



**Universidade do Estado do Rio de Janeiro**

**Centro de Tecnologia e Ciências**

**Instituto Politécnico**

**Jhonatan Silva de Andrade**

**Estudo do comportamento mecânico da liga de alta entropia**


**Hf-Nb-Ta-Zr por nanoindentação em dinâmica molecular**

**Nova Friburgo**

**2021**

Jhonatan Silva de Andrade

**Estudo do comportamento mecânico da liga de alta entropia  
Hf-Nb-Ta-Zr por nanoindentação em dinâmica molecular**



Dissertação apresentada como requisito parcial para obtenção do título de Mestre ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais, do Instituto Politécnico da Universidade do Estado do Rio de Janeiro. Área de concentração: Física e Mecânica dos Materiais.

Orientadores: Dr. Luis César Rodríguez Aliaga  
Dr. Ivan Napoleão Bastos

Nova Friburgo  
2021

CATALOGAÇÃO NA FONTE  
UERJ/REDE SIRIUS/BIBLIOTECA CTC/E

A553 Andrade, Jhonatan Silva de.  
Estudo do comportamento mecânico da liga de alta entropia  
Hf-Nb-Ta-Zr por nanoindentação em dinâmica molecular / Jhonatan  
Silva de Andrade. – 2021.  
81 f. : il.

Orientadores: Luis César Rodríguez Aliaga e Ivan Napoleão  
Bastos.  
Dissertação (mestrado) - Universidade do Estado do Rio de  
Janeiro, Instituto Politécnico.

1. Ligas (Metalurgia) – Propriedades mecânicas - Teses. 2.  
Dinâmica molecular - Teses. I. Rodríguez Aliaga, Luis César. II.  
Bastos, Ivan Napoleão. III. Universidade do Estado do Rio de Janeiro.  
Instituto Politécnico. IV. Título.

CDU 669.018.2

Bibliotecária Cleide Sancho CRB7/5843

Autorizo, apenas para fins acadêmicos e científicos, a reprodução total ou parcial desta  
dissertação, desde que citada a fonte.

  
Assinatura

08/11/2021  
Data

Jhonatan Silva de Andrade

**Estudo do comportamento mecânico da liga de alta entropia Hf-Nb-Ta-Zr por nanoindentação em dinâmica molecular**

Dissertação apresentada como requisito parcial para obtenção do título de Mestre, ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais do Instituto Politécnico, da Universidade do Estado do Rio de Janeiro. Área de Concentração: Física e Mecânica dos Materiais, Linha de Pesquisa: Metalurgia Física

Aprovada em 9 de setembro de 2021.

Banca examinadora:



---

Prof. Luis César Rodríguez Aliaga, D.Sc. (Orientador)

Instituto Politécnico - UERJ



---

Prof. Ivan Napoleão Bastos, D.Sc. (Coorientador)

Instituto Politécnico - UERJ



---

Prof. Norberto Cella, D.Sc.

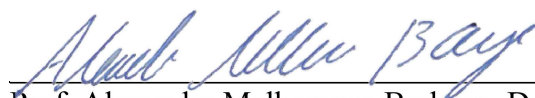
Instituto Politécnico - UERJ



---

Prof. Juliano Soyama, D.Sc.

Universidade Estadual de Campinas - UNICAMP



---

Prof. Alexandre Melhorance Barboza, D.Sc.

Consultor Independente

Nova Friburgo

2021

## DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho a minha família e amigos pela compreensão, apoio, amor e presença contínua em minha vida.

## **AGRADECIMENTOS**

Ao meu pai, Absolon Viana de Andrade, e à minha mãe, Aline da Silva (in memoriam), por todos os incentivos e ensinamentos para chegar até aqui.

À minha avó, Conceição Irineu da Silva, que assumiu o papel de mãe, e com esforço e superação, me fez chegar a este momento.

À minha irmã, Dayane Silva de Andrade, pelo companheirismo e apoio para lutar pelos meus sonhos.

Às minhas sobrinhas, Lavinya Silva Cravo e Sophya Silva Cravo que alegraram meus dias tristes através do seu amor e inocência que apenas crianças poderiam proporcionar.

À minha esposa, Livya Guimarães Victor, por todo amor, carinho e compreensão que me agraciou nos meses que antecederam esse momento.

Aos professores Luis César Rodríguez Aliaga e Ivan Napoleão Bastos por me orientarem durante o processo de produção deste trabalho.

Às minhas amigas, Marianna Mofati e Ana Carolina Rosa, que estiveram presentes no início dessa jornada me incentivando e se disponibilizando para cobrir minhas ausências.

Aos meus antigos empregadores e amigos, Paula Salles e Rodrigo Salles, por possibilitarem esse momento, me liberando de dias de expediente.

## RESUMO

ANDRADE, Jhonatan Silva de. **Estudo do comportamento mecânico da liga de alta entropia Hf-Nb-Ta-Zr por dinâmica molecular**. 2021. 81 f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Materiais) – Instituto Politécnico, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Nova Friburgo, 2021.

Nesta dissertação de mestrado, o comportamento mecânico da liga de alta entropia Hf-Nb-Ta-Zr é explorado mediante simulações atomísticas de dinâmica molecular. O estudo focou na resposta mecânica da liga com estrutura cúbica de corpo centrado mediante ensaios de nanoindentação em diferentes condições de temperatura, tamanho do indentador e taxa de deformação. A estrutura estável foi previamente determinada com o equilíbrio estrutural de menor energia a 0 K. Posteriormente, a liga foi submetida a ensaios de nanoindentação considerando as superfícies dos três principais planos cristalográficos (001), (011) e (111). O comportamento mecânico dos monocristais foi estudado em diferentes cenários. Inicialmente, os parâmetros físicos e geométricos do ensaio foram modificados para analisar possíveis existências de maclas e grau de dureza em direções cristalográficas distintas. Deste modo, foram considerados amostras isentas de defeitos, tamanho do indentador, velocidade de penetração, temperatura e orientação cristalina. Os resultados sugerem que a liga apresenta alta dureza. O clássico mecanismo de deslocamento de discordâncias não parece ser o principal mecanismo de deformação plástica desta liga.

Palavras-chave: Liga de alta entropia. Dinâmica molecular. Nanoindentação. Hf-Nb-Ta-Zr.

## ABSTRACT

ANDRADE, Jhonatan Silva de. **Study of mechanical behavior of high entropy alloy by molecular dynamics**. 2021. 81 f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Materiais) – Instituto Politécnico, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Nova Friburgo, 2021.

In this master's thesis, the mechanical behavior of the high entropy alloy Hf-Nb-Ta-Zr was explored through atomistic simulations of molecular dynamics. The study focused on the mechanical response of the alloy with a body-centered cubic structure through the nanoindentation test. This structure was previously determined with the lowest energy structural equilibrium at 0 K. Subsequently, the alloy was subjected to nanoindentation tests considering the surfaces of the three main crystallographic planes (001), (011), and (111). The mechanical behavior of single crystals was studied in different scenarios. Initially, the physical and geometric parameters of the test were modified to analyze the possible existence of twins and the degree of hardness in different crystallographic directions. Thus, free-defect samples, indenter size, penetration speed, temperature, and crystalline orientation were considered. The analysis of the results suggests that the alloy has high hardness. Therefore, the classic dislocation mechanism does not seem to be this alloy's primary plastic deformation mechanism.

Keywords: High entropy alloy. Molecular dynamics. Nanoindentation. Hf-Nb-Ta-Zr.



## LISTA DE FIGURAS

Figura 1- Entropia dos materiais desenvolvidos ao longo dos anos.....	13
Figura 2- Número de publicações das ligas de alta entropia ao longo dos anos.....	14
Figura 3- Tabela periódica com elementos metálicos de transição destacados no retângulo vermelho.....	15
Figura 4- a) Variação da entropia configuracional em função da concentração do elemento B na matriz A, b) Entropia configuracional em função do número de componentes de liga. ....	16
Figura 5- Processo esquemático da nanoindentação. ....	24
Figura 6- Representação da curva de carregamento e descarregamento. ....	25
Figura 7- Equipamento utilizado no ensaio de nanoindentação. ....	27
Figura 8 - Fluxograma das etapas da simulação por dinâmica molecular.....	30
Figura 9 - Fluxograma das etapas da metodologia computacional. ....	34
Figura 10- Malha de rede recíproca utilizada pelo Lammps para cálculo da intensidade dos picos de difração. ....	44
Figura 11- Esquema do teste de nanoindentação. ....	47
Figura 12- Curvas de energia potencial versus distância interatômica.....	52
Figura 13- Configuração atômica da liga em A) 100K; B) 150K e C) 300K.....	54
Figura 14- Distorções de rede visualizadas como deslocamentos atômicos a partir das posições da rede perfeita CCC.....	55
Figura 15- Funções de distribuição de pares totais e número de coordenação. ....	56
Figura 16- Funções de distribuição de pares parciais para os elementos Hf, Nb, Ta e Zr.....	57
Figura 17- Difratoograma simulado de DRX da LAE equiatômica Hf-Nb-Ta-Zr. ....	58
Figura 18- Vistas superior e perspectiva da estrutura inicial da liga.....	60
Figura 19- Vistas superior e perspectiva da estrutura indentada da liga. ....	60
Figura 20- Curvas de carregamento-descarregamento dos planos. ....	61
Figura 21- Curva para aplicação do método de Oliver- Pharr. ....	64
Figura 22 - Efeito do tamanho do indentador na indentação do plano superficial (001) da liga de alta entropia Hf-Nb-Ta-Zr.....	66
Figura 23 - Efeito da velocidade de penetração nos planos da LAE Hf-Nb-Ta-Zr.....	69

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1- Entropia configuracional em função do número de componentes de liga.	17
Tabela 2- Parâmetros termodinâmicos para classificar as LAEs. ....	19
Tabela 3- Funções utilizados na simulação de dinâmica molecular. ....	39
Tabela 4- Parâmetros utilizados por Hume-Rothery como indicativos de formação de solução sólida extensiva.....	51
Tabela 5 - Valores de energia potencial e parâmetros interatômicos das estruturas cristalinas CCC, CFC e HCP em seus estados de equilíbrio termodinâmico. ....	52
Tabela 6- Distâncias interplanares. ....	58
Tabela 7- Regra para determinação dos planos difratores em cristais CCC.....	59
Tabela 8 - Valores calculados pelo método de Oliver-Pharr. ....	65
Tabela 9 - Valores de dureza e modulo elástico em função do diâmetro do indentador e temperatura. ....	67

## SUMÁRIO

	<b>INTRODUÇÃO</b> .....	10
1	<b>REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b> .....	13
1.1	<b>Ligas de Alta Entropia (LAEs)</b> .....	13
1.2	<b>Formação de Ligas de Alta Entropia</b> .....	15
1.2.1	<u>Formação de fases</u> .....	15
1.2.2	<u>Efeitos característicos das LAEs</u> .....	19
1.3	<b>Propriedades das Ligas de Alta Entropia</b> .....	21
1.4	<b>Nanoindentação</b> .....	22
1.4.1	<u>Dureza</u> .....	23
1.4.2	<u>Técnica de nanoindentação</u> .....	23
1.5	<b>Simulação Computacional</b> .....	28
1.5.1	<u>Dinâmica Molecular</u> .....	29
1.5.2	<u>Potencial interatômico</u> .....	30
2	<b>METODOLOGIA COMPUTACIONAL</b> .....	34
2.1	<b>Obtenção da liga equiatômica Hf-Nb-Ta-Zr</b> .....	36
2.2	<b>Difração de Raios-X (DRX)</b> .....	43
2.3	<b>Ensaio de nanoindentação</b> .....	46
2.4	<b>Análise pós-processamento</b> .....	48
3	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO</b> .....	50
3.1	<b>Comportamento Estrutural da Liga equiatômica Hf-Nb-Ta-Zr</b> .....	50
3.2	<b>Análise das Propriedades Mecânicas</b> .....	59
3.3	<b>Influência da temperatura, tamanho do indentador e velocidade de deformação na nanoindentação</b> .....	65
	<b>CONCLUSÕES</b> .....	70
	<b>REFERÊNCIAS</b> .....	72
	<b>APÊNDICE A</b> .....	78
	<b>APÊNDICE B</b> .....	79

## INTRODUÇÃO

Os metais e ligas são essenciais para a civilização humana pois servem como base material do desenvolvimento (YEH, 2007). A importância é tamanha que no passado se batizava as épocas da Pré-História em homenagem aos materiais tecnologicamente importantes, tais como: períodos Paleolítico (Pedra Lascada) e Neolítico (Pedra Polida e Idade dos Metais) (GARCIA e MONTEIRO, 2018). A humanidade busca permanentemente melhorias nos materiais e nos processos metalúrgicos para suprir de forma mais eficiente as diversas necessidades tecnológicas.

Tradicionalmente, a fabricação de ligas baseia-se em um componente principal (matriz) e da adição em menor quantidade de outros componentes, tendo como finalidade a melhoria das propriedades do elemento base (YEH, 2007). Entretanto, este conceito apresenta limitações nas propriedades mecânicas: resistência mecânica e tenacidade. Em geral, o aumento de uma destas propriedades reduz a outra. Tal limitação restringia os avanços na tecnologia dos materiais (MURTY, et al., 2014).

As ligas metálicas de alto desempenho processadas na indústria têm sido e vêm sendo utilizadas ao longo das décadas. A maioria das ligas consistem de um componente principal (matriz) e da adição em menor quantidade de outros componentes denominados solutos. Tal processo proporciona melhorias nas propriedades mecânicas, entretanto, existe a divergência entre o aumento da resistência mecânica e a diminuição da tenacidade (GAO, et al., 2014).

Diante deste dilema, e almejando aperfeiçoar as particularidades das ligas metálicas tradicionais, novos materiais vêm sendo desenvolvidos, dentre eles, as tradicionalmente nomeadas de ligas de alta entropia (LAEs). Estas ligas têm como base o conceito de que uma liga constituída de múltiplos elementos apresenta alta entropia aliada à forte distorção da rede cristalina que lhes confere propriedades mecânicas especiais (CANTOR, 2004). De maneira geral, as LAEs são constituídas por no mínimo quatro elementos, sendo o mais comum o uso de cinco em proporções equiatômicas ou próximas a esta (YEH, 2004).

O surgimento das LAEs quebra o paradigma das ligas convencionais formadas por diversos elementos e que apresentam microestrutura composta por duas ou mais fases. As LAEs, em geral, são conformadas de solução sólida em uma única fase

multielementos, podendo ser cúbica de corpo centrado (CCC), cúbica de face centrada (CFC) e hexagonal compacta (HCP), cujos átomos espalham-se pela rede cristalina em alto grau de desordem atômica, elevando a entropia do sistema metálico. Assim, as LAEs, por possuírem um sistema com elevada entropia configuracional, diferenciam-se das ligas metálicas tradicionais, sendo muitas vezes superiores em certas propriedades, tais como a resistência ao desgaste, resistência a deformação em altas temperaturas e à corrosão (CANTOR, 2004).

Uma das LAEs que vem sendo estudada atualmente é a Hf-Nb-Ta-Zr, devido às suas características refratárias (MAITI, 2016), e mais recentemente pelo potencial uso para armazenamento de hidrogênio. Estas características únicas desta liga oferecem um enorme potencial para sua utilização nas industriais e no desenvolvimento tecnológico moderno. Entretanto, diversos estudos devem ser realizados para se ter um entendimento satisfatório da microestrutura, estabilidade térmica, propriedades mecânicas, etc.

Por outro lado, ainda hoje, o desenvolvimento de novos materiais possui como base a clássica técnica de tentativa e erro. Apesar desta técnica ter gerado importantes materiais da engenharia moderna, ela é lenta e custosa, embora continue sendo utilizada nas indústrias. Entretanto, novas ferramentas têm sido desenvolvidas para encontrar novos materiais com propriedades melhoradas (SCHIMIDT, et al., 2019). Neste contexto, o desenvolvimento acelerado de sistemas computacionais, tanto na arquitetura de computadores como em algoritmos matemáticos, permite modelar, recriar e prever inúmeros sistemas e processos físicos estando entre eles os sistemas da matéria condensada. A simulação computacional, em suas diversas escalas, é capaz de substituir os árduos e custosos experimentos reais. Alguns programas desenvolvidos utilizam a dinâmica molecular clássica, técnica que possui como base a Segunda Lei de Newton para simular os comportamentos físico e mecânico dos materiais. Como consequência, acelera-se a descoberta de novos materiais. As simulações computacionais desempenham atualmente um papel decisivo nas pesquisas científicas e tecnológicas (PAQUET e HERNA, 2015).

Esta dissertação teve como objetivo o estudo do comportamento mecânico da liga de média/alta entropia Hf-Nb-Ta-Zr, mediante ensaios de nanoindentação sob diversas condições de temperatura, taxa de carregamento, e orientação cristalográfica

via dinâmica molecular. Três planos foram estudados, onde optou-se pelos principais planos presentes na célula unitária, (001), (011) e (111).

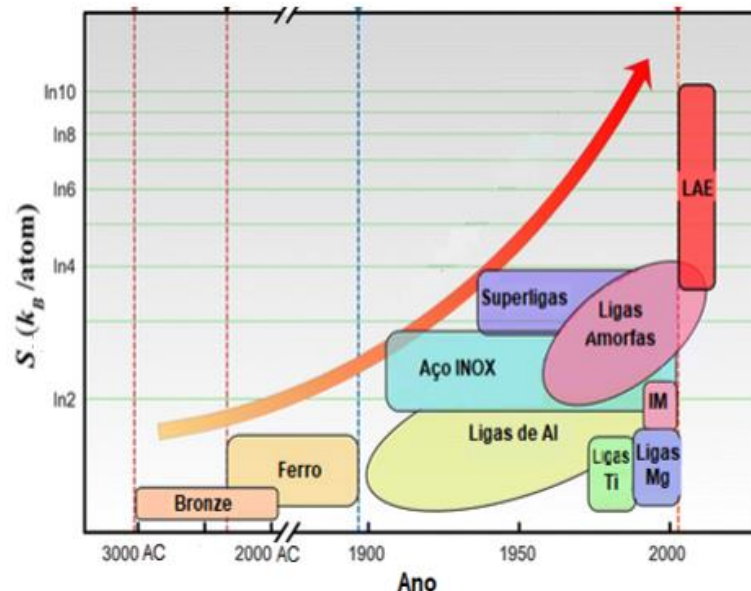
## 1 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 1.1 Ligas de Alta Entropia (LAEs)

Almejando aperfeiçoar as propriedades das ligas metálicas tradicionais, Cantor propôs o conceito de uma liga processada com múltiplos elementos (CANTOR, 2004). Simultaneamente, Yeh (2004), publicou sua pesquisa na mesma linha, sobre as ligas compostas por multicomponentes em composições quase equiatômicas, denominadas ligas de alta entropia (LAEs), assim nomeadas em razão da sua alta entropia de mistura configuracional devido ao aumento do número de elementos do sistema (GONÇALVES, 2019).

Esses trabalhos abordam a tendência atual de que a melhoria das propriedades das ligas relaciona-se com a complexidade química dos materiais (HE, et al., 2017), como pode ser observada na Figura 1. Nesta figura, pode ser observada a influência da entropia dos materiais desenvolvidos ao longo dos anos.

Figura 1- Entropia dos materiais desenvolvidos ao longo dos anos.



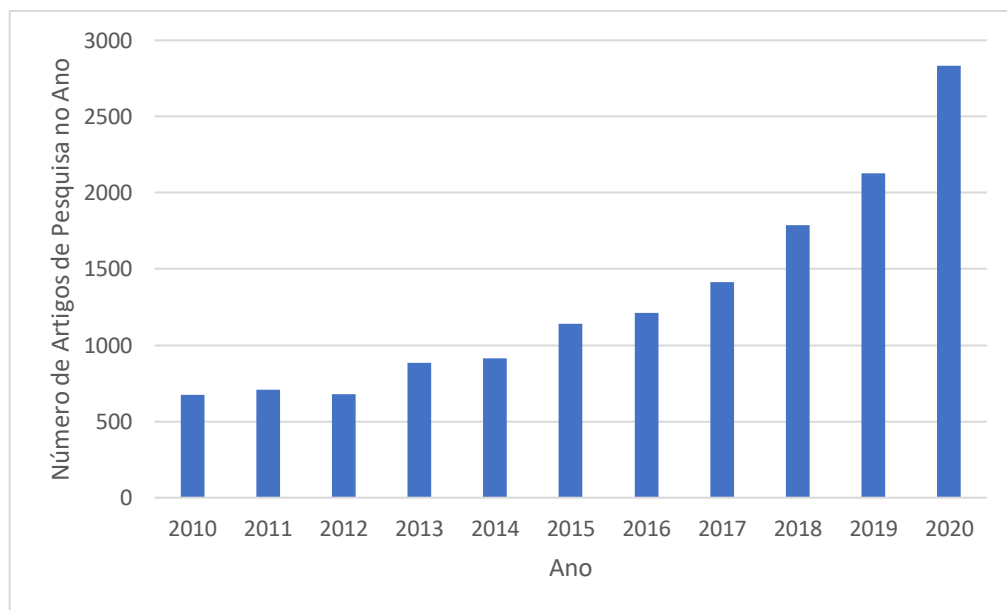
Fonte: He et al., 2017.

Os estudos iniciais das LAEs possuem dois principais autores e, por consequência, duas ramificações. Cantor as denominou de Ligas Multicomponentes (CANTOR, 2004) e Yeh as batizou como ligas de alta entropia (LAEs). O estudo de

Yeh mostra que a formação das estruturas cristalinas simples é resultante da entropia configuracional (YEH, 2013). Yeh definiu as LAEs como sendo ligas capazes de formar solução sólida simples com estrutura cristalina CCC ou CFC, formada por no mínimo cinco e no máximo 13 elementos com composição variando entre 5 a 35 (at.%) e possuindo propriedades mecânicas superiores às tradicionais (YEH, 2004).

Portanto, desde as publicações de Cantor e Yeh, passaram-se menos de duas décadas e seus trabalhos inspiraram a comunidade científica (MIRACLE e SENKOV, 2017), assim elevando as LAEs a um novo patamar na ciência dos materiais (GAO, et al., 2016), gerando um crescente interesse dos pesquisadores e, conseqüentemente, um aumento nas publicações acadêmicas como se observa na Figura 2 (MIRACLE e SENKOV, 2017).

Figura 2- Número de artigos sobre ligas de alta entropia ao longo dos anos.



Fonte: Dados obtidos no site ScienceDirect pesquisando por “high entropy alloys”.

A intensificação nas pesquisas causou divergência entre pesquisadores da definição inicial proposta por Yeh (GONÇALVES, 2019). Portanto, a definição proposta por Yeh foi complementada recentemente. No passado as LAEs eram exclusivamente formadas por metais de transição, como visto na Figura 3, contendo no mínimo cinco elementos e sendo capaz de formar solução sólida simples com estrutura cristalina CCC ou CFC (YEH, 2004). Atualmente, podem ser observadas mistura de fases simples e complexas, contendo estruturas cristalinas CCC, CFC e



compostos intermetálicos (LUCAS, et al., 2012). Outro ponto importante é a obtenção de LAE contendo metais simples, metais de transição e elementos não metálicos, como na liga SiFeCoCrNi que possui silício em sua composição (SENKOV, et al., 2010).

Figura 3- Tabela periódica com elementos metálicos de transição destacados no retângulo vermelho e em azul os elementos da liga em estudo.

1																	18
H																	He
2	Li	Be															
	Na	Mg															
3	K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn					
	Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd					
	Cs	Ba	La-Lu	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg					
	Fr	Ra	Ac-Lr	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt	Uun	Uuu	Uub					
			La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
			Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr

Fonte: Adaptado de Callister e Rethwisch, 2016.

Além disso, observam-se que estruturas contendo apenas quatro elementos composicionais eram capazes de gerar solução sólida única, como, por exemplo, na liga Hf-Nb-Ta-Zr que faz parte de um conjunto de ligas com propriedades refratárias (MAITI, et al., 2016), e que é objeto deste estudo.

## 1.2 Formação de Ligas de Alta Entropia

### 1.2.1 Formação de fases

De acordo com Gibbs (1873), a lei que relaciona a formação de fases em um sistema e o número de componentes é apresentado na Equação 1.

$$P + F = C + 1 \quad (1)$$

Onde:

$P$  = Número de fases em equilíbrio

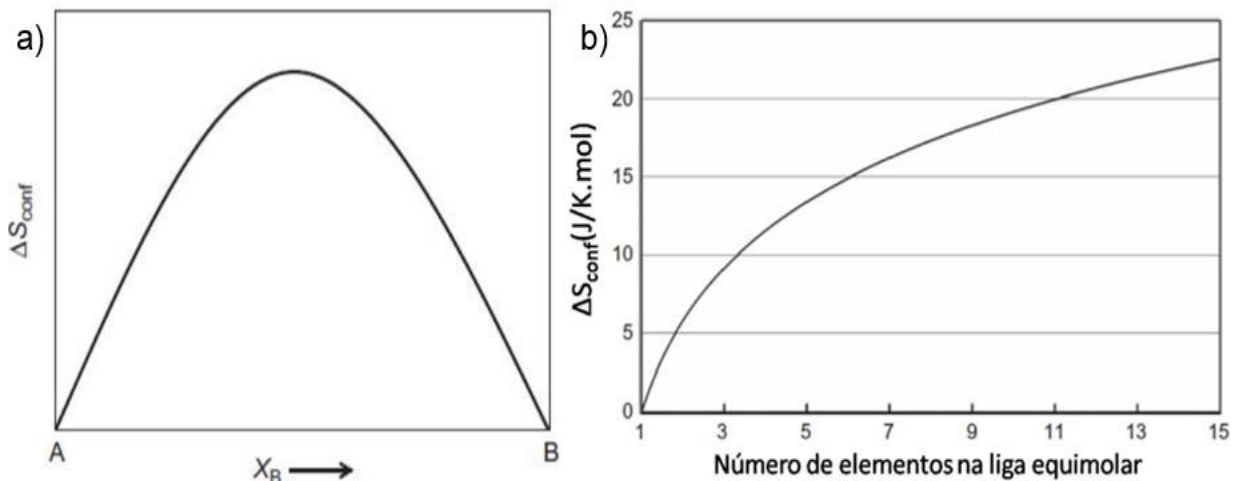
$F$  = Número de graus de liberdade

$C$  = Número de elementos

Entretanto, o número de fases presentes nas LAEs divergem de tal regra, pois apresenta um número de fases menor do que o esperado (CANTOR, et al., 2004). Tal efeito é explicado por Yeh (2013), que sugere que a elevada entropia configuracional seja a responsável pela simplicidade do sistema.

Segundo Murty, et al. (2014), uma liga binária possui máxima entropia quando seus constituintes se encontram em solução equiatômica, como se observa na Figura 4(a). Esta figura apresenta a variação da entropia configuracional em função da concentração do elemento B na matriz A. Além disto, o aumento de constituintes formadores de uma determinada liga aumenta a entropia configuracional (Figura 4(b)).

Figura 4 - a) Variação da entropia configuracional em função da concentração do elemento B na matriz A, b) Entropia configuracional em função do número de componentes de liga.



Fonte: Mattos, 2017.

A entropia configuracional de um dado sistema de liga pode ser calculada com a equação da entropia de Boltzmann representada na Equação 2.

$$\Delta S_{conf} = -R \ln \frac{1}{N} = R \ln(N) \quad (2)$$

Onde:

$R$  = Constante dos gases (8,314 J/K.mol)

$N$  = Número de elementos ou componentes

Portanto, a partir da Equação 2, tem-se a entropia configuracional em função do número de elementos ( $N$ ), como representado na Tabela 1.

Tabela 1- Entropia configuracional em função do número de componentes de liga.

N	1	2	3	4	5	6	7
$\Delta S_{conf}$	0	0,69R	1,1R	1,39R	1,61R	1,79R	1,95R

Fonte: Mattos, 2017.

De posse deste conhecimento, Miracle, et al. (2014) estabeleceram uma classificação para as LAEs:

- Baixa entropia:  $\Delta S_{conf} < 0,69R$
- Média entropia:  $0,69R < \Delta S_{conf} < 1,61R$
- Alta entropia:  $\Delta S_{conf} > 1,61R$

Portanto, a liga Hf-Nb-Ta-Zr se classifica como liga de média entropia por apresentar quatro constituintes. Entretanto, esta classificação discorda em alguns aspectos, como por exemplo em ligas originadas de cinco elementos (Tabela 1) a liga se classifica como de alta entropia por apresentar  $\Delta S_{conf} > 1,61R$ , porém, caso utilize as frações molares mínimas (Ex: 35% A, 35% B, 20% C, 5% D e 5% E) a liga se caracteriza como sendo de média entropia, pois ela apresentará o valor de  $1,36R$  (MIRACLE e SENKOV, 2017). Logo, a entropia da mistura não é o único fator para formar as fases nas LAEs (GONÇALVES, 2019).

Além da alta entropia, existem outros fatores responsáveis pela formação das fases, sendo termodinamicamente a Energia Livre de Gibbs ( $\Delta G^{LAE}$ ), que relaciona a Entalpia ( $\Delta H^{LAE}$ ), temperatura ( $T$ ) e entropia configuracional ( $\Delta S_{conf}$ ), de acordo com a Equação 3:

$$\Delta G^{LAE} = \Delta H^{LAE} - T \cdot \Delta S_{conf} \quad (3)$$

Segundo Miracle, et al. (2014), a fase formada é a que apresenta menor energia livre de Gibbs. Como a entalpia  $\Delta H^{LAE}$  aproxima-se de zero, o termo  $T \cdot \Delta S_{conf}$  é o responsável pela formação de soluções sólidas em vez de elementos intermetálicos. Entretanto, caso a  $\Delta H^{LAE}$  seja negativa, existe mais probabilidade de se formar compostos intermetálicos (GONÇALVES, 2019).

Deste modo, é possível determinar a fase que apresenta maior estabilidade e que tende a se formar. A determinação das fases pelo cálculo da entropia apenas é possível para altas temperaturas, visto que as LAEs formadas por fusão podem formar elevada quantidade de fases, tornando-se necessário outros métodos para a determinação das fases (YEH, 2016).

Tendo como intuito a previsão de fases de forma mais assertiva, utilizam-se diversos parâmetros tais como a diferença de tamanho atômico, a eletronegatividade e a concentração de elétrons de valência, que foram estabelecidos por William Hume-Rothery (1968). A seguir, estes conceitos são apresentados.

**Diferença de tamanho atômico** - Estabelece que para se formar solução sólida, a diferença dos raios atômicos dos componentes não pode ser maior que 15%. Tal regra aplica-se em geral a sistemas binários, entretanto, para se utilizar em ligas multicomponentes como as LAEs, o cálculo apresenta uma modificação, sendo a diferença atômica de tamanho ( $\delta$ ), Equação 4.

$$\delta = \sqrt{\sum_{i=1}^N C_i \left(1 - \frac{r_i}{\sum_{i=1}^N C_i r_i}\right)^2} \quad (4)$$

Onde:

$C_i$  = Fração atômica do elemento

$r_i$  = Raio atômico do elemento  $i$

**Eletronegatividade** – Esta propriedade estima a tendência de um átomo atrair elétrons para si. Ligas binárias requerem eletronegatividades similares entre o solvente e o soluto para favorecer a formação de soluções sólidas. O cálculo para a diferença da eletronegatividade de uma LAE é dado pela Equação 5.

$$\Delta_x = \sqrt{\sum_{i=1}^N C_i (X_i - X_{av})^2} \quad (5)$$

Onde:

$N$  = Número de elementos

$C_i$  = Composição do elemento

$X_i$  = Eletronegatividade do elemento

$\chi_{av}$  = Eletronegatividade média

**Concentração de elétrons de valência (VEC)** – O VEC representa o número total de elétrons de valência de cada átomo presentes numa liga. Assim, este parâmetro é importante para definir a estrutura e as propriedades de um sistema. Para as LAEs, o VEC é definido pela Equação 6.

$$VEC = \sum_{i=1}^N C_i \cdot VEC_i \quad (6)$$

Onde:

$N$  = Número de elementos

$C_i$  = Composição do elemento

$VEC_i$  = Concentração de elétrons de valência do elemento

Yang e Zhang (2012) observaram a relação entre a entropia configuracional ( $\Delta S_{conf}$ ) e a entalpia de mistura ( $\Delta H_{MIS}$ ) e propuseram um novo fator. Tal parâmetro foi representado por  $\Omega$  e pode ser calculado pela Equação 7.

$$\Omega = \frac{T_m \cdot \Delta S_{conf}}{|\Delta H_{MIS}|} \quad (7)$$

Onde:

$T_m$  = Ponto de fusão médio da liga

A Tabela 2 contém os parâmetros termodinâmicos que caracterizam uma liga de alta entropia (ZHANG, 2008).

Tabela 2- Parâmetros termodinâmicos para classificar as LAEs.

	$\delta$	$\Delta S_{conf}$	$\Delta H_{MIS}$	$\Omega$	VEC		
Padrão	$\geq 8,5$	$11 \leq \Delta S_{conf} \leq 19,5$	$22 \leq \Delta H_{MIS} \leq 7$	$> 1,1$	CCC	CCC/CFC	CFC
					$< 6,87$	$6,87 \leq VEC \leq 8$	$\geq 8$

Fonte: Zhang, 2008.

### 1.2.2 Efeitos característicos das LAEs

Por se tratar de uma liga multicomponentes, as LAEs se diferenciam das ligas tradicionais por apresentar efeitos que afetam a microestrutura e as propriedades. Para o entendimento das ligas multielementares, assim como a seleção, o processo de fabricação e a aplicação, torna-se necessário, compreender, além dos efeitos da alta entropia, que foi detalhado no tópico 2.2.1, outros três efeitos característicos das ligas de alta entropia (MURTY, et al., 2014), descritos a seguir:

**Efeito da Distorção Severa da Rede** – As ligas são compostas de elementos que possuem raios atômicos distintos, portanto a ligação entre os átomos gera forte distorção na rede cristalina, que influencia as propriedades mecânicas, como, por exemplo, aumento da dureza e resistência mecânica (YEH, et al., 2016), restringindo a movimentação de discordâncias.

**Efeito da Difusão Lenta** - A maioria das transformações de fases depende da difusão dos átomos, com predominância da importância da difusão por vacâncias. Há um aumento do tempo das transformações, gerando uma maior estabilidade estrutural e resistência a altas temperaturas (YEH, 2013). Este fenômeno é explicado pela distorção da rede cristalina ocasionada pela diferença dos raios atômicos dos elementos, ocorrendo assim, caminhos preferenciais e aprisionamento dos átomos (PICKERING e JONES, 2016).

**Efeito de Coquetel** - As ligas comuns possuem propriedades dependentes das características básicas dos seus elementos, fato que não ocorre nas LAEs, pois como há diferentes elementos há também distintas distorções locais da rede. Ao se formar uma LAE de solução sólida monofásica, as propriedades deixam de depender nas características básicas de seus constituintes e passam a depender da interação mútua dos seus elementos, pois as distorções severas na rede cristalina ocasionadas pelos diferentes raios atômicos possuem papel determinante em suas propriedades (GAO, et al., 2016).

### 1.3 Propriedades das Ligas de Alta Entropia

Em ciência e engenharia dos materiais é bem conhecida a correlação entre as propriedades físicas e mecânicas com a microestrutura do material. De acordo com Yeh, et al. (2016), apesar de as pesquisas relacionadas às ligas de alta entropia serem consideradas recentes, os resultados apresentam características promissoras quando comparadas às ligas tradicionais. Dentre as propriedades mecânicas destacam-se a elevada dureza, a alta resistência mecânica, o alto desempenho em temperaturas elevadas, a alta ductilidade e a resistência à fratura.

**Alta tenacidade e resistência à fratura em baixas temperaturas** - Ligas metálicas tradicionais aumentam a resistência mecânica com perda da tenacidade e vice-versa (GARCIA e MONTEIRO, 2018). Diante deste dilema, Gludovatz, et al. (2014) relataram uma liga monofásica composta de uma estrutura Cúbica de Face Centrada (CFC) de composição Cr-Mn-Fe-Co-Ni cuja plasticidade se eleva conforme a resistência mecânica aumenta, possuindo valores de resistências à tração acima de 1 GPa e à fratura superior a 200 MPa, contrariamente ao que se observa nas ligas tradicionais. Os estudos mostraram que este fenômeno está relacionado com o mecanismo de deformação por nanomaclagem em temperaturas reduzidas.

**Alto Desempenho em Elevadas Temperaturas** - As LAEs Nb-Mo-Ta-W e V-Nb-Mo-Ta-W em composição equiatômica apresentam maior estabilidade estrutural e resistência a altas temperaturas, quando comparadas com as tradicionais superligas refratárias, como as ligas denominadas Inconel 718 e Haynes 230. As LAEs obtiveram valores de resistência na faixa de 550 a 800 MPa para uma temperatura de 1000 °C, enquanto as superligas refratárias não passaram dos 200 MPa para a mesma temperatura (ZHANG, et al., 2014). Esta característica está relacionada à lenta difusão atômica, como foi apresentado no tópico 2.2.2.

**Elevada dureza e resistência mecânica** – Senkov, et al. (2013) reportam resultados satisfatórios ao se processar LAE utilizando-se elementos refratários com baixa massa específica (V, Zr, Cr, Nb e Ti) em composições variadas, obtendo ligas com elevada dureza e resistência mecânica. Os valores das tensões de escoamento

ficaram na faixa de 918 a 1298 MPa. O estudo também observou o aumento contínuo da resistência após 40 % de deformação por compressão, ultrapassando 2000 MPa. Tais propriedades foram atribuídas à desordem das fases CCC formadas devido ao elevado número de componentes. Os materiais formados com estrutura CCC geralmente perdem ductilidade em prol da elevada dureza e resistência mecânica.

Do ponto de vista tecnológico, este tipo de liga apresenta propriedades superiores e, portanto, bom potencial de aplicações industriais. Contudo, do ponto de vista científico é importante entender os mecanismos que regem o comportamento físico e mecânico dos materiais. Neste sentido, diversos estudos do comportamento mecânico das LAEs vêm sendo realizados, tanto pelos métodos tradicionais de tensão x deformação, compressão, torção e flexão, quanto pela técnica de nanoindentação (SINHA, et al., 2019; JIAO, et al., 2015). Esta última técnica é muito utilizada na caracterização de materiais organizados na escala nanométrica.

#### 1.4 Nanoindentação

Nas últimas décadas, os esforços científicos e tecnológicos têm gerado diversos tipos de novos materiais, sendo aqueles com estruturas na escala nanométrica os que apresentam as melhores propriedades e potenciais aplicações industriais. Importante ressaltar que a microestrutura na escala nanométrica, desconsiderando os materiais amorfos, pode estar presente em todos os tipos de materiais cristalinos, como é o caso das ligas de alta entropia.

Uma das técnicas de amplo uso no estudo de materiais nanoestruturados é a nanoindentação. Este ensaio consiste na penetração de um indentador (penetrador) através da superfície do material em estudo. Os efeitos produzidos na estrutura inicial permitem determinar importantes propriedades e mecanismos de deformação do material. A simulação de ensaios de nanoindentação é um complemento importante para os experimentos realizados em amostras reais.

Por outro lado, é de salientar que a técnica de nanoindentação não é usada somente para obter informações sobre propriedades como módulo de elasticidade e dureza de um material (FISCHER-CRIPPS, 2007; EASTWOOD, 1988), mas também para estudar diversos fenômenos físicos, tais como: resistência à fratura (VOLINSKY



e VELLA, 2003), geração de trinca (WEPPELMANN, et al., 1996), transformações de fases (BENDAVID, et al., 2000), encruamento (YANG, et al., 2006), fluência (VEPREK,1999), efeito do envelhecimento de polímeros (RODRIGUES, et al., 2016) dentre outros.

#### 1.4.1 Dureza

Para compreender a técnica de nanoindentação é necessário entender a definição de dureza, microdureza e/ou nanodureza, sendo uma das propriedades mecânicas mais importantes utilizada na caracterização de materiais (MICHÉL, 2005). Dureza pode ser definida como a capacidade de um corpo em resistir à penetração de outro corpo, impedindo assim que ocupe o mesmo espaço (HODGE, 1936), ou simplesmente a medida da resistência do material à deformação plástica (BROTZEN, 1994) por efeito de penetração. Em geral, é a propriedade de um material que lhe confere a capacidade de resistir à deformação plástica permanentemente quando uma carga é aplicada. Deste modo, quanto maior for a dureza do material, maior será a resistência à deformação (WEPPELMANN, et al.,1996).

Experimentalmente, a dureza pode ser medida por testes que avaliam a resistência da superfície, a ser testada, à penetração de um material mais duro (SILVA, 2010). O material que possui maior dureza penetra no mais macio. Ao remover a carga depois de um período de tempo, analisa-se a área de impressão por microscopia óptica, então calcula-se a razão entre a carga máxima de penetração e a área medida (MICHÉL, 2005).

Ensaio de nanoindentação mediante simulação computacional também podem ser realizados em diversas escalas, sendo os mais típicos nas escalas micro e nano, estudadas por simulações de elementos finitos (FEM) e dinâmica molecular (DM). Este trabalho faz uso de ensaios de nanoescala mediante dinâmica molecular e será abordado em seguida.

#### 1.4.2 Técnica de nanoindentação

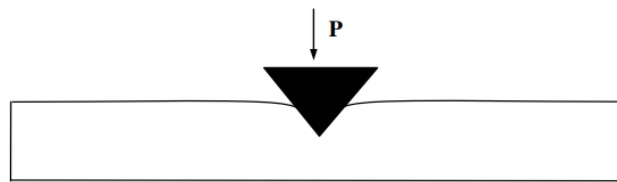
Devido ao rápido desenvolvimento de técnicas de processamento de materiais, tornou-se possível fabricar ligas metálicas compostas de fases na escala nanométrica. Dispositivos miniaturizados e também como filmes finos requerem a capacidade de

mensurar dureza mecânica na escala nanométrica (BUENO, 2005). Como os testes de microdureza se tornaram, algumas vezes, inadequados para tais fins, os pesquisadores desenvolveram testes de nanodureza (NASCIMENTO, 1998).

A nanoindentação tornou-se a principal técnica para determinar as características mecânicas superficiais (BUENO, 2005), sua popularidade advém de sua versatilidade na medição das propriedades plásticas e, até mesmo, elásticas com carga e profundidade pequenas (MICHÉL, 2005), por requerer pouca quantidade de material e por não apresentar restrições de formato das amostras (BUENO, 2005).

O ensaio de nanoindentação não é muito diferente dos tradicionais. Ele consiste, basicamente, em fazer um indentador, de material conhecido, penetrar a superfície do material ensaiado a uma força “P” que aumenta progressivamente à medida que penetra, gerando uma profundidade de penetração, como observado na Figura 5 (BUENO, 2005).

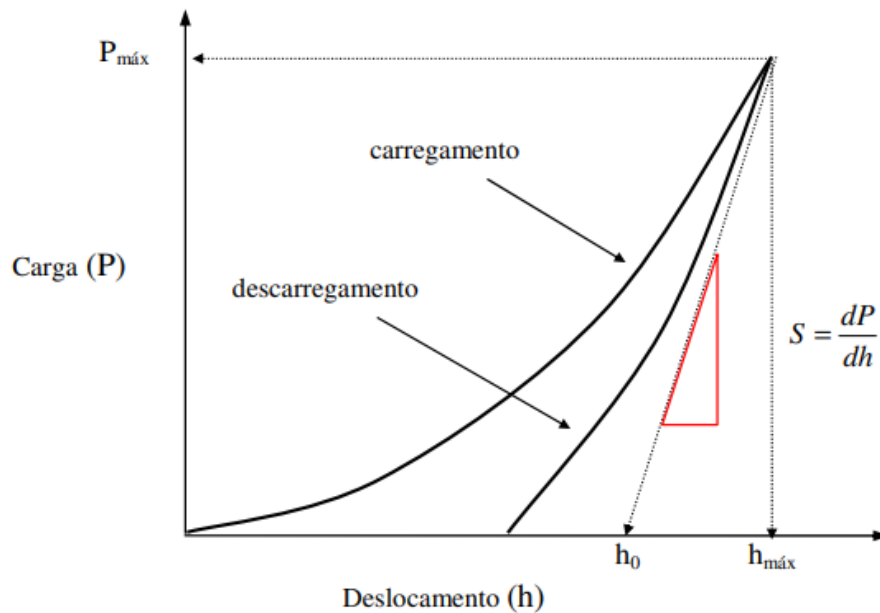
Figura 5 – Esquema do teste de nanoindentação.



Fonte: Bueno, 2005.

O indentador é posteriormente retirado. A deformação elástica é recuperada e a plástica permanece no material. Os dados produzidos, cargas e profundidades são armazenados gerando a curva carga-deslocamento como se observa esquematicamente na Figura 6 (SOUZA, 2011). A curva fornece as informações para caracterizar a amostra ensaiada por dureza e pelo módulo de elasticidade (BUENO, 2005).

Figura 6- Representação da curva de carregamento e descarregamento.



Fonte: Bueno, 2005.

As curvas apresentadas pela Figura 6 correspondem ao ensaio de nanoindentação. Neste ensaio, é usado um indentador do tipo Berkovich, e pela análise das curvas pode-se obter os valores de rigidez e dureza que são duas propriedades mecânicas importantes para caracterizar o material. Nos ensaios de nanoindentação normalmente são obtidas duas curvas que correspondem às etapas de carregamento e de descarregamento. Na etapa de carregamento observa-se que o penetrador se desloca rumo ao interior da peça, resultando em um deslocamento  $h$ . Como o material tende a resistir à deformação plástica, a carga sofre uma elevação progressiva até atingir o ponto  $P_{máx}$  e  $h_{máx}$  (NASCIMENTO, 1998). É sabido que deformação plástica é precedida de deformação elástica. Logo, ao se retirar a carga de forma controlada até obter carga nula, obtém-se uma curva de descarregamento. O material tende a recuperar a deformação elástica, mas devido à deformação plástica, o deslocamento nunca zera, atingindo-se, desta maneira, um valor  $h$  não nulo (BUENO, 2005).

A etapa de descarregamento é importante porque permite a determinação da rigidez ( $S$ ) que é obtida da derivada da curva de descarregamento em relação à profundidade no ponto de carga máxima. Para o cálculo da dureza é necessário determinar a área de contato, que pode ser obtida da profundidade de contato  $h_c$  (MICHÉL, 2005) determinada pela Equação 11:

$$h_c = h_{m\acute{a}x} - \varepsilon \frac{P}{S} \quad (11)$$

Onde:

$h_{m\acute{a}x}$  = Deslocamento máximo

$P$  = Carga aplicada

$S$  = Rigidez

$\varepsilon = 0,75$  constante para penetrador Berkovich

Ainda segundo Michl (2005) a área de contato é calculada pela Equação 12:

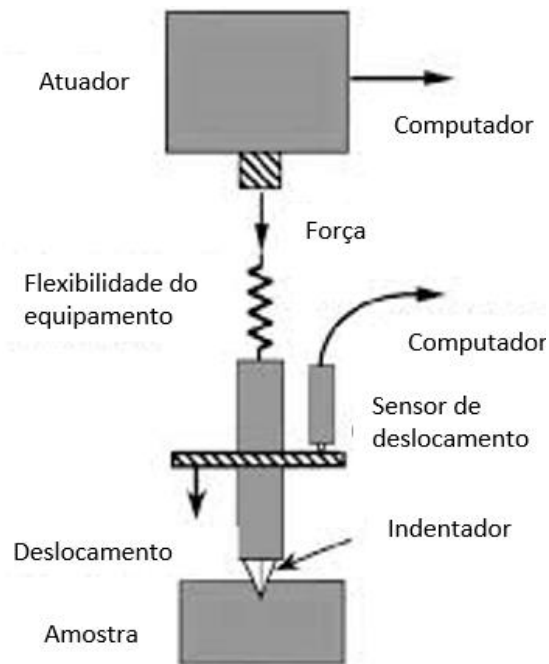
$$A = 24,5h_c^2 \quad (12)$$

Logo a dureza é determinada pela Equação 13:

$$H = \frac{P_{m\acute{a}x}}{24,5h_c^2} \quad (13)$$

De maneira geral, o equipamento utilizado nos ensaios de nanoindentação possui três componentes básicos: um indentador, podendo ser de formato piramidal, esférico, cnico ou canto de cubo, devendo ainda ser feito de um material conhecido, geralmente fabricado de diamante, por apresentar dureza e módulo de elasticidade elevados. Adicionalmente, há um atuador que transfere a carga, e um sensor para medir o deslocamento do indentador (SOUZA, 2011). A Figura 7 apresenta a representação esquemática de um equipamento de nanoindentação. Entretanto, é importante ressaltar que ensaios de nanoindentação também podem ser realizados em microscópios de força atômica, quando adicionado o módulo de nanoindentação, que  constituído por uma viga (cantilver) de silício para realizar as indentações.

Figura 7- Equipamento utilizado no ensaio de nanoindentação.



Fonte: Adaptação de Souza, 2011.

Os estudos utilizando a nanoindentação também podem ser realizados por meio de simulações computacionais, por exemplo, por simulações de FEM e de DM. Cada método apresenta características diferentes dentre as quais se destacam os elementos de entrada na simulação quanto o tamanho do sistema. As simulações via elementos finitos tratam o sistema como uma estrutura contínua, no entanto, as simulações de DM são realizadas na escala nanométrica sendo as amostras compostas por milhares de átomos.

De forma geral, existem diversos fenômenos físicos que são difíceis de se estudar mediante experimentos reais, sendo mais simples o seu estudo por experimentos virtuais ou simulações. Como foi descrito, as LAEs são sistemas complexos compostos de diferentes tipos de átomos que lhes conferem propriedades intrínsecas e, ao mesmo tempo, a dificuldade de ser estudadas, principalmente, em nanoescala.

A DM é uma ferramenta muito eficaz para mapear o comportamento mecânico das LAEs. Utilizando esta poderosa ferramenta é possível estudar a nanoindentação em materiais, sejam cristalinos, ligas amorfas ou não metálicos (MA e YANG, 2003). A fim de investigar as transições de fases em um monocristal de germânio durante a indentação, Lai, et al. (2013) utilizaram da DM. Walsh, et al. (2003) empregaram a DM

para compreender o comportamento da nanoindentação de nitreto de silício. Lu, et al. (2019) empregaram a DM para estudar a estrutura HCP do zircônio em diferentes direções cristalográficas. No tocante às LAEs, Li, et al. (2016) usaram DM para compreender o comportamento mecânico em ligas da família Fe-Cr-Cu-Al-Ni, obtendo importantes resultados.

### 1.5 Simulação Computacional

A simulação computacional proporciona importantes avanços tecnológicos (SCHIMIDT, et al., 2019), pois fornece informações sobre resultados analíticos de difícil obtenção, principalmente em experimentos complexos (PEDROZA, 2006). Atualmente, esta técnica permite recriar processos físicos em computadores e assim substituir os complexos e custosos experimentos reais, acelerando o desenvolvimento de novos materiais.

Segundo Ramos (2009), as simulações inicialmente se dividem em duas classes: Métodos Quânticos e Métodos Clássicos.

**Métodos Quânticos (MQ)** - Utilizam as leis da mecânica quântica, a equação de Schrödinger, para obter os valores de energia e outras propriedades. Possui como vantagem a confiabilidade dos resultados, mas são custosos financeiramente e demorados (SANTANNA, 2009) e, em geral, somente podem ser aplicados a sistemas relativamente pequenos devido ao complexo cálculo. Por sua vez, as simulações com base nos MQ são divididas em três categorias, sendo estas: *ab-initio*, semiempíricos e a teoria do funcional de densidade (DFT) (DUCHEYNE, 2011). Os métodos *ab-initio* não requerem informações empíricas sobre o sistema em estudo, e aplicam várias aproximações para resolver a equação de Schrödinger por meio do uso de funções de onda que descrevem os orbitais atômicos. Os métodos semiempíricos usam os mesmos princípios de cálculo que os MQ, entretanto aplicam-se somente para os elétrons de valência, reduzindo assim o custo computacional das simulações. Por sua vez, os métodos DFT determinam as propriedades a partir de cálculos baseados na densidade de elétrons do sistema.

**Métodos Clássicos** – Estes métodos são divididos em: método de Monte Carlo (MC) que aplica perturbações aleatórias, gerando um conjunto de configurações representativas do sistema, sob condições termodinâmicas específicas e não fornecem a evolução do sistema ao longo do tempo (FICHTHORN e WEINBERG, 1991).; Dinâmica Molecular (DM) que descreve o movimento dos átomos tendo como base a Segunda Lei de Newton, ou seja, a energia é calculada considerando a posição e velocidade dos átomos (CARVALHO, et al., 2003). A seguir, a DM é mais bem descrita, pois foi o método aplicado no presente estudo.

### 1.5.1 Dinâmica Molecular

Dinâmica Molecular é a técnica adotada para obter as equações clássicas de movimento para um conjunto de átomos, moléculas ou partículas. Assumindo que dadas as condições iniciais e de contorno de um conjunto de partículas, o sistema evoluirá de modo determinístico de acordo com as leis da dinâmica de Newton (LEACH, 2001). Estudando a evolução temporal da posição de um dado átomo via integrações das equações de movimento, obtém-se as velocidades e as posições dos átomos (PAQUET e HERNA, 2015). As integrações ocorrem em pequenos intervalos de tempo de  $\Delta t$ , sendo calculados utilizando o método das diferenças finitas (SCHIMIDT, et al., 2019).

Para obter as posições, velocidades e acelerações, utiliza-se o Método de Verlet, que considera as seguintes relações:

$$r(t + \Delta t) = r(t) + v(t)\Delta t + \frac{1}{2}a(t)\Delta t^2 + \dots \quad (14)$$

$$v(t + \Delta t) = v(t) + \frac{1}{2}b(t)\Delta t^2 + \dots \quad (15)$$

$$a(t + \Delta t) = a(t) + b(t)\Delta t + \dots \quad (16)$$

Onde:  $r$ = Posição,  $v$ = velocidade,  $a$ = aceleração.

Tendo as posições e as velocidades para cada átomo, o próximo passo é o cálculo das energias potencial e cinética. Após a realização sucessiva destas variáveis, é possível traçar a trajetória que representa a evolução temporal do conjunto de posições e velocidades para cada átomo do sistema (NAMBA e SILVA, 2008).

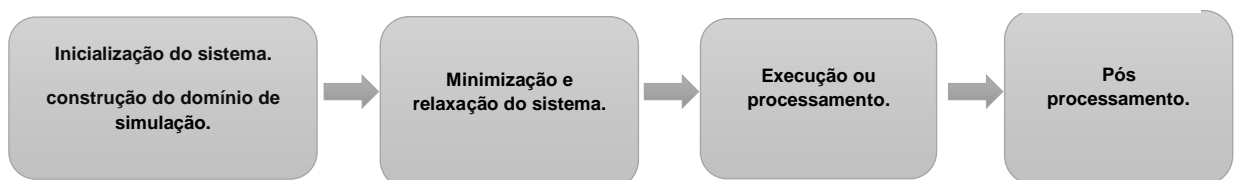
Nota-se que a DM possui como princípio a segunda lei de movimento de Newton. Por ser uma equação de segunda ordem, necessita de dois parâmetros iniciais, sendo estes a posição e velocidade inicial, ambas são de extrema importância pois determinam as posições e velocidades em todos os instantes da simulação (SCHIMIDT, et al., 2019).

Toda simulação por DM, em geral, segue as seguintes etapas:

- 1º- Inicialização do sistema. Construção do domínio de simulação
- 2º- Minimização e relaxação do sistema
- 3º- Execução ou processamento
- 4º- Pós-processamento

A etapa de execução, em particular, pode ser repetida para diferentes tipos de solicitação, seguida da etapa de pós-processamento. Esta última etapa, geralmente, é realizada separadamente da simulação. Entretanto, sua realização é fundamental, permitindo analisar as diversas propriedades do sistema. A Figura 8 representa um fluxograma das etapas da simulação.

Figura 8 - Fluxograma das etapas da simulação por dinâmica molecular.



Fonte: o autor, 2021.

### 1.5.2 Potencial interatômico

Em toda simulação de DM, os átomos do sistema estão ligados entre si mediante interação do potencial de interação. Os potenciais são geralmente definidos por meio de funções específicas que permitem determinar a energia potencial de uma partícula em função de sua posição. Estas funções são muito importantes porque permitem que a obtenção das forças resultantes em cada partícula seja derivada, conhecendo apenas as posições atômicas (RAOTA, 2018).



A forma mais simples que um potencial pode assumir é conhecida como interação de pares, sendo o típico o potencial de Lennard-Jones (LENNARD-JONES, 1931), de amplo uso no estudo de gases nobres. Neste caso, o potencial depende apenas da distância entre as partículas. A escolha correta do potencial é de extrema importância para o êxito das simulações (MOEIN, et al., 2018) e depende do tipo do material (SCHIMIDT, et al., 2019). Entre os diversos tipos de potenciais temos Stillinger-Weber (1985) utilizado para sistemas de muitos corpos e Tersoff (1988) para semicondutores, dentre outros. No estudo de materiais metálicos e ligas destaca-se o potencial método do átomo incorporado (EAM), que é um potencial de muitos corpos que apresenta diversas variantes (DAW e BASKES, 1984).

Os materiais metálicos devido a superfície, contornos de grãos, entre outros defeitos intrínsecos, apresentam características diferentes de um corpo contínuo, oferecem dificuldades ao se aplicar um potencial interatômico. A maioria dos potenciais de interação de pares como, por exemplo, o Lennard-Jones e Morse, apresenta dificuldades na geração de resultados corretos dos sistemas metálicos, mesmo ao se utilizar um termo adicional dependente da densidade dos elétrons (BORTOLETO, 2015). Para contornar este problema, Daw e Baskes (1984) propuseram um método baseado no aprimoramento dos potenciais de interação de pares. O método leva em conta a densidade eletrônica local que considera os pares embutidos em uma matriz que contém os átomos restantes do sistema. A energia associada depende da densidade dos elétrons.

O método EAM (*Embedded Atom Method*) tornou-se o principal potencial utilizado para simulações de sistemas metálicos. Diversos potenciais EAM produzem forças radiais simétricas nos átomos, que são características da maioria dos metais nobres e metais que possuem o orbital d totalmente preenchido. Já no caso dos metais que não possuem a camada d ou f totalmente preenchida, o cenário torna-se mais desafiador, pois a configuração atômica resulta em forças angulares nos átomos, como é o caso dos metais de transição (EIPHANIOU, 2010) utilizados na composição das LAEs. As forças são responsáveis por diversas características mecânicas e estruturais das ligas. O potencial EAM que considera as dependências angulares é o potencial MEAM, ou *Modified Embedded Atom Method*. Entretanto, este potencial não foi ainda parametrizado para muitas ligas de interesse, sendo uma tarefa de alta complexidade e computacionalmente custosa.

O potencial EAM proposto por Daw e Baskes (1984) considera que a densidade eletrônica de um metal possa ser aproximada pelas interações individuais de cada átomo do sistema. Considera-se que cada átomo pertença a uma nuvem de elétrons criada pelos átomos vizinhos, tornando o EAM um potencial multicorpos. Assim, torna-se necessário obter a energia necessária para inserir um átomo na nuvem de elétrons. Esta função é chamada função de encaixe (*embedding function*), sendo determinada pela densidade eletrônica local na posição do átomo (BORTOLETO, 2005). Sendo a energia total dada pela soma dos termos, densidade eletrônica de cada sítio e a interação de pares varia entre os átomos de acordo a relação:

$$E_{tot} = \frac{1}{2} \sum_{i,j(j \neq i)} \varphi_{s_i s_j}(r_{ij}) + \sum_i F_{s_i}(\bar{\rho}). \quad (17)$$

O primeiro termo representa o somatório das interações dos pares atômicos sendo  $s_j(r_{ij})$  um potencial de interação entre átomos  $i$  (do tipo químico  $s_i$ ) e  $j$  (do tipo químico  $s_j$ ) nas posições  $r_i$  e  $r_j = r_i + r_{ij}$ , respectivamente. O segundo termo resulta na natureza de muitos corpos do potencial EAM. O  $F_{s_i}$  trata da energia incorporada do átomo ( $i$ ), ou seja, a energia necessária para colocar um átomo dentro da nuvem de elétrons e depende da densidade eletrônica da matriz  $\rho_i$  no local do átomo  $i$ , induzida por todos os átomos do sistema (NORSKOV, 1982; SCHIMIDT, 2019), sendo a densidade representada pela Equação 18:

$$\bar{\rho} = \sum_{j \cong i} \rho_{s_j}(r_{ij}) \quad (18)$$

Sendo o  $\rho_{s_j}(r)$  a função de densidade eletrônica do átomo  $j$ .

Portanto, a energia pode ser calculada a partir da densidade local dos elétrons. Esta técnica permite calcular a energia de um átomo em um metal puro ou em ligas, sendo que para um metal puro apenas três funções escalares precisam ser especificadas: a função de imersão do átomo, a interação interatômica de pares e a função da contribuição para a nuvem de elétrons. Já para ligas binárias, o grau de complexibilidade aumenta, tornando necessário sete funções: três interações interatômicas (genericamente, AA, BB e AB), duas funções de encaixe do átomo e

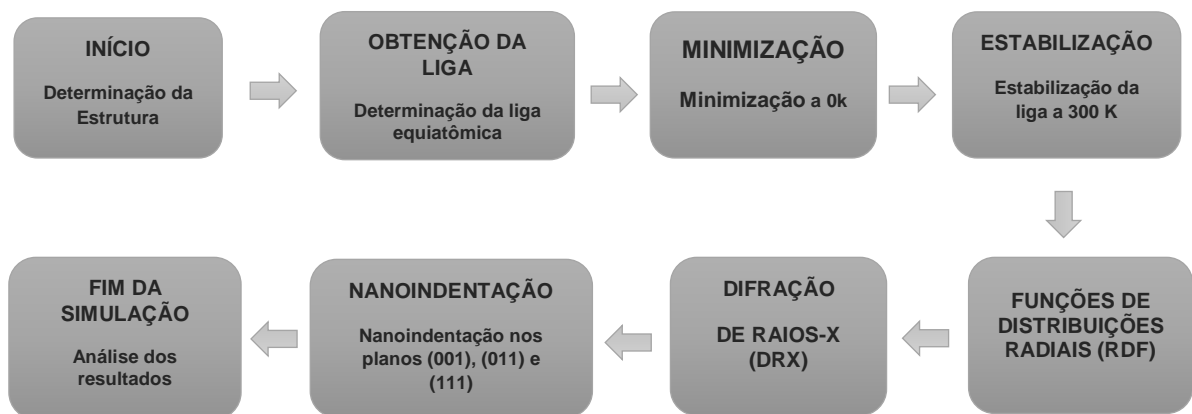
duas contribuições para a nuvem, pois é uma para cada tipo de átomo (BORTOLETO, 2005). Percebe-se que em metais A e B que possuam suas funções de encaixe e as contribuições da nuvem de elétrons conhecidas, apenas a interação entre eles é necessária para descrever o sistema. Assim, o grau de complexidade do sistema eleva-se com o aumento dos elementos de liga (SCHIMIDT, et al., 2019).

O estudo realizado, nesta dissertação, corresponde a simulações computacionais de DM clássica da liga equiatômica de alta entropia Hf-Nb-Ta-Zr, sob interação atômica do potencial EAM. Importante salientar, que apesar da liga possuir apenas quatro elementos, ela possui um valor de, aproximadamente, 11,55 de entropia configuracional, caracterizando-a como LAE. A dinâmica molecular também foi usada para estudar a nanoindentação por um penetrador esférico virtual na superfície dos três principais planos cristalográficos (001), (011) e (111), a fim de melhor compreender o comportamento mecânico dos monocristais em diferentes cenários, assim como seu mecanismo de deformação. A seguir, apresenta-se a metodologia aplicada nesta dissertação.

## 2 METODOLOGIA COMPUTACIONAL

Nas etapas de processamento e visualização usou-se os softwares livres Lammmps (*Large-scale Atomic/Molecular Massively Parallel Simulator*) distribuído pela Sandia National Laboratories (PLIMPTON, 1995) e OVITO (*Open Visualization Tool*). Durante o processamento, utilizaram-se as técnicas de funções de distribuições radiais (RDF) e difração de Raios-X (DRX) com a finalidade de entender melhor a estrutura da liga. Para uma melhor compreensão das etapas seguidas neste estudo, um diagrama de fluxo simplificado é apresentado na Figura 9 e, posteriormente, uma descrição detalhada das etapas.

Figura 9 - Fluxograma das etapas da metodologia computacional.



Fonte: O autor, 2021.

Inicialmente, ligas Hf-Nb-Ta-Zr, com composição química equiatômica, foram geradas com estruturas cristalinas CCC, CFC e HCP a fim de se determinar a estrutura que apresenta maior equilíbrio termodinâmico. Isto é, a liga que possui a menor energia potencial, pois como é sabido, à medida que dois átomos se aproximam energias atrativas e repulsivas são geradas, portanto, ao se atingir a distância de mínima energia atingimos a estado de equilíbrio e conseqüentemente a estrutura que possuir a menor energia será a mais estável e propicia para formar a liga. Determinada a estrutura de equilíbrio da liga, através do Lammmps, outras ligas foram produzidas com a estrutura CCC cuja a composição química foi obtida substituindo-se determinadas frações atômicas de Hf por átomos de Nb, Ta e Zr. A liga possuindo um parâmetro de rede de 3,52 Å, estabelecido pela menor energia

potencial, foi sequencialmente submetida à minimização de energia a 0 K com intuito de gerar a estrutura da liga mais estável. Posteriormente, a liga foi submetida a um processo de aquecimento e estabilização a temperatura de 300 K por um nanosegundo, sob o ensemble isotérmico – isobárico (NPT) para manter a pressão média em zero. Nesta etapa, foram obtidas curvas das funções de distribuição radial parcial (PRDF) e funções de distribuição radial total (TRDF). Posteriormente, para se ter um quadro mais completo da estrutura da liga, uma simulação de difração de raios-X foi realizada sob radiação monocromática com comprimento de onda de 1,5418 Å, correspondente à energia de transição  $K\alpha$  do cobre.

Na última etapa do estudo foram realizadas as simulações de nanoindentação. Para este fim, foram criadas três estruturas da liga, tendo em conta as diferentes orientações cristalográficas. Além disso, na primeira etapa das simulações de nanoindentação, utilizou-se um penetrador virtual esférico com diâmetro de 40 Å. A amostra em análise foi composta de três regiões denominadas base, que é a região imóvel da caixa; uma região térmica, que é a região acima da base que simula a dissipação de calor e mantém a amostra temperatura constante; e o restante representa a região do substrato a ser indentada.

Importante salientar que para todas as etapas de simulação foi usado o programa LAMMPS, que é um software capaz de modelar um conjunto de partículas sob uma variedade de campos de força ou potenciais em diversas condições de contorno, sejam estas periódicas ou não, tanto em sistemas bidimensionais quanto tridimensionais, integrando as equações de movimento de Newton (SCHIMIDT, et al., 2019) em pequenos passos temporais.

Um importante aspecto a destacar é que na primeira etapa do estudo, isto é, a determinação da estrutura estável também como na sua caracterização estrutural, foram utilizadas condições de contorno periódicas, nas três direções cartesianas do sistema. Entretanto, nas simulações de nanoindentação, foram utilizadas condições de contorno periódicas somente no eixo z do sistema (perpendicular à superfície), enquanto que nos eixos x e y foram mantidas condições de contorno fixas.

O LAMMPS foi projetado para ser fácil de modificar ou estender com novos recursos, além de ser possível sua execução em máquinas pouco potentes como laptops ou desktops, mas originalmente foi projetado para ser utilizado em sistemas de processamento distribuído ou paralelo mediante o suporte da biblioteca MPI

(*Message Passing Interface*) que permite o uso de múltiplos processadores, permitindo modelar sistemas de maneira eficiente com um grande número de partículas, seja por paralelismo de diversos computadores, núcleos de um mesmo processador, ou mesmo com o uso de placas de vídeo GPU (*Graphic Processing Units*) (FALK, et al., 2016). Todos os processos de simulação são realizados obedecendo à elaboração de scripts, que são lidos na sequência em que foram escritos, linha após linha, assim no ponto de vista da metalurgia física torna possível a obtenção de diversas ligas, estruturas e propriedades físicas e mecânicas quando devidamente programadas.

## 2.1 Obtenção da liga equiatômica Hf-Nb-Ta-Zr

Para obter a liga sob estudo, foram escritos alguns scripts variando de acordo com a necessidade do que se deseja determinar. A título de exemplo, será detalhado aquele que corresponde a produção da liga  $\text{Hf}_{0,25}\text{Nb}_{0,25}\text{Ta}_{0,25}\text{Zr}_{0,25}$ , formada pela estrutura CCC. O motivo da escolha desta estrutura é esclarecido no tópico 4.

#----- Initial -----#

```
clear
echo          both
units         metal
atom_style    atomic
dimension     3
boundary      p p p
timestep      0.002
```

#----- Lattice -----#

```
lattice       bcc 3.52 origin 0 0 0 orient x 1 0 0 orient y 0 1 0 orient z 0 0 1
region        hafnio block -10 10 -10 10 -15 15 units lattice
create_box    4 hafnio
create_atoms  4 region hafnio
```

```

# ----- Creating Alloy-----#

set      region hafnio type/fraction 1 0.89 999999
set      region hafnio type/fraction 2 0.64063 999999
set      region hafnio type/fraction 3 0.39299 999999
set      region hafnio type/fraction 4 0.13896 999999

mass     1 178.4900    # Hf
mass     2 92.906380   # Nb
mass     3 180.94788   # Ta
mass     4 91.224000   # Zr

group    Hf type 1
group    Nb type 2
group    Ta type 3
group    Zr type 4

#-----Interatomic Potential -----#

pair_style      eam/alloy
pair_coeff       * * Hf_Nb-Ta_Zr_Maiti.eam Hf Nb Ta Zr

#----- Energy Minimization-----#

print          "Energy minimization"
fix            a all box/relax iso 0.0 vmax 0.001
thermo         100
thermo_style   custom step temp vol press pe ke etotal
dump           1 all custom 1000 atom_positions.xyz id type x y z
minimize       1.0e-14 1.0e-14 100000 100000

#----- Heating and stabilization at 300 K by 1 nanoseconds -- 30000
# and 100000 steps---#

reset_timestep 0

```

```

compute      myRDF all rdf 1000
compute      pRDF all rdf 1000 1 1 2 2 3 3 4 4 1 2 1 3 1 4 2 3 2 4 3 4 2 1 3 1 4 1 3 2 4 2 4 3
print        "heating to 300 K"
fix          1a all ave/time 1000 1 1000 c_myRDF[*] file TRDF.txt mode vector
fix          1b all ave/time 1000 1 1000 c_pRDF[*] file TRDF.txt mode vector
velocity     all create 1 9874539 rot yes mom yes dist gaussian
fix          1 all npt temp 100.0 300.0 $(100.0*dt) iso 0.0 0.0 $(1000.0*dt)
run          30000
print        "stabilization at 300K"
fix          2 all nvt temp 300.0 300.0 0.1
run          100000
write_restart alloy.300K.restart

                #----- End -----#

```

Segundo Thompson, et al. (2019), os scripts do LAMMPS apresentam basicamente quatro etapas: *initial*, *atom definition*, *settings* e, *run*, podendo ser modificado para outros fins. O script apresentado está de acordo com o relato, apenas apresentando a substituição do *atom definition* por *lattice* e a *creating Alloy*, a fim de proporcionar uma melhor compreensão.

O início possui como obrigatoriedade conter os comandos: *units*, *atom\_style*, *dimension* e *boundary*, na falta de um destes comandos o script torna-se inadequado, impossibilitando sua execução. Os comandos “*clear*” e “*echo*” não são obrigatórios, mas facilitam para o programador, pois o “*clear*” apaga possíveis variáveis estabelecidas em comandos anteriores, tornando possível que vários trabalhos sejam executados sequencialmente e, o “*echo*” indica o último comando processado onde exista um erro, facilitando encontrar possíveis erros do script ou de processamento devido a parâmetros não adequados para o bom funcionamento, por isso mesmo não sendo obrigatórios são frequentemente utilizados. A Tabela 3 apresenta o resumo dos diversos comandos utilizados neste trabalho.



Tabela 3- Funções utilizados na simulação de dinâmica molecular.

<b>Comandos</b>	<b>Funções</b>
clear	Apaga informações anteriores da memória do LAMMPS
echo	Indica o último comando processado
units	Especifica o estilo de unidade que serão utilizadas na simulação
dimension	Define a dimensionalidade da simulação
atom_style	Associa atributos aos átomos na simulação
boundary	Determina o estilo dos limites da caixa de simulação global em cada dimensão
timestep	Indica o tempo entre as integrações das equações de movimento
lattice	Cria a estrutura que será usada por outros comandos
region	Define a região geométrica no espaço
create_box	Cria a caixa de simulação baseado na definição da região
create_atoms	Cria átomos ou moléculas na rede
set	Estabelece uma ou mais propriedades para um ou mais átomos
mass	Determina a massa dos átomos
group	Identifica uma coleção de átomos pertencentes a um grupo
pair_style	Cria as fórmulas que serão utilizadas no LAMMPS para cálculo de interação de pares
pair_coef	Especifica os coeficientes do campo de força para um ou mais pares de tipos de átomos
print	Imprime um string de texto na tela e no arquivo
fix	Define a correção que será aplicada a um grupo de átomos
minimize	Realiza a minimização de energia do sistema, ajustando iterativamente as coordenadas do átomo
thermo	Calcula e imprime informações termodinâmicas em intervalos de tempo múltiplos de N
thermo_style	Define o estilo e o conteúdo para imprimir dados termodinâmicos na tela e no arquivo de log
dump	Registra a dinâmica do movimento atômico, no LAMMPS
compute	Determina os cálculos realizados nos átomos
velocity	Define ou altera as velocidades de um grupo de átomos
write_restart	Grava um arquivo para ser utilizado em futuras simulações
reset_timestep	Redefine o timestep para o valor especificado

Fonte: O autor, 2021.

O LAMMPS executa o script linha a linha, a seguir será apresentada a forma com que o LAMMPS interpreta as linhas de comando:

Após os comandos *echo* e *clear*, para apagar a memória de simulações anteriores, o comando *units* estabelece as unidades a serem utilizadas na simulação sendo neste caso unidades metálicas. O número “3” no comando *dimension* estabelece a simulação como sendo tridimensional e, o comando *atom\_style* com a palavra-chave “*atomic*” estabelece que a simulação é atomística. O comando *boundary* estabelece a periodicidade dos átomos e ao pôr a letra “p p p” o LAMMPS interpreta que as condições de contorno são periódicas nas três direções cartesianas e por fim o *timestep* indica um tempo de 0,002 picosegundos entre cada integração das equações de movimento.

A segunda etapa definirá a geometria e a estrutura, além do tipo de átomos que formam o sistema. A linha de comando “*lattice bcc 3.52 origin 0 0 0 orient x 1 0 0 orient y 0 1 0 orient z 0 0 1*” indica que a estrutura é do tipo CCC com parâmetro de rede 3.52 angstroms, e os eixos cartesianos x, y e z seguem os índices de Miller para seus respectivos componentes, sendo a origem no ponto com coordenadas (0, 0, 0). A linha de comando “*region box block -10 10 -10 10 -15 15 units lattice*” cria uma região de uma caixa para simulação de dimensões 20x20x30 nas direções x, y e z de forma idêntica à linha “*region hafnio block -10 10 -10 10 -15 15 units lattice*”, com a diferença de que esta última linha muda o nome da região. Na sequência, o comando “*create\_box 4 hafnio*” cria a caixa estabelecida e além disso indica o número de átomos da simulação. Por sua vez, os comandos “*create\_atoms 4 region háfnio*” preenchem a caixa de simulação com átomos de háfnio.

A composição da liga equiatômica é composta por quatro tipos de átomos. Para determinar a composição correta da liga, utiliza-se a linha de comando “*set region hafnio type/fraction i 0.89 999999*”, onde i representa um número 2, 3 e 4. Deste modo, cada linha representa um elemento de liga adicionado, sendo as frações atômicas controladas pelo número fracionário adjacente. Além disso a substituição de átomos não é totalmente fixa, mas segue uma distribuição aleatória dada pelo número inteiro. Vale ressaltar que as mudanças devem ocorrer seguindo a ordem 4º, 3º e 2º linha sendo que a 1º se adequa sozinha, pois ocorre uma substituição dos átomos da 1º linha pelos demais. Posteriormente, ajusta a massa e seus respectivos grupos.

A terceira parte fornecerá o tipo de potencial da interação atômica, portanto é de suma importância para as simulações de DM, a escolha de um potencial apropriado, caso contrário resultará em comportamentos e resultados errôneos ou pouco

confiáveis. Como mencionado anteriormente, para o presente estudo optou-se pelo potencial EAM. Os comandos “*pair\_style eam/alloy*” estabelece que os cálculos das interações atômicas são para metais e ligas metálicas utilizando o potencial método de átomo incorporado. Por fim, o comando “*pair\_coeff \* \* Hf\_Nb-Ta\_Zr\_Maiti.eam Hf Nb Ta Zr*” fornece os parâmetros do potencial das interações dos átomos. Vale ressaltar que os dois asteriscos indicam que todos os pares de átomos interagem entre si.

A quarta parte do script realiza a minimização de energia, quando o sistema adquire a sua estrutura de equilíbrio estável a 0 K. Esta parte representa a parte *settings* relatada por Thompson, et al. (2019). É nesta parte que ao utilizar comandos adequados ocorrem eventos dinâmicos que possibilitam as mudanças dos estados físicos do sistema. A utilização do comando “*print*” não faz nenhum controle relevante na simulação, apenas escreve na tela as palavras “*Energy minimization*”, entretanto ajuda na organização das simulações. É a partir da segunda linha que as interações relevantes ocorrem, sendo que a linha de comando “*fix a all box/relax iso 0.0 vmax 0.001*” aplica uma pressão de 0 Pa e permite uma variação de volume interno de no máximo 0,001, possibilitando pouquíssima variação na caixa de simulação, levando a configuração final ao estado mínimo de energia potencial do sistema. O comando “*thermo 100*” cria saídas dos parâmetros termodinâmicos e físicos a cada 100 *timesteps* durante as corridas da simulação, entretanto, este número pode ser mudado de acordo com o que se deseja. A linha de comandos “*thermo\_style custom step temp vol press pe ke etotal*” fornece os valores dos parâmetros de saída, seja na tela ou em arquivos denominado *log.lammps*. Diversos parâmetros podem ser fornecidos dependendo dos comandos utilizados, porém no script apresentado os dados de saídas foram customizados para a saída de: passos de integração (*step*), temperatura, volume, pressão e energias potencial, cinética e total. A próxima linha de comandos “*dump 1 all custom 1000 atom\_positions.xyz id type x y z*”, permite a criação do arquivo denominado “*atom\_positions.xyz*”, onde se armazenam as informações com o tipo de átomo e as posições de cada átomo no interior da caixa de simulação, podendo posteriormente realizar a migração destes dados para algum software de visualização. No presente trabalho, optou-se pelo OVITO. É importante salientar que de forma similar aos parâmetros termodinâmicos, os arquivos *dump* também podem ser ajustados para registrar outros parâmetros. Finalizando esta etapa, a última linha de

comandos “*minimize 1.0e-14 1.0e-14 100000 100000*”, promove a corrida da minimização de energia do sistema. Os átomos são ajustados em diferentes coordenadas até obter o estado de menor energia, sendo que as interações persistem até que um dos dois critérios estabelecidos pelo comando seja atingido. Estes critérios são dados em função das diferenças de força ou da energia de um *timestep* para outro; no presente estudo o valor em questão é  $1,0 \times 10^{-14}$ , considerando um valor máximo de 100000 interações, ou seja, as corridas de minimização continuam até um dos critérios ser atendido.

Além das etapas acima descritas, o script possui na sua programação as etapas de aquecimento a partir de 100 K até 300 K, e de estabilização da liga nessa temperatura, que equivale ao valor aproximado da temperatura ambiente.

Previamente, e com a finalidade de analisar posteriormente a evolução estrutural da liga durante as etapas de aquecimento e estabilização do sistema, foram introduzidas linhas de comando que permitem a obtenção das funções de distribuição de pares parciais e totais. Segundo Madeira e Vitiello (2012) essas funções são medidas da correlação entre os átomos do sistema. Estas funções basicamente escolhem um dos átomos como referência e calculam o número médio de átomos ao seu redor e as distâncias a partir da origem. Na prática, podem obter a densidade local ou o estado da matéria, por isso é uma importante ferramenta para estudar as modificações estruturais do sistema. No script em descrição, a linha de comandos que determina o TRDF é a “*compute myRDF all rdf 1000*” e no comando posterior obtém-se o PRDF. As funções são registradas utilizando-se o comando “*fix 1a all ave/time 1000 1 1000 c\_myRDF[\*] file TRDF.txt mode vector*”, criando o arquivo “TRDF.txt”, para sua posterior análise.

A linha de comandos que inicia a etapa de aquecimento é a “*velocity all create 100 9874539 rot yes mom yes dist gaussian*”, comando que fornece energia cinética aos átomos do sistema mediante a velocidade, de acordo com a temperatura desejada, neste caso a temperatura de início foi de 100 K. Na sequência, tem-se a linha “*fix 1 all npt temp 100.0 300.0 \$(100.0\*dt) iso 0.0 0.0 \$(1000.0\*dt)*” que fornece o ensemble responsável pelo controle da faixa de temperaturas e da pressão, no caso apresentado o ensemble é o NPT. A estabilização ocorre na etapa seguinte dado pelo comando “*fix 2 all nvt temp 300.0 300.0 0.1*”, que identifica o ensemble NVT. O comando que ordena a execução da programação é o “*run*”, no script em menção as

corridas de aquecimento e estabilização são de 30000 e 100000 integrações, e ao finalizar a corrida de estabilização todas as informações termodinâmicas e estruturais do sistema são armazenadas no arquivo *alloy.300K.restart*, que permite sua leitura e o reinício em simulações futuras.

## 2.2 Difração de Raios-X (DRX)

A técnica de difração de raios-X (DRX) utilizada neste trabalho não tem caráter experimental, entretanto, as simulações computacionais realizadas em LAMMPS têm os princípios fundamentais similares aos experimentais. O algoritmo que determina a intensidade de DRX foi implementado em LAMMPS por Coleman et al. (2006). O algoritmo usa uma malha de nós da rede recíproca definida por todo o domínio de simulação (ou manualmente) a partir de uma radiação simulada de comprimento de onda,  $\lambda$ . Foi usado o comprimento de onda  $K\alpha$  do cobre ( $\lambda = 0,154$  nm). A intensidade de difração de raios-X,  $I$ , em cada ponto da rede recíproca,  $k$ , é calculada a partir do fator de estrutura  $F$ , usando as equações (COLEMAN et al., 2013).

$$I = L_p(\theta) \frac{F*F}{N} \quad (20)$$

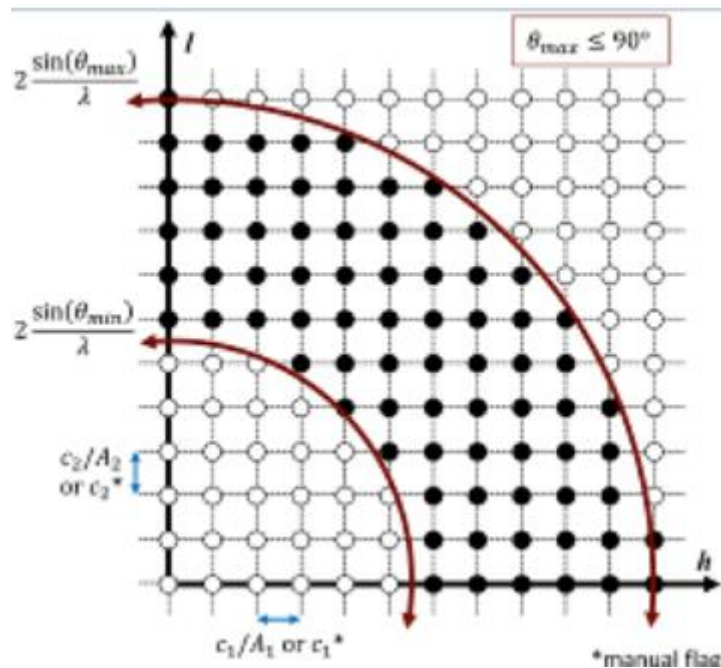
$$F(\mathbf{k}) = \sum_{j=1}^n f_j(\theta) \exp(2\pi i \mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_j) \quad (21)$$

$$L_p(\theta) = \frac{1 + \cos^2(2\theta)}{\cos(\theta) \sin^2(\theta)} \quad (22)$$

$$\frac{\sin\theta}{\lambda} = \frac{|\mathbf{k}|}{2} \quad (23)$$

As intensidades de difração são calculadas em uma malha tridimensional. O espaçamento da malha é definido pelo domínio inteiro da simulação, ou manualmente, usando os valores selecionados de acordo ao diagrama 2D apresentado na Figura 10.

Figura 10- Malha de rede recíproca utilizada pelo Lammps para cálculo da intensidade dos picos de difração.



Fonte: Adaptação do site do Lammps.

Para a malha definida pelo domínio da simulação, uma grade retilínea é construída com espaçamento  $c \times \text{inv}(A)$  ao longo de cada eixo da rede recíproca. Nesta expressão,  $A$  representa os vetores correspondentes às bordas da célula de simulação. Se uma ou duas direções tiverem condições de contorno não periódicas, o espaçamento nestas direções é definido a partir da média dos comprimentos (recíprocos) da caixa com condições de contorno periódicas. As malhas definidas pelo domínio de simulação devem conter pelo menos um contorno periódico podendo as outras duas serem fixas ou não.

Se o sinalizador manual for incluído, a malha dos nós da rede recíproca é definida usando os valores de  $c$  para o espaçamento ao longo de cada eixo da rede. No entanto, pode-se reduzir a probabilidade de que as reflexões de Bragg sejam satisfeitas, a menos que pequenos parâmetros de espaçamento da ordem de  $0,05 \text{ \AA}^{-1}$  sejam implementados. As malhas com espaçamento manual não exigem um contorno periódico.

Os limites da malha de rede recíproca são determinados pelo intervalo de ângulos de espalhamento explorados. Os parâmetros  $2\theta$  podem ser ajustados para a faixa do ângulo de dispersão de interesse, de forma similar aos experimentos reais, reduzindo o custo computacional.

Neste trabalho, o script elaborado para realizar os ensaios de DRX em LAMMPS é aqui apresentado. O arquivo “*alloy.300k.restart*” gerado na simulação inicial é utilizado e alguns comandos apresentados no script anterior são ocultados para simplificar, mas não são excluídos.

```

#----- Lattice -----#
read_restart      alloy.300k.restart
#-----Alloy-----#
mass      1 178.49      # Hf
mass      2 92.90638   # Nb
mass      3 180.94788  # Ta
mass      4 91.224     # Zr
group     Hf type 1
group     Nb type 2
group     Ta type 3
group     Zr type 4
#-----Interatomic Potential -----#
pair_style      eam/alloy
pair_coeff       * * Hf_Nb_Ta_Zr_Maiti.eam Hf Nb Ta Zr
#-----equilibration at t temperature-----#
reset_timestep  0
timestep        0.001
fix             1 all nve
run             1000
unfix          1
compute        1 all xrd 1.541838 Hf Nb Ta Zr 2Theta 3 100 c 1 1 1 LP 1 echo
fix           drx all ave/histo/weight 1 1 1 3 100 2000 c_1[1] c_1[2] mode
              vector file Deg2Theta_$.Kts.xrd
fix           2 all npt temp 1 1 0.1 aniso 0 0 0.2
run           1000
#----- End -----#

```

No script de DRX apresentado anteriormente, torna-se necessário atentar para duas linhas de comandos. A linha “*compute 1 all xrd 1.541838 Hf Nb Ta Zr 2Theta 3 100 c 1 1 1 LP 1 echo*” informa as condições e os parâmetros da simulação de DRX. Na instrução *compute*, especifica-se o ensaio a ser realizado e toda a amostra formada pelos átomos Hf, Nb, Ta e Zr. A radiação incidente tem o comprimento de onda do cobre de 1,541838 Å. Outros parâmetros informam de condições específicas da rede recíproca. A linha “*fix drx all ave/histo/weight 1 1 1 3 100 2000 c\_1[1] c\_1[2] mode vector file Deg2Theta\_ \$R.Kts.xrd*” informa ao programa as condições de saída da simulação, isto é, armazena as informações no arquivo nomeado *Deg2Theta\_0.Kts.xrd*. Os dados armazenados são processados na etapa de indexação dos picos de difração.

### 2.3 Ensaio de nanoindentação

Pelo fato de a nanoindentação ter sido esclarecida no tópico 2.4.3, o presente tópico apresenta uma breve explicação sobre os comandos de maior relevância no script de nanoindentação, o mesmo que é apresentado no Apêndice A.

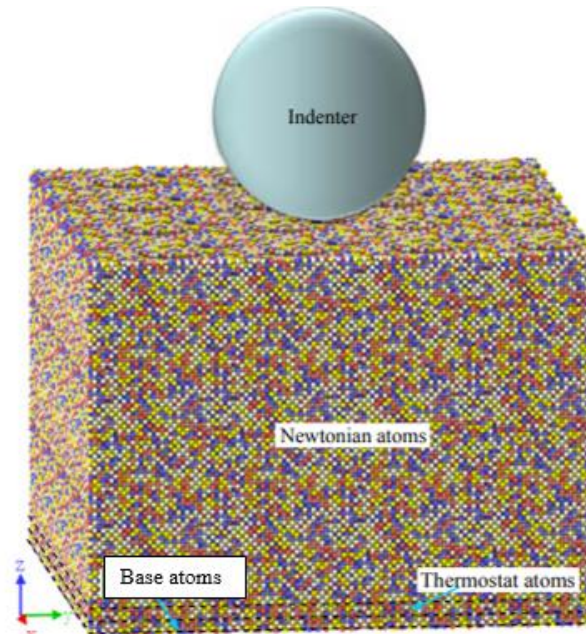
As simulações de nanoindentação foram realizadas indentando as superfícies de três famílias de planos cristalográficos importantes (001), (011) e (111) da estrutura CCC, cujos eixos têm os índices de Miller [001], [011] e [111], respectivamente. As modificações geométricas deram-se mediante o comando “*orient*”. Importante destacar, que a orientação dos índices de Miller na estrutura cúbica devem respeitar a ortogonalidade dos eixos.

Após a criação da LAE equiatômica, três regiões e grupos relacionadas a nanoindentação foram criadas no interior na caixa de simulação, sendo elas: base, que é região imóvel da caixa e os átomos permanecem fixos; *thermal*, que é a região acima da base que simula a dissipação de calor e permanece à temperatura de 300 K; e o restante representam a região da amostra a ser indentada que obedecem à Segunda Lei Newton e foi nomeada como *mobil*.

A Figura 11 apresenta a geometria utilizada nas simulações. Embora esta figura tenha sido obtida da literatura (LI, et al. 2016), ela mostra o modelo utilizado neste trabalho. O indentador virtual está sobre a superfície metálica.



Figura 11- Esquema do teste de nanoindentação.



Fonte: Li, et al. 2016

O parâmetro Centro de Simetria (CS) mede a desordem da rede local em torno de um átomo e pode ser usado para caracterizar se o átomo é parte de uma rede perfeita. Um defeito local (por exemplo, um deslocamento ou falha de empilhamento), ou em uma superfície (PLIMPTON, 1995) foi utilizado para analisar possíveis mecanismos de deformação. O CS foi obtido utilizando-se o comando *compute* para cada átomo. Além disto, foram obtidos a energia potencial para cada átomo, deslocamento quadrático médio de grupo de átomos e tensor de tensões por átomo. Na sequência, a partir do tensor de tensões por átomo ( $\sigma$ ), calculou-se o parâmetro correspondente à tensão de von Mises, como apresentada na Equação 24:

$$\sigma_v = \frac{1}{2} \sqrt{(\sigma_{11} - \sigma_{22})^2 + (\sigma_{22} - \sigma_{33})^2 + (\sigma_{33} - \sigma_{11})^2 + 6 + (\sigma_{12}^2 + \sigma_{23}^2 + \sigma_{31}^2)} \quad (24)$$

Inicialmente, as nanoindentações foram realizadas utilizando um penetrador virtual esférico tendo um diâmetro de 40 Å, constante elástica de 10 unidades de força/distância<sup>2</sup> e velocidade de penetração constante de 0,5 Å/s. A linha de comandos que simula a taxa de indentação é dada por `"variable z equal "20.5-0.5*step*dt"`. A linha de comando para a simulação da nanoindentação é `"fix 6 all indent 10.0 sphere 0 0 v_z 20.0 units box"`. As corridas de execução ocorreram por

400000 vezes, armazenando os dados termodinâmicos e estruturais em arquivos diferentes, para subsequente análise.

## 2.4 Análise pós-processamento

### Programa OVITO

O programa *Open Visualization Tool*, OVITO (2021), é um software de visualização 3D, análise e animações projetado para pós-processamento de dados atomísticos de simulações de dinâmica molecular ou Monte Carlo. Este software oferece diversas ferramentas de análise entre as que se destacam algoritmos como análise dos vizinhos comuns (CNA), centro de simetria (CS) e o algoritmo *Dislocation Xtraction Algorithm* (DXA), dentre outras de uso em simulações atomísticas. As principais funcionalidades são descritas sucintamente.

### Centro de Simetria (CS)

Este algoritmo surge da necessidade de aproveitar a simetria dos materiais cúbicos de corpo centrado (CCC), que permanecem simétricos em relação ao centro de simetria original, após a deformação elástica homogênea, mediante ensaios de nanoindentação (KELCHNER, et al. 1998). Em um material com estrutura CCC, cada átomo tem um par de ligações iguais e opostas a seus vizinhos próximos. Quando o material é elasticamente deformado, as ligações mudam de direção e/ou comprimento, mas permanecem simétricos, ou seja, são proporcionais e assim não ocorrendo a quebra de ligações atômicas. Quando um defeito é introduzido, a relação de igualdade e oposição não é mais válida para os pares de vizinhos mais próximos. Portanto, é possível definir um parâmetro de simetria central, nulo para um material centro-simétrico sob deformação elástica homogênea, e não nulo para a deformação plástica.

### Análise dos Vizinhos Comuns (CNA)

O método CNA difere do método de CS em vários aspectos. O método procura vizinhos próximos com raio de busca relativamente grande, que inclui os segundos

vizinhos próximos. O foco da análise está em classificar as estruturas que circundam um determinado átomo (TSUZUKI, et al. 2007). Em geral, este método é mais adequado para o estudo de materiais CCC e será utilizado neste trabalho para a identificação dos defeitos da liga.

#### Dislocation Xtraction Algorithm (DXA)

Este algoritmo usa inicialmente um filtro de defeitos da ferramenta CNA. Na sequência, emprega algoritmos de identificação de discordâncias do circuito de Burgers (STUKOWSKI, et al. 2010). Com isto, determina-se os defeitos filtrados, as discordâncias, gerando uma representação linear. Desta forma, permite-se não só ter a visão qualitativa das discordâncias, mas também sua quantificação, obtendo o módulo do vetor Burgers, o comprimento total das discordâncias e a densidade.

### 3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Este tópico apresenta os resultados das simulações por DM da liga equiatômica estudada, seguida da discussão a respeito da estrutura formada e as propriedades mecânicas e por fim, a relação de tais resultados com a alta entropia do material.

#### 3.1 Comportamento Estrutural da Liga equiatômica Hf-Nb-Ta-Zr

De forma geral, quando dois ou mais elementos de liga são misturados para formar ligas, são observadas alguns fenômenos importantes no produto final, em dependência da composição da liga. Se a liga cumpre com os requisitos fundamentais estabelecidos por Hume-Rothery (1968), a estrutura da liga é a de solução sólida segundo a estrutura cristalina do solvente ou do elemento de maior composição atômica. No entanto, se as regras de Hume-Rothery não são obedecidas, a estrutura da liga pode ser conformada por uma ou mais fases, diferentes dos elementos precursores. A Tabela 4 apresenta os parâmetros utilizados por Hume-Rothery na predição de formação sólida extensiva para os elementos da liga em estudo. Os elementos considerados são:

1. Diferenças de tamanho atômico dos elementos de liga: A relação de raios atômicos do soluto ao solvente deve ser inferior a 15 %.
2. Estruturas cristalinas: Estruturas cristalinas semelhantes para solvente e soluto favorece a formação de solução sólida.
3. Valência: Grande solubilidade é favorecida quando o soluto e o solvente têm a mesma valência. Um metal de menor valência dissolve uma maior fração de átomos de maior valência, tanto que, um metal de maior valência dissolve menor fração atômica de um elemento de menor valência.
4. Eletronegatividade ( $\Delta\chi$ ): se a diferença de eletronegatividade for muito grande, os metais tendem a formar compostos intermetálicos em vez de soluções sólidas.

Tabela 4 - Parâmetros utilizados por Hume-Rothery como indicativos de formação de solução sólida extensiva.

Elemento	Raio atômico (nm)	Estrutura Cristalina	Eletronegatividade	Valência
Hf	0,208	HCP	1,30	2
Nb	0,198	CCC	1,60	1
Ta	0,200	CCC	1,50	2
Zr	0,206	HCP	1,33	2

Fonte: Hume-Rothery, 1968.

Sendo a liga composta por quatro elementos nas mesmas proporções atômicas, dos quais dois elementos apresentam estrutura HCP e raios atômicos muito próximos, e dois elementos com estrutura CCC e raios atômicos que diferem em 1%. A máxima variação dos raios atômicos é de aproximadamente 5%, permitindo a formação de solução sólida. Além disso, não há grandes diferenças de eletronegatividade e valências, deste modo é possível prever a formação de solução sólida, entretanto, é importante se determinar a estrutura cristalina que apresenta a liga, não sendo possível prever a estrutura apenas com base da regra de Hume-Rothery. Neste contexto, a liga equiatômica Hf-Nb-Ta-Zr foi gerada em três estruturas cristalinas diferentes, sendo estas as estruturas CCC, CFC e HCP com o intuito de se determinar qual estrutura apresenta maior equilíbrio termodinâmico, isto é, menor energia potencial e mais propícia à formação da liga.

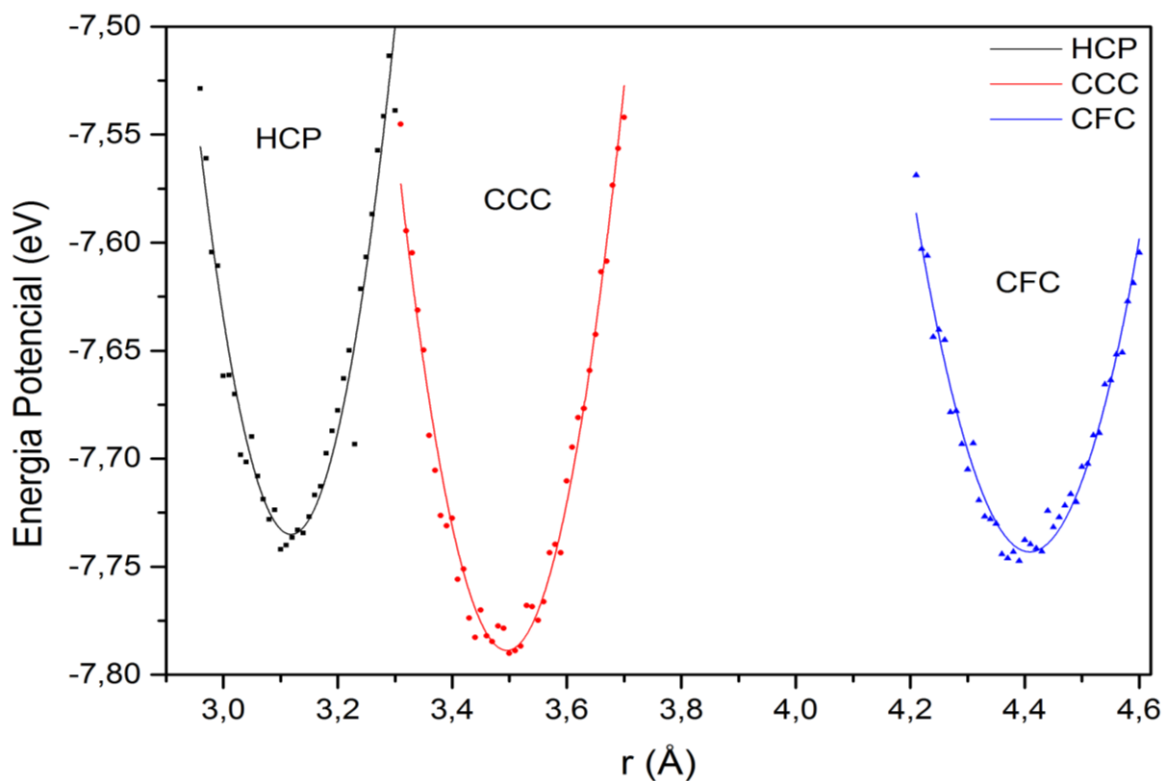
A Figura 12 apresenta as curvas de energia potencial em função da distância interatômica ( $r$ ) das três estruturas simuladas CCC, CFC e HCP. Pode-se observar que, embora relativamente próximos, os valores correspondentes aos pontos de vértice ou mínimos das curvas, são diferentes, não somente em valores de  $r$  mas também na energia potencial. Por ajuste das curvas por mínimos quadrados, pode-se extrair os valores da menor energia potencial e do parâmetro de rede para cada estrutura. A Tabela 5 apresenta os valores de ambos estes parâmetros para as três estruturas simuladas.

Tabela 5 - Valores de energia potencial e parâmetros interatômicos das estruturas cristalinas CCC, CFC e HCP em seus estados de equilíbrio termodinâmico.

Estrutura	CCC	CFC	HCP
Energia Potencial (eV)	-7,79	-7,73	-7,74
Parâmetro de Rede (Å)	3,52	4,43	3,14

Fonte: O autor, 2021.

Figura 12- Curvas de energia potencial versus distância interatômica.



Fonte: O autor, 2021.

De acordo com as curvas, pode-se observar que o menor valor de energia potencial corresponde à estrutura CCC, possuindo um parâmetro de rede de 3,52 Å. A estrutura e o parâmetro de rede determinados estão de acordo com os valores apresentados por Mishra, et al. (2020) que obtiveram uma estrutura CCC com um valor de 3,54 Å de parâmetro de rede para a liga de composição equiatômica do mesmo sistema. Os valores determinados neste trabalho, por simulação, são um pouco superiores aos valores experimentais, entretanto, são próximos ao valor de 3,43 Å determinado por Maiti e Steurer (2015) para a mesma liga equiatômica que foi

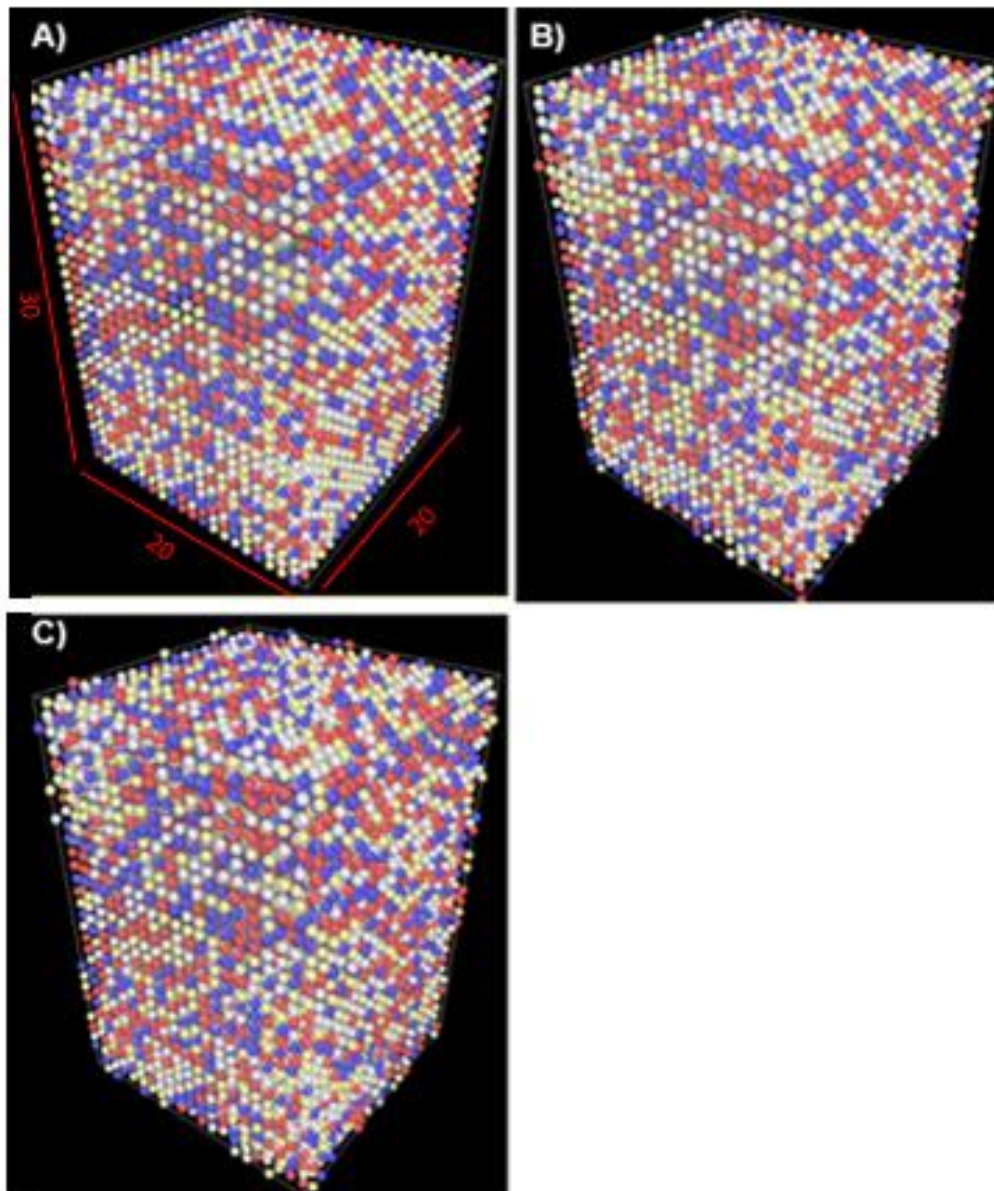
experimentalmente sintetizada por fusão a arco. Esta diferença é esperada pois, em dinâmica molecular, existem diversas limitações tais como a consideração da existência de um cristal perfeito livre de efeitos de superfície e sem defeitos (SCHIMIDT, et al. 2019). Contudo, é importante ressaltar que os valores determinados por experimentos reais também podem estar influenciados pelo erro sistemático dos equipamentos e das medições, que conduzem a valores diferentes determinados por pesquisadores de diferentes laboratórios. Em geral, valores com diferenças inferiores a 3% são considerados adequados dentro da margem de erro experimental. O valor determinado neste trabalho, via simulação, difere do valor experimental por aproximadamente 2,5%.

Determinada a estrutura estável da liga, um sistema composto por 24000 átomos, dispostos na rede CCC com dimensões de 20x20x30 unidades de rede, e composição equiatômica, foi submetido à minimização de energia com a finalidade de se obter um material com alguns defeitos estruturais, ou seja, mais próximo ao real. Esta amostra foi então aquecida a partir de 100 K até 300 K, e após se atingir esta temperatura, o sistema foi submetido à estabilização da liga nesta temperatura por um período de 1 ns, sob o ensemble NVT. O arquivo contendo as informações com o tipo de átomo e as posições de cada átomo no interior da caixa de simulação, durante o processo de aquecimento, foi criado para sua posterior visualização com o programa OVITO. A Figura 13 apresenta a evolução do sistema em função da temperatura, sendo a Fig. 13(A) o início do aquecimento a 100 K e a Fig. 13(B) corresponde à temperatura de 150 K, e a Fig. 13(C) ao final do processo de estabilização a 300 K. Pode-se observar na Fig. 13(A) que a liga apresenta uma estrutura com elevado grau de mistura dos seus componentes. Porém, há também alguma ordenação seletiva de grupos de átomos que pode estar associado à ordem química de curto alcance (CSRO), como foi determinado recentemente por Huang, et al. (2021) em seus estudos por dinâmica molecular utilizando um potencial MEAM. Os autores mostram que a liga apresenta alto grau de CSRO, cujos pares de átomos Hf-Zr e Nb-Ta foram preferidos na solução sólida da liga, no entanto, a ordem topológica na estrutura B2 que pode atuar como a incubação para a precipitação de fases secundárias.

À medida que a temperatura aumenta, pode-se observar na Fig. 13(B) que alguns átomos da superfície ocupam posições distintas gerando alguns defeitos que conduzem a estabilização da estrutura. Este fenômeno é mais visível à temperatura

de 300 K como se observa na Fig. 13(C), cuja atividade atômica aumentou e, aparentemente, alguns átomos se desprendem da caixa de simulação devido às maiores frequências e amplitudes de vibração em torno da posição de equilíbrio de rede. No entanto, este fenômeno é apenas visual, pois apresenta esta configuração devido às condições de contorno periódicas impostas ao sistema.

Figura 13- Configuração atômica da liga em A) 100K; B) 150K e C) 300K



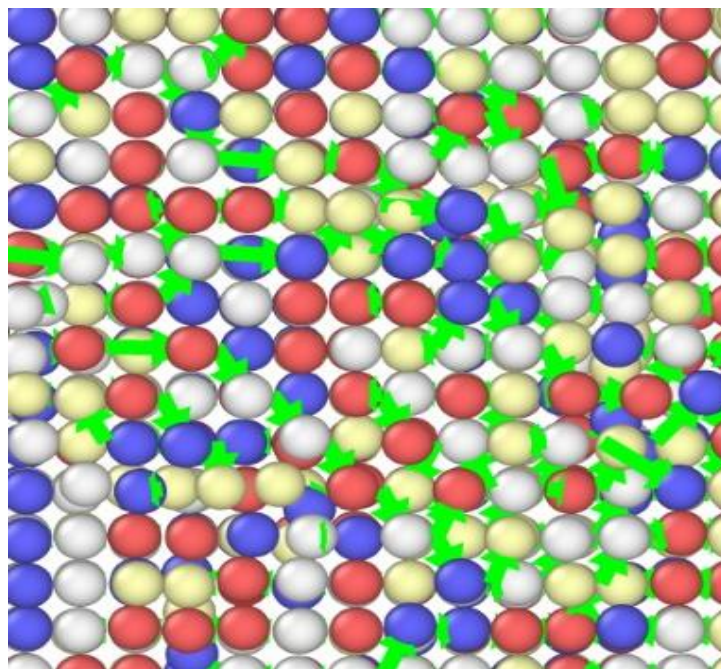
Legenda: As esferas vermelhas, azuis, amarelas e brancas representam os átomos de Hf, Nb, Ta e Zr, respectivamente.

Fonte: O autor, 2021.



A Figura 14 mostra os deslocamentos das posições da rede perfeita a 100 K. Os deslocamentos de rede observados têm em média cerca de 0,81 Å, representando distorções de rede de aproximadamente 0,76%. Estas distorções têm magnitude semelhante às encontradas na liga Fe–Ni–Cr–Co–Mn usando cálculos de primeiros princípios (OH et al., 2016) e mediante simulações de DM clássica (FARKASA e CARO, 2018).

Figura 14- Distorções de rede visualizadas como deslocamentos atômicos a partir das posições da rede perfeita CCC.



Legenda: As esferas vermelhas, azuis, amarelas e brancas representam os átomos de Hf, Nb, Ta e Zr, respectivamente.

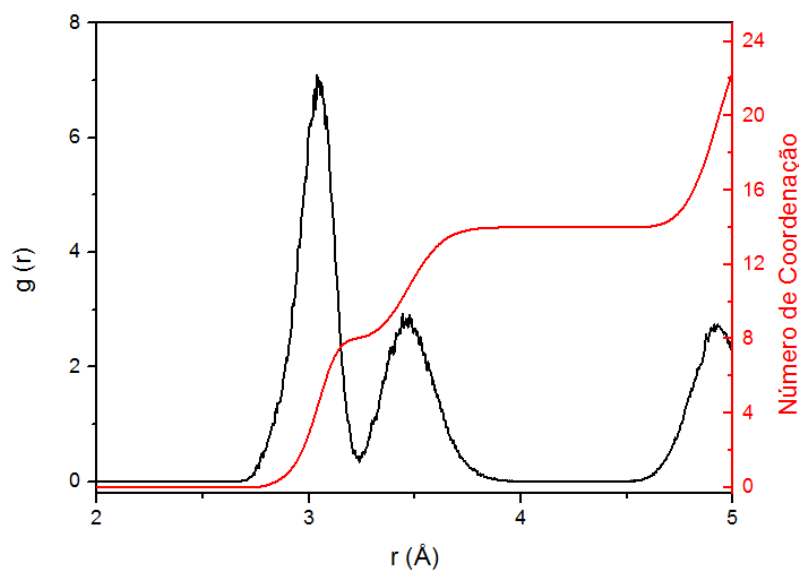
Fonte: O autor, 2021.

Para entender melhor a estrutura da liga durante a etapa de estabilização, foram utilizadas as funções de distribuição radial ou de pares totais e parciais que, como mencionado no tópico 3.1, são importantes ferramentas para análise de estruturas em DM.

A Figura 15 apresenta a curva correspondente à função de distribuição de pares totais,  $g(r)$ . A curva é formada por picos elevados e relativamente estreitos, característicos de a estrutura cristalina, entretanto, pode ser observado que a largura dos picos pode estar relacionada à distorção da rede gerada pela mistura de elementos com raios atômicos diferentes. Ademais, a curva ainda reforça de a estrutura gerada ser uma CCC distorcida, cujo primeiro pico apresenta sua máxima

intensidade num valor de  $r$  inferior a 3,5 Å, e o número de coordenação superior a oito, indicando que na estrutura CCC da LAEs há um empacotamento atômico mais eficiente do que na estrutura CCC monoatômica. Tal diferença é esperada e explicável pois a curva possui os dois primeiros picos bem próximos, pois trata-se de uma LAE que é formada por diferentes metais base, portanto, cada átomo gerador da estrutura possui raios atômicos distintos, ocasionando distorção severa da rede, logo para uma melhor caracterização deve-se considerar os dois primeiros picos.

Figura 15- Funções de distribuição de pares totais e número de coordenação.



Fonte: O autor, 2021.

As funções de distribuição radial parcial (FDRP) descrevem a variação da densidade em função da distância de um átomo de referência. Elas representam a probabilidade de se encontrar átomos em função da distância  $r$  a partir de um átomo central de referência. Para um elemento específico, a FDRP é expressa como:

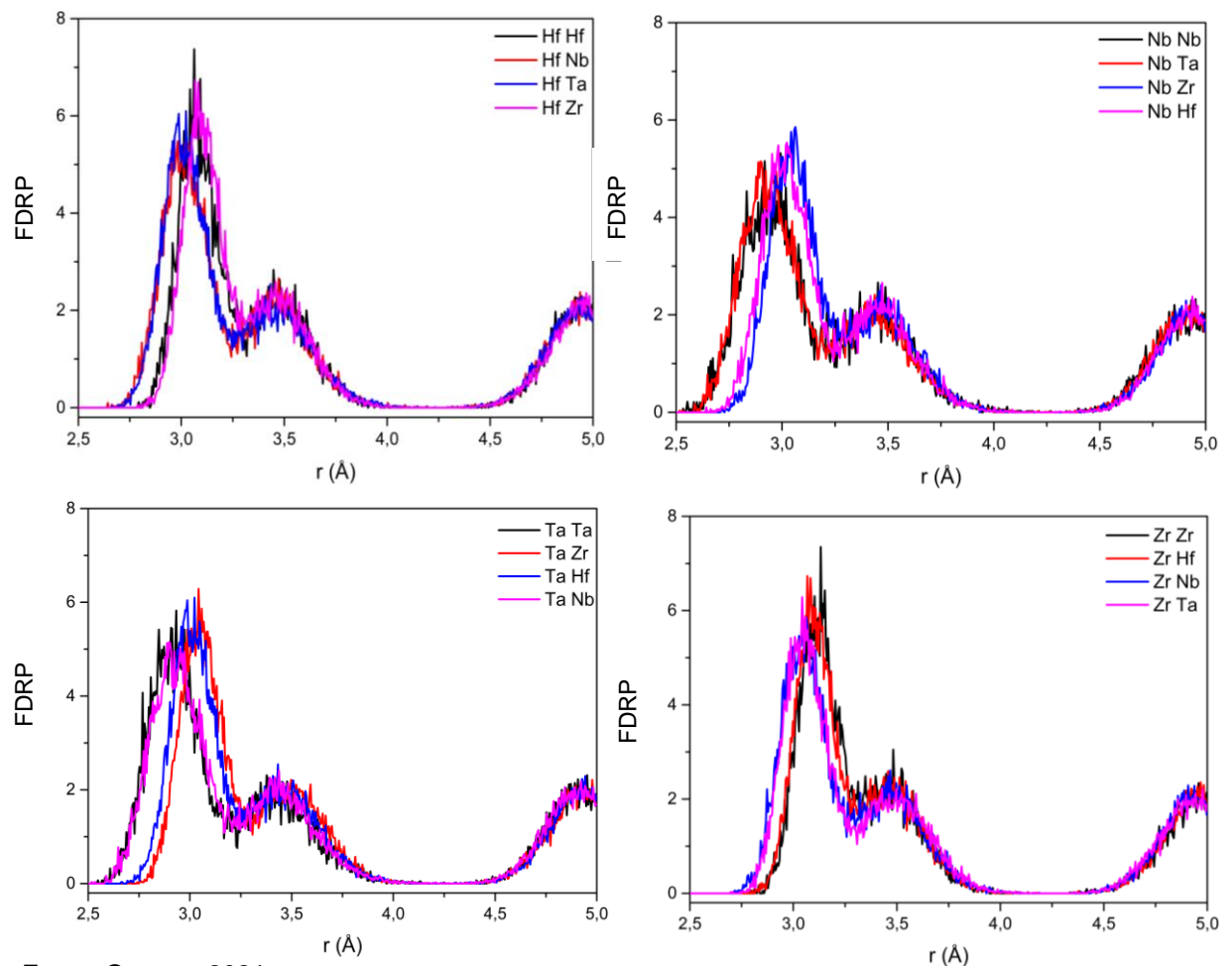
$$g \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N |\vec{r}_{ij}| \quad (25)$$

onde,  $g$  é a densidade numérica de átomos,  $N$  é o número total de átomos do sistema,  $N_{\alpha\beta}$  é o número de átomos de cada tipo e  $|\vec{r}_{ij}|$  é a separação entre os átomos  $i$  e  $j$ .

As curvas FDRP possuem um papel importante na caracterização do material, pois possibilitam investigar as ligações interatômicas primárias. Além de informar se a liga apresenta ordem atômica de curto alcance ou é completamente aleatória. As Figuras 16 de (A) até (D) mostram as funções de distribuição de pares parciais para

os pares Hf-Hf, Hf-Nb, Hf-Ta, Hf-Zr, Nb-Nb, Nb-Ta, Nb-Zr, Ta-Ta, Ta-Zr e Zr-Zr gerados por DM. Pode-se observar que as curvas que correspondem aos elementos Hf e Zr apresentam intensidades bastante superiores àsquelas dos elementos Ta e Nb, sendo as curvas do Nb as de menor intensidade. Isto é um indicativo da tendência de que os átomos de Nb estejam distribuídos aleatoriamente no sistema, entretanto, os elementos Hf e Zr tendem a se agrupar em pares idênticos. Além disso, ao analisar os inícios do aumento da intensidade das curvas FDRPs, pode-se notar que há dois grupos, em dependência do átomo de referência. Para o caso do Hf, os pares do primeiro grupo são Hf-Nb e Hf-Ta sendo que os pares do segundo grupo são Hf-Hf e Hf-Zr. Estes resultados estão em bom acordo com os dados de tamanho atômico dos elementos envolvidos nestes pares atômicos. Esta tendência é seguida em todos os outros casos em que o átomo de referência é o Nb, Ta ou Zr, sendo que os pares de menor distância de separação são Nb-Nb, Ta-Ta e Nb-Ta.

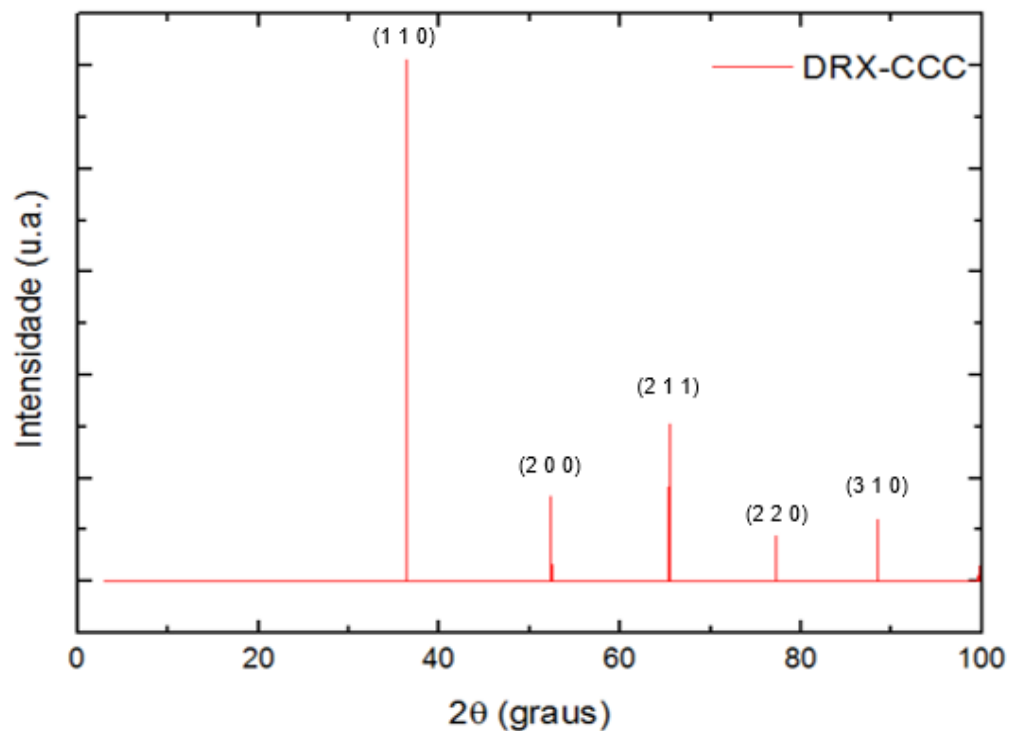
Figura 16- Funções de distribuição de pares parciais para os elementos Hf, Nb, Ta e Zr.



Fonte: O autor, 2021.

A Figura 17 exibe o difratograma simulado de DRX da LAE em estudo, obtido à temperatura de 300 K, sob a incidência de raios-X com comprimento de onda  $K\alpha$  do cobre. O diagrama exibe cinco picos correspondentes à estrutura do tipo CCC e ausência de largura dos picos devido ao caráter monocristalino. As distâncias interplanares estimadas do difratograma de acordo com a Lei de Bragg (Equação 19) são apresentadas na Tabela 6.

Figura 17- Difratograma simulado de DRX da LAE equiatômica Hf-Nb-Ta-Zr.



Fonte: O autor, 2021.

Tabela 6 – Planos, graus e distâncias interplanares.

Planos	$2\theta$ (graus)	Distância interplanar (Å)
(110)	36	2,495
(200)	52	1,759
(211)	65	1,435
(220)	77	1,238
(310)	88	1,110

Fonte: O autor, 2021.

Os resultados mostram que somente ocorre difração nos planos cuja soma dos índices de Miller ( $h + k + l$ ) é um número par. Os planos são relatados na literatura e estão representados na Tabela 7 e nos seus respectivos picos na Figura 17.

Tabela 7- Determinação dos planos difratores em cristais CCC.

Planos (h k l)	$h^2+k^2+l^2$	Soma	Planos difratores da CCC
(100)	$1^2+0^2+0^2$	1	...
(110)	$1^2+1^2+0^2$	2	(110)
(111)	$1^2+1^2+1^2$	3	...
(200)	$2^2+0^2+0^2$	4	(220)
(210)	$2^2+1^2+0^2$	5	...
(211)	$2^2+1^2+1^2$	6	(211)
...	...	7	...
(220)	$2^2+2^2+0^2$	8	(220)
(221)	$2^2+2^2+1^2$	9	...
(310)	$3^2+1^2+0^2$	10	(310)

Fonte: O autor, 2021.

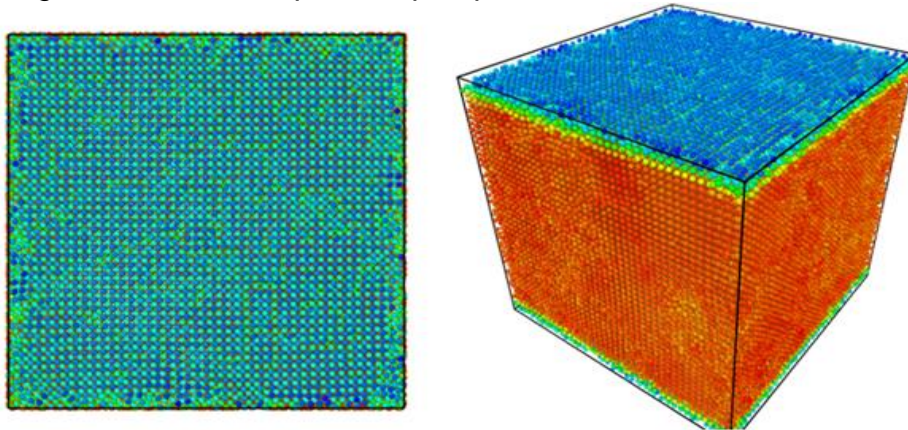
### 3.2 Análise das Propriedades Mecânicas

A determinação das propriedades mecânicas dos materiais é fundamental visando possíveis aplicações tecnológicas ou ainda para aprimorar as técnicas de processamento de componentes com características específicas. Neste trabalho, a dureza e o módulo elástico da liga equiatômica Hf-Nb-Ta-Zr foram determinados por meio de simulação computacional de ensaios de nanoindentação em amostras nanocristalinas na tentativa de entender o caráter anisotrópico destas propriedades no material. Inicialmente, a penetração ocorreu por meio do controle do deslocamento vertical de um indentador ou penetrador virtual esférico com diâmetro de 40 Å em três planos cristalográficos distintos: (001), (011) e (111). Curvas de carregamento-descarregamento foram traçadas e utilizando-se o método de Oliver-Pharr foram estimadas as propriedades mecânicas.

As Figuras 18 e 19, apresentam instantâneas da estrutura atômica da liga em diferentes estágios de um dos processos de nanoindentação. A Figura 18, corresponde às vistas superior e em perspectiva da estrutura inicial da liga que

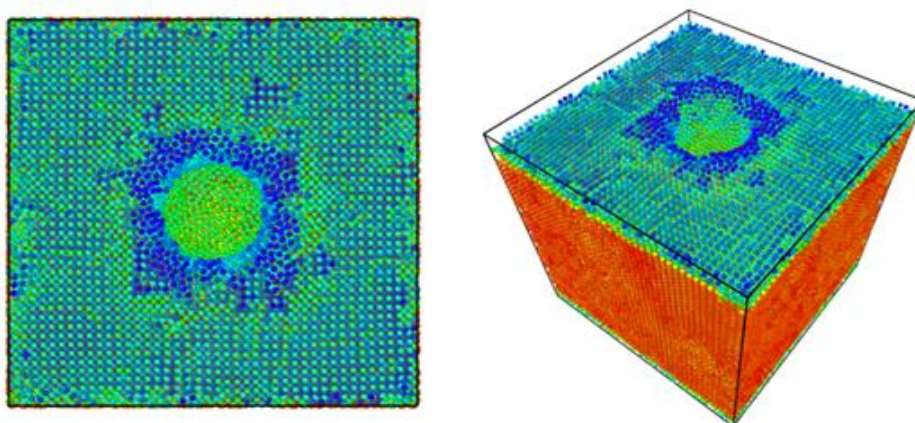
apresenta organização cristalina dos átomos arranjados na superfície superior, segundo o plano (001), no instante final do processo de estabilização da estrutura a 300 K. Por sua vez, a Figura 19 mostra a estrutura da liga após a indentação. Pode-se observar nestas figuras a existência de uma estreita região de átomos de tonalidade azul claro que não sofreram efeito direto do penetrador. Entretanto, ao se localizar em posições adjacentes a esta região, elas sofrem o efeito das tensões impostas pelo indentador produzindo severa deformação plástica. Contudo, a região que está localizada diretamente sob o indentador sofre deformação plástica localizada além da deformação elástica. A região recuperada após se retirar o penetrador conduz à imprecisão no cálculo da área para a determinação da dureza.

Figura 18- Vistas superior e perspectiva da estrutura inicial da liga.



Fonte: O autor, 2021.

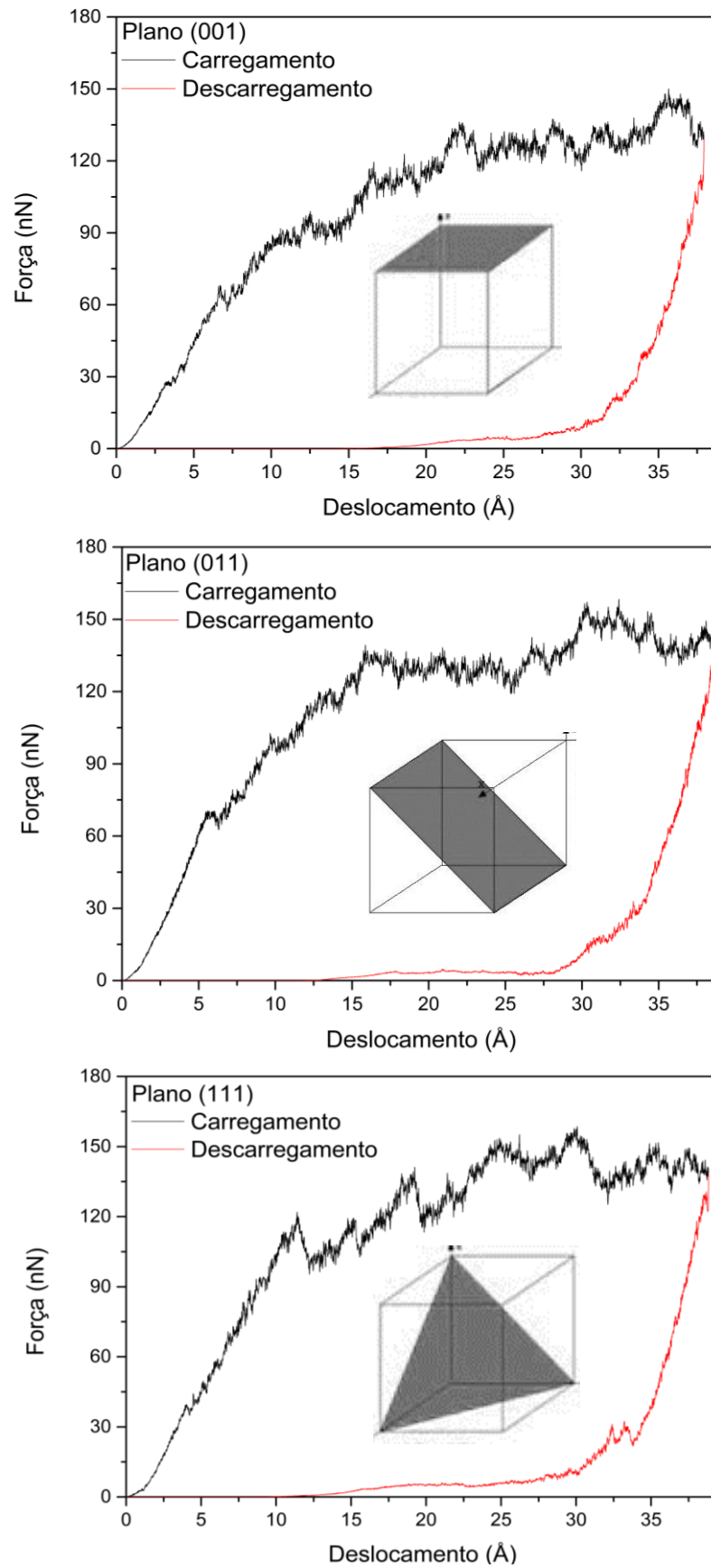
Figura 19- Vistas superior e perspectiva da estrutura indentada da liga.



Fonte: O autor, 2021.

A Figura 20 apresenta as curvas das fases de carregamento-descarregamento correspondentes à indentação contra as superfícies dos planos (001), (011) e (111) da estrutura cúbica de corpo centrado.

Figura 20- Curvas de carregamento-descarregamento dos planos.



Fonte: O autor, 2021.

Nas curvas de carregamento pode-se observar, inicialmente, a correlação linear entre a carga versus a profundidade de penetração do indentador. Dependendo do plano indentado, é possível observar uma quebra na linearidade, sendo os deslocamentos de 0,4, 0,7 e 0,5 Å para as superfícies dos planos (001), (011) e (111), respectivamente. Essas regiões lineares estão associadas à deformação elástica. Com o aumento da carga de indentação, inicia-se a deformação plástica do material, e as curvas de carregamento afastam da linearidade, sendo possível observar diversos serrilhamentos em função do plano de indentação. Ademais, foi observado que, geralmente, as tensões de von Mises foram concentradas em zonas em torno do indentador durante o carregamento de nanoindentação, entretanto há um aumento de tensão cisalhante que coincide com os serrilhamentos possivelmente devido à formação de maclas.

As curvas de carregamento apresentam uma região de deformação elástica que depende fortemente do plano cristalográfico em que a deformação foi aplicada. Além desta etapa, há uma redução da rigidez devido à deformação plástica evidenciada pela formação do serrilhamento, que em princípio, está associada à nucleação de discordâncias. Discordâncias são defeitos lineares dos cristais e sua movimentação depende dos sistemas de escorregamento ativos nos materiais, sendo o principal mecanismo de deformação plástica dos cristais. A análise de deformação, após a aplicação dos algoritmos CS, CNA e DXA para determinar a formação de discordâncias, não permitiu a sua detecção, portanto sendo, postulado que o principal mecanismo de deformação deste material seja a formação de maclas de deformação que não foram detectadas pelos algoritmos acima mencionados.

Nos cristais CCC, os sistemas de escorregamento principais têm discordâncias com vetores de Burgers  $\frac{1}{2}\langle 111 \rangle$  que se deslocam nos planos de deslizamento da família {110} e, neste estudo, estas discordâncias deveriam ser detectadas. Contudo, não foi possível sua identificação, e deste modo os serrilhamentos observados nas curvas de carregamento, durante a indentação, foram associadas ao mecanismo de formação de nanomaclas. É importante ressaltar que diversos estudos de deformação das LAEs relatam que os principais mecanismos de deformação plástica são as maclas, em vez do mecanismo de discordâncias, e que isto está relacionado à baixa energia de falha de empilhamento (DING, et al. 2018), resultados de bom acordo com os obtidos neste trabalho.



Após atingir a penetração de 36 Å, ocorreu o descarregamento, que ocorre com declividade semelhante ao do carregamento. As curvas de carregamento mostram maiores valores de força de indentação máxima para o plano de indentação (011) do que para os outros dois planos. Este fato é esperado, visto que as estruturas cristalinas CCC apresentam maior densidade atômica no plano (011), embora sem grande superioridade em relação a outros planos como (112) e (123). Além disso, a estrutura CCC não tem planos de máxima compactação, supercompactos, como existem nas estruturas CFC e HCP. A densidade atômica dos planos CCC para metais puros se reduzem na ordem 0,68 (011); 0,59 (001) e 0,57 (111). Entretanto, estes valores apresentam desvios para ligas de alta entropia, mesmo com estrutura cúbica única, devido à distorção da rede, ocasionando algum efeito nas curvas de nanoindentação.

Por outro lado, a família de direções <111> da estrutura CCC apresenta maior densidade atômica linear, e é perpendicular ao plano de indentação (111). Neste caso, alguns planos da família {011} se interceptam, portanto, os planos da família {011} atuam como planos de maclas durante a deformação, permitindo maior deformação plástica evidenciado nas discretas quedas de carga nas curvas de carregamento durante a indentação e que não são observadas nas indentações dos demais planos cristalográficos.

O método de Oliver-Pharr permitiu a determinação da dureza e do módulo de elasticidade baseando-se na curva de descarregamento. Os estudos das curvas de descarregamento de diferentes materiais mostraram que em todos os casos a função foi representada por uma lei de potência do tipo (OLIVER e PHARR, 1992):

$$P = B(h - h_f)^m \quad (26)$$

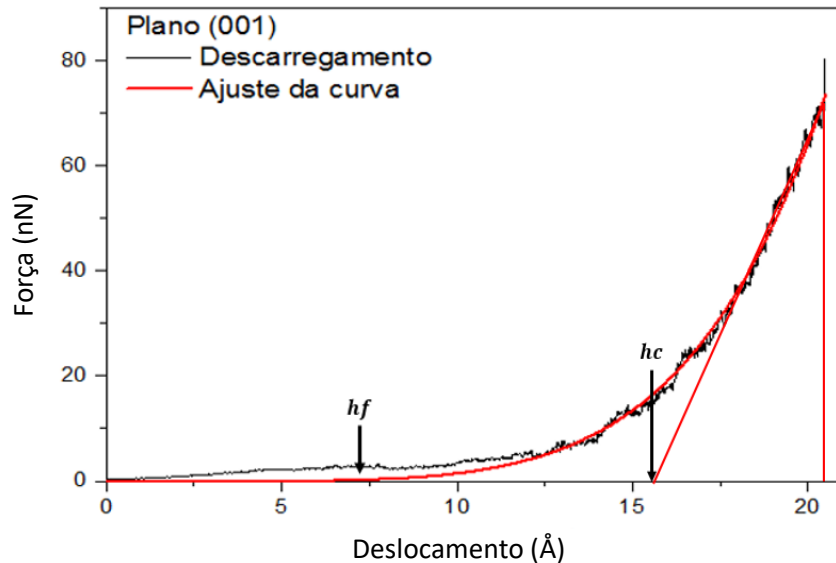
Onde:  $P$  é a força,  $h$  a profundidade,  $B$  e  $m$  são constantes obtidas do ajuste da curva.

Utilizando a metodologia de Oliver-Pharr as curvas de descarregamento foram ajustadas, o  $h_f$  que representa o valor de deslocamento quando a força possui o valor zero é determinado, e na sequência calcula-se a rigidez do contato,  $S$ , pela derivada da curva em relação ao  $hmáx$ .

$$S = \frac{dF}{dh} \quad (27)$$

A Figura 21 mostra a curva de descarregamento na análise de nanoindentação da liga quando o eixo z da estrutura cristalina está alinhado com a direção [001]. Pode-se observar os parâmetros  $h_f$  e  $h_c$  determinados a partir da superposição da linha reta a partir do ponto de descarregamento na curva de nanoindentação.

Figura 21 - Aplicação do método de Oliver- Pharr.



Fonte: O autor, 2021.

Antes de continuar os cálculos para determinação da dureza e módulo elástico, é necessário obter o deslocamento de contato ( $h_c$ ) e, posteriormente, o raio de contato ( $a_c$ ). O deslocamento de contato pode ser obtido de duas maneiras, a primeira por meio do ponto em que a derivada da curva ajustada corta o eixo das abscissas ou pela Equação 11 apresentada no item 2.4.3. Posteriormente, o  $h_c$  e o raio do penetrador ( $r$ ) é utilizado no cálculo do raio de contato pela Equação 28:

$$a_c = \sqrt{2h_cr - h_c^2} \quad (28)$$

Os cálculos corretos do  $h_c$  e posteriormente do  $a_c$  são imprescindíveis para obter a área de contato correta, pois sabe-se que ao se retirar o penetrador a região da amostra tende a recuperar a deformação elástica, causando alteração da área indentada e conseqüentemente na dureza e módulo elástico. Para determinação da

área de contato, dureza e módulo de elasticidade são utilizadas as Equações 29, 30 e 31, respectivamente.

$$A_c = \pi a_c^2 \quad (29)$$

$$H = \frac{F_{m\acute{a}x}}{A_c} \quad (30)$$

$$E = \frac{\sqrt{\pi} S}{2 \sqrt{A_c}} \quad (31)$$

A partir da curva de descarregamento e com base no método de Oliver-Pharr, foram estimados o módulo de elasticidade e a dureza para cada plano. Os valores são apresentados na Tabela 8. Pode-se observar que os resultados correspondentes aos planos (011) e (111) são relativamente próximos, e diferentes daqueles do plano (001). Este comportamento evidencia o caráter anisotrópico das propriedades na escala nanométrica. Os resultados de módulo de elasticidade são satisfatórios, entretanto, os valores de dureza são relativamente elevados. Estes resultados estão em bom acordo com os resultados obtidos por Senkov, et al. (2013), que pesquisaram LAEs constituídas por elementos refratários com baixa densidade específica (V, Zr, Cr, Nb e Ti). Estes pesquisadores obtiveram elevadas dureza e resistência mecânica para as ligas estudadas. Tal comportamento foi creditado à desordem das fases CCC formadas devido ao elevado número de componentes, no caso, cinco.

Tabela 8 - Parâmetros calculados pelo método de Oliver-Pharr.

Plano	F <sub>máx</sub> (nN)	h <sub>f</sub> (nm)	S (N/mm)	h <sub>c</sub> (nm)	a <sub>c</sub> (nm)	A <sub>c</sub> (nm <sup>2</sup> )	H (GPa)	E (GPa)
(001)	129	2,25	167,29	3,21	1,59	7,94	16,21	52,59
(011)	142	2,21	174,03	3,23	1,57	7,76	18,33	55,37
(111)	139	2,25	173,43	3,25	1,56	7,65	18,12	55,54

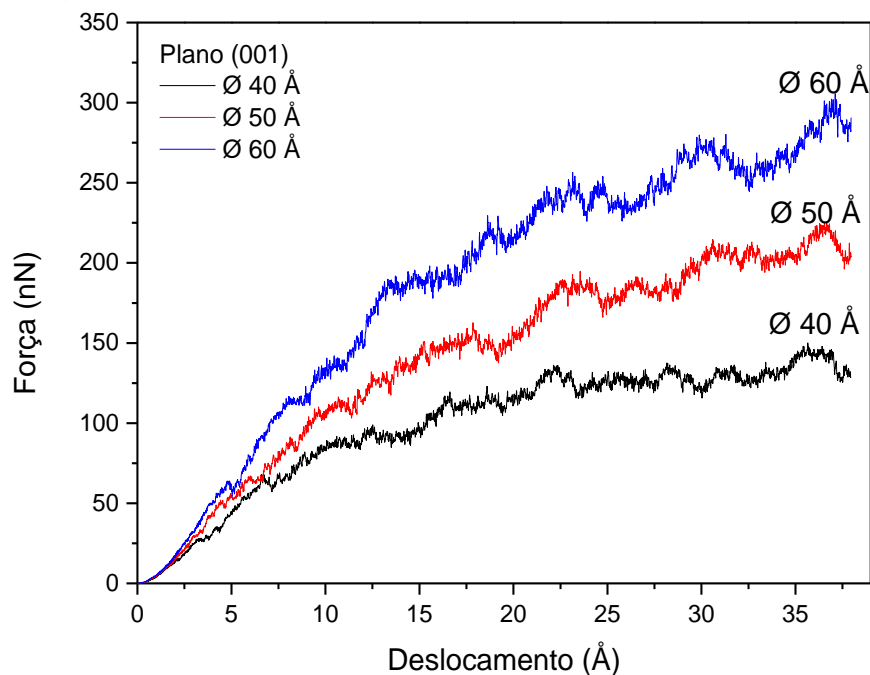
Fonte: O autor, 2021.

### 3.3 Influência da temperatura, tamanho do indentador e velocidade de deformação na nanoindentação

Para se ter um melhor entendimento da resposta mecânica da liga foram realizadas simulações de nanoindentação em diferentes cenários, modificando-se alguns importantes parâmetros tais como o diâmetro do indentador, a velocidade de penetração e a temperatura.

A Figura 22 apresenta o gráfico da nanoindentação para diferentes raios de indentador para um mesmo plano. Pode-se observar que as curvas seguem um comportamento semelhante, para pequenos valores de penetração do indentador, de até aproximadamente 2 Å. Com o aumento do deslocamento as curvas de carregamento se afastam uma das outras, sendo necessária a aplicação de maiores valores de força para maiores valores do tamanho do indentador. Tal fato pode ser explicado pela influência da maior área de contato do penetrador com a amostra, ou seja, indentadores maiores entram em contato com um maior número de átomos, exigindo maiores valores de forças na penetração.

Figura 22 - Efeito do tamanho do indentador na indentação do plano superficial (001) da liga de alta entropia Hf-Nb-Ta-Zr.



Fonte: O autor, 2021.

Por outro lado, ao se determinar os valores de dureza e dos módulos elásticos observa-se um comportamento inverso. Há uma diminuição dos valores da dureza para maiores valores do diâmetro do indentador, no entanto, os valores do módulo elástico aumentam. Ambos os valores de dureza e módulo elástico para os diferentes diâmetros do indentador são apresentados na Tabela 9.

Tabela 9 - Valores de dureza e módulo elástico em função do diâmetro do indentador e temperatura.

<b>Plano (001)</b>				
<b>Diâmetro do Indentador (Å)</b>	<b>Dureza a 10 K (GPa)</b>	<b>Dureza a 300 K (GPa)</b>	<b>Módulo Elástico a 10 K (GPa)</b>	<b>Módulo elástico a 300 K (GPa)</b>
40	16,21	14,87	52,59	42,36
50	11,25	10,40	52,76	50,86
60	10,33	10,07	63,07	61,80
<b>Plano (011)</b>				
<b>Diâmetro do Indentador (Å)</b>	<b>Dureza a 10 K (GPa)</b>	<b>Dureza a 300 K (GPa)</b>	<b>Módulo Elástico a 10 K (GPa)</b>	<b>Módulo elástico a 300 K (GPa)</b>
40	18,33	17,39	55,37	47,58
50	12,01	11,84	56,22	46,17
60	11,56	11,58	63,21	61,15
<b>Plano (111)</b>				
<b>Diâmetro do Indentador (Å)</b>	<b>Dureza a 10 K (GPa)</b>	<b>Dureza a 300 K (GPa)</b>	<b>Módulo Elástico a 10 K (GPa)</b>	<b>Módulo elástico a 300 K (GPa)</b>
40	18,12	19,35	55,54	50,42
50	12,01	13,13	58,98	53,66
60	11,56	12,02	63,21	61,64

Fonte: O autor, 2021.

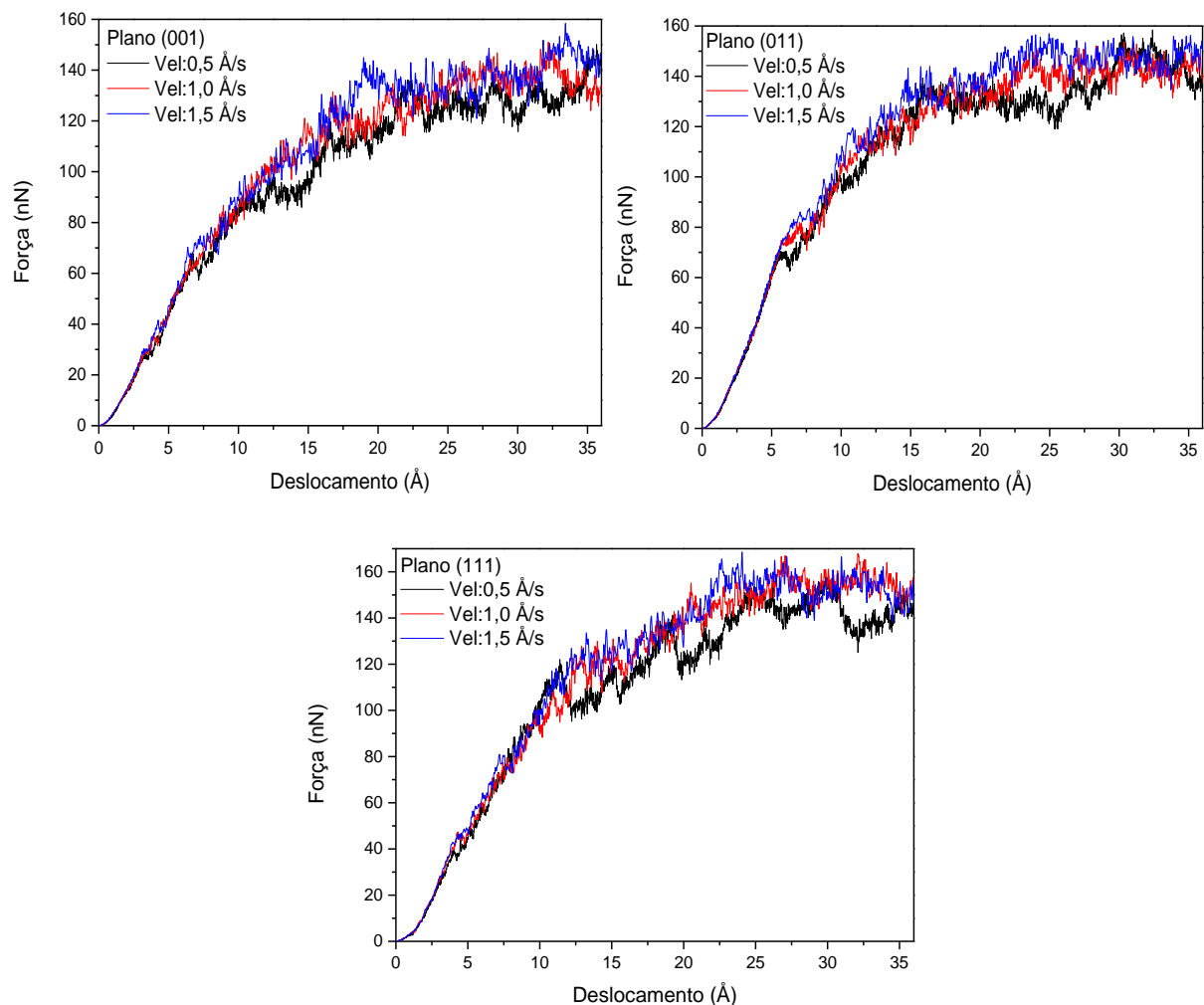
Os resultados indicam, que apesar de ocorrer a diminuição dos valores de dureza ao deformar a liga, utilizando indentadores de maiores diâmetros, é necessária a aplicação de cargas maiores. Isto é, possuem a menor relação força por área de impressão para o mesmo valor de deslocamento. Já o módulo elástico segue a relação direta de proporcionalidade entre a força aplicada com o tamanho do indentador. Tal resposta se repete para os demais planos.

A Tabela 9 traz, ainda, os valores de dureza e módulo elástico para as temperaturas de 300 K e 10 K, respectivamente. Comparando os valores da nanoindentação a 10 e 300 K nota-se uma diminuição dos valores com o aumento da temperatura. Resultados esperados, pois a elevação de temperatura favorece a movimentação atômica seja esta mediante a possível movimentação de discordâncias (BARBOZA, et al., 2021) ou a formação de maclas de deformação, causando a diminuição do módulo elástico. Importante salientar que à temperatura de 10 K a vibração atômica é mínima e o efeito da energia cinética é muito pequeno, entretanto, estes efeitos se tornam mais ativos a 300 K. Em relação à dureza, como foi mencionado anteriormente, o aumento da temperatura possui como consequência a diminuição da energia potencial, isto é, a força de interação atômica diminui e a energia cinética aumenta, devido as vibrações atômicas com maiores frequências e amplitudes, tornando a amostra mais suscetível a deformação plástica ocasionada pelo penetrador. Curiosamente, o plano (111) não repetiu o padrão dos demais, pois apesar de apresentar diminuição do módulo elástico com a elevação da temperatura, ocorreu um acréscimo nos valores de dureza. Fato esse não esperado e não esclarecido no presente trabalho, tornando necessário estudos posteriores para seu melhor entendimento.

Por outro lado, é amplamente conhecido o efeito da taxa de deformação nas propriedades mecânicas dos materiais, fenômeno visível especialmente em ensaios de tração (BARBOZA, et al., 2020), onde se observa que maiores taxas de deformação conduzem ao aumento das tensões de escoamento quanto do limite de resistência a tração (MACHADO e FREITAS, 2010). Para observar se este comportamento se cumpre nos ensaios de nanoindentação das ligas de alta entropia, ensaios de nanoindentação foram realizados a três diferentes velocidades de indentação. A Figura 23 apresenta as curvas de nanoindentação, durante a etapa de carregamento, para os planos analisados com três velocidades de penetração distintas e utilizando um penetrador com diâmetro de 40 Å. Pode-se observar que para o plano (001), inicialmente as curvas possuem um comportamento similar de deformação linear até um deslocamento de aproximadamente 3 Å, onde existe a quebra da linearidade. A linearidade retorna em 4,6 Å, mantendo-se até aproximadamente 7,0 Å. O plano (011) apresenta uma perfeita linearidade inicial para os três valores de velocidade, cerca de 6,0 Å. Já o plano (111), como esperado,

apresentou a maior deformação linear para ambas as velocidades, próximas de 11 Å, razão explicada anteriormente, que relaciona a maior densidade atômica linear e os planos de maclas ocasionados pela família dos planos {011} com a maior deformação plástica. Após a quebra de linearidade nos três planos, as curvas mostram um comportamento padrão entre si, evidenciando intenso serrilhamento, contudo, as curvas se afastam um pouco não sendo notória a diferença. Este comportamento similar e próximo está relacionado aos valores próximos da taxa de deformação. Possivelmente maiores diferenças das velocidades de indentação permitam uma clara evidência na resposta mecânica, contudo neste trabalho não fica bem estabelecida essa relação.

Figura 23 - Efeito da velocidade de penetração nos planos da LAE Hf-Nb-Ta-Zr.



Fonte: O autor, 2021.

## CONCLUSÕES

Neste estudo, foi apresentada a metodologia para construir e prever características estruturais e mecânicas em nanoescala da liga de alta entropia (LAE) monofásica Hf-Nb-Ta-Zr de composição equiatômica, usando a técnica de dinâmica molecular. Foram estudados os efeitos da alta entropia e da distorção de rede severa no comportamento elástico e plástico da LAE durante a nanoindentação em termos de morfologia da superfície, carga e deslocamento. Não foi possível detectar a nucleação de discordâncias, sendo atribuído às maclas de deformação como sendo o principal mecanismo de deformação plástica na liga Hf-Nb-Ta-Zr que se organiza como cúbica de corpo centrado – CCC.

A morfologia e as tensões de von Mises indicaram que átomos adjacentes aos indentados sofrem deformação geralmente plástica, e também recuperação elástica após o descarregamento. Este fenômeno ocasiona imprecisão no cálculo de dureza. A dureza determinada à temperatura de 10 K pelo método de Oliver-Pharr e penetrador com 40 Å de diâmetro variou entre 16,21 a 18,33 GPa, enquanto o módulo elástico ficou na faixa de 52-56 GPa. Os valores relativamente elevados ocorrem devido à elevada distorção da rede cristalina que a alta entropia ocasiona. Há ainda mudanças na energia de falha de empilhamento causando alta resistência mecânica e alta dureza. As curvas de carregamento mostram forças de indentação máximas para o plano (011) do que para os outros planos, pois o plano (011) em estruturas CCC apresentam maior densidade atômica. Alguns planos da família {011} se interceptam, portanto, estes planos atuam como planos de maclas durante a deformação, permitindo maior deformação plástica e evidenciado nas discretas quedas de carga nas curvas de carregamento durante a indentação. Este fenômeno não é observado nos demais planos cristalográficos.

As funções de distribuição radial parcial (FDRP) indicaram ordenação de curto e longo alcance, características de estrutura cristalina. Observa-se ainda uma tendência de ligação entre átomos de Hf e Zr, enquanto Nb e Ta apresentam uma maior afinidade com a tendência de formação de ordem química de curto alcance entre estes pares de átomos. Tal relacionamento entre os pares são atribuídos aos valores próximos de raio atômico e eletronegatividade, assim como o tipo de estrutura do elemento puro.



O aumento dos diâmetros dos indentadores resultou em forças mais elevadas. Quanto à dureza e ao módulo elástico, observam-se um comportamento inverso. A diminuição de dureza ocorre devido à menor pressão para o mesmo deslocamento.

A elevação da temperatura de 10 para 300 K durante a nanoindentação diminuiu um pouco a dureza e o módulo elástico, sugerindo haver alta estabilidade estrutural. Inclusive ocorrendo acréscimo de dureza no plano (111), fato esse não esperado.

### **Trabalhos futuros**

Como sugestão para trabalhos futuros, podem ser destacadas as seguintes etapas:

1. Utilizar algoritmos específicos para análise de metais com estrutura CCC, a fim de detectar defeitos típicos.
2. Realizar simulações de nanoindentação em temperaturas elevadas, com o intuito de esclarecer o acréscimo de dureza no plano (111).
3. Empregar maiores diferenças nas velocidades de indentação, assim permitindo uma maior clareza da resposta mecânica.
4. Simular e Avaliar o aprisionamento do hidrogênio na estrutura da liga.

## REFERÊNCIAS

- ALBERS, A.P.F. et al. Um método simples de caracterização de argilominerais por difração de raios X. *Cerâmica*. v. 48, n. 305, p. 34–37, 2002.
- BARBOZA, A.M. *Deformation mechanisms and properties of nanocrystalline Al, Ni and Al<sub>80</sub>Ti<sub>15</sub>Ni<sub>5</sub> alloy: A molecular dynamics study*. 2021. Tese de doutorado, Instituto Politécnico da Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Nova Friburgo, 2021
- BARBOZA, A. M.; BASTOS, I. N.; ALIAGA, L.C.R. Molecular dynamics simulations of the mechanical behavior of nanostructured and amorphous Al<sub>80</sub>Ti<sub>15</sub>Ni<sub>5</sub> alloy, *Revista Facultad de Ingeniería*, 2021. (DOI: <https://doi.org/10.17533/udea.redin.20201009>)
- BENDAVID, A.; MARTIN, P.; TAKIKAWA, H. Deposition and modification of titanium dioxide thin films by filtered arc deposition. *Thin Solid Films*. n. 360, p. 241–249, 2000.
- BORTOLETO, E.M. *Comportamento tribo-mecânico e desgaste adesivo de materiais em nanoescala: análises por dinâmica molecular e mecânica do contínuo*. 2015. Tese de doutorado, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2015.
- BROTZEN, F.R.; STANLEY, C.M. Mechanical testing of thin films. *International Materials Reviews*. n. 39, p. 24–45, 1994.
- FISCHER-CRIPPS, A. C. *Introduction to Contact Mechanics*. 2. ed. United States of America: Frederick F. Ling, 2007.
- BUENO, J.C. *Desenvolvimento da técnica de identificação de fases por metalografia óptica com nanoindentação em liga inoxidável com efeito de memória de forma*. 2005. Dissertação de mestrado, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2005.
- CANTOR, B. et al. Microstructural development in equiatomic multicomponent alloys. *Materials Science and Engineering: A*. v. 375–377, p. 213–218, 2004.
- CARVALHO, I. et al. Introdução a modelagem molecular de fármacos no curso experimental de química farmacêutica. *Química Nova*. v. 26, n. 3, p. 428–438, 2003.
- COLEMAN, S.; SPEAROT, D.; CAPOLUNGO, L. Virtual diffraction analysis of Ni [010] symmetric tilt grain boundaries. *Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering*. v. 21, n. 5, p. 1187–1203, 2013.
- DAW, M.S.; BASKES, M.I. Embedded-atom method: derivation and application to impurities, surfaces, and other defects in metals. *Physical Review B*. v. 29, n. 12, p. 6443–6453, 1984.
- DING, J. et al. Tunable stacking fault energies by tailoring local chemical order in CrCoNi medium-entropy alloys. *Proceedings of the National Academy of Sciences*. v. 115, n. 36, p. 8919–8924, 2018.

DUCHEYNE, P. et al. *Comprehensive Biomaterials*. 1. ed. United States of America: Elsevier Science, 2011.

EPIPHANIOU, N. *Modelling of Dynamic Friction Across Solid Material Interfaces Using Molecular Dynamics Techniques*. 2010. Cranfield University, Cranfield, 2010.

FARKASA, D.; CARO, A. Model interatomic potentials and lattice strain in a high-entropy alloy. *Journal of Materials Research*. v. 33, n. 19, p. 3218–3225, 2018.

FALK, M. et al. Interactive GPU-based visualization of large dynamic particle data. *Morgan & Claypool Publishers*. v. 4, n. 3, p. 1–121, 2016.

FICHTHORN, K.A.; WEINBERG, W.H. Theoretical foundations of dynamical Monte Carlo simulations. *The Journal of Chemical Physics*. v. 95, n. 2, p. 1090–1096, 1991.

GAO, M.C. et al. *High-Entropy Alloys*. 1. ed. Suíça: Springer, 2016.

GARCIA, F.C.; MONTEIRO, S.N. Histórico e processamento das ligas metálicas de alta entropia. Congresso Anual da ABM – Internacional, parte integrante da ABM week. São Paulo: 2018.

GIBBS, J.W. A method of geometrical representation of the thermodynamic properties of substances by means of surfaces. *Transactions of the Connecticut Academy of Arts and Sciences*. v. 2, p. 382–404, 1873

GLUDOVATZ, B. et al. A fracture-resistant high-entropy alloy for cryogenic applications. *Science*. v. 345, p. 1153–1158, 2014.

GONÇALVES, T.M.C. *Soldadura TIG da liga de alta entropia CrMnFeCoNi*. 2019. Dissertação de mestrado, Universidade Nova de Lisboa, Lisboa, 2019.

STACHOWIAK, G. W.; BATCHELOR, A. W. *Experimental Methods in Tribology*. 1. ed. The Netherlands: Elsevier Science, 2004.

HE, F. et al. Phase separation of metastable CoCrFeNi high entropy alloy at intermediate temperatures. *Scripta Materialia*. v. 126, p. 15–19, 2017.

HOCKNEY, R.; EASTWOOD, J. *Computer simulation using particles*. 1. ed. United States of America: CRC Press, 1989.

HUANG, X. et al. Atomistic simulation of chemical short-range order in HfNbTaZr high entropy alloy based on a newly-developed interatomic potential. *Materials & Design*. v. 202, 2021.

HUME-ROTHERY, W. *Estruturas das Ligas de Ferro*. 1. ed. São Paulo: Edgard Blücher, 1968.

JIAO, Z.M. et al. Nanoindentation characterised plastic deformation of a Al 0.5 CoCrFeNi high entropy alloy. *Materials Science and Technology*. v. 31, n. 10, p. 1244–1249, 2015.

KELCHNER, C.L.; PLIMPTON, S.J.; HAMILTON, J.C. Dislocation nucleation and defect structure during surface indentation. *Physical Review B*. v. 58, n. 10, p. 11085–11088, 1998.

LAI, M.; ZHANG, X.; FANG, F. Nanoindentation-induced phase transformation and structural deformation of monocrystalline germanium: *A molecular dynamics simulation investigation*. *Nanoscale Research Letters*. v. 1, n. 8, p. 1–9, 2013.

LENNARD-JONES, J.E. Cohesion. *Proceedings of the Physical Society*. v. 43, n. 5, p. 461–482, 1931.

LEACH, A. *Molecular Modelling: Principles and Applications*. 1. ed., Prentice Hall, 2001.

LI, J. et al. Atomic-scale analysis of nanoindentation behavior of high-entropy alloy. *Journal of Micromechanics and Molecular Physics*. v. 1, n. 1, p. 1650001, 2016.

LILENSTEN, L. et al. Design and tensile properties of a bcc Ti-rich high-entropy alloy with transformation-induced plasticity. *Materials Research Letters*. v. 5, n. 2, p. 110–116, 2017.

LU, Z. et al. Nanoindentation of Zr by molecular dynamics simulation. *Journal of Nuclear Materials*. v. 467, p. 742–757, 2017.

LUCAS, M.S. et al. Absence of long-range chemical ordering in equimolar FeCoCrNi. *Applied Physics Letters*. v. 100, p. 1208–1215, 2012.

MA, X. L.; YANG, W. Molecular dynamics simulation on burst and arrest of stacking faults in nanocrystalline Cu under nanoindentation. *Nanotechnology*. v. 14, n. 11, p. 1208–1215, 2003.

MACHADO, C. C.; FREITAS, M. C. Influência da taxa de deformação. *Cadernos UNIFOA*. v. 5, p. 106–118, 2010.

MADEIRA, L.; VITIELLO, S.A. A função radial de distribuição de pares para sistemas Lennard-Jones bidimensionais. *Revista Brasileira de Ensino de Física*. v. 34, n. 4, p. 1–3, 2012.

MAITI, S.; STEURER, W. Structural-disorder and its effect on mechanical properties in single-phase TaNbHfZr high-entropy alloy. *Acta Materialia*. v. 106, p. 87–97, 2016.

MATTOS, L.Y. *Simulação termodinâmica de ligas de alta entropia à base de TiZrNb*. 2017. Trabalho de conclusão de curso, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2017.

MEDEIROS, M.M. *Propriedades mecânicas da liga Ti<sub>34</sub>Cu<sub>36</sub>Ni<sub>8</sub>Zr<sub>22</sub> e (TiZr)<sub>80</sub>C<sub>012</sub>Fe<sub>8</sub>*. 2012. Tese de doutorado, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2012.

MICHÉL, M.D. *Propriedades mecânicas e fraturas induzidas por nanoindentação em filmes de carbono amorfo hidrogenado*. 2005. Tese de doutorado, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2005.

MIRACLE, D. et al. Exploration and development of high entropy alloys for structural applications. *Entropy*. v. 16, p. 494–525, 2014.

MIRACLE, D.; SENKOV, O. A critical review of high entropy alloys and related concepts. *Acta Materialia*. v. 122, p. 448–511, 2017.

MOEIN, S.; MOUSAVI, R.; ZHANG, Y. Interatomic potentials transferability for molecular simulations: a comparative study for platinum, gold and silver. *Scientific Reports*. v. 8, p. 2424, 2018.

MURTY, B.S.; YEH, J.W.; RANGANATHAN, S. *High-Entropy Alloys*. 1. ed. Suíça: Butterworth-Heinemann, 2014.

NAMBA, A.M.; SILVA, V.B.; SILVA, C.H.T.P. Dinâmica molecular: teoria e aplicações em planejamento de fármacos. *Eclética Química*. v. 33, n. 4, p. 13–23, 2008.

NASCIMENTO, F.C. *Nanoindentação em superfícies de ferro e aço endurecidas por implantação de nitrogênio e pós bombardeadas com argônio*. 1998. Dissertação de mestrado, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 1998.

NORSKOV, J.K. Covalent effects in the effective-medium theory of chemical binding: Hydrogen heats of solution in the 3d metals. *Physical Review B*. v. 26, p. 2875–2885, 1982.

OH, H.S. et al. Lattice distortions in the FeCoNiCrMn high entropy alloy studied by theory and experiment. *Entropy*. v. 18, n. 9, p. 1–18, 2016.

OLIVER, W.C.; PHARR, G.M. An improved technique for determining hardness and elastic-modulus using load and displacement sensing indentation experiments. *Journal of Materials Research*. v. 7, n. 6, p. 1564–1583, 1992.

E. PAQUET; VIKTOR, H.L. Molecular Dynamics, Monte Carlo Simulations, and Langevin Dynamics: A Computational Review. *BioMed Research International*. n. 9, p. 1–18, 2015.

PEDROZA, L.S. *Método de Monte Carlo utilizando cálculos de energia total ab initio*. 2006. Dissertação de mestrado, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2006

PICKERING, E.J.; JONES, N.G. High-entropy alloys: A critical assessment of their founding principles and future prospects. *International Materials Reviews*. v. 61, n. 3, p. 183–202, 2016.

PLIMPTON, S. Fast parallel algorithms for short-range molecular dynamics. *Journal of Computational Physics*. v. 117, p. 1–19, 1995.

RAOTA, F.S. *Simulação computacional de estruturas de nanodiamantes*. 2018. Trabalho de conclusão de curso, Universidade Caxias do Sul, Caxias do Sul, 2018.

RAMOS, B. *Aplicações de modelagem molecular em engenharia química: investigação do mecanismo de degradação do fenol em processos oxidativos avançados*. 2009. Dissertação de mestrado, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2009.

RODRIGUES, A.C. et al. Modeling instrumented indentation testing to evaluate the behavior of PA11 and CaCO<sub>3</sub> composites for offshore applications. *Elsevier*. v. 56, p. 140–147, 2016. (DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.polymertesting.2016.10.003>)

SANTANNA, C.M.R. Métodos de modelagem molecular para estudo e planejamento de compostos bioativos: Uma introdução. *Revista Virtual de Química*. v. 1, p. 49–57, 2009.

SCHIMIDT, C.S. et al. Efeito da taxa de resfriamento na liga Ni<sub>80</sub>Cu<sub>20</sub> via dinâmica molecular. *Matéria*. v. 24, p. 1–11, 2019.

SENKOV, O.N. et al. Refractory high-entropy alloys. *Intermetallics*. v. 18, p. 1758–1765, 2010.

SENKOV, O.N. et al. Mechanical properties of low-density, refractory multi-principal element alloys of the Cr–Nb–Ti–V–Zr system. *Materials Science and Engineering: A*. v. 265, p. 51–62, 2013.

SENKOV, O.N. et al. Low-density, refractory multi-principal element alloys of the Cr–Nb–Ti–V–Zr system: Microstructure and phase analysis. *Acta Materialia*. v. 61, n. 5, p. 1545–1557, 2013.

SINHA, S. et al. Nanoindentation behavior of high entropy alloys with transformation induced plasticity. *Scientific Reports*. v. 9, n. 1, p. 6639–6649, 2019.

SILVA, P. *Estudo das propriedades mecânicas da interface adesiva criada por sistemas adesivos convencional e autocondicionante, associados ou não ao laser nd:yag, utilizando a técnica da nanoindentação*. 2010. Dissertação de mestrado, Universidade Estadual Paulista, São José dos Campos, 2010.

SILVA, R.F. A Difração de Raios X: Uma técnica de investigação da estrutura cristalina de materiais. *Revista Processos Químicos*. v. 14, n. 27, p. 73–82, 2020.

SOUZA, L.M. *Estudo de hidratação e nanoindentação de pastas de cinza da casca de arroz e cinza do bagaço de cana-de-açúcar com hidróxido de cálcio*. 2011. Dissertação de mestrado, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2011.

STILLINGER, F.H.; WEBER, T.A. Computer simulation of local order in condensed phases of silicon. *Physical Review B*. v. 31, p. 5262–5271, 1985.

- STUKOWSKI, A.; ALBE, K. Extracting dislocations and non-dislocation crystal defects from atomistic simulation data. *Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering*. v. 18, n. 8, p. 1–13, 2010.
- TERSOFF, J. New empirical approach for the structure and energy of covalent systems. *Physical Review B*. v. 37, n. 12, p. 6991–7000, 1988.
- THOMPSON, A. et al. Lammmps: Molecular dynamics simulator. Disponível em: <https://lammmps.sandia.gov/>. Acesso em: 03/03/2021.
- TSUZUKI, H.; BRANICIO, P.S.; RINO, J.P. Structural characterization of deformed crystals by analysis of common atomic neighborhood. *Computer Physics Communications*. v. 177, n. 6, p. 518–523, 2007.
- VEPŘEK, S. The search for novel, superhard materials. *Journal of Vacuum Science & Technology A*. v. 17, n. 6, p. 2401–2420, 1999.
- VOLINSKY, A.; VELLA, J.B.; GERBERICH, W.W. Fracture toughness, adhesion and mechanical properties of low-K dielectric thin films measured by nanoindentation. *Thin Solid Films*. v. 429, n. 2, p. 201–210, 2003.
- WALSH, P. et al. Nanoindentation of silicon nitride: A multimillion-atom molecular dynamics study. *Applied Physics Letters*. v. 82, p. 118–120, 2003.
- WEPPELMANN, E. et al. *Indentation Cracking of Brittle thin Films on Brittle Substrates*. 1. ed. Boston: Springer, 1996. v. 12
- YANG, B.; RIESTER, L.; NIEH, T.G. Strain hardening and recovery in a bulk metallic glass under nanoindentation. *Scripta Materialia*. v. 54, n. 7, p. 1277–1280, 2006.
- YANG, X.; ZHANG, Y. Prediction of high-entropy stabilized solid-solution in multi-component alloys. *Materials Chemistry and Physics*. v. 132, n. 3, p. 233–238, 2012.
- YEH, J.W. et al. Nanostructured high entropy alloys with multiple principal elements: novel alloy design Concepts and Outcomes. *Advanced Engineering Materials*. v. 6, n. 5, p. 299–303, 2004.
- YEH, J.W. Alloy design strategies and future trends in high-entropy. *The Minerals, Metals & Materials Society*. v. 65, n. 12, p. 1759–1771, 2013.
- ZHANG, Y. et al. Solid-solution phase formation rules for multi-component alloys. *Advanced Engineering Materials*. v. 10, n. 6, p. 534–538, 2008.
- ZHANG, Y. et al. Microstructures and properties of high-entropy alloys. *Progress in Materials Science*. v. 61, p. 1–93, 2014.

## APÊNDICE A



# Determinação das características estruturais e mecânicas da liga de alta entropia Hf-Nb-Ta-Zr

## Determination of the structural and mechanical characteristics of high entropy Hf-Nb-Ta-Zr alloy

Jhonatan Silva de Andrade<sup>1,†</sup>, Ivan Napoleão Bastos<sup>1</sup>, Luis César Rodríguez Aliaga<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Instituto Politécnico, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Nova Friburgo, Brasil

<sup>†</sup>Autor correspondente: jhonatantrabalho7@gmail.com

### Resumo

Neste artigo, os comportamentos estrutural e mecânico da liga equiatômica de alta entropia Hf-Nb-Ta-Zr foram estudados mediante simulações computacionais de dinâmica molecular. As simulações foram realizadas no código livre LAMMPS, em um sistema composto de 154.000 átomos que interagiram sob o potencial *Embedded Atom Method* (EAM). O estudo focou na estrutura cúbica de corpo centrado (CCC). Esta estrutura apresenta a maior estabilidade estrutural ou a menor energia potencial a 0 K. A liga foi submetida a ensaios de nanoindentação utilizando um penetrador virtual esférico de diâmetro de 40 Å. Ensaiou-se à temperatura de 10 K para eliminar as contribuições térmicas dos átomos, em três planos cristalográficos (001), (011) e (111), e identificar efeitos de anisotropia. A evolução estrutural da liga foi analisada mediante as *partial radial distribution function* (PRDF), *total radial distribution function* (TRDF) e também por difração de raios-X. As curvas de carregamento-descarregamento mostraram que a nanoindentação na superfície correspondente ao plano (011) requer a maior força de indentação, de cerca de 142 nN, enquanto que o plano (111) conduz à maior deformação elástica antes do início da deformação plástica.

### Palavras-chave

Liga de alta entropia • Dinâmica molecular • Nanoindentação • Hf-Nb-Ta-Zr

### Abstract

In this article, the structural and mechanical behavior of the high entropy equiatomic alloy Hf-Nb-Ta-Zr was studied by using molecular dynamics simulations. The simulations were carried out in the free code LAMMPS in a system composed of 154,000 atoms interacting under the Embedded Atom Method (EAM) potential. The study was mainly focused on the body-centered cubic structure (BCC). This structure shows the highest structural stability or the lowest potential energy at 0 K. The alloy was subjected to nanoindentation tests under a spherical virtual indenter with a diameter of 40 Å. All the indentation tests were carried out at a temperature of 10 K to eliminate the thermal contributions of atoms in three crystallographic planes (001), (011), and (111) to identify anisotropic effects. The structural evolution of the alloy was analyzed by using the partial radial distribution function (PRDF), total radial distribution function (TRDF), and X-ray diffraction. The loading-unloading curves showed that the nanoindentation on the surface corresponding to the (011) plane requires the largest indentation force, of about 142 nN, while the (111) plane leads to the most significant elastic deformation before the plastic deformation onset.

### Keywords

High entropy alloy • Molecular dynamics • Nanoindentation • Hf-Nb-Ta-Zr



## APÊNDICE B

### # 3d Indentation Using Diamond

#### # Initialization

```
clear
echo      both
units     metal
dimension 3
boundary  f f p
atom_style atomic
neighbor  2.0 bin
neigh_modify      delay 0 every 1
```

#### ##### variable setting #####

```
variable lattice equal 3.52
variable xsize equal 75
variable ysize equal 75
variable zsize equal 150
variable K equal 10 # constant of indentor
```

#### ##### simulation cell setting #####

```
lattice      bcc ${lattice} orient x 1 0 0 orient y 0 1 0 orient z 0 0 1
region      sim_box block -${xsize} ${xsize} -${ysize} ${ysize} -${zsize} 10 units
box
create_box  4 sim_box # 4 elements Hf, Nb, Ta, Zr and C
```

#### # ----- Setting the geometry of alloy -----

```
lattice      bcc ${lattice} orient x 1 0 0 orient y 0 1 0 orient z 0 0 1
region      atom_box block -${xsize} ${xsize} -${ysize} ${ysize} -${zsize} 0 units
box
create_atoms 1 region atom_box
```

#### # ----- Creating Alloy -----

```
set         region atom_box type/fraction 2 0.7515267 999999
set         region atom_box type/fraction 3 0.5037299 999999
set         region atom_box type/fraction 4 0.2530230 999999
```

#### # Setting different regions: Base, Thermalized and Indented

```
region      base block INF INF INF INF INF -140 units box
region      thermostat block INF INF INF INF -140.01 -120 units box
region      indented block INF INF INF INF -120.01 0 units box
```

#### # Create Groups

```
group       base region base
group       thermo region thermostat
```

```

group      substrate region indented
group      Hf type 1
group      Nb type 2
group      Ta type 3
group      Zr type 4

mass       1 178.49 # Hf
mass       2 92.906 # Nb
mass       3 180.95 # Ta
mass       4 91.224 # Zr

pair_style eam/alloy
pair_coeff  * * Hf_Nb-Ta_Zr_Maiti.eam Hf Nb Ta Zr
neighbor   2.0 bin
neigh_modify delay 10 check yes

compute    csym all centro/atom bcc
compute    eng all pe/atom
compute    6 all msd com yes
compute    7 all stress/atom NULL
variable   vonM atom sqrt(0.5*((c_7[1]-c_7[2])^2+(c_7[2]-c_7[3])^2+(c_7[1]-
c_7[3])^2+6*(c_7[4]^2+c_7[5]^2+c_7[6]^2)))
dump       100 all custom 100 dum.initial_csp_K-$K.all id type x y z c_csym c_eng
v_vonM #this exports the data into the csp.all file

```

### # Equilibration at 5 fs time step

```

thermo     10
min_style   cg
minimize   1.0e-25 1.0e-25 100000 100000

fix        0 base momentum 1 linear 1 1 1 angular
fix        1 base setforce 0.0 0.0 0.0

compute     new substrate temp
velocity    substrate create 10.00 4882748 temp new
fix        3 substrate nvt temp 10.0 10.0 0.01 drag 1.0
fix        4 all nvt temp 10.0 10.0 0.01 drag 1.0

```

### # ----- Relaxation -----

```

thermo     100
thermo_modify temp new
thermo_style custom step temp c_6[1] c_6[2] c_6[3]
run        5000
undump     100

```

### # ----- Indentation

```

log        log.load_indent_K-$K.data

```

```

dump          101 all custom 100 csp_K-10.all id type x y z c_csym c_eng v_vonM
reset_timestep 0
thermo        10

```

```
change_box all boundary p p s
```

```

variable      z equal "20.5-0.5*step*dt"
fix           6 all indent 10.0 sphere 0 0 v_z 20.0 units box

```

### # Loading indenter

```

timestep      0.002
thermo        10
thermo_modify temp new
thermo_style  custom step temp c_new v_z f_6[3]
run           400000

```

```

undump        101
log           log.unload_indent_K-$K.data
thermo_modify lost warn flush yes
dump          102 all custom 100 unload.csp_K-$K.all id type x y z c_csym c_eng
v_vonM
variable      z0 equal $z
variable      z delete
variable      z equal ${z0}+0.5*elapsed*dt
run           400000

```