

TESIS DE GRADO DE LA LICENCIATURA EN CIENCIAS BÁSICAS CON ORIENTACIÓN EN FÍSICA

COMPORTAMIENTO MECÁNICO DE METALES CON DEFECTOS

J. Andrés Hofer

Estudiante

Dr. Carlos J. Ruestes

Director

Miembros del Jurado

Dr. Eduardo M. Bringa

Dr. Enrique Miranda

Marzo 2018

Facultad de Ciencias Exactas y Naturales

Universidad Nacional de Cuyo

Argentina

*<<(…) Dijo Tennyson que si pudiéramos comprender una sola flor,
sabríamos quiénes somos y qué es el mundo.
Tal vez quiso decir que no hay hecho, por humilde que sea,
que no implique la historia universal
y su infinita concatenación de efectos y causas.
Tal vez quiso decir que el mundo visible se da entero
en cada representación (…)>>*

El Zahir; J. L. Borges.

A mi padre, quien dejó este mundo deseoso de verme crecer.

Agradecimientos

A mi familia: mi madre, Miriam; mis hermanos, Candela y Adolfo; mis sobrinos, Nicolás, Nadine y Sofía. A mi novia, Paula. A mis tíos, Cecilia y Rubén; y mis primos, Martín y Santiago. A mis abuelos, Amelia, Margarita y Agustín. Todos ellos siempre apoyaron incondicionalmente mis elecciones, o juzgaron con dureza aquellas que no compartían. A lo largo de estos años, sembraron en mi persona los valores fundamentales y el amor por la naturaleza.

A los hermanos que me encontré en el camino: Agus B., Franco L. (P), Franco F. (S), Santi F., Poli M., Pachi S., Cristian M., Seba S., Clarita Z., Agus D., Maciela y Nerina O., Alberto C., Florencia J., Eleonora C., Alexis S.

A mi director, Carlos, que con su claridad y paciencia siempre estuvo predispuesto a responder mis preguntas ingenuas. Sin su apoyo y predisposición, todavía estaría rebotando por los pasillos sin un rumbo concreto.

A mis evaluadores, Eduardo y Enrique, quienes han sido mis padres académicos a lo largo de esta carrera.

A mi segunda madre, Lilia Dubini, quien me enseñó que hay mucho más detrás de la ciencia que los meros resultados. Es gracias a ella y al trabajo que me brindó cada año que hoy pueda alcanzar esta meta.

A Nacho Gómez Portillo, quien me enseñó a ver la belleza de la física donde siempre antes no había más que cuentas, y quien me recibió con brazos abiertos en los fabulosos proyectos que emprende.

A Sebastián Simondi, Andrés Aceña, Rubén Santos, Rafael Fernández y Susana Valdez, quienes me enseñaron a pensar y juzgar al mundo con criterio.

A todos aquellos profesores que compartieron desinteresadamente y con humildad su conocimiento y su experiencia. A Miguel O. y Nicolás C., quienes sin intención me ayudaron a descubrir que no solamente el placer, sino la diversión, estaba en entender el mundo y no nuestra propia imaginación.

Resumen

En esta tesis de grado se explora el comportamiento mecánico de metales con defectos. En particular, se ha hecho foco en la respuesta mecánica del hierro (Fe) como material prototípico de estructura cúbica centrada en el cuerpo con amplios usos tecnológicos, sujeto a ensayos simulados de nano-indentación mediante la técnica de Dinámica Molecular (MD). Se estudiaron las diferencias del comportamiento mecánico de monocristales bajo distintos ajustes experimentales, variando en una primera instancia los parámetros físicos y geométricos del ensayo sobre sustratos sin defectos, a saber, tamaño del indentador, velocidad de penetración, temperatura y orientación cristalina. Para evaluar el rol de defectos volumétricos (poros), en una segunda etapa se realizó el mismo ensayo mecánico sobre muestras con un poro en la dirección de indentación. Para estos casos, se estudiaron los efectos de los parámetros mencionados anteriormente, además de la posición del poro y su tamaño, tanto en la respuesta mecánica como en el desarrollo y evolución de defectos en el material. Para estudiar el efecto de defectos volumétricos distribuidos, se llevó a cabo el mismo tipo de análisis sobre muestras con varios poros colocados en el entorno de la zona de indentación, indagando acerca de las consecuencias que tiene la presencia de los mismos para el comportamiento mecánico de este tipo de metales.

El análisis de los resultados sugiere que los poros, típicamente considerados defectos indeseados en los metales, pueden otorgar propiedades superiores a las del metal perfecto siempre que los mismos se encuentren en un determinado rango de tamaño y posición, oficiando de barreras a la propagación de la plasticidad a expensas de una disminución marginal de sus propiedades mecánicas.

ÍNDICE GENERAL

CAPÍTULO 1: INTRODUCCIÓN	1
1.1. Descripción del Problema.....	1
1.2. Antecedentes y Motivación	5
CAPÍTULO 2: METODOLOGÍA.....	9
2.1 Dinámica Molecular	9
2.1.1 Propósitos	9
2.1.2 Fundamentos de la Dinámica Molecular.....	9
2.1.2 Etapas de una simulación	10
Construcción del dominio	11
Condiciones periódicas	12
Equilibrio y relajación	13
Ejecución.....	13
Post-proceso.....	14
2.1.3 LAMMPS.....	15
2.1.4 Potencial de Interacción.....	15
Método del Átomo Embebido	16
2.1.5 Identificación de defectos.....	16
Parámetro de Simetría Central	20
Análisis de vecinos comunes.....	20
Algoritmos de identificación de dislocaciones.....	21
2.1.6 Solicitaciones	23
2.2 Experimento Computacional.....	25
2.2.1 Simulación de Metales Monocristalinos.....	25
Ensayo de Indentación en la nanoescala.....	25
El indentador.....	26
Métodos de Control	26
Potencial de Interacción	28
Propiedades Elásticas.....	28
2.2.3 Modelado Teórico del Régimen Elástico.....	31
Modelo de Hertz.....	32
2.2.4 Inicio de la plasticidad	33
Área de contacto y dureza.....	34
Efectos de la velocidad de indentación.....	36
Efectos del radio del indentador	36
Evolución de las dislocaciones en metales BCC.....	38
Pile-up.....	40
CAPÍTULO 3: RESULTADOS	43
3.1 Monocristales sin defectos	43

Ajuste de Hertz	44
Efectos de la Temperatura	47
Velocidad del indentador	50
Tamaño del indentador	54
Orientación cristalina	58
3.2 Monocristales con un poro	63
Efectos de la Temperatura	71
Velocidad del indentador	74
Tamaño del indentador	77
Efectos del tamaño del poro	81
3.3 Cristal con arreglo de varios poros	88
CAPÍTULO 4: CONCLUSIONES Y PERSPECTIVAS FUTURAS.....	97
Bibliografía	103
Apéndice A: Cálculo de las área de contacto.....	109
Apéndice B. Dificultades y limitaciones encontradas en el trabajo.....	113

LISTA DE TABLAS

- Tabla 1.** Propiedades elásticas del Fe a presión cero para el potencial EAM de Mendeleev et al. Se muestran las constantes elásticas C_{ij} , el módulo medio de corte G , el coeficiente de Poisson ν , la anisotropía de Zener X , el módulo de Young E , y los módulos elásticos para las diferentes orientaciones cristalinas (ijk) , E_{ijk} . El valor teórico ha sido calculado mediante las ecuaciones (2.18) a (2.27) a partir de datos experimentales de las constantes elásticas obtenidos de la mencionada referencia.....29
- Tabla 2.** Módulos reducidos de indentación para Fe en sus tres principales orientaciones siguiendo el método de Tsuru-Shibutani [98] y de Vlassak-Nix [87]. Para Fe policristalino, el módulo de elasticidad experimental es del orden de 200 GPa. El valor teórico fue calculado de la manera que se mencionó en la Tabla 1.....47

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Diagrama de flujo de una simulación MD típica.....	11
Figura 2. (a) Una celda de simulación con 16 átomos replicados periódicamente en un espacio bidimensional. (b) El desplazamiento de los bordes de celda de simulación produce un arreglo diferente de átomos, pero sin alterar el arreglo periódico global [34], [8]..	12
Figura 3. Defectos puntuales en una red cristalina. Figura tomada de [8].	17
Figura 4. Ejemplos de dislocaciones, adaptado de [71]	18
Figura 5. Fallas de apilamiento en estructuras hcp y fcc.	19
Figura 6. Ilustración de pares opuestos en estructuras fcc, bcc y hcp. Los átomos de igual color forman pares opuestos respecto del átomo central, indicado en color marrón. (a) Estructura fcc con seis pares opuestos; (b) Estructura bcc con siete pares opuestos; (c) Estructura hcp formada por tres pares opuestos. Los átomos de color azul oscuro no forman pares opuestos [75].	21
Figura 7. Esquema representativo del procedimiento asociado al algoritmo de detección de dislocaciones; los átomos filtrados mediante CNA son sujetos a una prueba de circuito de Burgers para definir la línea de dislocación [77].	22
Figura 8. Esquema representativo del procedimiento asociado al algoritmo de detección de dislocaciones, DXA; los átomos filtrados mediante CNA son sujetos a una prueba de circuito de Burgers para definir la línea de dislocación [8], [76].	22
Figura 9. Configuración esquemática de una simulación de nanoindentación. (a) Esquema de la simulación; (b) Las tres etapas de una simulación de nanoindentación, mostradas en un perfil temporal.	23
Figura 10. Métodos de control para los ensayos de nanoindentación. Simulaciones de MD pueden reproducir de maneras distintas la aparición de deformaciones plásticas en el material.	27
Figura 11. Comportamiento de las constantes elásticas (izquierda) y de los módulos de elasticidad (derecha) según el potencial de Mendeleev para Fe [80]	30
Figura 12. Comportamiento del coeficiente de anisotropía en función de la presión para Fe bcc monocristalino según el potencial de Mendeleev et al. [80].	31
Figura 13. Parámetros relevantes en un experimento de nano-indentación.	31
Figura 14. Penetración con un indentador rígido ($R= 4.28$ nm) sobre la superficie de un cristal de Fe [100] a una velocidad de 10 m/s. El sustrato contiene 4.3×10^6 átomos, de manera de proveer suficiente espacio para el desarrollo de las dislocaciones. La simulación está hecha a una temperatura de 0 K, para facilitar la detección de defectos. En la curva de Fuerza vs Profundidad (a) hay algunos puntos marcados, que son mostrados sucesivamente en las figuras (b) - (e). Las líneas de dislocaciones se muestran en: Amarillo (defectos indefinidos), Rojo (líneas de dislocación con vector de Burgers $\frac{1}{2}\langle 111 \rangle$), Azul (líneas con vector de Burgers $b=\langle 100 \rangle$). Dislocaciones detectadas	

- haciendo uso del algoritmo DXA [76]. Las imágenes fueron obtenidas utilizando Paraview [88], [55]. Gráficos adaptados de [55]......33
- Figura 15. Curvas de indentación para distintos tamaños de indentador. Ensayo simulado sobre un monocristal de Ta [100]. Las leyendas indican el tamaño de indentador (esférico) utilizado. Velocidad de indentación de 34 m/s para todos los casos. Imagen adaptada de [55]37
- Figura 16. Principales planos de deslizamiento para estructuras cristalinas del tipo bcc.38
- Figura 17. Ejemplo del mecanismo “lasso” propuesto por Remington et al. [57].39
- Figura 18. Topografía de la impronta producida por un indentador de 8 nm de radio en las tres orientaciones indicadas de monocristales de Ta. La escala de grises muestra la altura del pile-up en nm. Imagen adaptada de [55].40
- Figura 19. Arreglo esquemático de una celda de átomos en la superficie de una muestra monocristalina bcc orientada en la dirección (100) (a). Se muestran las principales direcciones en que se desplazan las dislocaciones. En (b), se muestra la impronta dejada por un indentador cónico, así como la comparación con las direcciones mostradas en (a). El segmento AB muestra la dirección de máximo apilamiento.41
- Figura 20. Comparación de pile-ups para W bcc experimentales y mediante simulaciones FEM (Finit Element Method). Imagen tomada de Yao et al. [94]42
- Figura 21. En rojo, la curva de indentación para Fe [100] simulado con MD. El ajuste del modelo de Hertz para el régimen elástico se muestra en azul (módulo reducido según Tsuru & Shibutani [98]) y en naranja (módulo reducido según Vlassak & Nix [87]).44
- Figura 22. Presión de contacto media en función de la penetración para la muestra sin defectos de Fe(100). Para valores de penetración mayores a 12 Angstrom, la presión se estabiliza alrededor de los 20 GPa (dureza).45
- Figura 23. Sistemas de dislocaciones activados para la muestra de Fe sin defectos, profundidad del indentador de 34.5 Å. En verde, las dislocaciones $\frac{1}{2}\langle 111 \rangle$. En violeta, las dislocaciones $\langle 100 \rangle$. Imagen extraída haciendo uso de DXA (izquierda). A la derecha se representa la tensión de corte mediante calculada mediante Atomic Strain (AS). Vemos que los sistemas de dislocaciones activados están en las regiones de tensión máxima. La leyenda de las figuras indica el radio del indentador (Rind), la profundidad (h), la temperatura (T) y la longitud total de dislocaciones para ese instante (L).....46
- Figura 24. Curvas de indentación para Fe (100) sin defectos (izquierda) a temperaturas de 300 K (rojo) y 1 K (naranja). Se muestra también la evolución correspondiente de las presiones de contacto para 300 K (abajo, izquierda) y para 1 K (abajo, derecha)...47
- Figura 25. Análisis de dislocaciones mediante DXA para cristales perfectos de Fe (100) a 300 K (derecha) y a 1 K (izquierda). Pueden observarse arreglos similares de dislocaciones, tanto en la profundidad que alcanzan los loops de corte (verde) y su longitud total (L) como en la naturaleza de las dislocaciones ($\frac{1}{2}\langle 111 \rangle$ y $\langle 100 \rangle$). La penetración (h) corresponde en ambos casos a 30,5 Å.....48

- Figura 26. Longitud total de dislocaciones para muestras de Fe (100) sin defectos en función de la penetración. Vemos que los valores de desplazamiento para los cuales aparecen las dislocaciones en cada caso (12 Å para la muestra a 300 K y 15 Å para la muestra a 1 K) se corresponden con los desplazamientos donde la fuerza cae abandonando el régimen elástico y las presiones se estabilizan, lo que da inicio a la plasticidad (ver Figura 3.4). 49
- Figura 27. Curvas de indentación para distintas velocidades de penetración, todas sobre muestras monocristalinas de Fe sin defectos a 300 K.50
- Figura 28. Análisis de DXA para velocidades de penetración de 20 m/s, 10 m/s y 5 m/s indicados en la leyenda de cada figura. La longitud total de dislocaciones (L) es mayor para determinada profundidad, mientras menor es la velocidad de indentación.....51
- Figura 29. Evolución de las presiones de contacto para las diferentes velocidades de indentación.52
- Figura 30. Longitud total de dislocaciones en función de la penetración para muestras de Fe (100) sin defectos indentadas a distintas velocidades. La referencia en cada gráfica muestra la velocidad de indentación utilizada. En todos los casos, el radio del indentador fue de 50 Å. La profundidad máxima de indentación es 16.5 Å, el retroceso de la curva refiere a la extracción del indentador.53
- Figura 31. Curvas de fuerza para distintos tamaños de indentador referenciados en la leyenda de la figura.54
- Figura 32. Ajustes de Hertz para los tamaños de indentador de 25 Å y 75 Å. Vemos que el modelos de Hertz sigue respondiendo bajo el mismo módulo reducido para distintos tamaño de indentador. Ajuste de Hertz hecho según Vlassak & Nix con un módulo reducido de indentación de 200 GPa.55
- Figura 33. Presiones medias de contacto para un indentador de 25 Å (izquierda) y 75 Å (derecha). En ambos casos, la dureza del material es cercana a los 20 GPa.56
- Figura 34. Análisis de DXA para profundidad de 20.5 Å de los casos de radio de indentador de 25 Å (arriba, izquierda), 40 Å (arriba, derecha), 50 Å (abajo, izquierda). La longitud total de dislocaciones (L) aumenta cuando el radio del indentador aumenta.....56
- Figura 35. Longitud total de dislocaciones para distintos radios de indentador. La referencia en la figura corresponde a cada radio utilizado para la simulación. Muestra monocristalina de Fe (100) sin defectos, velocidad de indentación de 20 m/s en todos los casos.....57
- Figura 36. Evolución de la fuerza y presión cristalina para monocristales sin defectos de Fe cuyas superficies están sobre los planos (100) (rojo), (110) (azul) y (111) (naranja). Se observa un comportamiento distinguido para la orientación (100) a partir de los 6 Å de penetración, mas no hay diferencias significativas para las orientaciones (110) y (111).58

- Figura 37. Evolución de las presiones media de contacto para las diferentes orientaciones cristalinas de Fe bcc sin defectos. En rojo, la orientación (100), en azul la (110) y en naranja la (111).....59
- Figura 38. Análisis de dislocaciones mediante DXA para las muestras sin defectos de Fe (100), Fe (110) y Fe (111) referenciados en cada imagen, para una penetración de 16,5 Å con indentador de 50 Å. Se reporta además la longitud total de dislocaciones (L) para el instante de la captura.....60
- Figura 39. Pile-ups para las muestras de Fe monocristalino, con penetración máxima de 18 Å. Las figuras corresponden a la impronta una vez retirado el indentador. Radio de indentador de 50 Å, para la orientación (100) (izquierda), (110) (centro) y (111) (derecha).....61
- Figura 40. Longitud total de dislocaciones en función de la posición del indentador para las distintas orientaciones cristalinas de Fe bcc sin defectos. Penetración máxima de 16.5 Å; el retroceso de la gráfica corresponde a la extracción del indentador.....62
- Figura 41. Esquema representativo del arreglo computacional con un poro. El poro se encuentra centrado sobre la dirección de indentación. El espesor, d , localiza al poro en la muestra y es la forma en que referiremos a su posición.....64
- Figura 42. Curvas de fuerza para muestras monocristalinas de Fe, con un poro de 25 Å de radio, penetradas por un indentador de 50 Å de radio a velocidad de 20 m/s. En rojo se muestran las curvas asociadas a la muestra sin defectos descrita en la sección anterior. Los demás colores, referenciados en cada gráfica, indican el espesor d . Muestras de Fe (100) (arriba), Fe (110) (centro) y Fe (111) (abajo).....65
- Figura 43. Curvas de indentación para Fe (100). La referencia de colores especifica el espesor d (en Angstrom) de cada poro. Indentador y poro de 50 Å y 25 Å de radio, respectivamente.....66
- Figura 44. Análisis de dislocaciones mediante DXA para muestra de Fe sin poro (arriba, izquierda) y con un poro. Se muestran en cada imagen, el radio de indentador, la profundidad alcanzada por el mismo (h), la temperatura de la muestra y el espesor entre el poro y la superficie (d).....67
- Figura 45. Presión media de contacto para ejemplares con un poro correspondiente a $d = 75$ Å (azul), 27 Å (magenta) y 14 Å (verde). Notar que para el caso $d = 75$ Å, el comportamiento es muy similar al de la muestra sin defectos (Figura 3.11).....68
- Figura 46. Longitud de dislocaciones para las muestras con un un poro a diferentes espesores d . La referencia de la figura menciona los diferentes d que corresponden a cada curva. 'SD' refiere al caso sin defectos. Muestras de Fe (100), velocidad de indentación de 20 m/s para todas las simulaciones.69
- Figura 47. Análisis DXA para la muestra de Fe (100) con un poro a $d = 14$ Å. Una vez retirado el indentador, las dislocaciones desaparecen, es decir, no quedan nucleadas en el material.70

- Figura 48. Curvas de indentación para muestras con un poro a 300 K (rojo) y a 1 K para poros con espesor de 14 Å (izquierda), 27 Å (centro) y 37 Å (derecha).71
- Figura 49. Evolución de la presión media de contacto para muestras de Fe (100) a 1 K de temperatura, con un poro. La leyenda de cada gráfica, indica el valor de d para cada caso.72
- Figura 50. Longitud de dislocaciones para las muestras con un poro. Se compara, para diferentes valores de d , la evolución de este tipo de defectos a temperaturas de 300 K y 1 K. La referencia en cada figura indica el valor de d y la temperatura para cada caso.73
- Figura 51. Efecto de la velocidad de indentación para Fe(100) con un poro de 25 Å de radio. $d= 27$ Å (izquierda) y $d= 37$ Å (derecha).74
- Figura 52. Comparación de análisis de dislocaciones mediante DXA para Fe(100), indentador de 50 Å de radio y poro de 25 Å de radio a una profundidad de 27.0 Å, para distintas velocidades de indentación. A la izquierda, velocidad de 5 m/s; al centro 10 m/s y a la derecha 20 m/s.....75
- Figura 53. Evolución de las presión media de contacto para $d = 27$ Å y velocidad de indentación de 5 m/s (izquierda) y 10 m/s (derecha).75
- Figura 54. Longitud total de dislocaciones en función de la penetración para el caso de un poro a $d= 14$ Å. Muestras indentadas a diferentes velocidades, mostradas en la leyenda de cada gráfica. Radio del indentador de 50 Å para todos los casos, y profundidad máxima alcanzada de 16.5 Å.76
- Figura 55. Evolución de las curvas de fuerza en función de la profundidad para muestras con un poro al que corresponde un espesor de 27 Å. Todas las simulaciones fueron realizadas para una velocidad de indentación de 20 m/s.77
- Figura 56. Evolución de la presión media de contacto para un poro a $d=27$ Å y diferentes radios de indentador. Las leyendas en cada figura identifican a cada gráfica con el correspondiente radio de indentador.78
- Figura 57. Análisis mediante DXA para muestras de Fe (100) con un poro a $d= 27$ Å para una profundidad de indentador de 20.5 Å. Radios de indentador de 25, 40 y 50 Å (izquierda, centro y derecha respectivamente). La leyenda en cada imagen reporta la longitud total de dislocaciones (L) para ese paso de indentación. Simulaciones realizadas a una velocidad de indentación de 20 m/s. Radio del poro y del indentador, 25 y 50 Å respectivamente.....79
- Figura 58. Longitud total de dislocaciones en función de la profundidad del indentador, para una muestra de Fe (100) con un poro a $d= 27$ Å, utilizando distintos radios de indentador (Rind). Las leyendas de la figura refieren al tamaño del indentador de cada gráfica. Velocidad de indentación de 20 m/s para todos los casos.....79
- Figura 59. Configuraciones iniciales para distintos tamaños de poro, manteniendo fijo el espesor (d) entre el mismo y la superficie. Se muestra de manera representativa el

- ejemplar con poros de 5 Å de radio (izquierda), 12.5 Å de radio (centro) y 25 Å de radio (derecha). El poro corresponde a un espesor $d=37$ Å.....81
- Figura 60. Curvas de indentación para muestras con distinto tamaño de poro, manteniendo d constante. A la izquierda, poro con $d= 14$ Å, al centro $d= 35$ Å, a la derecha $d= 37$ Å. En todos los casos, el radio del indentador es de 50 Å. La referencia en cada imagen muestra el radio del poro al que corresponde cada color de gráfica (Rp).....82
- Figura 61. Análisis de dislocaciones mediante DXA para el caso de poro con $d= 14$ Å y la muestra sin defectos. Todos los casos corresponden a un indentador de 50 Å de radio, con velocidad de penetración de 20 m/s. Imágenes con el indentador a una profundidad de 16,5 Å durante la penetración.84
- Figura 62. Presión media de contacto para muestra de Fe (100) con un poro a $d= 35$ Å. Las gráficas corresponden a distintos tamaños de poro, cuyos radios (Rp) son 2.5 Å (verde), 5 Å (magenta), 12.5 Å (naranja) y 25 Å (azul). En todos los casos el radio del indentador es de 50 Å y la velocidad de penetración de 20 m/s.85
- Figura 63. Longitud total de dislocaciones en función de la profundidad del indentador para una muestra de Fe (100) con un poro a $d= 14$ Å. La leyenda indica el radio de poro al que corresponde cada gráfica, Rp. Velocidad de indentación de 20 m/s para todos los casos. Profundidad máxima alcanzada de 16.5 Å. El retroceso de las curvas corresponde a la extracción del indentador.86
- Figura 64. Longitud total de dislocaciones en función de la penetración para Fe (100) con un poro a $d= 27$ Å. Hacemos notar la disminución marcada en la evolución de dislocaciones para el caso de un poro que tiene el mismo tamaño del indentador (radio de 50 Å).87
- Figura 65. Arreglo inicial para la simulación de Fe (100) con cuatro poros en la dirección del vector de Burgers $\langle 111 \rangle$ para $d=75$ Å.89
- Figura 66. Comparación de algunos casos para cuatro poros en Fe (100). Poros $d= 14$ Å (arriba, izquierda), 27 Å (arriba, derecha), 75 Å (abajo, izquierda). Además, se comparan solamente las curvas de indentación para todos los casos de cuatro poros entre sí y con la muestra sin defectos (abajo, derecha).90
- Figura 67. Presión de contacto para muestras con cuatro poros con d igual a 14 Å (magenta), 27 Å (naranja) y 75 Å (azul). Se muestra también la evolución para el caso de un poro a 27 Å (verde), caso en el cual la presión media durante el régimen plástico no presenta grandes diferencias para el caso de cuatro poros a la misma profundidad.92
- Figura 68. Análisis de dislocaciones mediante DXA, para cuatro poros con d igual a 75 Å (izquierda) y 27 Å (derecha).....93
- Figura 69. Longitud total de dislocaciones en función de la penetración. La leyenda en la figura referencia los casos de muestra sin defectos (rojo), con un poro (azul) y con cuatro poros (naranja). En todos los casos, el valor de d es de 27 Å, la velocidad de indentación de 20 m/s y el radio de los poros de 25 Å.93

Figura 70. Logitud total de dislocaciones en función de la penetración para los casos de cuatro poros. La leyenda en la gráfica refiere al espesor d del arreglo de cuatro poros.94

Figura 71. Análisis mediante DXA para muestra sin defectos (arriba, izquierda) y muestras con cuatro poros a distintas profundidades (d), referenciadas en cada imagen. La longitud total de dislocaciones (L) disminuye para la misma profundidad cuando acercamos los poros a la superficie.....95

CAPÍTULO 1:

INTRODUCCIÓN

1.1. Descripción del Problema

La Nanociencia estudia las estructuras y los materiales en la escala de los nanómetros (nm), típicamente de un nanómetro a los pocos cientos de nanómetros. Ni la Mecánica Cuántica ni las leyes de la Mecánica Clásica describen completamente el comportamiento de los sistemas en esta escala. Es por ello su estudio requiere de estrategias multidisciplinarias, con contribuciones de modelos cuánticos y clásicos.

La nanotecnología se está convirtiendo en el eje de una nueva etapa en el desarrollo tecnológico del país y la región [1]–[3]. Organismos como el Instituto Nacional de Tecnología Industrial (INTA), la Comisión Nacional de Energía Atómica (CNEA), la Comisión Nacional de Actividades Espaciales (CNAE), la Agencia Nacional de Promoción Científica y Tecnológica, Fundación Argentina de Nanotecnología e INVAP S.E., muestran un creciente interés en la nanotecnología y los métodos de caracterización en nano-escala.

En las últimas décadas, se han realizado grandes esfuerzos para describir y comprender la respuesta mecánica de los materiales en general, a pequeña y gran escala. Como consecuencia del desarrollo tecnológico y del conocimiento, se ha hecho de vital importancia lograr un buen entendimiento acerca de su comportamiento. El desarrollo de la extensa variedad de los mismos, ha permitido al ser humano no solamente construir nuevas herramientas para ampliar la frontera del conocimiento, sino también desarrollar instrumental y maquinaria que mejore su calidad de vida. Tal vez un ejemplo fundamental para ello, es la creciente utilidad que muestran los nanomateriales en distintas áreas de la medicina, la biología y la química [4]–[7]. De aquí que la caracterización de los mismos sea una rama de vital importancia y de suma actualidad dentro de la física en general, y la ciencia de los materiales en particular.

Este trabajo se ha enfocado en la correcta simulación numérica, estudio y caracterización de monocristales de hierro (Fe), brindando mayor atención a la respuesta mecánica de este material cuando presenta defectos volumétricos o poros. El entendimiento del comportamiento de los materiales a escala atómica, es relevante para explicar o predecir las propiedades de los mismos en la escala macroscópica [8], [9], [10]. En relación a la porosidad, ésta puede aparecer en un material ya sea por defectos de fabricación, por la aplicación de cargas elevadas sobre la muestra, por radiación, entre otras [8]. De hecho, se ha

observado que algunos materiales desarrollan poros en la búsqueda de acomodar su estructura bajo alguna deformación aplicada [11]. Por otro lado, el daño por radiación es de suma importancia en el área de la física nuclear. El desarrollo de nanomateriales que soporten este daño ha cobrado particular interés en el último tiempo [8], [12], [13].

Se ha estudiado el rol que juega la porosidad en el comportamiento mecánico de cristales con estructura cristalina cúbica centrada en el cuerpo (bcc, por sus siglas en inglés *body centered cubic*) en general, y dentro de ellos del hierro (Fe) en particular. Entendemos como comportamiento mecánico a la conjunción de los distintos tipos de respuestas que presenta el material bajo ensayos de interacción bien definidos que se practican sobre el mismo. Así, resulta determinante para este trabajo el entendimiento de las causas y efectos que tienen la estructura cristalina del material, su orientación en el espacio, su régimen de elasticidad bajo compresiones, la formación de defectos y su propagación en el medio y la aparición de deformaciones irreversibles o plásticas.

El ensayo mecánico simulado sobre las muestras monocristalinas ha sido el de nano-indentación. Este tipo de práctica consiste en la penetración de una punta o indentador sobre el material, evaluando los efectos que esto produce sobre su estructura inicial. La simulación de experimentos de nano-indentación es un valioso complemento para los experimentos realizados sobre muestras reales [14]. Cabe destacar que esta técnica no solo se utiliza para obtener información sobre el módulo elástico y la dureza de un material [15], [16], sino que también se usa para estudiar mecanismos de fisuración [17], resistencia a la fractura [18], endurecimiento por deformación [19], transformaciones de fase [20], creep o fluencia lenta, y respuesta mecánica de películas delgadas [21].

El objetivo de esta tesis es generar nuevos conocimientos fundamentales sobre el comportamiento mecánico de los materiales a escala nanométrica y las técnicas de nanoindentación mediante el conocimiento de los procesos sub-superficiales. A pesar de que en los últimos años se han realizado importantes avances en tal sentido [22], aún restan responder numerosos interrogantes sobre los cambios estructurales que tienen lugar bajo la superficie durante la nanoindentación. Una de las razones es que, por las escalas espaciales y temporales involucradas, es extremadamente difícil llevar a cabo un estudio experimental *in situ* de los fenómenos que ocurren en la estructura del material. En vista de esto, se usará como método de investigación simulaciones computacionales del tipo dinámica molecular (MD, por sus siglas en inglés) [16], que posibilitan el acceso a información pormenorizada de cada átomo y su

CAPÍTULO 1: INTRODUCCIÓN

seguimiento en el tiempo, controlando variables y condiciones en alto grado de especificidad, lo que permite, entre otras cosas, estudiar e identificar los mecanismos de deformación de las estructuras.

El objetivo general es estudiar los fenómenos a escala atómica y nanométrica que determinan la respuesta mecánica de los metales al ser sometidos a operaciones de nanoindentación.

La hipótesis de trabajo principal es que la estimación de las propiedades mecánicas derivadas del ensayo de nanoindentación se ve influenciada por los defectos presentes en los metales, con gran influencia en el comportamiento elasto-plástico del material cuando se lo somete a este tipo de experimentos. El ensayo de nanoindentación suele generar nucleaciones y defectos en los metales, típicamente, dislocaciones [23]. La movilidad de las dislocaciones se ve influenciada, entre otras cosas, por la presencia de vacancias en la estructura del material, las cuales actúan como sitios de anclaje. Por otro lado, la interacción entre dislocaciones puede generar estructuras de muy baja movilidad (barreras de Lomer). Estos efectos son, en parte, los responsables de por ejemplo el fenómeno de endurecimiento por deformación [10].

Para lograr el objetivo general de esta tesis, se deben satisfacer distintos objetivos específicos, los cuales han sido identificados para realizarse dentro del plazo estipulado de duración de la misma. El problema se aborda mediante simulaciones atomísticas del proceso de nanoindentación empleando la técnica de dinámica molecular. Los objetivos específicos son:

1) Investigar el rol de los defectos en el inicio y la evolución de la plasticidad en el proceso de nanoindentación. Este objetivo persigue identificar la evolución de los defectos pre-existentes y la nucleación de nuevos defectos a partir de los primeros.

2) Determinar curvas de evolución de las fuerzas de reacción en función del desplazamiento y su correlación con la estructura de defectos. Estas curvas son de interés desde el punto de vista macroscópico. Concretamente este objetivo consiste en relacionar los cambios que pueden aparecer en las curvas fuerzas versus desplazamiento por efecto de los fenómenos que se presenten por debajo de la superficie debido a los defectos pre-existentes y generados.

3) Caracterizar los defectos remanentes en el material luego del proceso de nanoindentación. Este objetivo es de interés puesto que los defectos remanentes del proceso afectan a las propiedades mecánicas del sustrato.

CAPÍTULO 1: INTRODUCCIÓN

Los casos estudiados en el presente trabajo pueden dividirse en tres grandes grupos: (i) monocristales de Fe sin defectos, (ii) monocristales de Fe con un poro, (iii) monocristales de Fe con varios poros. Dentro de cada grupo, se han analizado tanto los efectos de las condiciones del experimento de indentación en sí, como la velocidad y tamaño del indentador, la orientación cristalina y temperatura del material, entre otras; como así también de las propiedades del defecto volumétrico o poro, entendiéndose por lo último a su tamaño, su posición relativa al indentador dentro de la muestra y su comportamiento bajo las distintas condiciones de indentación.

La herramienta principal utilizada es la simulación de fenómenos de Dinámica Molecular (MD) y el posterior estudio sobre los datos generados por la misma. En el Capítulo 2 de este trabajo se explica en detalle la técnica de MD empleada, así como las demás herramientas metodológicas relevantes.

1.2. Antecedentes y Motivación

El ensayo de nano-indentación es una técnica que ha atraído un gran interés por parte de la comunidad científica internacional debido a su impacto para la caracterización de materiales a nano-escala [15]. A escala submicrométrica, la nanoindentación ha permitido estudiar un amplio rango de propiedades de los materiales: Weppelmann et al. [17] usaron la técnica para estudiar la fisuración de películas frágiles delgadas; Volinsky, Vella y Gerberich [18] estudiaron la resistencia a la fractura, adhesión y propiedades mecánicas de películas dieléctricas delgadas empleando nanoindentación; Yang, Riesler y Nieh [19] se enfocaron en el endurecimiento por deformación y recuperación de los vidrios metálicos amorfos (*bulk metallic glasses*) al ser sometidos a nanoindentación; Bendavid, Martin y Takikawa [20] emplearon la técnica para evaluar transformaciones de fase en la deposición y modificación de películas delgadas de dióxido de titanio generadas mediante *filtered arc deposition*; Sargent and Ashby [24] estudiaron creep mientras que Veprek [25] se enfocó en materiales superduros; Lu, Mai y Shen [26] presentaron una revisión sobre los orígenes de la super-dureza en recubrimientos compuestos nanoestructurados; Kumar, Van Swygenhoven and Suresh [27] incluyeron a la técnica en su revisión detallada sobre el comportamiento mecánico de metales y aleaciones nanoestructurada; la técnica es incluso aplicable al estudio de biomateriales, donde por ejemplo Cuy y colaboradores [28] emplearon nanoindentación para determinar propiedades mecánicas del esmalte dental humano. La combinación de las técnicas experimentales modernas con el análisis de Oliver-Pharr [29] ha llevado a un uso masivo de la técnica de nanoindentación.

El potencial de la técnica de nanoindentación va aún más allá, ya que la misma permite estudiar además la mecánica de la deformación en nanopartículas, micro/nanopilares, microvigas, micro/nanofibras, nanocompuestos, membranas y películas monocapa, todas estructuras ubicuas a la nanotecnología [30].

La nanoindentación está vinculada con el problema de contacto entre dos cuerpos, donde una punta presiona y/o se desliza sobre un material. La mecánica del contacto involucra todas las escalas espaciales (desde la atomística hasta la del continuo) y, por ende, todas las escalas temporales, i.e. desde el período de las vibraciones atómicas hasta la duración del contacto. Además, involucra mecanismos complejos como interacciones de muchos cuerpos, plasticidad, calentamiento por fricción e incluso transformaciones de fase.

La fabricación de estructuras y dispositivos a nano-escala ha atraído gran interés de la comunidad científica internacional por su potencial impacto para la sociedad [31]. En la actualidad se fabrican

componentes con precisión sub-micrométrica en su forma y nanométrica en su superficie. El ensayo mecánico de estos componentes es algo crítico, en particular lo relacionado con mecánica del contacto y daño localizado. Aunque puede haber similitudes entre estas escalas y la macroescala, en muchas circunstancias puede haber diferencias en los mecanismos de deformación, y conforme la escala disminuye es de esperar que los efectos atomísticos comiencen a dominar. Casos como los mencionados, entre tanto otros, ponen de manifiesto la necesidad de contar con un estudio completo/sistemático sobre la compresión del contacto mecánico en su escala más fundamental: la atómica.

Luan y Robbins [32] mostraron que el contacto nano-escala está gobernado por fenómenos atomísticos y que casi siempre está acompañado por deformación plástica en la forma de nucleación de dislocaciones en la superficie o en el aplanamiento de asperezas [33]. La escala de estos fenómenos hace extremadamente difícil su observación experimental in situ y por ello resulta necesario emplear herramientas computacionales.

En general, los fenómenos atomísticos que ocurren durante la nanoindentación no pueden ser capturados o explicados mediante la mecánica del continuo debido a su naturaleza inherentemente discreta. Los estudios con la técnica de dinámica de dislocaciones discretas [34] intentan solucionar el problema modelando el movimiento de dislocaciones individuales pero no brindan un tratamiento preciso de la nucleación de las mismas, que ha demostrado ser un factor relevante [35]. La técnica de dinámica molecular (MD), sin embargo, involucra tanto la nucleación como el crecimiento de dislocaciones [34].

Los primeros estudios con MD sobre el contacto en la nano escala sufrían de las restricciones de escala y tiempo típicas de la técnica de dinámica molecular [36], pero las computadoras actuales permiten la investigación en casos cada vez más realistas [37]. En la literatura contemporánea, se encuentran resultados satisfactorios en el uso de MD como herramienta de estudio del proceso de nanoindentación [38],[39].

La técnica de MD aplicada al proceso de nanoindentación ha permitido describir muchos fenómenos. Los metales fcc fueron los primeros en ser estudiados con esta técnica y las referencias son numerosas, habiéndose estudiados extensivamente los mecanismos de nucleación de defectos en superficie [40], nucleación de dislocaciones [41], entre otros casos. Los materiales más estudiados dentro de los fcc son cobre y oro, no solamente por sus aplicaciones tecnológicas sino también por lo fidedigno de los potenciales interatómicos disponibles. Así, Ma et al. [42] se concentraron en el rol de las fallas de apilamiento durante la nanoindentación de Cu, Zhu [43] se enfocó en el fenómeno de nucleación

homogénea en el mismo material mientras que [44] estudiaron el rol de la orientación del cristal. En oro y en cobre resaltan contribuciones como las de Biener [45] y Asenjo [46] sobre efectos dimensionales y el estudio de las dislocaciones en las etapas tempranas de plasticidad, respectivamente. Las contribuciones al estudio de metales bcc son más escasas debido a que, hasta hace poco tiempo, los potenciales interatómicos tenían deficiencias. Hagelaar [47] investigó el comportamiento del tungsteno durante nanoindentación, Naveen [48] se concentró en la activación de dislocaciones en hierro, mientras que Alcalá [38] estudió la nucleación de defectos planares y maclas durante la nanoindentación de tantalio.

El uso de MD en materiales monocristalinos ayudó a explicar fenómenos como el jump-to-contact [31], [49] y transformaciones de fase en silicio [50]. En metales policristalinos, las contribuciones de Derlet y Van Swygenhoven [51] fueron un hito que llevó a una gran cantidad de estudios sobre nanoindentación y su efecto en bordes de grano. También se ha utilizado para estudiar materiales no cristalinos, por ejemplo carbono amorfo [52], carburo de silicio amorfo [53] y vidrios metálicos [54].

Los estudios teóricos/computacionales realizados hasta la fecha, son en general sobre estructuras sumamente simplificadas, en general monocristales de una sola especie, virtualmente perfectos, es decir, sin defectos [8], [55], [39].

Ruestes et al. [56] reportaron en el 2014 resultados de ensayos de indentación realizados mediante simulaciones de MD sobre monocristales perfectos de Ta, que presentan la misma estructura cristalina del Fe. Encontramos en este trabajo los efectos que produce el tamaño del indentador, la velocidad de penetración, del potencial interatómico utilizado y de los mecanismos de nucleación de defectos y su evolución. Estos reportes resultan de vital importancia para el contraste con la tesina que aquí se presenta sobre el Fe, ya que se espera encontrar resultados similares en los casos de monocristales perfectos.

Remington et al. [57], también en el 2014, presentaron resultados acerca del estudio de Ta mediante técnicas de MD de cristales perfectos en sus tres orientaciones cristalinas principales, a saber, (100), (110) y (111), proponiendo una explicación para la formación de loops de corte y prismáticos, defectos que se forman durante el ensayo de indentación y se propagan en la dirección $\langle 111 \rangle$ a lo largo de la muestra.

El efecto de la irradiación en los metales es, en general, la formación de defectos puntuales, tales como vacancias e intersticiales, y poros en la estructura. Existe un número muy limitado de estudios de nanoindentación para modelos con poros. Shan et al. [58] estudiaron el efecto de un poro esférico en un

modelo de cobre monocristalino, mostrando la disminución de la carga necesaria para provocar la nucleación de defectos en el material. Peng Zhe et al [59] investigaron el proceso de indentación de un monocristal de níquel usando un indentador esférico, mostrando que el poro desaparece para una cierta profundidad de indentación y que esta profundidad varía con el tamaño y posición del poro. Otro estudio llevado a cabo por Tan et al [60] mostró una relación entre la posición del poro, su tamaño y las cargas aplicadas, mientras que Yang et al. [42] explicaron los efectos de un poro en la evolución de las dislocaciones y la plasticidad en níquel monocristalino.

Por otra parte, Ruestes, Alhafez y Urbassek [39], recientemente (2017) mostraron que a pesar de que el problema de los efectos de superficie y los defectos sobre el comportamiento plástico de materiales ha cobrado gran relevancia [61], [62], el caso de materiales bcc aún no ha sido explorado en profundidad mediante simulaciones MD. Esto sugiere que el trabajo que aquí se presenta posee no solamente actualidad, sino también un punto de partida para el estudio de la respuesta mecánica de nanomateriales porosos con estructura bcc bajo ensayos de nano-indentación.

CAPÍTULO 2: METODOLOGÍA

2.1 Dinámica Molecular

2.1.1 Propósitos

En este capítulo se presentan las bases de la metodología empleada para las simulaciones numéricas que sustentan a este trabajo. Además, se muestran los tipos de defectos que pueden encontrarse en materiales cristalinos y sus simulaciones, así como las técnicas mediante las que pueden detectarse en la etapa de análisis de resultados. Finalmente, se mencionan las escalas temporales y geométricas factibles de ser indagadas con la metodología expuesta, así como las presuntas limitaciones que devienen de la misma.

En una primera parte, se presentan los fundamentos de las simulaciones en dinámica molecular en general. Luego, se particulariza al ensayo de nano-indentación realizado en esta tesina y las muestras estudiadas.

2.1.2 Fundamentos de la Dinámica Molecular

Dinámica Molecular (MD por sus siglas en inglés de *molecular dynamics*) es el término utilizado para mencionar una técnica adoptada para obtener las ecuaciones de movimiento clásicas para un conjunto de átomos, moléculas o partículas. Con esto, estamos asumiendo que dadas las condiciones iniciales y de frontera de un conjunto de partículas, el sistema evolucionará de manera determinística en concordancia con las leyes de la dinámica de Newton.

El estado microscópico de un sistema puede expresarse en términos de las posiciones y momentos de los elementos que lo constituyen. Dentro de la aproximación de Born-Oppenheimer, es posible expresar el Hamiltoniano (H) de un sistema de átomos en base a las coordenadas y momentos de los centros de los núcleos atómicos, promediando el efecto causado por la densidad de la nube electrónica. Esto es,

$$H(\bar{q}, \bar{p}) = K(\bar{p}) + U(\bar{q}) \quad (2.1)$$

donde $\bar{q} = (q_1, q_2, \dots, q_N)$ son las coordenadas generalizadas de los N átomos, $\bar{p} = (p_1, p_2, \dots, p_N)$ son sus correspondientes momentos conjugados, K es la energía cinética y U es la energía potencial del sistema.

Las ecuaciones de movimiento resultan entonces:

$$\dot{q} = \frac{\partial H}{\partial p_k} = \frac{p_k}{m_k} \quad (2.2)$$

$$\dot{p} = -\frac{\partial H}{\partial q_k} = -\nabla_{q_k} U = f_k \quad (2.3)$$

donde m_k es la masa de cada partícula. En general, estos sistemas de ecuaciones diferenciales acopladas tienen soluciones analíticas hasta $N=2$. Para un número mayor de partículas, las soluciones exactas se reducen a unos pocos casos particulares [63]. Para los casos de más dimensiones, la herramienta actual más habitual es recurrir a la aproximación numérica de las soluciones mediante computadoras. La dinámica molecular, es un caso particular de estas técnicas.

El problema mencionado ($N \gg 1$) es conocido en el área de la física como el problema de muchos cuerpos, el cual ha sido estudiado ampliamente en diversos campos de la ciencia [16].

2.1.2 Etapas de una simulación

En general, el estudio mediante técnicas de dinámica molecular requiere de una serie de etapas que son independientes del problema en cuestión:

- Construcción del dominio
- Equilibrio y relajación
- Ejecución
- Post-Proceso

Normalmente, estos pasos se repiten para los diferentes modelos o simulaciones. La etapa de ejecución, en particular, se puede repetir para distintos tipos de sollicitaciones, seguida de la etapa de post-proceso. Esta última etapa, suele ser realizada en forma separada del código de MD. Es aquí donde se analizan los resultados; en nuestro caso, la identificación de defectos, la evolución de los mismos, la evaluación de estados tensionales y demás. La Figura 1 representa en un diagrama de flujo las etapas mencionadas de la simulación.

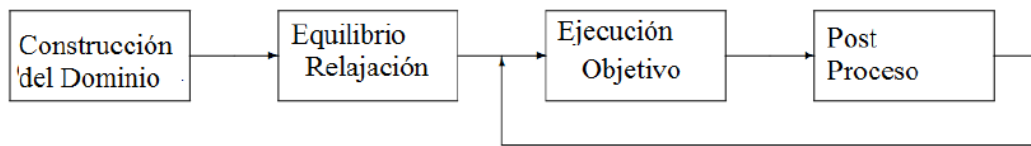


Figura 1. Diagrama de flujo de una simulación MD típica.

Construcción del dominio

El proceso de construcción del dominio involucra la generación de las posiciones iniciales de los átomos, teniendo en cuenta la microestructura deseada, así como la asignación de cada posición a un dado elemento (átomo). En la mayoría de los casos, los átomos se organizan en una estructura cristalina de acuerdo al tipo de metal o material en que se vean involucrados. De esta manera, podemos tratar con monocristales, para los que tendremos un sistema con un único dominio, o con poli-cristales, para los cuales tendremos una combinación de dos o más cristales en un solo dominio. Aquí también suelen asignarse las condiciones de borde, pudiendo estas ser o no periódicas. El tamaño del dominio está limitado al número de átomos que podemos incluir en la simulación (típicamente, en el orden de $10^4 - 10^8$ átomos). Esto corresponde, aproximadamente, a tamaños de muestra entre los 10 a los 100 nm, por lo que cualquier fenómeno de interés debe tener una longitud característica menor a la longitud del dominio.

Condiciones periódicas

Es común en la práctica de simulaciones la utilización de condiciones periódicas en el dominio a utilizar [34]. La idea principal que subyace a estas condiciones, es embeber al sistema en un arreglo infinito y periódico de réplicas o imágenes del dominio, como muestra la Figura 2. Con este tipo de condiciones, se busca reducir el dominio de la simulación, considerándolo infinito y sin efectos de borde. Las condiciones de borde periódicas, tienen la ventaja de que eliminan los defectos superficiales, a la vez de que tienen invarianza traslacional de dominio (lo cual es particularmente importante en la simulación de cristales). Pueden aplicarse en una, dos o tres direcciones.

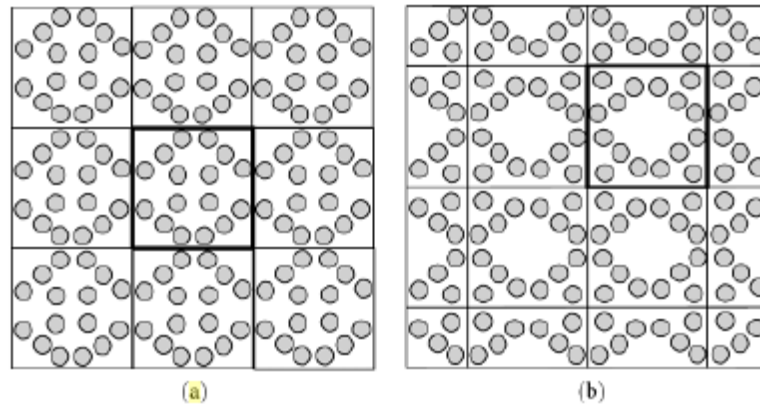


Figura 2. (a) Una celda de simulación con 16 átomos replicados periódicamente en un espacio bidimensional. (b) El desplazamiento de los bordes de celda de simulación produce un arreglo diferente de átomos, pero sin alterar el arreglo periódico global [34], [8].

Equilibrio y relajación

Ya sea que tratemos con una geometría obtenida de otro programa o bien la hayamos generado con el mismo programa de MD, la etapa que sigue a la construcción del dominio es equilibrar la muestra; esto es, llevar a todas las partículas a un estado de mínima energía. El objetivo de llegar al equilibrio es comenzar la ejecución con el sistema en un estado próximo al de un material real (cristalino o no).

En este trabajo tratamos con muestras de cristales perfectos, como también con muestras en las que introducimos uno o varios poros en el material, creando regiones esféricas vacías (defectos volumétricos) en el dominio. Es de esperar que las partículas que se encuentran en el borde de los poros tengan una energía potencial elevada, comparada con la de aquellas que se encuentran inmersas dentro del cristal. Esto hace necesario esperar a que estas partículas se desplacen a regiones de menor energía durante esta etapa.

El proceso de equilibrio y relajación se realiza bajo condiciones termodinámicas bien definidas, para llevar a la muestra a una temperatura y presión determinadas.

Ejecución

Es en esta etapa en la que se somete al sistema al conjunto de sollicitaciones deseado. Dentro de la Ciencia de los Materiales, las condiciones típicas de carga incluyen tracción, compresión, compresión por choque, nanoindentación, entre otras. Este trabajo está basado, fundamentalmente, en el comportamiento de materiales bajo ensayos de nanoindentación.

Es fundamental dejar en claro que existe un factor limitante a la técnica, que nace del problema numérico que resulta integrar las ecuaciones de movimiento. Respecto al paso temporal que puede asignarse a la integración, el valor máximo queda definido por la frecuencia natural de vibración de las partículas que componen la muestra. De esta manera, encontramos que la frecuencia de un sistema molecular puede ser de hasta 3000 cm^{-1} (que corresponde a un período de 10 fs), mientras que la frecuencia de los fonones es del orden de 10 THz (período de 100 fs). Por estos motivos, un paso temporal típico se encuentra en el orden de 1 a 3 fs, de manera que en la integración puedan resolverse estas frecuencias.

Mediante computadoras modernas, es posible calcular entre 10^6 y 10^8 pasos en 24 horas, utilizando 32 000 procesadores o más [64]. Debido a esto, en la actualidad estamos limitados a simular procesos que

ocurren durante 1 a 100 ns. Este es un obstáculo determinante para problemas que necesitan una mayor resolución temporal.

En el estudio de casos donde las condiciones de carga vienen dadas en forma de una tasa de deformación, el paso temporal δt y el número de pasos alcanzable N determinan una tasa de deformación aplicable, $\dot{\epsilon}$, dada por:

$$\dot{\epsilon} = \frac{\Delta\epsilon}{\Delta t} = \frac{\epsilon}{N\delta t} \quad (2.4)$$

Aún en computadoras de última generación, los valores típicos de tasa de deformación para una simulación de MD, son de 10^6 s^{-1} o más [8].

Post-proceso

Durante una simulación, puede generarse un archivo de salida que reúna información pertinente de las partículas de la muestra, tal como puede ser la posición de cada una, su velocidad, fuerzas recibidas, entre otros observables. Estos archivos pueden ser generados de manera periódica, lo que permite monitorear el estado del dominio cada un determinado número de pasos predefinido en el script de MD utilizado. Esto permite el posterior procesado de la información, ya sea mediante herramientas propias o mediante el uso de otros programas diseñados para tal fin.

En este trabajo se ha utilizado, en mayor medida, la herramienta informática de análisis y visualización Ovito (Open Visualization Tool), un programa específicamente diseñado para simulaciones atómicas [65]. Para algunas tareas específicas de cálculo y proceso de datos, se han utilizado scripts en C, C++ y bash. Para graficar los resultados, se hizo uso de GNU Plot y Origin.

2.1.3 LAMMPS

LAMMPS (“Large-scale Atomic/Molecular Massively Parallel Simulator”) es un programa de MD de los Laboratorios Nacionales Sandia [66]. Permite modelar, entre otras cosas, sistemas atómicos, poliméricos, biológicos, metálicos, granulares, utilizando diferentes tipos de campos de fuerza y condiciones de contorno. LAMMPS realiza la integración numérica de las ecuaciones de movimiento para una colección de partículas que interactúan mediante fuerzas de corto y largo alcance a través de un potencial. Para ser eficaz en el sentido computacional, emplea “listas de vecinos” en vista de monitorear las partículas en un determinado entorno. En computación en paralelo, LAMMPS emplea técnicas de descomposición espacial para particionar el dominio de la simulación en subdominios más pequeños tridimensionales, que luego son asignados a distintos procesadores. A través de técnicas de “Message Passing Interface” (MPI), los procesadores se comunican de manera eficiente entre sí.

2.1.4 Potencial de Interacción

En MD, los átomos de un dominio se vinculan entre sí mediante un potencial de interacción. En este trabajo, el potencial es interatómico. Los potenciales interatómicos suelen definirse utilizando funciones potenciales, esto es, funciones que permiten determinar la energía potencial de una partícula en función de su posición relativa respecto del entorno. Luego, las fuerzas resultantes sobre cada partícula se derivan a partir de esta función potencial. En términos matemáticos, esto puede escribirse como:

$$F_i = -\nabla\varphi_{r_i}(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) \quad (2.5)$$

donde F_i es la fuerza sobre la i -ésima partícula con posición \vec{r}_i y φ es la función potencial.

La forma más sencilla que puede adoptar el potencial es conocida como interacción de pares. En este caso, el potencial solamente depende de la distancia entre las partículas. Este tipo de potencial es utilizado frecuentemente para modelar gases, líquidos y algunos sólidos.

En este trabajo se utiliza un potencial de muchos cuerpos del tipo Átomo Embebido (EAM, por sus siglas en inglés *embedded-atom method*), que se describe en líneas generales a continuación y se menciona de manera específica en la descripción del experimento computacional [57],[14].

Método del Átomo Embebido

Desarrollado por Daw y Baskes [67], este método se basa en la mejora de los potenciales de interacción de pares previos teniendo en cuenta la densidad de electrones. Considera a los pares embebidos en una matriz que contiene a los restantes átomos del sistema. La energía asociada a esta condición depende de la densidad de electrones, ρ , cuya definición completa se puede consultar en [67],[68]. La energía total viene dada por:

$$E_{tot} = \sum_i F_i(\rho_{h,i}) + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \varphi_{ij}(R_{ij}) \quad (2.6)$$

donde F_i es una función asociada al efecto de embebimiento de la densidad de la matriz, φ_{ij} es el potencial de pares de corto alcance y R_{ij} es la distancia entre los átomos i y j .

La densidad de la matriz, $\rho_{h,i}$, puede aproximarse por la suma de densidades atómicas ρ_j^a :

$$\rho_{h,i} = \sum_{i \neq j} \rho_j^a(R_{ij}) \quad (2.7)$$

donde ρ_j^a es la contribución del átomo j a la densidad y $\rho_{h,i}$ es la densidad total de electrones que la matriz impone al átomo i . La energía de cada átomo resulta función de su posición:

$$E_i = F_\alpha \sum_{i \neq j} \rho_\alpha(R_{i,j}) + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \varphi_{\alpha\beta}(R_{ij}) \quad (2.8)$$

El término de potencial de pares brinda la información sobre la influencia que tiene la atracción entre átomos, mientras que el término dependiente del volumen sirve para expandir el sólido ligeramente, permitiendo así obtener las constantes elásticas correctas. En contraste, la energía debida a la densidad electrónica es dominante y brinda cohesión, mientras que la interacción de pares repulsiva de corto alcance mantiene al sólido con una constante de red ligeramente mayor [8]. La energía de embebimiento reemplaza a la energía dependiente del volumen por una energía dependiente de la densidad de electrones. Esto resulta ventajoso, puesto que siempre puede definirse la densidad de electrones [8], [67].

2.1.5 Identificación de defectos

En los sólidos metálicos, los átomos se agrupan en ordenamientos cristalinos periódicos, siendo los vidrios metálicos una excepción a esta regla [8]. La repetición periódica de átomos en posiciones específicas de la red está definida por la estructura del cristal. En la mayoría de los metales puros, estas estructuras

son relativamente simples. Consideramos que las más importantes son las estructuras cúbica centrada en las caras (fcc), cúbica centrada en el cuerpo (bcc) y hexagonal compacta (hcp) [69]. No obstante, la estructura cristalina se encuentra a menudo interrumpida o distorsionada por distintos tipos de defectos. Estos defectos son de suma importancia, ya que definen las propiedades mecánicas del material y son los responsables de la manera en que el material responde a las fuerzas externas en la escala macroscópica. A continuación se nombran brevemente los defectos más comunes [8], [69], [70], [71]:

- Defectos puntuales: son defectos en la red que se encuentran limitados a un átomo. En el caso de que tal átomo se encuentre como faltante en un sitio específico de la red, el defecto se dice vacancia. Un defecto auto-intersticial puede ser considerado como lo contrario, es decir, cuando un átomo extra se encuentra en una posición no perteneciente a la red. En contraste con las vacancias, este segundo defecto es menos común, debido a la energía requerida para que se forme. Los defectos puntuales también pueden producirse por impurezas. Llamamos impurezas a átomos que no son propios de la red en cuestión. En este sentido podemos tener una impureza sustitucional, cuando hay átomos ajenos ocupando lugares del arreglo cristalino; o impurezas intersticiales. Este último caso es frecuente para elementos livianos, pudiendo afectar fuertemente las propiedades del material. La Figura 3 ilustra los defectos nombrados.

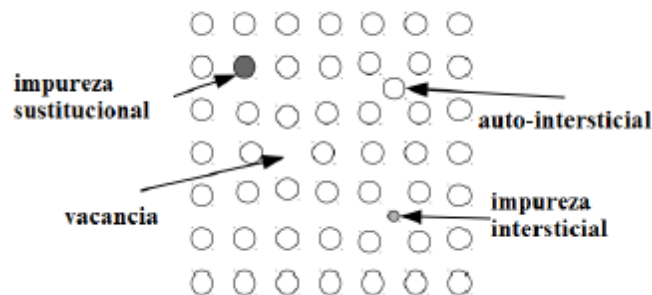


Figura 3. Defectos puntuales en una red cristalina. Figura tomada de [8].

- Defectos lineales: este tipo de defectos recibe el nombre de dislocaciones. Son del tipo de defectos más importantes, ya que su movimiento es el mecanismo dominante en la deformación plástica de sólidos cristalinos [8]. Los dos tipos básicos de dislocaciones son las dislocaciones de borde y las dislocaciones de hélice, que se muestran en la Figura 4. Conceptualmente, una dislocación de borde puede ser pensada como un defecto provocado por la inserción de un semiplano extra de átomos dentro de la red. Esta inserción causa que la estructura

que circunda al semiplano se curve. La dislocación en sí es la línea de terminación del semiplano adicional.

Por otro lado, la dislocación de hélice se produce por una torsión de la estructura cristalina. Conceptualmente, una dislocación de hélice se produce creando un corte de la mitad del cristal y desplazando un lado del mismo a lo largo del corte por una distancia equivalente a un vector de Burgers [70].

Para los dos tipos de dislocaciones mencionadas, en el caso en que se hayan producido de manera perfecta, la línea de dislocación recorre el cristal de manera recta a través del mismo. Sin embargo, en la realidad las dislocaciones en cristales suelen ser más complejas, curvadas, producto de que suelen existir tanto dislocaciones de borde y hélice en forma conjunta [8].

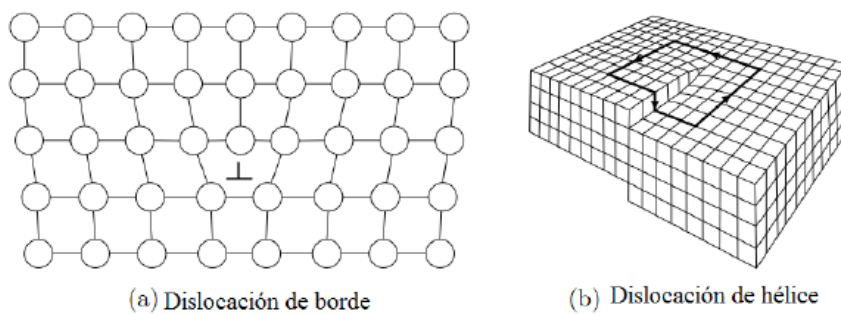


Figura 4. Ejemplos de dislocaciones, adaptado de [71]

- Defectos planares: la mayoría de los sólidos cristalinos son policristales consistentes de muchos cristales más pequeños o granos. La red se encuentra en una orientación distinta en cada grano y las interfaces entre granos individuales reciben la denominación de bordes de grano. Los átomos en estas interfases tienen que compensar la distorsión entre las orientaciones de los diferentes granos. Lo mismo sucede en los bordes entre fases. Otro tipo de defectos planares son las fallas de apilamiento y los bordes de las maclas. Estos defectos solamente son posibles en determinados planos de la red, dependiendo de la estructura cristalina.

En estructuras fcc, la secuencia de apilamiento en el plano (111) es ABCABCA..., como se muestra en la Figura 5. Las fallas de apilamiento son una distorsión en la secuencia, como por ejemplo ABCABABCA... La secuencia distorsionada de capas ABAB representa la secuencia de apilamiento en cristales hcp.

Las fronteras de las maclas (o twins por su denominación en inglés) pueden ser consideradas como un caso especial de bordes de grano, donde la estructura de dos granos resulta espejada a lo largo de un plano. Uno de los casos más simples de maclas en fcc puede darse invirtiendo la secuencia de apilamiento ABCABCACBA. En general, la estructura de las fronteras de las maclas resulta más complicada.

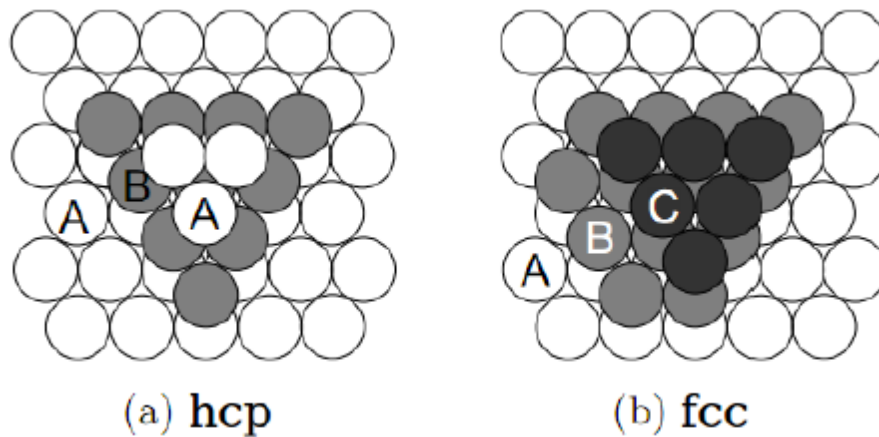


Figura 5. Fallas de apilamiento en estructuras hcp y fcc.

- Defectos volumétricos: podemos encontrar dos tipos de efectos volumétricos. En primer lugar, los poros, que son pequeños volúmenes que no contienen átomos, y pueden ser pensados como un conjunto de vacancias. Por otro lado, los precipitados, que son pequeñas partículas de una especie embebidas en la matriz de la estructura. En este trabajo, los poros son introducidos intencionalmente dentro del cristal, buscando estudiar qué efectos tiene este tipo de defectos en la nucleación y evolución de otros, bajo ensayos de nano-indentación.

La amplia variedad de defectos que se pueden presentar en una red cristalina tornan a la identificación de los mismos en una tarea sumamente compleja que requiere la implementación de ayudas para su detección. A continuación, se comentan las herramientas más conocidas.

Parámetro de Simetría Central

En 1998 y durante un estudio de indentación, Kelchner et al. [72] decidieron explotar el hecho de que los materiales fcc sean centro-simétricos y se mantengan con simetría central bajo una deformación elástica homogénea. En un material de estas características, cada átomo tiene un par de enlaces iguales y opuestos con sus vecinos más próximos. A medida que el material se distorsiona elásticamente, estos enlaces cambian de dirección y/o longitud, pero se mantienen iguales y opuestos. Cuando se introduce un defecto en su proximidad, la relación de igualdad y oposición ya no se mantiene para los pares de vecinos más próximos. Esto llevó a los autores a definir un parámetro de simetría central, tal que resulte nulo para un material centro-simétrico bajo cualquier deformación elástica homogénea, pero no nulo para cualquier tipo de deformación plástica.

Una completa evaluación de este parámetro aplicada a materiales fcc puede encontrarse en la referencia [73].

Análisis de vecinos comunes

Introducido por Honeycutt y Andersen en 1987 [74], el método de vecinos comunes difiere del anterior en varios aspectos. Mediante la búsqueda de vecinos próximos, pero con un radio de búsqueda mayor al método anterior (de manera de incluir segundos vecinos próximos), el análisis de vecinos comunes tiene por objetivo clasificar las estructuras que rodean a un átomo. Este método resulta más apropiado para el estudio de materiales bcc y será el método de base detrás de la identificación de defectos que se realizan a lo largo de este trabajo. Para una evaluación de este método y su comparación con el método del parámetro de simetría central, puede consultarse la referencia [75]. De aquí en adelante, nos referiremos al mismo como CNA, por sus siglas en inglés de *common neighbor analysis*.

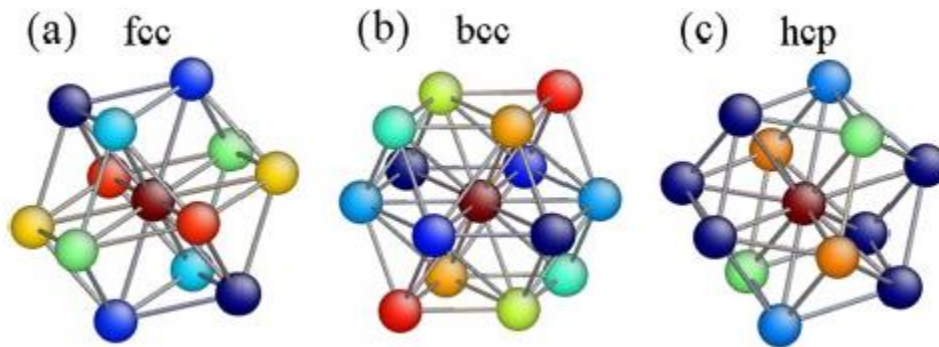


Figura 6. Ilustración de pares opuestos en estructuras fcc, bcc y hcp. Los átomos de igual color forman pares opuestos respecto del átomo central, indicado en color marrón. (a) Estructura fcc con seis pares opuestos; (b) Estructura bcc con siete pares opuestos; (c) Estructura hcp formada por tres pares opuestos. Los átomos de color azul oscuro no forman pares opuestos [75].

Algoritmos de identificación de dislocaciones

A partir de un filtrado inicial de defectos mediante el análisis de vecinos comunes, los algoritmos de identificación de dislocaciones hacen el uso del concepto de circuito de Burgers [76], [77] para determinar cuáles de los defectos filtrados son efectivamente dislocaciones, produciendo además una representación lineal de las mismas (Figura 7). Esto no solamente facilita la visión cualitativa de las dislocaciones, sino también su cuantificación, obteniendo la magnitud del vector de Burgers, la longitud total de las dislocaciones y la densidad de dislocaciones en la zona de estudio. En este trabajo se ha hecho uso del algoritmo Dislocation eXtraction Algorithm (DXA), que consta de cuatro pasos fundamentales (Figura 8). Estos pasos son:

- Haciendo uso del CNA se identifican los átomos en posiciones cristalinas “correctas” y se extraen los átomos desordenados, que forman los defectos. (Figura 8.a)
- Se genera una malla de interfaz entre los átomos cristalinos y aquellos desordenados (Figura 8.b)
- Se genera un circuito de Burgers que se propaga a lo largo de estas mallas para determinar si los defectos son dislocaciones o no. (Figura 8.c)
- A medida que el circuito avanza en cada dirección, y siempre que el mismo se pueda construir, el algoritmo entrega una representación del segmento de dislocación en forma de una línea. (Figura 8.d)

Se puede encontrar una descripción completa de estos métodos en sus respectivas referencias.

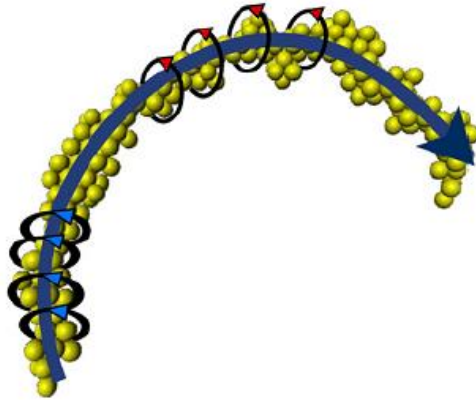


Figura 7. Esquema representativo del procedimiento asociado al algoritmo de detección de dislocaciones; los átomos filtrados mediante CNA son sujetos a una prueba de circuito de Burgers para definir la línea de dislocación [77].

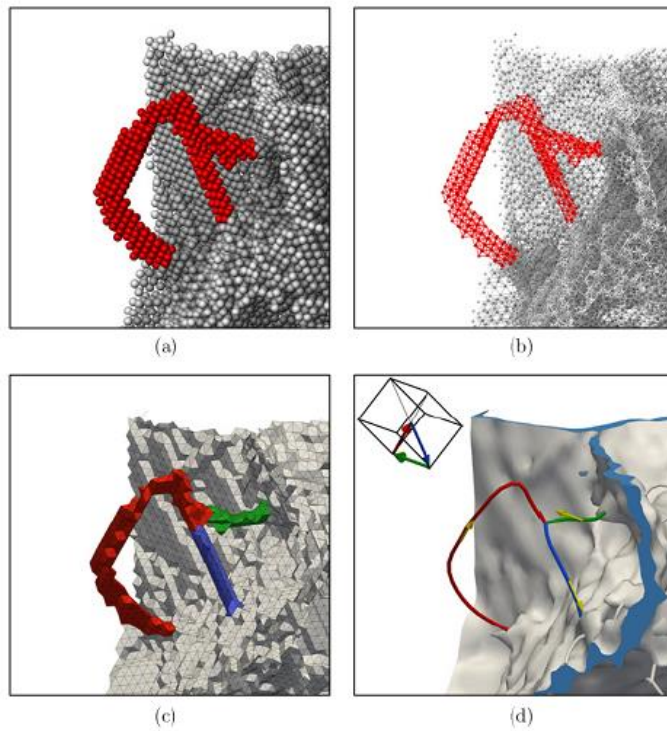


Figura 8. Esquema representativo del procedimiento asociado al algoritmo de detección de dislocaciones, DXA; los átomos filtrados mediante CNA son sujetos a una prueba de circuito de Burgers para definir la línea de dislocación [8], [76].

2.1.6 Solicitaciones

En MD, existen distintos tipos de ensayos de deformación mecánica a los que puede someterse la muestra a estudiar. En este trabajo, se estudia el comportamiento de materiales bajo ensayos de nano-indentación. Una simulación de nano-indentación consta principalmente de tres partes [55]:

- La nano-indentación o penetración propiamente dicha. En esta etapa, el indentador es forzado contra la muestra en la dirección de manera perpendicular a la superficie de la misma.
- Un estado de sostenimiento (hold) en el cual la posición del indentador permanece fija.
- La extracción del indentador, donde el mismo es desplazado hacia afuera hasta que el sustrato no ejerza ninguna fuerza sobre él.

La Figura 9 muestra un esquema representativo de la configuración del sistema a simular bajo un ensayo de nano-indentación, así como el perfil temporal de indentación descrito.

El indentador en sí puede tener varias formas, a saber: (i) esférica, (ii) cónica, (iii) cilíndrica y (iv) piramidal. Dentro de estas formas, la que se utiliza preferencialmente es la esférica, dado que casi todos los indentadores experimentales terminan en una punta aproximadamente redondeada [55]. Todas las simulaciones de indentación estudiadas en este trabajo se han hecho utilizando un indentador esférico.

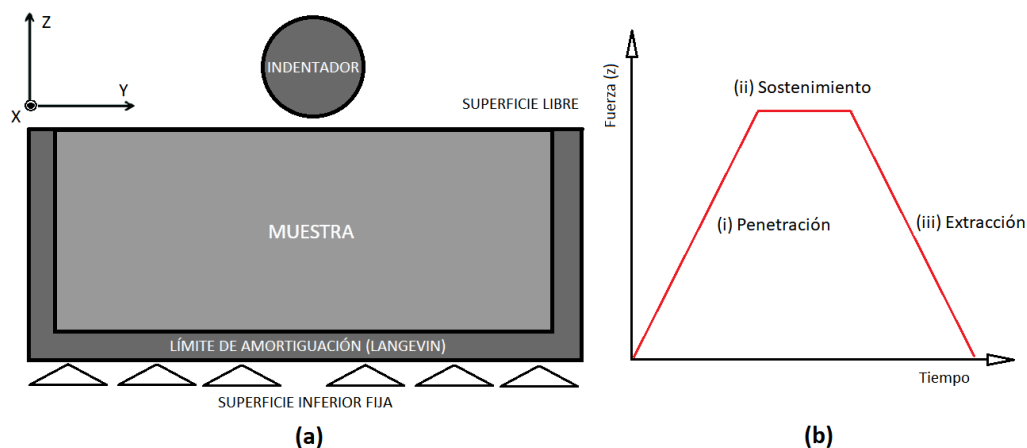


Figura 9. Configuración esquemática de una simulación de nanoindentación. (a) Esquema de la simulación; (b) Las tres etapas de una simulación de nanoindentación, mostradas en un perfil temporal.

Las paredes y la parte inferior del dominio se mantienen fijas durante la simulación para evitar cualquier tipo de movimiento de la muestra durante el ensayo, pero entre ellas y el cristal en sí se coloca una capa de átomos que sirve de amortiguación térmica (mantiene constante la temperatura de los bordes durante la simulación) y es clave en la etapa de relajación del material. No así la parte superior, que queda libre de condiciones de borde impuestas, ya que es por donde ingresa el indentador y donde también quedará la impronta (pile-up) del mismo en el material una vez que se retire. En general, la geometría del cristal debe ser de manera tal que no permita que las dislocaciones o defectos producidos durante el ensayo de indentación lleguen a los bordes, donde la interacción puede producir efectos no deseados o volver el problema demasiado complejo para un primer estudio. Por lo tanto, el tamaño de la muestra a estudiar y el radio del indentador, van a quedar sujetos a la capacidad computacional con la que se cuenta para realizar las simulaciones.

Como ya se mencionara anteriormente, en la ejecución de una simulación MD, el paso temporal debe estar preferentemente entre 1 y 3 fs. En este trabajo, todas las simulaciones se corrieron con un paso temporal de 1 fs.

2.2 Experimento Computacional

En la sección 2.1 se describió en líneas generales la metodología de una simulación MD, particularizándola en los momentos necesarios para un ensayo de nano-indentación que es a lo que refiere este trabajo. A continuación, se describirá brevemente el experimento particular que ha sido objeto de estudio, así como también los casos que se han corrido y de los que se obtuvieron los resultados que serán discutidos en la siguiente sección.

2.2.1 Simulación de Metales Monocristalinos

Ensayo de Indentación en la nanoescala

El ensayo de nano-indentación ha sido realizado, en una primer etapa, sobre monocristales puros de hierro (Fe). Este material presenta una estructura cristalina bcc. El dominio utilizado presenta una geometría cúbica, donde el tamaño de las muestras simuladas va desde los 20 nm de lado (unos 350 000 átomos para Fe con orientación (100)) hasta los 40 nm de lado (aproximadamente 2 800 000 átomos). Al presentar simetría cúbica, el comportamiento elástico del metal en cuestión queda completamente definido por las constantes elásticas C_{11} , C_{12} y C_{44} del tensor de tensiones [55], [14]. El motivo de los tamaños de muestra utilizados viene en función del radio del indentador y de la penetración máxima a la que el mismo llegue durante el ensayo. Los scripts de MD fueron parametrizados adecuadamente, para crear el dominio a partir del paso temporal utilizado, el tamaño del indentador y la profundidad máxima alcanzada del mismo durante la etapa de penetración. La principal restricción a estas condiciones viene dada por la capacidad computacional, donde muestras de mayor tamaño exigen la utilización de una mayor cantidad de procesadores para obtener resultados en tiempos de cálculo razonables.

Una segunda etapa de las simulaciones llevadas a cabo, puede describirse como la etapa sobre monocristales de Fe con defectos volumétricos, esto es, con uno o más poros que se generaron inicialmente en el dominio. Los casos estudiados indagan desde el efecto sobre las propiedades mecánicas del material que tiene el tamaño del poro, su ubicación, el tamaño del indentador, la velocidad de indentación, la temperatura, la penetración máxima alcanzada, la orientación cristalina y, por último, un arreglo de varios poros en la dirección de propagación de defectos para materiales bcc, que se describirá en esta sección.

Todos los casos fueron simulados haciendo uso del clúster TOKO de la Universidad Nacional de Cuyo [78].

El indentador

En los ensayos de nanoindentación, la elección del indentador juega un papel fundamental en los mecanismos de plasticidad que toman lugar en la muestra [55]. El indentador utilizado en este trabajo es esférico, y viene representado por un potencial repulsivo de manera que el mismo ejerza una fuerza de magnitud F dada por:

$$F(r) = K \cdot (r - R)^2 \text{ para } r \leq R \quad (2.17)$$

Para distancias mayores a R , la fuerza es cero.

Este método fue introducido por Kelcher et al. [72] en su estudio acerca de la nucleación de dislocaciones y la estructura de defectos producidos por ensayos de indentación en Au (111) en 1998. Desde entonces, ha sido extensamente utilizado para simulaciones MD [40], [41], [14], [57], [79]. Este tipo de indentadores tiende a nuclear las dislocaciones de manera homogénea, es decir, dentro de una región libre de defectos del material cristalino.

Métodos de Control

En los ensayos de indentación, la plasticidad y otros procesos irreversibles son detectados a menudo como eventos que surgen espontáneamente en el material. Para cristales libres de defectos, este tipo de eventos está asociado, generalmente, con la aparición de dislocaciones, la propagación de defectos pre-existentes, así como transiciones de fase del sustrato, dependiendo de las tensiones aplicadas [55].

Según el tipo de método de control utilizado en el ensayo de indentación, los efectos se muestran de manera distinta en una curva de fuerza en función de la profundidad del indentador. Dos de los métodos de control generalmente utilizados son el modo de control de fuerza y el modo de control de desplazamiento. En el modo de control de fuerza, los eventos de plasticidad se muestran cuando no hay cambios en la fuerza debido a la penetración, como ejemplifica la Figura 2.10. Esto se debe a que en este tipo de control, la fuerza del indentador aumenta a razón constante, y cuando aparece algún tipo de deformación plástica, se mantiene en el valor alcanzado mientras se sigue ingresando lentamente en el material. Por otro lado, utilizando el modo de control de desplazamiento, se distingue este tipo de eventos como una caída drástica de la fuerza en función de la profundidad alcanzada (Figura 10). Esto es debido a que la profundidad aumenta a razón constante y la fuerza sobre el indentador, en este caso, no es más que la reacción del material a la acción producida por el indentador. La caída brusca de esta reacción,

justamente, se debe a que la aparición de defectos se traduce en una disminución del contacto que existe entre el material y el indentador. Este último es el método de control utilizado en todas las simulaciones que se presentan en este trabajo, y tiene la ventaja de ser el método de control utilizado en microscopios IFM (Interfacial Force Microscope) y en algunos nano-indentadores comerciales [55].

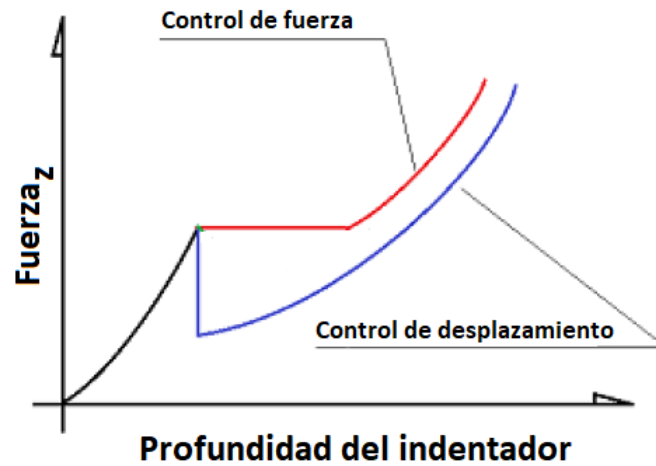


Figura 10. Métodos de control para los ensayos de nanoindentación. Simulaciones de MD pueden reproducir de maneras distintas la aparición de deformaciones plásticas en el material.

Potencial de Interacción

En el año 2003, Mendeleev et al. [80] desarrollaron un potencial del tipo EAM para Fe que se corresponde en mejor con los experimentos que cualquier otro existente, en virtud del parámetro de red, las constantes elásticas, las energías de defectos puntuales, la energía de transformaciones bcc-fcc, puntos de fusión y otras propiedades. Este es el potencial utilizado en las simulaciones que conciernen a esta tesina.

Propiedades Elásticas

Como se mencionó anteriormente, el comportamiento elástico de un metal con simetría cúbica queda completamente definido por las constantes elásticas C_{11} , C_{12} y C_{44} . Las siguientes propiedades isotrópicas pueden ser definidas a partir de estas constantes y que serán de central importancia al momento de analizar el comportamiento elástico de las muestras de Fe estudiadas.

El módulo de empaquetamiento, B (*bulk modulus*), viene dado por:

$$B = \frac{C_{11} + 2C_{12}}{3} \quad (2.18)$$

El módulo medio de corte, G , es definido como la media aritmética de los módulos medios de corte de Voigt y Reuss [81], [82]:

$$G = \frac{1}{2}(G_{Voigt} + G_{Reuss}) \quad (2.19)$$

donde

$$G_{Reuss} = \frac{5(C_{11} - C_{12})C_{44}}{4C_{44} + 3(C_{11} - C_{12})} \quad (2.20)$$

y

$$G_{Voigt} = \frac{C_{11} - C_{12} + 3C_{44}}{5} \quad (2.21)$$

Los materiales isotrópicos quedan completamente determinados por estas dos constantes elásticas, G y B [55]. De esto, muchas otras cantidades pueden ser calculadas.

El coeficiente de Poisson, ν , viene definido por:

$$\nu = \frac{3B-2G}{2(G+3B)} \quad (2.22)$$

El módulo de Young, E, es:

$$E = 2G(\nu + 1) \quad (2.23)$$

La anisotropía elástica puede ser descrita por el factor de anisotropía de Zener, X, como:

$$X = \frac{2C_{44}}{C_{11} - C_{12}} \quad (2.24)$$

La Tabla 1 resume estas cantidades a presión cero para el caso de un cristal de simetría cúbica de Fe, bajo el potencial de Mendeleev, que corresponde a la muestra utilizada en las simulaciones de este trabajo.

	C ₁₁ (Gpa)	C ₁₂ (Gpa)	C ₄₄ (Gpa)	G (Gpa)	ν	X	E	E ₁₀₀ (GPa)	E ₁₁₀ (GPa)	E ₁₁₁ (GPa)
Mendeleev (EAM)	244.3	145.3	116.3	82.55	0.30	2.35	214.55	135.9	224.4	286.6
Teórico [80], [83]	242.0	146.5	112.0	79.55	0.31	2.34	207.8	131.5	217.4	277.8

Tabla 1. Propiedades elásticas del Fe a presión cero para el potencial EAM de Mendeleev et al. Se muestran las constantes elásticas C_{ij}, el módulo medio de corte G, el coeficiente de Poisson ν , la anisotropía de Zener X, el módulo de Young E, y los módulos elásticos para las diferentes orientaciones cristalinas (ijk), E_{ijk}. El valor teórico ha sido calculado mediante las ecuaciones (2.18) a (2.27) a partir de datos experimentales de las constantes elásticas obtenidos de la mencionada referencia.

De todas maneras, cuando se trata con monocristales, estas propiedades se vuelven dependientes de la orientación cristalina del mismo. Utilizando las ecuaciones de elasticidad, la dependencia del módulo de Young para las orientaciones (100), (110) y (111) puede ser calculada mediante las siguientes ecuaciones:

$$\frac{1}{E_{100}} = \frac{C_{11} + C_{12}}{(C_{11} + 2C_{12})(C_{11} - C_{12})} \quad (2.25)$$

$$\frac{1}{E_{110}} = \frac{4C_{44}(C_{11} + C_{12}) - 2C_{44}(C_{11} + 2C_{12}) + (C_{11} + 2C_{12})(C_{11} - C_{12})}{4C_{44}(C_{11} + 2C_{12})(C_{11} - C_{12})} \quad (2.26)$$

$$\frac{1}{E_{111}} = \frac{6C_{44}(C_{11} + C_{12}) - 4C_{44}(C_{11} + 2C_{12}) + 2(C_{11} + 2C_{12})(C_{11} - C_{12})}{6C_{44}(C_{11} + 2C_{12})(C_{11} - C_{12})} \quad (2.27)$$

Ziegenhain et al. [79] estudiaron la dependencia de la orientación cristalina para potenciales de Cu y Al. Ruestes et al. [14] presentaron una evaluación para tres potenciales distintos de Ta, incluyendo predicciones sobre las ecuaciones (2.18) a (2.36). En la Figura 11 se muestra el comportamiento de las constantes elásticas y los módulos de elasticidad para las distintas orientaciones cristalinas del Fe, según el potencial EAM de Mendeleev, lo cual es de suma relevancia para este trabajo.

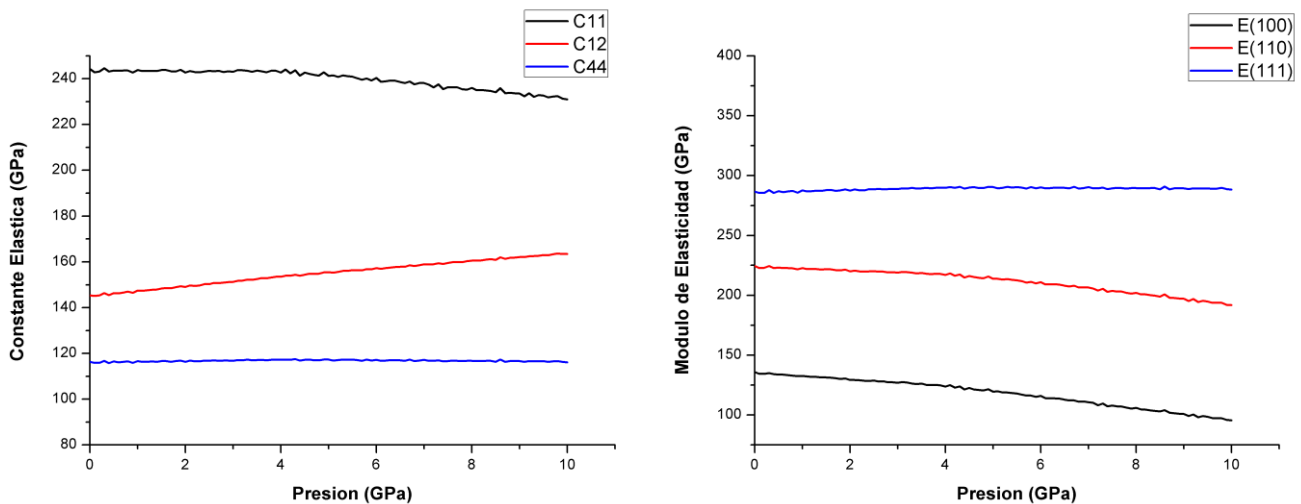


Figura 11. Comportamiento de las constantes elásticas (izquierda) y de los módulos de elasticidad (derecha) según el potencial de Mendeleev para Fe

[80]

Cabe mencionar que el tipo de material en estudio no es isotrópico. Más aún, a medida que aumenta la presión ejercida sobre el mismo, el coeficiente de anisotropía (ecuación 2.24) aumenta. La Figura 12 muestra tal dependencia.

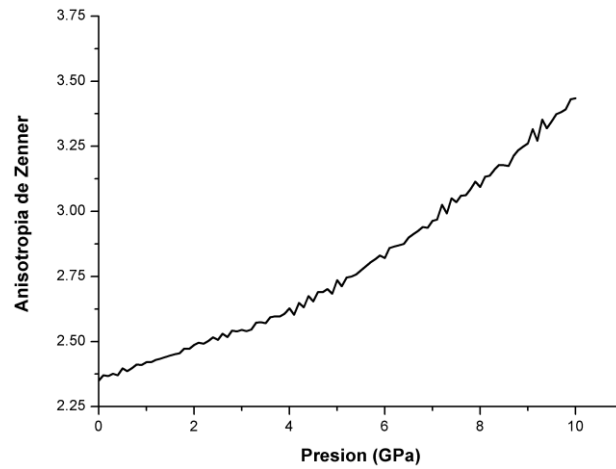


Figura 12. Comportamiento del coeficiente de anisotropía en función de la presión para Fe bcc monocristalino según el potencial de Mendeleev et al. [80].

2.2.3 Modelado Teórico del Régimen Elástico

Para una simulación típica MD, los parámetros relevantes de la geometría pueden verse esquematizados en la Figura 13. El radio R del indentador, el radio del área de contacto, a_c , y la profundidad el indentador, h , caracterizan el experimento.

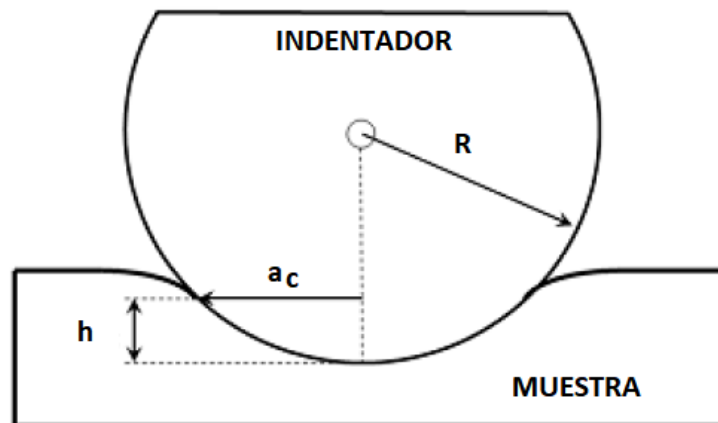


Figura 13. Parámetros relevantes en un experimento de nano-indentación.

Modelo de Hertz

Para el caso de la interacción elástica entre una esfera de radio R y un sólido elástico isotrópico, Hertz [84] encontró que la fuerza F perpendicular a la superficie impartida por la esfera está relacionada con la profundidad h según la siguiente ecuación:

$$F = \frac{4}{3} E^* (R)^{\frac{1}{2}} (h)^{\frac{3}{2}} \quad (2.28)$$

donde E^* es el módulo reducido de indentación del sistema, y viene dado por:

$$\frac{1}{E^*} = \frac{1-\nu^2}{E} + \frac{1-\nu'^2}{E'} \quad (2.29)$$

Aquí, E , ν , E' y ν' son los módulos de Young y el coeficiente de Poisson para la superficie (a presión cero) y el indentador, respectivamente. De esta manera, en el modelo de Hertz, E^* es el único parámetro que describe las respuesta elástica del material.

En este tratamiento, se desprecian los efectos de rozamiento del indentador, es decir, no se consideran fuerzas tangenciales a la superficie del mismo.

La presión media de contacto viene dada por [85]:

$$p_{media} = \frac{4}{3\pi} E^* \sqrt{\frac{h}{R}} \quad (2.30)$$

Cabe aclarar que este modelo se considera exacto para $h \ll R$, en un sólido elásticamente isotrópico. Si bien en nuestro caso no se cumple rigurosamente con esta restricción, veremos que el modelo sigue respondiendo para el caso de F_e aun cuando h es del orden de R .

En nuestras simulaciones, consideramos que el indentador es rígido, y por tanto el segundo término de (2.29) puede despreciarse. De esta manera tenemos, que para el caso de un metal policristalino:

$$\frac{1}{E^*} = \frac{1-\nu^2}{E} \quad (2.31)$$

Algunos autores [79], [86], [87] reportaron que en el caso de monocristales, el modelo de Hertz sigue siendo válido con un módulo de elasticidad que depende de la orientación cristalina (ijk). Esto es,

$$\frac{1}{E_{ijk}^*} = \frac{1 - \nu_{ijk}^2}{E_{ijk}} \quad (2.32)$$

2.2.4 Inicio de la plasticidad

Una ventaja particularmente útil de las simulaciones MD es que permiten identificar con precisión el momento en el que comienzan a desarrollarse los defectos en un material, así como su evolución en el tiempo, durante la penetración del indentador. En la Figura 14 se cita un ejemplo para una muestra de Fe (100) bajo un ensayo de nano-indentación a una velocidad de 10 m/s [55].

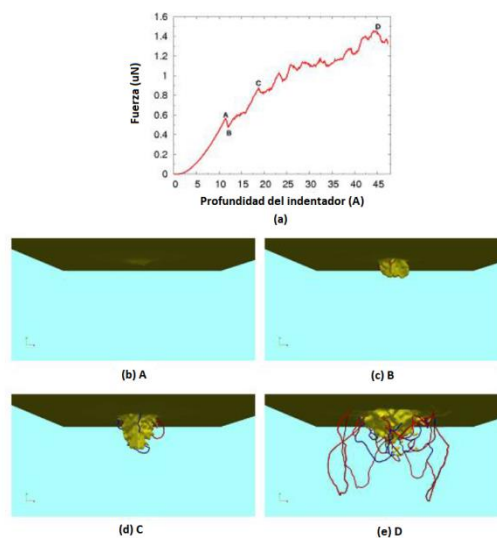


Figura 14. Penetración con un indentador rígido ($R= 4.28$ nm) sobre la superficie de un cristal de Fe [100] a una velocidad de 10 m/s. El sustrato contiene 4.3×10^6 átomos, de manera de proveer suficiente espacio para el desarrollo de las dislocaciones. La simulación está hecha a una temperatura de 0 K, para facilitar la detección de defectos. En la curva de Fuerza vs Profundidad (a) hay algunos puntos marcados, que son mostrados sucesivamente en las figuras (b) – (e). Las líneas de dislocaciones se muestran en: Amarillo (defectos indefinidos), Rojo (líneas de dislocación con vector de Burgers $\frac{1}{2}\langle 111 \rangle$), Azul (líneas con vector de Burgers $b=\langle 100 \rangle$). Dislocaciones detectadas haciendo uso del algoritmo DXA [76]. Las imágenes fueron obtenidas utilizando Paraview [88], [55]. Gráficos adaptados de [55].

Como se muestra en la imagen anterior, en la primer caída de la curva de indentación (del punto A a B) aparece repentinamente una región de defectos bajo el indentador (Figura 2.13 (c)). Cerca del indentador, los defectos no pueden ser analizados, pero dos pequeñas dislocaciones se ven con vector de Burgers $b = \frac{1}{2} \langle 111 \rangle$. Esto muestra que las caídas en las curvas de indentación están directamente

asociadas con la aparición de dislocaciones [55]. Mientras continúa la indentación, en el punto C, vemos que las dislocaciones crecen (y de hecho aparecen nuevas). En Fe bcc, las dislocaciones energéticamente más favorables son las $\frac{1}{2} \langle 111 \rangle$. Aun así, vemos aparecer dislocaciones del tipo $\langle 100 \rangle$. Finalmente en el punto D, observamos el desarrollo completo de la zona plástica. Aparecen loops de corte alcanzando zonas alejadas del indentador dentro del sustrato, y el desarrollo de junturas triples de dislocaciones, formadas típicamente por la reacción de dos dislocaciones $\frac{1}{2} \langle 111 \rangle$ y una $\langle 100 \rangle$.

Área de contacto y dureza

La cuantificación de los parámetros necesarios para describir un proceso de nano-indentación utilizando MD típicamente procede de la siguiente manera. Cuando el indentador es forzado contra el material, la fuerza de reacción resultante es calculada mediante las interacciones que computa el propio programa de MD. Por otro lado, la determinación del radio de contacto, a_c , necesita especial atención.

No existe una única manera de determinar área de contacto. Para medios continuos, existen básicamente dos métodos para calcularla: el área de contacto de Brinell, que representa el área convexa de contacto, y el área de contacto de Meyer, que representa la proyección de la superficie convexa sobre una superficie inicial plana. Si seguimos el modelo de Hertz, la presión de contacto es producida por las fuerzas en la dirección normal, y por tanto la definición de Meyer es la que debería utilizarse. No obstante, en el caso de simulaciones atómicas, la aproximación mediante un continuo no resulta adecuada, ya que la discretización del medio cobra relevancia a pequeña escala. Esto es, el espacio interatómico que puede resolverse en las dimensiones que tratamos, debe ser tenido en cuenta para los cálculos de la región de contacto. De otra manera, el área de contacto puede resultar subestimada, y como consecuencia de ello, sobre-estimada la presión.

En este trabajo, el área de contacto ha sido calculada teniendo en cuenta la cantidad de átomos que se encuentran en contacto en cada paso, con cierta desviación en el orden del tamaño atómico. Una vez conocida esta cantidad, la suma de las áreas atómicas de aquellos que se encuentran en contacto se proyecta sobre la superficie ortogonal a la dirección de penetración del indentador. Con ello, luego, puede calcularse la presión de contacto como:

$$H = \frac{F}{A} \quad (2.33)$$

La presión de contacto alcanza un máximo al final del régimen elástico, a lo cual se sigue una baja pronunciada y oscilaciones decrecientes hasta alcanzar un plateau. El valor de la presión de contacto en esta etapa se considera como la dureza del material [55].

En este sentido, los ensayos de indentación permiten inferir el valor de la tensión de fluencia del material, σ_f . Esto es gracias a que la dureza, H , es proporcional a σ_f [15], [89]. Más aún,

$$H \approx 3 \sigma_f \quad (2.34)$$

Esta última relación vale para ejemplares cuyo coeficiente de Poisson sea 0.5.

Efectos de la velocidad de indentación

Es práctica común en las simulaciones MD realizar estudios a diferentes velocidades de penetración del indentador, para indagar acerca de los efectos que puede tener en el desarrollo de defectos. Resultados previos muestran que la fuerza máxima para generar defectos sobre el material depende de la velocidad de indentación [14], [55]. En este trabajo, los casos se han simulado con velocidades del indentador entre 10^{-2} y 10^{-3} veces la velocidad del sonido en el sustrato.

En relación a los ensayos experimentales de nano-indentación con control de desplazamiento, las tasas de penetración están entre 10^8 a 10^9 veces menos que las utilizadas en las simulaciones MD. Sin embargo, las técnicas de simulaciones MD han permitido explicar numerosos fenómenos observados experimentalmente, entre los cuales podemos destacar el trabajo realizado por Landman et al. [49] en 1990, donde reportaron efectos de interacción entre el indentador y la superficie del sustrato mediante simulaciones, que luego fueron corroborados experimentalmente.

Efectos del radio del indentador

En esta tesina, se ha hecho un análisis de sensibilidad bajo distintos tamaños de indentador, considerando la respuesta plástica y la evolución de defectos para los casos con y sin defectos. Ruestes et al. [14] previamente realizaron un estudio del efecto del tamaño del indentador sobre monocristales perfectos de Ta, que como el Fe, poseen estructura cristalina bcc. Utilizando un potencial del tipo Finnis-Sinclair encontraron que, en general, debido a que la presión se mantiene constante durante el desarrollo de defectos, la fuerza máxima alcanzada aumenta cuando el tamaño del indentador aumenta. La Figura 15 muestra algunos resultados obtenidos en este trabajo. No obstante, es necesario mencionar que en tal trabajo no se reportaron resultados sobre la evolución de las presiones de contacto, y por tanto de la dureza del material, sino que los autores se enfocaron en el comportamiento del régimen elástico del Ta. En esta tesina, estudiamos tanto el comportamiento del régimen elástico como también la evolución de los defectos y dislocaciones una vez que el material deja de comportarse según el modelo de Hertz.

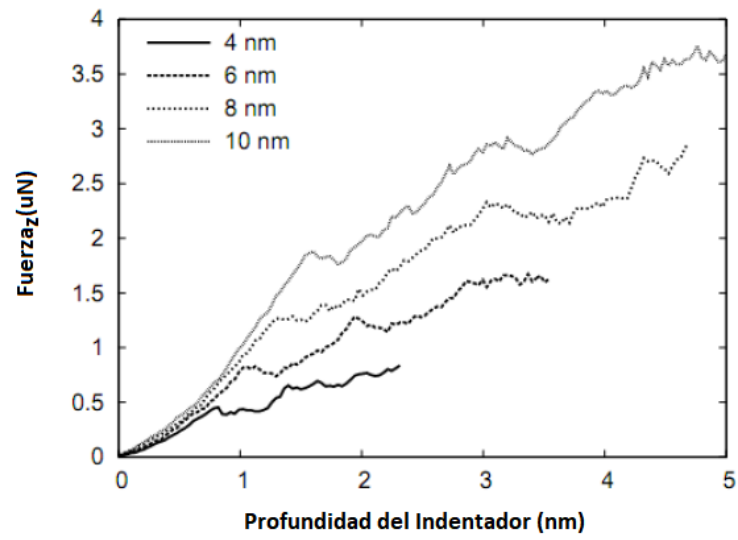


Figura 15. Curvas de indentación para distintos tamaños de indentador. Ensayo simulado sobre un monocristal de Ta [100]. Las leyendas indican el tamaño de indentador (esférico) utilizado. Velocidad de indentación de 34 m/s para todos los casos. Imagen adaptada de [55]

Evolución de las dislocaciones en metales bcc

En general, los metales con estructura bcc muestran dos mecanismos típicos con los que evolucionan frente a la plasticidad, cuando aparecen defectos al ser sometido a algún tipo de esfuerzo mecánico. Estos mecanismos son el de maclado, o más conocido como “twining”, y el de dislocaciones. En algunos casos, también suele ser usual ver mecanismos de transiciones de fase cristalina. En particular, las dislocaciones son el tipo de defecto predominante en ensayos que involucran presiones relativamente bajas.

Se sabe que las dislocaciones en metales bcc viajan preferentemente en la dirección del vector de Burgers $\langle 111 \rangle$, y activan varios mecanismos de deslizamiento [55]. La Figura 16 muestra los principales planos de deslizamiento para estructuras bcc, que son los relevantes para el trabajo que aquí se presenta.

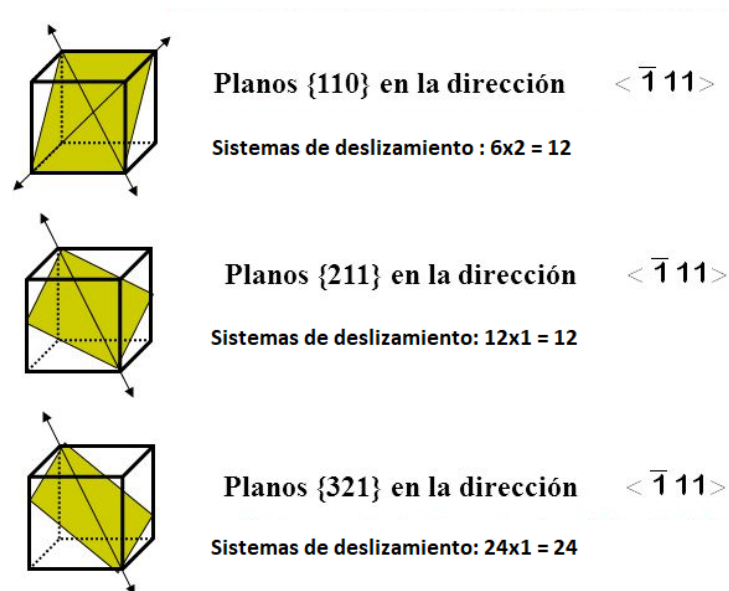


Figura 16. Principales planos de deslizamiento para estructuras cristalinas del tipo bcc.

Alcalá et al. [38] han mostrado que la nucleación y propagación de defectos, conducidas por una combinación de esfuerzos de corte y presión, son las responsables de la plasticidad debida a nanocontacto en Ta bcc. También propusieron que las dislocaciones aparecen luego de la aniquilación de twins térmicamente asistida, reportando que este mecanismo es común en otros metales bcc como el Fe, Nb y W.

Remington et al. [57] presentaron un estudio comprensivo de nano-indentación, proponiendo el mecanismo “lasso” para la formación de loops prismáticos basados en simulaciones MD. Utilizando el potencial EAM de Ravelo et al. [90], los autores realizaron simulaciones MD de nano-indentación sobre monocristales de Ta para las tres principales orientaciones cristalinas. En tal trabajo, reportaron que luego de la aparición y aniquilación de defectos planares (similares a los reportados por Alcalá et al. [38]), se forman loops de corte que se propagan a lo largo de la dirección $\langle 111 \rangle$. Este mecanismo fue verificado para las orientaciones cristalinas (100), (110) y (111).

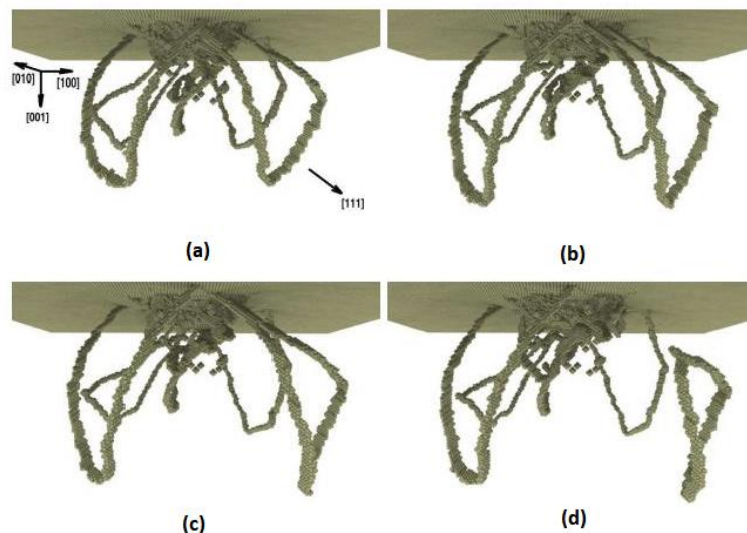


Figura 17. Ejemplo del mecanismo “lasso” propuesto por Remington et al. [57].

El proceso de formación del loop prismático a lo largo de la dirección $\langle 111 \rangle$ puede verse en la secuencia de imágenes de la Figura 17. Se puede observar que los loops de corte formados durante la indentación se expanden en el material cuando sus extremos avanzan (a), (b), mientras que las dislocaciones de hélice los cruzan (c). Cuando se aproximan lo suficiente, las líneas de dislocación se aniquilan para producir un loop prismático (d). La imagen fue tomada de [55]. La simulación corresponde a un ensayo de nano-indentación de Ta [100] a 300 K, utilizando un indentador de 8 nm de radio y una velocidad de penetración de 34 m/s.

Pile-up

Nos referimos al pile-up, en un sentido conceptual, como la impronta que deja el indentador sobre la muestra una vez que es retirado de la misma. Esta impronta tiene una gran relevancia, puesto que experimentalmente puede verificarse mediante microscopía de fuerza atómica (AFM) o técnicas similares [91]–[94]. Los patrones de pile-up pueden extraerse en el post-proceso de las simulaciones MD, como bien se muestra en la Figura 18.

Los metales con estructura bcc con plasticidad mediada por dislocaciones, se “acomodan” al estrés plástico nucleando y propagando las dislocaciones en la dirección $\langle 111 \rangle$ [55]. Como una consecuencia directa, se espera que los cristales con orientación [100] produzcan cuatro apilamientos principales con simetría de dos pliegues y cierto grado de anisotropía consistente con las fluctuaciones de la red. Para la orientación [110], también se esperan pile-ups con simetría de dos pliegues y, por último, para la orientación [111], con simetría de tres pliegues. Este efecto ha sido estudiado y reportado experimentalmente por algunos autores, [55] [94], [95].

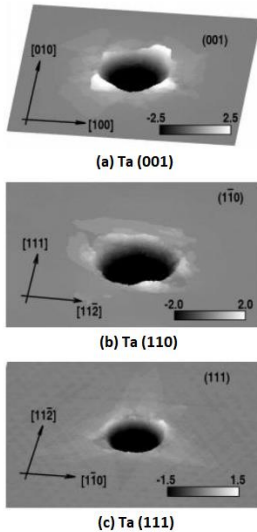


Figura 18. Topografía de la impronta producida por un indentador de 8 nm de radio en las tres orientaciones indicadas de monocristales de Ta. La escala de grises muestra la altura del pile-up en nm. Imagen adaptada de [55].

Tanto la forma de la impronta dejada por el indentador, como las zonas donde se produce el mayor “apilamiento”, están vinculadas con la orientación cristalina del material, y la forma en que se orientan espacialmente los ejes de simetría de los principales planos de deslizamiento de dislocaciones. La Figura 19, tomada del trabajo realizado por Smith et al. en monocristales de Fe [96], muestra los ejes de simetría correspondientes a una estructura de Fe bcc, cuya superficie está orientada en la dirección (110).

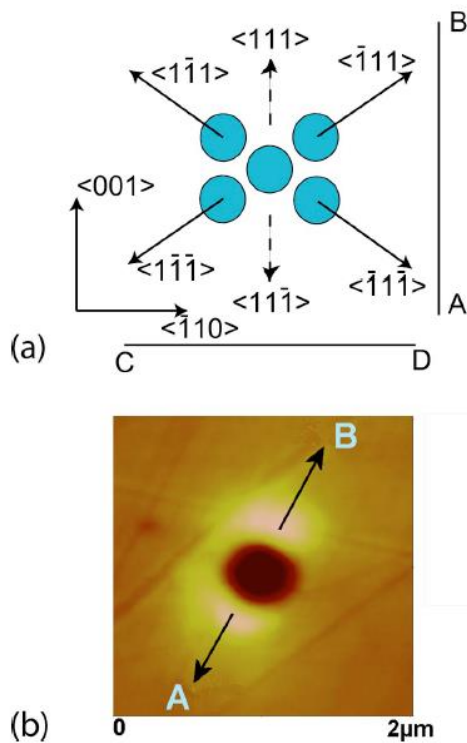


Figura 19. Arreglo esquemático de una celda de átomos en la superficie de una muestra monocristalina bcc orientada en la dirección (100) (a). Se muestran las principales direcciones en que se desplazan las dislocaciones. En (b), se muestra la impronta dejada por un indentador cónico, así como la comparación con las direcciones mostradas en (a). El segmento AB muestra la dirección de máximo apilamiento.

Yao et al. [94] realizaron estudios sobre monocristales de W bcc, comparando simulaciones atómicas con la impronta experimental que deja un indentador. La Figura 20 fue reportada en ese trabajo, donde puede apreciarse una muy buena correspondencia entre las simulaciones y los resultados experimentales.

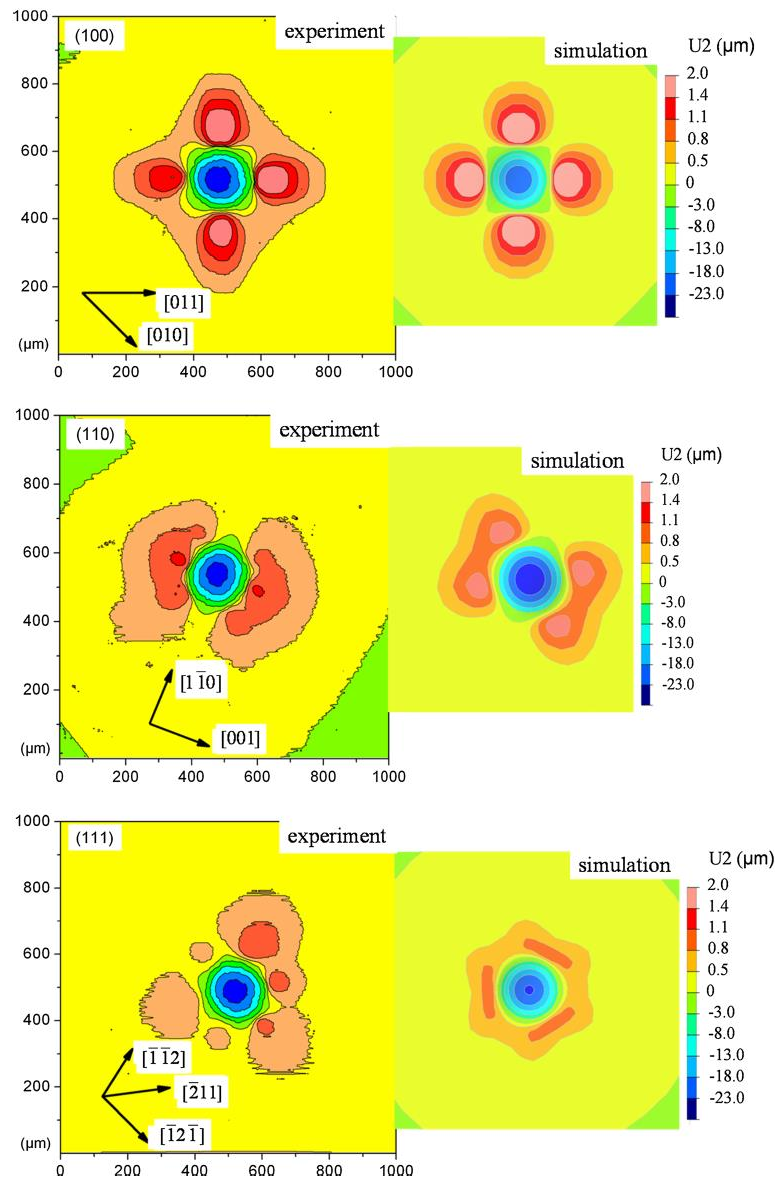


Figura 20. Comparación de pile-ups para W bcc experimentales y mediante simulaciones FEM (Finit Element Method). Imagen tomada de Yao et al.

[94]

Una ventaja de las simulaciones MD frente a las FEM, como pondremos en vista más adelante, es que representa de una manera más adecuada las asimetrías que aparecen en los pliegues de los pile-ups. Notar que las imágenes obtenidas por Yao et al. (Figura 2.20) mediante simulaciones, si bien representan el patrón experimental, brinda ejemplares completamente simétricos que no se corresponden con la realidad.

CAPÍTULO 3:

RESULTADOS

3.1 Monocristales sin defectos

Como una primera instancia de resultados, se presenta la evaluación hecha sobre monocristales de Fe sin defectos. Dentro de nuestras hipótesis, consideramos que la simulación MD representa fielmente el comportamiento del material estudiado, lo cual podemos poner a prueba en referencia a [8], [14], [79], [90], [97]. Además, el potencial utilizado para Fe (Mendeleev et al. [80]) es el que mejor concordancia tiene en la actualidad con los experimentos. En el año 2003, Smith et al. [96] realizaron ensayos experimentales de nano-indentación sobre monocristales de Fe, comparando los resultados con simulaciones de MD. Si bien este trabajo previo ha sido realizado con un indentador piramidal y las simulaciones con un potencial Finnis-Sinclair, no resulta excluyente para poner a prueba nuestras hipótesis y será citado en los momentos necesarios. Por último, suponemos que el modelo de Hertz representa correctamente a la fuerza que imparte la muestra sobre el indentador durante el régimen elástico, para $h \ll R$, donde h es la penetración y R el radio del indentador [79], [84], [87], [98].

Consideraremos en primer lugar el caso de nano-indentación para un monocristal de Fe sin defectos. En la simulación que aquí se describe, se utilizó un indentador de 5 nm de radio, donde la muestra estudiada fue un arreglo cúbico de unos $2,8 \times 10^6$ átomos distribuidos en un arreglo cristalino con su superficie orientada en la dirección (100) de 40 nm de lado a 300 K de temperatura.

Ajuste de Hertz

En el 2007, Tsuru & Shibutani [98] mostraron mediante técnicas de simulaciones MD que los ensayos de nano-indentación realizados sobre muestras en un medio anisotrópico, dependen de la orientación para cristales fcc. El ajuste que hicieron con el modelo de Hertz (ecuación 2.32), fue realizado calculando el módulo reducido de indentación utilizando las ecuaciones 2.25 a 2.27. No obstante, en 1994, Vlassak & Nix [87] dejaron reportada la dependencia del comportamiento de la orientación cristalina para ensayos específicos de indentación. Mostraron que en este caso, la Ley de Hertz funciona (ecuación 2.32) con un módulo reducido de indentación modificado, $M(\Omega)$, el cual agrega en la Ley de Hertz un factor de corrección que depende de la anisotropía del material y de la orientación cristalina, obteniendo con él los valores para M a partir del módulo medio de elasticidad.

En las tres orientaciones principales para el Fe, a saber (100), (110) y (111) se obtuvieron ajustes significativamente mejores para el régimen elástico utilizando el factor de corrección propuesto por Vlassak et al. [87]. La Figura 21 resume la curva de indentación para la simulación MD del Fe (100) sin defectos, junto con los ajustes de Tsuru & Shibutani y Vlassak & Nix.

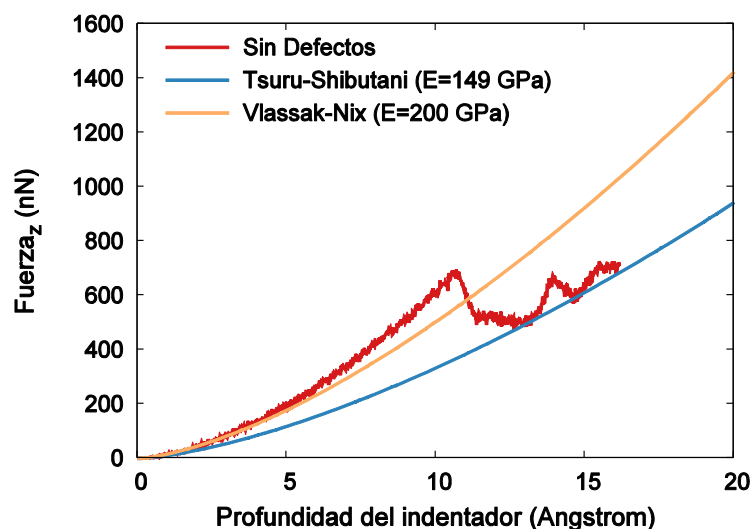


Figura 21. En rojo, la curva de indentación para Fe [100] simulado con MD. El ajuste del modelo de Hertz para el régimen elástico se muestra en azul (módulo reducido según Tsuru & Shibutani [98]) y en naranja (módulo reducido según Vlassak & Nix [87]).

El ajuste de Hertz realizado calculando los módulos reducidos como se ha mencionado, es razonablemente mejor para el modelo propuesto por Vlassak & Nix. Para profundidades mayores a 6 Å, vemos que el modelo deja de representar fielmente el régimen de elasticidad, en consistencia con la condición necesaria $h \ll R$.

En relación a la curva de indentación para Fe sin defectos, vemos que una vez que se producen las deformaciones plásticas sobre el material, la presión de contacto permanece aproximadamente constante, en concordancia con trabajos anteriores para muestras cristalinas puras [39], [55]. Debido a que el método de control utilizado es de desplazamiento, la aparición de defectos se muestra en el arreglo aproximadamente a los 11 Angstrom de penetración, donde vemos la caída drástica de la fuerza como consecuencia. La Figura 22 muestra la evolución de la presión de contacto en función de la penetración.

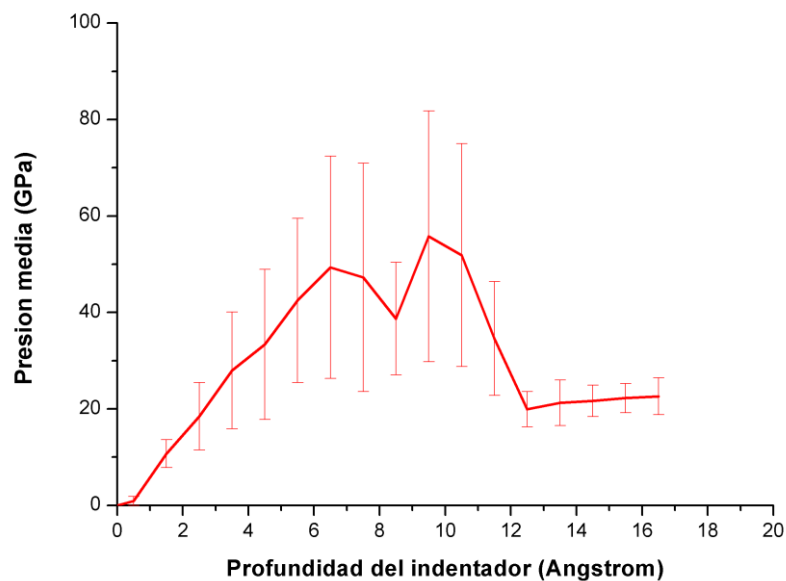


Figura 22. Presión de contacto media en función de la penetración para la muestra sin defectos de Fe(100). Para valores de penetración mayores a 12 Angstrom, la presión se estabiliza alrededor de los 20 GPa (dureza).

Como puede observarse, el error es considerablemente grande para la presión de contacto antes de que la misma se estabilice. En términos generales, esto se debe a que la línea continua de la presión media es el promedio de las presiones calculadas teniendo en cuenta distintos valores de corte para los átomos en contacto que se describen en detalle en el Apéndice A. No obstante, la región de interés está particularizada por tener un valor medio cercano a los valores extremos.

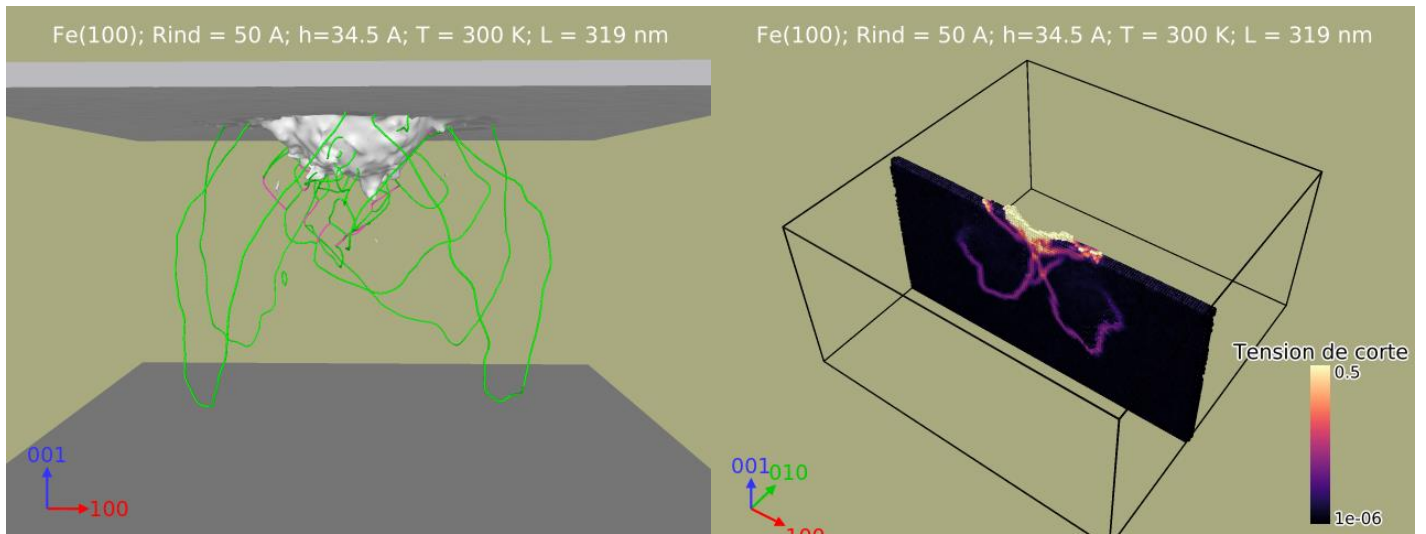


Figura 23. Sistemas de dislocaciones activados para la muestra de Fe sin defectos, profundidad del indentador de 34.5 Å. En verde, las dislocaciones $\frac{1}{2}\langle 111 \rangle$. En violeta, las dislocaciones $\langle 100 \rangle$. Imagen extraída haciendo uso de DXA (izquierda). A la derecha se representa la tensión de corte mediante calculada mediante Atomic Strain (AS). Vemos que los sistemas de dislocaciones activados están en las regiones de tensión máxima. La leyenda de las figuras indica el radio del indentador (Rind), la profundidad (h), la temperatura (T) y la longitud total de dislocaciones para ese instante (L).

Las dislocaciones más comunes producidas en monocristales bcc son las $\frac{1}{2}\langle 111 \rangle$, ya que son las más favorables energéticamente (marcadas en verde en la Figura 23). Vemos también aparecer dislocaciones en la dirección $\langle 100 \rangle$ (marcadas en violeta en la Figura 23). Además, aparece un pequeño loop prismático, y se puede visualizar que el desplazamiento de los loops de corte ha sido en la dirección $\langle 111 \rangle$, en concordancia con trabajos previos sobre Ta [14] y con lo esperado para estructuras del tipo bcc. En relación a las dislocaciones $\langle 100 \rangle$, podemos mencionar que aparecen por interacción de dislocaciones $\frac{1}{2}\langle 111 \rangle$ [97].

	E^*_{100} (GPa)	E^*_{110} (GPa)	E^*_{111} (GPa)
Tsuru-Shibutani	149	246	314
Vlassak-Nix	200	207	224
Teórico	152	--	--

Tabla 2. Módulos reducidos de indentación para Fe en sus tres principales orientaciones siguiendo el método de Tsuru-Shibutani [98] y de Vlassak-Nix [87]. Para Fe policristalino, el módulo de elasticidad experimental es del orden de 200 GPa. El valor teórico fue calculado de la manera que se mencionó en la Tabla 1.

Efectos de la Temperatura

Por otro lado, se ha analizado el efecto de la temperatura sobre la nucleación dislocaciones. Para ello, se corrió una muestra idéntica a la que venimos describiendo, pero a una temperatura de 1 K. La Figura 24 compara las curvas de indentación para ambos casos, así como el comportamiento de las presiones de contacto para ambos casos.

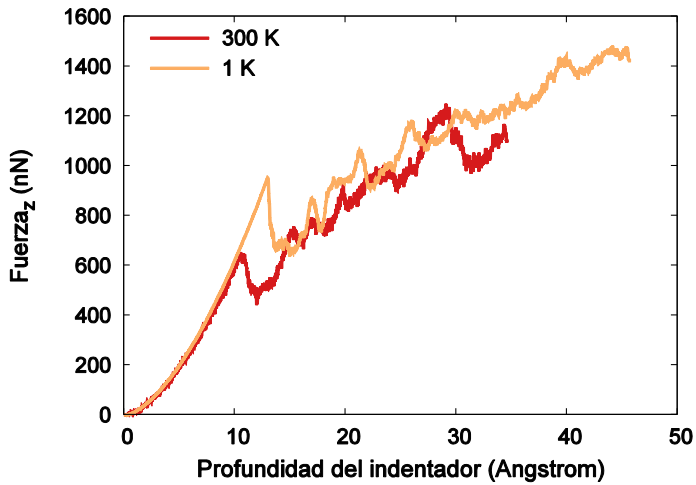
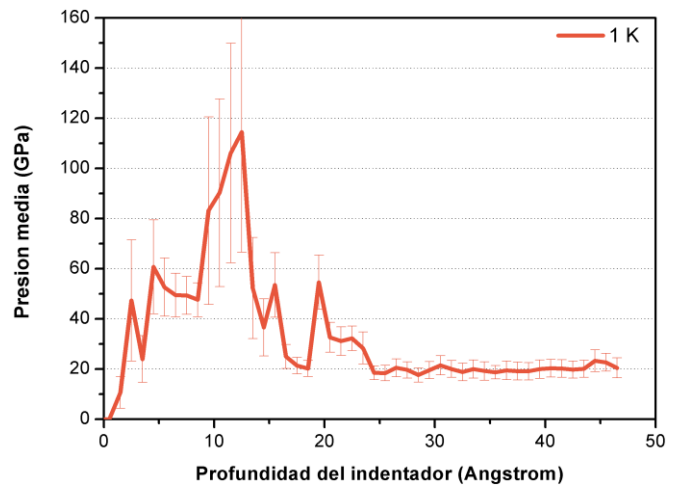
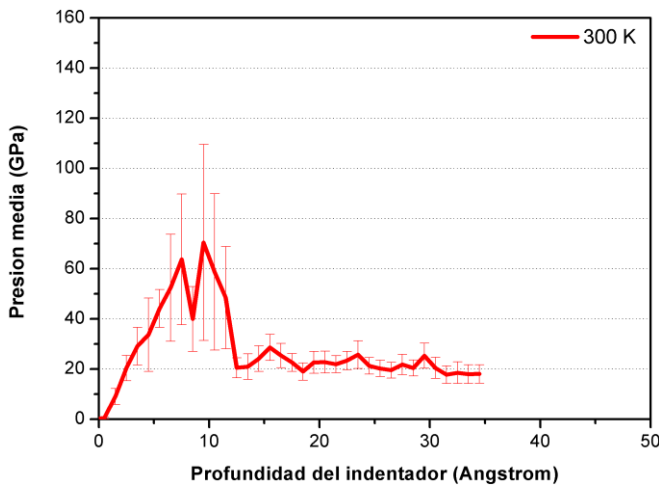


Figura 24. Curvas de indentación para Fe (100) sin defectos (izquierda) a temperaturas de 300 K (rojo) y 1 K (naranja). Se muestra también la evolución correspondiente de las presiones de contacto para 300 K (abajo, izquierda) y para 1 K (abajo, derecha).



Para el caso de temperatura 1 K, notamos que el régimen elástico permanece hasta una mayor profundidad y la carga máxima a partir de la cual aparecen las dislocaciones es del orden de 300 nN mayor que para el caso de temperatura 300 K.

Hull y Bacon [23] explican este fenómeno desde un punto de vista termodinámico. La energía mínima que se necesita para activar las dislocaciones en un determinado plano de deslizamiento, puede ser suministrada al material por diferentes caminos. En este sentido, si la barrera energética que debe superarse para producir las dislocaciones es del orden de la energía térmica ($\sim kT$), las vibraciones propias del material pueden mediar la formación de defectos. Por lo tanto, al suministrar una cantidad de energía mecánica mediante un esfuerzo mecánico (en este caso, la indentación), la energía mínima de activación de las dislocaciones se alcanzará con una menor penetración para muestras a mayor temperatura, como bien vemos reflejado en nuestro caso de estudio. En conclusión, atribuimos la diferencia de la fuerza máxima de penetración justamente a la energía térmica pre-existente en el material a mayor temperatura.

Una vez nucleados los defectos, vemos que las pendientes de ambas curvas se comportan de manera similar en función de la penetración. La Figura 25 compara las dislocaciones formadas en la muestra de 1 K y de 300 K para una profundidad del indentador de 30,5 Å.

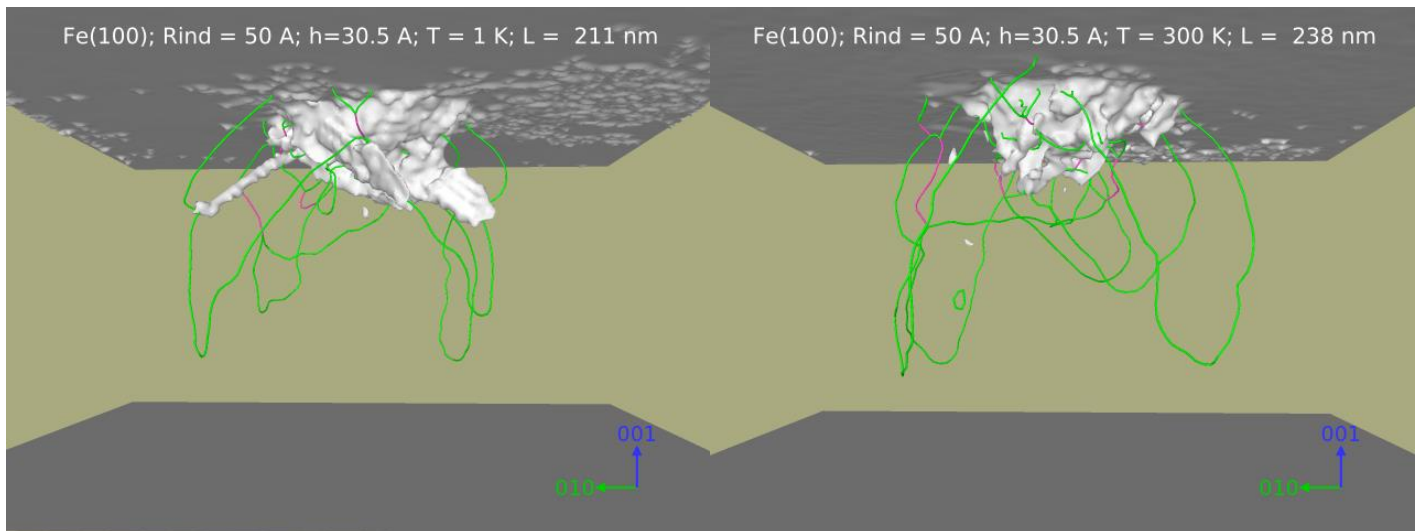


Figura 25. Análisis de dislocaciones mediante DXA para cristales perfectos de Fe (100) a 300 K (derecha) y a 1 K (izquierda). Se reporta la longitud total de dislocaciones, L.

Por último, mostramos la evolución de la longitud total de dislocaciones en función de la penetración, donde podemos reafirmar que las mismas aparecen en el momento en que la curva de fuerza llega a su máximo, la presión se estabiliza y comienza en efecto el régimen de plasticidad.

CAPÍTULO 3: RESULTADOS

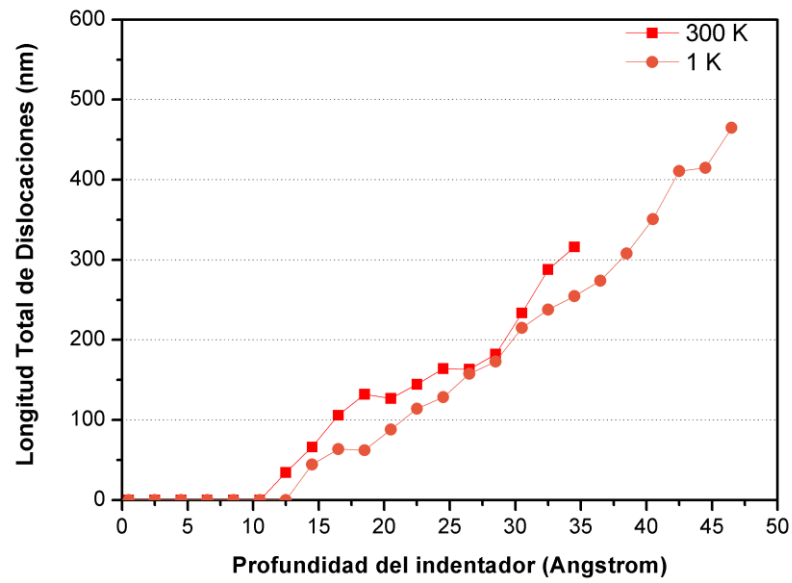


Figura 26. Longitud total de dislocaciones para muestras de Fe (100) sin defectos en función de la penetración. Vemos que los valores de desplazamiento para los cuales aparecen las dislocaciones en cada caso (12 Å para la muestra a 300 K y 15 Å para la muestra a 1 K) se corresponden con los desplazamientos donde la fuerza cae abandonando el régimen elástico y las presiones se estabilizan, lo que da inicio a la plasticidad (ver Figura 3.4).

Velocidad del indentador

Resultados previos han mostrado que la fuerza máxima necesaria para la aparición de defectos en metales perfectos depende de la velocidad del indentador [14], [39], [55]. Para las muestras sin defectos de Fe (100), se realizó un barrido de velocidad de indentador utilizando valores de 20 m/s, 10 m/s y 5 m/s. La Figura 27 muestra las curvas de indentación para estos casos, todas a una temperatura de 300 K.

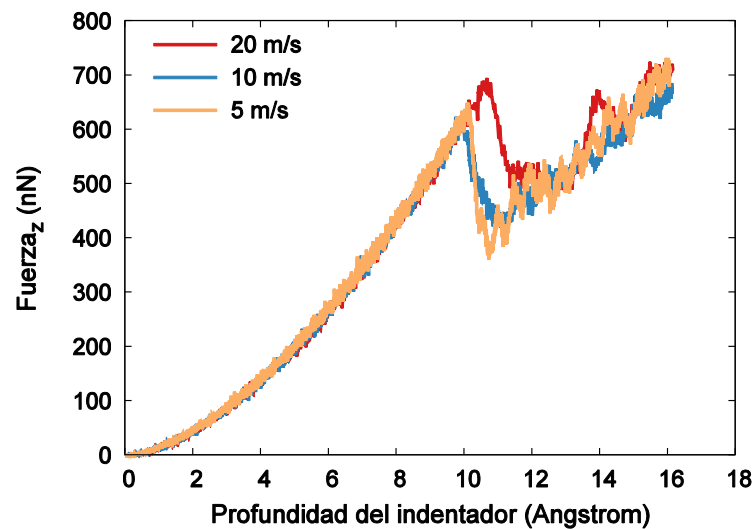


Figura 27. Curvas de indentación para distintas velocidades de penetración, todas sobre muestras monocristalinas de Fe sin defectos a 300 K.

Si bien no se observan grandes diferencias en las curvas de fuerza para las velocidades de penetración de 5 y 10 m/s, aparece una distinción notable para el caso de 20 m/s. En concordancia con las citas antes mencionadas para el caso de Ta, se vislumbra que la fuerza máxima a partir de la cual comienzan a nuclearse dislocaciones es mayor mientras mayor es la velocidad de indentación. Cabe destacar, que el régimen elástico se mantiene con el mismo comportamiento para los tres casos. La Figura 28 compara las dislocaciones nucleadas para una penetración de 16,5 Å, para cada caso de velocidad.

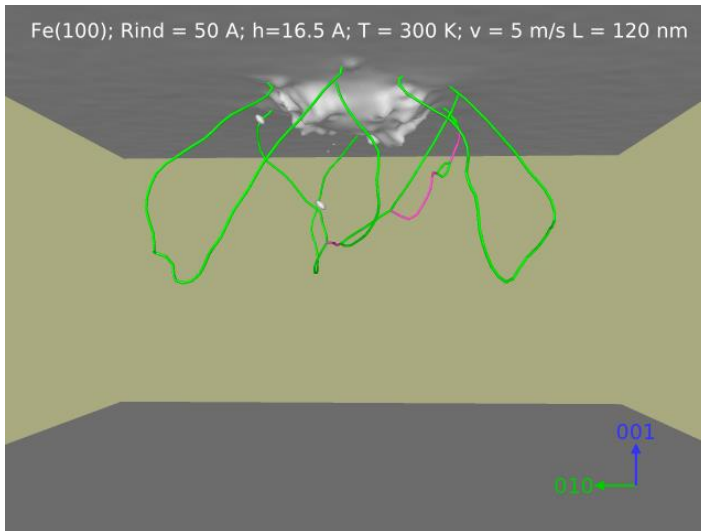
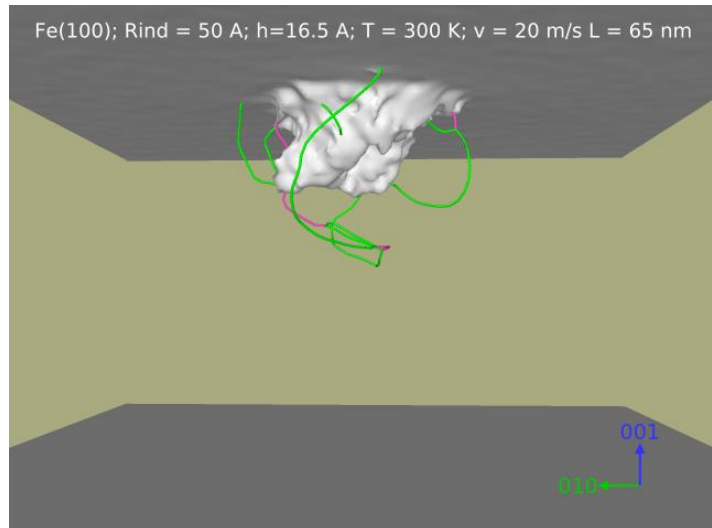
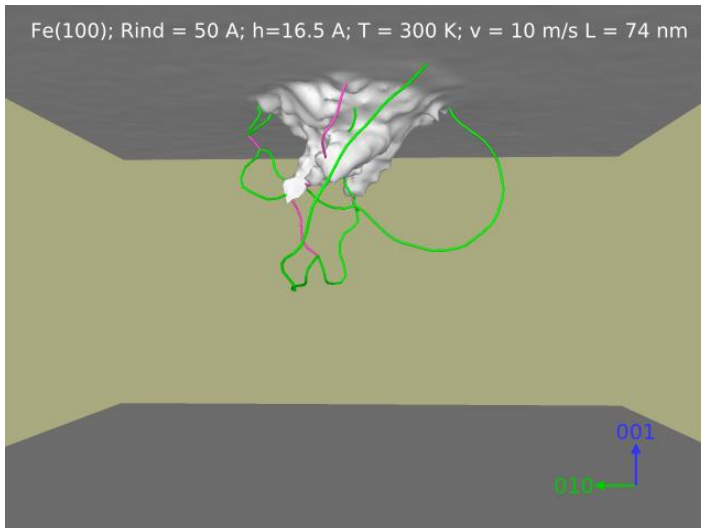


Figura 28. Análisis de DXA para velocidades de penetración de 20 m/s, 10 m/s y 5 m/s indicados en la leyenda de cada figura. La longitud total de dislocaciones (L) es mayor para determinada profundidad, mientras menor es la velocidad de indentación.



Para el caso de velocidad 5 m/s, las dislocaciones se encuentran más evolucionadas respecto de las muestras indentadas a velocidades mayores (ver Figura 28). Esto se debe a que existe una competencia entre la velocidad con la que penetra el indentador y la velocidad a la que se desplazan las dislocaciones. De esta manera, cuando la velocidad de penetración es más baja, las dislocaciones se extienden abarcando una región más grande. En cambio, si la velocidad de penetración aumenta, el desarrollo de defectos se ve limitado a los repentinos reajustes que sufre la red como consecuencia de la posición del indentador.

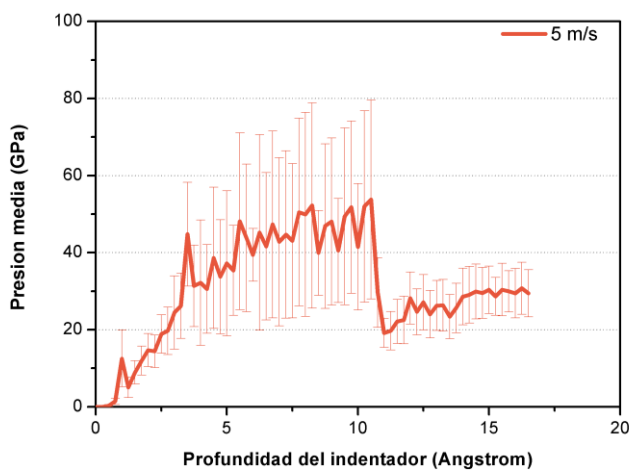
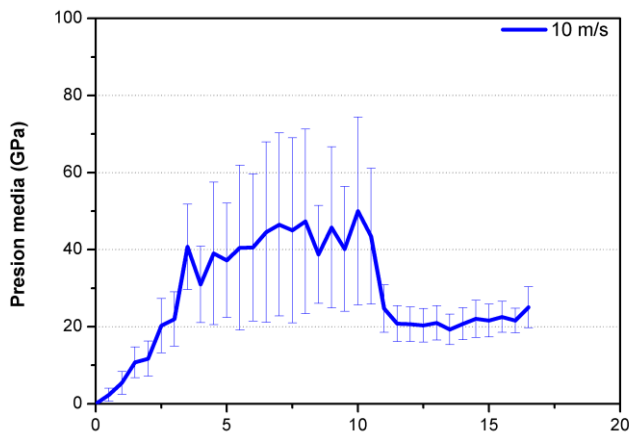
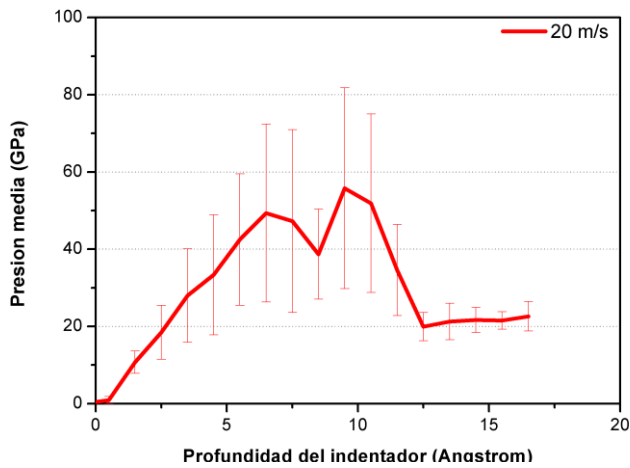


Figura 29. Evolución de las presiones de contacto para las diferentes velocidades de indentación.

Como muestra la Figura 29, en todos los casos de velocidad la caída de la presión de contacto se muestra aproximadamente a una profundidad de penetración de 11 Angstrom, en concordancia con las gráficas de fuerza. Nuevamente vemos que la presión, para profundidades mayores, se estabiliza alrededor de los 20 GPa. Para el caso de velocidad de 5 m/s, el valor medio de la presión es más cercano a 30 GPa acompañado, no obstante, de un error considerablemente más grande.

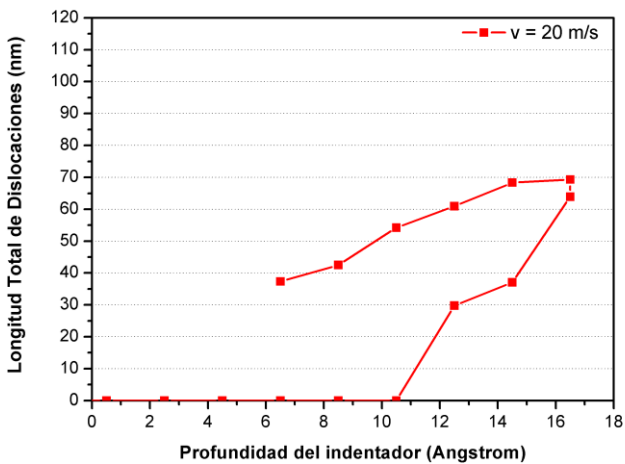
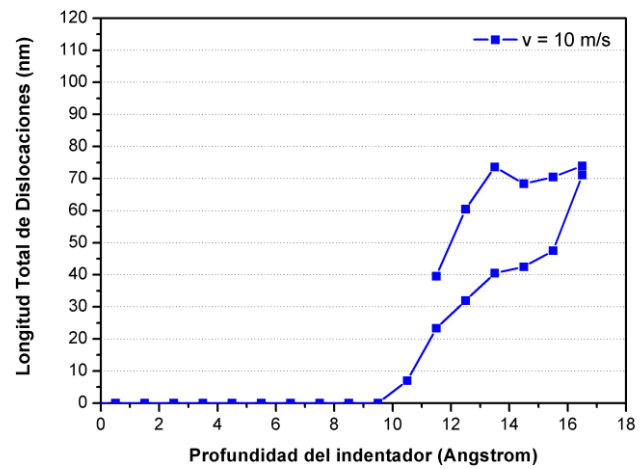
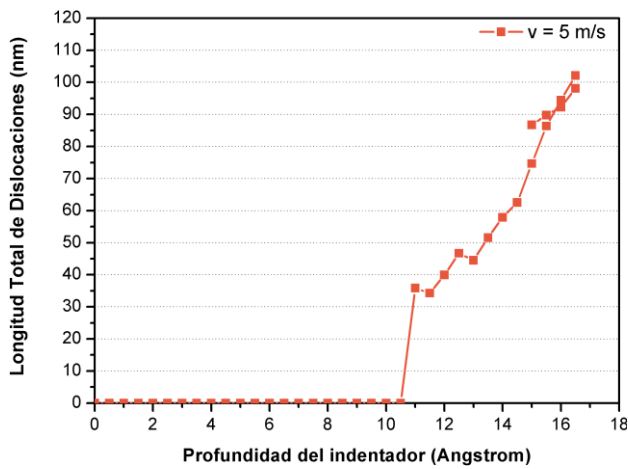


Figura 30. Longitud total de dislocaciones en función de la penetración para muestras de Fe (100) sin defectos indentadas a distintas velocidades. La referencia en cada gráfica muestra la velocidad de indentación utilizada. En todos los casos, el radio del indentador fue de 50 Å. La profundidad máxima de indentación es 16.5 Å, el retroceso de la curva refiere a la extracción del indentador.

La evolución de las dislocaciones con la profundidad, fundamentan lo mencionado acerca de la competencia entre la velocidad de evolución de las mismas, y la velocidad con que penetra el indentador. Podemos ver cómo para velocidades menores de indentación, las longitudes máximas de dislocaciones alcanzadas aumentan considerablemente. No obstante, vemos que el inicio de la plasticidad ocurre aproximadamente a la misma profundidad del indentador.

Tamaño del indentador

Los efectos del tamaño del indentador fueron analizados para simulaciones que corresponden a indentadores esféricos de 75, 50, 40 y 25 Å de radio. Para medios continuos isotrópicos, se encuentra que la región de plasticidad es aproximadamente semiesférica, con un radio de contacto, R_{pl} , dado por [99]:

$$R_{pl} = f \cdot a_c \quad (3.1)$$

donde a_c es el radio del área de contacto y f es el factor de tamaño de la zona plástica y suele ser $2 < f < 3$. En 2014, Gao et al. [99], realizaron un estudio sistemático sobre muestras de distintos metales para determinar su factor f mediante simulaciones MD. Reportaron, para el Fe bcc, valores entre 4.2 y 2.8, dependiendo de la orientación cristalina de la superficie de la muestra. En este trabajo, el radio de contacto fue restringido respetando un valor de f de, a lo sumo, 4.2. Esta restricción ha permitido, en todas las muestras simuladas, que las dislocaciones se propaguen por el material sin interferir con los bordes, así como que la penetración máxima no sea tal de que el dominio sea atravesado por el indentador. En torno a este problema, la Figura 31 muestra las curvas de fuerza bajo los distintos tamaños de indentador nombrados anteriormente.

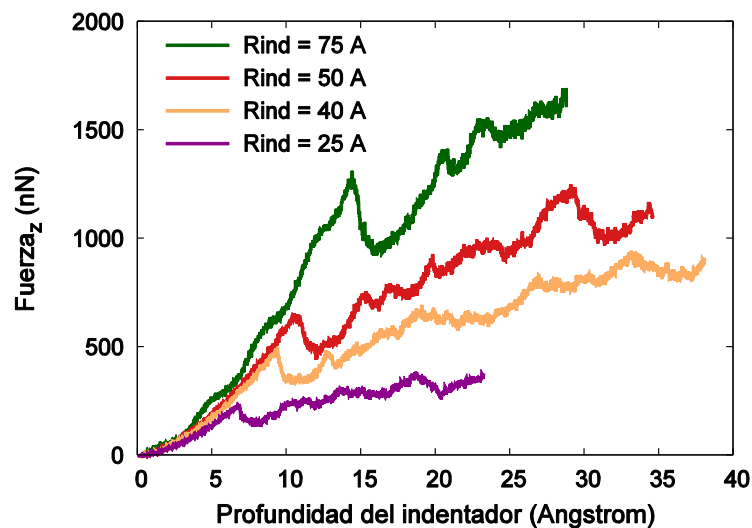


Figura 31. Curvas de fuerza para distintos tamaños de indentador referenciados en la leyenda de la figura.

El aumento de la fuerza máxima para nuclear dislocaciones aumenta con el tamaño del indentador, en concordancia con reportes previos para el Ta hecho por Ruestes et al. [14]. Recordando la ecuación (2.28), podríamos suponer que el módulo reducido de indentación depende del tamaño del indentador (y no solamente de la orientación cristalina del material, como aseguramos en resultados anteriores). No obstante, en la Figura 32 se muestra el ajuste de Hertz hecho para cada radio utilizando el mismo módulo reducido, y en la Figura 33 se muestra la evolución de presiones de contacto para los casos extremos, estos es, para los radios de indentador de 75 y 25 Å.

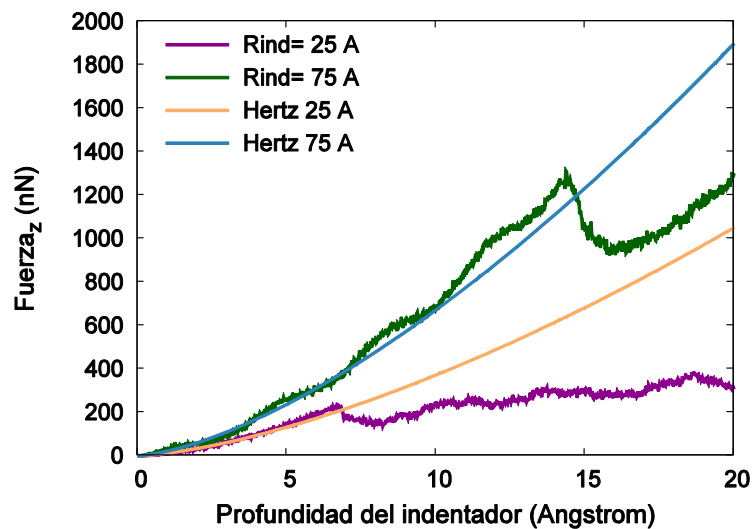


Figura 32. Ajustes de Hertz para los tamaños de indentador de 25 Å y 75 Å. Vemos que el modelos de Hertz sigue respondiendo bajo el mismo módulo reducido para distintos tamaño de indentador. Ajuste de Hertz hecho según Vlassak & Nix con un módulo reducido de indentación de 200 GPa.

Los resultados acerca del ajuste con el modelo de Hertz para distintos tipos de indentador, refuerzan las justificaciones para emplear el método propuesto por Vlassak & Nix [87] para el cálculo de los módulos reducidos, E^* . En principio, la diferencia marcada de pendientes durante el régimen elástico se debe a que, en este modelo, la fuerza viene dada por la ecuación (2.28), de manera que F resulta proporcional a $R_{ind}^{1/2}$. Solamente con esta dependencia, el modelo sigue ajustando de manera razonable para penetraciones mucho más chicas que R_{ind} , aún para radios de indentador distintos. En la Figura 3.12 podemos ver el comportamiento de las presiones de contacto. Una vez abandonado el régimen elástico, podemos apreciar que las presiones medias de contacto se estabilizan alrededor de los 20 GPa, lo cual sugiere que la dureza del material es independiente del radio del indentador como cabe esperar.

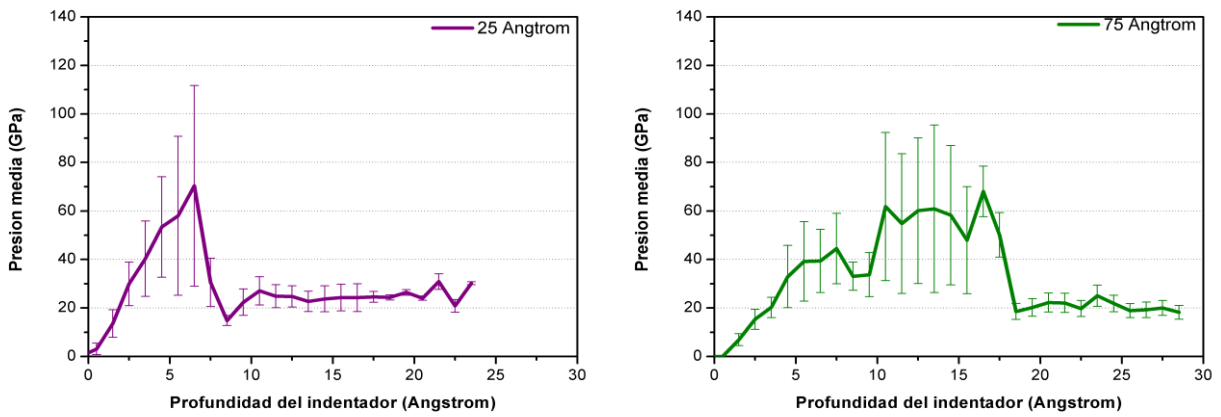


Figura 33. Presiones medias de contacto para un indentador de 25 Å (izquierda) y 75 Å (derecha). En ambos casos, la dureza del material es cercana a los 20 GPa.

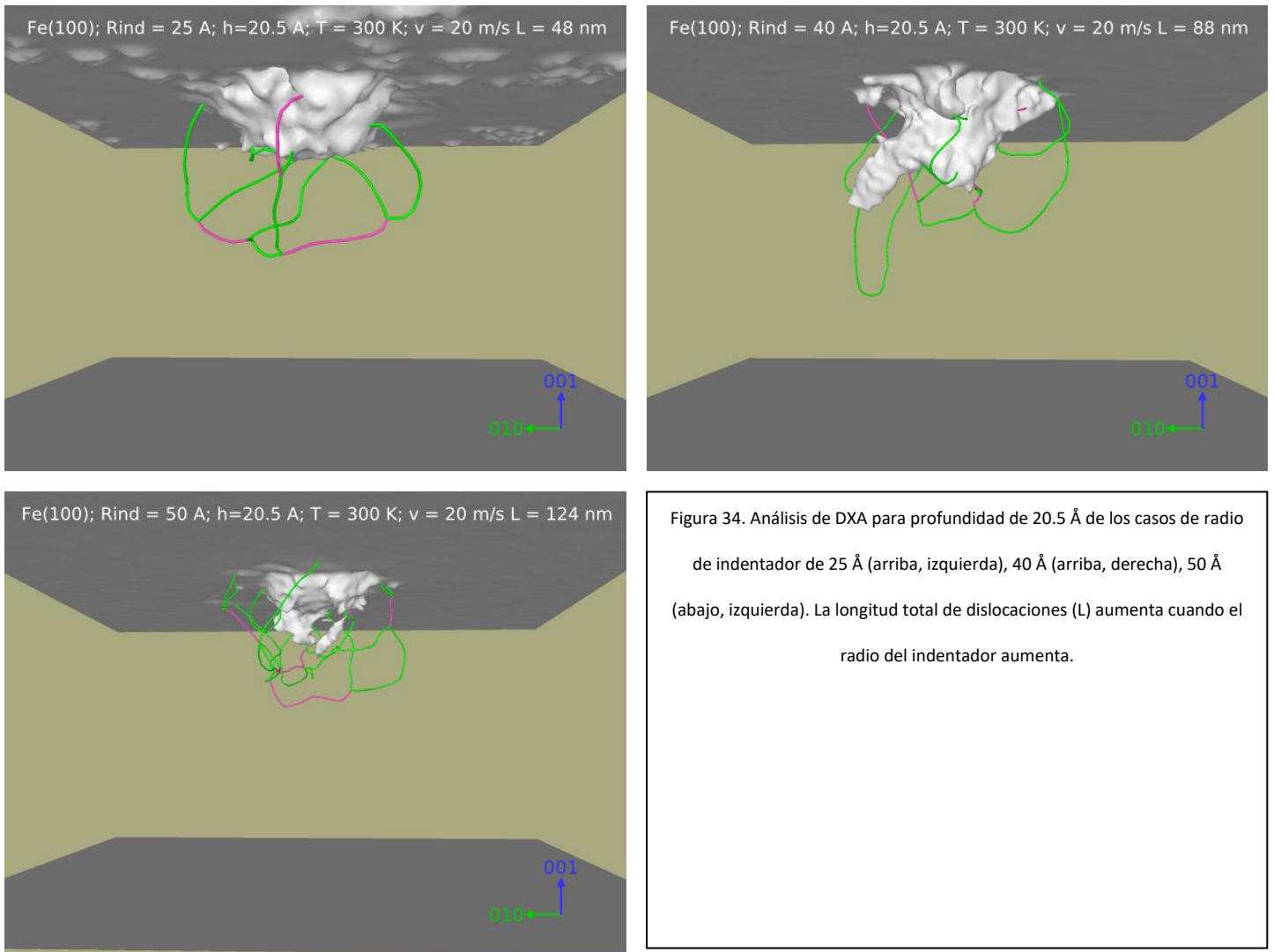


Figura 34. Análisis de DXA para profundidad de 20.5 Å de los casos de radio de indentador de 25 Å (arriba, izquierda), 40 Å (arriba, derecha), 50 Å (abajo, izquierda). La longitud total de dislocaciones (L) aumenta cuando el radio del indentador aumenta.

En relación a la longitud total de dislocaciones, la Figura 34 muestra el estado de las mismas para una profundidad de 20.5 Å. Observamos que los sistemas activados se encuentran más evolucionados para radios de indentador mayores. Por otra parte, verificamos cuantitativamente este hecho, que queda reflejado en la Figura 3.35.

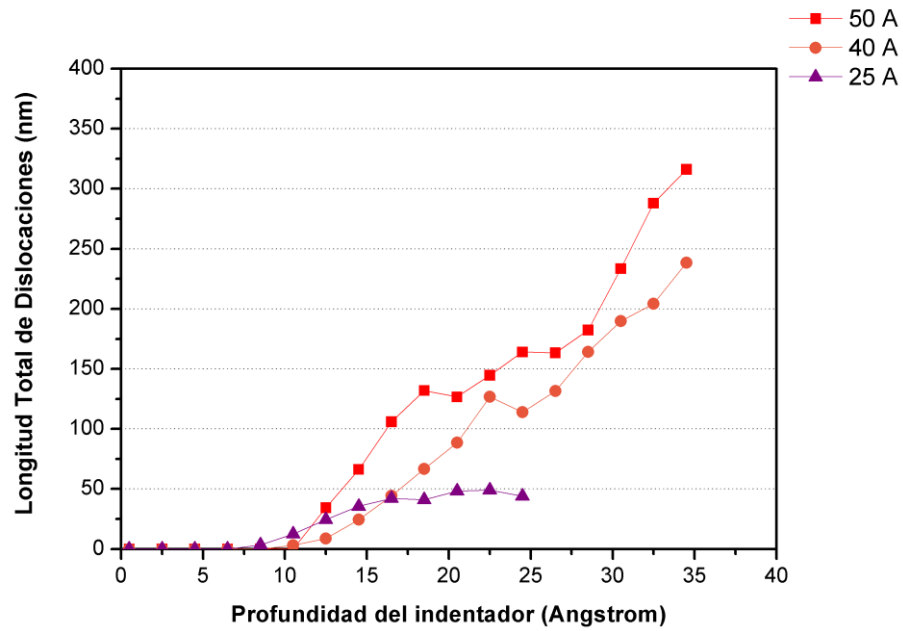


Figura 35. Longitud total de dislocaciones para distintos radios de indentador. La referencia en la figura corresponde a cada radio utilizado para la simulación. Muestra monocristalina de Fe (100) sin defectos, velocidad de indentación de 20 m/s en todos los casos.

Orientación cristalina

Hemos hecho explícito el hecho de que, teóricamente, los módulos reducidos de indentación dependen de la orientación cristalina del material. Debido a que, siguiendo el modelo de Hertz, la fuerza normal que recibe el indentador es proporcional a este módulo, esperamos en general un comportamiento distinto para la evolución de la misma en función de la penetración durante el régimen elástico en particular, y durante el resto del ensayo en general. El experimento de indentación fue repetido para monocristales sin defectos de Fe en sus principales tres orientaciones cristalinas, con una velocidad de indentación de 20 m/s en todos los casos y un indentador de 50 Å de radio. En la Figura 36 podemos observar la evolución de las curvas de fuerza para cada una de las tres orientaciones.

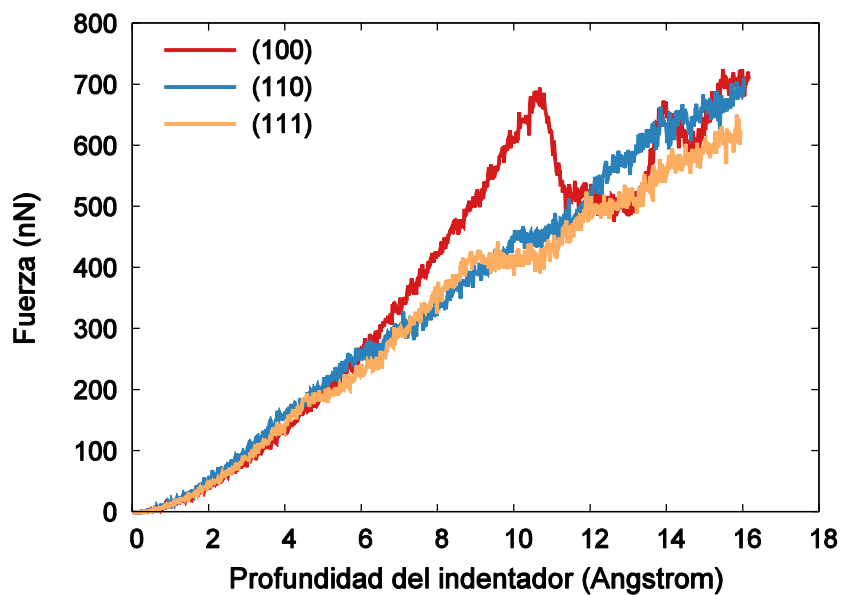
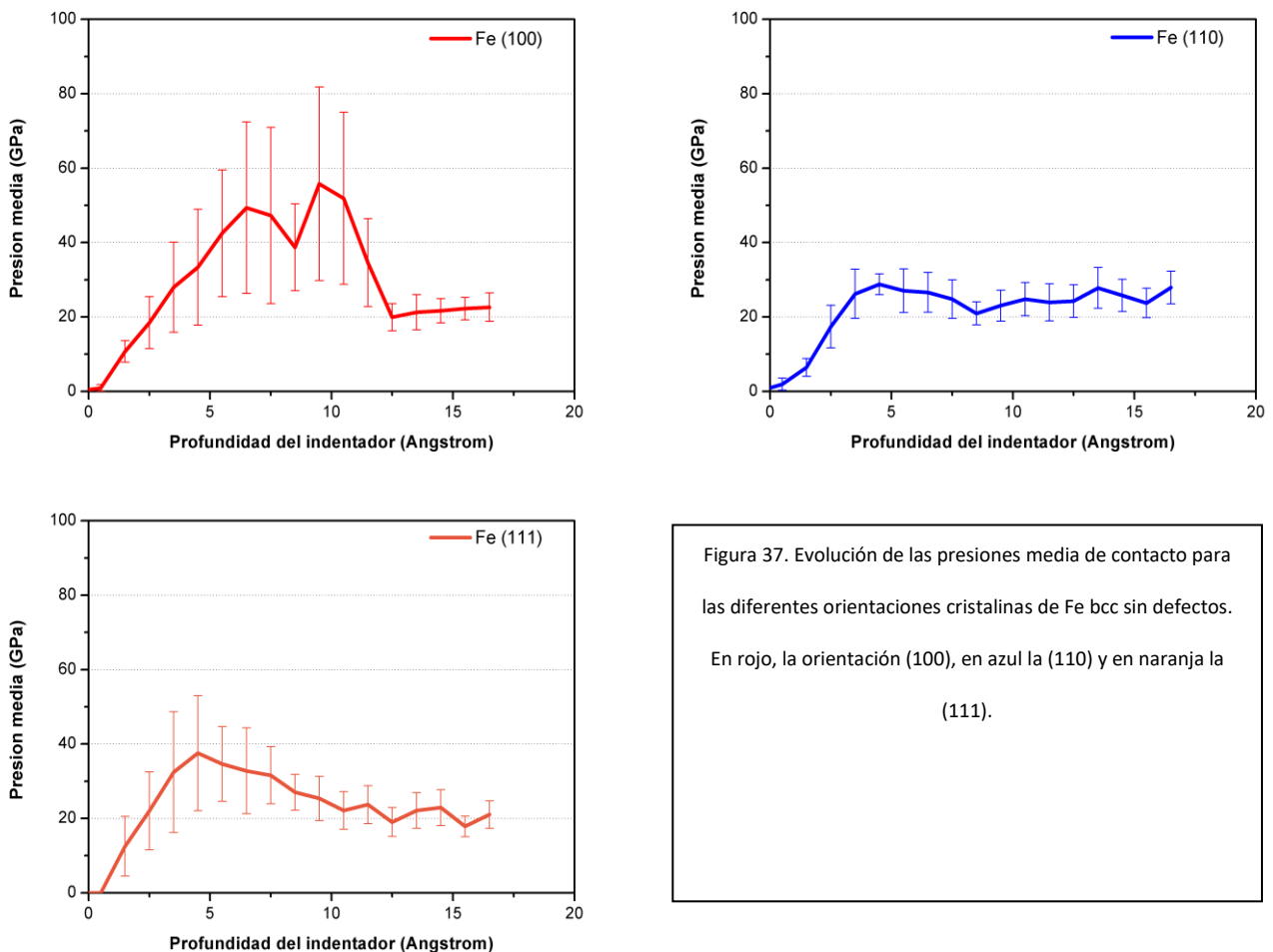


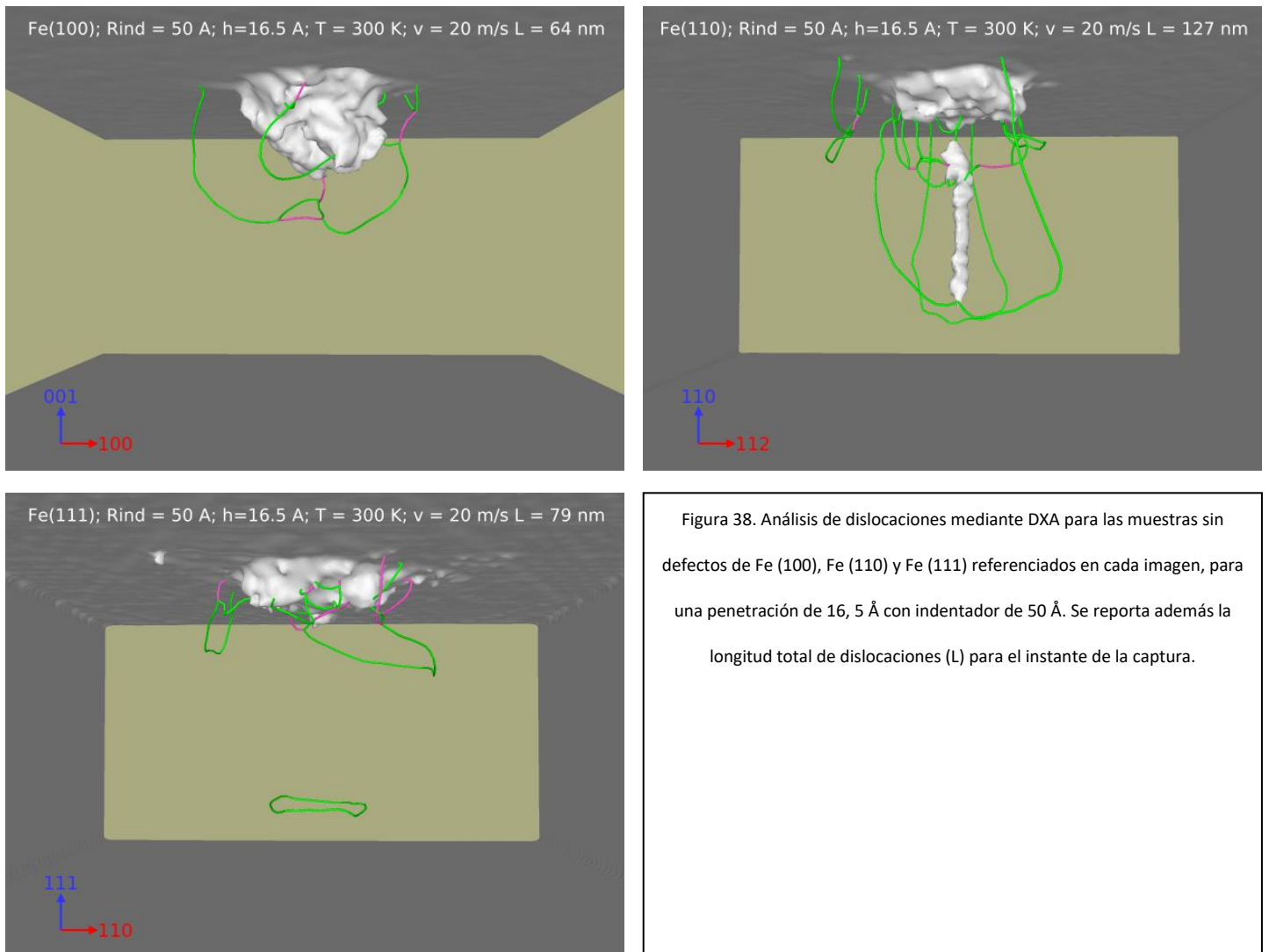
Figura 36. Evolución de la fuerza y presión cristalina para monocristales sin defectos de Fe cuyas superficies están sobre los planos (100) (rojo), (110) (azul) y (111) (naranja). Se observa un comportamiento distinguido para la orientación (100) a partir de los 6 Å de penetración, mas no hay diferencias significativas para las orientaciones (110) y (111).

En relación a la fuerza máxima distinguida que se alcanza para el caso de la orientación (100), debemos mencionar nuevamente las direcciones preferenciales $\langle 111 \rangle$ en las que se desplazan las dislocaciones para los materiales bcc. Cuando orientamos la superficie del material en las direcciones (110) y (111), cuatro vectores de Burgers $\langle 111 \rangle$ quedan contenidos sobre el plano de la superficie. En cambio, para la orientación (100), cuatro vectores $\langle 111 \rangle$ quedan orientados con un ángulo de 45° respecto de la dirección de penetración apuntando hacia el interior del sustrato. De esta manera, para el último caso debe brindarse a la muestra una mayor energía mecánica mediada por la indentación, que la necesarias para producir dislocaciones en las muestras con las otras dos orientaciones y, por lo tanto, la fuerza máxima antes de la plasticidad es razonablemente mayor en el Fe (100).

Por otra parte, la Figura 37 muestra la evolución de las presiones medias de contacto para las tres orientaciones cristalinas. En concordancia con las curvas de fuerza, vemos que para la orientación (100) alcanza una presión estable para una profundidad más grande, donde inicia el régimen de plasticidad. En todos los casos, la dureza oscila nuevamente alrededor de los 20 GPa, salvo para la orientación (110) en que notamos un valor medio por encima de los 20 GPa, pero nunca superando los 30 GPa.



En la Figura 38, se muestran los análisis de dislocaciones mediante DXA comparando las distintas orientaciones, para profundidad de indentador de 16,5 Å, así como los reportes de la longitud de dislocaciones para cada caso en la profundidad a la que las imágenes refieren.



Para la orientación (100) notamos dislocaciones del tipo $\frac{1}{2}\langle 111 \rangle$ (verde) interactuando con algunas dislocaciones $\langle 100 \rangle$ menos comunes; la región de defectos está localizada en la mitad superior de la muestra. Por otro lado, vemos que para las orientaciones (110) y (111), la evolución de dislocaciones ocupa un volumen considerablemente mayor de la muestra, pero con desarrollos conceptualmente distintos. Mientras para la muestra (110) observamos la prolongación de loops de corte en la dirección $\langle 111 \rangle$ y la formación de una zona central de otro tipo de defectos, para la orientación (111) tenemos la formación de un loop prismático que viaja en la dirección $\langle 111 \rangle$. La secuencia de imágenes analizadas, muestra que este loop prismático vuelve hacia la superficie a medida que se retira el indentador, interactuando con finalmente con las demás dislocaciones y dejando la impronta de los defectos permanentes producidos. En la Figura 40 se muestra la evolución de la longitud total de dislocaciones en función de la posición del indentador.

La impronta sobre la superficie una vez retirado el indentador (pile-up), continua en acuerdo con los principales sistemas de deslizamiento para las estructuras bcc. Los resultados se muestran en la Figura 39.

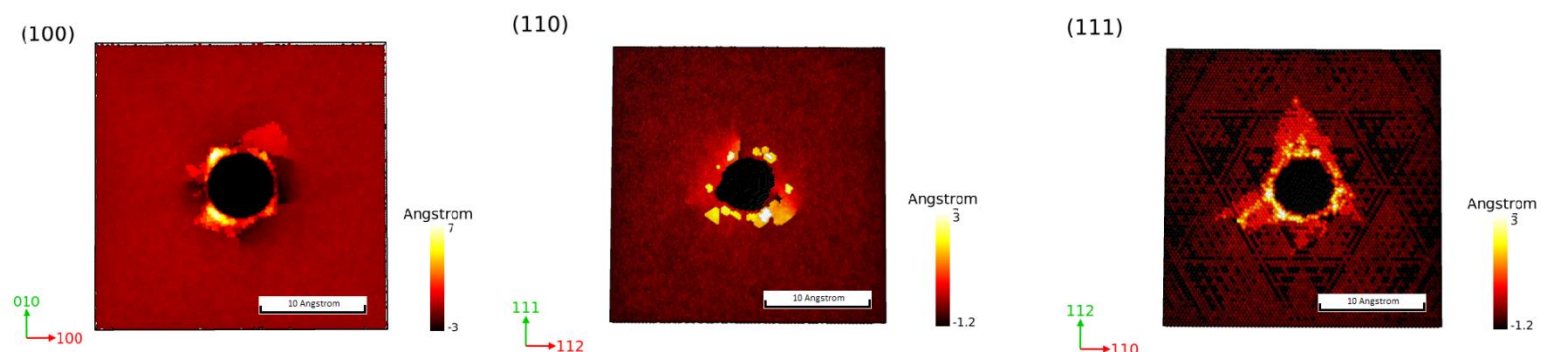


Figura 39. Pile-ups para las muestras de Fe monocristalino, con penetración máxima de 18 Å. Las figuras corresponden a la impronta una vez retirado el indentador. Radio de indentador de 50 Å, para la orientación (100) (izquierda), (110) (centro) y (111) (derecha).

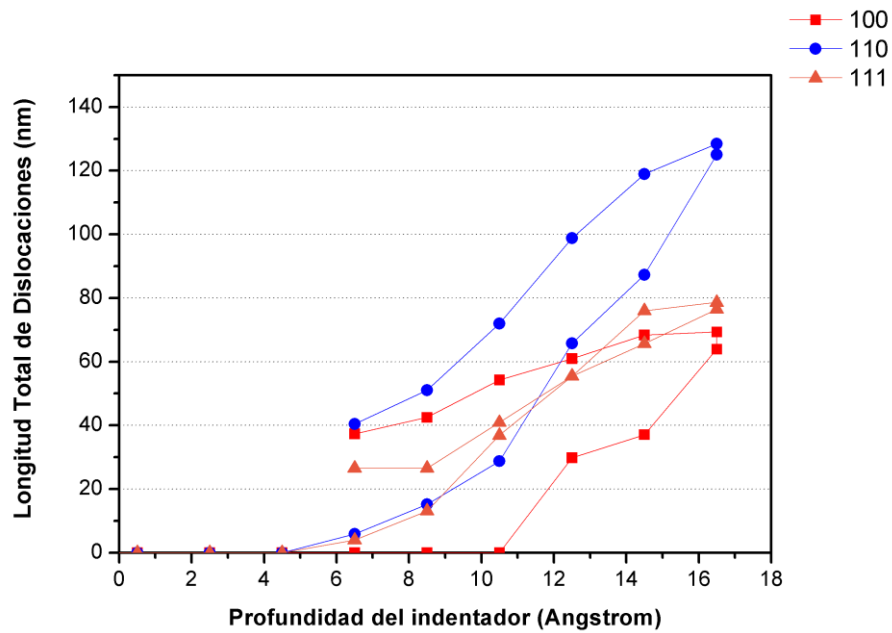


Figura 40. Longitud total de dislocaciones en función de la posición del indentador para las distintas orientaciones cristalinas de Fe bcc sin defectos.

Penetración máxima de 16.5 Å; el retroceso de la gráfica corresponde a la extracción del indentador.

En relación a la longitud de las dislocaciones producidas, podemos verificar que las mismas comienzan a nuclearse a una mayor profundidad del indentador para la muestra de Fe (100), lo cual argumentamos anteriormente debido a la orientación espacial de los principales sistemas de deslizamiento para esta disposición. Particularmente, vemos que las primeras dislocaciones aparecen para este ejemplar aproximadamente a los 12 Å de penetración, lo que coincide muy razonablemente con el máximo de fuerza sobre el indentador y la estabilización de la presión media de contacto. En el caso de las orientaciones (110) y (111), destacamos que las dislocaciones comienzan a desarrollarse a poco menos de 7 Å de penetración, también en concordancia con la presión media de contacto. Sin embargo, vemos que las dislocaciones desarrollan una longitud mucho mayor para la muestra (110) durante la penetración. Remontándonos nuevamente a la Figura 38, hacemos notar que mientras en la muestra (110) han evolucionado razonablemente lazos de corte, para el caso (111) tenemos la evolución de un lazo prismático en la dirección $\langle 111 \rangle$.

3.2 Monocristales con un poro

Hasta el momento en que este trabajo fue realizado, no existían estudios sistemáticos sobre estructuras cristalinas bcc que reporten el efecto de poros sobre el comportamiento mecánico del material en cuestión, analizando las diferencias para tamaño del poro, posición, cantidad de poros, orientación cristalina, temperatura, radio del indentador, profundidad y velocidad de indentación [39]. Es aquí donde esta tesina resulta realmente novedosa ante estudios previos sobre estructuras bcc.

Los resultados de la sección anterior para Fe monocristalino con estructura bcc se han mostrado en concordancia con trabajos previos sobre muestras de la misma estructura en particular [14], y sobre muestras monocristalinas en general [55]. A partir de este momento comenzamos a reportar los resultados más relevantes de este trabajo, esto es, el comportamiento mecánico para muestras monocristalinas de Fe bcc que inicialmente tienen defectos.

Por motivos de simplicidad y para poder extraer conclusiones coherentes merced al contraste con muestras perfectas, inicialmente se han estudiado muestras que solamente tienen un poro, centrado sobre la dirección de penetración del indentador y simétrico en el arreglo cúbico que hace al dominio en cuestión. Esperamos que si el poro se encontrase suficientemente lejos de la penetración máxima del indentador, no se observen cambios radicalmente distintos a los reportados para la muestra sin defectos, puesto que el acomodamiento de las partículas durante el ensayo no debería verse influenciado por un defecto volumétrico que no interaccione con las mismas, al menos a primer orden.

En una primera etapa, se repitieron las simulaciones para un indentador esférico de 50 Å de radio, colocando un poro de 25 Å de radio a distintas profundidades. Además del tamaño del poro, nos interesa conocer la distancia que existe entre la parte superior del mismo y la superficie, lo que agrega un parámetro geométrico a nuestro experimento de nano-indentación. Luego, manteniendo fijas estas distancias, se repiten los experimentos para distintos tamaños de indentador, distintas velocidades de penetración, diferentes tamaño de poro, para las tres orientaciones cristalinas principales del Fe bcc. Nos referiremos, de aquí en más, a la posición de los poros refiriéndonos justamente al espesor de materia que queda entre la superficie del mismo y la superficie de la muestra, d (ver Figura 41).

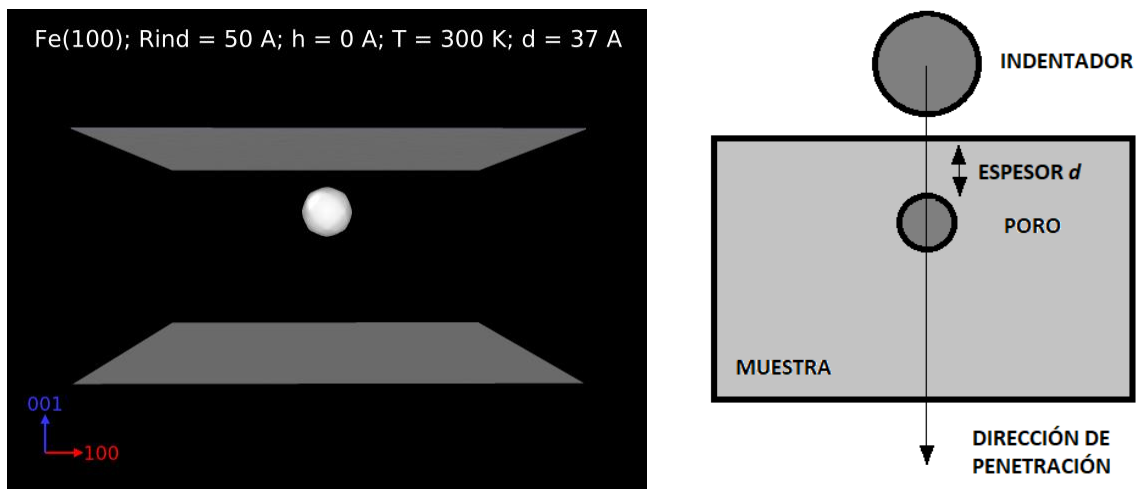
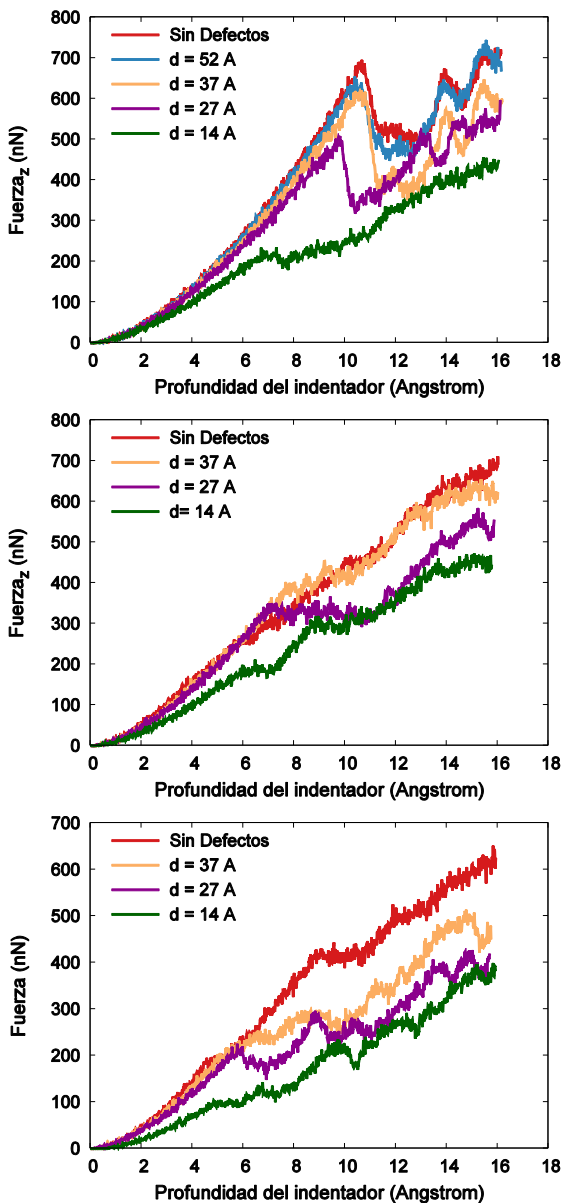


Figura 41. Esquema representativo del arreglo computacional con un poro. El poro se encuentra centrado sobre la dirección de indentación. El espesor, d , localiza al poro en la muestra y es la forma en que referiremos a su posición.

La Figura 42 muestra las curvas de indentación para las tres principales orientaciones de Fe, ahora sumiéndolo a un poro esférico de 25 \AA de radio cuyo centro, en la dirección de penetración, se ha variado desde aproximadamente la mitad de la muestra hacia arriba, dando los distintos valores de d que allí se describen. La profundidad máxima de indentación en este primer caso es de 16.5 \AA . Como una primera observación, notamos que para espesores mayores a 50 \AA , no hay cambios significativos en la evolución de la carga del indentador, como habíamos conjeturado a priori. No obstante, para valores menores de d (que se corresponden con un poro más próximo a la superficie), vemos que hay cambios en la evolución de la fuerza, y en la profundidad donde la misma alcanza su máximo valor, esto es, el momento en el que sabemos que comienzan a nuclearse las dislocaciones en el material.



De esta manera, en la orientación (100) encontramos que el máximo de fuerza tiene un valor menor y se hace presente en una profundidad menor, mientras menor es el espesor d . Entre los espesores mayores a 27 Å, notamos que la evolución del régimen elástico es similar para todas las posiciones del poro, notando una anomalía para el caso más superficial, de 14 Å, a partir del cual la curva de fuerza disminuye su pendiente en relación a los casos sin defecto y con poros a mayor profundidad. Podemos justificar este comportamiento, notando que si el poro deja espesores de materia pequeños en relación al tamaño del cristal en estudio, la respuesta elástica del mismo es necesariamente distinta debido a la ausencia de los átomos que antes brindaban mayor rigidez ante la penetración del indentador, lo que significa un cambio en la geometría de la muestra y, por tanto, una violación de las hipótesis del modelo de Hertz.

Figura 42. Curvas de fuerza para muestras monocristalinas de Fe, con un poro de 25 Å de radio, penetradas por un indentador de 50 Å de radio a velocidad de 20 m/s. En rojo se muestran las curvas asociadas a la muestra sin defectos descrita en la sección anterior. Los demás colores, referenciados en cada gráfica, indican el espesor d . Muestras de Fe (100) (arriba), Fe (110) (centro) y Fe (111) (abajo).

La pendiente diferenciada del caso de espesor 14 Å, se repite para las distintas orientaciones cristalinas estudiadas. Por lo tanto, podemos observar que para el poro más superficial no solamente hay cambios en la carga máxima que produce la deformación plástica, sino también en la respuesta elástica del material en cuestión.

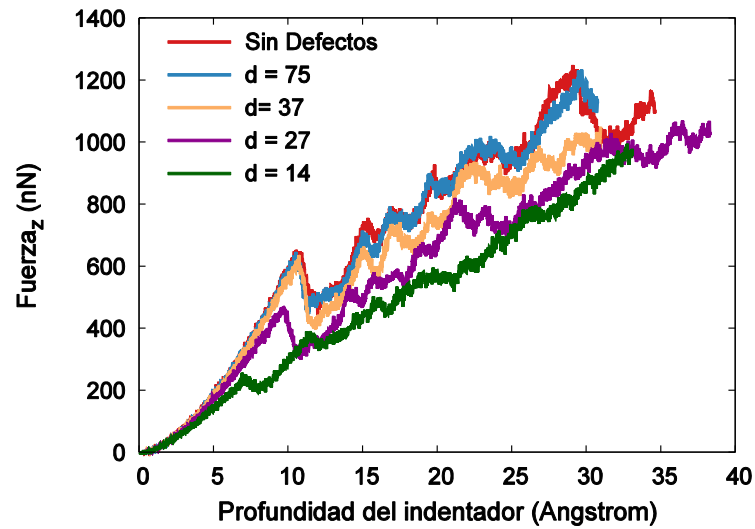
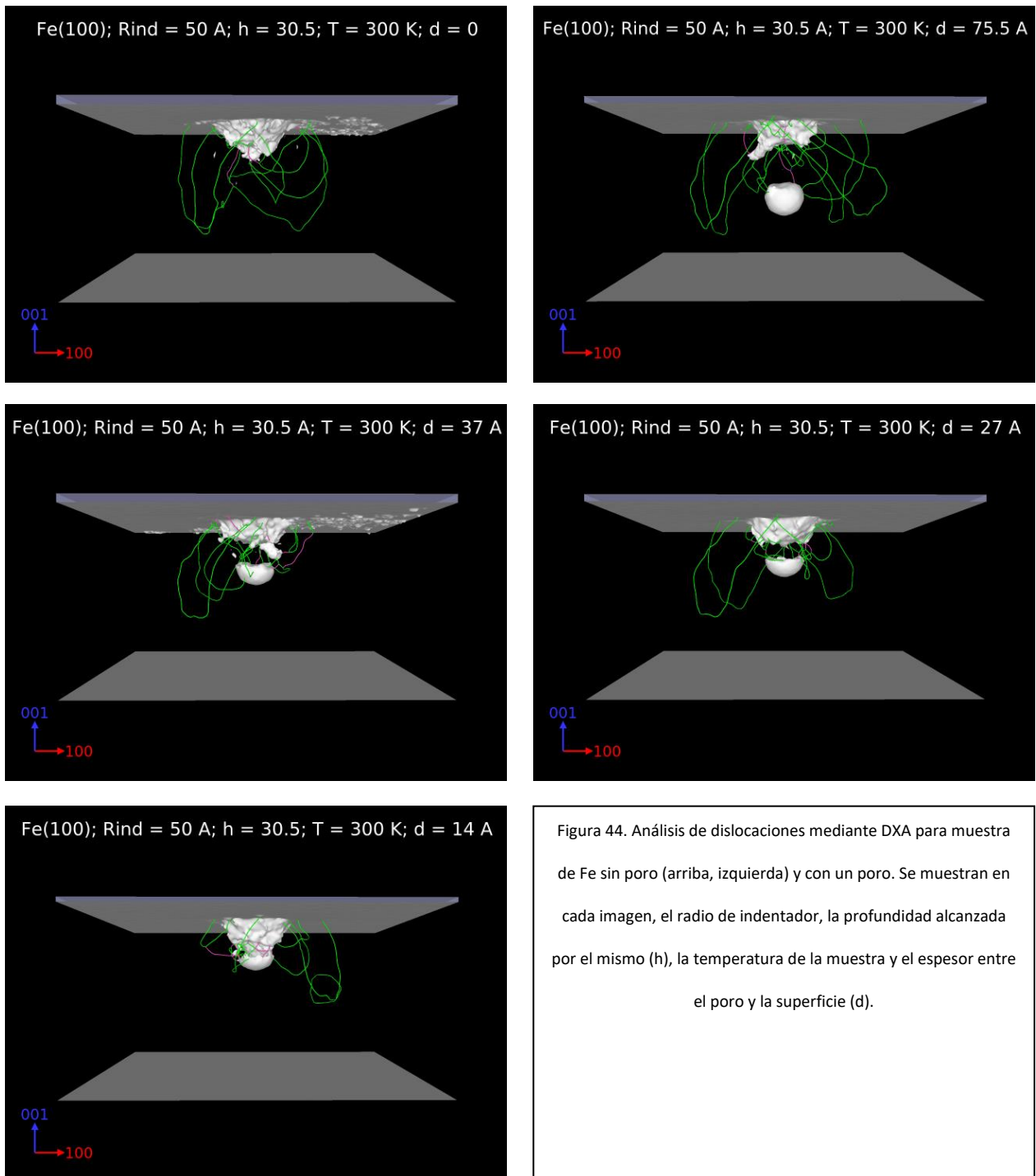


Figura 43. Curvas de indentación para Fe (100). La referencia de colores especifica el espesor d (en Angstrom) de cada poro. Indentador y poro de 50 Å y 25 Å de radio, respectivamente.

Al realizar el ensayo permitiendo que la penetración máxima sea mayor, no vemos grandes diferencias entre las curvas de fuerza para la muestra sin defectos y para la muestra con un poro a $d = 75$ Å. Precisamente, el indentador es incapaz de ver los efectos de poros a $d = 40$ Å, al menos durante el régimen elástico. No obstante, las dislocaciones interactúan con el poro, como se puede visualizar en la Figura 44. Se distinguen dislocaciones $\frac{1}{2}\langle 111 \rangle$ y una línea de dislocación $\langle 100 \rangle$ vinculadas al defecto impuesto. En relación a la evolución de las curvas para el régimen de nucleación de plasticidad, vemos que mantienen una pendiente similar, efecto asociado a la estabilización de las presiones de contacto (Figura 45).



La Figura 44 sugiere que, al momento en que el indentador se encuentra en la misma profundidad para casos con poros en distintas posiciones, las dislocaciones se han propagado menos para valores menores de d . En el caso $d = 75,5 \text{ \AA}$, notamos que la evolución de defectos no muestra diferencias significativas con la muestra perfecta. Sin embargo, la presencia del poro parece sugerir que la nucleación de dislocaciones se presenta localizada en un volumen menor en comparación con la muestra perfecta. Mencionamos la presencia de un lazo prismático para el poro más superficial ($d = 14 \text{ \AA}$). En trabajos futuros, puede estudiarse el efecto que tienen los poros en la aparición de este tipo particular de defectos, buscando cuáles son las condiciones necesarias para su formación.

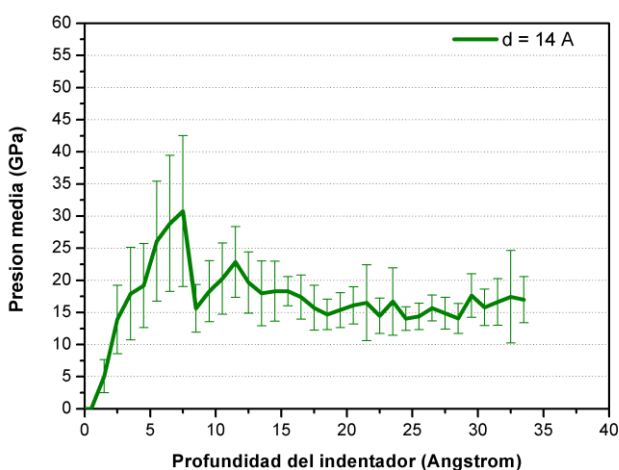
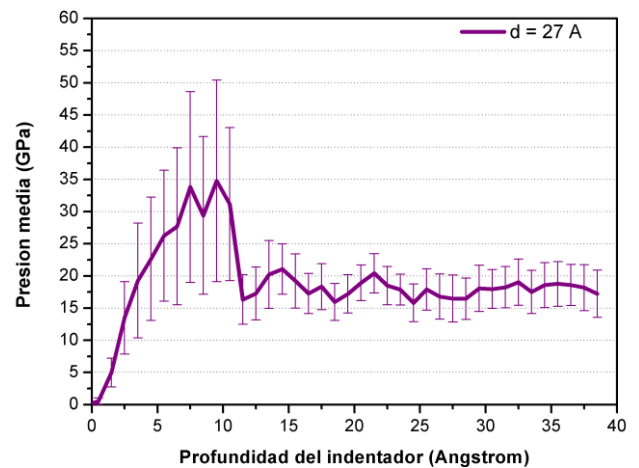
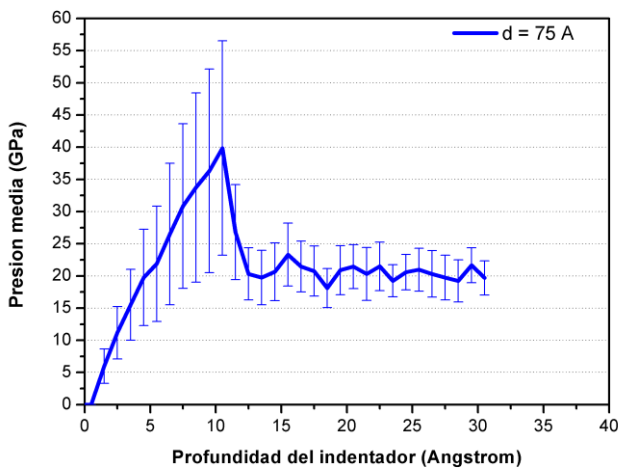


Figura 45. Presión media de contacto para ejemplares con un poro correspondiente a $d = 75 \text{ \AA}$ (azul), 27 \AA (magenta) y 14 \AA (verde). Notar que para el caso $d = 75 \text{ \AA}$, el comportamiento es muy similar al de la muestra sin defectos (Figura 3.11)

Es de apreciar que a medida que el valor d decrece, el poro queda más cerca de la superficie y los valores de dureza del material disminuyen razonablemente. Así, tenemos que para el caso $d=75 \text{ \AA}$, el valor medio oscila alrededor de los 20 GPa, valor obtenido previamente para la muestra sin defectos. En cambio, para $d = 27 \text{ \AA}$ y $d = 14 \text{ \AA}$ tenemos un valor medio de dureza de 17 GPa y 15 GPa respectivamente.

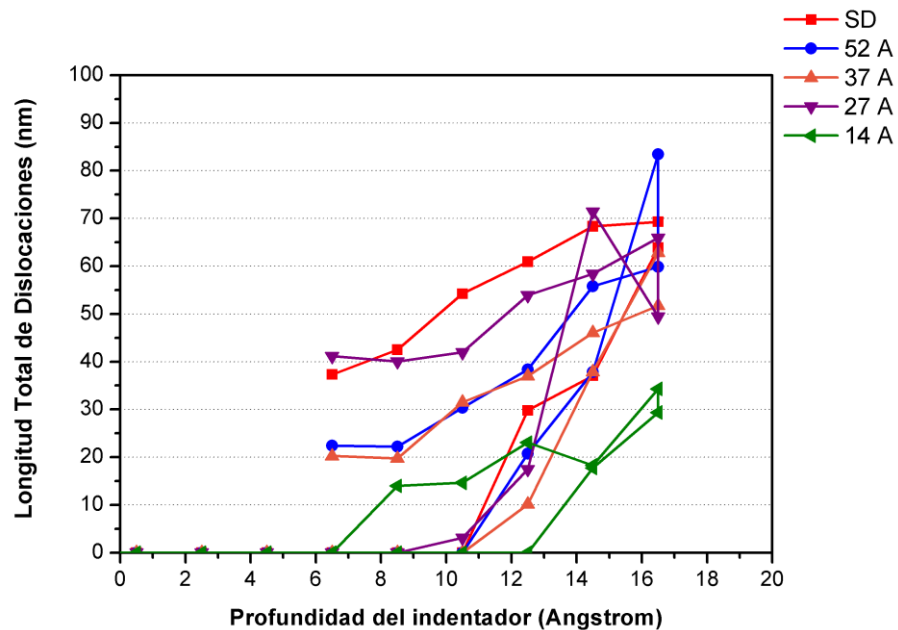


Figura 46. Longitud de dislocaciones para las muestras con un un poro a diferentes espesores d . La referencia de la figura menciona los diferentes d que corresponden a cada curva. 'SD' refiere al caso sin defectos. Muestras de Fe (100), velocidad de indentación de 20 m/s para todas las simulaciones.

No obstante la similitud entre las curvas de fuerza para la muestra con un poro a $d= 52 \text{ \AA}$ y la muestra sin defectos, vemos que la evolución de la longitud total de dislocaciones es distinta. En todos los casos, la presencia de un poro afecta a la evolución de dislocaciones en el material. En particular, vemos que para el poro más superficial ($d= 14 \text{ \AA}$), no solamente las dislocaciones alcanzan longitudes menores para todas las profundidades, sino que además las mismas desaparecen una vez retirado el indentador. La Figura 47 muestra el análisis DXA para el último paso en este ejemplar, donde el indentador ya ha sido retirado del material y vemos la ausencia de dislocaciones.

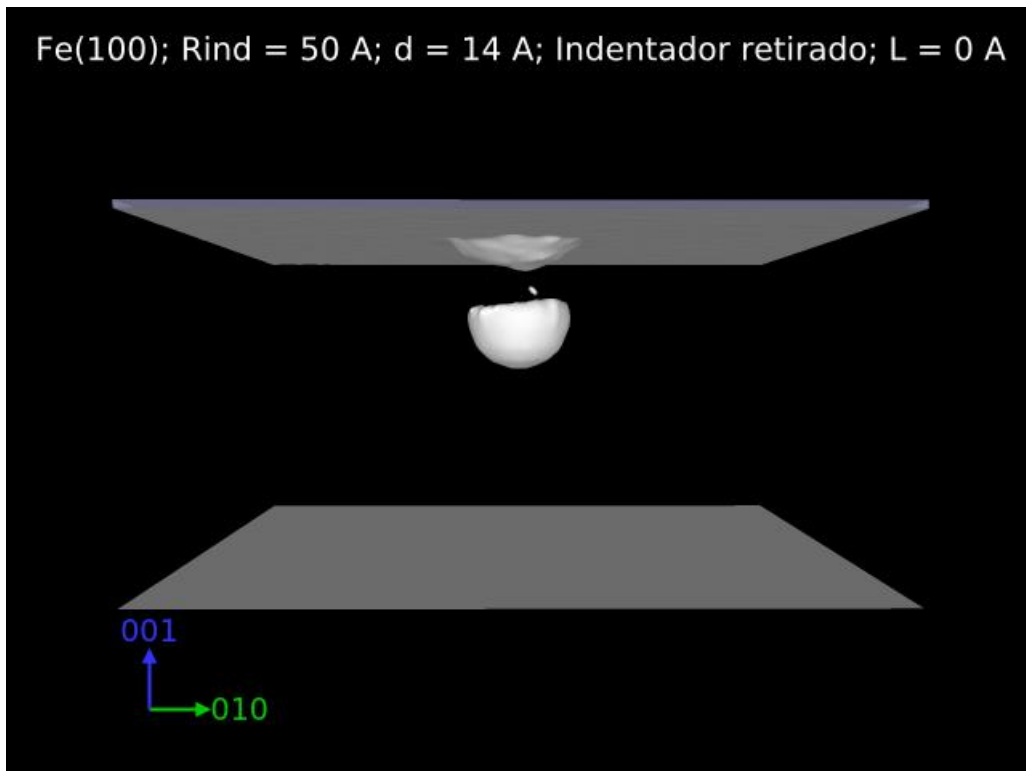


Figura 47. Análisis DXA para la muestra de Fe (100) con un poro a $d= 14 \text{ \AA}$. Una vez retirado el indentador, las dislocaciones desaparecen, es decir, no quedan nucleadas en el material.

Efectos de la Temperatura

A partir de los resultados para casos sin defectos, esperamos aquí también que el comportamiento mecánico del material sea distinto para temperaturas más bajas. Se simularon muestras de Fe (100) con un poro a profundidades de 14 Å, 27 Å y 37 Å, tanto para temperaturas de 1 K como de 300 K. Encontramos de esta forma, las curvas de indentación para 1 K contrastadas con las curvas para temperatura de 300 K en la Figura 48.

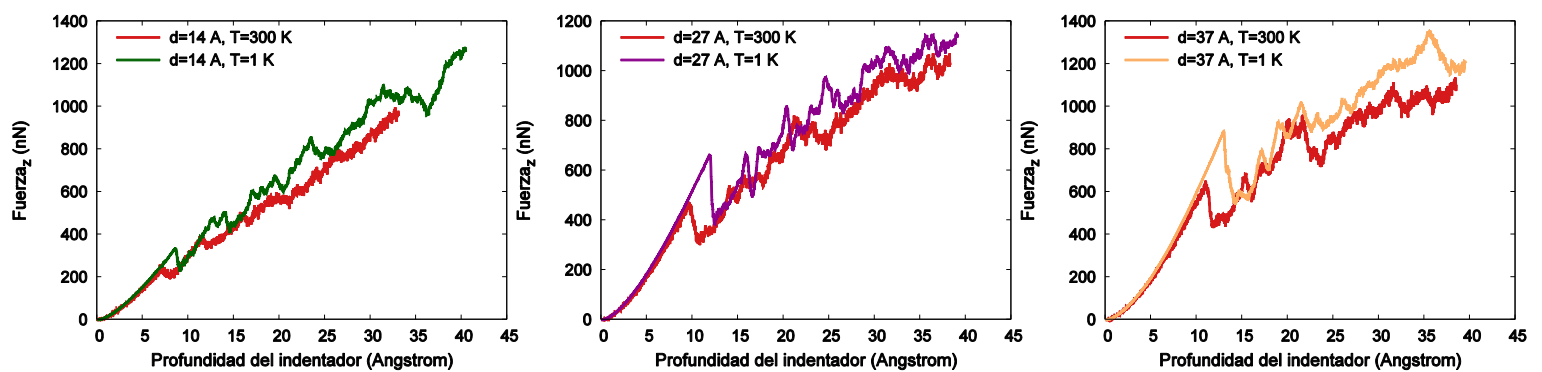


Figura 48. Curvas de indentación para muestras con un poro a 300 K (rojo) y a 1 K para poros con espesor de 14 Å (izquierda), 27 Å (centro) y 37 Å (derecha).

En todos los casos, el régimen elástico es compartido por las muestras a distintas temperaturas, alcanzándose fuerzas máximas mayores para las muestras a temperatura de 1K antes de la nucleación de defectos. Precisamente, al igual que en las muestras perfectas, la energía térmica presente en el material contribuye al inicio de la propagación de dislocaciones. Para las muestras a mayor temperatura, la diferencia entre la energía de activación de dislocaciones y la energía térmica es menor, y por tanto la muestra llega a la plasticidad a profundidades menores del indentador.

La Figura 49 muestra la evolución de la presión media de contacto para las muestras con un poro para la temperatura de 1 K. Por otra parte, se reporta la longitud de dislocaciones en la Figura 50.

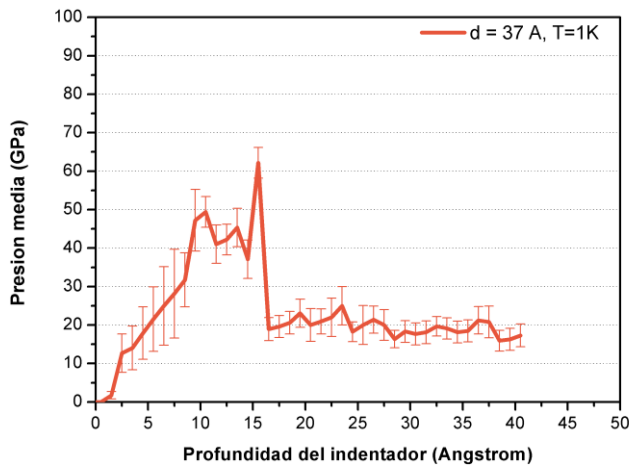
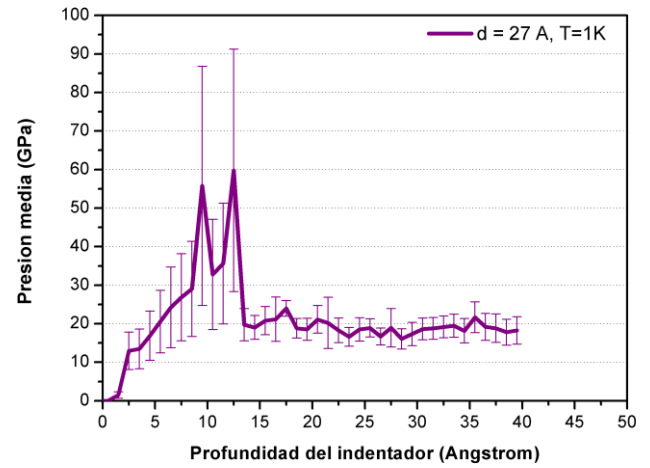
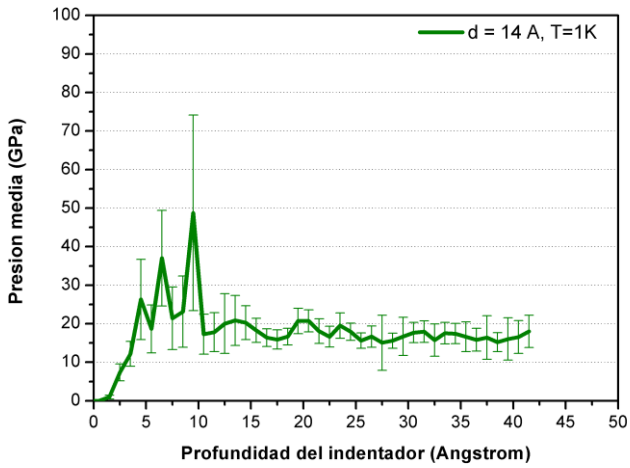


Figura 49. Evolución de la presión media de contacto para muestras de Fe (100) a 1 K de temperatura, con un poro. La leyenda de cada gráfica, indica el valor de d para cada caso.

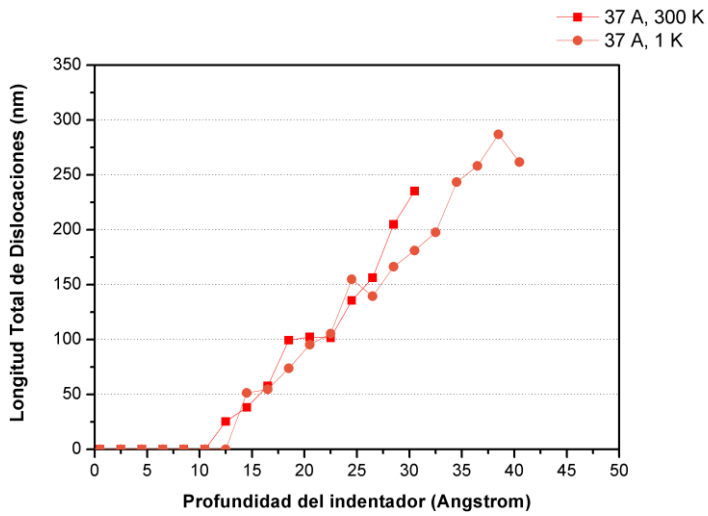
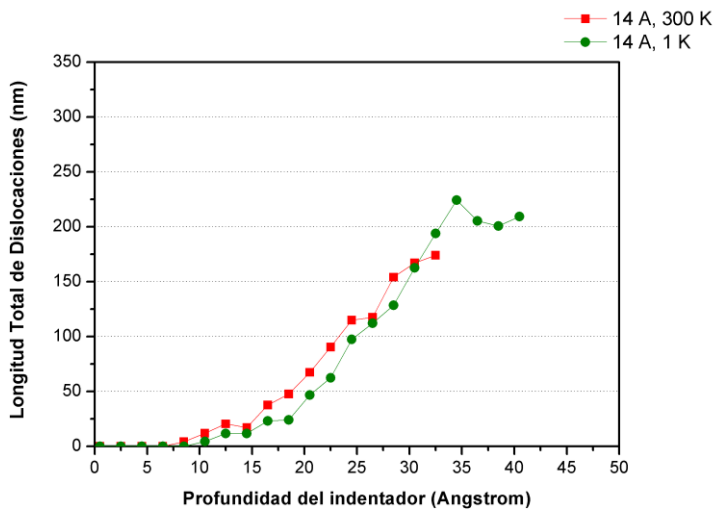
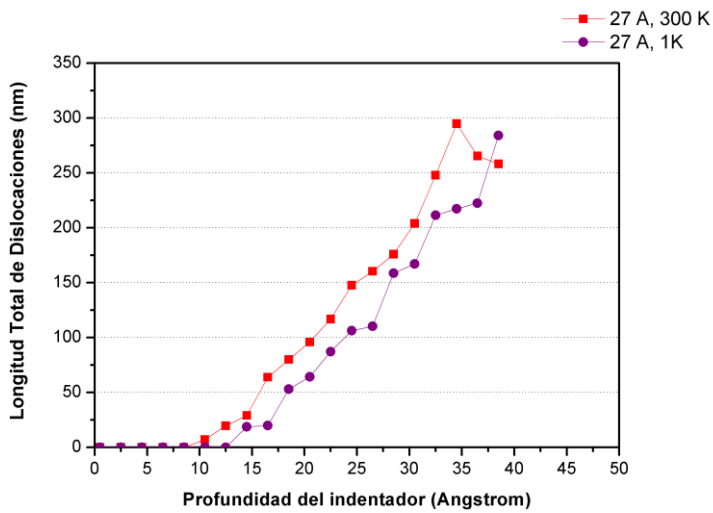


Figura 50. Longitud de dislocaciones para las muestras con un poro. Se compara, para diferentes valores de d , la evolución de este tipo de defectos a temperaturas de 300 K y 1 K. La referencia en cada figura indica el valor de d y la temperatura para cada caso.



La evolución de la longitud total de dislocaciones refuerza nuestro reporte acerca del comienzo de la plasticidad. Observamos que en todos los casos, las dislocaciones aparecen primero para todas las muestras de 300 K, debido a que, como explicamos anteriormente, la energía térmica del material permite que el indentador pueda producir defectos en el material a menores profundidades.

Velocidad del indentador

Para muestras con defectos a profundidades de 27 Å y 37 Å, se analizaron los efectos de la velocidad de penetración, simulando casos para 5, 10 y 20 m/s al igual que para las muestras perfectas.

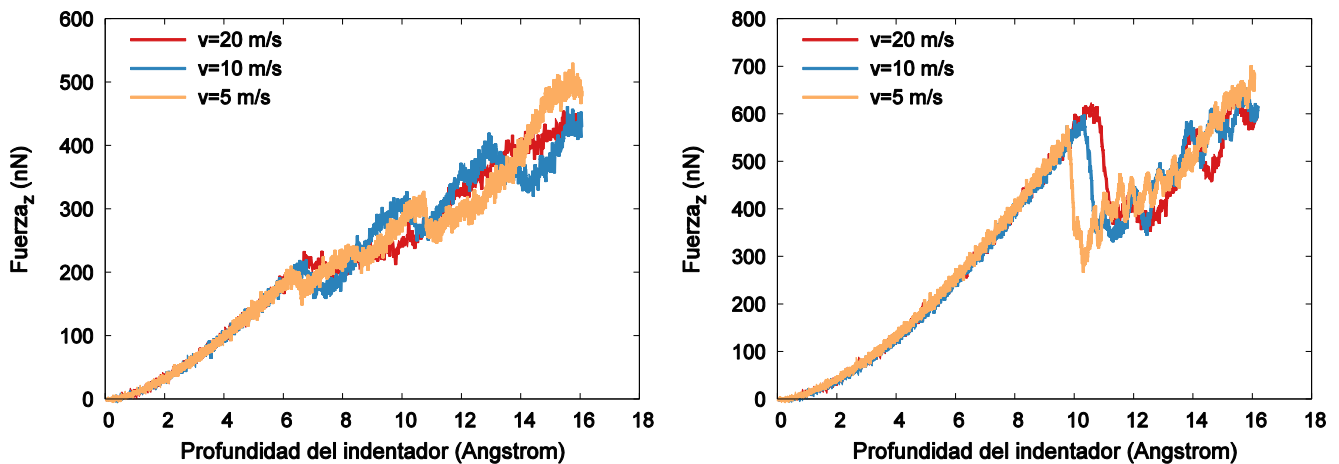


Figura 51. Efecto de la velocidad de indentación para Fe(100) con un poro de 25 Å de radio. $d=27$ Å (izquierda) y $d=37$ Å (derecha).

De manera similar a lo obtenido para la muestra sin defectos, encontramos que las dislocaciones aparecen para fuerzas más grandes mientras mayor es la velocidad del indentador. Además, los resultados sugieren que el régimen elástico, salvo por los máximos alcanzados, es independiente de la velocidad del indentador aún cuando existe un poro inicialmente en el arreglo (ver Figura 51). La Figura 52, por otra parte, compara las dislocaciones formadas a los 16,5 Å de penetración para el caso de un poro a $d=27$ Å con distintas velocidades de indentación. En la Figura 53, se compara la evolución de la presión de contacto para la muestra $d=27$ Å. Vemos que la misma oscila alrededor del valor de 17 GPa para ambos casos. Si bien este valor es menor que para muestras perfectas, en coincidencia para lo obtenido en el caso de $v=20$ m/s (Figura 45), la desviación típica aumenta considerablemente para velocidad de indentación menores (ver Apéndice A).

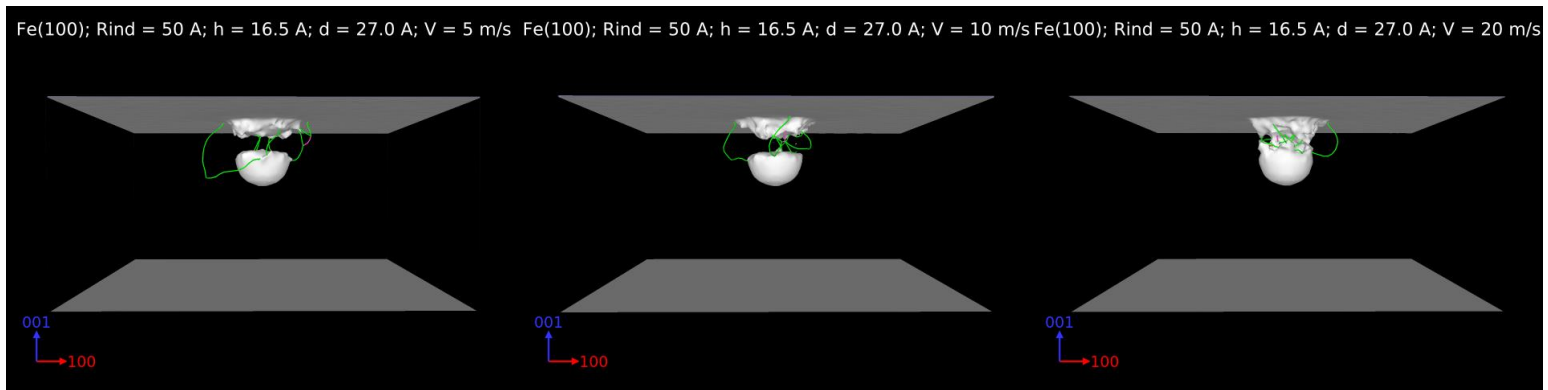


Figura 52. Comparación de análisis de dislocaciones mediante DXA para Fe(100), indentador de 50 Å de radio y poro de 25 Å de radio a una profundidad de 27.0 Å, para distintas velocidades de indentación. A la izquierda, velocidad de 5 m/s; al centro 10 m/s y a la derecha 20 m/s.

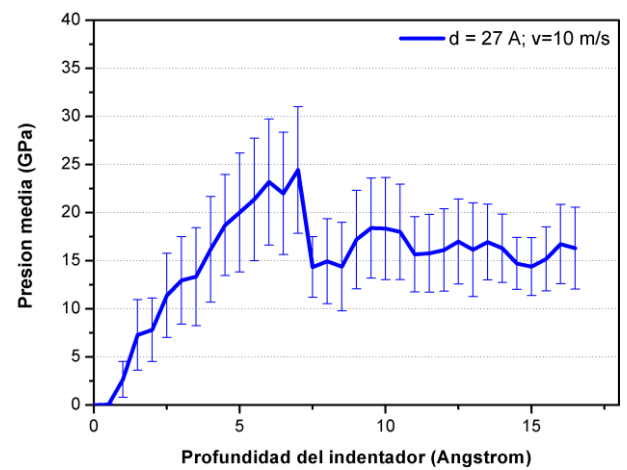
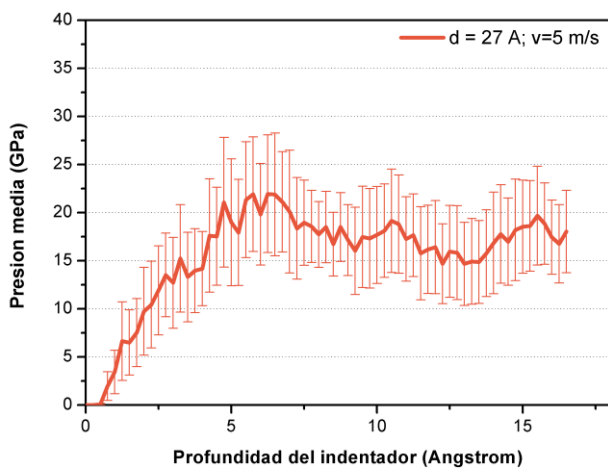


Figura 53. Evolución de las presión media de contacto para $d = 27 \text{ \AA}$ y velocidad de indentación de 5 m/s (izquierda) y 10 m/s (derecha).

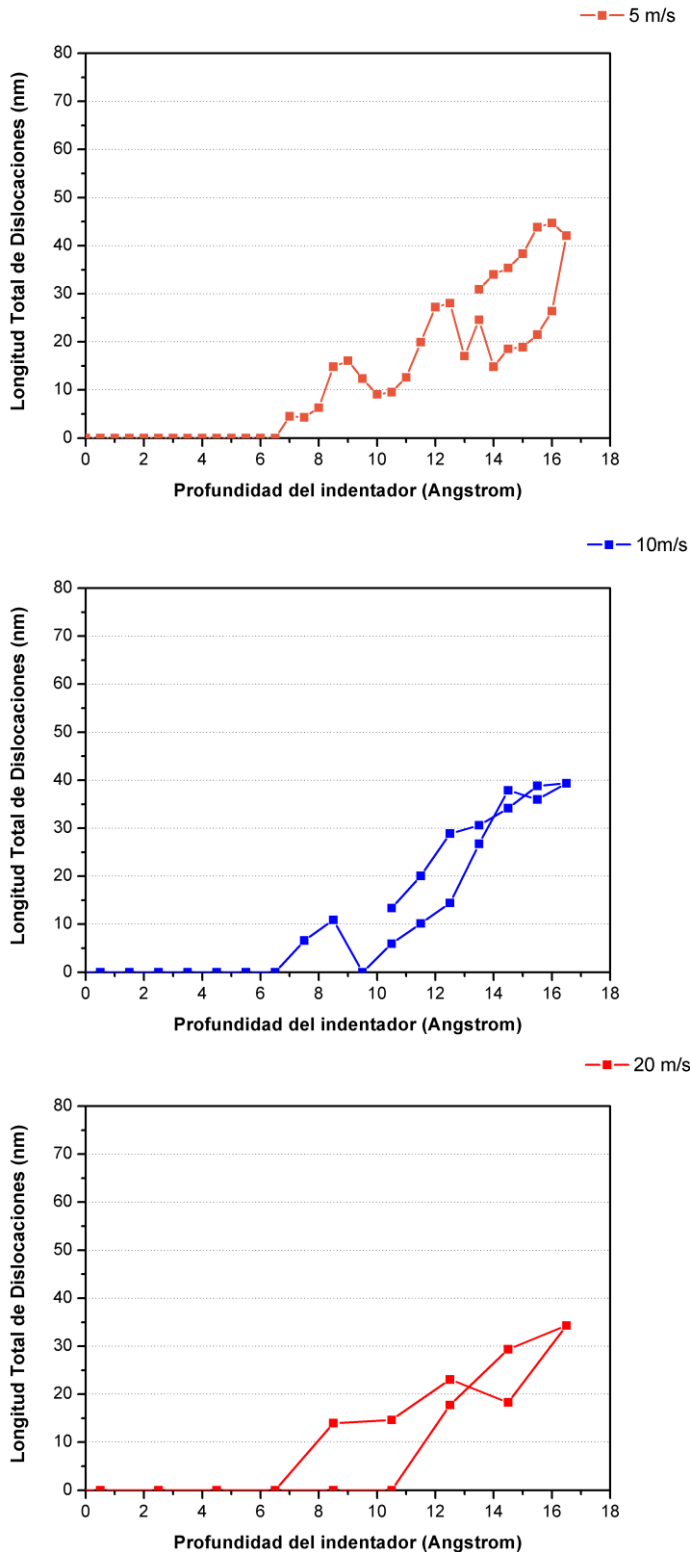


Figura 54. Longitud total de dislocaciones en función de la penetración para el caso de un poro a $d= 14 \text{ \AA}$. Muestras indentadas a diferentes velocidades, mostradas en la leyenda de cada gráfica. Radio del indentador de 50 \AA para todos los casos, y profundidad máxima alcanzada de 16.5 \AA .

Observamos que hay diferencias en la evolución de dislocaciones en relación con la muestra sin defectos (Figura 3.32). Nuevamente, para el caso de la menor velocidad de indentación (5 m/s), encontramos que la longitud máxima alcanzada por las dislocaciones es mayor respecto a los casos de 10 m/s y 20 m/s. En particular, para el caso de 20 m/s, desaparecen las dislocaciones al retirar el indentador.

Tamaño del indentador

Dejando constante el valor de d , se estudió el comportamiento de las muestras con un poro para distintos tamaños de indentador. Para ello, se simularon las muestras de Fe (100) con un poro a $d= 27 \text{ \AA}$ para indentadores de 50 \AA , 40 \AA y 25 \AA de radio (Rind). Las curvas de indentación muestran un cambio en las pendientes durante el régimen elástico, debido a que la fuerza proporcionada por el indentador durante el ensayo es proporcional a $Rind^{1/2}$ (ver Figura 55). Obtenemos fuerzas máximas mayores para el desarrollo de las dislocaciones, mientras mayor es el radio del indentador, en concordancia con los resultados para ejemplares sin defectos.

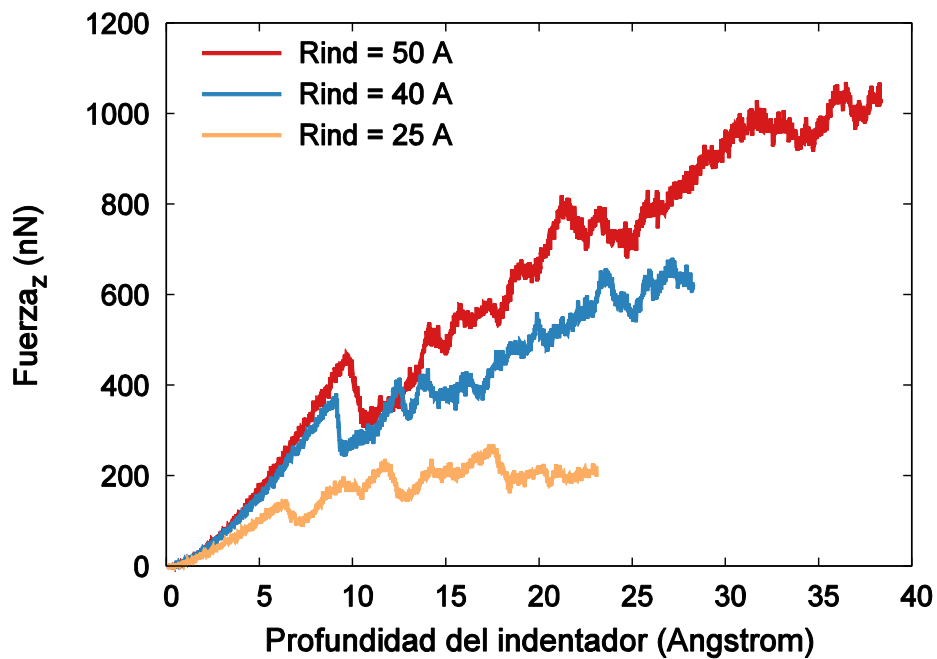


Figura 55. Evolución de las curvas de fuerza en función de la profundidad para muestras con un poro al que corresponde un espesor de 27 \AA . Todas las simulaciones fueron realizadas para una velocidad de indentación de 20 m/s .

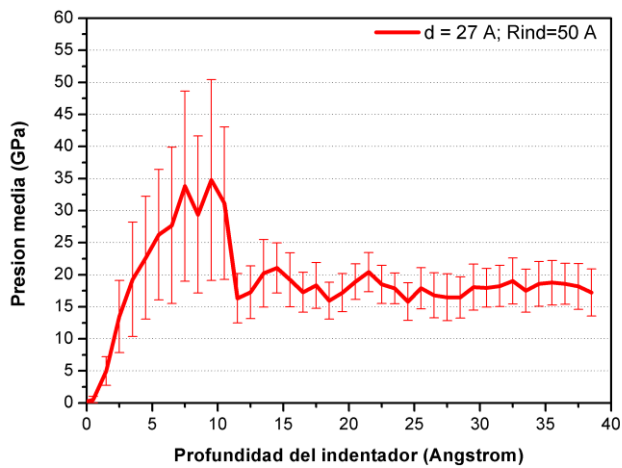
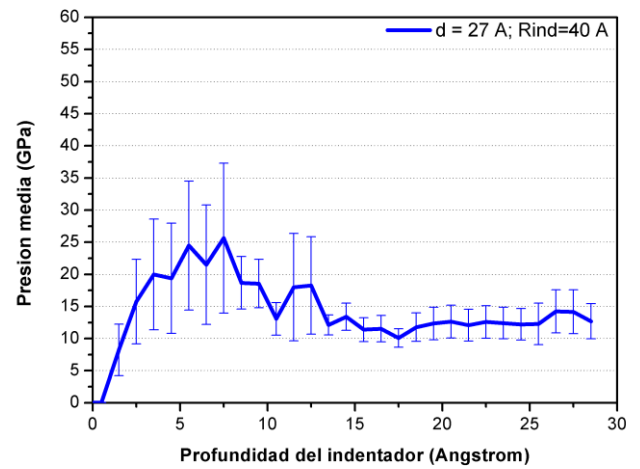
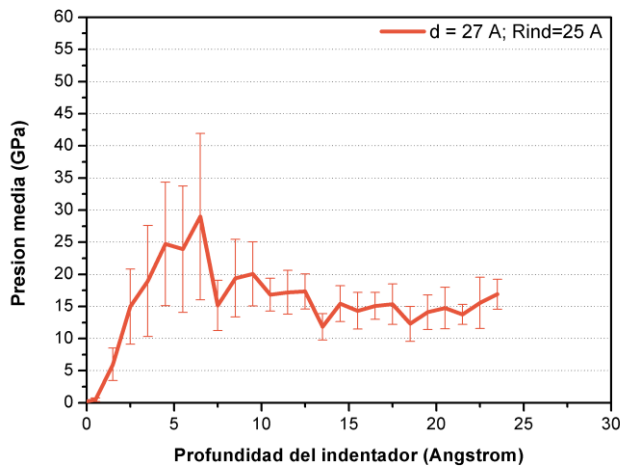


Figura 56. Evolución de la presión media de contacto para un poro a $d=27 \text{ \AA}$ y diferentes radios de indentador. Las leyendas en cada figura identifican a cada gráfica con el correspondiente radio de indentador.

Aparece una vez más la correspondencia entre los máximos de fuerza y el comienzo de la región estable para la presión media de contacto. Independientemente del tamaño del indentador, la presión estabiliza en un valor entre los 10 y 15 GPa ante la presencia de un poro cercano a la superficie (ver Figura 56). Para los casos de indentadores de radio menor a 50 \AA , la dureza del material sugiere ser menor. Ha sido un limitante importante para este trabajo utilizar radios de indentadores mayores, debido a la capacidad computacional que requiere correr ese tipo de muestras y analizar posteriormente los resultados (ver Apéndice B). En trabajos futuros sería importante analizar el comportamiento de la plasticidad para indentadores de radio mayor a 50 \AA . La Figura 57 muestra el análisis mediante DXA hecho para una profundidad de 20.5 \AA , en los tres casos de tamaño de poro estudiados.

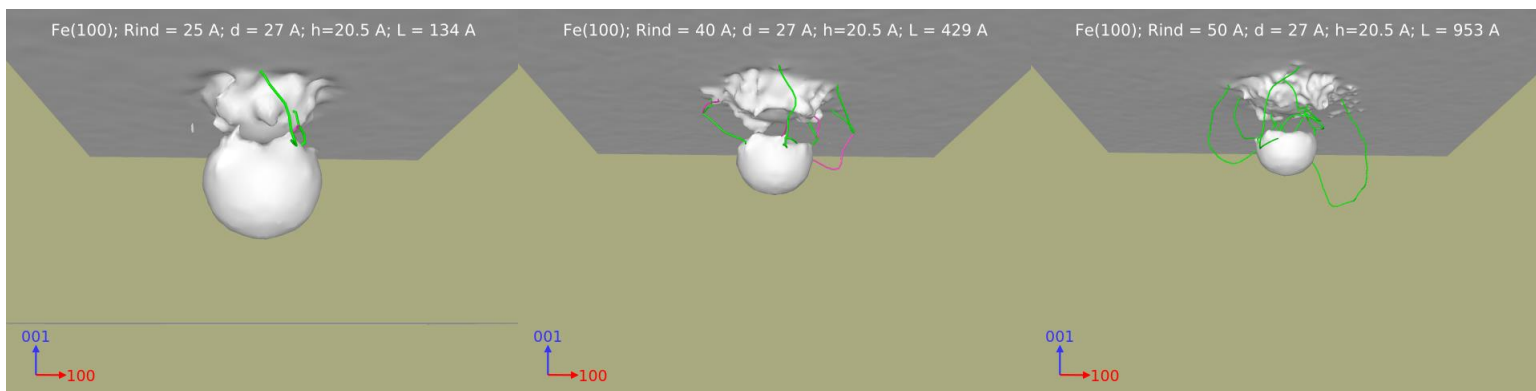


Figura 57. Análisis mediante DXA para muestras de Fe (100) con un poro a $d=27 \text{ \AA}$ para una profundidad de indentador de 20.5 Å. Radios de indentador de 25, 40 y 50 Å (izquierda, centro y derecha respectivamente). La leyenda en cada imagen reporta la longitud total de dislocaciones (L) para ese paso de indentación. Simulaciones realizadas a una velocidad de indentación de 20 m/s. Radio del poro y del indentador, 25 y 50 Å respectivamente.

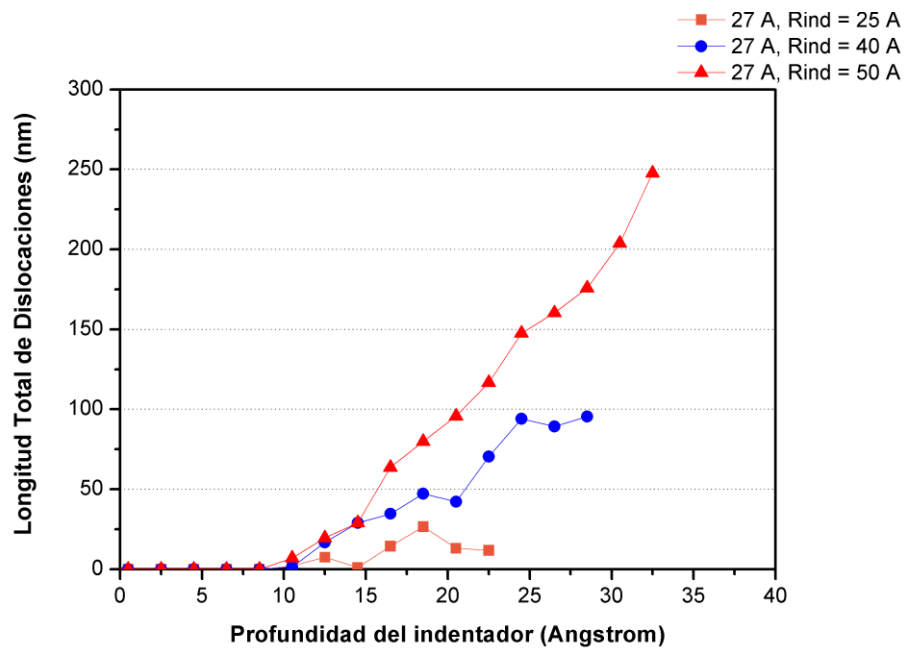


Figura 58. Longitud total de dislocaciones en función de la profundidad del indentador, para una muestra de Fe (100) con un poro a $d=27 \text{ \AA}$, utilizando distintos radios de indentador (Rind). Las leyendas de la figura refieren al tamaño del indentador de cada gráfica. Velocidad de indentación de 20 m/s para todos los casos.

CAPÍTULO 3: RESULTADOS

Mencionamos que la tasa de crecimiento de las dislocaciones crece proporcionalmente al radio del indentador utilizado, como bien puede verse en la Figura 58. Las profundidades máximas alcanzadas quedan sujetas al tamaño del indentador, puesto que el tamaño mismo de la muestra ajusta de manera de satisfacer la condición impuesta por la ecuación (3.1).

Efectos del tamaño del poro

Manteniendo fijo el tamaño del indentador en 50 Ångstrom, se estudiaron los efectos del tamaño del poro en el desarrollo de dislocaciones y la respuesta mecánica de muestras de Fe (110). Para ello, dejando fijo d en un determinado valor, se varió el tamaño de poro realizando el mismo ensayo de indentación para cada caso. La Figura 59 esquematiza la manera de estudio para distintos tamaños de poro.

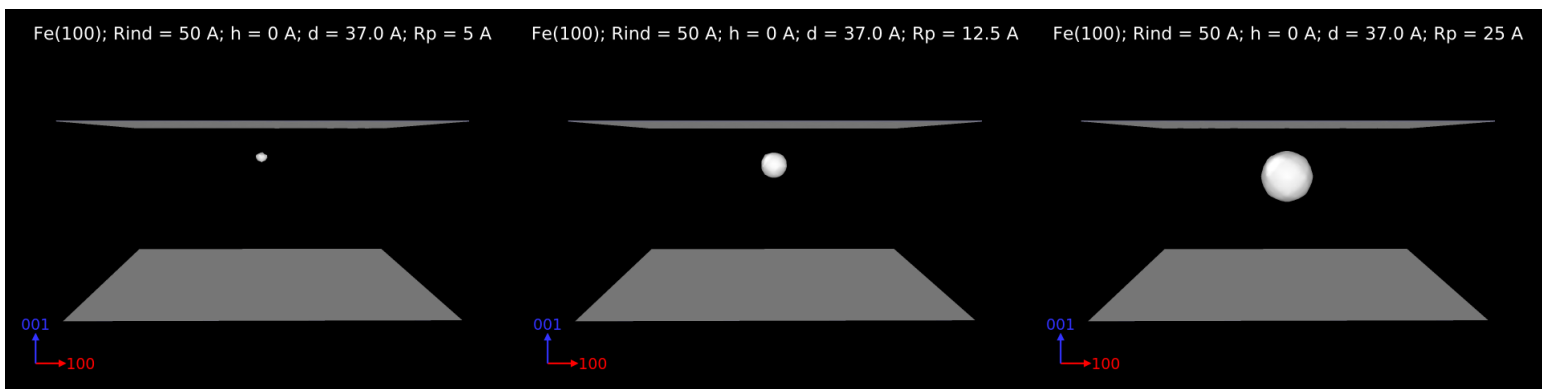


Figura 59. Configuraciones iniciales para distintos tamaños de poro, manteniendo fijo el espesor (d) entre el mismo y la superficie. Se muestra de manera representativa el ejemplar con poros de 5 Å de radio (izquierda), 12.5 Å de radio (centro) y 25 Å de radio (derecha). El poro corresponde a un espesor $d=37 \text{ \AA}$.

A priori, se espera que a medida que el tamaño del poro disminuya, el comportamiento de la muestra se asemeje, al menos inicialmente, al caso del monocristal sin defectos. Esta conjetura ya fue puesta a prueba para poros de 25 Å a profundidades mayores que 35 Å, donde recordamos que si bien las curvas de fuerza no presentaban grandes diferencias, si las hubo en la evolución de la longitud total de dislocaciones.

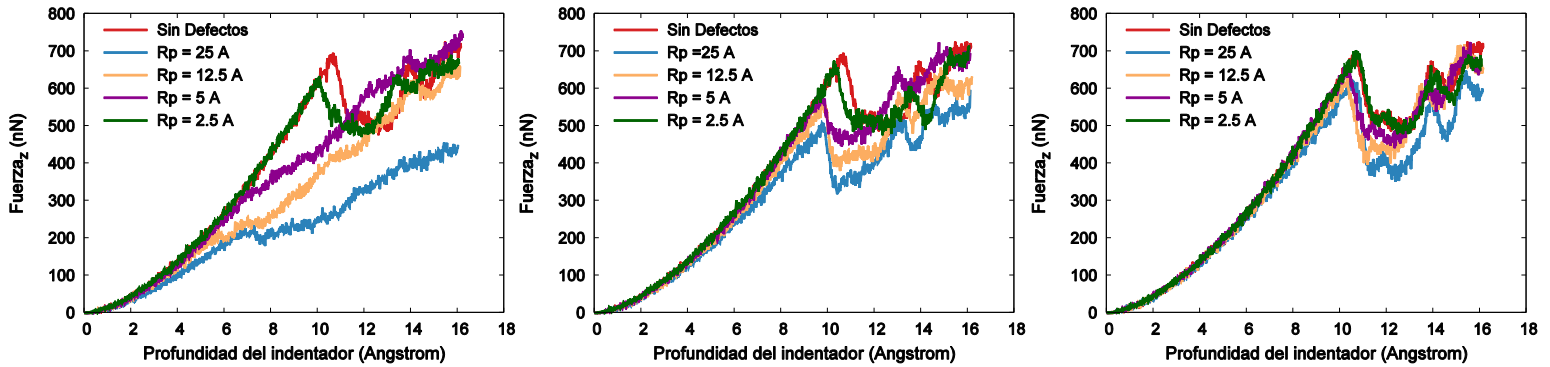


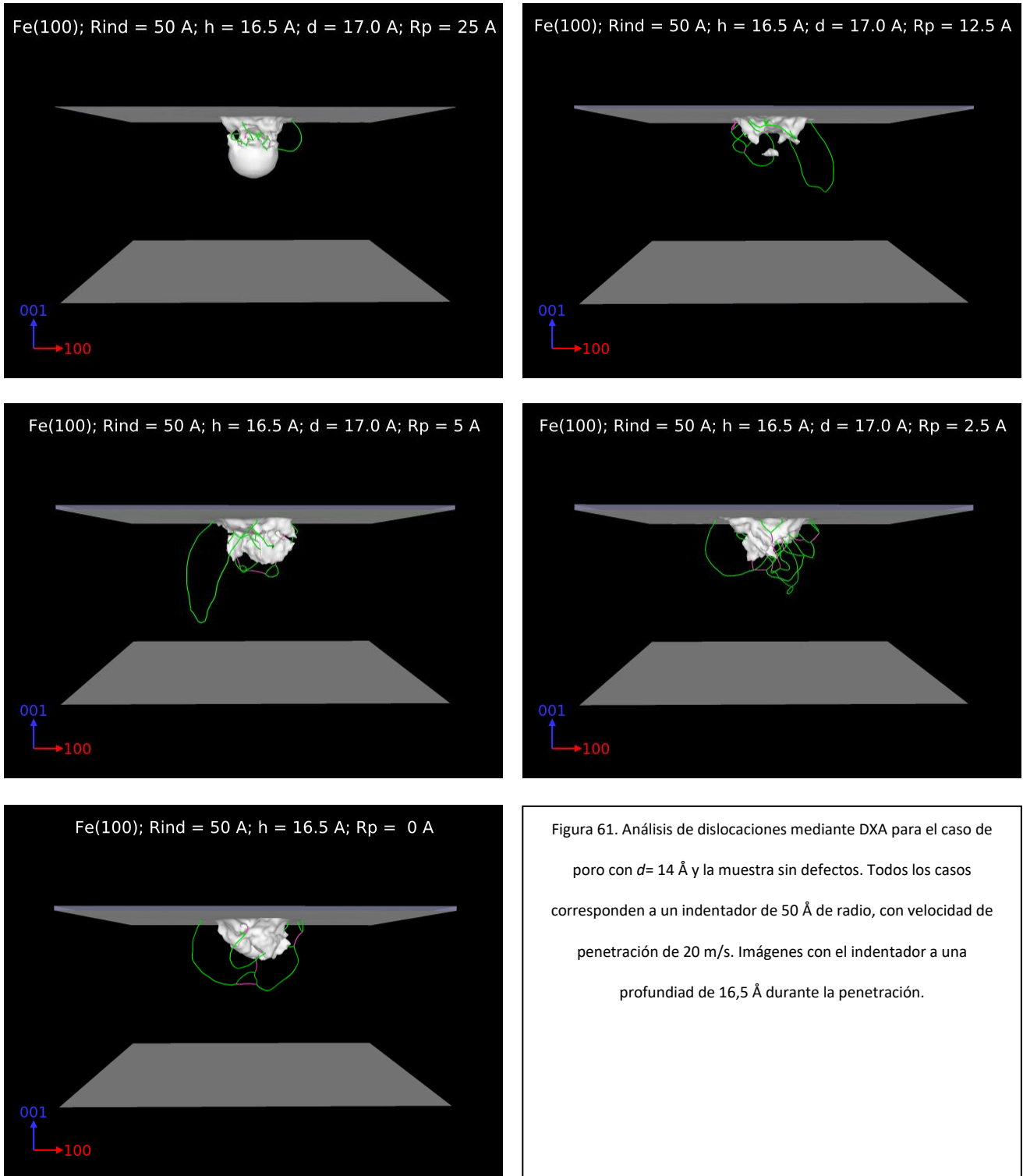
Figura 60. Curvas de indentación para muestras con distinto tamaño de poro, manteniendo d constante. A la izquierda, poro con $d= 14 \text{ \AA}$, al centro $d= 35 \text{ \AA}$, a la derecha $d= 37 \text{ \AA}$. En todos los casos, el radio del indentador es de 50 \AA . La referencia en cada imagen muestra el radio del poro al que corresponde cada color de gráfica (R_p).

Si bien en las curvas para distintos tamaños de indentador verificamos que el cambio de pendiente (de la fuerza en función de la penetración) se debía a su dependencia con el radio del indentador y no a un cambio en la elasticidad del material, ahora podemos sugerir que el desvío de la pendiente durante el régimen elástico, para poros con d igual a 14 \AA y 35 \AA , se debe a un cambio en la geometría de la muestra. Se observan pendientes menores mientras mayor es el tamaño del poro, y mientras menor es su distancia con la superficie, d . Los máximos locales de fuerza, momento en que aparecen las dislocaciones, disminuyen a medida que se aumenta el radio del poro en todos los casos. Una vez abandonado el régimen elástico, la fuerza con la que responde el material oscila entre valores menores, en general, para poros más grandes y más superficiales. El efecto es particularmente interesante y se debe a que a medida que aproximamos el poro a la superficie, si su tamaño es del orden del tamaño del indentador, la región en la que se penetra aproxima localmente a una placa de espesor d , y no ya a un arreglo cúbico uniforme. Concluimos que podemos lograr cambios en el comportamiento mecánico del material no solamente variando el tipo de esfuerzos al que se lo someta, sino también cambiando localmente la geometría del mismo mediante, por ejemplo, la introducción de defectos a priori.

En la Figura 61 se muestra el análisis de dislocaciones mediante DXA para el caso del poro más superficial, es decir, el que correspondiente a $d= 14 \text{ \AA}$. Para el poro de mayor tamaño (25 \AA) que hemos

simulado, las dislocaciones se muestran localizadas exclusivamente en la región entre el poro y la superficie. Esto invita a suponer que la presencia de este tipo de defectos volumétricos puede evitar la propagación de dislocaciones hacia zonas más profundas del material, para este caso de ensayo mecánico en particular. Este efecto se visualiza también para las muestras correspondientes un d igual a 27 Å y 37 Å, al menos hasta una profundidad de penetración de 18 Å.

Es importante mencionar que el poro de 2.5 Å de radio es muy pequeño y corresponde a unos pocos átomos faltantes. De hecho, podría pensarse prácticamente como una vacancia. No obstante, notemos que si su posición se encuentra dejando un d menor a 25 Å, el régimen elástico responde a su presencia con una fuerza máxima menor que la del caso del monocristal sin defectos (Figura 3.38). Respecto a la plasticidad, las presiones de contacto alcanzan en todos los casos valores de estabilidad entre 15 y 20 GPa. La Figura 62 muestra la evolución de las curvas de presión media de contacto para el caso con un poro en $d= 35$ Å.



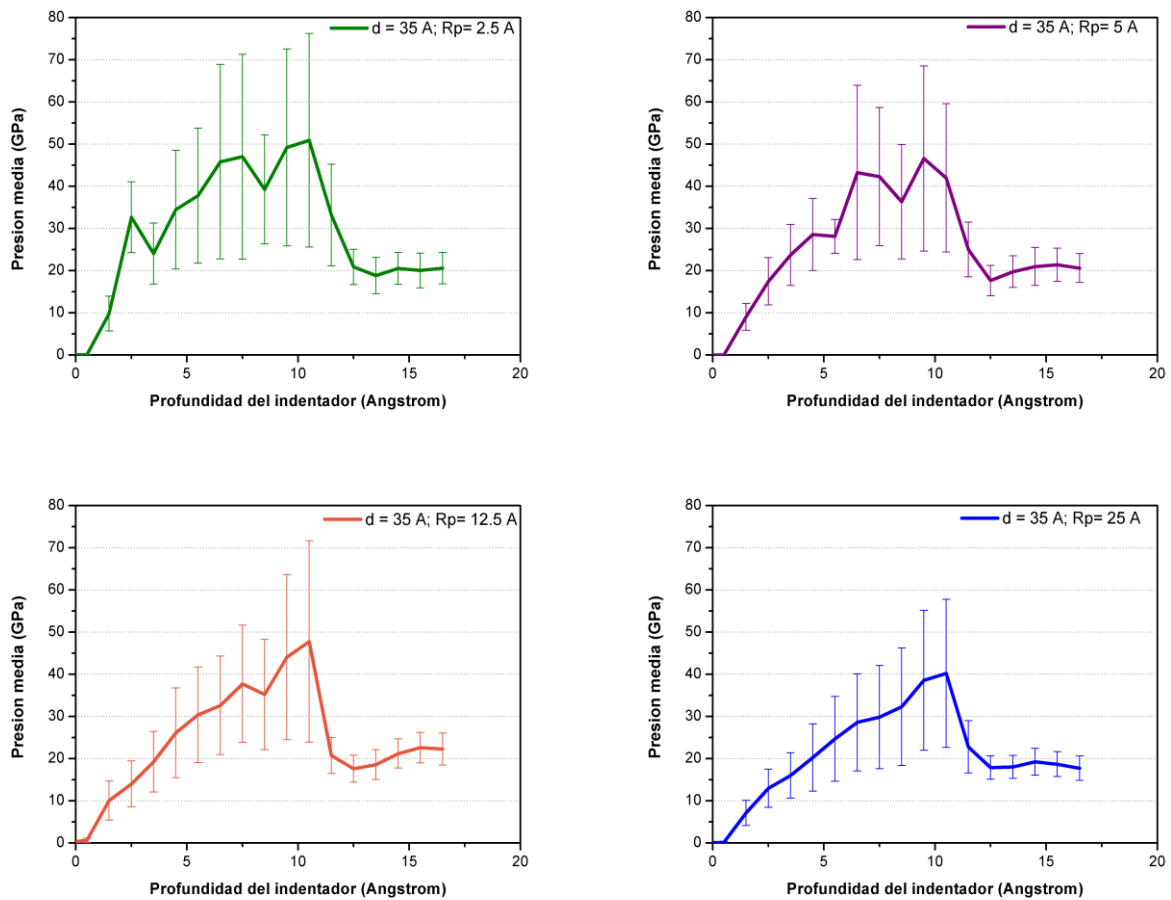


Figura 62. Presión media de contacto para muestra de Fe (100) con un poro a $d = 35 \text{ \AA}$. Las gráficas corresponden a distintos tamaños de poro, cuyos radios (R_p) son 2.5 \AA (verde), 5 \AA (magenta), 12.5 \AA (naranja) y 25 \AA (azul). En todos los casos el radio del indentador es de 50 \AA y la velocidad de penetración de 20 m/s .

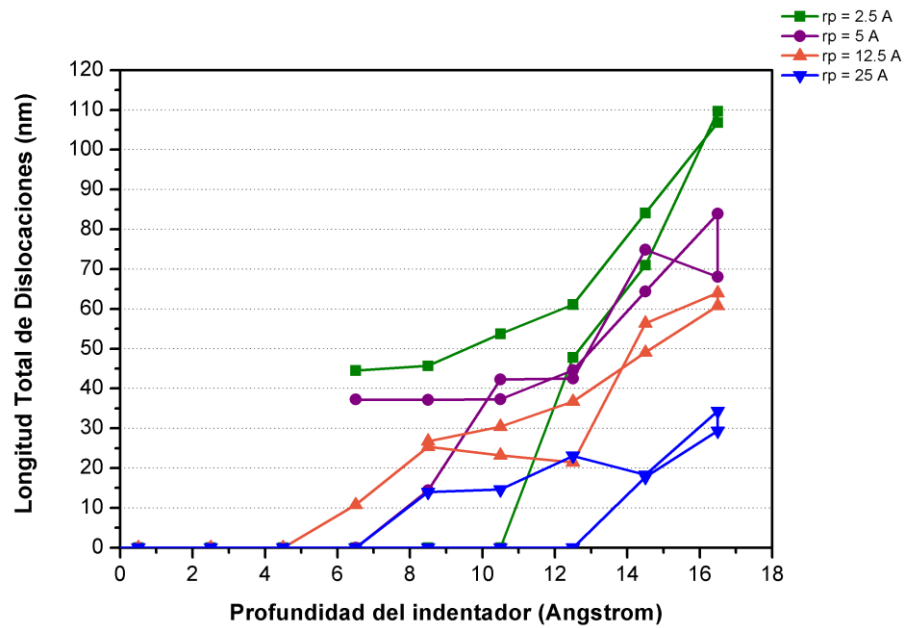


Figura 63. Longitud total de dislocaciones en función de la profundidad del indentador para una muestra de Fe (100) con un poro a $d=14 \text{ \AA}$. La leyenda indica el radio de poro al que corresponde cada gráfica, R_p . Velocidad de indentación de 20 m/s para todos los casos. Profundidad máxima alcanzada de 16.5 Å. El retroceso de las curvas corresponde a la extracción del indentador.

Es notable que a medida que aumentamos el tamaño del poro, la longitud total de dislocaciones disminuye. Esto está en correspondencia con las imágenes de análisis mediante DXA expuestas en la Figura 61, donde vemos que la presencia de poros de mayor tamaño, perjudica el crecimiento de los defectos durante el ensayo de dureza. Más aún, podemos notar que para el caso de un poro a $d=14 \text{ \AA}$, las dislocaciones desaparecen una vez retirado el indentador si el poro es de 25 Å de radio. Para reforzar estos resultados, se muestra en la Figura 64 la evolución de longitud total de dislocaciones para el caso de un poro a $d=27 \text{ \AA}$, comparando muestras de 25 y 50 Å y el caso sin defectos, donde vemos una disminución pronunciada de la evolución de dislocaciones para el caso del poro de 50 Å de radio.

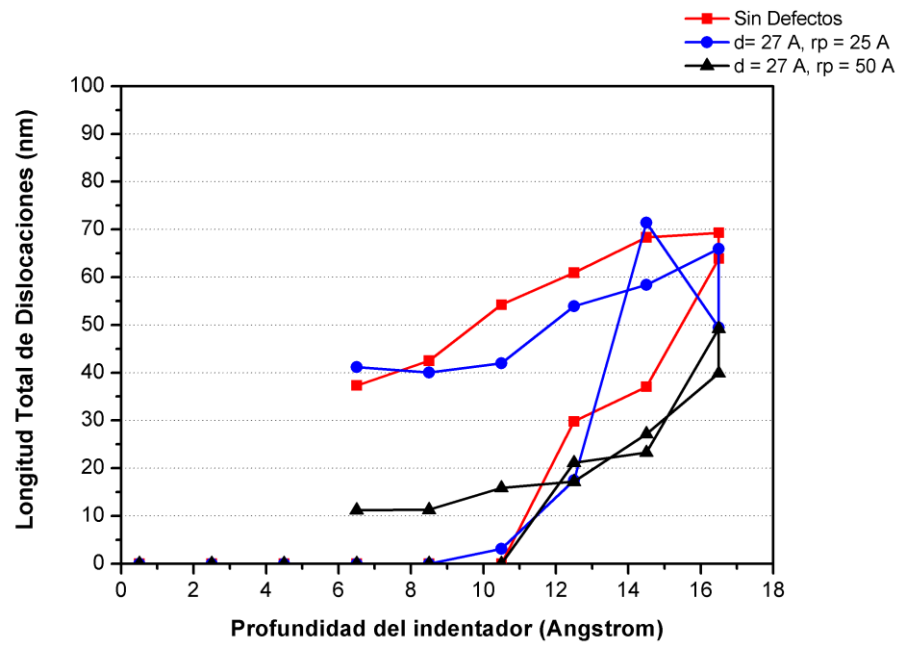


Figura 64. Longitud total de dislocaciones en función de la penetración para Fe (100) con un poro a $d=27 \text{ \AA}$. Hacemos notar la disminución marcada en la evolución de dislocaciones para el caso de un poro que tiene el mismo tamaño del indentador (radio de 50 \AA).

3.3 Cristal con arreglo de varios poros

Intentado generalizar algunos resultados para el comportamiento de muestras con poros, se estudiaron casos de Fe monocristalino con un arreglo de cuatro poros. Como hemos mencionado anteriormente, para estructuras bcc las dislocaciones se propagan preferentemente en la dirección dada por el vector de Burgers $\langle 111 \rangle$. En particular, para un arreglo de Fe (100), hay cuatro direcciones de deslizamiento $\langle 111 \rangle$ no contenidas sobre la superficie. Motivados en este hecho, se colocó cada uno de los cuatro poros sobre las direcciones dadas por este vector de Burgers, para profundidades de 14 Å, 27 Å y 75 Å.

La Figura 65 muestra el arreglo inicial para cuatro poros correspondiente al espesor de 75 Å. Es importante mencionar, que la diferencia conceptual respecto a las muestra con un poro es grande. Mientras que para este caso de varios poros estos se encuentran sobre la dirección más probable en que se desplazan la dislocaciones, esta vez no hay defectos volumétricos en la dirección en la que penetra el indentador, por lo que se espera que la respuesta mecánica del material sea distinta a la del caso con un poro.

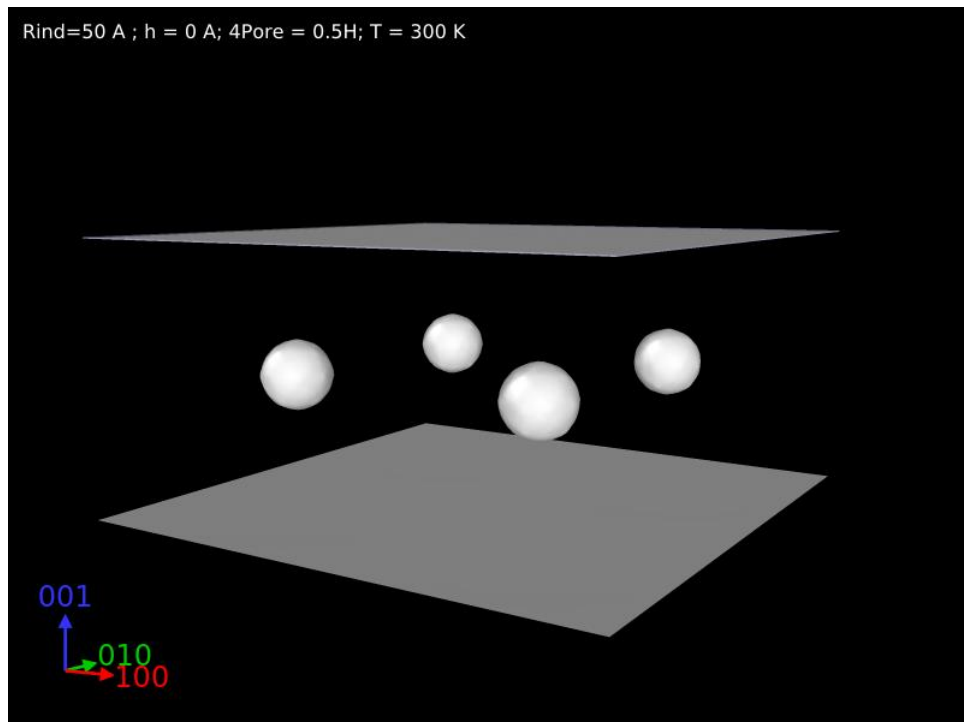


Figura 65. Arreglo inicial para la simulación de Fe (100) con cuatro poros en la dirección del vector de Burgers $\langle 111 \rangle$ para $d=75 \text{ \AA}$.

La Figura 66, muestra las curvas de indentación para varios casos. Nos importa comparar no solamente el efecto de los cuatro poros con la muestra cristalina sin defectos, sino también con la muestra con un solo poro a la misma profundidad. Para todos los poros en este apartado, hemos elegido un radio de 25 \AA , esto es, de la mitad de tamaño que el indentador. La velocidad de indentación es de 20 m/s para todos los casos.

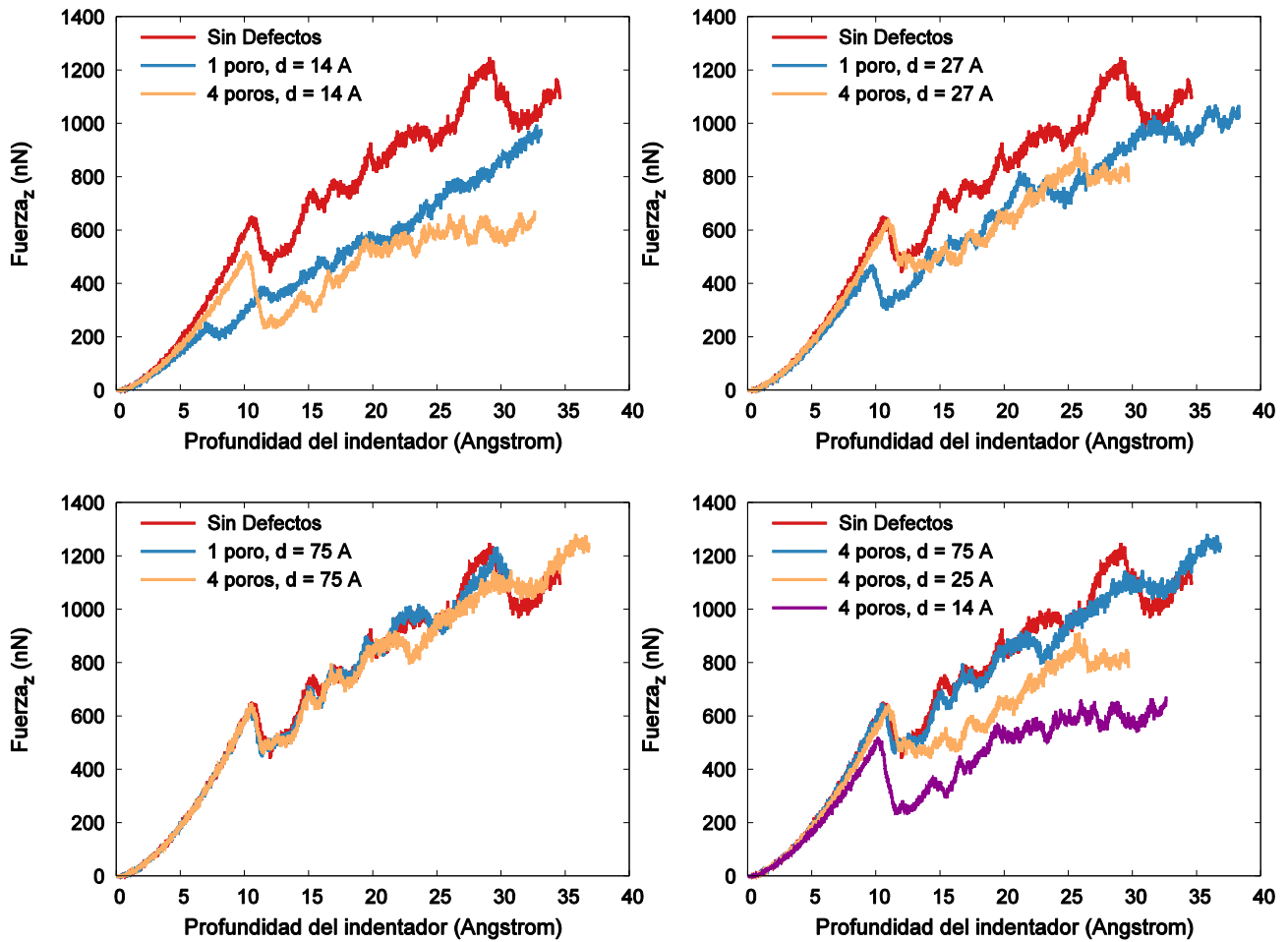


Figura 66. Comparación de algunos casos para cuatro poros en Fe (100). Poros $d= 14 \text{ \AA}$ (arriba, izquierda), 27 \AA (arriba, derecha), 75 \AA (abajo, izquierda). Además, se comparan solamente las curvas de indentación para todos los casos de cuatro poros entre sí y con la muestra sin defectos (abajo, derecha).

Encontramos que a suficiente profundidad (más de 75 Å), el comportamiento del material no se ve afectado, al menos en la evolución de la fuerza de contacto, por la presencia de poros (ver Figura 66).

No obstante, para el caso de cuatro poros con $d=27$ Å, la curva de indentación se comporta igual para el régimen elástico que para la muestra sin defectos, pero es muy interesante notar que durante el régimen de plasticidad, la curva ajusta razonablemente a la de un poro a la misma profundidad. Para comparar más detalladamente este fenómeno, hemos analizado la evolución de presiones de contacto (ver Figura 67), donde encontramos que efectivamente la presión de estabilidad es similar para el caso de un poro y de cuatro poros a $d=27$ Å, y en ambos casos menor que la correspondiente al material sin defectos. En términos generales, argumentamos que la presencia de un poro en la dirección de indentación disminuye la energía necesaria para el comienzo de la plasticidad (en relación a los casos de cristales perfectos y con cuatro poros), pero una vez que comienzan a evolucionar las dislocaciones, el comportamiento del material difiere notablemente por la presencia de uno o cuatro poros, en relación al monocristal sin defectos.

En relación a las dislocaciones, la Figura 68 muestra una instantánea de las mismas cuando el indentador está a una profundidad de 18.5 Å. Vemos que a esta profundidad, aún no hay interacción entre las dislocaciones y los poros para mayores valores de profundidad ($d=75$ Å) pero sí para el caso con cuatro poros a $d=27$ Å.

Comparamos además la evolución de defectos para la muestra con uno y cuatro poros a una profundidad de 27 Å. (Figura 69), reportando los resultados de la longitud total de dislocaciones en función de la penetración.

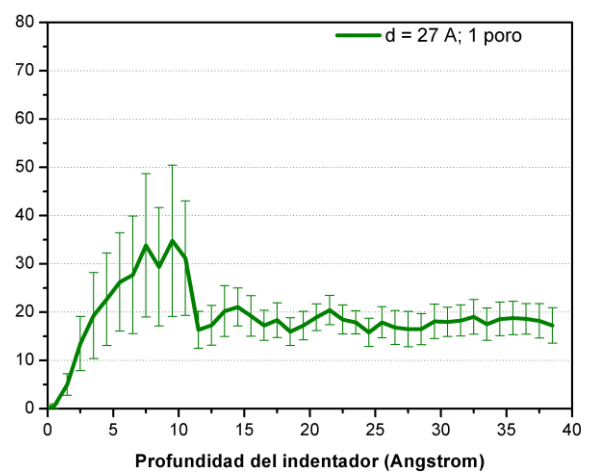
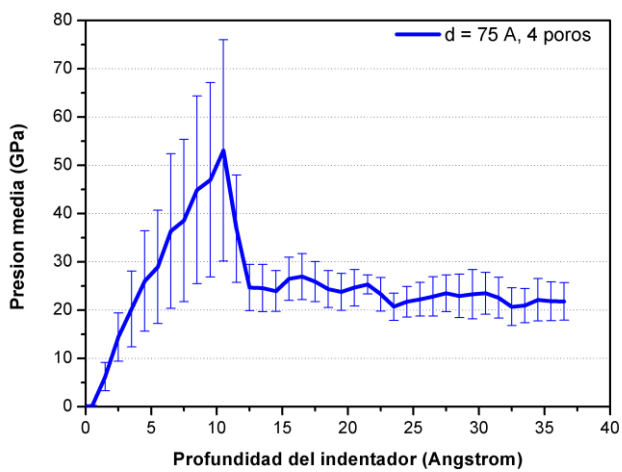
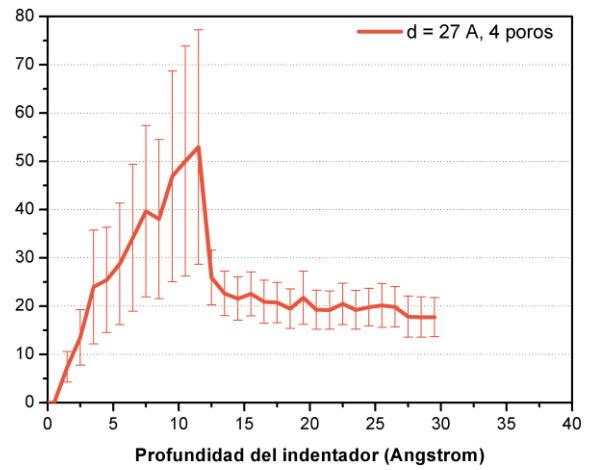
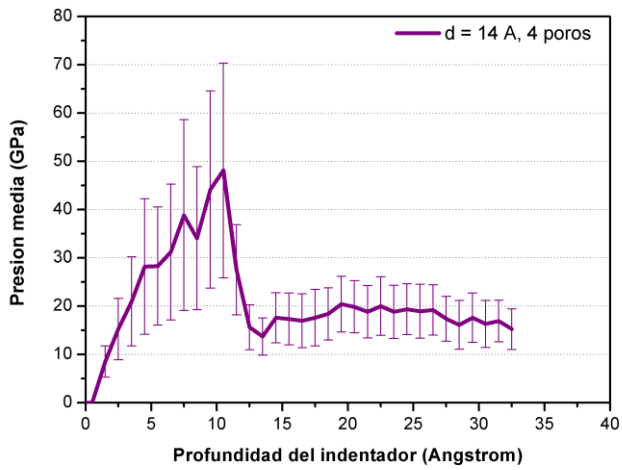


Figura 67. Presión de contacto para muestras con cuatro poros con d igual a 14 Å (magenta), 27 Å (naranja) y 75 Å (azul). Se muestra también la evolución para el caso de un poro a 27 Å (verde), caso en el cual la presión media durante el régimen plástico no presenta grandes diferencias para el caso de cuatro poros a la misma profundidad.

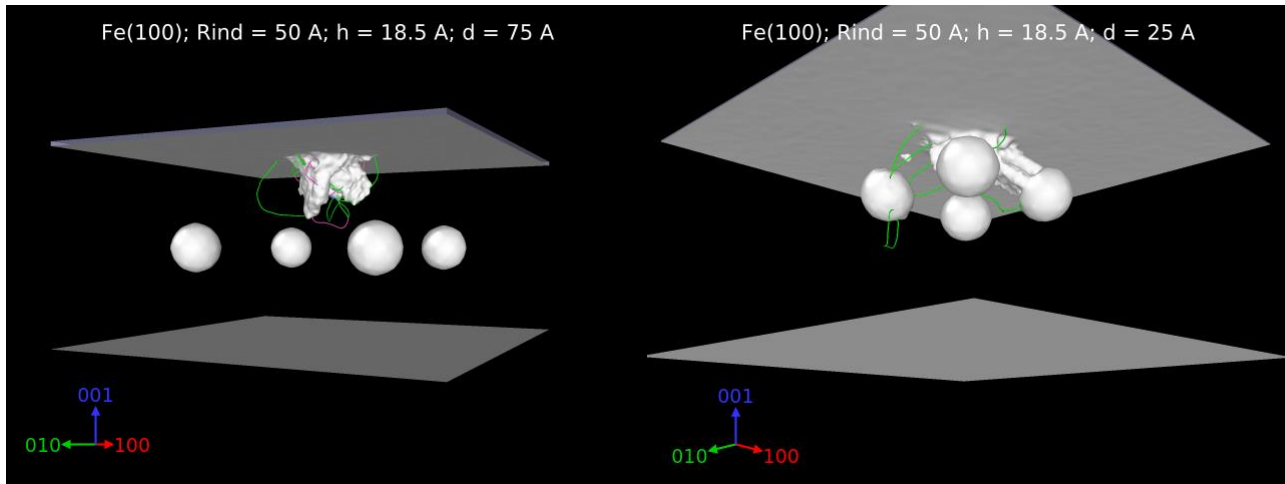


Figura 68. Análisis de dislocaciones mediante DXA, para cuatro poros con d igual a 75 Å (izquierda) y 27 Å (derecha)

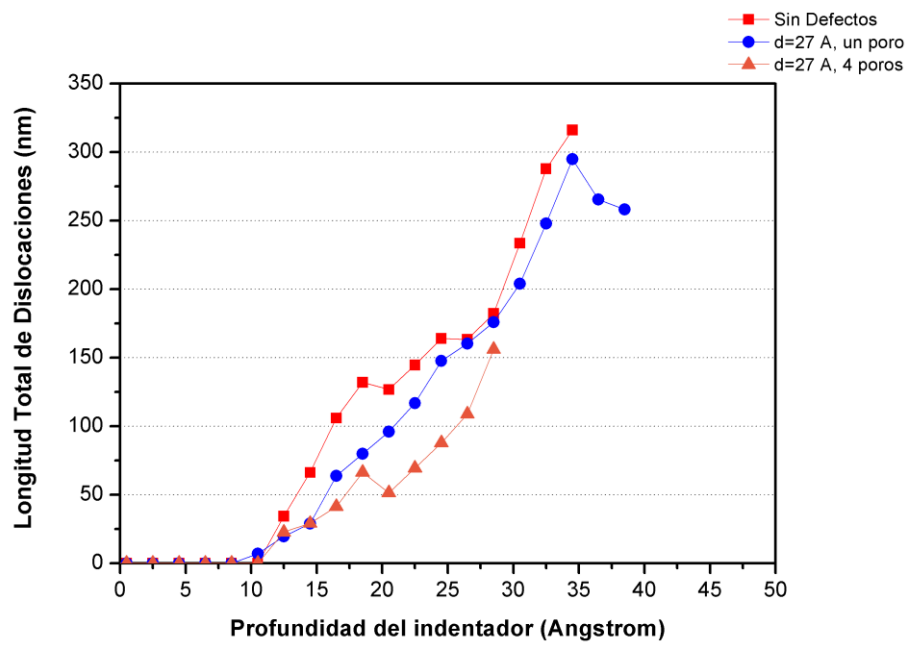


Figura 69. Longitud total de dislocaciones en función de la penetración. La leyenda en la figura referencia los casos de muestra sin defectos (rojo), con un poro (azul) y con cuatro poros (naranja). En todos los casos, el valor de d es de 27 Å, la velocidad de indentación de 20 m/s y el radio de los poros de 25 Å.

CAPÍTULO 3: RESULTADOS

Se ha obtenido que la presencia de cuatro poros disminuye la extensión de las dislocaciones durante la indentación, en relación con la muestra sin defectos y la muestra con un poro. Por otra parte, comparamos el desarrollo de dislocaciones para muestras con cuatro poros a diferentes distancias de la superficie. Los resultados se reportan en la Figura 70.

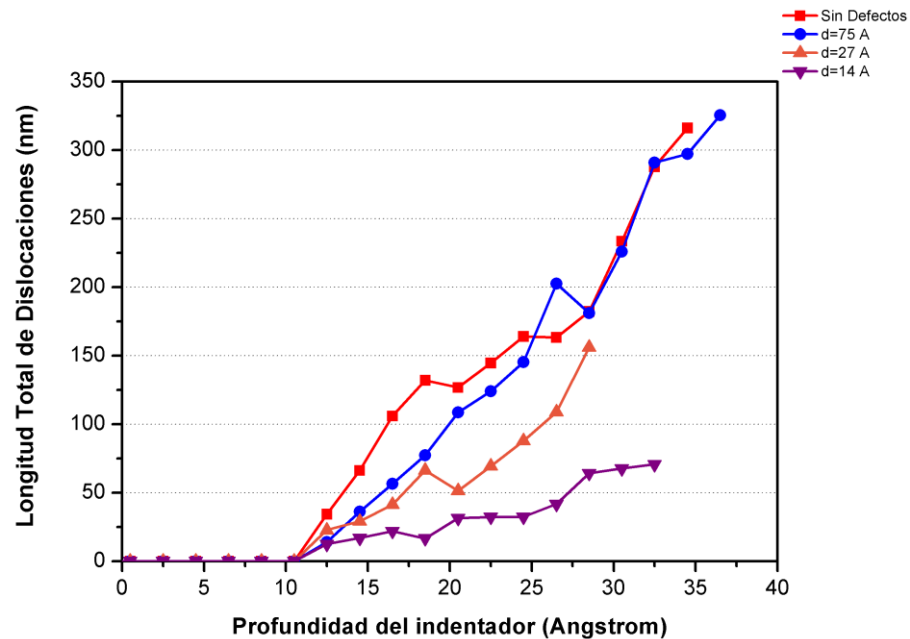


Figura 70. Logitud total de dislocaciones en función de la penetración para los casos de cuatro poros. La leyenda en la gráfica refiere al espesor d del arreglo de cuatro poros.

Por último, mostramos el análisis mediante DXA de las distintas muestras de cuatro poros para los valores de d estudiados, junto a la muestra sin defectos. Queda expuesto, de manera cuantitativa, cómo la presencia de poros acota la región de plasticidad a medida que los acercamos a la superficie. La Figura 71 muestra lo que aquí describimos, junto con los valores de la longitud total de dislocaciones (L) para cada caso.

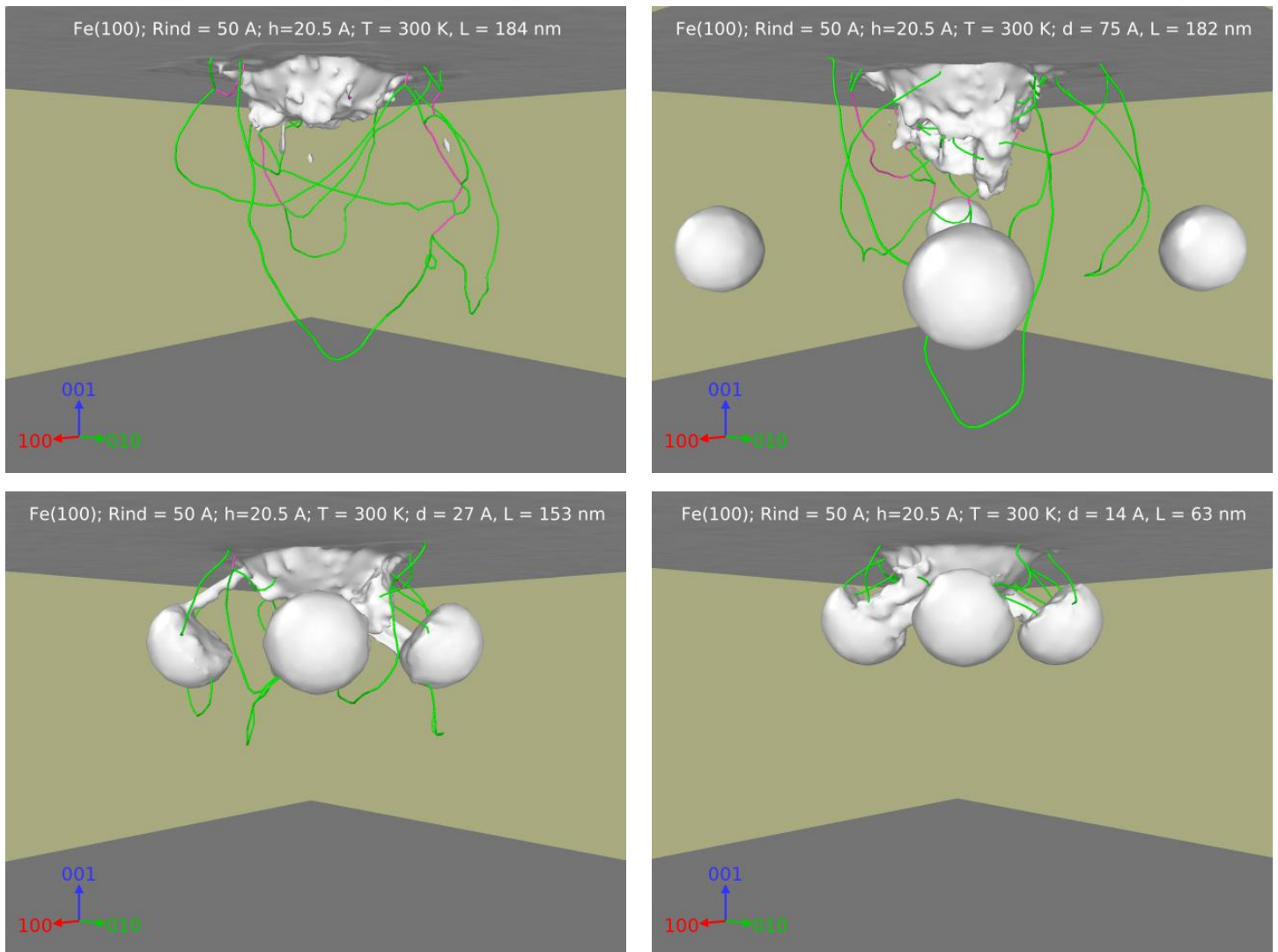


Figura 71. Análisis mediante DXA para muestra sin defectos (arriba, izquierda) y muestras con cuatro poros a distintas profundidades (d), referenciadas en cada imagen. La longitud total de dislocaciones (L) disminuye para la misma profundidad cuando acercamos los poros a la superficie.

CAPÍTULO 4:

CONCLUSIONES Y PERSPECTIVAS FUTURAS

Utilizando simulaciones de Dinámica Molecular, hemos analizado el comportamiento mecánico de monocristales cúbicos de Fe bcc bajo experimentos de nano-indentación, mediado por un potencial EAM desarrollado por Mendeleev et al. [80].

Para los casos de muestras monocristalinas perfectas (sin defectos) de Fe bcc, hemos obtenido que su comportamiento bajo distintas condiciones geométricas o de indentación está en concordancia con los resultados obtenidos para otras muestras de metales bcc [57], [97]. En una primera instancia, en el régimen elástico durante la indentación, el modelo de Hertz [84] ha ajustado razonablemente la carga producida por el indentador mientras $h \ll R$. Para profundidades más grandes, el modelo se desvía considerablemente de los valores obtenidos, simultáneamente a que dejamos de satisfacer la hipótesis de que la profundidad debe ser de órdenes mucho menores a la del radio del indentador para que el ajuste sea exacto. En particular, este tipo de problemas en la nano-escala devienen de que muchas veces se violan las restricciones de modelos que explican bien el comportamiento de materiales en la escala macro. Los módulos reducidos de indentación se calcularon utilizando dos métodos: el de Tsuru & Shibutani [98] y el de Vlassak & Nix [87]. El módulo obtenido según Vlassak & Nix produce ajustes razonablemente mejores de las curvas de fuerza en función de la profundidad con el modelo de Hertz.

Para muestras monocristalinas sin defectos de Fe obtuvimos durezas del orden de 20 GPa para la orientación (100) y (111), tanto a 300 K y a 1 K, independientemente de los valores de velocidad de indentación utilizados y de los radios de indentador. Para la orientación (110) obtuvimos valores de dureza levemente mayores, del orden de 23 GPa. Smith et al. [96] reportaron valores experimentales de dureza para muestras de Fe bcc, indentadas con una punta piramidal, observando que los valores difieren según la orientación cristalina de la muestra. Los valores obtenidos de dureza están en el orden de 8 a 10 GPa para pequeñas profundidades. No obstante, la penetración experimental con la que tratan es del orden de 600 nm, dos órdenes de magnitud por encima de los casos que hemos simulado en este trabajo. También hemos mencionado, que la tasa de penetración experimental es entre 10^8 y 10^9 veces menor que las utilizadas en las simulaciones MD de nano-indentación. Estas diferencias, junto con la idealización de las muestra simuladas, son relevantes al intentar comprender el rango de valores de dureza obtenidos en nuestro trabajo.

CAPÍTULO 4: CONCLUSIONES

El efecto de la temperatura pone en evidencia que se necesita entregar a la muestra cargas máximas menores para comenzar a producir dislocaciones, debido a que la energía térmica del material contribuye a la energía de activación necesaria para iniciar la generación de defectos. Independientemente de los parámetros geométricos y de las variables del experimento de indentación, los sistemas de deslizamiento activados siempre han sido en la dirección del vector de Burgers $\langle 111 \rangle$, lo que contrasta con los modelos teóricos y resultados experimentales [70], [71], [100]. Algunos sistemas de dislocaciones $\langle 100 \rangle$ fueron también activados por reacción de dislocaciones $\langle 111 \rangle$. Para algunos casos, aparecieron loops prismáticos durante la indentación, con comportamientos consistentes a lo reportado para muestras de Ta bcc [57]. Para tamaños mayores de indentador, la longitud total de dislocaciones aumenta, así como para velocidades menores de indentación. En función de la orientación cristalina de la superficie de la muestra, obtenemos cargas necesariamente mayores para el comienzo de la plasticidad en la orientación (100), debido a la distribución espacial de los principales sistemas de deslizamiento para las estructuras bcc. Las cargas necesarias para producir defectos en las orientaciones (110) y (111) son similares. No obstante, la dureza de la muestra con orientación (110) es mayor, en consistencia con el fenómeno de endurecimiento por deformación. Para todos los casos simulados, el comienzo de la plasticidad coincide con los máximos de carga del indentador en el régimen elástico, con la estabilización de la presión media de contacto y con la aparición de dislocaciones en las regiones de máxima tensión bajo la superficie del material.

La presencia de un poro en la dirección de indentación fue estudiada bajo distintas condiciones iniciales y de contorno. Manteniendo la distancia entre el poro y la superficie constante, y repitiendo los ensayos realizados para la muestra sin defectos, obtenemos comportamientos mecánicos en concordancia con los de esta última. Los efectos de la temperatura, de la velocidad de indentación, de la orientación cristalina y del radio del indentador son compartidos con el caso de la muestra sin defectos. No obstante, obtenemos diferencias relevantes en cuanto a la evolución de dislocaciones en el material. Para tamaño de poro mayores, o para distancia del poro y la superficie menores, el desarrollo de dislocaciones se ve disminuído en comparación a la muestra perfecta.

Para tamaños de poro fijos, obtenemos que la evolución de dislocaciones es menor cuando menor es la distancia del poro con la superficie. La interacción de los defectos producidos durante la indentación con el poro previamente generado muestra que la propagación de dislocaciones queda localizada, en general, en la región entre el poro y la superficie. Si el poro se encuentra a suficiente profundidad, obtenemos que el comportamiento elástico del material es similar al de la muestra sin defectos, pero que la evolución de dislocaciones es distinta.

CAPÍTULO 4: CONCLUSIONES

Para distancia entre el poro y la superficie fija, disminuye tanto la propagación de dislocaciones a medida que aumentamos el tamaño del poro, así como la dureza del material. Mientras que para muestras sin defectos y penetraciones suficientes las dislocaciones evolucionan hasta regiones más allá de la mitad geométrica de la muestra, la presencia de un poro puede recluir su presencia a una región acotada en la mitad superior del ejemplar. Más aún, en algunos casos de metales con un poro, obtuvimos que al retirar el indentador las dislocaciones desaparecen cuando no lo hacían bajo las mismas condiciones en una muestra sin defectos.

Para los casos de cuatro poros, se colocó cada uno de ellos sobre una de las direcciones $\langle 111 \rangle$ en que evolucionan las dislocaciones, siempre simétricos respecto a la dirección de penetración del indentador. Para las mismas profundidades que las utilizadas con un solo poro, la evolución de dislocaciones es menor ante la presencia de cuatro poros. A su vez, la longitud total de dislocaciones también disminuye a medida que acercamos los cuatro poros a la superficie, con efectos similares, pero más pronunciados, a los que obtuvimos con muestra de un poro.

Finalmente y en términos muy generales, vemos que la presencia de uno o varios poros disminuye la longitud máxima de dislocaciones producida para una determinada profundidad del indentador, respecto a una muestra sin defectos bajo las mismas condiciones experimentales. En la introducción hemos mencionado la importancia de este tipo de efectos para el desarrollo de materiales de blindaje y protección, citando particularmente el comportamiento de las esponjas. El estudio de una cantidad puntual de defectos bajo condiciones controladas en ensayos de dureza parece sugerir que la presencia de defectos en un material actúa como una barrera ante la evolución de dislocaciones producidas por indentación. En todos los casos simulados, hemos obtenido comportamientos mecánicos diferentes ante un cambio en cualquiera de las variables estudiadas. En particular, la presencia inicial de defectos volumétricos ha producido alteraciones en el desarrollo de la plasticidad y en la respuesta mecánica del material, de manera independiente del tamaño y la ubicación del mismo. Los resultados sugieren que ubicando poros en ciertas posiciones podemos restringir la extensión de la zona plástica y por tanto, del daño producido por impactos perpendiculares a la superficie de la muestra. Más aún, el sacrificio de propiedades mecánicas de la muestra puede no ser significativo, logrando entonces que con la introducción de defecto el material sea más resistente y con las mismas propiedades que las de una muestra perfecta.

Como perspectivas futuras, buscamos estudiar la existencia de algún tipo de vínculo entre el volumen total de defectos (ya sea un poro, o muchas vacancias) ante el comportamiento mecánico de

CAPÍTULO 4: CONCLUSIONES

metales. Resulta necesario extender los estudios realizados en esta tesis a metales de alto valor tecnológico con distinta estructura, como por ejemplo, aluminio, cobre, oro (fcc), titanio, zirconio (hcp), entre otros. El efecto de inclusiones, en lugar de poros, también es de suma relevancia para futuros trabajos.

Bibliografía

- [1] L. Kay and P. Shapira, "Developing nanotechnology in Latin America," *J. Nanoparticle Res.*, vol. 11, no. 2, pp. 259–278, Feb. 2009.
- [2] N. Invernizzi *et al.*, "Nanotecnologías dirigidas a necesidades sociales. Contribuciones de la investigación latinoamericana en medicina, energía y agua," *Sociol. y Tecnociencia*, vol. 2, no. 5, pp. 01–30, Jan. 2016.
- [3] A. Spivak L 'hoste, M. Hubert, S. Figueroa, and L. Andrini, "La estructuración de la investigación argentina en nanociencia y nanotecnología: balances y perspectivas."
- [4] M. Giersig and G. B. Khomutov, Eds., *Nanomaterials for Application in Medicine and Biology*. Dordrecht: Springer Netherlands, 2008.
- [5] J. Yao, M. Yang, and Y. Duan, "Chemistry, Biology, and Medicine of Fluorescent Nanomaterials and Related Systems: New Insights into Biosensing, Bioimaging, Genomics, Diagnostics, and Therapy," *Chem. Rev.*, vol. 114, no. 12, pp. 6130–6178, Jun. 2014.
- [6] M. Singh, S. Singh, S. Prasad, and I. S. Gambhir, "NANOTECHNOLOGY IN MEDICINE AND ANTIBACTERIAL EFFECT OF SILVER NANOPARTICLES," *Dig. J. Nanomater. Biostructures*, vol. 3, no. 3, pp. 115–122, 2008.
- [7] E. Lahiff, C. Lynam, N. Gilmartin, R. O'Kennedy, and D. Diamond, "The increasing importance of carbon nanotubes and nanostructured conducting polymers in biosensors," *Anal. Bioanal. Chem.*, vol. 398, no. 4, pp. 1575–1589, Oct. 2010.
- [8] C. J. Ruestes, "Propiedades Mecánicas de Materiales Nanoporosos," Universidad Nacional de Cuyo, 2015.
- [9] N. R. Barton *et al.*, "A multiscale strength model for extreme loading conditions," *J. Appl. Phys.*, vol. 109, no. 7, p. 73501, Apr. 2011.
- [10] K. Chawla and M. Meyers, "Mechanical behavior of materials," 1999.
- [11] R. Bauer and H. Wilsdorf, "Void Initiation in Ductile Fracture.," 1974.
- [12] I. Beyerlein, A. Caro, M. Demkowicz, N. Mara, A. M.-M. today, and undefined 2013, "Radiation damage tolerant nanomaterials," *Elsevier*.
- [13] S. Zinkle, G. W.-A. Materialia, and undefined 2013, "Materials challenges in nuclear energy," *Elsevier*.
- [14] C. J. Ruestes *et al.*, "Atomistic simulation of tantalum nanoindentation: Effects of indenter diameter, penetration velocity, and interatomic potentials on defect mechanisms and evolution," *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 613, pp. 390–403, 2014.
- [15] A. C. Fischer-Cripps, "Contact Mechanics," 2011, pp. 1–19.
- [16] R. Hockney and J. Eastwood, "Computer simulation using particles," 1988.
- [17] E. Weppelmann, M. Wittling, M. V. Swain, and D. Munz, "Indentation Cracking of Brittle Thin Films on Brittle Substrates," in *Fracture Mechanics of Ceramics*, Boston, MA: Springer US, 1996, pp. 475–486.
- [18] A. Volinsky, J. Vella, W. G.-T. solid films, and undefined 2003, "Fracture toughness, adhesion and mechanical properties of low-K dielectric thin films measured by nanoindentation," *Elsevier*.
- [19] B. Yang, L. Riester, T. N.-S. materialia, and undefined 2006, "Strain hardening and recovery in a bulk metallic glass under nanoindentation," *Elsevier*.
- [20] A. Bendavid, P. Martin, H. T.-T. S. Films, and undefined 2000, "Deposition and modification of titanium dioxide thin films by filtered arc deposition," *Elsevier*.
- [21] S. V.-J. of V. S. & T. A. Vacuum and undefined 1999, "The search for novel, superhard materials," *avs.scitation.org*.
- [22] R. W. ARMSTRONG, W. L. ELBAN, and S. M. WALLEY, "ELASTIC, PLASTIC, CRACKING ASPECTS OF THE

- HARDNESS OF MATERIALS," *Int. J. Mod. Phys. B*, vol. 27, no. 8, p. 1330004, Mar. 2013.
- [23] D. Hull and D. J. Bacon, "Copyright," *Introd. to Dislocations*, p. iv, 2011.
- [24] S. P. M. and M. F. Ashby, "Indentation creep," *Mater. Sci. Technol.*, vol. 8, no. 7, pp. 594–601, Jul. 1992.
- [25] S. Vepřek, "The search for novel, superhard materials," *J. Vac. Sci. Technol. A Vacuum, Surfaces, Film.*, vol. 17, no. 5, pp. 2401–2420, Sep. 1999.
- [26] C. Lu, Y.-W. Mai, and Y.-G. Shen, "Recent advances on understanding the origin of superhardness in nanocomposite coatings: A critical review," *J. Mater. Sci.*, vol. 41, no. 3, pp. 937–950, Feb. 2006.
- [27] K. Kumar, H. Van Swygenhoven, S. S.-A. Materialia, and undefined 2003, "Mechanical behavior of nanocrystalline metals and alloys1," *Elsevier*.
- [28] J. Cuy, A. Mann, K. Livi, M. Teaford, T. W.-A. of O. Biology, and undefined 2002, "Nanoindentation mapping of the mechanical properties of human molar tooth enamel," *Elsevier*.
- [29] W. Oliver, G. P.-J. of materials research, and undefined 1992, "An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments," *cambridge.org*.
- [30] M. Palacio, B. B.-M. Characterization, and undefined 2013, "Depth-sensing indentation of nanomaterials and nanostructures," *Elsevier*.
- [31] B. Bhushan, "Handbook of micro/nano tribology," 1998.
- [32] B. Luan, M. R.- Nature, and undefined 2005, "The breakdown of continuum models for mechanical contacts," *nature.com*.
- [33] B. Luan and M. O. Robbins, "Hybrid Atomistic/Continuum Study of Contact and Friction Between Rough Solids," *Tribol. Lett.*, vol. 36, no. 1, pp. 1–16, Oct. 2009.
- [34] V. Bulatov and W. Cai, "Computer simulations of dislocations," 2006.
- [35] L. Nicola, A. F. Bower, K.-S. Kim, A. Needleman, and E. Van der Giessen, "Multi-asperity contact: A comparison between discrete dislocation and crystal plasticity predictions," *Philos. Mag.*, vol. 88, no. 30–32, pp. 3713–3729, Oct. 2008.
- [36] R. Komanduri, N. Chandrasekaran, L. R.- Wear, and undefined 2000, "MD simulation of indentation and scratching of single crystal aluminum," *Elsevier*.
- [37] I. Szlufarska, M. Chandross, and R. W. Carpick, "Recent advances in single-asperity nanotribology," *J. Phys. D. Appl. Phys.*, vol. 41, no. 12, p. 123001, Jun. 2008.
- [38] J. Alcalá, R. Dalmau, O. Franke, M. Biener, J. Biener, and A. Hodge, "Planar Defect Nucleation and Annihilation Mechanisms in Nanocontact Plasticity of Metal Surfaces," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 109, no. 7, p. 75502, Aug. 2012.
- [39] C. Ruestes, I. Alhafez, and H. Urbassek, "Atomistic Studies of Nanoindentation—A Review of Recent Advances," *Crystals*, vol. 7, no. 12, p. 293, Sep. 2017.
- [40] J. A. Zimmerman, C. L. Kelchner, P. A. Klein, J. C. Hamilton, and S. M. Foiles, "Surface Step Effects on Nanoindentation," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 87, no. 16, p. 165507, Oct. 2001.
- [41] E. Lilleodden, J. Zimmerman, ... S. F.-J. of the M., and undefined 2003, "Atomistic simulations of elastic deformation and dislocation nucleation during nanoindentation," *Elsevier*.
- [42] X.-L. Ma and W. Yang, "Molecular dynamics simulation on burst and arrest of stacking faults in nanocrystalline Cu under nanoindentation," *Nanotechnology*, vol. 14, no. 11, pp. 1208–1215, Nov. 2003.
- [43] T. Zhu, J. Li, K. Van Vliet, S. Ogata, ... S. Y.-... M. and P. of, and undefined 2004, "Predictive modeling of nanoindentation-induced homogeneous dislocation nucleation in copper," *Elsevier*.
- [44] H. Liang, C. Woo, ... H. H.-... I. E., and undefined 2004, "Crystalline plasticity on copper (001),(110), and (111) surfaces during nanoindentation," *Tech Sci. Press*.
- [45] J. Biener *et al.*, "Size Effects on the Mechanical Behavior of Nanoporous Au," *Nano Lett.*, vol. 6, no.

- 10, pp. 2379–2382, Oct. 2006.
- [46] A. Asenjo, M. Jaafar, E. Carrasco, and J. M. Rojo, “Dislocation mechanisms in the first stage of plasticity of nanoindented Au(111) surfaces,” *Phys. Rev. B*, vol. 73, no. 7, p. 75431, Feb. 2006.
- [47] J. H. A. Hagelaar, E. Bitzek, C. F. J. Flipse, and P. Gumbsch, “Atomistic simulations of the formation and destruction of nanoindentation contacts in tungsten,” *Phys. Rev. B*, vol. 73, no. 4, p. 45425, Jan. 2006.
- [48] N. Kumar, R. Tewari, P. Durgaprasad, B. D.-... M. Science, and undefined 2013, “Active slip systems in bcc iron during nanoindentation: A molecular dynamics study,” *Elsevier*.
- [49] U. Landman, W. Luedtke, N. B.- Science, and undefined 1990, “Atomistic mechanisms and dynamics of adhesion, nanoindentation, and fracture,” *science.sciencemag.org*.
- [50] J. S. Kallman, W. G. Hoover, C. G. Hoover, A. J. De Groot, S. M. Lee, and F. Wooten, “Molecular dynamics of silicon indentation,” *Phys. Rev. B*, vol. 47, no. 13, pp. 7705–7709, Apr. 1993.
- [51] A. Hasnaoui, P. Derlet, H. V. S.-A. Materialia, and undefined 2004, “Interaction between dislocations and grain boundaries under an indenter—a molecular dynamics simulation,” *Elsevier*.
- [52] S. B. Sinnott, R. J. Colton, C. T. White, O. A. Shenderova, D. W. Brenner, and J. A. Harrison, “Atomistic simulations of the nanometer-scale indentation of amorphous-carbon thin films,” *J. Vac. Sci. Technol. A Vacuum, Surfaces, Film.*, vol. 15, no. 3, pp. 936–940, May 1997.
- [53] I. Szlufarska, R. K. Kalia, A. Nakano, and P. Vashishta, “Atomistic processes during nanoindentation of amorphous silicon carbide,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 86, no. 2, p. 21915, Jan. 2005.
- [54] Y. Shi and M. L. Falk, “Strain Localization and Percolation of Stable Structure in Amorphous Solids,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 95, no. 9, p. 95502, Aug. 2005.
- [55] C. J. Ruestes, E. M. Bringa, and H. M. Urbassek, “Molecular Dynamics Modeling of Nanoindentation,” in *Applied Nanoindentation in Advanced Materials*, 2017, p. 704.
- [56] C. Ruestes, A. Stukowski, ... Y. T.-M. S. and, and undefined 2014, “Atomistic simulation of tantalum nanoindentation: Effects of indenter diameter, penetration velocity, and interatomic potentials on defect mechanisms and evolution,” *Elsevier*.
- [57] T. P. Remington *et al.*, “Plastic deformation in nanoindentation of tantalum: A new mechanism for prismatic loop formation,” *Acta Mater.*, vol. 78, pp. 378–393, 2014.
- [58] D. Shan, L. Yuan, Z. Xu, B. G.-J. of nanoscience and, and undefined 2009, “Atomistic Simulation of Voids Effect on Nanoindentation,” *ingentaconnect.com*.
- [59] P. Zhu, Y. Hu, and H. Wang, “Atomistic simulations of the effect of a void on nanoindentation response of nickel,” *Sci. China Physics, Mech. Astron.*, vol. 53, no. 9, pp. 1716–1719, Sep. 2010.
- [60] C. Tan, Y. J.-I. J. of S. and Structures, and undefined 2009, “Computer simulations of nanoindentation on Cu (1 1 1) with a void,” *Elsevier*.
- [61] H. Van Swygenhoven, P. M. Derlet, and A. Hasnaoui, “Atomic mechanism for dislocation emission from nanosized grain boundaries,” *Phys. Rev. B*, vol. 66, no. 2, p. 24101, Jun. 2002.
- [62] K. J. Van Vliet, S. Tsikata, and S. Suresh, “Model experiments for direct visualization of grain boundary deformation in nanocrystalline metals,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 83, no. 7, pp. 1441–1443, Aug. 2003.
- [63] H. Goldstein, *Classical Mechanics*. Pearson Education India, 1962.
- [64] “Portal | High Performance Computing.” [Online]. Available: <https://hpc.llnl.gov/portal>. [Accessed: 23-Feb-2018].
- [65] “Ovito.” [Online]. Available: <http://www.ovito.org/>.
- [66] “LAMMPS.” [Online]. Available: <http://lammeps.sandia.gov/index.html>.
- [67] M. S. Daw and M. I. Baskes, “Embedded-atom method: Derivation and application to impurities, surfaces, and other defects in metals,” *Phys. Rev. B*, vol. 29, no. 12, pp. 6443–6453, Jun. 1984.
- [68] M. S. Daw and M. I. Baskes, “Semiempirical, Quantum Mechanical Calculation of Hydrogen

- Embrittlement in Metals,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 50, no. 17, pp. 1285–1288, Apr. 1983.
- [69] R. Phillips, “Crystals, defects and microstructures: modeling across scales,” 2001.
- [70] D. Hull and D. Bacon, “Introduction to dislocations,” 2001.
- [71] J. Hirth and J. Lothe, “Theory of dislocations,” 1982.
- [72] C. L. Kelchner, S. J. Plimpton, and J. C. Hamilton, “Dislocation nucleation and defect structure during surface indentation,” *Phys. Rev. B*, vol. 58, no. 17, pp. 11085–11088, Nov. 1998.
- [73] J. (Instituto B. Rodriguez Nieva, “Simulación atómica de nano-materiales bajo condiciones extremas,” 2010.
- [74] J. D. Honeycutt and H. C. Andersen, “Molecular dynamics study of melting and freezing of small Lennard-Jones clusters,” *J. Phys. Chem.*, vol. 91, no. 19, pp. 4950–4963, Sep. 1987.
- [75] H. Tsuzuki, P. Branicio, J. R.-C. physics communications, and undefined 2007, “Structural characterization of deformed crystals by analysis of common atomic neighborhood,” *Elsevier*.
- [76] A. Stukowski and K. Albe, “Extracting dislocations and non-dislocation crystal defects from atomistic simulation data,” *Model. Simul. Mater. Sci. Eng.*, vol. 18, no. 8, p. 85001, Dec. 2010.
- [77] A. Stukowski and K. Albe, “Dislocation detection algorithm for atomistic simulations,” *Model. Simul. Mater. Sci. Eng.*, vol. 18, no. 2, p. 25016, Mar. 2010.
- [78] “Informacion general — Toko cluster.” [Online]. Available: <http://toko.uncu.edu.ar/>. [Accessed: 24-Feb-2018].
- [79] G. Ziegenhain, H. M. Urbassek, and A. Hartmaier, “Influence of crystal anisotropy on elastic deformation and onset of plasticity in nanoindentation: A simulational study,” *J. Appl. Phys.*, vol. 107, no. 6, p. 61807, Mar. 2010.
- [80] M. I. Mendeleev, S. Han, D. J. Srolovitz, G. J. Ackland, D. Y. Sun, and M. Asta, “Development of new interatomic potentials appropriate for crystalline and liquid iron,” *Philos. Mag.*, vol. 83, no. 35, pp. 3977–3994, Dec. 2003.
- [81] A. Reuss, “Berechnung der Fließgrenze von Mischkristallen auf Grund der Plastizitätsbedingung für Einkristalle .,” *ZAMM - Zeitschrift für Angew. Math. und Mech.*, vol. 9, no. 1, pp. 49–58, Jan. 1929.
- [82] W. Voigt, “Lehrbuch der kristallphysik (mit ausschluß der kristalloptik),” 2014.
- [83] H. Lu, Z. Liu, X. Yan, D. Li, L. Parent, and H. Tian, “Electron work function—a promising guiding parameter for material design,” *Sci. Rep.*, vol. 6, no. 1, p. 24366, Jul. 2016.
- [84] H. R. Hertz, “Über die Berührung fester elastischer Körper,” *J. Reine Angew. Math*, vol. 92, pp. 156–171, 1982.
- [85] G. Ziegenhain, ... H. U.-J. of A., and undefined 2010, “Influence of crystal anisotropy on elastic deformation and onset of plasticity in nanoindentation: a simulational study,” *aip.scitation.org*.
- [86] J. Vlassak, W. N.-J. of the M. and P. of Solids, and undefined 1994, “Measuring the elastic properties of anisotropic materials by means of indentation experiments,” *Elsevier*.
- [87] J. J. Vlassak and W. D. Nix, “Indentation modulus of elastically anisotropic half spaces,” *Philos. Mag. A*, vol. 67, no. 5, pp. 1045–1056, May 1993.
- [88] “ParaView.” [Online]. Available: <https://www.paraview.org/>. [Accessed: 24-Feb-2018].
- [89] D. Tabor, “The hardness of metals, Clarendon,” 1951.
- [90] R. Ravelo, T. C. Germann, O. Guerrero, Q. An, and B. L. Holian, “Shock-induced plasticity in tantalum single crystals: Interatomic potentials and large-scale molecular-dynamics simulations,” *Phys. Rev. B*, vol. 88, no. 13, p. 134101, Oct. 2013.
- [91] M. Biener, J. Biener, A. Hodge, A. H.-P. R. B, and undefined 2007, “Dislocation nucleation in bcc Ta single crystals studied by nanoindentation,” *APS*.
- [92] O. Casals, S. F.-C. M. Science, and undefined 2009, “Finite element crystal plasticity analysis of spherical indentation in bulk single crystals and coatings,” *Elsevier*.
- [93] O. Casals, J. Očenášek, J. A.-A. materialia, and undefined 2007, “Crystal plasticity finite element

simulations of pyramidal indentation in copper single crystals," *Elsevier*.

- [94] W. Z. Yao, C. E. Krill, B. Albinski, H.-C. Schneider, and J. H. You, "Plastic material parameters and plastic anisotropy of tungsten single crystal: a spherical micro-indentation study," *J. Mater. Sci.*, vol. 49, no. 10, pp. 3705–3715, May 2014.
- [95] M. M. Biener, J. Biener, A. M. Hodge, and A. V. Hamza, "Dislocation nucleation in bcc Ta single crystals studied by nanoindentation," *Phys. Rev. B*, vol. 76, no. 16, p. 165422, Oct. 2007.
- [96] R. Smith, D. Christopher, S. D. Kenny, A. Richter, and B. Wolf, "Defect generation and pileup of atoms during nanoindentation of Fe single crystals," *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.*, vol. 67, no. 24, pp. 1–10, 2003.
- [97] Y. Gao, C. J. Ruestes, and H. M. Urbassek, "Nanoindentation and nanoscratching of iron: Atomistic simulation of dislocation generation and reactions," *Comput. Mater. Sci.*, vol. 90, pp. 232–240, 2014.
- [98] T. Tsuru and Y. Shibutani, "Anisotropic effects in elastic and incipient plastic deformation under (001), (110), and (111) nanoindentation of Al and Cu," *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.*, vol. 75, no. 3, pp. 1–6, 2007.
- [99] Y. Gao, C. J. Ruestes, D. R. Tramontina, and H. M. Urbassek, "Comparative simulation study of the structure of the plastic zone produced by nanoindentation," *J. Mech. Phys. Solids*, vol. 75, pp. 58–75, 2015.
- [100] C. Kelchner, S. Plimpton, J. H.-P. review B, and undefined 1998, "Dislocation nucleation and defect structure during surface indentation," *APS*.

Apéndice A: Cálculo de las área de contacto

Un problema relevante para los ensayos de nano-indentación es el cálculo de las áreas de contacto entre el indentador y la muestra. En la sección de “Área de contacto y dureza” de la Metodología de este trabajo, mencionamos algunas definiciones. El motivo de este apéndice es exponer la forma en que las áreas fueron calculadas, para luego poder computar las presiones de contacto. Una de las consideraciones importantes, es recordar que el indentador utilizado es perfectamente esférico, dado por un potencial descrito en el trabajo. A medida que el mismo avanza hacia la muestra, podemos conocer la posición de su centro en la dirección de indentación. Consideremos esta dirección como z , y supongamos que el cero está justo sobre la superficie del objetivo, definiendo la dirección positiva hacia arriba. Entonces la posición del centro del indentador $z(S)$ viene dada en función del paso S de la simulación por:

$$z(S) = z_0 - V_{ind} \cdot S \cdot ts$$

donde z_0 es la posición inicial del centro del indentador, V_{ind} es el módulo de su velocidad y ts es el paso temporal de la integración numérica.

De esta forma, si conocemos la posición del centro del indentador y su radio, R_{ind} , podemos determinar de manera exacta su posición relativa a la muestra para cada paso temporal. La Figura A1, muestra un esquema representativo de la posición del indentador para un determinado paso temporal.

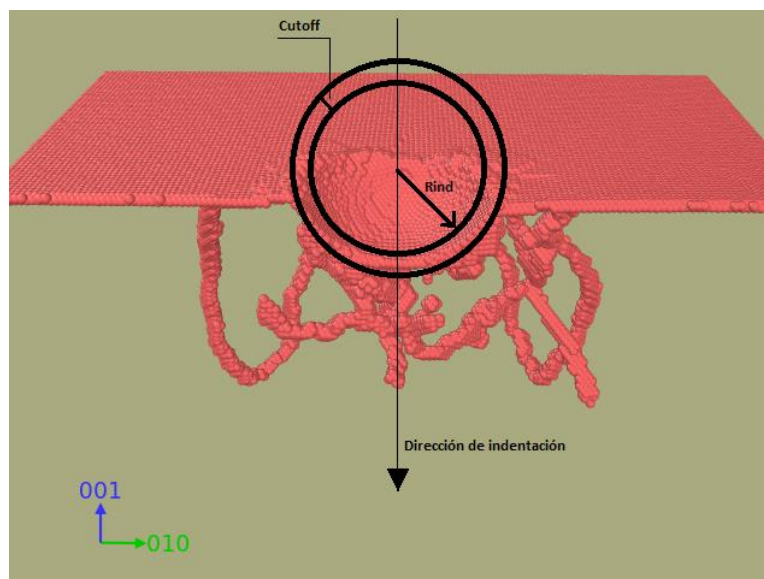


Figura A1. Arreglo esquemático de la posición del indentador.

Una vez localizado el indentador, necesitamos contar la cantidad de átomos que están en contacto con él. Puesto que la muestra en sí es muy pequeña, la distancia interatómica debe ser tomada en cuenta. El indentador, dado por un potencial repulsivo, solamente es capaz de ver la posición de los centros de cada átomo o, si se quiere, los núcleos atómicos, debido a que solamente interactúa con aquellas partículas cuya posición coincide o es menor que R_{ind} para cada paso. Esta aproximación no está teniendo en cuenta la existencia de la nube electrónica de los átomos, así como la posible interacción de corto alcance entre los átomos de la muestra y el indentador. Resulta entonces una aproximación más realista, definir un valor de “cutoff” y con él una región compacta R dada por:

$$R = [R_{ind}; R_{ind} + \text{cutoff}]$$

De esta manera, al momento de contar los átomos que están en contacto, vamos a contar a todos aquellos cuyos centros se encuentren dentro de R .

Ahora cobra relevancia el valor de cutoff que debemos utilizar para las presiones de contacto, para lo cual es preciso poder estimar el radio atómico de las especies en estudio. Para el Fe, hemos utilizado un valor de 1.24 Å, obtenido de dividir por 4 la distancia entre dos átomos diametralmente opuestos de una celda en un arreglo bcc de parámetro de red 2.87 Å.

Ahora bien, una vez elegido un valor de cutoff, podemos contar la cantidad de átomos dentro de la región R para cada paso temporal de la simulación, así como registrar su posición. Iterando este paso, la posición de cada átomo nos permite proyectar su área (utilizando un radio de 1.24) sobre la superficie perpendicular a la dirección de penetración mediante un producto interno. La Figura A2 ayuda a comprender dicha iteración.

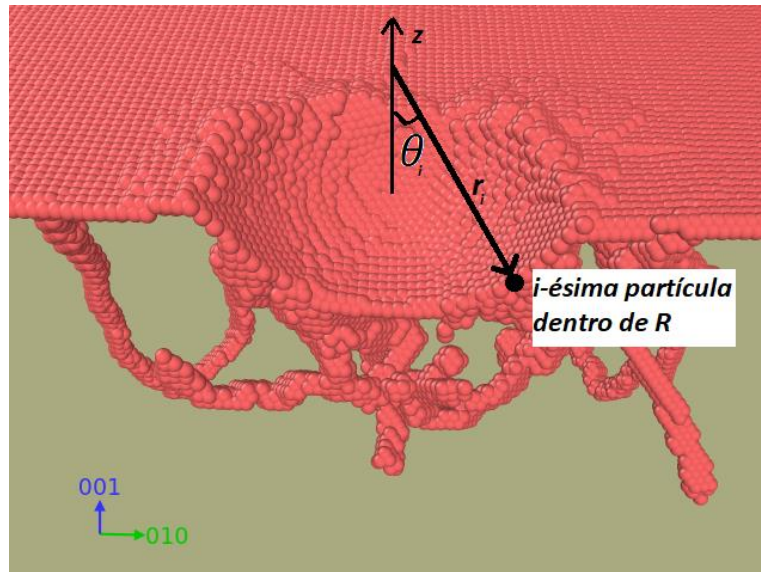


Figura A2. Esquematización de la iteración para contar los átomos en contacto con el indentador dentro de la región R.

Si atendemos a la Figura A2, una vez determinados los átomos dentro de la región R y conocidas sus posiciones r_i , vemos que puede determinarse el ángulo θ_i y luego, proyectar su área sobre el plano perpendicular la dirección z. El área de contacto a_c , entonces, se calcula como la suma de las contribuciones de cada átomo de R para cada paso de la simulación. Si hay n átomos en R se sigue que, para el paso j:

$$a_{cj} = \sum_{i=1}^n \pi (r_a)^2 \cos(\theta_i)$$

donde, como mencionamos anteriormente, el radio atómico r_a ha sido estimado como 1.24 Å para el Fe bcc. Para cada $r_i = (x_i, y_i, z_i) \in \mathbb{R}^3$ obtenemos $\cos(\theta_i)$ mediante el producto interno canónico:

$$r_i \cdot (0,0,1) = |r_i| \cos(\theta_i)$$

Una vez calculada el área de contacto, se procede a calcular las presión de contacto para el paso j, H_j , haciendo

$$H_j = \frac{F_j}{a_{cj}}$$

Finalmente, para un cutoff determinado, tenemos la colección de las j presiones para los j pasos en los que hemos impreso las cargas sobre el indentador en nuestra simulación. Se obtiene entonces la penetración h del indentador haciendo

$$h_j = z(S)_j + R_{ind}$$

que no es más que la suma de la posición del centro del indentador y su radio. De esta manera, luego, puede graficarse la presión de contacto en función del desplazamiento, h .

Una vez formulado el algoritmo, es fundamental la decisión del valor de cutoff a utilizar. En esta tesis, realizamos un barrido de valores de cutoff para estudiar el comportamiento de las presiones de contacto. Notar que valores de cutoff más grandes implican una mayor cantidad de átomos en la región R y, por lo tanto, un mayor área de contacto para cada paso, con lo que las presiones pueden ser subestimadas (o sobreestimadas si se utilizan valores muy chicos).

En virtud de los valores obtenidos, para cada muestra se calcularon las áreas de contacto tanto para un cutoff de 0.2 \AA como para uno de 1.0 \AA . Para ambos casos se calcularon las presiones respectivas de contacto, y los valores de presión media de contacto reportados en nuestras gráficas son un promedio de estos dos casos extremos de cutoff. El correspondiente error en cada paso proviene de calcular la desviación típica de la presión media respecto de los valores extremos.

La justificación de este método, es que las presiones de contacto que nos interesan son las correspondientes a las del régimen de plasticidad, donde obtenemos las oscilaciones alrededor de un valor estable que definimos como dureza. Como el lector puede corroborar, en todas las gráficas de presión media de contacto, hemos obtenido errores grandes para el inicio de la penetración, los cuales disminuyen razonablemente una vez alcanzada la plasticidad aún para valores muy distintos de cutoff, con lo que consideramos que el procedimiento queda validado.

Apéndice B. Dificultades y limitaciones encontrados en el trabajo.

Excepcionalmente puede realizarse un trabajo científico sin encontrar limitaciones y obstáculos que deben ser superados para la obtención de resultados, haciendo menos uso de la imaginación que del conocimiento de personas especializadas y conocedoras en profundidad de las temáticas que sean relevantes para solucionar los problemas que se presentan. En este sentido, el mayor impedimento cuando uno trabaja con simulaciones numéricas en general, y simulaciones de MD en particular, es el recurso computacional con el que se cuenta.

Cabe mencionar, que todas las simulaciones han podido ser realizadas gracias al funcionamiento del clúster TOKO de la Universidad Nacional de Cuyo, cuyos recursos pueden consultarse en [78]. Ahora bien, más allá de del tamaño de las muestras que puedan ser simuladas haciendo uso del clúster, en la misma jerarquía necesitamos de una computadora capaz de procesar los datos de salida. En este sentido, los análisis de dislocaciones mediante DXA, de tensiones mediante AS y la generación de imágenes y gráficas han sido realizados utilizando una computadora personal con un procesador Intel Core 2 Duo E4500 de 2.2 GHz, 6 Gb de memoria DDR2 y una placa gráfica de 1 Gb. Con estos recursos se manipularon de manera cómoda muestras de unos 3 millones de átomos (correspondientes a un radio de indentador de 50 Å y una penetración de 40 Å), pero el análisis DXA para un único paso de una muestra de 8 millones de átomos y la obtención de una imagen para ella demora aproximadamente 1 hora, con lo cual se ve claramente limitado un estudio sistemático de muestras mucho más grandes que las que hemos analizado en este trabajo.