [6] HS Chen. Thermodynamic considerations on the formation and stability of metallic glasses. *Acta Metallurgica*, 22(12):1505–1511, 1974.
- [7] Akihisa Inoue. Stabilization of metallic supercooled liquid and bulk amorphous alloys. *Acta Materialia*, 48(1):279–306, 2000.
- [8] A. Peker and W. L. Johnson. A highly processable metallic glass: Zr₄₁.₂Ti₁₃.₈Cu₁₂.₅Ni₁₀.₀Be₂₂.₅. *Applied Physics Letters*, 63(17):2342, 1993.
- [9] YJ Kim, R Busch, WL Johnson, AJ Rulison, and WK Rhim. Metallic glass formation in highly undercooled Zr₄₁.₂Ti₁₃.₈Cu₁₂.₅Ni₁₀.₀Be₂₂.₅ during containerless electrostatic levitation processing. *Applied physics letters*, 65(17):2136–2138, 1994.

- [10] A. Lindsay Greer. Metallic glasses on the threshold. *Materials Today*, 12(1-2):14–22, 1 2009.
- [11] H.S Chen and D Turnbull. Formation, stability and structure of palladium-silicon based alloy glasses. *Acta Metallurgica*, 17(8):1021–1031, 8 1969.
- [12] A. Inoue, T. Nakamura, N. Nishiyama, and T. Masumoto. Mg-Cu-Y Bulk Amorphous Alloys with High Tensile Strength Produced by a High-Pressure Die Casting Method. *Materials Transactions, JIM*, 33(10):937–945, 1992.
- [13] Akihisa Inoue, Tao Zhang, and Tsuyoshi Masumoto. Production of amorphous cylinder and sheet of la55al25ni20 alloy by a metallic mold casting method. *Materials Transactions, JIM*, 31(5):425–428, 1990.
- [14] Ahmad K. Jassim and Ali S. Hammood. Single roll melt spinning technique applied as a sustainable forming process to produce very thin ribbons of 5052 and 5083 al-mg alloys directly from liquid state. *Procedia CIRP*, 40:133 – 137, 2016. 13th Global Conference on Sustainable Manufacturing – Decoupling Growth from Resource Use.
- [15] Ali Sabea Hammood. Single roll melt spinning technique applied as a sustainable forming process to produce very thin ribbons of 5052 and 5083 al-mg alloys directly from liquid state. *Procedia CIRP-ScienceDirect*, 40:133–137, 2016.
- [16] Michael Miller and Peter Liaw, editors. *Bulk Metallic Glasses*. Springer US, Boston, MA, 2008.
- [17] John J Gilman. Mechanical behavior of metallic glasses. *Journal of applied Physics*, 46(4):1625–1633, 1975.
- [18] Dongchan Jang and Julia R Greer. Transition from a strong-yet-brittle to a stronger-and-ductile state by size reduction of metallic glasses. *Nature materials*, 9(3):215, 2010.
- [19] Lin Tian, Yong-Qiang Cheng, Zhi-Wei Shan, Ju Li, Cheng-Cai Wang, Xiao-Dong Han, Jun Sun, and Evan Ma. Approaching the ideal elastic limit of metallic glasses. *Nature communications*, 3:609, 2012.
- [20] QK Jiang, P Liu, Y Ma, QP Cao, XD Wang, DX Zhang, XD Han, Z Zhang, and JZ Jiang. Super elastic strain limit in metallic glass films. *Scientific reports*, 2:852, 2012.

-
- [21] Morgana Martin Trexler and Naresh N. Thadhani. Mechanical properties of bulk metallic glasses. *Progress in Materials Science*, 55(8):759 – 839, 2010.
- [22] F SPAEPEN. Homogeneous flow of metallic glasses: A free volume perspective. *Scripta Materialia*, 54(3):363–367, 2 2006.
- [23] H S CHEN and GOLDSTEIN. ANOMALOUS VISCOELASTIC BEHAVIOR OF METALLIC GLASSES OF PD-SI-BASED ALLOYS. *JOURNAL OF APPLIED PHYSICS*, 43(4):1642–&, 1972.
- [24] Carlos A Pampillo. Flow and fracture in amorphous alloys. *Journal of Materials Science*, 10(7):1194–1227, 1975.
- [25] HJ Leamy, TT Wang, and HS Chen. Plastic flow and fracture of metallic glass. *Metallurgical and Materials Transactions B*, 3(3):699, 1972.
- [26] T.C. Hufnagel, P. El-Deiry, and R.P. Vinci. Development of shear band structure during deformation of a zr57ti5cu20ni8al10 bulk metallic glass. *Scripta Materialia*, 43(12):1071–1075, 2000.
- [27] Ranjana Saha. Deformation mechanisms of the zr40ti14ni10cu12be24 bulk metallic glass. *Materials Transactions - MATER TRANS*, 42:642–649, 01 2001.
- [28] Michael P Allen and Dominic J Tildesley. *Computer simulation of liquids*. Oxford university press, 2017.
- [29] Andrew R Leach and AR Leach. *Molecular modelling: principles and applications*. Pearson education, 2001.
- [30] Daan Frenkel and Berend Smit. *Understanding molecular simulation: from algorithms to applications*, volume 1. Elsevier, 2001.
- [31] SM Foiles, MI Baskes, and Murray S Daw. Embedded-atom-method functions for the fcc metals cu, ag, au, ni, pd, pt, and their alloys. *Physical review B*, 33(12):7983, 1986.
- [32] John E Lennard-Jones. Cohesion. *Proceedings of the Physical Society*, 43(5):461, 1931.
- [33] Murray S. Daw and M. I. Baskes. Embedded-atom method: Derivation and application to impurities, surfaces, and other defects in metals. *Physical Review B*, 29(12):6443–6453, 6 1984.

- [34] MW Finnis and JE Sinclair. A simple empirical n-body potential for transition metals. *Philosophical Magazine A*, 50(1):45–55, 1984.
- [35] Cang Fan, Chunfei Li, Akihisa Inoue, and Volker Haas. Deformation behavior of zr-based bulk nanocrystalline amorphous alloys. *Physical Review B*, 61(6):R3761, 2000.
- [36] Cang Fan and Akihisa Inoue. Ductility of bulk nanocrystalline composites and metallic glasses at room temperature. *Applied Physics Letters*, 77(1):46–48, 2000.
- [37] Jürgen Hafner. Ab-initio simulations of materials using vasp: Density-functional theory and beyond. *Journal of computational chemistry*, 29(13):2044–2078, 2008.
- [38] C. Suryanarayana and Akihisa. Inoue. *Bulk metallic glasses*. CRC Press, 2011.
- [39] Golden Kumar, Pascal Neibecker, Yan Hui Liu, and Jan Schroers. Critical fictive temperature for plasticity in metallic glasses. *Nature Communications*, 4:1536, 10 2013.
- [40] T. Egami. Formation and deformation of metallic glasses: Atomistic theory. *Intermetallics*, 14(8):882–887, 2006.
- [41] H R Sinning, L Leonardsson, and R W Cahn. Irreversible anisotropic length changes in fe40ni40b20 and a search for reversible length changes in several metallic glasses. *International Journal of Rapid Solidification*, 1(3):175–197, 1985.
- [42] Y. Suzuki, J. Haimovich, and T. Egami. Bond-orientational anisotropy in metallic glasses observed by x-ray diffraction. *Physical Review B*, 35(5):2162–2168, 2 1987.
- [43] Henning F. Poulsen, John A. Wert, Jörg Neufeind, Veijo Honkimäki, and Mark Daymond. Measuring strain distributions in amorphous materials. *Nature Materials*, 4(1):33–36, 12 2004.
- [44] RT Ott, MJ Kramer, MF Besser, and DJ Sordelet. High-energy x-ray measurements of structural anisotropy and excess free volume in a homogeneously deformed zr-based metallic glass. *Acta materialia*, 54(9):2463–2471, 2006.

-
- [45] W. Dmowski, Y. Tong, T. Iwashita, Y. Yokoyama, and T. Egami. Universal mechanism of thermomechanical deformation in metallic glasses. *Physical Review B*, 91(6):060101, 2 2015.
- [46] H. Shakur Shahabi, S. Scudino, I. Kaban, M. Stoica, U. Rütt, U. Kühn, and J. Eckert. Structural aspects of elasto-plastic deformation of a Zr-based bulk metallic glass under uniaxial compression. *Acta Materialia*, 95:30–36, 2015.
- [47] Yonghao Sun, Amadeu Concustell, and A. Lindsay Greer. Thermomechanical processing of metallic glasses: Extending the range of the glassy state, 6 2016.
- [48] W. H. Wang. Bulk Metallic Glasses with Functional Physical Properties. *Advanced Materials*, 21(45):4524–4544, 12 2009.
- [49] Marios D Demetriou, Maximilien E Launey, Glenn Garrett, Joseph P Schramm, Douglas C Hofmann, William L Johnson, and Robert O Ritchie. A damage-tolerant glass. *Nature Materials*, 10(February), 2011.
- [50] John Plummer and William L. Johnson. Is metallic glass poised to come of age? *Nature Materials*, 14(6):553–555, 6 2015.
- [51] Golden Kumar, Amish Desai, and Jan Schroers. Bulk Metallic Glass: The Smaller the Better. *Advanced Materials*, 23(4):461–476, 1 2011.
- [52] Y.H. Sun, A. Concustell, M.A. Carpenter, J.C. Qiao, A.W. Rayment, and A.L. Greer. Flow-induced elastic anisotropy of metallic glasses. *Acta Materialia*, 112:132–140, 2016.
- [53] Eloi Pineda, Pere Bruna, Beatrice Ruta, Marta Gonzalez-Silveira, and Daniel Crespo. Relaxation of rapidly quenched metallic glasses: Effect of the relaxation state on the slow low temperature dynamics. *Acta Materialia*, 61(8):3002–3011, 2013.
- [54] Cindy Linn Rountree, Damien Vandembroucq, Mehdi Talamali, Elisabeth Bouchaud, and Stéphane Roux. Plasticity-induced structural anisotropy of silica glass. *Physical review letters*, 102(19):195501, 2009.
- [55] Y Zhang, N Mattern, and J Eckert. Effect of uniaxial loading on the structural anisotropy and the dynamics of atoms of cu50zr50 metallic glasses within the elastic regime studied by molecular dynamics simulation. *Acta Materialia*, 59(11):4303–4313, 2011.

- [56] Francesco Delogu. Atomistic simulation of local rearrangements in ni50zr50 metallic glasses subjected to compression cycles. *Intermetallics*, 17(9):688–695, 2009.
- [57] Futoshi Shimizu, Shigenobu Ogata, and Ju Li. Theory of Shear Banding in Metallic Glasses and Molecular Dynamics Calculations. *MATERIALS TRANSACTIONS*, 48(11):2923–2927, 2007.
- [58] J Haimovich, T Jagielinski, and T Egami. Magnetic and structural effects of anelastic deformation of an amorphous alloy. *Journal of applied physics*, 57(8):3581–3583, 1985.
- [59] T Tomida and T Egami. Molecular-dynamics study of structural anisotropy and anelasticity in metallic glasses. *Physical Review B*, 48(5):3048, 1993.
- [60] RT Ott, M Heggen, M Feuerbacher, ES Park, DH Kim, MJ Kramer, MF Besser, and DJ Sordelet. Anelastic strain and structural anisotropy in homogeneously deformed cu64. 5zr35. 5 metallic glass. *Acta materialia*, 56(19):5575–5583, 2008.
- [61] MJ Kramer, RT Ott, and DJ Sordelet. Anisotropic atomic structure in a homogeneously deformed metallic glass. *Journal of materials research*, 22(2):382–388, 2007.
- [62] W. Dmowski and T. Egami. Structural Anisotropy in Metallic Glasses Induced by Mechanical Deformation. *Advanced Engineering Materials*, 10(11):1003–1007, 11 2008.
- [63] T. C. Hufnagel, R. T. Ott, and J. Almer. Structural aspects of elastic deformation of a metallic glass. *Physical Review B*, 73(6):064204, 2 2006.
- [64] Y. Tong, W. Dmowski, Y. Yokoyama, G. Wang, P.K. Liaw, and T. Egami. Recovering compressive plasticity of bulk metallic glasses by high-temperature creep. *Scripta Materialia*, 69(8):570–573, 10 2013.
- [65] B. S. Shang, M. Z. Li, Y. G. Yao, Y. J. Lu, and W. H. Wang. Evolution of atomic rearrangements in deformation in metallic glasses. *Physical Review E*, 90(4):042303, 10 2014.
- [66] Jun Ding and En Ma. Computational modeling sheds light on structural evolution in metallic glasses and supercooled liquids. *npj Computational Materials*, 3(1):9, 12 2017.

-
- [67] H. W. Sheng, W. K. Luo, F. M. Alamgir, J. M. Bai, and E. Ma. Atomic packing and short-to-medium-range order in metallic glasses. *Nature*, 439(7075):419–425, 1 2006.
- [68] H Teichler. Structural dynamics on the μs scale in molecular-dynamics simulated, deeply undercooled, glass-forming ni0. 5zr0. 5. *Journal of non-crystalline solids*, 293:339–344, 2001.
- [69] Yue Qi, Tahir Çağın, Yoshitaka Kimura, and William A Goddard III. Molecular-dynamics simulations of glass formation and crystallization in binary liquid metals: Cu-ag and cu-ni. *Physical review B*, 59(5):3527, 1999.
- [70] Shidong Feng, Li Qi, Limin Wang, Shaopeng Pan, Mingzhen Ma, Xinyu Zhang, Gong Li, and Riping Liu. Atomic structure of shear bands in cu64zr36 metallic glasses studied by molecular dynamics simulations. *Acta Materialia*, 95:236–243, 2015.
- [71] M Guerdane and H Teichler. Structure of the amorphous, massive-metallic-glass forming ni 25 zr 60 al 15 alloy from molecular dynamics simulations. *Physical Review B*, 65(1):014203, 2001.
- [72] Loup Verlet. Computer ‘ ‘experiments’’ on classical fluids. i. thermodynamical properties of lennard-jones molecules. *Physical review*, 159(1):98, 1967.
- [73] Loup Verlet. Computer ‘ ‘experiments’’ on classical fluids. ii. equilibrium correlation functions. *Physical Review*, 165(1):201, 1968.
- [74] Ernst Hairer, Christian Lubich, and Gerhard Wanner. Geometric numerical integration illustrated by the störmer–verlet method. *Acta numerica*, 12:399–450, 2003.
- [75] Shūichi Nosé. A molecular dynamics method for simulations in the canonical ensemble. *Molecular physics*, 52(2):255–268, 1984.
- [76] William G Hoover. Canonical dynamics: Equilibrium phase-space distributions. *Physical review A*, 31(3):1695, 1985.
- [77] William G Hoover. Constant-pressure equations of motion. *Physical Review A*, 34(3):2499, 1986.

- [78] Hans C Andersen. Molecular dynamics simulations at constant pressure and/or temperature. *The Journal of chemical physics*, 72(4):2384–2393, 1980.
- [79] Glenn J Martyna, Douglas J Tobias, and Michael L Klein. Constant pressure molecular dynamics algorithms. *The Journal of Chemical Physics*, 101(5):4177–4189, 1994.
- [80] Jess B Sturgeon and Brian B Laird. Symplectic algorithm for constant-pressure molecular dynamics using a nosé–poincaré thermostat. *The Journal of Chemical Physics*, 112(8):3474–3482, 2000.
- [81] Shuichi Nosé. A unified formulation of the constant temperature molecular dynamics methods. *The Journal of chemical physics*, 81(1):511–519, 1984.
- [82] Glenn J Martyna, Michael L Klein, and Mark Tuckerman. Nosé–hoover chains: The canonical ensemble via continuous dynamics. *The Journal of chemical physics*, 97(4):2635–2643, 1992.
- [83] Stephen D Bond, Benedict J Leimkuhler, and Brian B Laird. The nosé–poincaré method for constant temperature molecular dynamics. *Journal of Computational Physics*, 151(1):114–134, 1999.
- [84] Yi Liu and Mark E Tuckerman. Generalized gaussian moment thermostating: A new continuous dynamical approach to the canonical ensemble. *The Journal of Chemical Physics*, 112(4):1685–1700, 2000.
- [85] Benedict J Leimkuhler and Christopher R Sweet. The canonical ensemble via symplectic integrators using nosé and nosé–poincaré chains. *The Journal of chemical physics*, 121(1):108–116, 2004.
- [86] Steve Plimpton. Fast Parallel Algorithms for Short-Range Molecular Dynamics. *Journal of Computational Physics*, 117(1):1–19, 3 1995.
- [87] BH Toby and T Egami. Accuracy of pair distribution function analysis applied to crystalline and non-crystalline materials. *Acta Crystallographica Section A: Foundations of Crystallography*, 48(3):336–346, 1992.
- [88] N Ahmad, AB Ziya, M Takahashi, S Atiq, A Ibrahim, and F Bashir. A study of structure of ternary cu-ni-pd alloys. *KOVOVE MATERIALY-METALLIC MATERIALS*, 52(4):197–201, 2014.

-
- [89] X. W. Zhou, R. A. Johnson, and H. N. G. Wadley. Misfit-energy-increasing dislocations in vapor-deposited CoFe/NiFe multilayers. *Physical Review B*, 69(14):144113, 4 2004.
- [90] Alexander Stukowski. Visualization and analysis of atomistic simulation data with OVITO—the Open Visualization Tool. *Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering*, 18(1):015012, 1 2010.
- [91] M. L. Falk and J. S. Langer. Dynamics of viscoplastic deformation in amorphous solids. *Physical Review E*, 57(6):7192–7205, 6 1998.
- [92] YQ Cheng and E Ma. Indicators of internal structural states for metallic glasses: Local order, free volume, and configurational potential energy. *Applied Physics Letters*, 93(5):051910, 2008.
- [93] QK Jiang, XD Wang, XP Nie, GQ Zhang, H Ma, H-J Fecht, J Bendnarcik, H Franz, YG Liu, QP Cao, et al. Zr-(cu, ag)-al bulk metallic glasses. *Acta Materialia*, 56(8):1785–1796, 2008.
- [94] I Kaban, P Jóvári, B Escher, Dung Trung Tran, Gunnar Svensson, MA Webb, TZ Regier, V Kokotin, B Beuneu, T Gemming, et al. Atomic structure and formation of cuzral bulk metallic glasses and composites. *Acta Materialia*, 100:369–376, 2015.
- [95] Y. Q. Cheng, E. Ma, and H. W. Sheng. Atomic Level Structure in Multi-component Bulk Metallic Glass. *Physical Review Letters*, 102(24):245501, 6 2009.
- [96] S Pauly, J Das, N Mattern, DH Kim, and J Eckert. Phase formation and thermal stability in cu-zr-ti (al) metallic glasses. *Intermetallics*, 17(6):453–462, 2009.
- [97] Pengfei Guan, Mingwei Chen, and Takeshi Egami. Stress-temperature scaling for steady-state flow in metallic glasses. *Physical review letters*, 104(20):205701, 2010.
- [98] Y.Q. Cheng and E. Ma. Atomic-level structure and structure–property relationship in metallic glasses. *Progress in Materials Science*, 56(4):379–473, 2011.

- [99] C.C. Wang and C.H. Wong. Structural properties of $Zr_xCu_{90-x}Al_{10}$ metallic glasses investigated by molecular dynamics simulations. *Journal of Alloys and Compounds*, 510(1):107–113, 2012.
- [100] F. Cleri and V. Rosato. Tight-binding potentials for transition metals and alloys. *Physical Review B*, 48(1):22–33, 7 1993.
- [101] D. Şopu, Y. Ritter, H. Gleiter, and K. Albe. Deformation behavior of bulk and nanostructured metallic glasses studied via molecular dynamics simulations. *Physical Review B*, 83(10):100202, 3 2011.
- [102] Rachel Liontas, Mehdi Jafary-Zadeh, Qiaoshi Zeng, Yong-Wei Zhang, Wendy L Mao, and Julia R Greer. Substantial tensile ductility in sputtered zr-ni-al nano-sized metallic glass. *Acta Materialia*, 118:270–285, 2016.
- [103] Yoshio Waseda. *The Structure of Non-Crystalline Materials: Liquids and Amorphous Solids*. Mcgraw-Hill (Tx), 1980.
- [104] John M. Dealy and Jian Wang. *Melt Rheology and its Applications in the Plastics Industry*. Engineering Materials and Processes. Springer Netherlands, Dordrecht, 2013.
- [105] J. Enrique Velasco, Amadeu Concustell, Eloi Pineda, and Daniel Crespo. Plastic deformation induced anisotropy in metallic glasses: A molecular dynamics study. *Journal of Alloys and Compounds*, 707:102–107, 2017.
- [106] X Tong, G Wang, Z H Stachurski, J Bednarčik, N Mattern, Q J Zhai, and J Eckert. Structural evolution and strength change of a metallic glass at different temperatures. *Scientific Reports*, 6:30876, 2016.
- [107] N. Mattern, J. Bednarčik, S. Pauly, G. Wang, J. Das, and J. Eckert. Structural evolution of Cu–Zr metallic glasses under tension. *Acta Materialia*, 57(14):4133–4139, 8 2009.
- [108] W. Dmowski, T. Iwashita, C.-P. Chuang, J. Almer, and T. Egami. Elastic Heterogeneity in Metallic Glasses. *Physical Review Letters*, 105(20):205502, 11 2010.
- [109] Takeshi Egami, Yang Tong, Wojciech Dmowski, Takeshi Egami, Yang Tong, and Wojciech Dmowski. Deformation in Metallic Glasses Studied by Synchrotron X-Ray Diffraction. *Metals*, 6(1):22, 1 2016.

-
- [110] W. Dmowski, Y. Yokoyama, A. Chuang, Y. Ren, M. Umemoto, K. Tsuchiya, A. Inoue, and T. Egami. Structural rejuvenation in a bulk metallic glass induced by severe plastic deformation. *Acta Materialia*, 58(2):429–438, 1 2010.
- [111] R.V. Sundeev, A.M. Glezer, A.P. Menushenkov, A.V. Shalimova, O.V. Chernysheva, and N.V. Umnova. Effect of high pressure torsion at different temperatures on the local atomic structure of amorphous Fe-Ni-B alloys. *Materials & Design*, 135:77–83, 12 2017.
- [112] Y.M. Chen, T. Ohkubo, T. Mukai, and K. Hono. Structure of shear bands in Pd40Ni40P20 bulk metallic glass. *Journal of Materials Research*, 24(01):1–9, 1 2009.
- [113] S. Scudino, H. Shakur Shahabi, M. Stoica, I. Kaban, B. Escher, U. Kühn, G. B. M. Vaughan, and J. Eckert. Structural features of plastic deformation in bulk metallic glasses. *Applied Physics Letters*, 106(3):031903, 1 2015.
- [114] X.L. Bian, G. Wang, J. Yi, Y.D. Jia, J. Bednarčík, Q.J. Zhai, I. Kaban, B. Sarac, M. Mühlbacher, F. Spieckermann, J. Keckes, and J. Eckert. Atomic origin for rejuvenation of a Zr-based metallic glass at cryogenic temperature. *Journal of Alloys and Compounds*, 718:254–259, 9 2017.
- [115] Frans Spaepen. Metallic glasses: Must shear bands be hot? *Nature Materials*, 5(1):7–8, 1 2006.
- [116] J. Enrique Velasco, Amadeu Concustell, Eloi Pineda, and Daniel Crespo. Study of medium range reordering by plastic deformation in cu46zr46al8. *Journal of Alloys and Compounds*, 744:34–40, May 2018 2018.