

Universidad del Norte
Doctorado en Ingeniería Mecánica

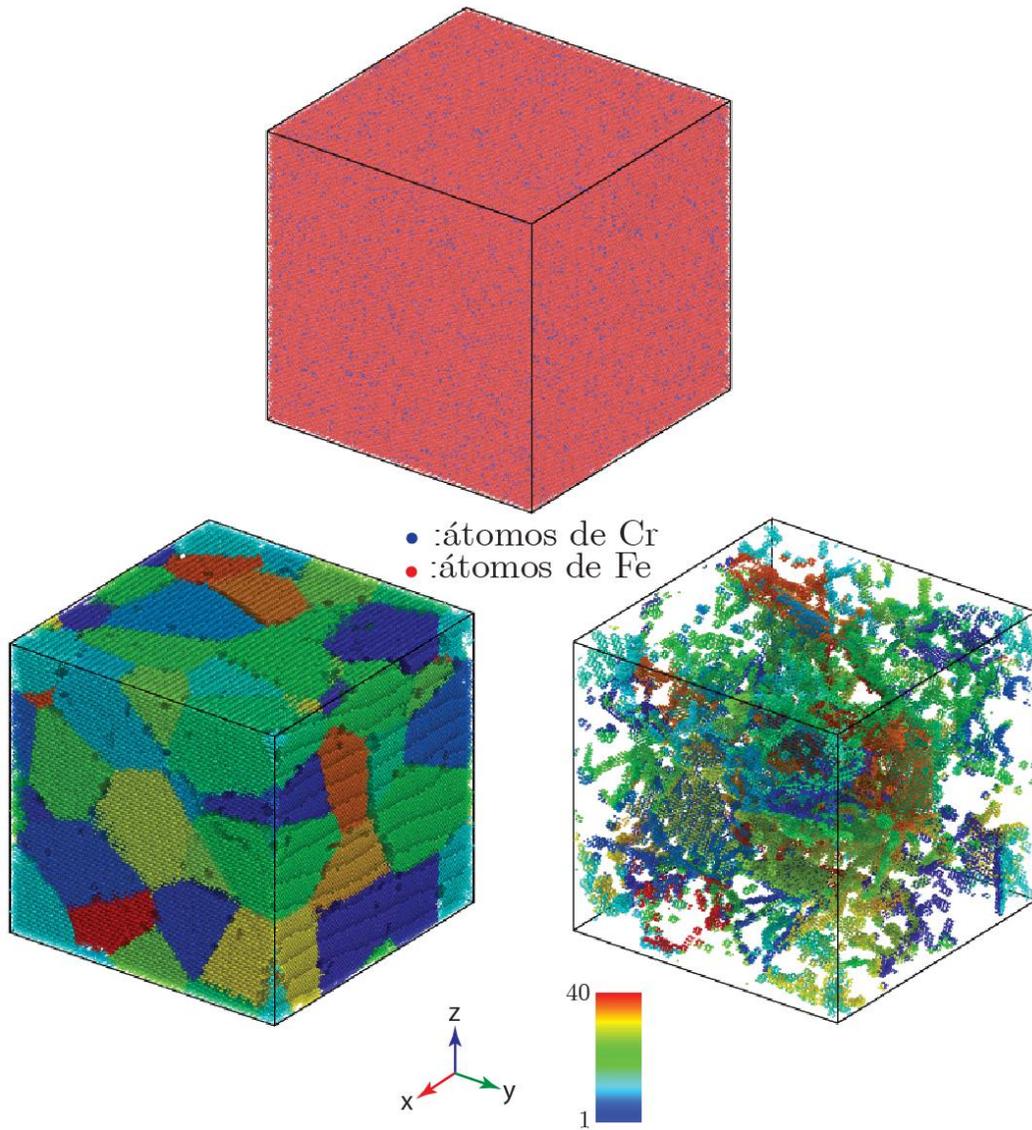
Disertación Doctoral

**Estudio de la deformación plástica en materiales nano-
cristalinos sometidos a altas ratas de deformación**

Autor: Alfredo Enrique Lora Meléndez

Asesor: Alejandro Pacheco S. Ph.D

Barranquilla, Noviembre 2015



Muestra de un policristal de Fe-5%Cr construido para este trabajo usando la teselación de Voronoi (superior). Granos (izquierda) y fronteras de grano (derecha) que constituyen la misma muestra.

Tabla de contenido

RESUMEN	1
Aportes de esta disertación	3
Capítulo 1	4
1.1. Motivación	4
1.2. Deformación plástica en materiales NC	5
1.2.2 Deformación plástica en aleaciones Fe-Cr NC	9
1.2.4 Deformación plástica en MgO NC	12
Capítulo 2	15
Metodología de la simulación atomística	15
2.1. Introducción	15
2.2. Dinámica Molecular	15
2.2.1 Inicialización	16
2.2.2 Cálculo de las fuerzas	17
2.2.3 Esquema del algoritmo de Verlet para la velocidad	18
2.2.4 Aspectos básicos inherentes a la modelación computacional basada en DM	20
2.2.5 Observables físicos en DM y la hipótesis ergódica	22
2.2.6 Espacio de fase y espacio de configuración	23
2.2.7 Cantidades estadísticas en DM	23
2.2.8 Rango de validez de la dinámica molecular clásica	25
2.2.9 Termostatos y baróstatos	26
2.2.10 Minimización de la energía	28
Capítulo 3	30
Potenciales interatómicos	30
3.1. Introducción	30
3.2. Potencial del átomo embebido dependiente de la concentración (CD - EAM potential)	31
3.2.1 Implementación del CD-EAM en una simulación basada en DM, para estudiar una aleación binaria concentrada	34
3.2.2 Transferibilidad del potencial CD-EAM	35
3.2.3 Análisis y discusión	44

3.3. Interacciones Columbianas (Potencial de Buckingham-Fennell).....	45
3.3.1 Introducción.....	45
3.3.2 Potencial de Buckingham (Interacciones de corto alcance)	47
3.3.3 Potencial de Fennel (Interacciones de largo alcance).....	48
Capítulo 4.....	52
Construcción de los especímenes poli-cristalinos de la aleación Fe-Cr y de la celda de simulación del MgO	52
4.1. Introducción	52
4.2. Construcción del policristal	52
4.2.1 Diagrama de Voronoi.	52
4.2.2 Construcción de una caja de simulación en 3D con base en una teselación de Voronoi.....	53
4.2.3 Un procedimiento para generar una estructura policristalina de la aleación Fe-Cr basada en la geometría discreta	54
4.2.4 Resultados de la construcción de los especímenes policristalinos de la aleación Fe-%Cr.....	55
4.3. Prueba de tensión uniaxial para el policristal de Fe-Cr.....	57
4.3.1 Resultados para la prueba de tensión uniaxial del espécimen Fe-5%Cr..	58
4.4. Construcción de la celda de simulación del MgO e implementación de la simulación de las pruebas de nano-indentación.....	60
4.4.1 Procedimiento seguido para calcular índices mecánicos.	62
4.4.2 Resultados y discusión de la prueba de indentación	63
Capítulo 5.....	67
Medidas de la deformación unitaria en sistemas atómicos	67
5.1. Introducción	67
5.2. Tensores de deformación en medios continuos.	67
5.3. Coordenadas curvilíneas	68
5.4. Métodos para identificar y medir la deformación a nivel atómico	70
5.4.1 Resultados de los métodos para identificar y medir la deformación en sistemas atómicos basados en el procedimiento de los mínimos cuadrados.	72
5.5. Procedimiento basado en geometría discreta para estudiar la deformación y en un sistema atómico.....	77
5.5.1 Resultados de la aplicación de la contraparte discreta del tensor deformación unitaria al estudio de la deformación en la aleación Fe-10Cr.	79

5.6. Deformación unitaria local en especímenes de MgO sometidos a indentación	83
5.6 Un procedimiento para estudiar la deformación en sistemas atómicos basado en la celda de Wigner-Seitz o el Volumen de Voronoi.....	85
6.2. Celda primitiva de una estructura cristalina	86
6.3. Un algoritmo para construir una celda de Wigner-Seitz	86
6.4. Análisis de la deformación aplicando el método basado en la celda de Wigner-Seitz o el volumen de Voronoi.....	87
Capítulo 7.....	91
Visualizando dislocaciones en un policristal nano-cristalino de Fe-Cr.....	91
7.1. Introducción	91
7.2. Tipos de dislocaciones.....	92
7.2.1 Dislocaciones de borde	92
7.2.2 Dislocaciones de tornillo	93
7.2.3 Algunas propiedades de las dislocaciones	93
7.3. Vector de Burgers para una dislocación de borde.....	94
7.3.1 Vector de Burgers para una dislocación de tornillo.....	94
7.3.2 Propiedades del vector de Burgers	95
7.4. Un procedimiento para visualizar las dislocaciones en un policristal nano-cristalino de Fe-Cr	96
7.4.1 Entrada de datos.....	97
7.4.2 Catálogo de estructuras	97
7.4.3 Identificación de las estructuras atómicas.....	98
7.4.4 Identificación de las dislocaciones.....	99
7.5. Resultados del procedimiento implementado para visualizar las dislocaciones en un espécimen de la aleación Fe-5%Cr	101
Esfuerzos y deformación unitaria local a fluencia en especímenes MgO	105
8.1 Introducción	105
8.2. Deformación unitaria local a fluencia en volumen	105
8.2.1 Resultados y discusión	105
8.3. Cálculo de la deformación unitaria a fluencia, en la superficie de contacto del espécimen con el indentador	107
8.3.1 Resultados y discusión	107
8.4. Esfuerzos locales en especímenes de MgO sometidos a indentación	109

8.4.1 Un procedimiento basado en geometría discreta para calcular el tensor de esfuerzos tanto en la superficie como en el plano central	109
8.4.2 Resultados y discusión del cálculo del tensor de esfuerzos de Cauchy local suavizado evaluado en la superficie de contacto y el plano central	113
8.5. Calculo de las componentes normal y tangencial del tensor de esfuerzos de Cauchy suavizado, en la superficie de contacto del espécimen con el indentador	116
8.5.1 Resultados y discusión.....	117
8.6 Cálculo de la curvatura en la superficie de contacto entre el indentador y el espécimen	119
8.6.7 Resultados y discusión.....	119
8.7. Conclusiones estudio de la deformación a fluencia del MgO.....	120
Conclusiones	122
Apéndices	126
Apéndice 1: Cálculo de la temperatura, la presión y la deformación unitaria en LAMMPS.....	126
A1.1 Cálculo de la temperatura en LAMMPS.....	126
A1.2 Cálculo de la presión en LAMMPS	126
A1.3 Cálculo de la deformación unitaria en LAMMPS.....	127
Apéndice 2: Derivación del sistema de ecuaciones (30)	129
Apéndice 3: Tensor deformación unitaria de Green Lagrange y tensor de curvatura discreto.....	131
Forma cuadrática.	131
Formas cuadráticas discretas	131
Apéndice 4: Tensor de esfuerzos locales en simulaciones atómicas	135
Referencias.....	142

Lista de figuras

Figura 1. Ilustración de una unión triple (triple junctions en inglés) en un espécimen policristalino.	7
Figura 2. Diagrama de flujo de una simulación basada en MD	16
Figura 3. Visualización de las condiciones de frontera periódicas para un sistema en dos dimensiones.....	21
Figura 4. Ilustración de un espécimen de la aleación Fe-5%Cr sustitucional constituida por 1241 átomos, y su celda unitaria correspondiente a estructura cristalina bcc	37
Figura 5. Especímenes mono-cristalinos de Fe y Cr con 3468 átomos	40
Figura 6. Orientación de la celda unitaria usada durante las pruebas de tracción simple para el cálculo de las constantes elásticas.	40
Figura 7. Gráfica de esfuerzo versus deformación unitaria en la dirección 1 0 0 para una muestra de 3468 átomos de (a) Fe, (b) Cr, orientada según: $x = 110$, $y = 110$ y $z = 001$	41
Figura 8. Volumen versus temperatura (correspondiente al intervalo entre 300K y 900K) para una muestra de 3456 átomos de Fe (a), Cr (b) con sus respectivos ajustes (recta verde) y la ecuación para el mismo.	43
Figura 9. Ilustración de la estructura cristalina del MgO.	46
Figura 10. Ilustración de la estructura del empaquetamiento del Oxido de magnesio.	46
Figura 11. Ilustración de los diagramas de Voronoi en el plano y en el espacio.	53
Figura 12. Caja de simulación con fronteras delimitadas.....	54
Figura 13. Especímen policristalino de la aleación Fe-Cr.....	56
Figura 14. Configuración de los granos en una muestra policristalina de la aleación Fe-5%Cr constituida por 1022524 átomos.	56
Figura 16. Distribución estadística del tamaño de grano en un espécimen de Fe-5%Cr constituido por 1022524 átomos	57
Figura 17. Esfuerzo (σ) versus deformación unitaria (ε) para un espécimen de Fe-5%Cr sujeto a tensión simple uniaxial.....	60
Figura 18. Celda de simulación para las pruebas de nano-indentación en los especímenes de MgO.....	61
Figura 19. Diferentes configuraciones que describen el estado de un espécimen de MgO constituido por 85184 átomos	63

Figura 20. Densidad de energía (u) versus deformación unitaria (ϵ) para tres especímenes de MgO con diferentes tamaños y número de partículas constituyentes.	64
Figura 21. Esfuerzo en la dirección 001 (σ_{zz}) versus deformación unitaria en la misma dirección (ϵ_{zz}) para especímenes de MgO con diferente tamaños y número de partículas constituyentes.....	65
Figura 22. Instantáneas para ilustrar el proceso que conlleva a la falla de un espécimen de MgO constituido por 85184 átomos, sometido a nano-indentación.....	66
Figura 23. Ilustración de la deformación en medios continuos.....	68
Figura 24. Ilustración de un sistema de coordenadas curvilíneas.....	69
Figura 25. Esfuerzo versus deformación unitaria y del comportamiento de la deformación debida a los cambios en volumen local, para diferentes porcentajes de deformación de todo el espécimen.	73
Figura 26. Esfuerzo versus deformación unitaria y del comportamiento de la deformación debida a los cambios en volumen local, para diferentes porcentajes de deformación para un corte del espécimen en la dirección 1 0 0.	74
Figura 27. Esfuerzo versus deformación unitaria y del comportamiento de la deformación debida a los cambios en volumen local, para diferentes porcentajes de deformación para el grano # 32 del espécimen.	74
Figura 28. Esfuerzo versus deformación unitaria y del comportamiento de la deformación debido a los efectos de la distorsión local, para diferentes porcentajes de deformación de todo el espécimen	75
Figura 29. Esfuerzo versus deformación unitaria y del comportamiento de la deformación debido a los efectos de la distorsión local, para diferentes porcentajes de deformación de un corte del espécimen en la dirección 1 0 0.	75
Figura 30. Esfuerzo versus deformación unitaria y del comportamiento de la deformación debido los efectos relacionados con la distorsión local, para diferentes porcentajes de deformación del grano # 32.....	76
Figura 31. Un corte del grano # 32 en la dirección 1 0 0 para visualizar: (a) los efectos de la deformación debidos a cambios en el volumen local (a) y (b) los efectos de la deformación debida a la distorsión local, cuando $\epsilon = 8\%$	76
Figura 32. Ilustración del poliedro convexo (área coloreada en azul) construido alrededor de un átomo	78
Figura 33. Ilustración del proceso seguido para calcular el gradiente de deformación y el tensor de deformación unitaria para un sistema atómico con base en conceptos de la geometría discreta.....	78

Figura 34. Gráficas de las funciones de distribución de probabilidad de las componentes del tensor de deformación unitaria \mathbf{E} para diferentes porcentajes de deformación en un espécimen de Fe – 5%Cr sometido a tensión uniaxial.	81
Figura 35. Gráfica de la función distribución de probabilidad del invariante hidrostático del tensor de deformación unitaria (E_{Hydro}) calculado para diferentes porcentajes de deformación en un espécimen de Fe – 5%Cr, compuesta por 1022524 átomos sometido a tensión uniaxial.	82
Figura 36. Gráfica de la función distribución de probabilidad del invariante de la deformación por cortante ($E_{von Mises}$) del tensor de deformación unitaria calculado para diferentes porcentajes de deformación en un espécimen de Fe – 5%Cr, compuesta por 1022524 átomos sometido a tensión uniaxial.	82
Figura 37. Gráfica de la función distribución de probabilidad del invariante hidrostático del tensor de deformación unitaria de Green-Lagrange ($Inv.E_{Hydro}$) para diferentes porcentajes de deformación en los tres especímenes estudiados.	84
Figura 38. Gráfica de la función distribución de probabilidad del invariante von Mises del tensor de deformación unitaria de Green-Lagrange ($Inv.E_{von Mises}$) para diferentes porcentajes de deformación de los tres especímenes estudiados.	85
Figura 39. Ilustración para la celda primitiva y vectores base de una red cristalina bcc.	86
Figura 40. (a) Ilustración de la celda de Wigner-Seitz para una estructura cristalina bcc (un octaedro truncado); (b) Celda de Wigner-Seitz del átomo identificado con el número 293766 contenido en el grano identificado con el número 32 del espécimen de la aleación Fe- 5%Cr, mostrado en la figura 41.	87
Figura 41. Átomo identificado con el número 293766, perteneciente al grano 32 de un espécimen de la aleación Fe-5%Cr formado por 1022524 átomos acompañado por sus 14 primeros vecinos más cercanos.	88
Figura 42. Esfuerzo versus deformación unitaria junto con la evolución de la celda de Wigner-Seitz o el volumen de Voronoi asociado al átomo identificado por 293766 perteneciente al grano 32 de un espécimen de la aleación Fe-5%Cr formado por 1022524 átomos.	89
Figura 43. Función distribución de probabilidad del volumen de Voronoi o celda de Wigner-Seitz por átomo para diferentes porcentajes de la deformación experimentada por un espécimen de la aleación Fe-5%Cr formado por 1022524 átomos.	89
Figura 44. Función distribución de probabilidad del número de átomos vecinos más cercano por átomo, para diferentes porcentajes de la deformación experimentada por un espécimen de la aleación Fe-5%Cr formado por 1022524 átomos.	90
Figura 45. Representación bidimensional de una red cristalina para ilustrar los defectos más frecuentes	92
Figura 46. Ilustración de los tipos básicos de dislocaciones	92

Figura 47. Ilustración del movimiento de una dislocación de borde como consecuencia de un esfuerzo cortante aplicado.	93
Figura 48. Ilustración del circuito y vector de Burgers de una dislocación de borde	94
Figura 49. Ilustración del circuito y vector de Burgers de una dislocación de tornillo.	95
Figura 50. Ilustración para describir un nodo de dislocaciones	96
Figura 51: Diagrama de flujo del funcionamiento de la CA Tool en el modo de operación, consistente en el análisis de una sola instantánea de la simulación atomística.....	97
Figura 52: Ilustración de los pasos seguidos por el algoritmo de extracción de una dislocación.....	100
Figura 53: Ilustración de un circuito de prueba para descubrir una dislocación.	101
Figura 54. Esfuerzo versus deformación unitaria y líneas de dislocación para diferentes porcentajes de deformación unitaria experimentada durante el proceso de carga de tensión uniaxial por un espécimen de Fe – 5%Cr formado por 1022524 átomos. El código de colores se refiere a la identificación de las líneas de dislocación.	102
Figura 55. Líneas de dislocación (color gris) y fronteras de grano (código de colores), correspondientes al 0% de la deformación unitaria experimentada durante el proceso de carga de tensión uniaxial por un espécimen de Fe – 5%Cr formado por 1022524 átomos. El código de colores se refiere a la identificación de las líneas de dislocación y el corte es en la dirección 1 0 0	103
Figura 56. Líneas de dislocación (color gris) y granos (código de colores), correspondientes al 0% de la deformación unitaria experimentada durante el proceso de carga de tensión uniaxial por un espécimen de Fe – 5%Cr formado por 1022524 átomos.....	103
Figura 57. Líneas de dislocación (color gris) y fronteras de grano (código de colores), correspondientes al 5% de la deformación unitaria experimentada durante el proceso de carga de tensión uniaxial de un espécimen de Fe – 5%Cr formado por 1022524 átomos.....	104
Figura 58. Líneas de dislocación (color gris) y algunos granos (código de colores), correspondientes al 5% de la deformación unitaria experimentada durante el proceso de carga de tensión uniaxial de un espécimen de Fe – 5%Cr formado por 1022524 átomos.....	104
Figura 59. (a) Función de distribución de probabilidad del invariante von Mises del tensor deformación unitaria de Green-Lagrange para los tres especímenes de MgO estudiados. (b), (c) y (d) Invariante von Mises del tensor de deformación unitaria para los especímenes de 8000, 32768 y 85184 átomos respectivamente, en la configuración que da inicio a la fluencia.	106

Figura 60. (a) Función de distribución de probabilidad del invariante hidrostático del tensor deformación unitaria de Green-Lagrange para los tres especímenes estudiados. (b), (c) y (d) Invariante hidrostático del tensor de deformación unitaria para los especímenes de 8000, 32768 y 85184 átomos respectivamente, en la configuración que da inicio a la fluencia.....	107
Figura 61. (a) Función de distribución de probabilidad del invariante hidrostático del tensor deformación unitaria de Green-Lagrange para los tres especímenes estudiados. (b), (c) y (d) Invariante hidrostático del tensor de deformación unitaria para los especímenes de 8000, 32768 y 85184 átomos respectivamente, en la configuración que da inicio a la fluencia.....	108
Figura 62. (a) Función de distribución de probabilidad del invariante von Mises del tensor deformación unitaria de Green-Lagrange para los tres especímenes estudiados. (b), (c) y (d) Invariante hidrostático del tensor de deformación unitaria para los especímenes de 8000, 32768 y 85184 átomos respectivamente, en la configuración que da inicio a la fluencia.....	109
Figura 63. Esquema para ilustrar como se determina la función longitud del enlace utilizada para contabilizar las interacciones entre pares que contribuyen al cálculo del tensor de esfuerzos de Cauchy local.....	110
Figura 64. Representación intuitiva de la longitud de suavizado h	112
Figura 65. (a) Función distribución de probabilidad del invariante von Mises del tensor de esfuerzos de Cauchy suavizado para los tres especímenes estudiados, evaluados en la superficie de contacto y la configuración en la cual se inicia la fluencia. (b), (c) y (d) Invariante von Mises del tensor de esfuerzos para los especímenes de 8000, 32768 y 85184 átomos respectivamente, en la configuración que da inicio a la fluencia.....	114
Figura 66. (a) Función distribución de probabilidad del invariante hidrostático del tensor de esfuerzos de Cauchy suavizado para los tres especímenes estudiados, evaluados en la superficie de contacto y la configuración en la cual se inicia la fluencia. (b), (c) y (d) Invariante von Mises del tensor de esfuerzos para los especímenes de 8000, 32768 y 85184 átomos respectivamente, en la configuración que da inicio a la fluencia.	115
Figura 68. (a) Función distribución de probabilidad del invariante hidrostático del tensor de esfuerzos de Cauchy suavizado para los tres especímenes estudiados, evaluados en el plano central y la configuración en la cual se inicia la fluencia. (b), (c) y (d) Invariante von Mises del tensor de esfuerzos para los especímenes de 8000, 32768 y 85184 átomos respectivamente, en la configuración que da inicio a la fluencia...	116
Figura 69. (a) Función distribución de probabilidad de la componente tangencial del tensor de esfuerzos de Cauchy suavizado para los tres especímenes estudiados, evaluados en la superficie de contacto y en la configuración en la cual se inicia la fluencia. (b), (c) y (d) componente tangencial del tensor de esfuerzos de Cauchy	

suavizado para los especímenes de 8000, 32768 y 85184 átomos respectivamente, en la configuración que da inicio a la fluencia. 118

Figura 70. (a) Función distribución de probabilidad de la componente normal del tensor de esfuerzos de Cauchy suavizado para los tres especímenes estudiados, evaluados en la superficie de contacto y en la configuración en la cual se inicia la fluencia. (b), (c) y (d) componente tangencial del tensor de esfuerzos de Cauchy suavizado para los especímenes de 8000, 32768 y 85184 átomos respectivamente, en la configuración que da inicio a la fluencia. 118

Figura 71. (a) Función distribución de probabilidad del tensor curvatura discreta normal evaluada en la superficie de contacto y en la configuración en la cual se inicia la fluencia. (b), (c) y (d) Tensor curvatura discreta normal para los especímenes de 8000, 32768 y 85184 átomos respectivamente, en la configuración que da inicio a la fluencia. 119

Figura 72. Vectores base \mathbf{e}_l , $l = i, j, k$ y vectores base covariantes \mathbf{e}_i^* , $l = i, j, k$ para definir formas cuadráticas discretas. 131

Figura 73. Ilustración del proceso para calcular una forma cuadrática discreta en una geometría triangular. 132

Figura 74. Tensores discretos basados en triangulaciones expresados en términos de las normales promedio \mathbf{n}_j , aristas \mathbf{e}_j , la normal del triángulo \mathbf{v} , y las aristas duales $\mathbf{e}_l^* \equiv \mathbf{v} \times \mathbf{e}_j$ $j = 1, 2, 3$. Tomada de [270]..... 134

Lista de tablas

Tabla 1. Los ocho ensambles termodinámicos, y sus correspondientes variables independientes y dependientes.....	27
Tabla 2. Descripción de los diferentes enfoques orientados a obtener la función de energía potencial.	31
Tabla 3. Algunos datos de interés relativos a los elementos constituyentes de la aleación Fe-Cr.....	36
Tabla 4. Energía de cohesión EC y constante de red a_0 para los cristales de Fe y Cr.....	38
Tabla 5. Constantes elásticas para los cristales de Fe y Cr.....	42
Tabla 6. Coeficientes de dilatación volumétrica para los cristales de Fe y Cr	44
Tabla 7. Valor de los parámetros del potencial de Buckingham utilizados en las simulaciones de las pruebas de nano-indentación del MgO.....	48
Tabla 8. Propiedades mecánicas: deformación unitaria para la fluencia (ϵ_y) y densidad de energía de fluencia (u_y) para los tres especímenes de MgO cuyo número de partículas y longitud de la caja de simulación se registran en las dos primera columnas.....	65

RESUMEN

La demanda por materiales cada vez más resistentes, más livianos y con mejor respuesta frente solicitudes relacionadas con ambientes extremos como altas temperaturas y altos niveles de oxidación y desgaste, ha motivado en las últimas décadas, un gran número de investigaciones tanto teóricas como experimentales en el campo de los materiales nano-estructurados.

La perspectiva de lograr su síntesis en volumen y de esta forma potenciar sus aplicaciones como elementos estructurales en el diseño y construcción de reactores nucleares, compuertas en dispositivos electrónicos, componentes refractarios, implantes biodegradables y en el tratamiento de residuos tóxicos, por mencionar algunos ejemplos, es una de las motivaciones por la cual materiales como la aleación de Hierro - Cromo (Fe – Cr) y el Óxido de Magnesio (MgO), se han convertido en objeto de estudio de la ciencia de materiales moderna. Ya sea desde el punto de vista de la materia condensada como de las ciencias de la tierra.

Considerando la importancia de sus múltiples potenciales aplicaciones, este trabajo está orientado a: *i*) la modelación computacional a escala atómica, mediante el método de la Dinámica Molecular (MD) clásica, de dos materiales nano-cristalinos, uno de ellos metálico (aleación de Hierro Cromo Fe – Cr) y otro iónico (Óxido de Magnesio MgO), sometidos a distintos regímenes de carga (tensión simple uniaxial para el Fe – Cr e indentación para el MgO y *ii*) caracterizar ambos procesos y de esta forma poder dilucidar los mecanismos físicos subyacentes, que definen los índices mecánicos de resistencia en ambos materiales. Para ello, se proponen e implementan metodologías computacionales, fundamentadas en consideraciones puramente geométricas, cuya aplicación en el estudio de la estructura y la plasticidad de materiales nano-estructurados, garantizan resultados confiables apoyados en el tratamiento directo de observables mecánicos, en el espacio real. Estas metodologías incluyen *i*) el análisis de la deformación plástica global que experimenta un espécimen sujeto a diferentes condiciones de carga con base en la respuesta local, en términos de la distorsión y/o los cambios en el volumen que experimente de la celda de Wigner-Seitz de cada átomo; *ii*) una aproximación para calcular el tensor Lagrangiano de la deformación unitaria local y *iii*) una aproximación para calcular el tensor de esfuerzos locales de Cauchy.

La funcionabilidad de las metodologías propuestas en este trabajo, se ilustra mediante la descripción de la respuesta mecánica de especímenes de Fe – Cr mono y poli-cristalino a escala nano-métrica sometidos a tensión simple uniaxial y de especímenes de MgO mono-cristalino sometidos a pruebas de nano-indentación.

Es pertinente señalar que el procedimiento seguido para la verificación de la transferibilidad del potencial elegido para estudiar la aleación Fe – Cr, permitió calcular cantidades como la energía de cohesión (E_c), la constante de red (a_0), las constantes elásticas (C_{ij}) y el módulo de dilatación volumétrico (β) para ambos materiales en su fase monocristalina. Se demuestra en este trabajo que, salvo C_{12} y β para el Cr, el resto de valores calculados presentan desviaciones muy pequeñas con respecto los valores experimentales y teóricos correspondientes, reportados en la literatura.

De otro lado, teniendo en cuenta que la orientación de este trabajo apunta al estudio de la deformación en materiales a escala nano-métrica y que las dislocaciones constituyen el mecanismo físico por excelencia para explicar el fenómeno de la deformación en materiales cristalinos, se presenta un procedimiento en el que se describe, como se detectan y evolucionan estos defectos en la aleación Fe – Cr. Estas simulaciones muestran que incluso antes de la aplicación de la carga, el espécimen presenta una densidad de dislocaciones que cambia de manera no homogénea con la deformación y que se manifiestan tanto intra e inter-granularmente, como en las fronteras de los mismos, dependiendo del porcentaje de deformación. Los resultados obtenidos, se contrastan con los resultados provenientes de la evaluación de los cuantificadores geométricos anteriormente expuestos.

El análisis de los resultados referentes a la deformación plástica en la aleación Fe – Cr, utilizando las metodologías desarrolladas en este trabajo, demuestran que la deformación se acomoda tanto por distorsión como por efectos asociados a cambios en el volumen local, siendo el primero el que contribuye en mayor medida al proceso; que la deformación por distorsión es la que prima en las primeras etapas del proceso de carga y que la deformación por efectos hidrostáticos se manifiesta con un cierto retaso comparada con la deformación por distorsión y que además que los efectos de la deformación hidrostática están relacionados con zonas afines con las fronteras de grano, mientras que la deformación por distorsión se manifiesta de manera significativa, tanto en zonas afines con las fronteras de grano, como con zonas constituidas por átomos ubicados al interior de los mismos. De igual forma los resultados permiten dilucidar que la resistencia del material y ciertas manifestaciones de esta en procesos como el ablandamiento y el endurecimiento por deformación que se presentan etapas específicas del proceso de carga, está mediada la dinámica intrínseca de las dislocaciones y su interacción las estructuras internas del espécimen como los granos y las fronteras de grano.

En cuanto al comportamiento del MgO, se demuestra en este trabajo que: *i)* existe una marcada tendencia de la ocurrencia de la falla en el material a valores más pequeños de la deformación unitaria, cuando aumenta el tamaño del espécimen, es decir el espécimen más pequeño presenta mayor resistencia y puede soportar esfuerzos cortantes mayores; *ii)* independientemente del tamaño del espécimen y del porcentaje de deformación, los mecanismos responsables de la deformación por distorsión priman sobre los responsables de la deformación asociados al cambio en el volumen local; *iii)* existe una marcada tendencia en cuanto a la influencia del tamaño del espécimen y la forma como el material manifiesta su resistencia a fluencia; *iv)* los valores más grandes del esfuerzo asociados a ambos invariantes, deviatorico e hidrostático, se registran en la zona central del área de contacto y en la zona inmediatamente por debajo del indentador, sin embargo se manifiestan concentradores de esfuerzos en las esquinas del espécimen, siendo las inferiores donde las inestabilidades se nuclean más rápidamente *v)* con el aumento en el tamaño del espécimen, el rango de valores de la componente tangencial del esfuerzo aumenta, demostrando de esta forma que en el espécimen más grande, existen más dominios en los que pueden nuclearse inestabilidades, cuando eventualmente el sistema, se someta a esfuerzos cortantes y *vi)* las observaciones anteriores permitieron concluir que en efecto, a escala nano-métrica, el tamaño del espécimen es un factor a tomar en cuenta cuando estudia el comportamiento mecánico de este material.

Los resultados expuestos en este trabajo relacionados con las propiedades mecánicas y los mecanismos de deformación de los dos materiales estudiados se justifican en términos de la naturaleza de las interacciones entre los átomos que los constituyen (idealizados como partículas), la geometría de las celdas unitarias cristalográficas que los definen y la naturaleza de los procesos de carga a los que fueron sometidos.

Aportes de esta disertación

En la presente disertación, se han investigado propiedades estructurales y mecánicas de dos materiales nano-estructurados: una aleación metálica (Fe – Cr) y otro iónico (MgO), con diferentes estructuras cristalinas y sometidos a altas tasas de deformación, mediante simulaciones computacionales basadas en dinámica molecular clásica. Para este efecto se han desarrollado e implementado nuevas metodologías computacionales basadas en conceptos provenientes de la geometría discreta y la mecánica de medios continuos, orientadas al análisis de los resultados provenientes de dichas simulaciones.

En términos generales, los aportes más significativos de la presente disertación, son los siguientes.

1. La generación de códigos usando computación en paralelo, para la creación de especímenes nano-estructurados con estructuras cristalina cúbica centrada en las caras (fcc) y/o cúbica centrada en el cuerpo (bcc). Para el caso concreto de la aleación Fe – Cr (bcc), el procedimiento permite crear especímenes con tamaño, número de grano, y porcentaje de Cr, deseado.
2. La creación de cuantificadores para la deformación y la distribución de interna de tensiones basados en conceptos provenientes de la geometría discreta (teoremas de Voronoi y la teselación de Delaunay), para el cálculo, en sistemas atómicos, de aproximaciones de los tensores de deformación unitaria de Green-Lagrange y el de esfuerzos de Cauchy.
3. Una metodología computacional basada en el concepto de la celda de Wigner-Seitz, para estudiar la deformación en sistemas atómicos en el espacio real.

Los procedimientos mencionados, se utilizan en el presente trabajo para estudiar la respuesta mecánica de los sistemas estudiados, al ser sometidos a dos condiciones de carga específicas: la aleación Fe – Cr a tensión simple uniaxial en la dirección $\langle 1,0,0 \rangle$ y el MgO a indentación, en la dirección $\langle 0,0,1 \rangle$. Como un caso especial, algunas de estas metodologías fueron aplicadas en el estudio de la respuesta mecánica de tres especímenes de MgO en la configuración que marca el inicio de la deformación plástica, para determinar los efectos del tamaño del espécimen sobre los índices mecánicos del material.

Se espera que el presente trabajo contribuya a la comprensión de los mecanismos de deformación en materiales nano-estructurados y que en particular, las nuevas metodologías aquí propuestas e implementadas, complementen las herramientas con las que se cuenta actualmente para el análisis de los resultados provenientes de simulaciones atomísticas a gran escala.

Capítulo 1

Introducción

1.1. Motivación

Los materiales nano-cristalinos (NC) son materiales naturales o manufacturados que poseen cualquier dimensión exterior o su estructura interna definida en la escala nano-métrica (dimensiones aproximadas entre 1nm y 100nm). Los materiales NC se caracterizan por tener una o varias fases cuyo tamaño de grano promedio (d) es menor que 100nm, ($d < 100\text{nm}$), en al menos una dimensión [1,2]. Su estudio, como una de las principales actividades en la ciencia de materiales moderna, se inicia con los trabajos de Gleiter [3], en los que se presentan como excelentes candidatos para: *i*) la investigación de fenómenos inducidos por la escala de longitud y *ii*) las aplicaciones tecnológicas fundamentadas en el control de la estructura a nivel atómico a través del diseño de materiales [3-8].

Numerosas investigaciones en el campo de los sólidos NC han demostrado que a esta escala, algunos metales exhiben propiedades significativamente superiores a las de sus contrapartes caracterizadas por tamaños de grano más grandes. Ejemplos de estas propiedades son resistencia mecánica muy alta y manifestaciones de súper-elasticidad [9,15]. Se ha demostrado también que a esta escala, los materiales cerámicos manifiestan ductilidad y que los recubrimientos con materiales NC favorecen la resistencia al desgaste y a la corrosión [9,15]. Este comportamiento ha potenciado una gran variedad de aplicaciones que van desde su uso como elementos estructurales en el diseño construcción de reactores nucleares, como es el caso de las aleaciones de Fe – Cr, hasta componentes de dispositivos electrónicos o implantes biodegradables como en el caso del MgO. Se ha hipotetizado que las propiedades mecánicas significativamente superiores exhibidas por los materiales NC son en gran parte, el resultado de los mecanismos relevantes de la deformación plástica, que se presentan cuando el tamaño de grano es pequeño [9,15].

Es sabido que la deformación plástica en los metales nano-estructurados se origina en gran medida en la compleja interacción entre las fronteras de grano y las dislocaciones. Sin embargo, a pesar de que los materiales nano-estructurados han sido estudiados intensiva y extensivamente desde su síntesis en volumen “bulk”, hace aproximadamente 20 años [3], los mecanismos fundamentales subyacentes de dicha interacción, aún no han sido totalmente expuestos [16]. De esta forma, muchos de los desafíos teóricos y experimentales que afronta la ciencia de materiales hoy día, incluyen identificar y cuantificar los mecanismos de deformación, para tratar de esclarecer la influencia de las transformaciones estructurales en la deformación plástica, y entender el papel de las fronteras de grano en estos procesos irreversibles.

El interés en las propiedades mecánicas de los materiales NC se ha incrementado notablemente en los últimos años y su entendimiento es atribuible en gran medida, al acceso a sistemas de cómputo más robustos que favorecen la implementación de modelos numéricos cada vez más realistas. La simulación computacional ha evolucionado hasta convertirse en el tercer pilar de la investigación junto con la experimentación y la teoría. Las razones para ello descansan en el aumento exponencial en la velocidad de procesamiento, plataformas

relativamente baratas para la computación en paralelo [17,18] y de almacenamiento de datos, nuevas capacidades de visualización [19-21], el desarrollo de potentes algoritmos que aprovechan al máximo de estos avances en el hardware, avances en las metodologías de simulación y la aparición de potenciales de interacción relativamente simples que describen de manera más fiel la naturaleza del enlace químico y las propiedades mecánico-cuánticas de sistemas formados por millones de átomos [22-26]. Estos potenciales de interacción han aumentado la confiabilidad en los resultados obtenidos a partir de las simulaciones atomísticas hasta el punto de facilitar y guiar el trabajo de los científicos experimentalistas en casos en los cuales los experimentos son muy costosos y difíciles de implementar. La técnica computacional que ha marcado el progreso sustancial en la comprensión de la deformación plástica en materiales NC ha sido las simulaciones basadas en Dinámica Molecular (DM) [28-31]. Una de las razones que motiva este trabajo es seguir construyendo este camino, proponiendo metodologías para calcular observables mecánicos provenientes de la mecánica de medios continuos, tales como los tensores de esfuerzos y deformación unitaria en sistemas discretos como los materiales NC, y utilizar esta información para eventualmente ayudar a dilucidar la física de los mecanismos que definen sus extraordinarias propiedades mecánicas y gobiernan los procesos de deformación plástica. Con esta propuesta se espera poder contribuir en el desarrollo y mejoramiento de relaciones constitutivas, que puedan ser implementadas con cierto grado de precisión, en el análisis de los procesos de la deformación plástica a una escala macro de aleaciones metálicas y cerámicas. Se espera además poder brindar a la comunidad científica en este campo, la posibilidad de acceder a información clara, que les haga más expedito el proceso para crear nuevos materiales destinados a satisfacer solicitudes concretas.

1.2. Deformación plástica en materiales NC

Los materiales NC, están siendo investigados activamente, motivados en gran parte por sus propiedades mecánicas notablemente superiores, entre las cuales se incluyen, un aumento en la resistencia y la dureza, mejora en la tenacidad; las cuales los posicionan como candidatos para un gran número de aplicaciones tecnológicas, siempre y cuando se puedan superar barreras tales como la capacidad de procesamiento y los costos de producción. Sin embargo, existen también muchas preguntas a la espera de respuestas. Los mecanismos subyacentes que definen el comportamiento mecánico y la deformación plástica de los materiales NC no están completamente definidos y son aún un tema de estudio. Dado que la identificación de los mecanismos de deformación es importante para controlar y optimizar las propiedades mecánicas de los materiales NC, y con ello potenciar sus eventuales aplicaciones, su estudio no solamente se convierte en un reto, sino en una necesidad.

En lo que sigue se presenta, un resumen de los hallazgos más importantes de la amplia gama de mecanismos que pueden jugar un papel en el comportamiento de los materiales NC. Dado que los dos materiales objeto de estudio en este trabajo son ejemplos típicos de metales (Fe – Cr) y cerámicos (MgO) ambos con estructura en la escala nano-métrica, el problema se aborda de manera independiente, la primera parte de esta sección estará dedicada a los metales y posteriormente a los cerámicos.

1.2.1 Deformación plástica en metales NC

Es bien sabido que a diferencia de sus homólogos convencionales con tamaño de grano ($d > 1\mu\text{m}$), en los que los mecanismos de deformación están mediados en gran proporción por el movimiento e interacción de las dislocaciones, en los metales NC se ha podido identificar que la deformación plástica este mediada por otros fenómenos como el deslizamiento en las fronteras de grano (GBs), la rotación de los granos, la dinámica inter granular cooperativa, la formación de fallas por apilamiento originadas por el movimiento de las dislocaciones parciales, el hermanamiento (twining en inglés) y por supuesto, la interacción entre ellos [8, 9, 11]. Todos estos fenómenos en general son consecuencia de la mayor fracción de volumen disponible en las fronteras de grano. La caracterización de estos procesos ha sido posible en gran medida por los estudios teóricos llevados a cabo utilizando simulaciones computacionales basadas en dinámica molecular clásica y de primeros principios [28,29, 31,32]; los cuales incluyen como una parte importante del proceso, los métodos utilizados para construcción de las nano-estructuras utilizadas en las simulaciones [25, 33 - 42].

Dos de los hechos más importantes asociados con el comportamiento mecánico de los metales NC lo constituyen, el llamado comportamiento de Hall & Petch [43,44] y el comportamiento inverso de Hall & Petch [46]. El primero establece que el esfuerzo de fluencia (σ_y) aumenta linealmente con el inverso de \sqrt{d} , mientras que el segundo establece que para un tamaño de grano crítico $10\text{nm} < d < 15\text{nm}$, los metales NC empiezan a experimentar una disminución, también lineal en σ_y . Ambos comportamientos son de interés desde el punto de vista científico y de las aplicaciones tecnológicas, ya que están definidos por los mecanismos que median la deformación plástica [42-54].

Schiotz y Jacobsen [55] a partir de simulaciones del proceso de deformación del cobre NC, con tamaño de grano promedio $d \approx 5\text{nm}$, muestran que, para tamaños de grano pequeño, el material experimenta una tendencia al ablandamiento, en concordancia con las observaciones experimentales. Las simulaciones confirman que la deformación plástica en la región Hall-Petch inversa se produce principalmente por el deslizamiento de las fronteras de grano con una influencia mínima del movimiento de las dislocaciones. Mediante una serie de simulaciones basadas en MD a gran escala, de la deformación del Nickel (Ni) y el Cobre (Cu) NC con tamaño de grano en el rango $3.5\text{nm} < d < 12\text{nm}$, Van Swygenhoven et al. [56] establecieron que para $d < 10\text{nm}$, la deformación se produce principalmente por deslizamiento de las fronteras de grano con una tasa de deformación que aumentaba con la disminución del tamaño de grano y para d mayores, la deformación se produce por una combinación de movimientos de las dislocaciones y de las fronteras de grano. En las simulaciones siguientes [57], caracterizaron detalladamente los mecanismos responsables del acomodamiento de la deformación, la cual incluye tanto el movimiento de un solo átomo, como el movimiento correlacionado de varios de ellos, así como también la migración del volumen libre asistido por el esfuerzo. Mediante estudios de estructuras en forma de columnas, Yamakov, Wolf et al. [58] describen detalladamente la deformación plástica en Aluminio (Al), observando la emisión de las dislocaciones parciales que se forman en las fronteras de grano y en las uniones triples (triple junctions en inglés), véase la figura 1. Las simulaciones también muestran que estas estructuras pueden ser reabsorbidas después haberse retirado la carga, lo cual, sugieren los autores, puede contribuir a explicar el hecho

de que en sistemas de este tipo, las dislocaciones no son observadas experimentalmente después de retirar las tensiones externas.

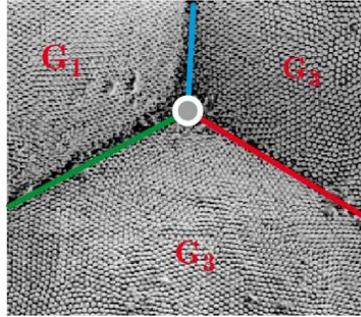


Figura 1. Ilustración de una unión triple (triple junctions en inglés) en un espécimen policristalino. Las líneas coloreadas en rojo, verde y azul representan las fronteras de grano de los granos G_1 , G_2 y G_3 que confluyen en la unión triple representada por el punto gris con borde blanco.

Van Swygenhoven et al., [59] con base en los resultados obtenidos a partir de simulaciones de Ni, Cu y Al NC y Yamakov et al., [60] con base en los resultados obtenidos a partir de simulaciones de Al con estructura en forma de columna concluyen que, cerca del tamaño de grano en el que la deformación plástica pasa, de ser mediada por el movimiento de las dislocaciones, a ser mediada por el deslizamiento de las fronteras de grano, dislocaciones individuales pueden atravesar los nano-granos cuando la muestra está sometida a tensión. Concluyeron también que, cuando no se produce la emisión de una dislocación parcial, se forma una falla por apilamiento intrínseco a lo ancho del nano-grano y que aparentemente, la formación de una frontera de grano con energía de un bajo orden, impulsa la emisión de una dislocación completa y anula la falla por apilamiento resultante.

Más recientemente Farkas y Curtin [61], han examinado detalladamente los mecanismos responsables de la emisión de dislocaciones en Ni NC con estructura de columna y $4\text{nm} < d < 20\text{nm}$. Estos autores han reportado que las dislocaciones son emitidas desde las estructuras tipo dislocación preexistente, que son inherentes a las fronteras de grano, y que el número de dislocaciones emitidas por unidad de longitud se satura cuando el tamaño de grano aumenta. Bajo el supuesto que las dislocaciones no pueden ser emitidas desde distancias muy pequeñas de las uniones triples, los autores fueron capaces de reproducir las densidades de dislocaciones observadas en las simulaciones.

Usando simulaciones a gran escala basadas en MD, Hasnaoui et al., estudiaron la deformación del Ni NC con granos orientados al azar y tamaño medio $d = 6\text{nm}$ [62]. Las simulaciones revelaron la existencia de movimiento inter granular cooperativo en forma de bandas locales de cortantes que se extienden a través de múltiples granos. Los autores reportaron tres mecanismos que contribuían a la formación de estas bandas: la migración de los granos mediada por el deslizamiento de las fronteras alineadas con planos de cortante complementario; la reorientación de los granos vecinos separados por fronteras con bajo ángulo; y el deslizamiento de las dislocaciones al interior de los granos. De igual forma también reportaron que estructuras especiales de fronteras de grano conocidas como fronteras gemelas (twining en inglés), distribuidas al interior de la microestructura simulada,

oponían resistencia al deslizamiento, dichas estructuras crean puntos alrededor de los cuales los granos circundantes se deforman y para crear las bandas de cortantes y propusieron que este movimiento cooperativo entre los granos es el responsable de la ceración de los nanoporos formados en la superficie de fractura de los metales NC y observados experimentalmente [63,64].

Farkas et al., [65,66] han llevado a cabo extensas simulaciones de propagación de grietas en metales NC orientadas a comprender los procesos de fatiga y fractura, además de propiedades mecánicas como la tenacidad. Estas simulaciones han revelado mecanismos de propagación de grietas que tienen características similares a la respuesta plástica de las muestras discutidas anteriormente, y también algunas diferencias que resultan de la presencia de la punta de la grieta. Por ejemplo, en simulaciones de níquel NC con un tamaño de grano medio $d = 10\text{nm}$, demostraron que la propagación de grietas en el modo I, se produce por descohesión intra granular mediada por un mecanismo que implica la coalescencia de los nano-poros que se forman en el frente de la grieta [65]. Además, se observa deformación plástica derivada de dislocaciones completas y parciales en los granos vecinos.

De acuerdo con lo expuesto por Dao en [10], los mecanismos de deformación relacionados con las fuentes de Frank-Read¹ intragranular y el endurecimiento del bosque de dislocaciones (forest dislocation hardening en inglés)², que son los más frecuentes en materiales cristalinos convencionales (escala microscópica), no operan de manera eficaz en materiales NC. A esta escala los procesos dominantes son aquellos mediados por la interacción entre las dislocaciones parciales (o las perfectas) con las fronteras de grano. Sólo una pequeña cantidad de plasticidad puede ser acumulada a través de procesos asociados con el deslizamiento/cizallamiento de las fronteras de grano. Estos nuevos avances motivaron la aparición de modelos analíticos mecanicistas y cuantitativos y de mecanismos basados cálculos constitutivos provenientes de la mecánica de medios continuos, que pueden capturar de manera realista las mediciones experimentales y la dependencia del tamaño de grano del comportamiento esfuerzo deformación, sensibilidad a la rata de deformación incluso el límite de ductilidad.

Pese a la gran cantidad de trabajo tanto teórico como experimental en el campo de la deformación de los materiales NC, aún existen muchos interrogantes por resolver. Se citan a continuación algunas de las más relevantes: *i*) es importante verificar que las observaciones obtenidas mediante microscopía de transmisión electrónica (TEM) in situ o ex situ en

¹ Cuando un cristal se deforma, para que se produzca el deslizamiento, deben generarse dislocaciones en el material. En ciencia de los materiales, una fuente Frank-Read es un mecanismo que explica la generación de múltiples dislocaciones en planos específicos bien separados conocidos como planos de deslizamiento, cuando los cristales experimentan deformación.

² El endurecimiento del bosque de dislocaciones (forest dislocation hardening en inglés) es un modelo que explica la deformación plástica de los materiales a escala nano-métrica, en términos de la interacción de las dislocaciones, cuya existencia se asume de antemano. De acuerdo con este modelo, la dureza de un material se interpreta como el incremento en el esfuerzo cortante requerido, para mover una dislocación a través de un “bosque” de dislocaciones, como una función de la densidad de dislocaciones en dicho bosque.

materiales NC, son realmente procesos en volumen (bulk en inglés); *ii*) las simulaciones basadas en MD son necesarias para entender detalladamente los procesos de deformación asociados con el hermanamiento (twins en inglés) de las fronteras de grano en materiales NC; *iii*) falta aún desarrollar modelos detallados de fatiga y fractura basados en mecánica para materiales NC, similares a los utilizados ampliamente en materiales a escala macroscópica y en aplicaciones ingenieriles; *iv*) sigue siendo un reto el desarrollo de modelos basados en mecanismos que pueden capturar detalladamente las características de las fronteras de grano (GBs), fronteras de grano con ángulos diferentes, defectos preexistentes, átomos intersticiales diferentes a los de la composición química, etc.); *v*) No existe aún una descripción cuantitativa de la deformación debida al hermanamiento de las fronteras de grano (twining en inglés) en materiales NC; *vi*) Se necesitan modelos más definitivos y rigurosos para describir la dinámica del crecimiento de grano durante la deformación y *vii*) Se deben desarrollar modelos constitutivos que puedan guiar cuantitativamente los experimentos para la optimización de las propiedades mecánicas.

1.2.2 Deformación plástica en aleaciones Fe-Cr NC

Las aleaciones basadas en Fe son ampliamente utilizadas en la industria nuclear como materiales estructurales usados en el diseño y construcción de reactores de fusión nuclear [67-69]; y las aleaciones binarias Fe – Cr son de especial interés porque no se produce transmutación nuclear en sus elementos constituyentes cuando es irradiado con neutrones [70,71]. Sin embargo, la exposición a ambientes extremos, conduce a una severa degradación de sus propiedades mecánicas del material, comprometiendo de esta forma la vida de servicio y la confiabilidad de los componentes. Para remediar esta dificultad es necesario entender completamente la formación y evolución de los defectos a nano escala, que dicha exposición da lugar, y como ellos afectan las propiedades mecánicas macroscópicas que gobiernan el rendimiento y la fiabilidad del componente. Existe una gran cantidad de trabajos tanto teóricos como experimentales orientados a la investigación de las propiedades mecánicas y el entendimiento de los mecanismos subyacentes, asociados con los efectos de la radiación sobre las aleaciones de Fe – Cr, véase por ejemplo las referencias [73-85].

El tema de la movilidad de las dislocaciones y su relación con los mecanismos de deformación plástica en metales NC ferríticos, ha sido abordado entre otros por Gilbert, Queyreau et al., [86] quienes derivaron relaciones analíticas para describir este fenómeno en las dislocaciones de tornillo en α Fe. Estas relaciones han sido usadas en el marco de la dinámica de dislocaciones (DD) por Zbib, de La Rubia et al., [87] quienes proponen que la movilidad de las dislocaciones de tornillo puede calcularse como una fracción de la movilidad de las dislocaciones de borde. De igual forma, Mastorakos *et al.*, [88, 89] llevaron a cabo simulaciones de DM con muestras de aleaciones de Fe con varias concentraciones de Ni y Cr para determinar que el mecanismo de deformación más importante en estructuras cristalinas bcc, es el movimiento de las dislocaciones de tornillo, y que el papel de las dislocaciones borde no es del todo insignificante. Otros resultados similares obtenidos de simulaciones de DM relacionados con la movilidad de las dislocaciones y su interacción con los poros y otros defectos, en aleaciones de Fe con varias concentraciones de Ni y Cr, aparecen reportados en [90-94].

En 2011 Mastorakos & Zbib [95] publicaron un trabajo en el que se estudia los efectos de la concentración sobre la movilidad dislocaciones, basándose en las simulaciones atómicas referenciadas en [88,89, 96], las cuales se llevaron a cabo en los sistemas: $\alpha - \text{Fe}$, $\text{Fe} - \text{Ni}$ y $\text{Fe} - \text{Cr}$ [86]. Para los dos últimos sistemas, consideraron cuatro concentraciones diferentes de níquel y de cromo (5%, 10%, 15% y 20%). Los resultados obtenidos revelan que, la movilidad de las dislocaciones de borde es mayor en los sistemas $\text{Fe} - \text{Ni}$ en comparación con los sistemas $\alpha - \text{Fe}$ y aumenta con la concentración de Ni. También establecieron que, la movilidad de las dislocaciones en los sistemas $\text{Fe} - \text{Cr}$ es comparable a la de hierro puro, aunque mayor, en aproximadamente un 5%. La movilidad de las dislocaciones de borde es superior en las aleaciones en comparación con el Fe puro lo cual está respaldado por las observaciones experimentales referenciadas en [95-97], que muestran una mayor densidad de dislocaciones de tornillo en aleaciones, debido a que las dislocaciones de borde son muy rápidas y desaparecen en superficie de la muestra.

Los trabajos reseñados anteriormente se concentran en las dislocaciones y su interacción como mecanismo primario responsable de la deformación en las aleaciones de Fe con un alto porcentaje de Cr en peso que varía entre 10% y 30%, y un rango de temperaturas que varía entre 570K y 770K. En 2012 Xia Y. Z et al, [98] publicaron un trabajo en el que además de calcular algunos índices mecánicos claves para caracterizar aleaciones $\text{Fe} - \% \text{Cr}$, demuestran, usando tanto nano-indentación y como un modelo de plasticidad basado en elementos finitos que, para aleaciones $\text{Fe} - 15\% \text{Cr}$, $\text{Fe} - 30\% \text{Cr}$, $\text{Fe} - 30\% \text{Ni}$ y $\text{Fe} - 15\% \text{Cr} - 15\% \text{Ni}$, existen planos de deslizamiento preferenciales en lo que se presenta tanto plasticidad incipiente (nucleación de dislocaciones) como plasticidad continua y que dicho planos son aquellos que presentan los valores más grandes del esfuerzo cortante resuelto. Los autores demuestran que además que al analizar las cargas asociadas con las inhomogeneidades que se presentan al inicio del proceso de carga y que están relacionadas con la profundidad de penetración del indentador (pop-in en inglés), es posible determinar la existencia de densidad defectos pre-existente, por lo que siguen que este mecanismo de deformación, debe tenerse en cuenta para análisis futuro de los mecanismos de deformación.

Recientemente, en 2014 Joa et. al, [99] presentaron un teoría para describir la deformación plástica de metales fcc, basada en la identificación de un solo parámetro derivado de las barreras de energía intrínsecas. Este parámetro se define según

$$\gamma_d = \frac{\gamma_{sf}}{(\gamma_{usf} - \gamma_{sf})}$$

donde γ_{sf} representa la energía de por falla de apilamiento y γ_{usf} representa la energía inestable de fallas por apilamiento, en la curva de energía planar por falla generalizada. Este parámetro se puede determinar midiendo el número de granos deformados en diferentes modos después de la aplicación de un esfuerzo en un material policristalino o mediante la inspección del rango de orientación para la activación de modos de deformación en un monocristal. De acuerdo con los autores, la teoría propuesta basada en el análisis de este parámetro, establece una ruta hacia el diseño y la búsqueda de nuevos materiales con base en el control de la textura. Proponen además como trabajos futuros, la incorporación de los efectos del tamaño de grano, la estructura de límite de grano, la temperatura, la tasa de deformación y su aplicación en otras estructuras cristalinas como la bcc de cuyo ejemplo es uno de los materiales objeto de estudio en este trabajo, y la hexagonal compacta (hcc).

Son escasos los trabajos reportados en la literatura relacionados específicamente con los mecanismos de deformación aleaciones en aleaciones ferríticas. Ellas están clasificadas como metales NC, por lo tanto, muchas de las observaciones referenciadas anteriormente pueden lógicamente ser aplicables a la hora de estudiar sus mecanismos de deformación, como bien se ilustra en [3, 9, 11]. Sin embargo en investigaciones relacionadas con, por ejemplo, la influencia de la tasa de deformación, el tamaño de los granos en los especímenes, el tipo y la orientación de la carga en diferentes rangos de temperatura, incluida la temperatura ambiente, sobre las propiedades mecánicas de esta aleación, es aún un tema por explorar.

1.2.3 Deformación plástica en cerámicos NC

La gran demanda que existe actualmente por materiales capaces de soportar ambientes altamente oxidantes, temperaturas a las cuales muchos metales se funden o se vuelven dúctiles y que presenten una respuesta a la deformación plástica con potencialidades para aplicaciones tecnológicas, ha despertado un gran interés por el estudio de lo cerámicos NC.

Sus aplicaciones se extienden desde la industria refractarias, en la industria de los componentes electrónicos, hasta el campo de la cirugía ortopédica moderna, donde se están empleando como reemplazo de las aleaciones metálicas, con el fin de extender la vida útil de las prótesis y de esta forma reducir las tasas de desgaste y la liberación de iones, mecanismo que se presume, es el responsable de las reacciones inflamatorias en los tejidos [100, 101].

Al igual que en los metales NC, el gran interés en los cerámicos NC proviene de las expectativas que despiertan observaciones experimentales que demuestran que estos materiales poseen propiedades mecánicas significativamente superiores comparadas con las de sus contraparte con dimensiones en el orden macroscópico [102, 105]. Entre estas propiedades se incluyen una alta dureza, alta tenacidad a la fractura, alta resistencia a la abrasión y baja densidad, aun cuando se sabe que los cerámicos son normalmente frágiles. A pesar que las mejoras en las propiedades mecánicas a menudo están asociadas con la reducción en el tamaño de grano, se ha propuesto que los cerámicos nano-estructurados podrían también exhibir un deterioro de las mismas debido al efecto Hall-Petch inverso [45]. Tal comportamiento observado en metales NC mediante simulaciones basadas en DM [15, 29, 30] y experimentos [106], ha sido atribuido a la transición de la plasticidad mediada por las dislocaciones, para tamaños de grano grande, a la plasticidad mediada por las fronteras de grano deslizantes, para tamaños de grano pequeños [107, 108]. Sin embargo, para el caso de los cerámicos NC, aún no se cuenta con el conocimiento de un mecanismo similar.

Szlufarska, Nakano, y Vashishta [109] por ejemplo, usaron simulaciones de dinámica molecular para examinar la dependencia de los mecanismos de deformación con el tamaño de grano de carburo de silicio (SiC) NC durante pruebas de nano-indentación. Esta nano-estructura es similar a un sistema de dos fases, donde la fase amorfa blanda ubicada en las fronteras de grano determina la tenacidad del material, mientras que la fase cristalina más dura determina la resistencia a la fluencia. La correlación entre la dinámica atómica asociada con la aplicación de la carga y los desplazamientos observada en las simulaciones ha revelado cuatro regímenes característicos. En el contacto inicial la dinámica es puramente elástica. Con el aumento de la carga, el flujo plástico de la fase amorfa produce un pequeño cambio en la pendiente de la curva de carga y una pequeña histéresis entre las curvas de carga y

descarga. Debido a que la fase amorfa muestra sólo una pequeña cantidad de fluencia, los granos se mueven en forma concertada, con una zona de deformación elástica que se extiende más allá de la región ubicada directamente por debajo del indentador. Esta observación de un movimiento cooperativo de los granos, está relacionada con el modelo descrito anteriormente para la formación de poros en metales nano-cristalinos fracturados. A una carga aún mayor, las fronteras de grano amorfas del SiC evidencian deformación plástica significativa, y los movimientos de los granos se desacoplan. En el régimen de carga final, se produce deformación plástica al interior de los granos que se encuentran directamente debajo del indentador, y se observan eventos individuales, tales como el desplazamiento de las dislocaciones al interior de granos individuales. Esta simulación es un excelente ejemplo de cómo los granos al interior un sólido nano-estructurado pueden responder tanto de manera cooperativa, como de modo individual dependiendo de la estructura y el grado de deformación mecánica.

1.2.4 Deformación plástica en MgO NC

El MgO es un material de gran importancia para las ciencias de la Tierra y la física de estado sólido: es uno de los minerales más abundantes en la Tierra (especialmente su manto inferior) y un material prototipo para un gran grupo de óxidos iónicos. Posee un punto de fusión de 3.125 K a presión ambiente razón por la cual es de gran demanda en aplicaciones relacionadas con ingeniería térmica y aeroespacial, componentes estructurales en dispositivos electrónicos y de medición de temperatura como en termocuplas donde existe una gran necesidad de materiales estructurales capaces de resistir ambientes oxidantes y preservar la integridad estructural a temperaturas muy altas.

El MgO mono cristalino ha sido estudiado ampliamente en la década de los 60' con la esperanza de manipular el grado de movilidad sus dislocaciones y producir MgO policristalino dúctil. Este objetivo no se ha logrado aún por lo que todavía el MgO es considerado más, como un material semi frágil, que como un material dúctil.

A partir de los trabajos de Parker et al [110]., sobre la deformación de monocristales de MgO a temperatura ambiente, se le ha prestado mucha atención a los factores que afectan el comportamiento mecánico de este tipo de estructuras [111-115]. Se ha demostrado que los monocristales de MgO experimentan fluencia a lo largo de los sistemas de deslizamiento $\{110\}\langle 110 \rangle$ y $\{100\}\langle 110 \rangle$ y que estos últimos contribuyen a la deformación plástica del MgO policristalino a temperaturas alrededor de 600°C. Además los planos de deslizamiento dependen de la dirección y la naturaleza de la carga aplicada. Por ejemplo para monocristales cargados a compresión en la dirección $\langle 111 \rangle$ se ha encontrado que los planos de deslizamientos preferenciales son $\{110\}\langle 110 \rangle$.

R. J. Stokes et al., [116] por su parte, consideran que ciertas propiedades mecánicas del MgO están definidas de la siguiente manera: la resistencia mecánica y la fluencia por el comportamiento de las dislocaciones y el comportamiento a fractura por las bandas de deslizamiento características. Demostraron además que en el MgO las dislocaciones producidas durante el crecimiento del cristal, no se mueven cuando el esfuerzo aplicado se acerca a valores aproximados al esfuerzo teórico cortante resuelto (SSR), y proponen la necesidad de distinguir entre la densidad de dislocaciones móviles y la densidad total de

dislocaciones, debido a que al menor esfuerzo de contacto debido a esfuerzos Hertzianos³ pueden introducirse nuevas dislocaciones que se mueven fácilmente a valores de esfuerzos muy bajos.

A presión ambiente, la deformación plástica en mono-cristales de MgO puede ser explicada, dependiendo del intervalo de temperaturas investigado, por: *i*) la acción simultánea de fricción en la red cristalina, *ii*) el mecanismo de endurecimiento por la presencia de impurezas y *iii*) la interacción elástica dislocación-dislocación. A baja temperaturas, esto es, la temperatura de transición ($T_a \approx 450K$) llamada temperatura atérmica, se mide en la red cristalina, una gran fricción entre los dos sistemas de deslizamiento observados experimentalmente ($1/2 \langle 110 \rangle \{110\}$). En ambos sistemas de deslizamiento, el proceso de nucleación de pliegues apareados (kink-pair en inglés)⁴ es el mecanismo de que controla la rata de deslizamiento, mientras que el movimiento lento de las largas dislocaciones de tornillo de plástico, controlan la deformación plástica [117-120].

A temperaturas intermedias, la fricción en la red es menos importante y la interacción de las dislocaciones con elementos de soluto empiezan a afectar el esfuerzo de fluencia del MgO (σ_y cae de 140 Mpa a 30 Mpa) [121]. A temperaturas superiores a la temperatura de transición atérmica ($T > T_a$), se espera que nuevas mecanismos de deformación influyan en las propiedades plásticas del MgO. Las microestructuras durante la deformación están hechas de segmentos de dislocaciones curvas y desechos pequeños [122]. Independiente del sistema de deslizamiento activo o de la concentración de impurezas, a este régimen de temperatura, el esfuerzo de fluencia del MgO se mantiene por debajo de 10 MPa [123, 124]. Aunque el MgO recientemente se ha convertido en uno de los materiales más adecuados para investigar la plasticidad de pequeña escala [125,126], existen muy pocos análisis cuantitativos de los mecanismos elementales que controlan su deformación a altas temperaturas ($T > T_a$) [125-127].

Se ha demostrado tanto en experimentos como en las simulaciones atomísticas que, a escala nano-métrica, los fenómenos relacionados con el tamaño influyen en las propiedades mecánicas a través de la combinación de efectos de superficie y efectos de núcleo [128, 129]. Este efecto del tamaño involucra también el régimen de la deformación plástica del cual, teorías basadas en los modelos “single-arm dislocation source model” o “the dislocation nucleation/starvation model” [130,131], tratan de proporcionar una descripción única del principio conocido actualmente como “más pequeño es más resistente”. Sin embargo, la mayoría de estos estudios se realizan sobre los metales, especialmente los fcc, y sólo unos

³ Así se le llama a los esfuerzos inducidos en dos sólidos elásticos en contacto cuando se les aplica una carga. Una teoría para calcular el área de contacto y la presión entre las dos superficies y predecir la compresión resultante y el esfuerzo inducido en los objetos fue desarrollada por Hertz. Lo cual da origen al nombre de los esfuerzos referidos.

⁴ La nucleación, formación y migración de pliegues apareados (kink-pair en inglés) son procesos mediado por fluctuaciones térmicas conocidas como potencial de Peierls. Consiste en la formación de dos pliegues opuestos que migran a lo largo de la línea de la dislocación.

pocos trabajos se han dedicado a la cerámica [132 -135]. En 2015 Issa I et al., [136] publicaron un trabajo en el que estudian el comportamiento mecánico del MgO usando pruebas in situ compresión in situ usando TEM y simulaciones de dinámica molecular con nano-cubos mono-cristalinos. Los resultados muestran que el MgO mono-cristalino exhibe una alta resistencia y una deformación homogénea amplia sin llegar a falla. El análisis TEM de bandas de contraste sugiere posible deslizamiento el posible plano de deslizamiento {110}. Estos resultados son confirmados por las simulaciones de compresión basadas en dinámica molecular, en las que la nucleación de dislocaciones coincide con el inicio de la deformación plástica. Las dislocaciones se nuclean de los bordes, las esquinas o las superficies de los especímenes (nano-cubos). Contrariamente a lo que se observa en volumen (bulk) en monocristales, las dislocaciones tienden a ser curvas, tanto en los experimentos como en la simulación, lo cual se debe al alto esfuerzo experimentado por la muestra durante el ensayo de compresión. No obstante a que muestran algunos resultados interesantes respecto algunas propiedades mecánicas del MgO, no abordan de manera clara temas como la influencia del tamaño del espécimen, la naturaleza de la prueba y velocidad del indentador, por ejemplo, sobre los mecanismos de deformación del material. De igual manera los aportes en cuanto a la física subyacente en dichos mecanismos, no está suficientemente explicados.

Capítulo 2

Metodología de la simulación atomística

2.1. Introducción

El desarrollo de los computadores y su aplicación a la resolución de problemas científicos, ha motivado el uso de una tercera metodología en la investigación científica conocida como la simulación computacional. Este método, de carácter complementario y/o alternativo a los modos convencionales de hacer ciencia, el experimental y el teórico, ha ejercido un fuerte impacto en prácticamente todos los campos de la ciencia, gracias en gran parte al desarrollo casi exponencial del poder de cómputo en las cuatro últimas décadas.

El objetivo de la simulación computacional es en principio, resolver los modelos teóricos en su total complejidad mediante la resolución numérica de las ecuaciones involucradas haciendo uso intensivo y extensivo de computadores. En efecto, un buen modelo computacional no sólo permite reproducir experimentos de laboratorio sino que además, gracias a que es posible variar libremente los parámetros utilizados permite también probar modelos teóricos existentes en rangos de parámetros eventualmente imposibles de alcanzar experimentalmente, resolviendo de esta manera conflictos entre la explicación teórica y la observación.

La técnica de la simulación computacional fue introducida inicialmente como una herramienta para tratar sistemas de muchos cuerpos a comienzo de la década de los '50, con el trabajo pionero de Nicholas Metropolis *et al.* [137]. Más tarde, motivados por los resultados obtenidos en el estudio de líquidos y la afinidad con la mecánica estadística, su aplicación se extendió rápidamente a disciplinas tan diversas como física de fluidos, la física de la materia condensada, física nuclear, la ciencia de materiales y más recientemente, en áreas tales como la secuenciación del ADN, el diseño de fármacos, el análisis financiero y el pronóstico del tiempo.

En este trabajo se usan simulaciones computacionales para estudiar la respuesta mecánica de: (i) la aleación Fe – Cr sometida a altas ratas de deformación, durante pruebas de tensión simple uniaxial y (ii) el MgO sometido a pruebas de nano-indentación a presión y temperatura ambiente. La técnica de simulación computacional usada en este trabajo es la DM. A continuación se describe en que consiste esta técnica, las bases teóricas sobre las que se fundamenta y los algoritmos numéricos utilizados en su aplicación. Esta descripción se basa en las referencias [31, 32, 138].

2.2. Dinámica Molecular

La DM puede ser definida como un método de rastreo o seguimiento de partículas.⁵ Desde el punto de vista operacional, es un método para generar las trayectorias de un sistema de N partículas mediante la integración numérica de las ecuaciones de Newton del movimiento, con una especificación aproximada del potencial de interacción atómico y las condiciones iniciales y de frontera adecuadas.

⁵ En adelante la palabra partícula se utiliza indistintamente para hacer referencia a átomos, iones o moléculas.

La suposición sobre la que se fundamenta esta técnica, consiste en que es posible tratar los iones y electrones constituyentes del sistema objeto de estudio, como entidades individuales que siguen las leyes de la mecánica clásica. Cuando esta aproximación no es lo suficientemente razonable, entonces es necesario considerar los movimientos de ambos, los iones y los electrones. Es posible entonces distinguir dos versiones de DM, la clásica y la *ab initio*, en la primera se tratan los átomos como entidades clásicas, con la posición y la velocidad o el momentum como observables básicos. En la última se tratan por separado los grados de libertad iónicos y electrónicos, y se describen los electrones en términos de una función de onda. En este trabajo se utiliza la DM clásica.

El procedimiento que se sigue en una simulación basada en DM, se estructura de acuerdo con lo expuesto en [31] y se representa en el diagrama de flujo de la figura 2. A continuación se comentan algunas etapas en el procedimiento descrito en la citada figura.

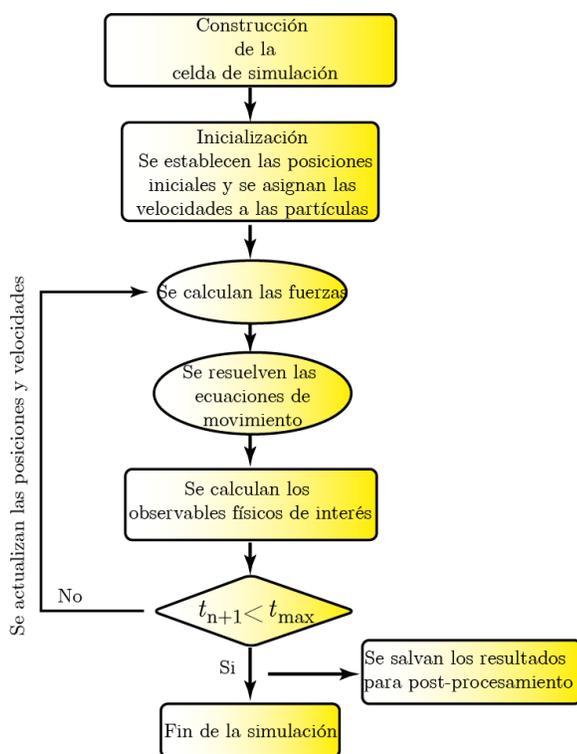


Figura 2. Diagrama de flujo de una simulación basada en MD

2.2.1 Inicialización

Esta parte de la simulación se resume en la información contenida en las entradas (los dos primeros bloques de la figura 2).

El primer paso en el diseño de la simulación consiste en construir una caja de simulación para tal fin. Esta es una representación a escala del sistema que se pretende estudiar. En ella se colocan las partículas constituyentes del sistema. Las posiciones iniciales de las partículas deben, por su puesto, ser compatibles con la estructura que se desea simular.

En un instante t cualquiera, las posiciones de las partículas se representan mediante el vector

$$\mathbf{r}(t) = \{\mathbf{r}_1(t), \mathbf{r}_2(t), \mathbf{r}_3(t), \dots, \mathbf{r}_N(t)\} \in \mathbb{R}^{3N}.$$

Donde \mathbf{r}_i representa las tres coordenadas de la i – esima partícula. La simulación comienza con el sistema en una configuración inicial prescrita, $\mathbf{r}(t_0)$ y velocidad $\dot{\mathbf{r}}(t_0)$ en el instante t_0 . A medida que la simulación avanza, las partículas experimentan cambios en su posición a través de una secuencia de pasos en el tiempo de la forma:

$$\mathbf{r}(t_0) \rightarrow \mathbf{r}(t_1) \rightarrow \mathbf{r}(t_2) \dots \rightarrow \mathbf{r}(t_L),$$

Donde $t_k = t_0 + k\Delta t$, $k = 1, 2, \dots, L$, y Δt es el paso utilizado para discretizar la variable tiempo. La simulación avanza para L número de pasos y cubre un intervalo de tiempo $L\Delta t$.

Las velocidades como tal, no son necesarias para describir la evolución en el tiempo del sistema, sin embargo, estas junto con las posiciones de las partículas son necesarias para describir el espacio configuracional.

2.2.2 Cálculo de las fuerzas

La información acerca de las interacciones entre las N partículas que constituyen el sistema, está contenida en el potencial interatómico. Este potencial está representado por una función de la forma $U(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{r}_3, \dots, \mathbf{r}_N)$ que depende exclusivamente de las coordenadas de las partículas en una forma tan simple o complicada dependiendo de la naturaleza del sistema. En general U representa la energía potencial del sistema para una configuración dada de las partículas.

Las fuerzas de interacción en un sistema de muchas partículas con una energía potencial U , se obtienen del gradiente de la energía potencial con respecto a las posiciones, esto es

$$\mathbf{F}_i = -\nabla_{\mathbf{r}_i} U(\mathbf{r})$$

De acuerdo con la ecuación anterior, la energía total del sistema $E = K + U$, debe conservarse. En la ecuación anterior, K representa la energía cinética instantánea del sistema, que se calcula mediante

$$K = \frac{1}{2} m \sum_{i=1}^N \dot{\mathbf{r}}_i \cdot \dot{\mathbf{r}}_i = \frac{1}{2} m \sum_{i=1}^N \mathbf{v}_i \cdot \mathbf{v}_i,$$

donde \mathbf{v}_i es la velocidad de la i – esima partícula del sistema. En esta última ecuación, se asume que todas las partículas tienen la misma masa m .

2.2.2.1 Integración de las ecuaciones de movimiento

Las trayectorias de las partículas en la versión clásica de la DM, se determinan solucionando numéricamente las ecuaciones de Newton del movimiento para cada partícula i del sistema, las cuales están dadas por

$$\mathbf{F}_i = m_i \mathbf{a}_i \tag{1}$$

En (1), m_i representa la masa, \mathbf{a}_i la aceleración de la i – esima partícula y \mathbf{F}_i representa la fuerza neta externa que actúa sobre ella; producto de las interacciones con las otras partículas.

Como puede notarse la DM es un método determinístico. Dado que el potencial del sistema está descrito por U , y teniendo en cuenta el supuesto de que $m_i = m$ para todo $i = 1, 2, \dots, N$ y que además, $\mathbf{a}_i = \ddot{\mathbf{r}}_i$, entonces la ecuación (1) puede reescribirse como

$$\mathbf{F}_i = m\ddot{\mathbf{r}}_i = -\nabla_{\mathbf{r}_i} U(\mathbf{r}), \quad i = 1, 2, \dots, N \quad (2)$$

La ecuación (2) representa el conocido problema de N -cuerpos, el cual como se sabe, es imposible de resolver analíticamente para $N > 2$. La ecuación (2) en sí misma, un sistema acoplado de N ecuaciones diferenciales ordinarias de segundo orden que debe ser resuelto numéricamente durante la simulación basada en DM.

2.2.2.2 Algoritmo de integración en el tiempo

La solución de la ecuación (2) requiere de la implementación de un algoritmo de integración en el tiempo que se basa en el esquema numérico de las diferencias finitas. El esquema de integración más utilizado, por su facilidad en cuanto a la implementación, su precisión y estabilidad, es el algoritmo de Verlet [139] el cual se construye desarrollando primero dos expansiones en serie de Taylor de segundo orden para la posición, una hacia adelante y otra hacia atrás en el tiempo, esto es

$$\mathbf{r}(t + \Delta t) = \mathbf{r}(t) + \mathbf{v}(t)\Delta t + \frac{1}{2}\mathbf{a}(t)(\Delta t)^2 + O(\Delta t^3), \quad (3)$$

$$\mathbf{r}(t - \Delta t) = \mathbf{r}(t) - \mathbf{v}(t)\Delta t + \frac{1}{2}\mathbf{a}(t)(\Delta t)^2 + O(\Delta t^3) \quad (4)$$

Donde, $\mathbf{v}(t) = \dot{\mathbf{r}}(t)$, $\mathbf{a}(t) = \ddot{\mathbf{r}}(t)$ y luego se suman miembro a miembro las ecuaciones (3) y (4) para obtener su forma básica, dada por

$$\mathbf{r}(t + \Delta t) = 2\mathbf{r}(t) - \mathbf{r}(t - \Delta t) + \ddot{\mathbf{r}}(t)(\Delta t)^2 + O(\Delta t^3) \quad (5)$$

La aceleración de la i -ésima partícula del sistema en cualquier instante $\mathbf{a}(t)$, se obtiene de la ecuación (2) mediante

$$\mathbf{a}(t) = \ddot{\mathbf{r}}(t) = -\frac{1}{m}\nabla_{\mathbf{r}_i} U(\mathbf{r}^{3N}(t)) \quad (6)$$

2.2.3 Esquema del algoritmo de Verlet para la velocidad

La versión básica del algoritmo de Verlet expresada mediante las ecuaciones (5) y (6), no genera directamente las velocidades y estas, en dinámica molecular, son necesarias para calcular la energía cinética K y la temperatura T . Dado que verificar la conservación de la energía E en cada paso del tiempo, es la prueba definitiva para determinar si la simulación ha sido implementada correctamente, entonces, la evaluación de las velocidades se constituye, por sí solo, en un paso muy importante dentro de la simulación.

Una mejor implementación del algoritmo de Verlet básico, a partir del cual se obtienen las posiciones, velocidades y aceleraciones en el instante $t + \Delta t$ a partir de las mismas cantidades evaluadas en el instante t , es conocido el esquema de Verlet para la velocidad [140-142]. Este utiliza un enfoque similar al algoritmo básico pero incorpora explícitamente la velocidad, resolviendo el problema en el primer paso de tiempo. Su deducción se presenta a continuación.

Si en la ecuación (4) se sustituye t por $t + \Delta t$, se tiene

$$\mathbf{r}(t) = \mathbf{r}(t + \Delta t) - \mathbf{v}(t + \Delta t)\Delta t + \frac{1}{2}\mathbf{a}(t + \Delta t)(\Delta t)^2 + O(\Delta t^3)$$

Sumando miembro a miembro la ecuación (3) con la ecuación anterior se obtiene

$$\begin{aligned} \mathbf{r}(t + \Delta t) + \mathbf{r}(t) &= \mathbf{r}(t) + \mathbf{r}(t + \Delta t) + \mathbf{v}(t)\Delta t - \mathbf{v}(t + \Delta t)\Delta t \\ &+ \frac{1}{2}\mathbf{a}(t)(\Delta t)^2 + \frac{1}{2}\mathbf{a}(t + \Delta t)(\Delta t)^2 + O(\Delta t^3) \end{aligned}$$

Resolviendo la ecuación anterior para $\mathbf{v}(t + \Delta t)$, se obtiene

$$\mathbf{v}(t + \Delta t) = \mathbf{v}(t) + \frac{1}{2}\mathbf{a}(t)(\Delta t) + \frac{1}{2}\mathbf{a}(t + \Delta t)(\Delta t) + O(\Delta t^2)$$

Sustituyendo el desarrollo en serie de Taylor de primer orden, hacia adelante, medio paso en el tiempo, para la velocidad $\mathbf{v}(t)$, dado por

$$\mathbf{v}(t + \Delta t) = \mathbf{v}\left(t + \frac{\Delta t}{2}\right) + \mathbf{a}(t)\frac{\Delta t}{2} + O(\Delta t^2)$$

y

$$\mathbf{r}(t + \Delta t) = \mathbf{r}(t) + \mathbf{v}\left(t + \frac{\Delta t}{2}\right)\Delta t + \frac{1}{2}\mathbf{a}(t + \Delta t)(\Delta t)^2 + O(\Delta t)^3$$

El esquema estándar de implementación de este algoritmo es el siguiente:

1. Se calcula

$$\mathbf{v}\left(t + \frac{\Delta t}{2}\right) = \mathbf{v}(t) + \frac{1}{2}\mathbf{a}(t)(\Delta t) \quad (7)$$

2. Se determina

$$\mathbf{r}(t + \Delta t) = \mathbf{r}(t) + \mathbf{v}\left(t + \frac{\Delta t}{2}\right)\Delta t \quad (8)$$

3. Se obtiene $\mathbf{a}(t + \Delta t)$ del potencial $V(\mathbf{r}(t + \Delta t))$, de la siguiente manera

$$\mathbf{a}(t + \Delta t) = -\left(\frac{1}{m}\right)\nabla V(\mathbf{r}(t + \Delta t)) \quad (9)$$

4. Por último se obtiene

$$\mathbf{v}(t + \Delta t) = \mathbf{v}\left(t + \frac{\Delta t}{2}\right) + \frac{1}{2}\mathbf{a}(t + \Delta t)(\Delta t) \quad (10)$$

Nótese, que en este algoritmo se supone que la aceleración $\mathbf{a}(t + \Delta t)$ sólo depende de la posición $\mathbf{r}(t + \Delta t)$, y no de la velocidad $\mathbf{v}(t + \Delta t)$. Es posible demostrar que el orden del error en el algoritmo de Verlet para la velocidad es del mismo orden que el de Verlet básico.

Existen otros algoritmos de integración que no se reseñan aquí pero que también son ampliamente utilizados en dinámica molecular, como por ejemplo, el algoritmo leap-frog [143] y los algoritmos predictor-corrector propuestos por Gear [144].

2.2.4 Aspectos básicos inherentes a la modelación computacional basada en DM

Se describen a continuación de manera breve, siguiendo las ideas propuestas en [28,29], algunos de los aspectos inherentes a la modelación basada en DM que requieren especial atención.

2.2.4.1 Geometría y densidad del sistema

El sistema a simular se representa típicamente por una supercelda en forma de paralelepípedo, la cual se le conoce como celda o caja de simulación. Dentro de esta supercelda se ubican las N partículas constituyentes del sistema ya sea, o bien de modo regular, como en el caso en que se desee modelar un sistema cristalino, o bien de manera aleatoria como en el caso en el que se desee modelar un gas o un líquido.

Una vez definido el número N de partículas del sistema que se desea simular, el próximo paso es escoger que densidad de partículas ρ del sistema. La escogencia de ρ es equivalente a la escogencia del volumen del sistema a partir de la densidad, esto es $\rho = N/\Omega$, donde Ω representa el volumen de la supercelda.

2.2.4.2 Condiciones de frontera periódicas

Cuando los efectos de superficie no son importantes en el estudio que se pretende realizar, es decir cuando la simulación está orientada al estudio de propiedades en volumen (bulk), se dice que el sistema no tiene superficies libres. Esta restricción se introduce en la estructura de la simulación mediante las condiciones de frontera periódicas (PBC por sus siglas en inglés); véase la figura 3.

Siguiendo lo expuesto por Ecorlessi en [145], el uso de las PBC es equivalente a imaginar que la celda de simulación se replica infinitas veces mediante una traslación rígida en las tres direcciones cartesianas, de modo que se llena completamente el espacio. Matemáticamente es como sigue. Si una de las partículas del sistema se encuentra en la posición \mathbf{r} dentro de la caja, se asume que esta partícula realmente representa un conjunto infinito de partículas localizadas en

$$\mathbf{r} + l\mathbf{e}_1 + m\mathbf{e}_2 + n\mathbf{e}_3; \quad (l, m, n \in \mathbb{Z}),$$

donde \mathbf{e}_i ; $i = 1, 2, 3$ representan los vectores correspondientes a lo largo de las aristas de la caja de simulación. Todas esas partículas, llamadas partículas imágenes se mueven juntas, pero realmente solo una de ellas está representada en el código computacional.

El punto clave es que ahora cada partícula i en la caja, debe ser vista como si interactuara no solo con otras partículas j de la caja, sino también con sus imágenes en las cajas cercanas. Esto es, las interacciones pueden viajar a través de las fronteras de la caja. En efecto, puede inferirse claramente que: *i*) virtualmente se han eliminado los efectos superficiales sobre el sistema, y *ii*) la posición de las fronteras de la caja no tienen efecto, esto es, una operación de traslación sobre la caja con respecto a las partículas deja las fuerzas inalteradas. Pero el efecto neto de las PBC es que el número de partículas del sistema se conserva durante la

simulación, y si el volumen de la celda de simulación no cambia, la densidad del sistema también permanece constante.

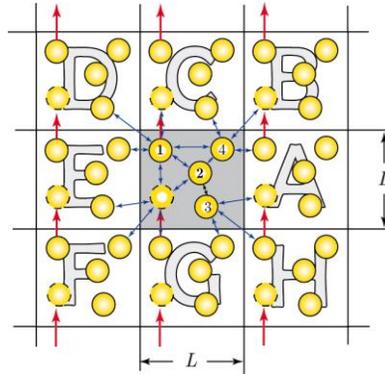


Figura 3. Visualización de las condiciones de frontera periódicas para un sistema en dos dimensiones: los átomos están confinados en una caja fija de lado L , la cual se replica infinitas veces. Esto conduce a que desde su posición del átomo interactúa no solo con átomos contenidos dentro de su propia caja, sino también con sus vecinos más cercanos de las cajas alrededor (flechas azules). De igual forma, los átomos pueden salir o entrar de cada caja por cualquiera de los cuatro lados (flechas rojas). Tomada de [31].

2.2.4.3 Criterio del mínimo de imágenes

Aparentemente el uso de las PBC trae como consecuencia el incremento de manera significativa, del número de pares de átomos interactuantes. En la práctica esto no es cierto toda vez que los potenciales tienen un rango de interacción (cutoff) corto. Sin embargo, con el objeto de reducir al mínimo, el nivel de complejidad que pueda introducir el uso de las PBC en una rutina de cómputo, se recurre al llamado criterio del mínimo de imágenes o (minimum image criterium del inglés), el cual se enuncia como sigue:

“Entre todas las posibles imágenes j de una partícula i , se selecciona la más cercana, y se desechan las otras. En efecto, solo la más cercana es un candidato para interactuar, todas las otras ciertamente no lo son” [145].

Con estas condiciones de operación en mente, la puesta a punto de las rutinas en DM se simplifican significativamente y por lo tanto, su uso se constituye en un procedimiento común en las simulaciones computacionales.

2.2.4.5 Distancia de corte (cutoff) para la fuerza

La distancia de corte para la fuerza o (force cutoff distance) en inglés es, al igual que el criterio del mínimo de imágenes, una aproximación de uso frecuente en las rutinas para simulaciones computacionales. Se aplica con el objeto de mantener el número de operaciones en las simulaciones en un nivel manejable, ya que el número de pares de átomos separados una distancia r crece con r^2 e incrementa rápidamente. La distancia de corte r_c para la fuerza representa la distancia más allá de la cual un par de partículas cualquiera, simplemente no interactúan entre sí.

2.2.4.6 Lista de vecinos

Un mecanismo de conteo de uso frecuente en las simulaciones de DM es la estructuración de una lista de átomos vecinos (LNA por su siglas en inglés). El objetivo de dicha lista es reducir de manera significativa la cantidad de cálculos en las rutinas para evaluar las energías,

garantizando con ello un ahorro en el tiempo empleado para actualizar las posiciones y velocidades de cada partícula del sistema, cada vez que se realiza un cálculo de la fuerza.

Las interacciones electrostáticas y las no asociadas con algún tipo de enlaces, se calculan usualmente de acuerdo con la LNA, mientras que las interacciones entre átomos lejanos no se toman en cuenta. Todo ello de acuerdo con la r_c y criterio de la imagen mínima referido en las secciones anteriores. La evaluación eficiente de las interacciones partícula-partícula entre pares es un componente clave de cualquier simulación de sistemas atómicos basados en el concepto de partículas. Formalmente, un conjunto de N partículas interactuantes define un problema de N –cuerpos con un costo computacional de orden $O(N^2)$ ⁶. En muchas aplicaciones prácticas, las interacciones partícula-partícula tienen un rango finito o se truncan con el r_c , esto reduce el coste computacional a orden $O(N)$. Si cada partícula puede encontrar su vecino más cercano con el interactúa, en $O(1)$ operaciones. En este orden de ideas, la importancia del uso de la LNA puede medirse en el hecho de que reduce el número de interacciones calculadas en aproximadamente un orden de magnitud. Esta motivación plantea la necesidad de encontrar un compromiso razonable entre la rata de generación de la LNA y la eficiencia en el cálculo de las energías; tema que por sí solo se ha convertido en uno frentes de trabajo orientado a la optimización de los código en DM [146].

Las simulaciones basadas en DM generan información a nivel microscópico, posiciones y velocidades atómicas. La conversión de esta información a los observables macroscópicos como la presión, el tensor de esfuerzo, el tensor de deformación unitaria, la energía, etc., requiere de teorías y estrategias desarrolladas en el ámbito de la mecánica estadística, la cual actúa como un puente entre el mundo de los átomos y el mundo macroscópico observable, a través de la termodinámica. En la siguiente sección se comenta brevemente los fundamentos estadísticos del proceso de medición en las simulaciones basadas en DM.

2.2.5 Observables físicos en DM y la hipótesis ergódica

El proceso de medición de cantidades en DM está ligado al cálculo de promedios en el tiempo, de las propiedades físicas afines con dichas cantidades. En la mecánica estadística, los promedios correspondientes a los observables experimentales se definen en términos de ensambles (conjunto estadístico que representa todos los microestados accesibles al sistema en un estado termodinámico dado), la justificación para ello, se basa en que los resultados obtenidos con esta aproximación, coinciden bastante bien con los resultados experimentales.

Un promedio sobre un ensamble, es un promedio tomado sobre todas las configuraciones posibles del sistema, consideradas simultáneamente. La relación entre los promedios en el tiempo calculados en una simulación de DM y los promedios sobre un ensamble, que son los que representan los observables experimentales, está garantizada por de uno de los axiomas fundamentales de la mecánica estadística: la hipótesis ergódica de Boltzmann [26], la cual establece que: cuando el tiempo es lo suficientemente grande, el promedio en el tiempo de una cantidad A es igual al promedio sobre el ensamble, esto es

$$\langle A \rangle_{\text{tiempo}} = \langle A \rangle_{\text{ensamble}}$$

⁶ El símbolo $O(N)$ denota la complejidad del cálculo o el número total de operaciones requerido para completarlo, donde N representa el número de partículas, en este caso.

La idea básica es que se permita al sistema de evolucionar indefinidamente en el tiempo, de modo que, eventualmente pase a través de todos los estados posibles. Por lo tanto, uno de los objetivos de una simulación de DM es generar suficientes conformaciones representativas de tal manera que esta igualdad se cumpla. Si esto se verifica, la información experimentalmente relevante sobre propiedades estructurales, dinámicas y termodinámicas puede calcularse.

2.2.6 Espacio de fase y espacio de configuración

El concepto de espacio de fase se discute a menudo en lo que respecta a una simulación. El espacio de fase denota un espacio $6N$ dimensional en el cual hay un eje para cada posición y para cada momento canónicamente conjugado. En coordenadas cartesianas, esto significa que hay x, y, z y p_x, p_y, p_z ejes para cada átomo. Un punto en el espacio de fase corresponde a un único microestado del sistema.

La evolución temporal de un sistema puede ser descrita como una trayectoria a través del espacio de fase. Para los sistemas clásicos, la energía se conserva y la trayectoria del espacio de fases se adhiere a una superficie de energía constante.

Los sistemas ergódicos capaces de alcanzar el equilibrio, son capaces también de explorar todas las partes del espacio de fases que tienen la misma energía total constante. Es decir, la trayectoria de un sistema de ergódico visitará todos los puntos en el espacio de fase sobre la hipersuperficie de energía constante con igual probabilidad. Los sistemas no-ergódicos tienen partes del espacio de fases que se dice son, inaccesibles. Esto significa que el sistema no es capaz de explorar la superficie de energía constante completa en las escalas de tiempo de interés.

Técnicamente, en una simulación nunca se podrá explorar exhaustivamente todas las regiones accesibles del espacio de fase. Sin embargo, es posible explorar un subconjunto de ellas que son estadísticamente iguales o representativas. En este sentido, las simulaciones pueden ser ergódicas y alcanzar el equilibrio.

Por su parte, un espacio de configuración es su subconjunto del espacio de fase que corresponde a las $3N$ variables \mathbf{r}^N .

2.2.7 Cantidades estadísticas en DM

Existen dos tipos de cálculos de interés en una simulación basada en MD, el cálculo de propiedades en estado de equilibrio y el cálculo de funciones de correlación en el tiempo.

2.2.7.1 Cantidades para el estado de equilibrio

Para el caso de propiedades en estado de equilibrio, el cálculo se lleva a cabo promediando en el tiempo sobre las trayectorias del sistema. Por ejemplo si una propiedad dada A , es función de las posiciones \mathbf{r} y las velocidades \mathbf{v} , y su valor evaluado en un instante t está dado por

$$A(t) = f(\mathbf{r}_1(t), \mathbf{r}_2(t), \dots, \mathbf{r}_N(t), \mathbf{v}_1(t), \mathbf{v}_2(t), \dots, \mathbf{v}_N(t)),$$

Entonces, su promedio notado por $\langle A \rangle$ para N_T pasos discretos en el tiempo, está dado por

$$\langle A \rangle = \frac{1}{N_T} \sum_{k=1}^{N_T} A(t_k)$$

El índice k corre sobre los pasos del tiempo, desde 1 hasta N_T . Para un tiempo t tan grande como sea posible $\langle A \rangle$, está dado por

$$\langle A \rangle = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{1}{t} \int_0^t A(\tau) d\tau$$

Existen dos maneras equivalentes para calcular el promedio de A :

1. Se evalúa $A(t)$ en cada paso del tiempo mientras corre la simulación de DM. Se actualiza la suma $\sum_t A(t)$ en cada paso del tiempo. Al final de la corrida se obtiene el promedio dividiendo por el número de pasos.
2. Se almacenan periódicamente las posiciones y eventualmente las velocidades en un archivo para la trayectoria mientras corre el programa de la simulación. Después de correr la simulación, se corre un programa independiente en cual se procesa el archivo de la trayectoria citado y se evalúan las cantidades de interés.

A continuación se presentan ejemplos de cantidades u observables asociados al estado de equilibrio, que habitualmente se calculan en una simulación de MD. Para una lectura más amplia y profunda, se sugiere remitirse a las ref. [31, 32].

2.2.7.1.1 Energía potencial

Para el caso más simple, en el que solo se consideran interacciones entre pares de partículas, la energía potencial promedio $\langle U \rangle$ del sistema, se calcula teniendo en cuenta los valores instantáneos de $U_i(t)$ durante la simulación, y se obtiene simultáneamente con el cálculo de las fuerzas. $U_i(t)$ se calcula mediante

$$U_i(t) = \sum_{j>i}^N V(|\mathbf{r}_i(t) - \mathbf{r}_j(t)|) \quad (11)$$

2.2.7.1.2 Energía cinética

La energía cinética instantánea se calcula mediante

$$U = \frac{1}{2} \left\langle \sum_{i=1}^N m_i \mathbf{v}_i \cdot \mathbf{v}_i \right\rangle \quad (12)$$

2.2.7.1.3 Temperatura

Es sabido que la temperatura está directamente relacionada con la energía cinética mediante el *teorema de equipartición de la energía*. Si se asume que $k_B T/2$ es la energía cinética por grado de libertad, entonces para el caso en el que solo se consideran grados de libertad traslacionales, se tiene que

$$K = \frac{3}{2} N k_B T \quad (13)$$

De modo que la temperatura T promedio se obtiene directamente de la energía cinética promedio, mediante

$$T = \frac{1}{3Nk_B} \left\langle \sum_{i=1}^N m_i \mathbf{v}_i \mathbf{v}_i \right\rangle \quad (14)$$

Para propósitos prácticos se suele definir la temperatura instantánea $T(t)$, con la energía cinética instantánea mediante una relación análoga a mostrada en la ecuación (13).

2.2.7.1.4 Presión

La presión promedio en una simulación basada en DM se calcula a partir de la *función del virial*, de Clausius dada por

$$p = \frac{Nk_B T + B}{\Omega} \quad (15)$$

Donde

$$B = \frac{1}{3\Omega} \sum_{i=1}^N \frac{\partial U(\mathbf{r}_{ij})}{\partial r_{ij}} r_{ij} = \frac{1}{3\Omega} \sum_{i=1}^N \sum_{j>i} \frac{\partial U(\mathbf{r}_{ij})}{\partial r_{ij}} r_{ij}, \quad (16)$$

se le conoce como el tercer coeficiente del virial. Combinando la ecuación (15) con la ecuación (16) se obtiene la ecuación para calcular la presión, esto es

$$p = \frac{1}{3\Omega} \left\langle \sum_{i=1}^N m_i \mathbf{v}_i \mathbf{v}_i - \sum_{i=1}^N \sum_{j>i} \frac{\partial U(\mathbf{r}_{ij})}{\partial r_{ij}} r_{ij} \right\rangle \quad (17)$$

Donde Ω es el volumen de la celda de la simulación.

2.2.8 Rango de validez de la dinámica molecular clásica.

La dinámica a nivel atómico está regida por la mecánica cuántica y descrita por la ecuación de Schrödinger dependiente del tiempo. Sin embargo, en las simulaciones basadas en DM clásica, las trayectorias de las partículas se determinan integrando numéricamente las ecuaciones de Newton del movimiento o las ecuaciones de Euler-Lagrange. En otras palabras, se están usando las leyes de la mecánica clásica para describir sistemas a nivel atómico. Esta aparente incongruencia se supera acudiendo a la aproximación clásica fundamentada en la longitud de onda térmica de de Broglie (TDBW por sus siglas en inglés), definida mediante

$$\Lambda = \sqrt{\frac{h}{2\pi m k_B T}} \quad (18)$$

Donde m es la masa atómica, h es la constante de Plank, k_B es la constante de Boltzmann y T es la temperatura. La TDBW se interpreta como la longitud de onda mecánico-cuántica promedio de las partículas a la temperatura T y permite establecer hasta qué punto un sistema

macroscópico puede considerarse cuántico. La aproximación clásica es válida si se verifica que

$$\Lambda = a$$

Donde a es el radio de una vecindad asociada a cada partícula de un sistema mecanicocuántico, por la función de partición de traslación del sistema (también suele interpretarse con la distancia de separación al vecino más próximo o la distancia típicas de evolución del sistema). Este criterio es preciso a temperaturas bajas, cuando a es mucho mayor que la TDBW. Sin embargo se sabe que los efectos cuánticos se vuelven importantes cuando T es lo suficientemente baja, por lo tanto los resultados provenientes de simulaciones de DM deben interpretarse con sumo cuidado en estas regiones [145].

2.2.9 Termostatos y baróstatos.

Debido a su extraordinaria resolución espacial (del orden del radio atómico) y temporal (del orden de los femtosegundos ($1\text{fs} = 10^{-15}\text{s}$)), las simulaciones atomísticas clásicas y, en particular las simulaciones basadas en DM, representan hoy día, un importante complemento para las técnicas experimentales, proporcionando una visión mecanicista de los procesos observados experimentalmente. Sin embargo, la comparación directa con los experimentos, requiere que las condiciones de contorno termodinámicas impuestas al sistema simulado, concuerden con las condiciones experimentales. Estas condiciones de contorno termodinámicas que incluyen las cantidades termodinámicas extensivas e intensivas, capaces de caracterizar el estado macroscópico de un sistema, pueden seleccionarse en parejas, e incluyen: (i) el número de partículas N y el potencial químico μ ; (ii) el volumen V y la presión p ; (iii) la energía E (y un potencial termodinámico extensivo relacionado) o la temperatura T .

Como se señaló anteriormente, la integración de las ecuaciones clásicas del movimiento para un sistema aislado conduce, en el límite de un muestreo infinito, a una trayectoria que mapea un ensamble microcanónico (NVE) [147]. Esto en esencia, es lo que resulta de una simulación estándar basada en DM, asumiendo una precisión numérica infinita. Desafortunadamente, el ensamble microcanónico que resulta de una simulación estándar basada en DM, no corresponde a las condiciones en las que se llevan a cabo muchos experimentos. Los ensambles usuales para comparar con los resultados experimentales implican una o más variables intensivas independientes, como las listadas en la tabla 1.

Implementar una simulación basada en DM en un ensamble diferente al microcanónico, requiere de medios para mantener constante (en promedio), al menos una cantidad intensiva durante la simulación. Cuando el procedimiento seguido, implica la aplicación de una condición de frontera termodinámica, permite fluctuaciones en el valor instantáneo del observable, y sólo se requiere que su promedio permanezca igual al valor macroscópico, en una escala de tiempo dada. Una modificación del esquema Newtoniano de la DM con el propósito de generar un ensamble termodinámico a temperatura constante, se denomina un algoritmo de termostato. Cuando el ensamble termodinámico que se pretende generar es a presión constante, entonces el algoritmo se denomina baróstato. El uso de estos algoritmos puede estar motivado entre otras, por una o varias de las siguientes razones: (i) para que coincida con las condiciones experimentales; (ii) para estudiar los procesos dependientes de la temperatura; (iii) para estudiar los procesos dependientes de la presión y/o (iv) para evitar

las energías de deriva en estado estable, debidas a la acumulación de los errores numéricos durante simulaciones basadas en DM.

Tabla 1. Los ocho ensambles termodinámicos, y sus correspondientes variables independientes y dependientes. Las variables intensivas son: el potencial químico μ , la presión (p) y la temperatura (T). Las variables extensivas son: el número de partículas (N), el volumen (V), y la energía (E), la entalpía (H), la energía de Hill (L), o la entalpía de Ray (R). Tomada de [147]

Variable		Ensamble
Independiente	Dependiente	
$N V E$	$\mu p T$	Microcanónico
$N V T$	$\mu p E$	Canónico
$N p H$	$\mu V T$	Isoentálpico – isobárico
$N p T$	$\mu V H$	Isotérmico – isobárico (Gibbs)
$\mu V L$	$N p T$	Gran microcanónico
$\mu V T$	$N p L$	Gran canónico
$N P R$	$N V T$	Gran isotérmico – isobárico
$\mu p T$	$N V R$	Generalizado

Como se comentó anteriormente, las simulaciones de DM muestrean por defecto, un ensamble micro-canónico NVE. Sin embargo, para garantizar la compatibilidad con los resultados experimentales se deben probar por ejemplo, configuraciones de un ensamble canónico (NVT). Esto se logra modificando el esquema básico de DM con la imposición de un algoritmo de control de la temperatura que incluya el rescalamiento de las velocidades, para garantizar que la temperatura del sistema simulado permanezca constante (en promedio). Existen básicamente tres formas de controlar la temperatura en una simulación de DM: (i) escalando las velocidades, aplicando el termostato Berendsen [148]; (ii) adicionando fuerzas estocásticas y/o velocidades, aplicando los termostatos de Andersen [149] Langevin [150] o termostatos tipo Dissipative Particle Dynamics [151, 152], (iii) usando formalismos de Lagrange extendidos, aplicando el termostato de Nosé-Hoover [153, 154]. Como es natural, cada uno de estos esquemas tiene ventajas y desventajas, dependiendo de la aplicación. Para más información relativa a los fundamentos físicos y matemáticos sobre los que se fundamentan estos algoritmos así como también las posibilidades de implementación, ventajas y desventajas, véase por ejemplo [147]. En este trabajo se utiliza el termostato de Nosé-Hoover.

Además de simulaciones a temperatura constante, a menudo es necesario mantener el sistema presión constante. En un sentido termodinámico, los sistemas simulados a presión constante implican las fluctuaciones de volumen. Existen diferentes técnicas de baróstato para mantener una presión objetivo ajustando el volumen de simulación. El procedimiento común a todos los barostatos, está asociado a un cambio en el virial interno del sistema, mediante el rescalamiento de las distancias relativas entre las partículas que lo constituyen. Se lista a continuación una serie de técnicas barostatos usuales. Los detalles inherentes a cada técnica, pueden consultarse en [155]

(i) El barostato de Berendsen [148], acopla débilmente el sistema a un baño de presión externo utilizando el principio de mínima perturbación local y el volumen se reescala periódicamente

(ii) El barostato de ensamble extendido acopla el sistema un baño de presión ficticio por medio de un Lagrangiano extendido y la introducción de nuevos grados de libertad, en forma similar similares al termostato de Nosé-Hoover [156]. Este enfoque fue iniciado por Andersen y, a menudo se denomina baróstato Andersen [149].

(iii) El barostato de Parrinello-Rahman [157] es una extensión del método propuesto por Andersen, en el sentido que no sólo reescala el volumen, sino también la forma de la caja de simulación.

2.2.10 Minimización de la energía

La motivación para la llevar a cabo una minimización de la energía o una optimización de la geometría de un sistema está dada por el significado físico de la estructura obtenida: las estructuras optimizadas corresponden a menudo a un sistema tal como se encuentra en la naturaleza y la geometría de una estructura de este tipo se puede utilizar en una variedad de investigaciones experimentales y teóricos en los campos de la estructura química, la termodinámica, la cinética química, la espectroscopia y otros.

Los métodos computacionales para calcular rutas de mínima energía son ampliamente utilizados en la química teórica, la física y la ciencia de materiales. Dado que el procedimiento de minimización es una condición necesaria para garantizar la estabilidad de las muestras, su implementación en el proceso de las simulaciones atomísticas, se constituye en una parte importante del estudio atomístico de los materiales. El algoritmo de minimización implementado en este trabajo, corresponde a la versión del gradiente conjugado (CG) de Polak-Ribière (PR) [158]. Si bien existen otros algoritmos de minimización muy utilizados, tales como el Hessian-free Truncated Newton Algorithm [159]; el Steepest Descent Algorithm [160]; el Damped Dynamics Method [161, 162]; se ha comprobado que la versión PR es la opción más eficaz del CG para la mayoría de los problemas que involucran un gran número de partículas, por su simplicidad y porque requiere poca memoria.

La función a minimizar es la energía potencial total del sistema, que depende de las coordenadas de los N átomos y está dada en general por:

$$\begin{aligned}
 E(r_1, r_2, \dots, r_N) &= \sum_{i,j} E_{pair}(r_i, r_j) + \sum_{ij} E_{bond}(r_i, r_j) + \sum_{ijk} E_{angle}(r_i, r_j, r_k) \\
 &+ \sum_{ijkl} E_{dihedral}(r_i, r_j, r_k, r_l) + \sum_{ijkl} E_{improper}(r_i, r_j, r_k, r_l) \\
 &+ \sum_i E_{fix}(r_i)
 \end{aligned}$$

Donde, el primer término representa la suma de todas las interacciones entre pares de átomos no enlazados, incluyendo las interacciones de Coulomb de largo alcance. Los términos del segundo al quinto, representan las interacciones asociadas con los enlaces

y ángulos, respectivamente. El último término describe la energía debida a las restricciones impuestas, como por ejemplo, una presión externa nula, para garantizar que la forma de la caja de simulación no varíe durante el proceso de minimización.

El algoritmo CG – PR permite una minimización de la energía del sistema, ajustando las coordenadas atómicas mediante un ciclo iterativo externo, que establece la dirección de búsqueda a lo largo de la cual, cambian dichas coordenadas. En cada iteración, utiliza la información de las primeras derivadas (gradiente de la fuerza) de la iteración previa, para determinar una nueva dirección de búsqueda perpendicular, (conjugada) a la dirección de la búsqueda anterior. Las iteraciones terminan cuando uno o más de los criterios de detención que se reseñan abajo, se cumple. En ese momento, se espera que la configuración sea la de mínima energía potencial. Más precisamente, la configuración debe aproximarse a un punto crítico para la función objetivo, que puede o no, ser de un mínimo local.

El punto de partida para la minimización es la configuración actual de los átomos y el procedimiento de minimización se detiene si se cumple cualquiera de los siguientes criterios de detención:

- (i) El cambio en la energía entre iteraciones es menor que un valor preestablecido.
- (ii) La norma euclidiana del vector de fuerza neta, es menor que el un valor preestablecido.
- (iii) El número de iteraciones o pasos de tiempo excede un valor pre-establecido.
- (iv) El número de evaluaciones para la fuerza total excede un valor pre-establecido.

Capítulo 3

Potenciales interatómicos

3.1. Introducción

En palabras de Richard Feynman: "... si tuviésemos que enunciar el supuesto más poderoso de todos, el que nos conduce una y otra vez a un intento por entender la vida sería, que todas las cosas están hechas de átomos, y que todas las manifestaciones de los seres vivos puede ser entendida en términos de los contoneos y sacudidas de los átomos"⁷. Lo anterior significa que si somos capaces de entender y modelar el comportamiento de los átomos en un material, podremos ser capaces de saber, por ejemplo, cómo se deforma o como cambia de fases, y lo más importante, por qué exhibe las propiedades que lo caracterizan.

El uso correcto de las técnicas computacionales orientadas a la descripción de un sistema, implica definir las reglas que gobiernan las interacciones entre los átomos que lo constituyen. Estas reglas están contenidas explícitamente en la función que describe la energía potencial del sistema. En la tabla 2 se resumen los procedimientos o enfoques generales para obtener dicha función. Pero más allá del procedimiento elegido para la construcción del potencial de interacción atómico, su elección depende en gran medida del sistema objeto de estudio, de las propiedades que de dicho sistema se desean estudiar y del marco teórico que se empleará para tal fin.

Entre los modelos usados en la descripción de la energía de interacción atómica, se encuentran los potenciales de interacción entre pares (pair potentials), los cuales se caracterizan por definir la energía de un sistema de átomos interactuantes, como una suma de interacciones entre pares de átomos. En este grupo, los más representativos y extensivamente usados en el estudio de sólidos cristalinos, son el potencial de Lennard-Jones [163] y el potencial de Morse [164]. Existen sin embargo otro de tipo de potenciales conocidos como potenciales de muchos cuerpos (many-body potentials) que tienen en cuenta el entorno alrededor de cada átomo y la manera como éste afecta a las fuerzas interatómicas. Entre estos potenciales se puede contar el potencial de Finnis-Sinclair [165]; el método de átomo embebido (Embedded Atom Method EAM) propuesto por Baskes y Daw [166]; la teoría del medio efectivo (Effective Medium Theory EAM) propuesto por Jacobsen et al [167], los modelos del pegamento (Glue Models) propuesto por Ercolessi et al [168]; y el modelo del enlace fuerte (Tight-Binding Model TB potencial) propuesto por Cleri y Rosato [159 169]. En el presente trabajo se utilizan el potencial del átomo embebido dependiente de la concentración para Fe – Cr (concentration-dependent EAM (CD – EAM) potential for Fe – Cr en inglés), propuesto por Stukowski, Sadigh, Erhart & Caro [170, 171]; para abordar el problema de la deformación en la aleación Fe – Cr y un potencial híbrido (Buckingham-Fennel potential) para la descripción del proceso de deformación en el MgO [173, 174]. A continuación se describen ambos potenciales.

⁷ "...if we were to name the most powerful assumption of all, which leads one on and on in an attempt to understand life, it is that all things are made of atoms, and that everything that living things do can be understood in terms of the jiggings and wiggings of atoms." Tomada de [172].

3.2. Potencial del átomo embebido dependiente de la concentración (CD - EAM potential)

Los modelos tradicionales como los potenciales entre pares, entre los que se cuentan el potencial de Lennard Jones y el potencial de Morse, han sido extensivamente usados para analizar los defectos en cristales y las transformaciones de fase [165, 157]. Sin embargo existen predicciones basadas en los modelos del potencial entre pares, que evidencian la incapacidad de esta aproximación para representar con precisión, las interacciones atómicas en un sólido metálico cristalino. Dos de estas predicciones son: *i*) las constantes elásticas de un mono cristal cúbico satisfacen la relación $C_{12} = C_{44}$, lo cual es raramente observada en materiales reales y *ii*) la energía de formación de vacancias es igual a la energía de sublimación, lo cual no se verifica en general [168]. Las predicciones señaladas, siguen que la principal falla de la aproximación del potencial entre pares, consiste en que se ignora la forma como los cambios en el ambiente circundante (local) de cada átomo, influyen en las interacciones atómicas.

Tabla 2. Descripción de los diferentes enfoques orientados a obtener la función de energía potencial. Tomada de [175].

Método	Ventajas	Desventajas	Mejor desempeño
<p>Ab initio</p> <ul style="list-style-type: none"> • Usa mecánica cuántica. • Es matemáticamente riguroso. • No utiliza parámetros empíricos. 	<ul style="list-style-type: none"> • Util para una amplia gama de sistemas. • No depende de los datos experimentales. • Calcula los estados de transición y estados excitados. 	<ul style="list-style-type: none"> • Es computacionalmente costoso. 	<ul style="list-style-type: none"> • Sistemas pequeños (decenas de átomos). • Transiciones electrónicas. • Sistemas sin datos experimentales. • Sistemas que requieren alta precisión.
<p>Semi-empírico</p> <ul style="list-style-type: none"> • Usa mecánica cuántica. • Utiliza parámetros empíricos. • Utiliza aproximaciones extensivas. 	<ul style="list-style-type: none"> • Menos exigente computacionalmente que los métodos ab initio. • Calcula los estados de transición y estados excitados. 	<ul style="list-style-type: none"> • Requiere ab initio o datos experimentales para los parámetros. • Menos riguroso que los métodos ab initio. 	<ul style="list-style-type: none"> • Sistemas de tamaño medio (cientos de átomos). • Transiciones electrónicas.
<p>Empírico</p> <ul style="list-style-type: none"> • Utiliza la física clásica. • Se basa en campos de fuerza con parámetros empíricos embebidos. 	<ul style="list-style-type: none"> • Es computacionalmente barato, rápido y útil con recursos informáticos limitados. • Puede ser utilizado para moléculas grandes. 	<ul style="list-style-type: none"> • No calcula propiedades electrónicas. • Requiere de cálculos ab initio o datos experimentales para los parámetros. 	<ul style="list-style-type: none"> • Sistemas grandes (miles de átomos). • Sistemas o procesos que no implican la rotura de enlaces.

No obstante a lo anterior, para ciertos metales puros, en los que cada átomo tiene el mismo ambiente circundante, y por lo tanto los efectos de muchos cuerpos no afectan las interacciones atómicas, el potencial entre pares es una buena aproximación. Sin embargo,

para el caso de aleaciones con tendencia a órdenes de corto rango, los efectos de las interacciones de muchos cuerpos, se transforma en una función de la posición atómica que no está representada en la aproximación del potencial entre pares, por lo que esta aproximación presenta serias limitaciones cuando se usa en simulaciones orientadas a estudiar por ejemplo, los defectos de red [176].

Las limitaciones asociadas con el potencial entre pares cuando se usan en metales, pueden en general, ser superadas usando el método del átomo embebido (Embedded atom method (EAM)), originalmente desarrollado por Daw y Baskes. Este método se basa en la teoría de la densidad electrónica, pero es ampliamente usado como un modelo semi-empírico, pues requiere del conocimiento de ciertas propiedades del material, determinadas experimentalmente, con el objeto de evaluar parámetros del modelo. El formalismo del EAM se basa en el modelo de la teoría media efectiva (Effective Medium Theory (EMT)), en el cual se asume que, la energía potencial está compuesta de dos partes: la primera parte, llamada energía de embebimiento, que representa la energía requerida para embeber un átomo en una posición caracterizada por una densidad de energía local y, la segunda parte se refiere al término repulsivo de la interacción atómica núcleo-núcleo, y está asociada con las interacciones electrostáticas entre átomos. Para información más amplia y detallada véase las referencias [166, 167, 171].

En el EAM en general, la energía total está dada por

$$E_{tot} = \sum_i F_i(\rho_i) + \frac{1}{2} \sum_{\substack{i,j \\ i \neq j}} \varphi_{ij}(\mathbf{r}_{ij}), \quad (19)$$

donde $F_i(\rho_i)$ es la energía de embebimiento o la energía requerida para embeber el átomo i en una posición \mathbf{r} , donde ρ_i es la densidad electrónica local asociada con todos los otros átomos, exceptuando al átomo i y φ_{ij} es la energía de repulsión entre núcleos de los átomos i y j separados una distancia \mathbf{r}_{ij} . Las sumas que aparecen en el lado derecho de la ecuación (19), se toman sobre todos los átomos i y j separados por la distancia \mathbf{r}_{ij} . La función $F_i(\rho_i)$ solo depende de la naturaleza del átomo que va a ser embebido, mientras que su magnitud depende de la magnitud de su argumento ρ_i , y no de la naturaleza de los átomos que determinan la densidad electrónica ρ_i . En el formalismo del EAM la densidad electrónica ρ_i en la posición de un átomo i , se define como una suma de las densidades electrónicas (en esta posición) asociadas con los átomos restantes $j \neq i$, esto es

$$\rho_i = \sum_{\substack{j \\ i \neq j}} \rho_j^a(\mathbf{r}_{ij}) \quad (20)$$

Donde ρ_j^a es la densidad electrónica producida por un átomo j en la posición del átomo i . La magnitud de la energía de embebimiento para el átomo i está en consecuencia, asociada con las contribuciones de muchos átomos y, por lo tanto, los efectos asociados a las interacciones de muchos cuerpos están capturada en la ecuación (19).

Con el objeto de usar la ecuación (19) en simulaciones computacionales para estudiar defectos en la red, transiciones de fase, etc., en metales y aleaciones, deben conocerse con

precisión las funciones de energía de embebimiento, $F_i(\rho_i)$ y las funciones de densidad electrónica $\rho_j^a(\mathbf{r}_{ij})$ de los materiales constituyentes, así como también las correspondientes funciones de interacción de pares, $\varphi_{ij}(\mathbf{r}_{ij})$. Por lo general, una descripción más precisa dentro de la aproximación EAM de las funciones, $F_i(\rho_i)$ y $\varphi_{ij}(\mathbf{r}_{ij})$, se lleva a cabo siguiendo un procedimiento semi-empírico (ver tabla 2), que implica el cumplimiento las siguientes condiciones, derivadas de los cálculos de primeros principios: *i*) la energía de embebimiento debe ser cero cuando la densidad electrónica sea cero; *ii*) la función de energía de embebimiento debe tener una pendiente negativa y una curvatura positiva para las densidades electrónicas evaluadas en posiciones diferentes a la posición de interés y; *iii*) la función de interacción de pares $\varphi_{ij}(\mathbf{r}_{ij})$ para especies *i* y *j* es puramente repulsiva, y puede describirse como la media geométrica de las interacciones de pares *i* – *i* y *j* – *j*. Dada la naturaleza Coulombiana de las interacciones atómicas entre pares, $\varphi_{ij}(\mathbf{r}_{ij})$ puede expresarse como

$$\varphi_{ij}(\mathbf{r}_{ij}) = \frac{1.44Z_i(\mathbf{r}_{ij})Z_j(\mathbf{r}_{ij})}{r_{ij}} \quad (21)$$

Donde, las funciones de carga efectiva $Z_i(R_{ij})$ y $Z_j(R_{ij})$ deben ser positivas y decrecer monótonicamente a cero cuando se incrementa la separación R_{ij} entre átomos. El factor 1.44 que aparece en la ecuación (21), es la constante de Coulomb medida en $eV\text{\AA}/(a.u.)^2$, donde *a.u.* es la unidad carga electrónica. Por conveniencia, las funciones F_i y Z_i están determinadas para cada elemento puro *i*, de modo y dado pueden ser usadas para describir su comportamiento en una aleación.

Las simulaciones de metales y aleaciones basadas en DM a gran escala, a menudo hacen uso del EAM para calcular las energías y fuerzas interatómicas. Sin embargo, las aleaciones que muestran una fuerte asimetría o incluso una inversión de signo en el calor de formación (HOF de sus siglas en inglés), esto es, las aleaciones concentradas que muestran una dependencia no trivial de la concentración en el HOF, tales como Fe – Cr o Pd – Ni, están más allá del alcance de los modelos estándar EAM de muchos cuerpos, y no existe aún, una metodología única adecuada para su descripción [177]. En el esquema estándar del EAM, los efectos de la aleación se describen en términos de la interacción mezclada entre pares, que tradicionalmente ha sido ajustada al HOF de una sola impureza (límite diluido). Debido a esta limitación, el modelo estándar EAM no se puede ajustar para describir la inversión en el signo en el HOF.

En un intento por tratar de remediar esta deficiencia, se han desarrollado dos esquemas para el caso concreto de la aleación Fe – Cr, son estos: el método del átomo embebido dependiente de la composición (CD – EAM) desarrollado por Caro et al., [178] y el modelo de dos bandas (2BM) desarrollado por Olsson et al., [179], basado en el modelo de dos bandas (2B – EAM) desarrollado originalmente por Ackland y Reed [180], para describir materiales con ambos estados electrónicos *s* y *d* en la energía de Fermi. Tanto el CD – EAM como los modelos 2B – EAM han sido utilizados exitosamente en varias ocasiones para estudiar fenómenos inherentes a la precipitación en la aleación Fe – Cr [179, 180-184], y ambos son susceptibles de ser extendidos a más de dos componentes.

En este trabajo se utiliza el esquema del potencial dependiente de la concentración (CD – EAM) desarrollado por Caro *et al.* En este esquema se supone que el potencial entre pares

que describe la interacción mixta, es el producto de una función que depende de la distancia interatómica y la concentración local $h(x)$. Esta función permite que el modelo reproduzca curvas HOF arbitrariamente complejas, y se diferencia del modelo 2B – EAM en la forma como se representan las fuerzas atómicas [170].

3.2.1 Implementación del CD-EAM en una simulación basada en DM, para estudiar una aleación binaria concentrada.

Siguiendo lo planteado en [170, 171]. Para el caso de una aleación binaria que involucra dos elementos A y B , la energía total está dada por

$$E = \sum_i^N E_i = \sum_i^N \left[F_{\alpha i}(\rho_i) + \frac{1}{2} \sum_{j \neq i} V_{\alpha i \beta j}(r_{ij}) \right] \quad (22)$$

Donde α y β representan los átomos de los elementos A o B ubicados en las posiciones i y j , las F s son las funciones de embebimiento para cualquiera de los dos tipos de elementos, las V s son los potenciales entre pares. La densidad electrónica total ρ_i en la posición i se calcula mediante:

$$\rho_i = \sum_{j \neq i} \rho_{\alpha i, \beta j}(r_{ij}) \quad (23)$$

Donde las ρ s representan las densidades entre pares $\alpha - \beta$.

En general, la estrategia seguida para desarrollar potenciales de aleaciones, puede ejecutarse siguiendo cualquiera de las dos propuestas siguientes:

1. Llevando a cabo una optimización de todas las funciones en la ecuación (22), y simultáneamente tratar de hacer coincidir, mediante un proceso de minimización, las propiedades blanco de los sistemas A, B y AB con los respectivos valores experimentales conocidos.

2. Desarrollando primero potenciales para los elementos puros A y B , y luego ajustar el término cruzado de la citada ecuación siguiendo un procedimiento de minimización.

La estrategia seguida para desarrollar el potencial utilizado en este trabajo, aparece descrita en [170, 178]. Se basa en la segunda de las propuestas descritas anteriormente y se implementa como sigue: los potenciales para los elementos puros se toman de la literatura. El del Fe reportado en [185] y el del Cr reportado en [186]. El término para la aleación fue ajustado, enfocándose en las no linealidades construidas considerando solamente el término del potencial cruzado, usando una representación para minimizar la contribución no lineal del término de embebimiento. Basados en [170], se describe la metodología seguida para aproximar el término de la aleación o el potencial que describe la interacción entre los elementos A y B .

Para el caso de una aleación concentrada, con curvas de mezclas de entalpía arbitrariamente complejas, que muestran una dependencia no trivial de la concentración en el HOF, el potencial entre pares cruzado V_{AB} depende tanto de la distancia r_{ij} como de la concentración local, notada x_{ij} , de acuerdo con

$$V_{AB}(\mathbf{r}_{ij}) = h(x_{ij})\phi_{AB}(\mathbf{r}_{ij}) \quad (24)$$

Aunque en principio, esta función también puede ser ajustada, la concentración local x_{ij} de los átomos correspondientes al elemento B , se estima a partir de las densidades electrónica parciales B , evaluadas en los sitios i y j ; según

$$x_{ij} = \frac{1}{2}(x_i + x_j) = \frac{1}{2}\left(\frac{\rho_i^B}{\rho_i} + \frac{\rho_j^B}{\rho_j}\right), \quad (25)$$

con

$$\rho_i^B = \sum_{j \neq i} \rho_{\alpha_j}(\mathbf{r}_{ij})\delta_{\alpha_j B}, \quad (26)$$

donde

$$\delta_{\alpha_j B} = \begin{cases} 1 & \text{si el átomo } j \text{ es del tipo } B. \\ 0 & \text{en caso contrario.} \end{cases}$$

Es decir, la densidad parcial ρ_i^B incluye solo contribuciones de los átomos tipo B contenidos en la vecindad del sitio i . Dado que tanto la función de escalamiento $h(x_{ij})$, como la interacción entre pares dependen de la concentración local, entonces el modelo CD-EAM puede aplicarse en el estudio de sistemas que presenten una composición espacial variable, por ejemplo interfaces y procesos de precipitación.

Para simplificar las siguientes deducciones, se introduce una notación abreviada para los sitios de energía los cuales pueden dividirse en tres partes diferentes

$$E_i = F_i + \frac{v_i}{2} + \frac{\bar{v}_i}{2} \quad (27)$$

La energía del átomo i comprende su energía de embebimiento $F_i = F_{\alpha_i}(\rho_i)$, su suma de interacción entre pares v_i con átomos de su misma especie

$$v_i = \sum_{j \neq i} \delta_{\alpha_i \beta_j} V_{\alpha_i \alpha_i}(\mathbf{r}_{ij}) \quad (28)$$

y su suma de interacción entre pares complementaria \bar{v}_i con átomos de otras especies

$$\bar{v}_i = \sum_{j \neq i} \overline{\delta_{\alpha_i \beta_j}} h(x_{ij})\phi_{AB}(\mathbf{r}_{ij}) \quad (29)$$

Donde, los deltas de Kronecker $\delta_{\alpha_i \beta_j}$ y su contraparte $\overline{\delta_{\alpha_i \beta_j}} = 1 - \delta_{\alpha_i \beta_j}$, se han usado para diferenciar entre el caso de dos átomos de la misma especie y el caso de dos átomos de especies diferentes. La cantidad por átomo v_i incluye todas las interacciones entre parejas del átomo i con sus vecinos de la misma especie, mientras que \bar{v}_i incluye todas las interacciones cruzadas escaladas por el factor dependiente de la concentración $h(x_{ij})$.

3.2.2 Transferibilidad del potencial CD-EAM

El objetivo más importante en la construcción y ajuste de un potencial interatómico, es lograr que sea transferible, es decir, que pueda ser capaz de describir propiedades de los materiales que sean claramente diferentes de aquellas a partir de las cuales fue ajustado. Los

lineamientos sugeridos en la literatura, relativos a la transferibilidad de potenciales interatómicos usados en el estudio de materiales, establecen que las pruebas obligatorias que deben realizarse son: la de minimización de la energía, la constante de red, las constantes elásticas y el coeficiente de dilatación térmica lineal [187].

Se describen a continuación los experimentos computacionales diseñados e implementados para aplicar pruebas mencionadas en el párrafo anterior, las cuales se llevaran a cabo por separado, a monocristales de Fe y Cr, en su fase estructural cubica centrada en el cuerpo (bcc). Se presentan además, en esta sección, los resultados obtenidos y se comparan con los obtenidos experimentalmente y mediante otros métodos teóricos, reportados en el estado del arte.

El potencial utilizado para describir las interacciones atómicas de los elementos constituyentes de la aleación Fe – Cr estudiada en este trabajo, fue desarrollado por Stukowski, Sadigh, Erhart y Caro [170,171]. Puede encontrarse, o bien en la sección de potenciales de LAMMPS⁸ [18], o bien en el Interatomic Potentials Repository Project del National Institute of Standards and Technology [188], conocido como NIST por sus siglas en inglés.

Antes de acometer la tarea más importante en esta parte del trabajo, se presentan algunas de las características básicas de los elementos constituyentes del uno de nuestros casos de estudio, la aleación de Fe – Cr. Ambos, el hierro (Fe) y el cromo (Cr) son elementos metálicos, del grupo metales de transición en la tabla periódica. Ambos presentan una estructura cristalina bcc y algunas otras características resumidas en la tabla 3. La estructura cristalina y un ejemplo de la aleación se describen en la figura 4.

3.2.2.1 Energía de cohesión y constante de red

Se presenta a continuación el procedimiento seguido en la implementación de las simulaciones computacionales para el cálculo de la energía de cohesión (E_c) y la constante de red (a_0) de muestras mono-cristalinas de Fe y Cr de manera independiente, y de la aleación Fe – Cr.

Tabla 3. Algunos datos de interés relativos a los elementos constituyentes de la aleación Fe-Cr. TP* significa: tabla periódica

Elemento	Grupo en la TP*	Número Atómico	Masa atómica	Punto de fusión (K)	Estructura Cristalina	Constante de red (Å)
Fe	Metal de transición	26	55.847	1808	BCC	2.87
Cr	Metal de transición	24	51.996	2130	BCC	2.88

⁸ LAMMPS es el acrónimo de Large Scale Atomic Molecular Massively Parallel Simulator.

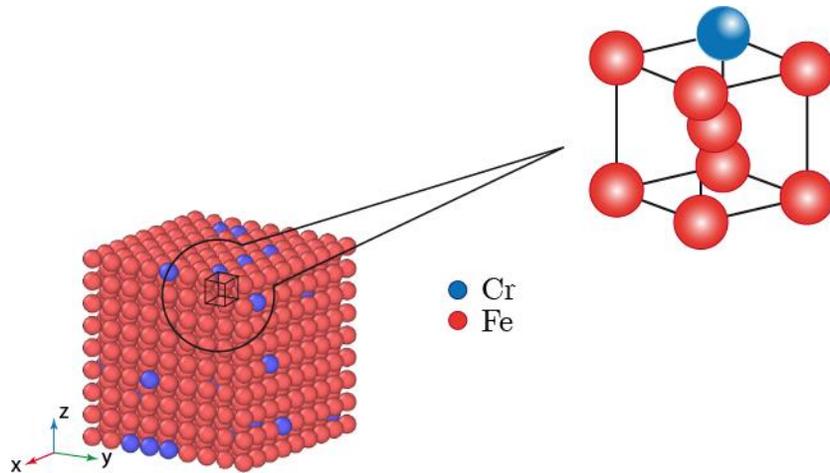


Figura 4. Ilustración de un espécimen de la aleación Fe-5%Cr sustitucional constituida por 1241 átomos, y su celda unitaria correspondiente a estructura cristalina bcc

3.2.2.1.1 Implementación de la simulación computacional

En el cálculo de E_c y a_0 para los mono-cristales de Fe y Cr, se utiliza un código escrito en LAMMPS, cuya estructura se comenta a continuación.

1. La configuración de la caja de simulación se le suministró a LAMMPS mediante un archivo data. (*) .txt⁹, producto a su vez de un código computacional escrito previamente. Este archivo de entrada contiene: el tipo de celda unitaria considerada, la masa de átomos y las posiciones de los mismos en la celda unitaria respectiva. En esta simulación se usan fronteras periódicas para definir la naturaleza cristalina de la muestra.
2. Las interacciones atómicas se describen mediante el potencial sujeto a estudio, el cual se identifica como FeCr.cdeam, y se carga directamente en LAMMPS.
3. Para efectos asociados con los procedimientos de minimización, se calcula la energía potencial por átomo y la energía potencial resultante obtenida al sumar dichos valores.
4. El sistema se equilibra térmicamente a 0K durante un total de 4000 pasos de tiempo, cada uno igual a 0.001ps. De esta forma se prepara para el proceso de minimización. El algoritmo de minimización implementado corresponde a la versión del gradiente conjugado de Polak-Ribière [189,190]. El procedimiento consiste en relajar las fronteras de la celda de simulación partiendo de un valor dado para a_0 , hasta que el procedimiento converja al valor esperado.

⁹ El símbolo (*) denota un nombre genérico para el archivo.

5. Tanto para el procedimiento de estabilización como para el de relajación, se tienen archivos de salidas en los diferentes formatos afines con LAMMPS.

Los resultados para las energías de cohesión y las constantes de red a 0K para los cristales de Fe y Cr individuales, obtenidos con el procedimiento descrito, así como también algunos resultados publicados en la literatura, se muestran en la tabla 4 que aparece a continuación.

Tabla 4. Energía de cohesión (E_c) y constante de red (a_0) para los cristales de Fe y Cr. ^(a)este trabajo; ^(b)resultado experimental, ref.[191]; ^(c)resultado teórico, ref.[192]; ^(d)resultado teórico, ref.[186] y ^(e)resultado teórico, ref.[193].

Propiedad	Fe	Cr
E_c (eV)/atom)	4.122 ^(a)	3.8362 ^(a)
	4.28 ^(b)	4.10 ^(b)
	4.316 ^(c)	4.10 ^(c)
a_0 (Å)	2.8557 ^(a)	2.8773 ^(a)
	2.832 ^(b)	2.88 ^(b)
	2.886 ^(c)	2.80 ^(c)

3.2.2.1.2 Resultados para E_c y a_0 para el Fe y el Cr.

La tabla 4 muestra que los valores para E_c y a_0 para ambos materiales el Fe y el Cr, calculados usando el potencial cuya transferibilidad se pretende verificar, coinciden bastante bien con los valores experimental y teóricos respectivos, reportados en la literatura. En efecto, las desviaciones entre ellos no son significativas. Esta misma tendencia puede observarse para el caso de a_0 para el Cr. Para el caso de la E_c p del mismo material, si bien las desviaciones entre los valores arrojados son un poco mayores comparadas con las que se presentan en el caso del Fe, puede decirse que no significativas ya que el valor calculado está dentro del orden de magnitud de los valores teórico y experimental reportados en la literatura.

Lo anterior conduce a pensar que el potencial en cuestión, describe correctamente estos dos parámetros inherentes a los componentes individuales y que puede ser un buen candidato para describir el comportamiento mecánico de la aleación FeCr que se pretende estudiar.

3.2.2.2 Constantes elásticas

En el marco de las simulaciones atómicas, las constantes elásticas de un material pueden obtenerse directamente de las curvas de esfuerzo versus deformación unitaria [131, 141,142] o indirectamente a partir de los cálculos del promedio en las fluctuaciones de la deformación unitaria [194 -196] o en el esfuerzo [197 -199] en un ensamble dado. En el presente trabajo, se utiliza el método directo, el cual se lleva a cabo, aplicando el método de la deformación unitaria controlada¹⁰, implementando una prueba de tensión triaxial.

¹⁰ La prueba de deformación controlada, se caracteriza por que se lleva a cabo de tal manera que la deformación unitaria aumenta a una rata preestablecida de modo que el espécimen esta sometido a una velocidad de deformación uniforme.

Teniendo en cuenta que tanto el Fe como el Cr se caracterizan, entre otras propiedades, por presentar estructura cúbica, y que la simetría para este tipo de cristales implica, que solo las constantes elásticas C_{11} , C_{12} y C_{44} son independientes, la evaluación de las mismas requiere, en principio, en el marco del método de la deformación unitaria controlada, dos experimentos computacionales independientes para la misma muestra [200]. Sin embargo, siguiendo el procedimiento implementado por Wen M. et al en [201], es posible obtener todas las constantes elásticas con solo un experimento computacional, siempre y cuando se escoja un sistema de coordenadas adecuado. Los detalles de su implementación mediante un código escrito en LAMMPS se describe a continuación.

3.2.2.2.1 Implementación de la simulación computacional

La implementación del procedimiento computacional orientado a determinar las constantes elásticas de los cristales de los materiales constituyentes de la aleación Fe – Cr, se resume en los siguientes pasos:

1. Se crea una caja de simulación consistente en 12 (doce) réplicas de la celda unitaria bcc a lo largo de cada uno de los ejes coordenados y orientados de la siguiente manera: $x = [110]$, $y = [\bar{1}10]$ y $z = [001]$. Por la forma como fue concebida, la región de simulación se reduce a una caja ortogonal con un total de 3468 átomos como la ilustrada en la figura 5 La orientación descrita se ilustra para una celda unitaria, en la figura 6.
2. Los experimentos computacionales de deformación se realizan a 300K y a una presión de 0atm. Por esta razón, primero se llevó la muestra de 0 a 300K y seguidamente se sometió a un proceso de equilibración permitiéndole expandirse bajo las condiciones descritas al principio.
3. Una vez equilibrada, la celda de simulación fue deformada a 300K y a 0 atm en la dirección x , a una tasa de deformación de 10^{18}s^{-1} . En este caso no se controlan las presiones, pero las dimensiones transversales a la dirección de la deformación se mantuvieron constantes. Esto permite poder calcular el esfuerzo resultante en la dirección de interés y que el sistema no se relajen las otras direcciones. A lo largo de ambos procesos, tanto de equilibración como de deformación, las posiciones y velocidades de los átomos en la celda de simulación fueron actualizadas en cada paso del tiempo, mediante un termostato del tipo Nosé-Hoover [153, 154, 156].
4. Los valores del esfuerzo y la deformación unitaria se calculan de acuerdo con lo descrito en el apéndice 1 de este trabajo y se post-procesan internamente en LAMMPS. Las coordenadas x , y , y z , de las posiciones para cada átomo, el parámetro de centrosimetría, las energías potenciales para cada átomo, y las fuerzas sobre cada átomo se registran en archivos dump. (*.txt).

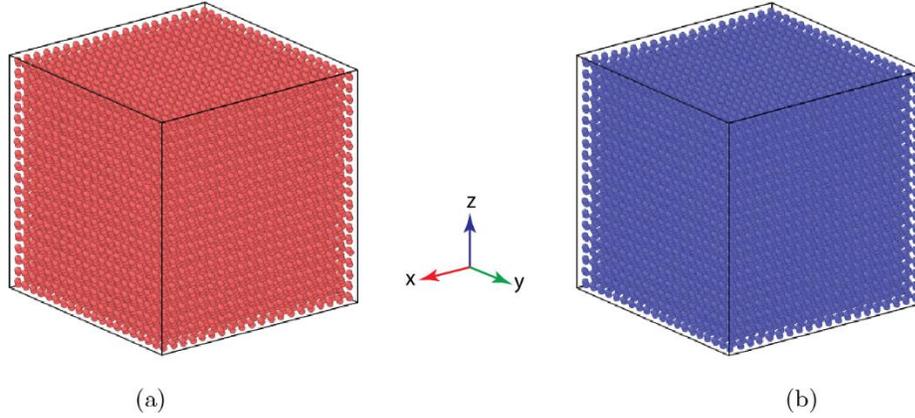


Figura 5. Especímenes mono-cristalinos de Fe y Cr con 3468 átomos

Los resultados obtenidos aplicando el procedimiento anterior, usando como potencial de interacción atómica descrito en [171] y cuya transferibilidad se pretende verificar, aparecen en las figuras 7(a) y 7(b) y la tabla 5.

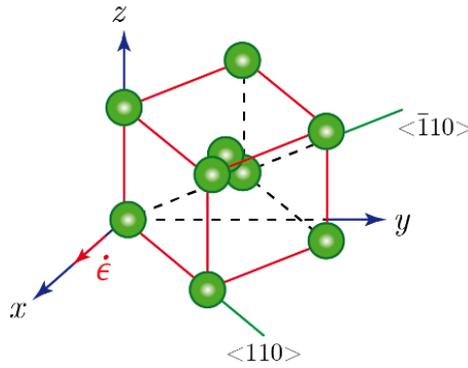


Figura 6. Orientación de la celda unitaria usada durante las pruebas de tracción simple para el cálculo de las constantes elásticas.

3.2.2.2 Análisis de los resultados

Los valores de las constantes elásticas para ambos cristales Fe y Cr, se obtienen a partir de las gráficas de esfuerzo vs deformación unitaria, figuras 7(a) y 7(b), y un cálculo posterior que involucra la solución del sistema de ecuaciones (30), cuya derivación aparece en el apéndice 2 de este trabajo.

$$\left. \begin{aligned} \sigma_{xx} &= \left[\frac{1}{2}(C_{11} + C_{12}) + C_{44} \right] \epsilon \\ \sigma_{yy} &= \left[\frac{1}{2}(C_{11} + C_{12}) - C_{44} \right] \epsilon \\ \sigma_{zz} &= C_{12}\epsilon \end{aligned} \right\} \quad (30)$$

El sistema de ecuaciones (30), resulta de aplicar el procedimiento propuesto en [201], el cual se fundamenta en la relaciones de simetría exhibidas por los cristales con estructura

cristalina bcc, de los cuales el Fe y el Cr, son ejemplos típicos. Nótese que las gráficas referidas demuestran que, en efecto, la prueba llevada a cabo fue de esfuerzo triaxial.

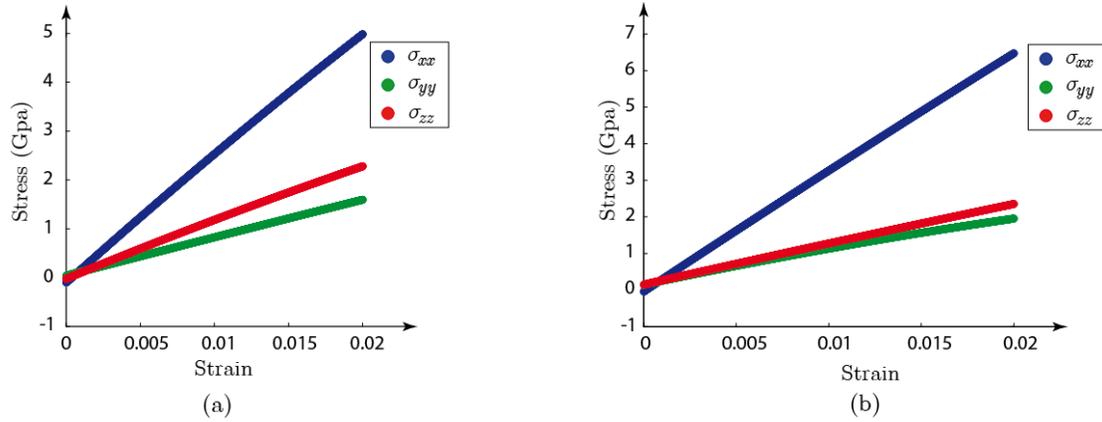


Figura 7. Gráfica de esfuerzo versus deformación unitaria en la dirección $\langle 1\ 0\ 0 \rangle$ para una muestra de 3468 átomos de (a) Fe, (b) Cr, orientada según: $x = \langle 110 \rangle$, $y = \langle \bar{1}10 \rangle$ y $z = \langle 001 \rangle$

La tabla 5 muestra que los valores de las constantes elásticas del Fe, calculadas en este trabajo, no difieren significativamente de los valores reseñados en otros trabajos tanto teóricos [196, 202] como experimentales [203, 204]. La coincidencia en cuanto a los órdenes de magnitud está claramente explícita.

De otro lado, en la tabla 5 referida, se observa también que los valores de las constantes elásticas del Cr presentan muy buenas aproximaciones para C_{11} y C_{44} , sin embargo para C_{12} existe una desviación marcada entre los valores determinados en este trabajo y los reseñados en la literatura, véanse por ejemplo las referencias [196, 204]. Este no es un hecho aislado, es bien conocido que los materiales de transición con estructura cristalina bcc, más específicamente el Cr, presenta cierto tipo de problemas, para el caso que nos ocupa, podemos mencionar (i) el amplio rango de valores para las constantes elásticas cuando se determinan experimentalmente y, (ii) el carácter negativo de la denominada presión de Cauchy, esto es, $(C_{12} - C_{44} < 0)$ [205]. También se sabe que los potenciales basados en EAM no pueden por si solos, describir las propiedades de los metales para los que la presión de Cauchy sea negativa [206]. Existen, sin embargo, muchos intentos exitosos para la solución de este problema, véase por ejemplo el trabajo de Paisanot, R. et al, [207].

De acuerdo con lo anterior y teniendo en cuenta que: (i) el procedimiento computacional orientado a calcular β , se lleva a cabo a temperatura ambiente ($T = 300\text{K} \approx T_N$); (ii) que el potencial utilizado en tal procedimiento ha sido, en principio, diseñado para predecir propiedades de aleaciones, en particular del sistema Fe – Cr [171] y no para determinar con exactitud el valor de parámetros individuales como las constantes elásticas para un cristal en particular; y (iii) que la implementación de este potencial se basa en la información contenida en funciones termodinámicas [171], más que dinámica de la capas electrónicas, se puede afirmar que las diferencias entre los valores de C_{12} para el Cr encontrados en este trabajo y los reportados en la literatura, son comprensibles y justificables. En este orden de ideas, el hecho que el potencial cuya validez se intenta verificar no reproduzca exactamente

el valor de C_{12} para el Cr, no implica que no sea un buen candidato para estudiar el comportamiento mecánico de las aleaciones de Fe – Cr.

3.2.2.3 Coeficiente de dilatación volumétrica (β)

Se presenta a continuación la implementación y los resultados de las simulaciones computacionales para determinar el coeficiente de dilatación volumétrica (β) de los elementos constituyentes de la aleación de Fe – Cr mono-cristalina.

3.2.2.3.1 Implementación de la simulación computacional

El procedimiento seguido para determinar la respuesta individual del Fe y el Cr ante el cambio de temperatura se basa en la implementación un código escrito en LAMMPS cuyos pasos se describen a continuación.

Tabla 5. Constantes elásticas para los cristales de Fe y Cr: ^(a) este trabajo; ^(b) resultado experimental, ref. [202]; ^(c) resultado teórico, ref. [203]; ^(d) resultado teórico, ref. [204] y ^(e) resultado teórico, ref. [196].

C_{ij} (Gpa)	Fe	Cr
C_{11}	235 ^(a)	360 ^(a)
	230.37 ^(b)	346 ^(d)
	297.83 ^(c)	432 ^(e)
C_{12}	130 ^(a)	150 ^(a)
	134.07 ^(b)	66 ^(d)
	141.89 ^(c)	88 ^(e)
C_{44}	97.56 ^(a)	115 ^(a)
	115.87 ^(b)	100 ^(d)
	106.73 ^(c)	250 ^(e)

1. Previamente, se estructura una rutina capaz de proveer información acerca de la celda de simulación. Esta información debe ser afín con el potencial interatómico objeto de verificación y se refiere a lo siguiente: el tamaño (número de átomos y de veces que eventualmente se replica la celda unitaria), la naturaleza (masas atómicas y constante de red) y las posiciones de los átomos dentro la celda de simulación. La rutina está diseñada para suministrar la información sistematizada mediante un archivo *.dat compatible con LAMMPS.

2. El código escrito en LAMMPS está estructurado de modo que la celda de simulación recibida del archivo *.dat referido en el inciso anterior, la cual para esta etapa consta de 3456 átomos, se le aumenta su temperatura de 0K a 1800K a intervalos regulares de 300K, al término de los cuales se le somete a un proceso de equilibración. Esta rutina además de los valores de temperatura de la muestra en cada paso del tiempo de la simulación, también permite calcular las dimensiones de la celda y otros observables como

el parámetro de centrosimetría el cual es importante para analizar la evolución de la muestra en cuanto a su estructura cristalina.

3. Para el cálculo de los coeficientes de dilatación volumétrico β para ambas muestras (Fe y Cr), se tomó el intervalo de 300K a 900K a presión atmosférica y se trazaron las gráficas de $V(\text{Å}^3)$ contra $T(K)$, se ajustaron linealmente, se obtuvo su pendiente y la ordenada correspondiente a la temperatura de 300K. Las gráficas referidas y los resultados de los cálculos de β aparecen en las figuras 8(a) y 8(b) y la tabla 6 que se muestran a continuación.

3.2.2.3.2 Resultados para el cálculo de β

En las gráficas de la figura 8 se observa que, en efecto los ajustes para ambas curvas difieren, aun cuando la morfología de ambas refleja un comportamiento similar. Este hecho se podría atribuir a las similitudes que ambos elementos presentan en sus estructuras atómicas y cristalinas y en la topología de sus celdas unitarias. Recuérdese que sus posiciones en la tabla periódica, solo están separadas por el Manganeso (Mn) y pertenecen al mismo grupo, esto es materiales de transición.

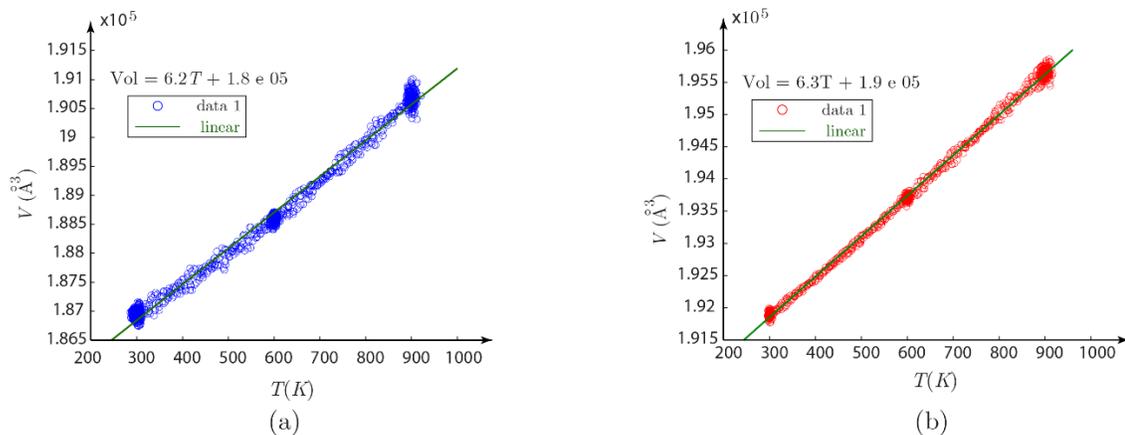


Figura 8. Volumen versus temperatura (correspondiente al intervalo entre 300K y 900K) para una muestra de 3456 átomos de Fe (a), Cr (b) con sus respectivos ajustes (recta verde) y la ecuación para el mismo.

De la tabla 6 puede inferirse que no existen diferencias significativas entre los valores del módulo de dilatación volumétrico (β) del Fe reportado en este trabajo, y los valores teórico y experimental reportados en la literatura. Nótese también en la tabla referida que, para el caso del Cr, el valor obtenido para β difiere de los reportados en la literatura, a pesar de mantenerse en el mismo orden de magnitud.

De otro lado, es un hecho ampliamente conocido que por debajo de la temperatura de Néel ($T_N \approx 311K$), el Cr es antiferromagnético [208- 210] y también que a temperaturas cercanas a T_N , el acoplamiento magnético-elástico da origen a marcadas anomalías en su expansión

térmica, ambos fenómenos son mediados por la densidad de ondas de espín (SDW)¹¹, efecto que, como se sabe, involucra la interacción de muchos cuerpos [211, 212].

Tabla 6. Coeficientes de dilatación volumétrica para los cristales de Fe y Cr: ^(a) este trabajo; ^(b) resultado experimental, ref. [205]; ^(c) resultado teórico, ref. [191]; ^(d) resultado experimental, ref. [206] y ^(e) resultado teórico, ref. [191].

Propiedad	Fe	Cr
$\beta(K^{-1})$	$3.45 \times 10^{-5(a)}$	$3.32 \times 10^{-5(a)}$
	$3.51 \times 10^{-5(b)}$	$2.37 \times 10^{-5(d)}$
	$3.84 \times 10^{-5(c)}$	$2.27 \times 10^{-5(e)}$

De acuerdo con lo anterior y teniendo en cuenta que: (i) el procedimiento computacional orientado a calcular β , se lleva a cabo a temperatura ambiente ($T = 311K \approx T_N$); (ii) que el potencial utilizado en tal procedimiento ha sido, en principio, diseñado para predecir propiedades de aleaciones, en particular, del sistema Fe – Cr bajo irradiación [176] y no para determinar con exactitud el valor de parámetros individuales como β , para un cristal en particular; y (iii) que la implementación de este potencial se basó en la información contenida en funciones termodinámicas [171], más que dinámica de la capas electrónicas, se puede afirmar que las diferencias entre los valores de β para el Cr encontrados en este trabajo y los reportados en la literatura, son comprensibles y justificables.

3.2.3 Análisis y discusión

El objetivo de esta parte del trabajo es determinar la validez del potencial que se pretende utilizar en la descripción de las propiedades mecánicas de la aleación Fe – Cr. Con esto en mente, se diseñaron y llevaron a cabo simulaciones computacionales orientadas a obtener los valores de la energía de cohesión (E_c), el parámetro o la constante de red (a_0), las constantes elásticas (C_{ij}) y el módulo de dilatación volumétrico (β) para ambos elementos constituyentes de la aleación en cuestión Fe y Cr.

Los resultados obtenidos para E_c y a_0 tanto para el Fe como para el Cr en este trabajo, coinciden bastante bien con los reportados en la literatura (véase la tabla 4). Lo mismo puede afirmarse para las C_{ij} y β para el caso del Fe (véanse las tablas 5 y 6). Esto quiere decir inequívocamente, que el potencial objeto de verificación, puede describir con un alto grado de fidelidad las interacciones atómicas que dan origen a estas propiedades mecánicas del Fe y algunas propiedades del Cr, tales como E_c y a_0 .

¹¹ Estado base de un metal en el cual la densidad de espín de los electrones de conducción, presenta una variación sinusoidal en el espacio cuya longitud de onda es, usualmente, desproporcionada comparada con la estructura cristalina, es decir, la variación referida, está espacialmente modulada. Esta fase anti ferromagnética se presenta normalmente en metales de transición, más exactamente en el Cr y las aleaciones que lo contienen [212].

Por otro lado, en las mismas tablas 5 y 6, puede observarse que los valores de C_{ij} y β para el caso del Cr obtenidos en este trabajo, difieren con respecto a los obtenidos y publicados por otros autores. Si bien esta diferencia no es definitiva, pues conservan el mismo orden de magnitud, si bastante es llamativa y merece ser justificada.

Se ha propuesto en las secciones 3.2.2.2 y 3.2.2.3.2 de análisis de resultados, que la principal razón para estas diferencias reside en dos partes: (i) la dificultad que presenta el Cr en cuanto a la representación de las interacciones atómicas que describen su naturaleza anti ferromagnética en el rango de temperaturas cercanas a la temperatura ambiente y (ii) que la forma como se construyó el potencial objeto de verificación, se fundamenta más funciones basadas en la termodinámica de los constituyentes de la aleación, más que en las interacciones entre las capas atómicas de los mismos, como tal.

Lo deseable para establecer la validez absoluta del potencial es que reproduzca los valores exactos de todos los parámetros individuales que caracterizan un sistema dado. Claramente ello implicaría también aceptar que dicho potencial estaría reproduciendo fielmente todas y cada una de las interacciones atómicas de dicho sistema. Esto generalmente no ocurre, lo que se tiene en la mayoría de los casos son potenciales que funcionan bastante bien en la descripción algunas propiedades, pero su aplicación en la descripción de otras es pobre o débil. La mayoría de los resultados de los parámetros elegidos para verificar la validez del potencial que se pretende usar en adelante en este trabajo, son buenos y los que no son tan buenos, han sido debidamente justificados. Con base en esto, se considera que el potencial objeto de verificación es buen candidato para llevar a cabo el estudio de las propiedades mecánicas de la aleación Fe – Cr.

3.3. Interacciones Columbianas (Potencial de Buckingham-Fennell)

3.3.1 Introducción

El segundo caso de estudio que se aborda en este trabajo es el MgO. Antes de presentar el potencial de interacción atómica que se utiliza en la implementación de las simulaciones computacionales de las pruebas de nano-indentación, se presenta una breve reseña de este material, en la que se exponen algunas de sus características más importantes.

El MgO es un material iónico que cristaliza en la estructura sal de roca o cloruro de sodio (NaCl) con parámetro de red $a_0 = 4.212\text{Å}$ [171], véase figura 9 (a) y (b). Como todo cristal iónico, el MgO consiste en un arreglo regular de iones positivos y negativos que resulta de la transferencia de un electrón o más de una clase de átomos a otro (El Mg cede electrones mientras que el O los gana). Debido a que carece de electrones libres, el MgO es un mal conductor de la electricidad y del calor. Pero a temperaturas altas, los iones pueden adquirir cierta movilidad, lo cual resulta en una mejor conductividad eléctrica. El MgO tiende a ser duro, frágil y tiene un alto punto de fusión (3073.2K) debido a las fuerzas electrostáticas relativamente fuertes entre los iones [213, 214]. Los iones que lo definen, presentan simetría esférica, por lo que los enlaces del MgO carecen de direcciones preferenciales, como si ocurre en el caso de los sólidos covalentes; por lo tanto en el MgO, los iones se ordenan en el cristal como si fueran esferas apiladas en forma compacta, véase la figura 8 [213-215].

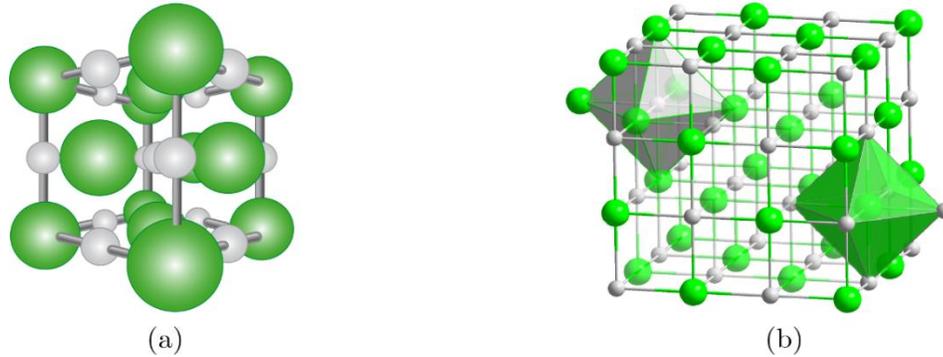


Figura 9. Ilustración de la estructura cristalina del MgO. (a) Celda cristalográfica del MgO; (b) Estructura cristalina del MgO con coordinación poliédrica. Los átomos de Oxígeno están coloreados en verde y los de magnesio en gris. La figura 1(b) fue tomada de *The Science and Engineering of Materials*, Sixth Edition. Autores: Donald R. Askeland, Pradeep P. Fulay, Wendelin J. Wright.

El modelo estructural del MgO puede considerarse simplemente como esferas duras enlazadas entre sí mediante fuerzas electrostáticas. Los iones de oxígeno están compactamente empaquetados de acuerdo con un arreglo cúbico centrado en las caras (fcc). La estructura resultante tipo NaCl se ilustra en la figura 10. Puede considerarse que esta consiste de dos celdas unitarias fcc entrelazadas, una de oxígeno y otra de magnesio [216].

En cuanto al potencial utilizado para modelar la prueba de nano-indentación del MgO, es pertinente mencionar que, la versatilidad de LAMMPS para codificar simulaciones computacionales basadas en DM, permite el uso de los denominados potenciales híbridos, los cuales consisten en la combinación de dos o más funciones que describen la interacción atómica de un sistema dado, en diferentes rangos en la escala de longitud, en una sola función definida a trozos, cuyos intervalos de aplicación están dadas en términos las distancias interatómicas y las distancias de corte. Este procedimiento permite tener una representación más fiel de las interacciones atómicas y de esta forma agilizar las tareas computacionales. En este trabajo, se utiliza un potencial híbrido que resulta de la combinación de los potenciales de Buckingham [173] y de Fennell [174], para describir la interacción Coulombiana entre los átomos que forman este cristal iónico. El primero de ellos se utiliza para describir las interacciones a corto alcance y el segundo para describir las interacciones a largo alcance. En esta sección se presenta la forma matemática de cada uno de ellos.

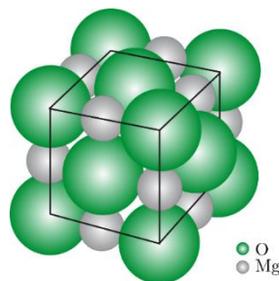


Figura 10. Ilustración de la estructura del empaquetamiento del Oxido de magnesio. Las esferas grandes coloreadas en verde representan iones de oxígeno y las esferas pequeñas, coloreadas en gris representan iones de Magnesio.

3.3.2 Potencial de Buckingham (Interacciones de corto alcance)

Se sabe que las interacciones de corto alcance se originan en el traslapamiento de las nubes electrónicas de dos átomos interactuantes, cuando la separación promedio entre ellos, es muy pequeña. El principio de exclusión de Pauli [217], establece que dos fermiones no pueden compartir el mismo estado cuántico, en consecuencia, cuando las nubes electrónicas de dos átomos se traslapan, la exclusión de Pauli, obliga a que el estado base de la distribución de carga de los electrones tenga una energía más alta. Este aumento en la energía se manifiesta como una fuerza repulsiva que aumenta cuando los iones tienden a estar cerca el uno del otro.

A separaciones ligeramente más grandes, existe una pequeña fuerza de atracción conocida como la interacción de van der Waals-London. Esta atracción se debe a la formación espontánea de dipolos en cada uno de los iones interactuantes. En 1930 London [218, 219] prueba que, para el caso de un par de iones idénticos i y j , esta fuerza varía como una función de r_{ij}^{-6} , donde r_{ij} es la separación entre los iones. Esta fuerza es conocida como la fuerza de van der Waals.

El primer intento para acoplar un potencial repulsivo de corto alcance con la interacción Coulombiana de largo alcance, se debe a Born y Landé [220]. Estos autores proponen un modelo para describir el componente de corto alcance descrito mediante

$$\phi_{ij}(r) = \frac{b}{r_{ij}^n} \quad (31)$$

Donde b y n se escogen de modo que pueda reproducirse la separación interatómica de equilibrio. Los cálculos mecánico cuánticos demostraron, que si bien esta era una aproximación útil para algunos casos, no era aplicable a todos los materiales. A partir de estos resultados, Born y Mayer [220] desarrollaron un potencial de corto alcance descrito por

$$\phi_{ij}(r) = Ae^{-\frac{r_{ij}}{\rho}} \quad (32)$$

En el cual, A y ρ son parámetros relacionados respectivamente, con el tamaño y la dureza de los iones, y se derivan mediante procedimientos de ajustes que permiten reproducir resultados experimentales. Lennard & Jones [23] propusieron un potencial que combina la forma repulsiva descrita en la ecuación (31) con el potencial atractivo de van der Waals, utilizando la dependencia r_{ij}^{-6} determinada por London. Su forma matemática está dada por

$$\phi_{ij} = \frac{b}{r_{ij}^n} - \frac{C}{r_{ij}^6}.$$

En los cálculos modernos es usual trabajar con $n = 12$. Si en el potencial de Lennard-Jones, se sustituye el término $\left(\frac{b}{r_{ij}^n}\right)$, por el término que contiene el factor exponencial que aparece en el potencial de Born-Mayer, se obtiene el llamado potencial de Buckingham [173], dado por

$$\phi_{ij} = Ae^{-\frac{r_{ij}}{\rho}} - \frac{C}{r_{ij}^6} \quad (33)$$

Nuevamente, los parámetros A , ρ y C pueden derivarse mediante procedimientos de ajustes que permitan reproducir resultados experimentales. Esta, es la función potencial empleada

en este trabajo, para describir las interacciones de corto alcance, en las simulaciones de las pruebas de nano-indentación para el MgO. Se listan a continuación, en la tabla 7, los parámetros de potencial de Buckingham utilizados, tomados de [221].

Tabla 7. Valor de los parámetros del potencial de Buckingham utilizados en las simulaciones de las pruebas de nano-indentación del MgO

Interacción	Parámetros		
	A(Hartree)	ρ (Bohr)	C(Hartree * Bohr ⁶)
Mg – Mg	0.0	1.0	0.0
O – O	350.88	0.41415	54.09
Mg – O	47.2	0.56635	0.0

Para efectos prácticos, y teniendo en cuenta la naturaleza de corto alcance de estos potenciales, se utiliza una distancia de corte más allá de la cual las contribuciones son nulas. El propósito de esto es optimizar los tiempos de cálculo, ya que más allá de unos espaciamientos de red la contribución a la interacción es insignificante. El valor de esta distancia de corte se determina normalmente mediante la ejecución de una serie de cálculos idénticos aumentando los valores de la distancia de corte de corto alcance y posteriormente graficarla contra la energía de cohesión. Cuando la gráfica muestra una meseta, se asume que los aumentos adicionales en la distancia de corte alcance, no implican contribuciones a la energía y por lo tanto se elige el menor de ellos, como la distancia de corte óptima.

3.3.3 Potencial de Fennel (Interacciones de largo alcance)

La energía de interacción Coulombiana para un sistema de N iones en el vacío, en la posiciones $\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{r}_3, \dots, \mathbf{r}_N$, con cargas puntuales respectivas $q_1, q_2, q_3, \dots, q_N$, está dada por

$$E = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{(i,j)} \frac{q_i q_j}{|\mathbf{r}_{ij}|},$$

Donde $\mathbf{r}_{ij} = \mathbf{r}_j - \mathbf{r}_i$, $\epsilon_0 = 8.854 \times 10^{-12} \text{C}^2/\text{Nm}^2$ es la permisividad eléctrica en el vacío y la suma se toma sobre todos los pares de iones (i, j) . En total hay $N(N - 1)/2$ pares.

Asumiendo que el sistema está sujeto a condiciones de frontera periódicas (PBC) y que \mathbf{n} con (n_1, n_2, n_3) sean los vectores necesarios para formar una red primitiva cristalina cúbica, cuya arista mida L , entonces la energía total asociada a la interacción Coulombiana para este sistema periódico, incluye las interacciones entre las imágenes periódicas y está dada por

$$E = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{\mathbf{n}} \sum_{(i,j)} \frac{q_i q_j}{|\mathbf{r}_{ij} + \mathbf{n}L|}$$

Esta suma sobre todos los pares de iones, puede ser reescrita como sumas sobre todos los iones, esto es

$$E = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{2} \sum_n \sum_{i=1}^N \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^N \frac{q_i q_j}{|\mathbf{r}_{ij} + \mathbf{nL}|} \quad (34)$$

Donde se ha introducido el factor $1/2$ para cancelar el doble conteo.

La evaluación de las energías, las fuerzas y los esfuerzos en las simulaciones basadas en MD de sistemas iónicos condensados, consiste en evaluar el potencial de Coulomb o equivalentemente, calcular las interacciones de largo alcance mediante una suma directa entre pares. La acumulación correcta de las interacciones electrostáticas es esencial, y es una de las tareas más exigentes desde el punto de vista computacional. Los campos de fuerzas comunes en mecánica molecular, representan sitios atómicos con cargas totales o parciales protegidas por interacciones tipo Lennard-Jones (corto alcance). Esto significa que casi todas las interacciones involucran un cálculo de las fuerzas carga-carga o entre pares.

Se han realizado muchos esfuerzos para abordar el manejo adecuado y práctico de las interacciones electrostáticas, y éstos han dado lugar a una variedad de técnicas [222-224], que se clasifican como métodos implícitos (i.e., dieléctricos continuos y campos dipolares estáticos) [225,226] y métodos explícitos (i.e., sumas de Ewald, interacción desplazada o truncamiento) [227,228] o una mezcla de los dos (i.e., métodos de campo tipo reacción y métodos multipolares rápidos) [229,230]. El método de Ewald [231] ha sido durante mucho tiempo, el método elegido para solventar dicha dificultad. Se basa en una manipulación matemática de la energía total de Coulomb de un sistema como el descrito por la ecuación (34), y se prefiere a menudo, debido a que incorpora físicamente, las moléculas del medio que rodea el sistema de interés. Sin embargo, presenta el problema del alto costo computacional que demanda su implementación [222], y algunos reparos sobre posibles artificios causados por la periodicidad inherente en la suma explícita de Ewald [224].

En el método de Ewald se sustituye la suma de las energías de interacción en el espacio real, por una suma equivalente en el espacio recíproco o de Fourier. En este método, la interacción de largo alcance se divide en dos partes: una contribución de corto alcance, y una contribución de largo alcance que no tiene singularidad alguna. La contribución de corto alcance se calcula en el espacio real, mientras que la contribución de largo alcance se calcula utilizando una transformada de Fourier. La ventaja de este método consiste en que garantiza la rápida convergencia de la energía en comparación con la de una suma directa. Esto significa que el método tiene una alta precisión y una velocidad razonable para calcular las interacciones de largo alcance, por lo que es, de hecho, el método estándar utilizado para calcular las interacciones de largo alcance en sistemas periódicos. Los detalles algebraicos y las consideraciones físicas del método se aplican a la ecuación (34), se detallan en [225] y resultan en modelo matemático que se muestra a continuación:

$$E = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{2} \sum_n \sum_{j=1}^N \frac{q_i q_j}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}_j + \mathbf{nL}|} \operatorname{erfc} \left(\frac{|\mathbf{r} - \mathbf{r}_j + \mathbf{nL}|}{\sqrt{2}\sigma} \right) + \frac{1}{2V\epsilon_0} \sum_{\mathbf{k} \neq \mathbf{0}} \frac{e^{-(\sigma^2 k^2/2)}}{k^2} |S(\mathbf{k})|^2 - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma} \sum_{i=1}^N q_i^2 \quad (35)$$

Donde $\operatorname{erf}(x)$ es la función de error definida por

$$\text{erf}(\alpha r) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^{\alpha r} e^{-t^2} dt \quad (36)$$

Con $\text{erf}(0) = 0$ y $\text{erf}(\infty) = 1$ y $\text{erfc}(\alpha r)$ es la función error complementaria, definida por

$$\text{erfc}(\alpha r) = 1 - \text{erf}(\alpha r)$$

Donde α es el parámetro de amortiguación o de convergencia en unidades de \AA^{-1} , \mathbf{k} son los vectores en el espacio recíproco $\mathbf{k} = 2\pi\mathbf{n}/L^2$, $|\mathbf{k}| = k$, V es el volumen de la celda de simulación del sistema considerado y $S(\mathbf{k})$ es el llamado factor de estructura de la distribución de carga, definido mediante

$$S(\mathbf{k}) = \sum_{i=1}^N q_i e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_i}$$

El parámetro de convergencia α desempeña un papel importante en el equilibrio del costo computacional entre las porciones de los espacios directo y recíproco de la suma. El cálculo directo de la suma de Ewald tiene complejidad $O(N^2)$. Un procedimiento típico para reducir el costo de la suma Ewald consiste escoger α de modo que las interacciones en el espacio real experimenten un decaimiento rápido, de modo que la suma en el espacio recíproco queda optimizada. La elección de este valor, permite seleccionar si la parte de la suma correspondiente al espacio real o al recíproco es un cálculo de orden $O(N^2)$, mientras que la otra, queda siendo de orden $O(N)$ [223]. Estas optimizaciones por lo general, implican la utilización de la transformada rápida de Fourier (FFT), [231] y conducen a métodos como el Particle-Mesh Ewald (PME) [232-236], en el cual el costo de la parte de la suma de Ewald correspondiente de espacio recíproco, se reduce de $O(N^2)$ a $O(N \log N)$.

Estos desarrollos y optimizaciones han hecho que el uso de la suma Ewald en simulaciones con condiciones de contorno periódicas sea rutinario. Sin embargo, en ciertos sistemas, tales como interfaces de vapor-líquido y membranas, la periodicidad tridimensional intrínseca puede resultar problemática ya que introduce efectos espurios en la dinámica del sistema [237-242]. Lo anterior sugiere que se debe tener cuidado cuando se considera el uso de la suma Ewald.

Motivados por lo anteriormente expuesto, Wolf et al., and Zahn et al. [243, 244], propusieron potenciales utilizando dos estrategias computacionales diferentes y separables. Wolf et al., utilizan el desplazamiento del potencial mediante el uso de cargas de imagen¹². El potencial propuesto por ellos, se basa en su observación de que la interacción electrostática es de corto alcance en los sistemas de fase condensada y que la neutralidad de la carga, contenida dentro de cierta distancia de corte, es fundamental para garantizar la estabilidad del potencial. Su forma matemática está dada por

¹² En sistemas de fase condensada en los que la proyección de carga causa interacciones electrostáticas que se transforman efectivamente en interacciones de corto alcance, la convergencia absoluta de suma de las interacciones electrostáticas se logra forzando la neutralidad de la carga dentro del radio de corte, mediante un desplazamiento del potencial, colocando las cargas imágenes en la superficie de la esfera definida por dicho radio.

$$V_{Wolf}(r_{ij}) = q_i q_j \left\{ \left[\frac{\text{erfc}(\alpha r)}{r_{ij}^2} + \frac{2\alpha \exp(-\alpha^2 r_{ij}^2)}{\sqrt{\pi} r_{ij}} \right] - \left[\frac{\text{erfc}(\alpha r_c)}{r_c^2} + \frac{2\alpha \exp(-\alpha^2 r_c^2)}{\sqrt{\pi} r_c} \right] \right\} \quad (37)$$

Donde r_c denota la distancia de corte.

Zahn *et al.*, por su parte utilizaron el amortiguamiento de la interacción electrostática en la forma de calcular las fuerzas. En sus investigaciones sobre el agua [24] encontraron que las fuerzas y la derivada del potencial eran proporcionales y que el orden en el cálculo de las fuerzas podría conducir a una violación de la conservación de la energía. Estos hallazgos los motivaron a proponer un nuevo potencial de Coulomb amortiguado cuya forma funcional está dada por

$$V_{Zahn}(r_{ij}) = q_i q_j \left\{ \frac{\text{erfc}(\alpha r_{ij})}{r_{ij}} - \left[\frac{\text{erfc}(\alpha r_c)}{r_c^2} + \frac{2\alpha \exp(-\alpha^2 r_c^2)}{\sqrt{\pi} r_c} \right] (r_{ij} - r_c) \right\} \quad (38)$$

En el 2006 Fennell & Gezelter [174] proponen un método para la suma de las interacciones. Este método se fundamenta en la siguiente observación: dado que el alcance efectivo de la interacción electrostática en fases condensadas es, considerablemente menor que r^{-1} , entonces, tanto el radio de corte de esfera de neutralización, como la técnica dependiente de la distancia de amortiguación, pueden utilizarse como base para evaluar la suma de la interacción entre pares.

La forma funcional del potencial en el modelo para el cálculo de las interacción Coulombiana, propuesto por Fennell & Gezelter está dado por

$$V(r) = q_i q_j \left[\frac{\text{erfc}(\alpha r)}{r} - \frac{\text{erfc}(\alpha r_c)}{r_c} + \left(\frac{\text{erfc}(\alpha r_c)}{r_c^2} + \frac{2\alpha \exp(-\alpha^2 r_c^2)}{\sqrt{\pi} r_c} \right) (r - r_c) \right], r \leq r_c \quad (39)$$

La derivada de este potencial conduce a la forma funcional de las fuerzas.

$$F(r) = q_i q_j \left[\left(\frac{\text{erfc}(\alpha r)}{r^2} + \frac{2\alpha \exp(-\alpha^2 r_c^2)}{\sqrt{\pi} r} \right) - \left(\frac{\text{erfc}(\alpha r_c)}{r_c^2} + \frac{2\alpha \exp(-\alpha^2 r_c^2)}{\sqrt{\pi} r_c} \right) \right], r \leq r_c \quad (40)$$

Las ecuaciones (39) y (40) dan lugar a un método para evaluar la suma de las interacciones electrostáticas, en el cual el potencial y las fuerzas son continuas en el radio de corte e incorpora la función de amortiguación propuesta por Wolf *et. al.*, [223]. Este es el modelo utilizado en este trabajo, para evaluar las interacciones Coulombiana de largo alcance. Los detalles referentes a la deducción de estas ecuaciones pueden ser consultados en [174].

La ecuación (40) será utilizada posteriormente para calcular los esfuerzos, y posteriormente en el proceso de suavizado del mismo, usando el método de Hardy [285] que se describe en el apéndice 4 de este trabajo.

Capítulo 4

Construcción de los especímenes poli-cristalinos de la aleación Fe-Cr y de la celda de simulación del MgO

4.1. Introducción

Para llevar a cabo las simulaciones atómicas de las pruebas orientadas a la caracterización de un material, es necesario, generar celdas de simulación representativas y/o especímenes virtuales del material que se pretende estudiar. Hasta ahora, se han estudiado las propiedades individuales tanto del Fe y del Cr, como las de la aleación de Fe – %Cr en su fase monocristalina. Sin embargo, los elementos estructurales cuya optimización es de interés y en cual se espera contribuir con este trabajo, están constituidos por múltiples granos. En este capítulo se estudia la respuesta de muestras policristalinas de Fe y de la aleación de Fe – Cr, cuando son sometidos a condiciones de carga de tensión uniaxial.

4.2. Construcción del policristal

Por definición, una región que define una estructura policristalina, se divide en sub regiones llamadas granos. Cada grano individual está constituido por átomos y se caracterizan porque: (i) se forman de manera tal que un átomo que pertenezca a un grano particular, estará siempre más cercano a ese grano, que a cualquiera de los otros granos que rodean dicho átomo (ii) aunque los átomos que pertenecen a un grano particular, están orientados en la misma dirección, los átomos que pertenecen a diferentes granos están orientados en diferentes direcciones.

Con base en estos hechos, es evidente que la configuración de entrada para la simulación, debe contener átomos distribuidos en el espacio, de tal manera que se asemeje a la estructura policristalina de los materiales presentes en la naturaleza. Existe una configuración geométrica abstraída de las matemáticas, conocida como la geometría de Voronoi [245-247] que emula la estructura de grano de los materiales policristalinos reales, mediante la división del espacio en regiones que comparten las mismas propiedades topológicas de los granos en una estructura cristalina. Este procedimiento geométrico se define formalmente de la siguiente manera.

4.2.1 Diagrama de Voronoi.

Un diagrama de Voronoi ordinario, de un conjunto de puntos, a los que en adelante se les llamará generadores, es una colección de regiones del plano (o del espacio), tales que existe una correspondencia biunívoca entre las regiones y los generadores; con la condición adicional de que todos los puntos que pertenezcan a una región están más cerca de su generador correspondiente que a cualquier otro generador del diagrama, véase figura 11(a) y 11(b). De manera más formal: dado un conjunto de puntos S escogidos de N puntos distintos en \mathfrak{R}^d ; un diagrama de Voronoi es la partición de \mathfrak{R}^d en N regiones en forma de poliedros $v_0(p, S)$. Cada región $v_0(p)$, llamada celda o región de Voronoi asociada a p , se define como el conjunto de puntos de \mathfrak{R}^d contenidos en N que están más cercanos a p que a cualquier otro punto de S [248]. Esto es

$$v_0(p) = \{x \in \mathbb{R}^d \text{ tal que } d(x, p) \leq d(x, q) \forall q \in (S - p)\}, \text{ donde } d(x, q) = \|x - q\|.$$

Desde el punto de vista geométrico, los límites o fronteras de las regiones que constituyen el diagrama de Voronoi, están determinados por el plano que forma la bisectriz perpendicular entre los dos puntos adyacentes que representan dos sitios. Debido al principio básico de la generación de diagrama de Voronoi, algunas regiones de Voronoi son infinitas y otras son finitas; véase por ejemplo la figura 11 (b). Este aspecto es muy importante dado que nuestros intereses demandan una caja de simulación limitada.

Una vez aplicada la teselación, el procedimiento para crear el policristal se completa llenando cada región de Voronoi, con los átomos que constituyen el material que se pretende estudiar, organizados en la estructura de red afín del mismo, véase figura 11(c). La orientación de las moléculas en cada región de Voronoi es elegido al azar, pero asegurándose de que todas las moléculas dentro del mismo grano tengan la misma orientación. Por lo tanto, cada región de Voronoi contiene átomos orientados en diferentes direcciones, de manera que se asemejan a la estructura de grano de los materiales policristalinos.

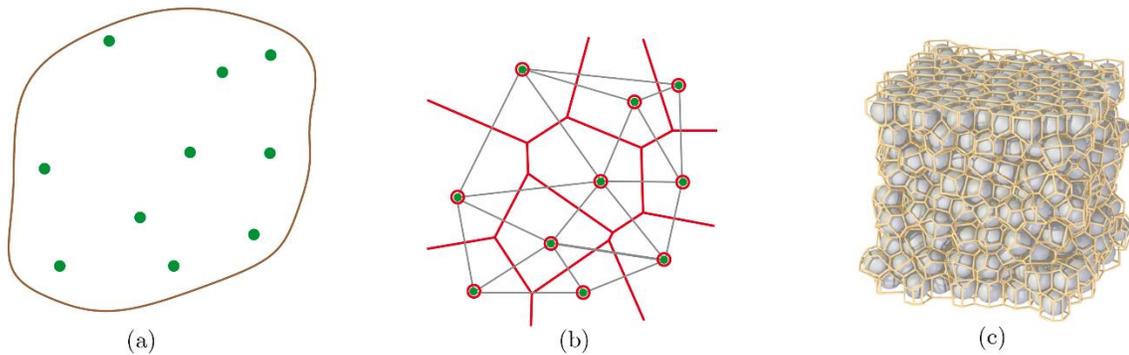


Figura 11. Ilustración de los diagramas de Voronoi en el plano y en el espacio. (a) diez puntos del plano escogidos aleatoriamente; (d) diagrama de Voronoi (en rojo), correspondientes al conjunto de generadores escogidos en (a); los generadores se ilustran con los puntos verdes encerrados en círculos rojos; (c) teselación de Voronoi en 3D, (tomada de [249]).

4.2.2 Construcción de una caja de simulación en 3D con base en una teselación de Voronoi.

Una región de Voronoi en el espacio (3D), está representada por un poliedro convexo. Las caras o facetas de este poliedro convexo, se forman por la intersección de las bisectrices perpendiculares de los puntos en el conjunto asociado. Debido al principio básico de la generación de diagramas de Voronoi, algunas de las regiones de Voronoi son limitadas y otras semi-limitadas. Estas últimas están asociadas con los generadores situados cerca de las esquinas. Dado que la celda de simulación debe ser acotada, entonces todas las regiones de Voronoi, que a su vez representan los granos del policristal, deben también estar acotadas. Para generar regiones de Voronoi delimitadas, se ha utilizado la técnica de imágenes a espejo. El proceso para construir una caja de simulación en 3D con regiones de Voronoi delimitadas, se describe a continuación.

1. Inicialmente se generan puntos al azar en el espacio 3D utilizando un generador de números aleatorios.

2. Para obtener una celda de simulación que contenga regiones de Voronoi delimitadas, se hacen imágenes a espejo de estos puntos a lo largo de las direcciones positiva y negativa de los ejes coordenados x, y, z , de modo que las fronteras de la celda de simulación cuando se tienen regiones de Voronoi semilimitadas se forman a partir de las fronteras de las regiones de Voronoi correspondientes a los puntos imagen. La figura 12 ilustra el procedimiento para el caso 2D.

3. Este conjunto de puntos al azar, sirve de entrada para una función codificada que devuelve dos matrices. Una que contiene los puntos de Voronoi (generadores) y la otra que contiene las coordenadas de los vértices de cada poliedro individual de Voronoi.

4. Se conservan los poliedros de Voronoi correspondientes a aquellos puntos que se encuentran dentro de la caja de simulación y se descartan los poliedros de Voronoi que quedan fuera de los límites de la caja de simulación de modo que se obtenga un cubo que contenga la región acotada dividida en poliedros de Voronoi.

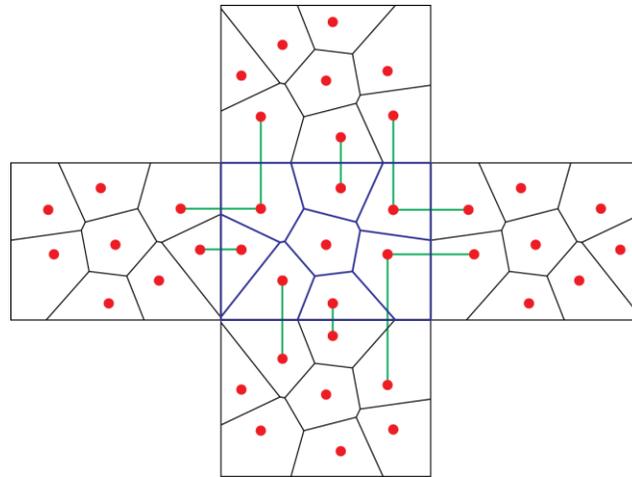


Figura 12. Caja de simulación con fronteras delimitadas (en azul) construida usando las imágenes a espejo de los generadores. Los segmentos de color verde que conectan los generadores más cercanos, determinan las fronteras auxiliares.

4.2.3 Un procedimiento para generar una estructura policristalina de la aleación Fe-Cr basada en la geometría discreta

Generar una estructura policristalina implica que cada una de las regiones de Voronoi construidas, siguiendo el procedimiento descrito previamente, deba llenarse con las celdas unitarias de la estructura cristalina de interés. Para asignar una estructura cristalina en 3D con una orientación particular a cada región de Voronoi, se sigue el siguiente procedimiento.

1. Se selecciona la mayor de las distancias entre las coordenadas de los vértices de los poliedros que definen las regiones de Voronoi y se construye un cubo cuya arista sea el doble del valor de dicha distancia y cuyo centro coincida con el origen del sistema coordenado.

2. Dentro de este cubo se construye una red cristalina en 3D, replicando la celda unitaria cuantas veces sea posible, a lo largo de cada uno de los ejes coordenados.

4. El cubo referido se rota un ángulo aleatorio (generado mediante una función codificada para este fin) alrededor de cualquiera de los ejes coordenados.
5. Concéntrico con este cubo, se construye un paralelepípedo cuyas dimensiones están definidas por el máximo valor de las diferencias entre las coordenadas respectivas de los vértices de los poliedros de Voronoi.
6. A continuación, los puntos de la red cristalina construida en el cubo que están contenidos en este paralelepípedo se conservan, mientras que los puntos restantes se descartan.
7. Se hace una traslación de los vértices del paralelepípedo de tal manera que circunscriba las regiones de Voronoi y se aplica una prueba para determinar los puntos de la red cristalina asociada al paralelepípedo, se encuentran dentro (se conservan) o fuera (se descartan) de cada región de Voronoi.
8. Por último, dado que los átomos que pertenecen a moléculas de diferentes regiones están en diferentes orientaciones, existe una alta probabilidad de que los átomos de las presentes en los límites de las regiones vecinas puedan encontrarse a una distancia menor que la distancia mínima ideal esperada (el parámetro de red a_0). En el evento en que esto ocurriese, el desequilibrio asociado a la fuerzas de interacción entre los átomos, haría que el sistema fuese inestable y que eventualmente colapsara. Con el fin de evitar esta situación se miden las distancias r_{ij} entre átomos vecinos y comparan con la distancia mínima ideal esperada. Si $r_{ij} \leq a_0$, se les descarta uno de los átomos independientemente del tipo o número de átomos que violen la condición. Al final de la prueba, en el sistema solo sobreviven aquellos átomos que satisfacen la condición de la distancia ideal. Esta es la forma en que se asegura que todo el sistema sea estable.

El procedimiento descrito anteriormente, fue automatizado, optimizado y paralelizado, mediante códigos escritos en C++, basados en funciones del software de distribución libre Qhull [250]. El resultado de este código, nos permite actualmente, tener muestras de Fe – %Cr con el %Cr deseado, número de granos deseados y cuyo tamaño promedio y orientación es completamente aleatoria en un tiempo promedio relativamente corto. La información de salida de este procedimiento son los archivos *.txt en el formato de entrada para LAMMPS en los que aparece la identificación, el tipo y las coordenadas que definen la posición de cada átomo constituyente del espécimen. De igual forma en este archivo *.txt, aparece la masa atómica de cada tipo de átomo y las coordenadas máxima y mínima de cada dimensión de la caja de simulación. La figura 13 ilustra los resultados del procedimiento descrito.

4.2.4 Resultados de la construcción de los especímenes policristalinos de la aleación Fe-%Cr

En la figura 14 se muestran la morfología de los granos que constituyen el espécimen. En (a) se considera todo el espécimen en la orientación indicada, mientras que en (b) se considera solo un corte sobre la misma realizado en la dirección $\langle 100 \rangle$. Para esta parte solo se consideran las partículas cuya configuración estructural corresponden a bcc y la muestra no ha sido sometida a deformación alguna.

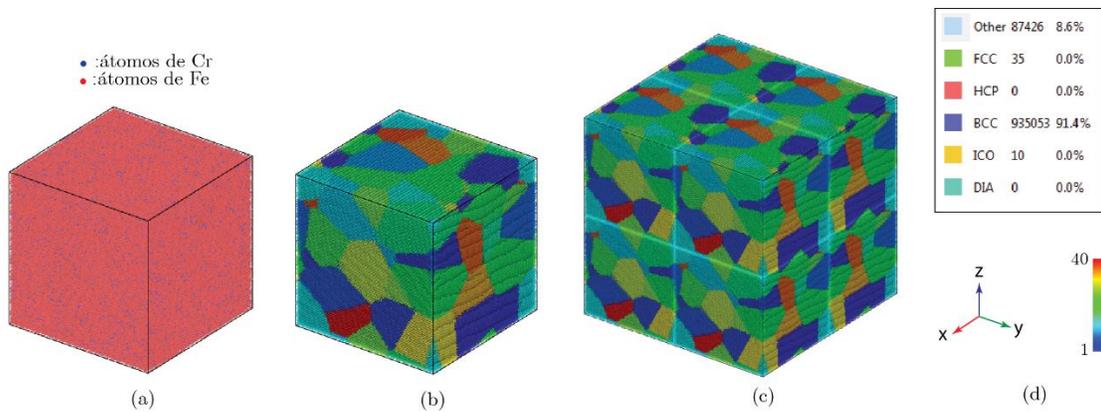


Figura 13. Especimen policristalino de la aleación Fe-Cr. (a) espécimen de Fe – 5%Cr, compuesta por 1022524 átomos distribuidos en 40 granos; (b) granos de los que consta la muestra; (c) muestra referida con fronteras periódicas (2 réplicas a lo largo de cada uno de los ejes coordenados); (d) estructuras cristalinas que conforman la muestra, con sus respectivos porcentajes de partículas en la muestra (cuadro superior), orientación y código de colores para identificar los granos (parte inferior).

Caso análogo, pero referente a las fronteras de grano del espécimen, se presenta en las gráficas (a) y (b) de la figura 15. Para este caso, solo se consideraron las partículas cuyas configuraciones cristalinas, son diferentes a la bcc.

Posterior al proceso de construcción de los especímenes, se lleva a cabo un estudio para determinar el tipo de distribución estadística que describe el tamaño de grano d en los especímenes. La figura 16 muestra que d , corresponde a una distribución normal, y que el valor más probable para el tamaño de grano de la muestra está alrededor de 40nm.

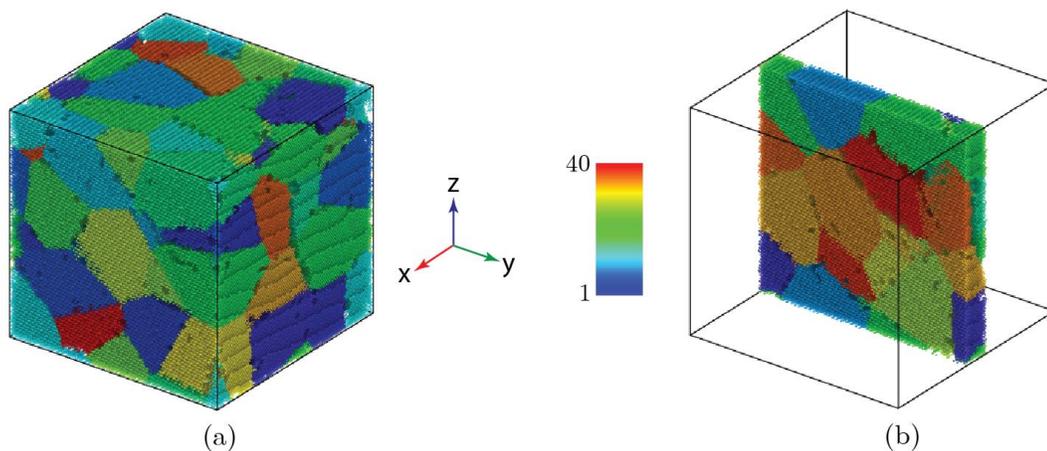


Figura 14. Configuración de los granos en una muestra policristalina de la aleación Fe-5%Cr constituida por 1022524 átomos. (a) granos en toda la muestra; (b) granos de la muestra en cuestión, contenidos en un corte de la misma en la dirección $\langle 100 \rangle$.

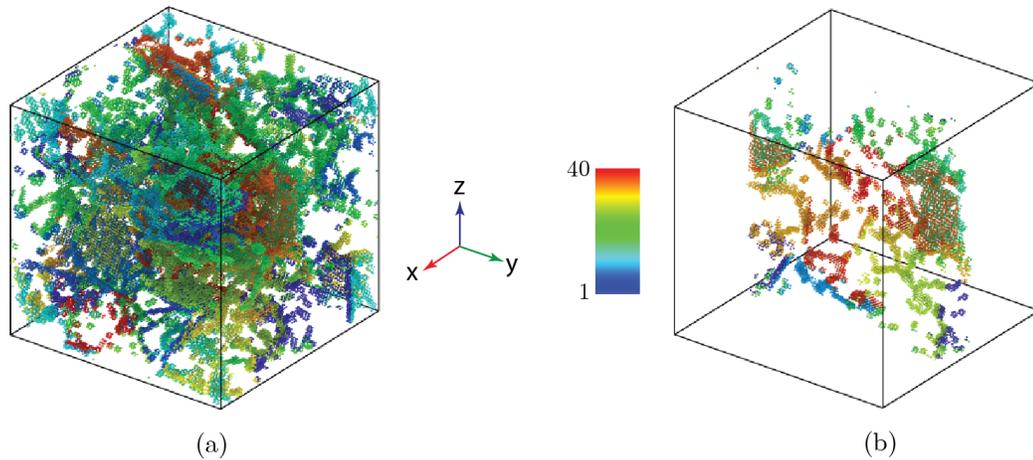


Figura 15. Configuración de las fronteras de granos en una muestra policristalina de la aleación Fe-5%Cr constituida por 1022524 átomos. (a) Fronteras de granos en toda la muestra; (b) Fronteras de granos de la muestra en cuestión, contenidas en un corte de la misma en la dirección $\langle 100 \rangle$.

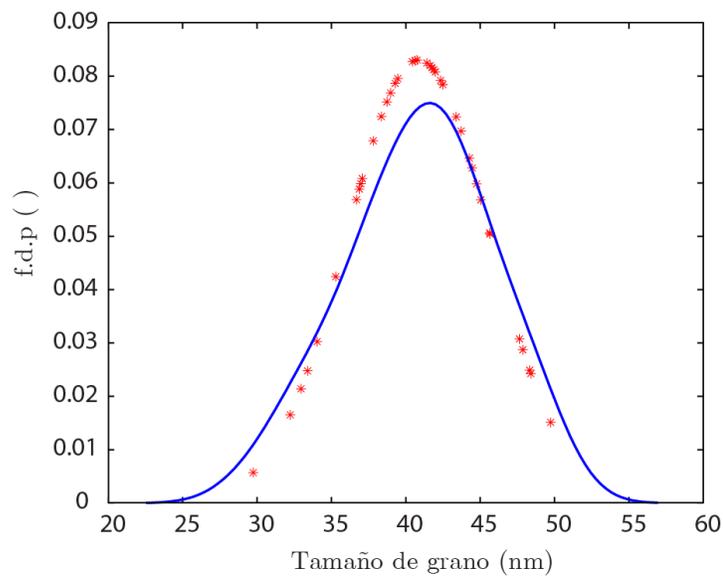


Figura 16. Distribución estadística del tamaño de grano en un espécimen de Fe-5%Cr constituido por 1022524 átomos (especimen ilustrado en la figura 13). La línea azul se refiere a la distribución normal, el símbolo (*) representa los datos del tamaño de grano de la muestra.

4.3. Prueba de tensión uniaxial para el policristal de Fe-Cr.

En esta sección se describe el proceso de preparación del espécimen y la implementación computacional de la prueba de tensión uniaxial a la cual fue sometido. De igual forma se presentan algunos resultados relativos a la determinación del módulo de elasticidad de la aleación y el esfuerzo de fluencia.

La simulación de la prueba de tensión uniaxial se lleva a cabo cargando un espécimen policristalino de Fe – 5%Cr, compuesto por 1022524 átomos dispuestos en un total de 40 granos con tamaño $24.47 \leq d \leq 59.62\text{nm}$; dispuestos en una celda de simulación ortogonal cuyas dimensiones iniciales expresadas en Angstrom (\AA), están dadas por:

$$-0.495198 \leq x_0 \leq 250.184; -0.503254 \leq y_0 \leq 250.191; -0.495767 \leq z_0 \leq 250.191.$$

El espécimen en cuestión se crea siguiendo el procedimiento descrito en la sección 4.2.3 de este capítulo, y preparado completando las tres etapas descritas a continuación. En la primera etapa, el espécimen se somete el espécimen a un proceso de minimización de la energía siguiendo el procedimiento del gradiente conjugado descrito en la sección 2.2.10. Este procedimiento se lleva a cabo para garantizar la estabilidad del espécimen. En la segunda etapa el espécimen es sometido a un procedimiento de aumento de la temperatura de 0K a 300K durante 200000 pasos de tiempo (Δt), e inmediatamente después se estabiliza a esta temperatura durante 200000 pasos de tiempo más. El paso de tiempo escogido para todas las simulaciones fue $\Delta t = 0.001\text{ps}$. Finalmente, la simulación de la prueba de tensión simple se llevo a cabo a $T = 300\text{K}$, una tasa de deformación $\dot{\epsilon} = 1.0 \times 10^9$ aplicada en la dirección $\langle 100 \rangle$ y a una presión $p = 1\text{atm}$. La prueba fue implementada de modo que el espécimen experimentara una deformación axial máxima del 20%, de modo que el número de pasos de tiempo en la simulación fue de $200000\Delta t$. El proceso de deformación se lleva a cabo induciendo cambios en la caja de simulación en la dirección $\langle 100 \rangle$ a través de la tasa de deformación de ingeniería constante $\dot{\epsilon}$ señalada. La longitud L de la caja de simulación como una función del tiempo se calcula mediante

$$L(\Delta t) = L_0(1 + \dot{\epsilon} \cdot \Delta t),$$

donde Δt es el paso del tiempo. Dado que en cada paso del tiempo durante la corrida, se cambia el tamaño de la caja, se deben reasignar las posiciones de los átomos a la nueva caja (rescalamiento de las posiciones). Esto se realiza mediante la integración de las ecuaciones de movimiento, conservando el número de partículas (n), la temperatura (T) y la presión (p) del sistema, constantes en cada paso del tiempo. Para ello se usaron un termostato y un barostato del tipo Nosé-Hoover (ensamble npT). Los efectos asociados con la relación de Poisson, se corrigen imponiendo la restricción de $p = 0\text{atm}$ sobre las fronteras laterales, esto último garantiza que $\sigma_{zz} = \sigma_{yy} = 0$.

4.3.1 Resultados para la prueba de tensión uniaxial del espécimen Fe-5%Cr.

Se presenta a continuación los resultados obtenidos de los ensayos de tensión uniaxial llevados a cabo en el espécimen de la aleación Fe-5%Cr.

En la figura 17 se muestra la gráfica de σ versus ϵ que se obtiene a partir de los datos generados en la simulación de la prueba descrita en la sección 4.3 anterior. Nótese que en efecto, se trata de una prueba de tensión uniaxial toda vez que los valores para el esfuerzo a lo largo de los ejes y y z perpendiculares a la dirección de la deformación, oscilan alrededor de cero. En dicha gráfica se observa que el material estudiado experimenta una considerable deformación plástica para valores de la deformación unitaria $\epsilon \geq 5.1\%$, esto es, después de haber experimentado su esfuerzo máximo. Teniendo en cuenta además que en esta gráfica

no se presentan discontinuidades o saltos abruptos que indiquen que el espécimen falle, entonces se puede inferir que el material estudiado presenta un comportamiento dúctil.

En la figura se muestra también un detalle correspondiente valores de la deformación unitaria contenidos en el intervalo $0 \leq \varepsilon \leq 1.2\%$ utilizado para calcular el módulo de Young del material estudiado, cuyo valor es $E = 1.4e02\text{Gpa}$; se muestra también el valor para el esfuerzo de fluencia $\sigma_y = 5.43\text{GPa}$ del mismo material. Para el caso concreto de E , el valor obtenido en este trabajo difiere de los valores determinados experimental y teóricamente reportados por Zhang et. al., [202], en un orden de magnitud. Aunque estos autores encontraron que los parámetros elásticos para la aleación Fe – Cr exhibe una dependencia anómala de la concentración alrededor del 5% de Cr, esta desviación tan marcada entre el valor calculado en este trabajo y los reportados, puede explicarse teniendo en cuenta que los valores teóricos publicados por estos autores se basan en cálculo de primeros principios, los cuales de acuerdo con expuesto en la sección **3.2** de este trabajo garantizan una aproximación más real de las interacciones atómicas.

Se observa además en la citada figura que la deformación plástica después de que el espécimen alcanza σ_y , se manifiesta en dos etapas, la primera en la cual la deformación unitaria se encuentra en el intervalo $5.1 < \varepsilon < 15.4\%$ y la carga sobre el espécimen disminuye con respecto al valor de σ_y y la segunda en la cual la deformación unitaria se encuentra en el intervalo $15.4 < \varepsilon < 20\%$ y la carga sobre el espécimen es aproximadamente constante. Este hecho puede explicarse considerando que después de un cierto porcentaje de deformación unitaria, $\varepsilon = 15.4\%$ en este caso, las propiedades mecánicas del material están definidas por la densidad de defectos, los cuales para este caso los constituyen las dislocaciones y dinámica intrínseca y su actividad las estructuras del material como los granos y fronteras de grano.

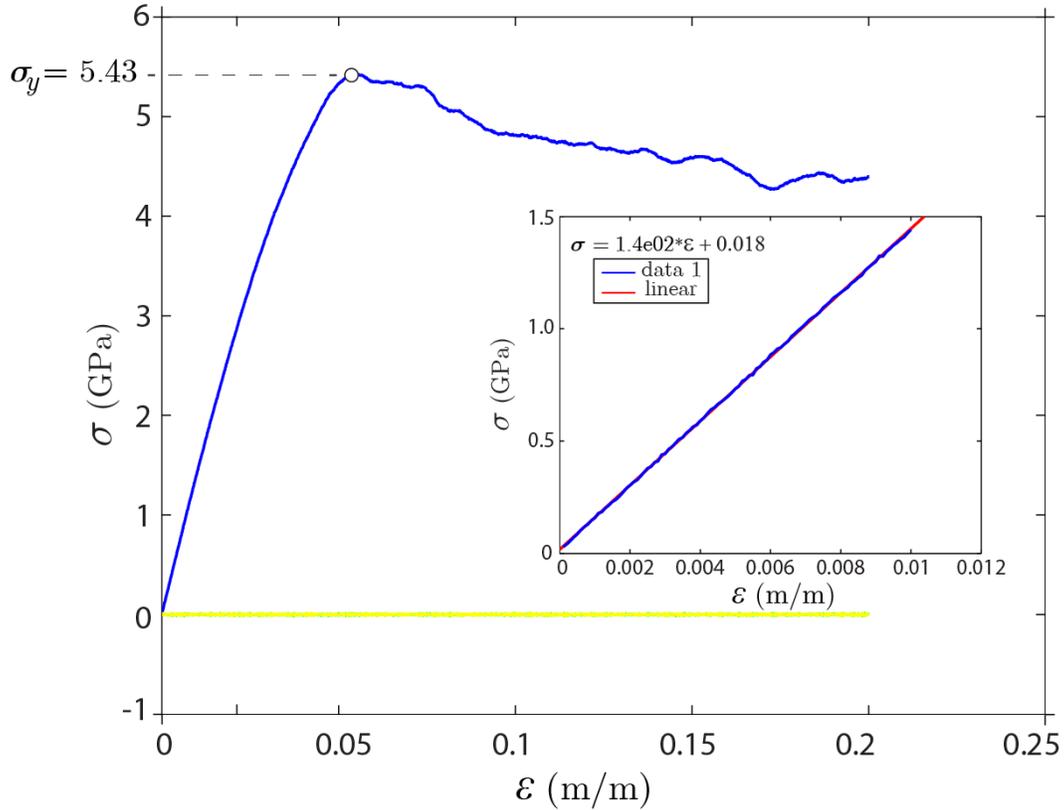


Figura 17. Esfuerzo (σ) versus deformación unitaria (ϵ) para un espécimen de Fe-5%Cr sujeto a tensión simple uniaxial. Se muestra el valor del esfuerzo de fluencia σ_y para la aleación. En el recuadro se muestra un detalle de la misma gráfica para determinar el módulo elástico E de la aleación.

4.4. Construcción de la celda de simulación del MgO e implementación de la simulación de las pruebas de nano-indentación

Se describe a continuación el procedimiento seguido en la construcción de la celda de simulación para implementar la prueba de nano-indentación en especímenes de MgO de diferentes tamaños.

1. Se escribe un código para generar el archivo de entrada para LAMMPS en el cual se registran las posiciones y el tipo de átomo dentro de la celda, tanto para el magnesio (Mg) como para el oxígeno (O); la masa atómica de ambos y las coordenadas de los vértices de la caja. Este código está estructurado de manera que permite de tener un tamaño de muestra deseado, replicando la celda unitaria del MgO tantas veces como sea necesario, a lo largo de cada uno de los ejes coordenados. De igual forma el código permite calcular parámetros importantes relativos a la geometría de la celda de simulación como la longitud de las aristas denotada por L , los parámetros Z_{\max} y Z_{plane} ilustrados en la figura 18(b) que representan respectivamente, la distancia entre la superficie superior de la región que se desea indentar, llamada técnicamente región activa, coloreada en amarillo en la figura 18(b), el centroide de la caja de simulación y la distancia entre la superficie superior reseñada y el inicio de la región que simulará el sustrato durante la prueba. A

esta región que se muestra coloreada en verde en la figura 18(b), se le denomina región no activa.

La imposición de las condiciones fronteras periódicas en una simulación de un material iónico como el MgO, implica que eventualmente puedan obtenerse resultados espurios o que no son propiamente inherentes a la física del problema estudiado, sino más bien el resultados de artificios numéricos [237-242]. Con esta motivación en mente, durante el proceso de construcción de la caja de simulación para las pruebas de nano indentación para el MgO, se opta por introducir, a lo largo de las tres dimensiones del espécimen como tal, un espacio extra correspondiente a 2 veces la diferencia entre el máximo de las coordenadas x de los átomos de O y el mínimo de las coordenadas x de los mismos átomos. Este procedimiento da como resultado que la arista de la caja de simulación sea L , como se ilustra en la figura 18(b).

2. El código para implementar la simulación de la prueba de nano-indentación se escribió en LAMMPS y además de los parámetros descritos en el párrafo anterior, este código también requiere los valores la carga eléctrica para ambos átomos y los valores de δ_z y de la velocidad del indentador u . δ_z representa la distancia inicial entre el indentador y la superficie superior de espécimen a indentar y es utilizado para los cálculos del radio del indentador, R y de la posición inicial de la punta del indentador, como se ilustra en la figura 18(b). Los parámetros u y δ_z permiten obtener información de la posición de la punta de indentador en cada paso del tiempo. El radio del indentador se calcula a partir de los parámetros de la celda de simulación de acuerdo con la siguiente relación

$$R = (0.5L - 2\delta_z - Z_{\max})$$

Véase la figura 18(b).

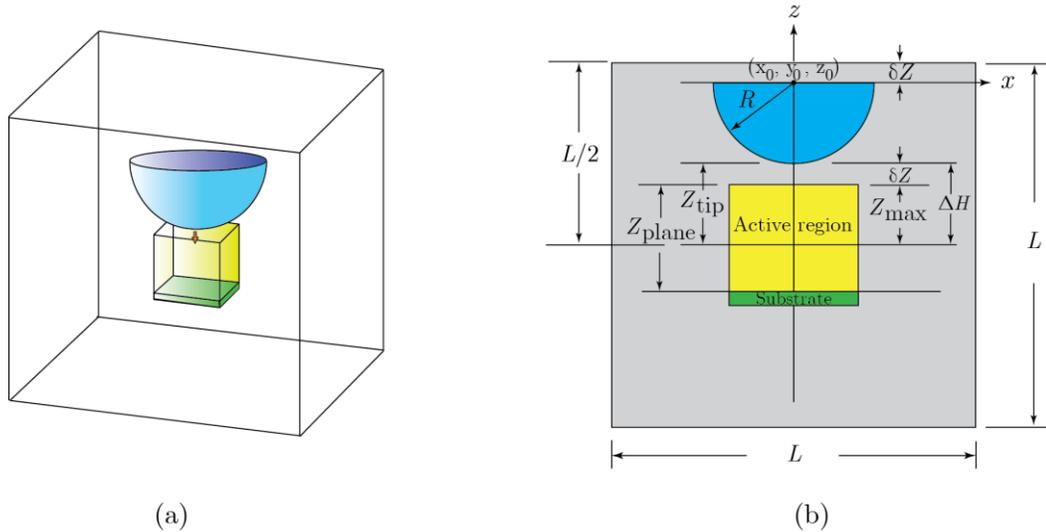


Figura 18. Celda de simulación para las pruebas de nano-indentación en los especímenes de MgO. (a) Ilustración de la celda de simulación; (b) representación bidimensional de la misma celda con los parámetros que definen su geometría.

3. La estructura del código de LAMMPS continua con una sección correspondiente a la creación de las regiones activas y no activas mencionadas arriba, y la sección correspondiente a los potenciales de interacción entre los átomos que constituyen la muestra. Las razones para la escogencia de los potenciales con los que se trabaja en esta parte de la investigación (Potencial de Buckingham - Fennell), así como también su naturaleza física y fundamentos matemáticos, aparecen descritos en la sección **3.3** de este documento.

4. Las simulaciones se llevaron cabo en cinco etapas cada una inmediatamente después de la otra. En la primera etapa se llevó a cabo un proceso de minimización de la energía basado en el algoritmo CG de Polak–Ribere reseñado en la sección **2.210** de este trabajo; posteriormente se llevó la muestra de 0K a 300K a presión 0 atm y se estabilizó a 300K; seguidamente se sometió a un proceso de carga con una velocidad $u = 1e - 04$ Bohr/ unidades atómicas de tiempo [$1.03275e - 15$ s]. Por último, la muestra fue sometida a un proceso de equilibración. Cada una de estas etapas se completó con un número de pasos calculados a partir de los parámetros descritos en el numeral 1 de esta sección. Las pruebas se llevaron a cabo sobre tres tamaños diferentes de especímenes cúbicos de MgO con arista de longitudes de $L = 10$ nm, 20 nm y 30 nm y un total de 8000, 32687 y 85184 átomos respectivamente. Es pertinente decir que para evitar los efectos asociados a los diferentes factores asociados con la concentración de esfuerzos en la zona de contacto la relación entre la arista del espécimen y el radio del indentador se mantiene constante en todas las pruebas.

4.4.1 Procedimiento seguido para calcular índices mecánicos.

Con los valores obtenidos de las posiciones, las fuerzas y la energía potencial de cada partícula del espécimen en configuraciones con diferente porcentaje de deformación, se escribe un código para calcular la deformación unitaria promedio a lo largo del eje z (ε_z), la componente del esfuerzo a lo largo del eje z (σ_z) y la densidad de energía (u) de cada uno de los tres especímenes estudiados.

i) La deformación unitaria promedio a lo largo de eje z se calcula mediante

$$\varepsilon_z = abs\left(\frac{d_z}{L_0}\right)$$

Donde:

d_z : representa el promedio de los valores de la coordenada z de las posiciones de los átomos de en cada paso de tiempo. Esto es $d_z = \bar{z}$.

L_0 : representa la longitud inicial de la arista del espécimen, medida en una configuración no deformada.

ii) La componente del esfuerzo promedio a lo largo del eje z se calculó mediante

$$\bar{\sigma}_z = -\frac{F_z}{A_0}$$

Donde:

F_z : representa la componente de la fuerza neta a lo largo del eje z experimentada por el espécimen en cada paso del tiempo y se calcula según

$$F_z = \sum_{i=1}^n F_z^{(i)},$$

y $F_z^{(i)}$ representa la componente a lo largo del eje z de fuerza sobre el i –esimo átomo del espécimen y n el número de átomos que lo conforman.

iii) La densidad de energía se calcula mediante

$$u = \frac{(\sum_{i=1}^n U^{(i)} - U_0)}{V_0}$$

Donde $U^{(i)}$ es la energía del i –esimo átomo y U_0, V_0 son respectivamente, la energía y el volumen del espécimen en la configuración no deformada.

4.4.2 Resultados y discusión de la prueba de indentación

En la figura 19 se muestran diferentes configuraciones del proceso de nano indentación de una muestra de MgO descrito en las secciones 4.4 y 4.4.1. Se nota claramente la zona de contacto entre el indentador y la muestra, así como también las zonas en las que se produce la falla, la cual como es de esperarse en materiales cerámicos, se produce de manera súbita y quebradiza. Evidenciando de esta forma que se trata de un material frágil.

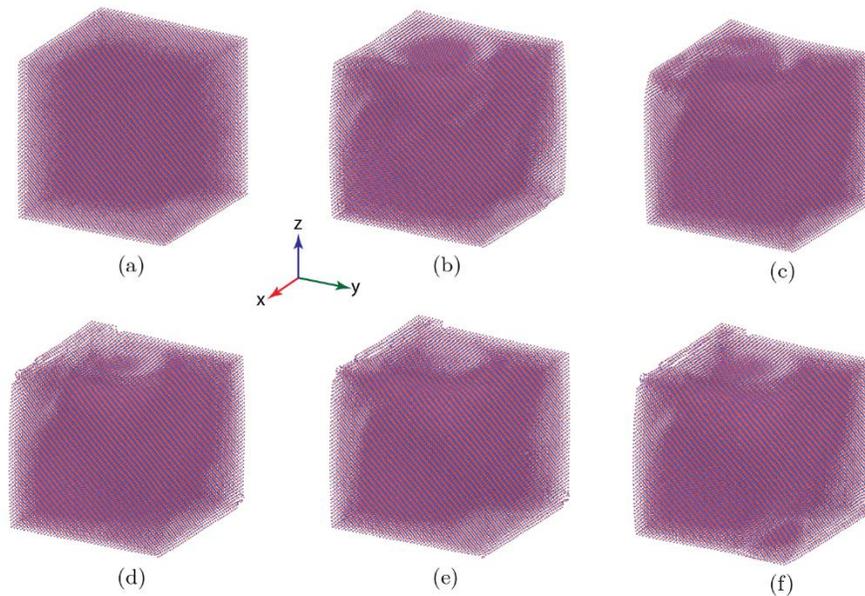


Figura 19. Diferentes configuraciones que describen el estado de un espécimen de MgO constituido por 85184 átomos contenidos en una celda de simulación cúbica de arista $L = 45.33\text{nm}$ en diferentes pasos de tiempo durante el proceso de la simulación de la prueba de nano-indentación.

En la figura 20 se observa que u presenta un comportamiento de tipo parabólico con respecto a ϵ y que la pendiente de las curvas aumenta cuando el tamaño del espécimen aumenta al igual que el valor de u justo antes de la falla como se ilustra en la tabla 8. Lo anterior indica que para estas condiciones de carga, los especímenes más grandes presentan una mayor rigidez para las condiciones de carga consideradas. Este comportamiento puede explicarse teniendo en cuenta que dichos especímenes poseen una fracción de volumen mayor en la que pueden nuclearse inestabilidades, las cuales pueden absorber parte de la energía suministrada por el indentador y de esta forma disminuir la cantidad de energía disponible que pueda absorber el sistema para cambiar su estructura.

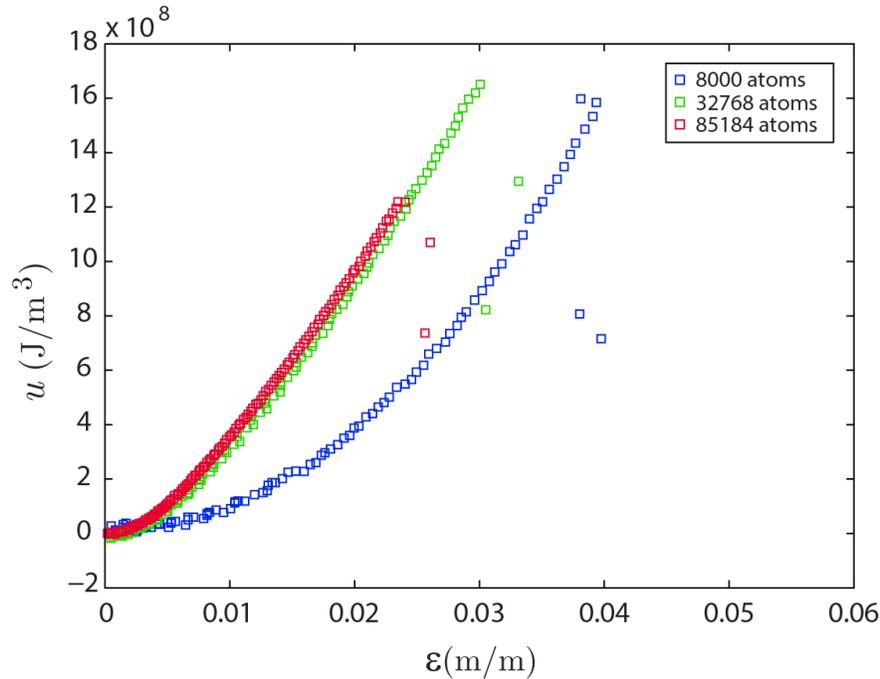


Figura 20. Densidad de energía (u) versus deformación unitaria (ϵ) para tres especímenes de MgO con diferentes tamaños y número de partículas constituyentes.

Se observa también en la misma figura 20 y en la tabla 8 que, en la medida en que aumenta el tamaño del mismo, el porcentaje de la deformación a la cual ocurre la falla también disminuye, evidenciando con esto último que el espécimen más pequeño es más resistente. Este comportamiento puede explicarse en términos de la forma como se distribuye la energía suministrada por el indentador durante la prueba, siendo dicha distribución más eficiente en el espécimen más pequeño debido a que cuenta con una fracción de volumen menor que eventualmente se puedan nuclear inestabilidades. De igual forma, al presentar un volumen disponible menor para la nucleación de inestabilidades, los efectos asociados con el factor de empaquetamiento de la celda unitaria del MgO, que por ser fcc es la mayor ($\sim 74\%$), favorecen las interacciones entre los iones que da origen a las fuerzas internas que se oponen a la carga producto del avance del indentador.

En la figura 21 se observa que la razón entre el esfuerzo promedio en la dirección de la aplicación de la carga y la deformación unitaria promedio en la misma dirección tiende a aumentar con el aumento del tamaño del espécimen. Un comportamiento similar puede

observarse en el valor del esfuerzo experimentado por los especímenes al instante de la falla. Lo observado puede explicarse teniendo en cuenta que los especímenes más grandes poseen un número mayor de átomos entre los que pueden distribuir suministrada por el indentador, esto implica que en el rango elástico, la energía necesaria para romper los enlaces iónicos entre los átomos no alcance el valor necesario.

Tabla 8. Propiedades mecánicas: deformación unitaria para la fluencia (ϵ_y) y densidad de energía de fluencia (u_y) para los tres especímenes de MgO cuyo número de partículas y longitud de la caja de simulación se registran en las dos primera columnas.

# atoms	L(nm)	$\epsilon_y(\text{\AA}/\text{\AA})$	$u_y(\text{J}/\text{m}^3)$
8000	4.0259	0.03936	1.58e09
32768	6.4495	0.03007	1.65e09
85184	36.040	0.02404	1.22e09

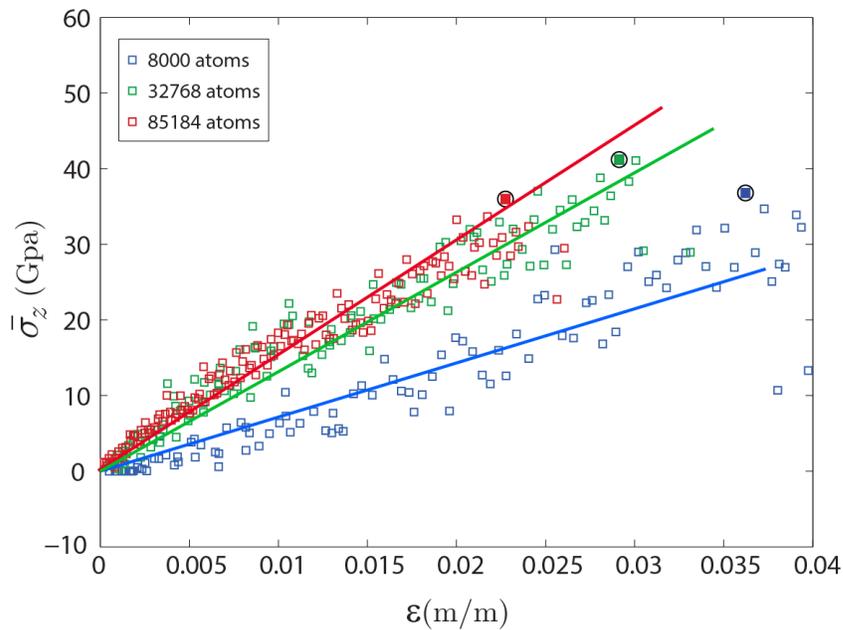


Figura 21. Esfuerzo en la dirección $\langle 001 \rangle$ (σ_{zz}) versus deformación unitaria en la misma dirección (ϵ_{zz}) para especímenes de MgO con diferente tamaños y número de partículas constituyentes, para determinar la deformación unitaria de fluencia (ϵ_y).

En figura 22 se observa que, el proceso de fractura del espécimen constituido por 85184 átomos ($L = 45.33$ nm), se inicia en vértice ($L, L, 0$), un instante de tiempo comprendido entre los 404000 y 406000 pasos de tiempo (Δt), después de iniciado el proceso de carga,

el cual corresponde a un porcentaje de deformación unitaria cercano al 2.3% y que continua en la dirección $\langle 110 \rangle$, favorecido por los planos de deslizamiento de la familia $\{110\}$, de acuerdo con lo referenciado en la literatura [251-254]. La explicación física de este hecho descansa en que esa es una de las direcciones con mayor densidad atómica.

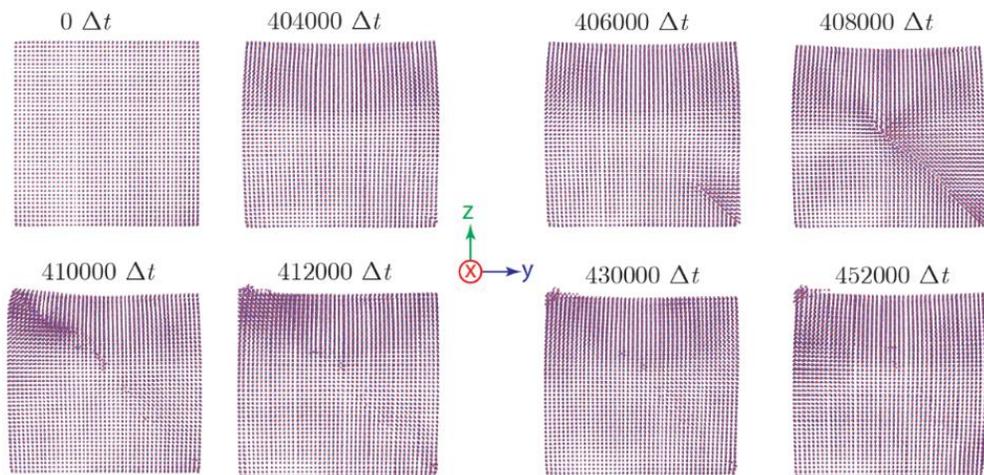


Figura 22. Instantáneas para ilustrar el proceso que conlleva a la falla de un espécimen de MgO constituido por 85184 átomos, sometido a nano-indentación, vista en la dirección $\langle \bar{1}10 \rangle$ señalada.

Capítulo 5

Medidas de la deformación unitaria en sistemas atómicos

5.1. Introducción

Teniendo en cuenta que parte de este trabajo de investigación gira alrededor del estudio del proceso de deformación a nivel atómico, se presenta a continuación un breve recuento de algunos modelos matemáticos propuestos en la literatura para describir y medir la deformación en medios discontinuos. Se presenta además en esta sección, una aplicación de estos métodos y se propone una metodología basada en conceptos propios de la geometría diferencial y de la geometría local definida alrededor de cada partícula.

5.2. Tensores de deformación en medios continuos.

Un cuerpo experimenta una deformación si la distancia entre cualquier par de puntos materiales cambia con el tiempo. El movimiento de los puntos individuales aislados, no proporciona información que permita determinar si un medio continuo se ha deformado. La deformación se evidencia, cuando los puntos materiales se mueven uno respecto al otro, cuando el ángulo determinado por sus vectores de posición relativos cambia, o cuando ambas distancia y ángulo relativos cambian. Cuando la distancia y/o el ángulo entre cada par de puntos materiales se conservan iguales, se dice que el sistema se mueve como un cuerpo rígido. Por lo tanto, la cuantificación de la deformación requiere del estudio de la evolución de los elementos de línea del material.

Considérese un elemento de línea $d\mathbf{r}$ que conecta dos puntos materiales en la configuración no deformada Ω_0 , véase figura 23. Si el vector de posición de uno de los extremos de la línea es \mathbf{r} , entonces el vector de posición para el otro extremo es $\mathbf{r} + d\mathbf{r}$. Los puntos finales correspondientes en la configuración deformada Ω_t , están dados por $\mathbf{R}(\mathbf{r})$ y $\mathbf{R}(\mathbf{r} + d\mathbf{r})$, respectivamente. Por lo tanto, el elemento de línea en la configuración deformada está dado por

$$d\mathbf{R} = \mathbf{R}(\mathbf{r} + d\mathbf{r}) - \mathbf{R}(\mathbf{r})$$

Asumiendo que $|d\mathbf{r}| \ll 1$, entonces de acuerdo con el teorema de Taylor se tiene que

$$d\mathbf{R} \approx \mathbf{R}(\mathbf{r}) + \frac{\partial \mathbf{R}(\mathbf{r})}{\partial \mathbf{r}} \cdot d\mathbf{r} - \mathbf{R}(\mathbf{r}) = \frac{\partial \mathbf{R}(\mathbf{r})}{\partial \mathbf{r}} \cdot d\mathbf{r} = \mathbf{F}(\mathbf{r}) \cdot d\mathbf{r}$$

O en forma de componentes en coordenadas cartesianas globales,

$$dR_I = \frac{\partial X_I}{\partial x_j} dr_j \equiv F_{Ij} dr_j$$

La matriz \mathbf{F} de componentes F_{Ij} , es una representación de una cantidad llamada el gradiente de deformación. Esta matriz describe el mapeo de elementos de línea de la configuración no deformada a elementos de línea en la configuración deformada. En esta representación, el índice I – esimo se refiere al sistema coordenado deformado, mientras que el índice J – esimo, se refiere al no deformado.

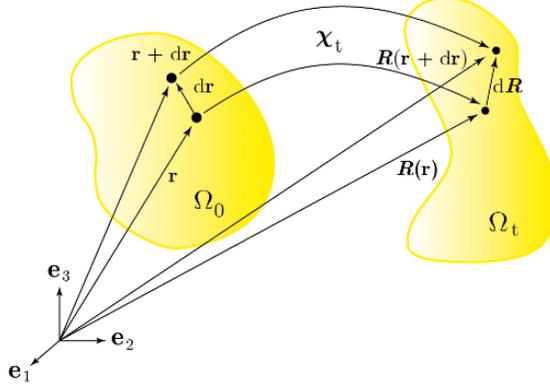


Figura 23. Ilustración de la deformación en medios continuos. Una región Ω_0 es mapeada a la región Ω_t mediante la transformación χ_t la cual lleva el punto material $\mathbf{r} \in \Omega_0$ al punto $\mathbf{R}(\mathbf{r}) \in \Omega_t$ y el punto material $\mathbf{r} + d\mathbf{r}$ a $\mathbf{R}(\mathbf{r} + d\mathbf{r})$. El elemento de línea no deformado $d\mathbf{r}$ es llevado al elemento de línea deformado $d\mathbf{R}$.

La longitud del elemento de línea no deformado está dada por ds donde $ds^2 = d\mathbf{r} \cdot d\mathbf{r} = dr_K dr_K$ y la longitud del elemento de línea deformado es $dS^2 = d\mathbf{R} \cdot d\mathbf{R} = dR_K dR_K$. De manera que, una medida en el cambio de la longitud de un elemento de línea cualquiera, está dada por

$$dS^2 - ds^2 = F_{KI} dr_I F_{KJ} dr_J - dr_K dr_K = (F_{KI} F_{KJ} - \delta_{KI} \delta_{KJ}) dr_I dr_J (c_{IJ} - \delta_{IJ}) dr_I dr_J \quad (41)$$

Donde la matriz $\mathbf{c} = \mathbf{F}^T \mathbf{F}$ es una representación del llamado tensor de deformación de Cauchy-Green. Sus componentes se relacionan con cambios porcentuales de las coordenadas de los elementos. Nótese que \mathbf{c} es simétrico y definido positivo, porque $dr_I c_{IJ} dr_J = dS^2 > 0$; para todo $d\mathbf{r}$ diferente de cero.

De la ecuación (41), si la longitud del elemento de línea no cambia, entonces $c_{IJ} - \delta_{IJ} = 0$ para todas I, J , lo cual motiva la definición de del tensor deformación unitaria de Green-Lagrange.

$$e_{IJ} = \frac{1}{2} (c_{IJ} - \delta_{IJ}) = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial X_K}{\partial x_I} \frac{\partial X_K}{\partial x_J} - \delta_{IJ} \right)$$

Las componentes de e_{IJ} , representan los cambios en la longitud de los elementos de línea material.

5.3. Coordenadas curvilíneas

Si la posición no deformada se parametriza mediante un conjunto general de coordenadas $\mathbf{r}(\xi_i)$, la longitud no deformada de una línea material, dependerá del tensor de métrica, véase la figura 24. El vector línea material no deformado está dado por

$$d\mathbf{r} = \mathbf{r}(\xi^i + d\xi^i) - \mathbf{r}(\xi^i) \approx \frac{\partial \mathbf{r}}{\partial \xi^i} d\xi^i = \mathbf{g}_i d\xi^i$$

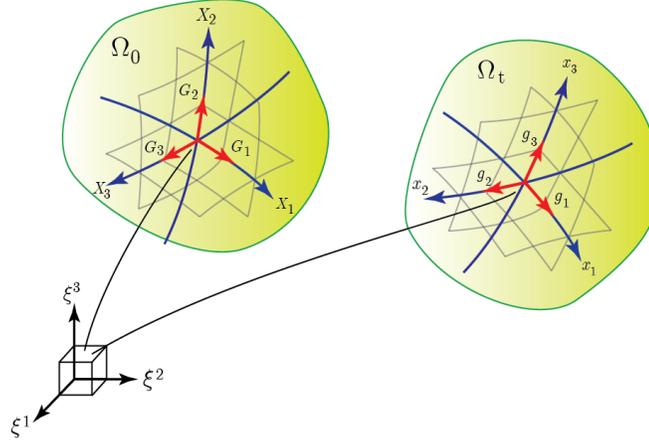


Figura 24. Ilustración de un sistema de coordenadas curvilíneas con base $\{G_i\}_{i=1,2,3}$ para la configuración no deformada Ω_0 y base $\{g_i\}_{i=1,2,3}$ para la configuración deformada Ω_t

Donde \mathbf{g}_i es la base vectorial covariante en la configuración no deformada, con respecto a las coordenadas Lagrangianas. El vector de línea material, deformado, está dado por

$$d\mathbf{R} = \mathbf{R}(\xi^i + d\xi^i) - \mathbf{R}(\xi^i) \approx \frac{\partial \mathbf{R}}{\partial \xi^i} d\xi^i = \mathbf{G}_i d\xi^i$$

Donde \mathbf{G}_i es la base vectorial covariante con respecto a las coordenadas Lagrangianas en la configuración deformada. Por lo tanto

$$dS^2 - ds^2 = d\mathbf{R} \cdot d\mathbf{R} - d\mathbf{r} \cdot d\mathbf{r} = \mathbf{G}_i \cdot \mathbf{G}_j d\xi^i d\xi^j - \mathbf{g}_i \cdot \mathbf{g}_j d\xi^i d\xi^j = (G_{ij} - g_{ij}) d\xi^i d\xi^j$$

Donde $g_{ij} = \mathbf{g}_i \cdot \mathbf{g}_j$ es el tensor métrico no deformado y $G_{ij} = \mathbf{G}_i \cdot \mathbf{G}_j$ es el tensor de la métrica deformado. El tensor de deformación unitaria de Green-Lagrange relativo a esas coordenadas curvilíneas es por lo tanto

$$\gamma_{ij} = \frac{1}{2} (G_{ij} - g_{ij})$$

y

$$\gamma_{ij} = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial X_K}{\partial \xi^i} \frac{\partial X_K}{\partial \xi^j} - \frac{\partial x_K}{\partial \xi^i} \frac{\partial x_K}{\partial \xi^j} \right) = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial X_K}{\partial x_I} \frac{\partial X_K}{\partial x_J} - \delta_{IJ} \right) \frac{\partial x_I}{\partial \xi^i} \frac{\partial x_J}{\partial \xi^j} = e_{IJ} \frac{\partial x_I}{\partial \xi^i} \frac{\partial x_J}{\partial \xi^j}.$$

Esto demuestra que las γ_{ij} son las componentes del tensor de Green-Lagrange después de la transformación (covariante) adecuada de las coordenadas no deformadas; y que el tensor de la métrica deformado se obtiene a partir del tensor de deformación de Green-Cauchy bajo la transformación (covariante) de las coordenadas no deformadas.

Alternativamente,

$$\gamma_{ij} = \frac{1}{2} \left(\delta_{IJ} - \frac{\partial x_K}{\partial X_I} \frac{\partial x_K}{\partial X_J} \right) \frac{\partial X_I}{\partial \xi^i} \frac{\partial X_J}{\partial \xi^j} = E_{IJ} \frac{\partial X_I}{\partial \xi^i} \frac{\partial X_J}{\partial \xi^j}$$

5.4. Métodos para identificar y medir la deformación a nivel atómico

Para estudiar lo que sucede a nivel atómico durante el proceso de deformación es necesario identificar los lugares donde ocurren reordenamientos plásticos o irreversibles. En 1995 Wang J. et al., [255] establecieron que la deformación local queda definida cuando se conoce, o bien una configuración de referencia, o bien cuando se tiene una caracterización geométrica de los entornos locales atómicos, que funcione de la misma manera que lo hace el número de coordinación, pero que a su vez proporcione información de la deformación unitaria, cuando su medida se aplique a una zona de la red cristalina deformada, pero que aún conserve su estructura. Ambos casos sirven para el objetivo final, consistente en obtener los invariantes del tensor deformación unitaria (el componente hidrostático y el componente asociado a los cortantes), que son los que contienen información sobre el proceso de deformación.

En su trabajo los autores proponen un procedimiento de ajuste de mínimos cuadrados, para obtener un mejor ajuste de la matriz de transformación afín F , para las posiciones relativas de los átomos vecinos. Para cuantificar la deformación plástica a nivel atómico, introducen la deformación atómica local por cortante $\eta_i^{(Mises)}$ para cada átomo i , cuyo cálculo requiere de dos configuraciones atómicas, una actual, y una de referencia. En primer lugar, se busca una matriz de transformación local F_i , que mejor mapee

$$\{d_{ij}^0\} \rightarrow \{d_{ij}\}, \quad \forall j \in N_i^0$$

Donde d son vectores que describen la separación (vectores fila) entre los átomos i y j (el superíndice 0 denota la configuración de referencia). Aquí j es uno de los átomos vecinos más cercanos de del átomo i , y N_i^0 es el número total de vecinos más cercanos del átomo i en la configuración de referencia. En otras palabras, se busca que F_i minimice:

$$\sum_{j \in N_i} |d_{ij}^0 F_i - d_{ij}|^2 = \sum_{j \in N_i} (d_{ji}^0 F_i - d_{ij})(d_{ji}^0 F_i - d_{ij})^T$$

O bien

$$\begin{aligned} \sum_{j \in N_i} |d_{ij}^0 F_i - d_{ij}|^2 &= \sum_{j \in N_i} Tr \left((d_{ji}^0 F_i - d_{ij})^T (d_{ji}^0 F_i - d_{ij}) \right) \\ \sum_{j \in N_i} |d_{ij}^0 F_i - d_{ij}|^2 &= Tr \sum_{j \in N_i} \left((F_i^T d_{ji}^{0T} - d_{ij}^T)(d_{ji}^0 F_i - d_{ij}) \right) \end{aligned} \quad (41)$$

Realizando una variación arbitraria δF_i^T de la matriz definida por la ecuación (41) se obtiene:

$$\begin{aligned} 0 &= Tr \sum_{j \in N_i} \delta F_i^T d_{ji}^{0T} (d_{ji}^0 F_i - d_{ij}) \\ 0 &= Tr \delta F_i^T \sum_{j \in N_i} d_{ji}^{0T} (d_{ji}^0 F_i - d_{ij}) \end{aligned}$$

La ecuación anterior se cumple para cualquier variación δF_i^T , si y solo si se verifica que

$$\sum_{j \in N_i} d_{ji}^{0T} (d_{ji}^0 F_i - d_{ji}) = 0$$

O equivalentemente si y solo si

$$\left(\sum_{j \in N_i} d_{ji}^{0T} d_{ji}^0 F_i \right) F_i = \sum_{j \in N_i} d_{ji}^0 d_{ji} \quad (42)$$

Definiendo

$$V_i = \sum_{j \in N_i} d_{ji}^{0T} d_{ji}^0 \quad \text{y} \quad W_i = \sum_{j \in N_i} d_{ji}^{0T} d_{ji}$$

Entonces la ecuación (42) puede reescribirse como

$$F_i = V_i^T W_i$$

La matriz de deformación unitaria Lagrangiana se calcula mediante

$$e_i = \frac{1}{2} (F_i F_i^T - I) \quad (43)$$

El invariante que describe la deformación local hidrostática se calcula mediante

$$e_i^{(Hydro)} = \frac{1}{3} \text{tr}(e_i) = \frac{1}{6} (\text{tr} F_i^T F_i - 3) = \frac{1}{6} (\text{tr} F_i F_i^T - 3), \quad (44)$$

y el invariante que describe la deformación local por cortante se calcula mediante

$$e_i^{(Mises)} = \sqrt{\frac{1}{2} \text{tr} (e - e_i^{(Hydro)} I)^2} = \sqrt{\frac{1}{2} \text{tr}(e^2) - \frac{3}{2} (e_i^{(Hydro)})^2}$$

$$e_i^{(Mises)} = \sqrt{\frac{1}{8} \text{tr} (F_i F_i^T - F_i)^2 - \frac{3}{2} (e_i^{(Hydro)})^2}$$

O bien

$$e_i^{(Mises)} = \sqrt{e_{yz}^2 + e_{xz}^2 + e_{xy}^2 + \frac{(e_{yy} - e_{zz})^2 + (e_{xx} - e_{zz})^2 + (e_{xx} - e_{yy})^2}{6}} \quad (45)$$

5.4.1 Resultados de los métodos para identificar y medir la deformación en sistemas atómicos basados en el procedimiento de los mínimos cuadrados.

A continuación se presentan y discuten los resultados obtenidos aplicando el método para cuantificar la deformación, basado en un procedimiento de mínimos cuadrados propuesto en [255]. Los resultados presentados corresponden a la respuesta del espécimen de la aleación de Fe – Cr referida en la sección 4.3, de este trabajo.

Teniendo en cuenta que el invariante hidrostático describe la contribución a la deformación debido a cambios en el volumen local, se infiere con base en las figuras 25, 26 y 27 que para porcentajes de la deformación unitaria $\varepsilon < 5\%$, la contribución de los cambios en volumen local a la deformación global del espécimen no son significativas. Su contribución significativa se manifiesta a partir de valores de la deformación unitaria $\varepsilon \geq 7\%$, cercano al valor de ε en el cual el espécimen alcanza su esfuerzo de fluencia ($\varepsilon_y \approx 5.1\%$). Se observa también que para valores de $\varepsilon \geq 10\%$, la contribución de los cambios en el volumen local se hacen más evidentes. Este comportamiento se manifiesta a través de la aparición de defectos (zonas con colores diferentes al color de fondo del espécimen) que de acuerdo con lo expuesto en las secciones 2.2 y 2.2 de este trabajo, pueden estar relacionados con las dislocaciones y su dinámica, el cual es el principal mecanismo que media en la deformación en metales. Las figuras 26 y 30 (a) evidencian la existencia de regiones preferenciales en las cuales se nuclean los defectos y que estas regiones están ubicadas en las fronteras de grano.

Por otra parte, teniendo en cuenta que el invariante von Mises o deviatorico del tensor de deformación unitaria, describe la contribución a la deformación debida a cambios en la forma de la geometría local (distorsión), se infiere con base en las figuras 28, 29 y 30 que a diferencia de lo expuesto anteriormente, en lo referente a la contribución de los cambios en el volumen local a la deformación global del espécimen, la contribución a la misma debida a la distorsión local se manifiesta a porcentajes de deformación relacionados con etapas más cercanas al inicio del proceso de carga, concretamente, con $\varepsilon \leq 3\%$, esto es, antes de que el espécimen alcance el esfuerzo de fluencia. Se observa además que la contribución debida a la distorsión local aumenta significativamente con el aumento de la deformación unitaria, lo cual puede verificarse por que la aparición de las zonas de defectos, señalados en el párrafo anterior. Las figuras 29 y 30(b) demuestran que la contribución por distorsión local, a la deformación global se manifiesta no solo en regiones contenidas en las fronteras de grano, sino también al interior de los mismos.

El hecho de que la contribución a la deformación global debida a la distorsión local sea mayor en que los cambios debidos al volumen local, bajo las condiciones de carga consideradas, se explica a teniendo en cuenta que de la energía suministrada al espécimen durante el proceso de carga, un porcentaje mayor se emplea para cambiar los ángulos interiores de la región geométrica (poliedro convexo) teórica definida por los vectores relativos de los vecinos más cercanos a un átomo dado del sistema, y la restante se utiliza para aumentar la distancia promedio entre los mismos átomos.

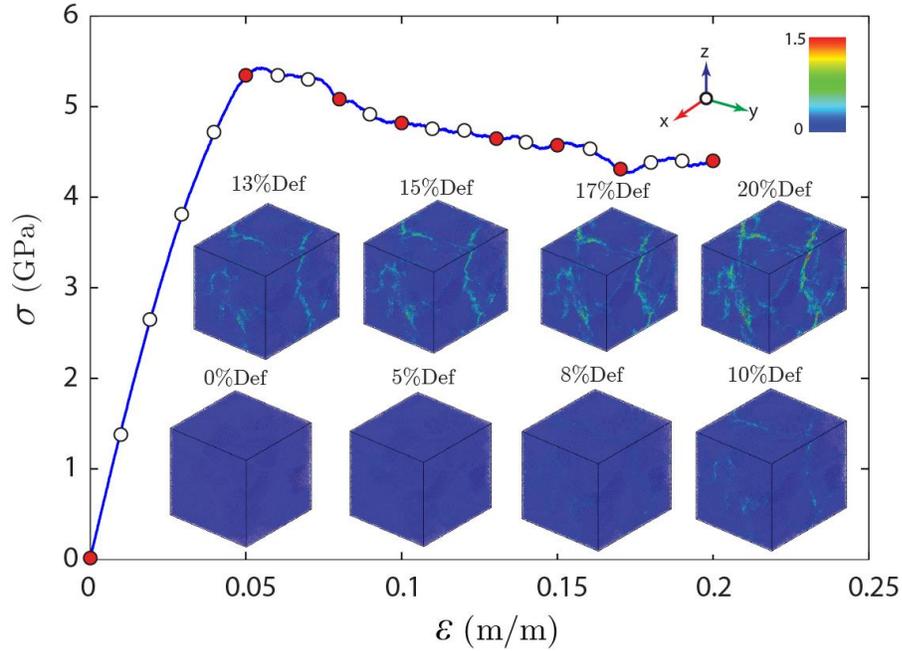


Figura 25. Esfuerzo versus deformación unitaria y del comportamiento de la deformación debida a los cambios en volumen local, para diferentes porcentajes de deformación de todo el espécimen.

De acuerdo con lo expuesto anteriormente, los resultados muestran que para aleación Fe-5%Cr estudiada justa a las condiciones de carga descritas, la deformación se acomoda tanto por distorsión local como cambios en el volumen local, siendo el primero el que contribuye en mayor medida al proceso. Puede concluirse también que la deformación por distorsión es la que prima en las primeras etapas del proceso de carga y que la deformación por cambios en el volumen local se manifiesta con un cierto retraso comparada con la deformación por distorsión, demostrando de esta forma que al inicio del proceso de carga la energía suministrada al espécimen es empleada más para cambiar la forma de la geometría local definida por los vecinos más cercanos que para lograr separar la distancia promedio entre ellos. Se puede concluir además que las zonas que contribuyen a la deformación global debido a cambios en el volumen están relacionadas con las fronteras de grano, mientras que las zonas que contribuyen a la deformación global debido a la distorsión local se ubican tanto en zonas relacionadas con las fronteras de grano, como por zonas ubicadas al interior de los mismos.

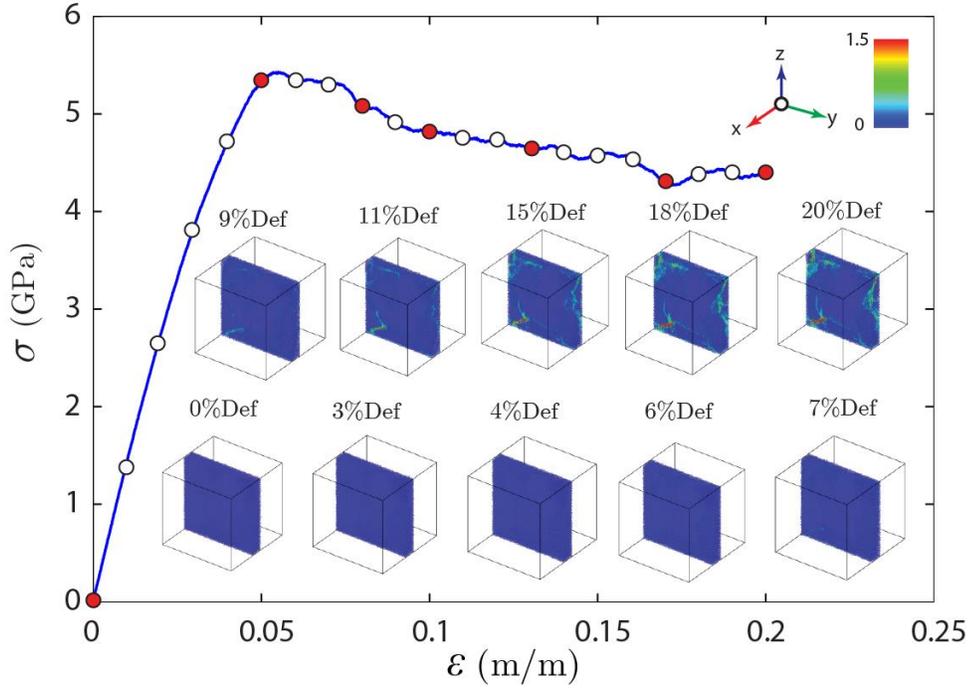


Figura 26. Esfuerzo versus deformación unitaria y del comportamiento de la deformación debida a los cambios en volumen local, para diferentes porcentajes de deformación para un corte del espécimen en la dirección $(1\ 0\ 0)$.

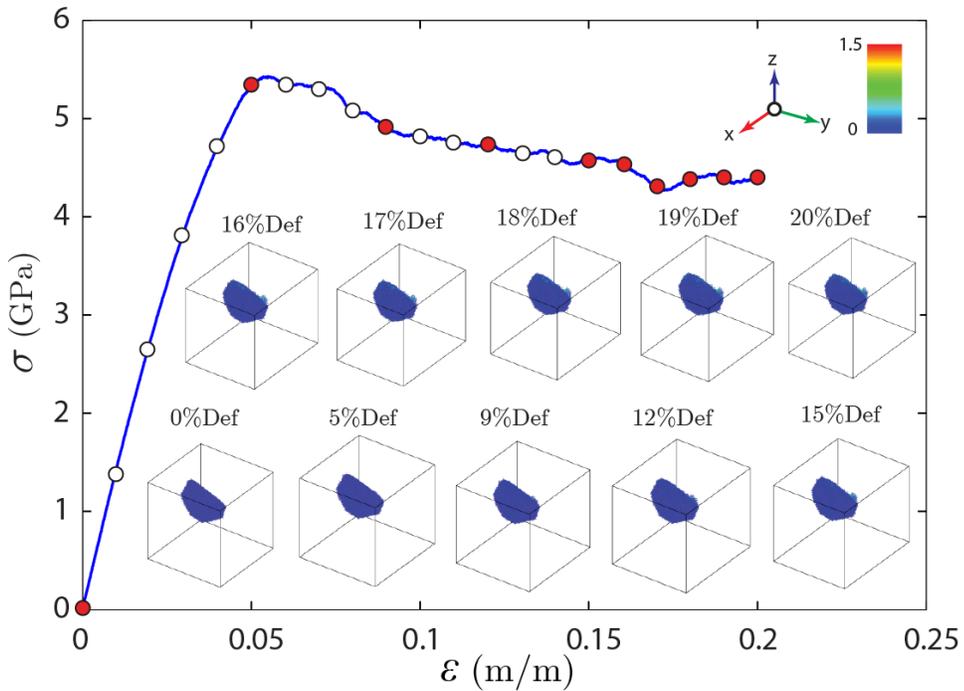


Figura 27. Esfuerzo versus deformación unitaria y del comportamiento de la deformación debida a los cambios en volumen local, para diferentes porcentajes de deformación para el grano # 32 del espécimen.

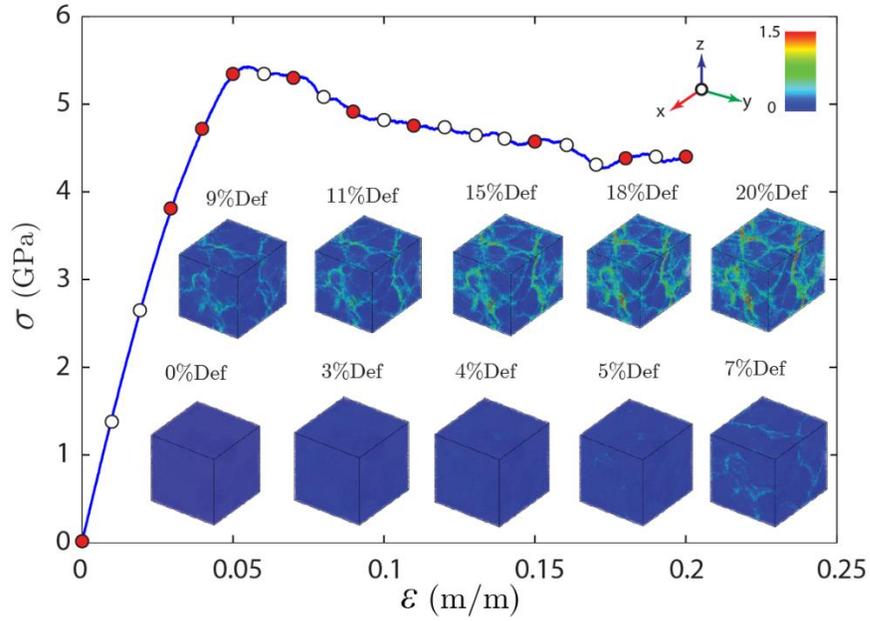


Figura 28. Esfuerzo versus deformación unitaria y del comportamiento de la deformación debido a los efectos de la distorsión local, para diferentes porcentajes de deformación de todo el espécimen

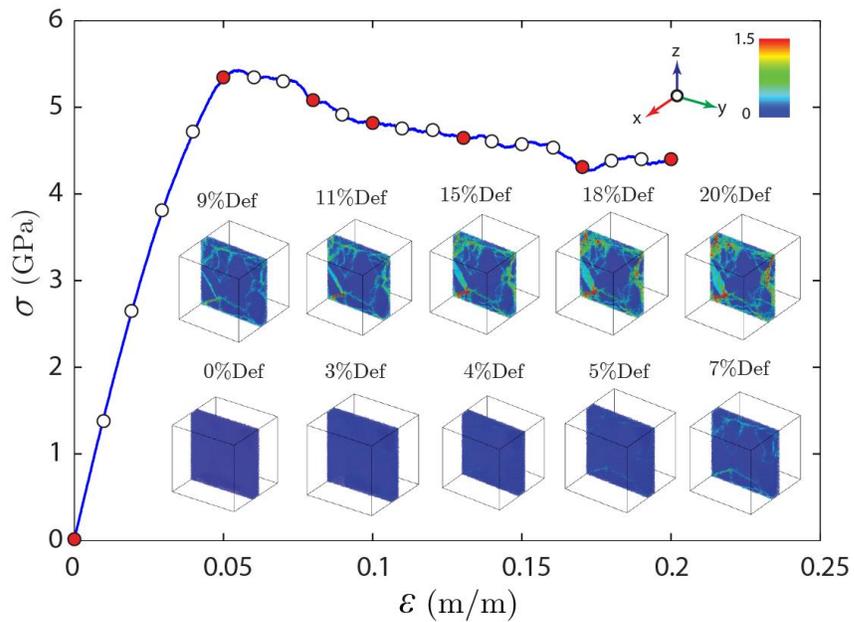


Figura 29. Esfuerzo versus deformación unitaria y del comportamiento de la deformación debido a los efectos de la distorsión local, para diferentes porcentajes de deformación de un corte del espécimen en la dirección $\langle 100 \rangle$.

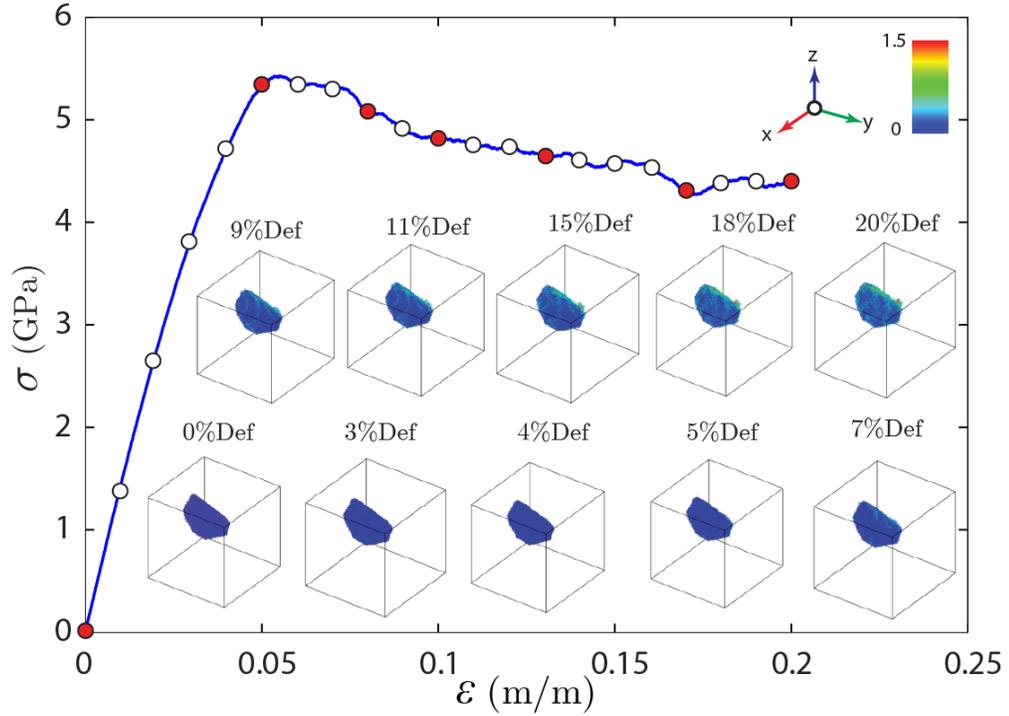


Figura 30. Esfuerzo versus deformación unitaria y del comportamiento de la deformación debido los efectos relacionados con la distorsión local, para diferentes porcentajes de deformación del grano # 32.

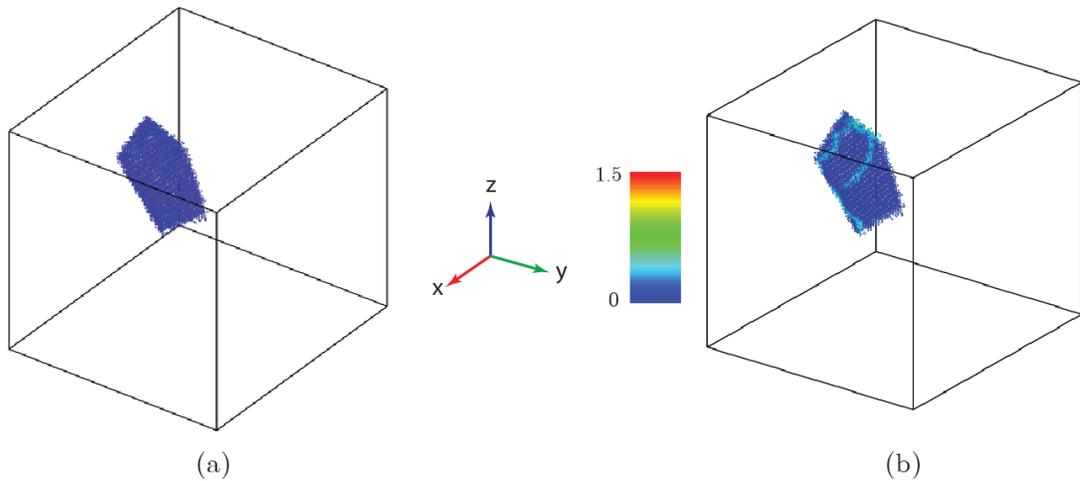


Figura 31. Un corte del grano # 32 en la dirección $\langle 100 \rangle$ para visualizar: (a) los efectos de la deformación debidos a cambios en el volumen local (a) y (b) los efectos de la deformación debida a la distorsión local, cuando $\epsilon = 8\%$.

5.5. Procedimiento basado en geometría discreta para estudiar la deformación y en un sistema atómico.

Se describe a continuación un procedimiento, basado en conceptos de la geometría discreta, para calcular el gradiente de deformación (\mathbf{F}) y el tensor deformación unitaria de Green-Lagrange (\mathbf{E}). A diferencia de los procedimientos propuestos por Wang, Li, et al., [255] que se fundamentan en una optimización de los desplazamientos relativos entre los átomos aplicando el método de los mínimos cuadrados, el procedimiento propuesto en este trabajo, se basa en la formulación del gradiente de deformación en términos de los vectores de base en las dos configuraciones, los promedios ponderados de los volúmenes de Voronoi por átomo y en el desarrollo matemático del gradiente de deformación y el tensor deformación unitaria en coordenadas curvilíneas, expuestos en las secciones 5.3 y 5.4 de este trabajo.

De los resultados de la prueba de tensión uniaxial se recuperan las posiciones y la identificación (número que identifica a cada átomo durante la simulación) de cada uno de los átomos constituyentes del espécimen, tanto en la configuración no deformada o de referencia como en la configuración deformada o actual. Con las coordenadas y la identificación de cada átomo en la posición no deformada se construye la lista de vecinos.

Con la información referida y utilizando el concepto de la envolvente convexa¹³, se construye alrededor de cada átomo, un poliedro convexo de modo que en cada uno de sus vértices se encuentre uno de sus vecinos más cercanos. En la figura 32 (a) se ilustra cómo se lleva a cabo el proceso en el plano; en la figura 32(b) se ilustra el poliedro para una estructura cristalina bcc, y en la figura 32(c) se ilustra el poliedro para una estructura fcc.

Se calcula el volumen ($\Omega^{(i)}$) de cada pirámide (véase la figura 33). La suma de estos volúmenes define a su vez, el volumen del poliedro por átomo $\Omega^{(n)}$. La suma de todos los volúmenes por átomo $\Sigma(\Omega^{(n)})$, define el volumen total del espécimen.

Se calcula el gradiente de deformación el cual describe la transformación de la configuración no deformada a la configuración deformada. Para ello:

Se calculan los vectores de base (vectores de posición (\mathbf{G}_i , $i = 1,2,3$) de cada vértice de cada pirámide) para cada pirámide en la configuración no deformada.

¹³ Sea S un conjunto de puntos en el \mathbb{R}^d . La envolvente convexa (convex hull en inglés) C de S , se define como la intersección de todos los conjuntos convexos que contienen a S . Por lo tanto C es el polígono convexo más pequeño que contiene todos los puntos de S . Dados N puntos x_1, x_2, \dots, x_N , su envolvente convexa C está dada por la expresión:

$$C(X) = \left\{ \sum_{i=1}^N \alpha_i x_i / x_i \in X, \alpha_i \in \mathbb{R}, \alpha_i \geq 0, \sum_{i=1}^N \alpha_i = 1 \right\}$$

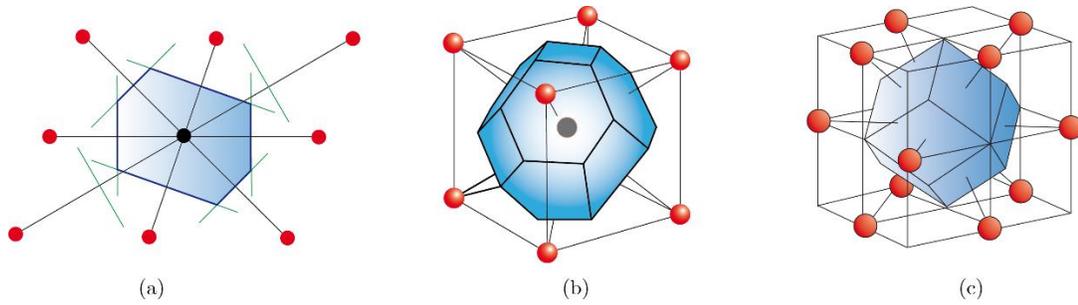


Figura 32. Ilustración del poliedro convexo (área coloreada en azul) construido alrededor de un átomo coloreado en negro para: (a) una estructura cristalina bidimensional (b) la estructura cristalina bcc; (c) para una estructura cristalina fcc.

Se calculan los vectores de base contravariantes de la base no deformada siguiendo la misma línea de razonamiento para calcular los vectores base en el espacio recíproco.

$$\mathbf{G}^i = \frac{\mathbf{G}_j \times \mathbf{G}_k}{(\mathbf{G}_j \times \mathbf{G}_k) \cdot \mathbf{G}_i}, \quad \forall i, j, k = 1, 2, 3$$

Se calculan los vectores base covariante (\mathbf{g}_i , $i = 1, 2, 3$) en la configuración deformada (vectores de posición relativos a cada átomo), para cada pirámide que forma cada poliedro de Voronoi, por átomo en la configuración deformada, véase la figura 33.

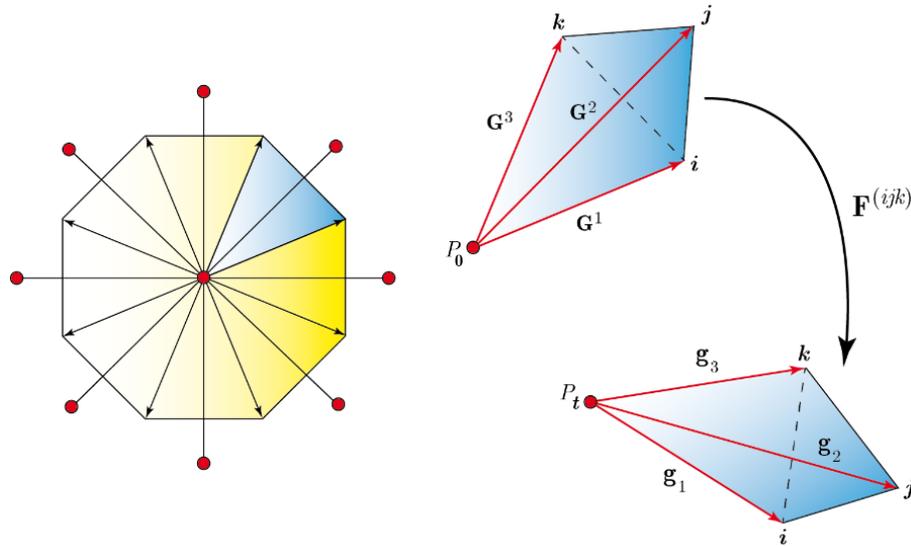


Figura 33. Ilustración del proceso seguido para calcular el gradiente de deformación y el tensor de deformación unitaria para un sistema atómico con base en conceptos de la geometría discreta. En la figura de la izquierda se muestra un átomo cualquiera con sus primeros 8 vecinos más cercanos de acuerdo con la estructura cristalina bcc que presenta la aleación Fe – Cr. A la derecha se ilustra la acción del gradiente de deformación $\mathbf{F}^{(ijk)}$ cuando transforma la geometría resultante de la base contravariante a la base covariante.

Se calcula el gradiente de deformación por pirámide mediante:

$$\mathbf{F}_{(i)}^{(n)} = \mathbf{g}_1 \otimes \mathbf{G}^1 + \mathbf{g}_2 \otimes \mathbf{G}^2 + \mathbf{g}_3 \otimes \mathbf{G}^3$$

Se calcula el gradiente de deformación por átomo mediante:

$$\mathbf{F}_{(i)} = \sum_{i=1}^N \frac{\Omega^{(n)}}{\Omega^{(i)}} \mathbf{F}_{(i)}^{(n)}$$

Donde $\Omega^{(n)}$ representa el volumen de cada una de las pirámides y $\Omega^{(i)}$ representa el volumen de Voronoi por átomo.

Por último se calcula el tensor deformación de Green-Lagrange $\mathbf{E}^{(i)}$ por átomo mediante:

$$\mathbf{E}^{(i)} = \frac{1}{2} (\mathbf{F}_{(i)}^T \mathbf{F}_{(i)} - \mathbf{I})$$

5.5.1 Resultados de la aplicación de la contraparte discreta del tensor deformación unitaria al estudio de la deformación en la aleación Fe-10Cr.

Se presentan a continuación los resultados obtenidos al aplicar el método descrito en la sección anterior, para calcular el tensor de deformación unitaria de Green-Lagrange para sistemas discretos en estudio de la respuesta del espécimen de la aleación Fe – 5%Cr durante el proceso de carga descrito en la sección 4.3 de este trabajo. Cabe mencionar que el procedimiento en cuestión fue sistematizado mediante un código paralelizado, cuya información de salida incluye: el gradiente de deformación, las componentes de E_{ij} con $i, j = x, y$ del tensor de deformación unitaria de Green-Lagrange y sus invariantes, el invariante hidrostático notado $Inv.E^{(Hydro)}$ y el invariante deviatorico notado $Inv.E^{(von Mises)}$.

La figura 34 muestra que en efecto se trata de una prueba de tensión en la dirección $\langle 1\ 0\ 0 \rangle$ la cual coincide con el eje del espécimen. Nótese que las curvas en la gráfica 34(a) muestran un corrimiento hacia la derecha del cero, con el aumento en el porcentaje de la deformación unitaria, efecto que no se aprecia en las gráficas de las figuras 34(b), 34(c) y 34(e) ya que estas corresponden a las componentes cortantes del tensor.

Se observa también en la figura 34(a) que la probabilidad de que el espécimen experimente deformación a lo largo de la dirección de aplicación de la carga disminuye con el aumento de la deformación unitaria, es decir, es más probable que el espécimen experimente deformación en la dirección en que se aplica la carga, al inicio del proceso. Sin embargo, el rango de valores en los que se presenta este comportamiento aumenta con la deformación unitaria. En otras palabras, el aumento en la deformación unitaria favorece la nucleación y la actividad de los factores que rigen la deformación en el espécimen. Estos hechos pueden explicarse teniendo en cuenta que al inicio del proceso de carga, la energía suministrada al espécimen, es utilizada principalmente para cambiar su estructura interna variando la distancia promedio entre los átomos en la red cristalina. Sin embargo con la aparición de defectos (dislocaciones) y la interacción entre ellos y las estructuras internas del sistema como los granos y las fronteras de grano, el sistema se ve obligado a utilizar parte de la energía que recibe, para llevar a cabo estos procesos.

En las figura 34 (b) y 34(c) y 34(e) se observa que el rango de valores de los componentes cortantes del tensor de deformación unitaria son pequeños comparados con el rango

correspondiente a E_{xx} (ver figura 34(a)), permanece constante y su valor más probable se ubica alrededor de cero, sin embargo cuando la deformación unitaria aumenta, la probabilidad de que esta se manifieste, disminuye. De igual forma, en las figuras 34(d) y 34(f) se observa un ligero corrimiento hacia la izquierda con el aumento del porcentaje de la deformación. Este comportamiento refleja claramente el efecto de Poisson que se presenta durante una prueba de tensión uniaxial clásica. Se observa también que para un rango de valores constante muy pequeño comparado con el rango correspondiente a E_{xx} (ver figura 34(a)) y con su valor más probable ubicado alrededor de cero, la probabilidad de la contribución a la deformación en estas direcciones disminuye con el aumento en la deformación unitaria. Este comportamiento se manifiesta en todos los componentes del tensor deformación unitaria, evidenciando de esta forma que la contribución a la deformación global del espécimen se manifiesta principalmente en la dirección de la carga.

En las gráficas 35 y 36 se observa que en la medida en que la deformación unitaria aumenta, la probabilidad de que la deformación asociada tanto a la distorsión como a cambios en el volumen local, disminuye. Lo anterior evidencia que para el caso del material estudiado la deformación plástica ya no es mediada solo por los cambios en el volumen y/o en la forma del polígono asociado a cada átomo del sistema, sino que existen otros factores como los defectos, dislocaciones concretamente y la forma como estos interactúan entre ellos y con las estructuras del material como los granos y las fronteras de grano, que influyen en su respuesta a cargas externas.

Se observa también que si bien para los porcentajes de deformación unitaria considerados, la probabilidad de que el espécimen experimente deformación por cambios en el volumen es mayor que la debida a los efectos asociados con la distorsión local, la suavidad de las curvas mostradas en la figura 36 sugiere que la contribución a la deformación por distorsión es homogénea en todo el espécimen. En contraste, la forma de las curvas en la figura 35 sugiere la posibilidad de que existan zonas en el espécimen, en las cuales la deformación por cambios en el volumen no esté bien definida, estas zonas podrían ser las fronteras de grano. Nótese que este comportamiento se presenta en todos los porcentajes de deformación unitaria considerados.

Se observa también en estas figuras que el rango de valores que toman ambos invariantes aumenta cuando la deformación unitaria aumenta y que este rango de valores es mayor en el invariante de von Mises. Lo anterior evidencia que existen más sitios en el espécimen que puedan experimentar deformación por distorsión que aquellos que puedan experimentar deformación por cambios en el volumen.

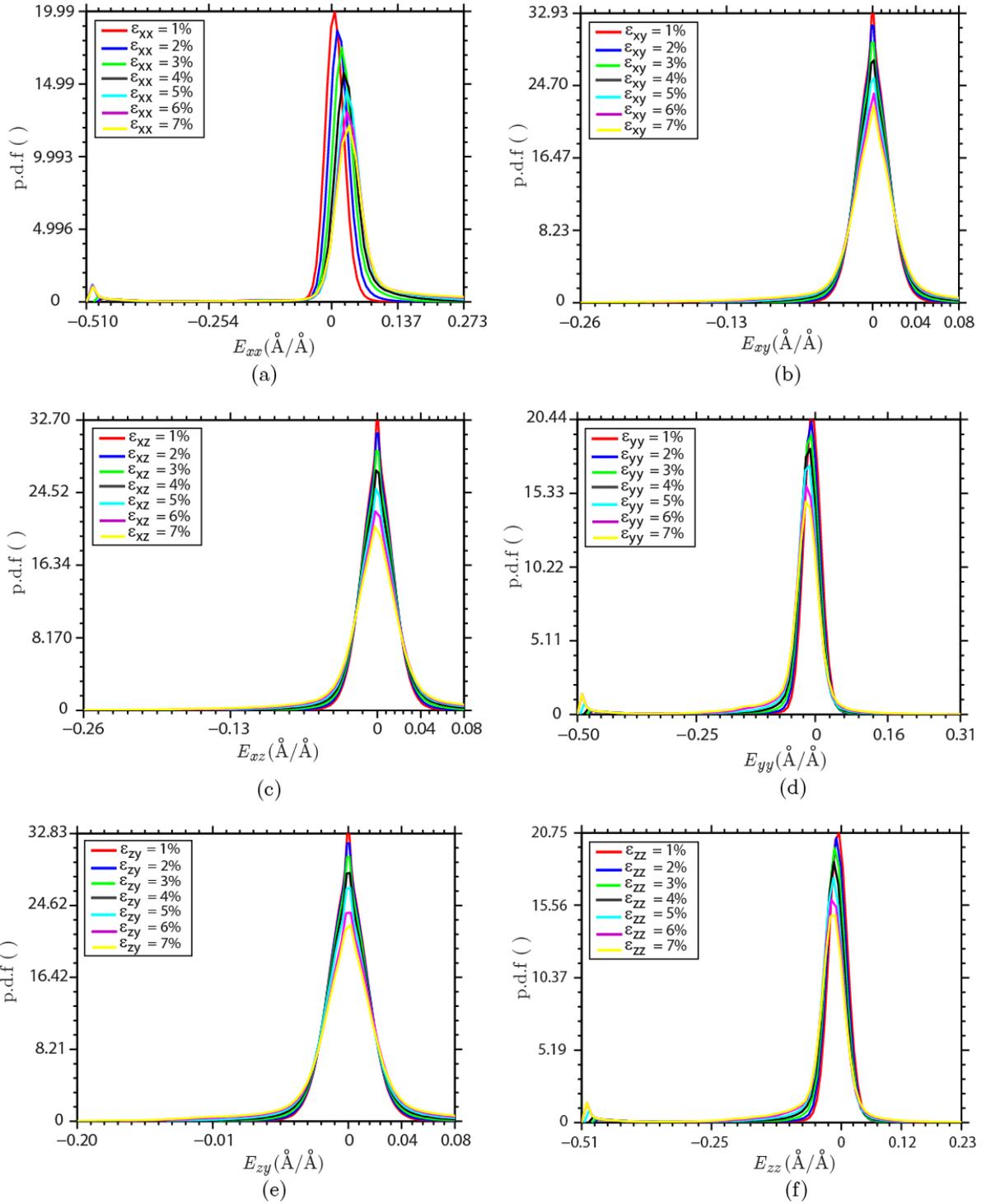


Figura 34. Gráficas de las funciones de distribución de probabilidad de las componentes del tensor de deformación unitaria \mathbf{E} para diferentes porcentajes de deformación en un espécimen de Fe – 5%Cr sometido a tensión uniaxial.

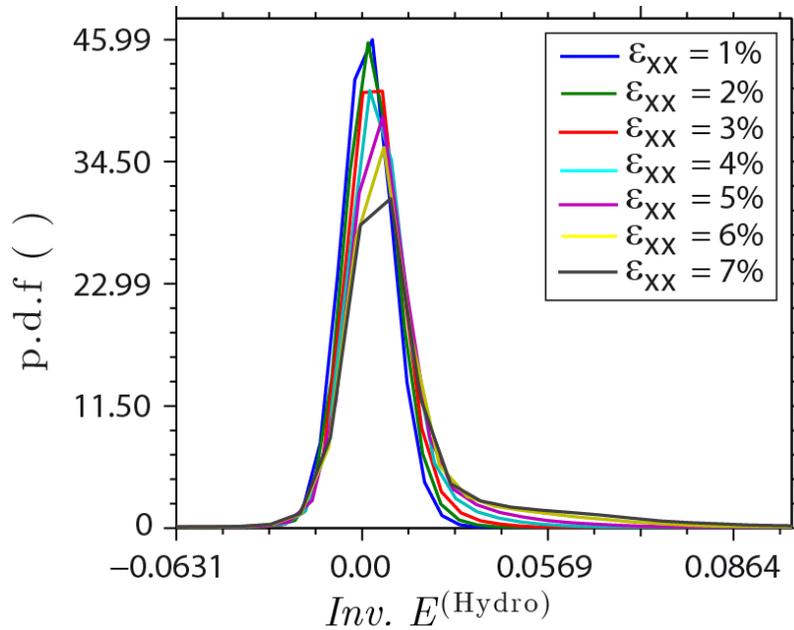


Figura 35. Gráfica de la función distribución de probabilidad del invariante hidrostático del tensor de deformación unitaria ($E^{(Hydro)}$) calculado para diferentes porcentajes de deformación en un espécimen de Fe – 5%Cr, compuesta por 1022524 átomos sometido a tensión uniaxial.

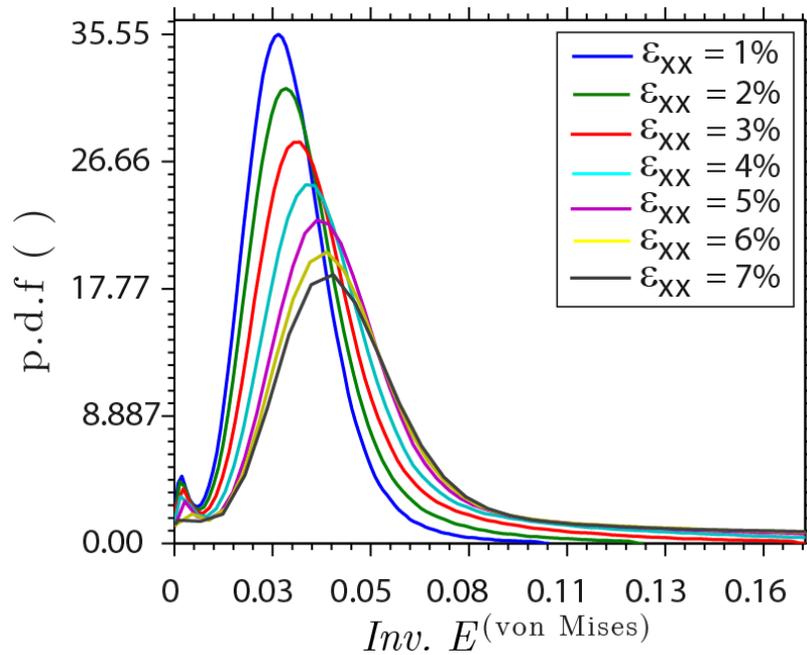


Figura 36. Gráfica de la función distribución de probabilidad del invariante de la deformación por cortante ($E^{(von Mises)}$) del tensor de deformación unitaria calculado para diferentes porcentajes de deformación en un espécimen de Fe – 5%Cr, compuesta por 1022524 átomos sometido a tensión uniaxial.

Dado que el mismo espécimen sometido a la misma prueba ha sido analizado con dos metodologías diferentes, presentamos a continuación un contraste entre los resultados obtenidos aplicando ambos métodos.

Mientras la información presentada en la sección **5.4.1** está orientada hacia la visualización del proceso de carga, de la aparición, ubicación y evolución de los defectos en el material, lo cual es fundamental para el análisis, solo se limita a aspectos cualitativos. Por el contrario en esta sección, el método propuesto para analizar la deformación en materiales, permite un análisis cuantitativo de las contribuciones a la deformación, análisis del cual, de manera natural, surge la necesidad de incluir los defectos (dislocaciones) y su interacción con las estructuras del material, para explicar la deformación plástica.

Ambos métodos se complementan, la información que se puede obtener de ambos es importante para el análisis de la deformación, pero tener la posibilidad de comprobar cuantitativamente que en efecto, el comportamiento local en cuanto a los cambios en el volumen y la forma de la geometría que definen los vecinos más cercanos a cada átomo en el material es una herramienta muy importante para el estudio de la deformación en materiales. Es pertinente decir en esta parte que la parte visual de la metodología propuesta en esta sección y su comparación con la descrita en la sección **5.4.1** forma parte del trabajo pendiente de esta disertación.

5.6. Deformación unitaria local en especímenes de MgO sometidos a indentación

Se presentan a continuación los resultados del cálculo del tensor deformación unitaria de Green-Lagrange para los tres especímenes de MgO estudiados. En esta sección se utiliza el procedimiento para tal fin propuesto en este trabajo, y que aparece descrito en la sección **5.5** de este trabajo. Los resultados que aparecen a continuación ilustran el comportamiento de los especímenes justo antes de la configuración que da inicio a la etapa de fluencia, a la luz de los invariantes del tensor en cuestión, calculados usando las ecuaciones (44) y (45).

5.6.1 Resultados y discusión

En las figuras 37(a), 37(b) y 37(c) se observa que para todos los especímenes estudiados, en la medida en que aumenta la deformación unitaria disminuye la probabilidad de que la contribución a la deformación, se produzca por cambios en el volumen local. Se observa además que la probabilidad de que dichos cambios en el volumen local contribuyan a la deformación en los especímenes, es más alta al inicio de la prueba, cuando el indentador entra en contacto con el espécimen. Se observa también que el rango de valores que toma el invariante hidrostático disminuye con el tamaño del espécimen. Esto evidencia que en el espécimen más grande, existen menos sitios en los eventualmente puedan nuclearse inestabilidades inducidas por el cambio en el volumen del poliedro asociada a cada átomo del espécimen.

Se observa también que en la medida en que aumenta el tamaño del espécimen, las curvas exhiben un corrimiento hacia la derecha, evidenciando de esta forma que, en el espécimen más grande la deformación por cambios en el volumen local, se debe más al aumento en la distancia promedio entre los vecinos más cercanos que definen la geometría (expansión), que por disminución en la misma distancia (compresión).

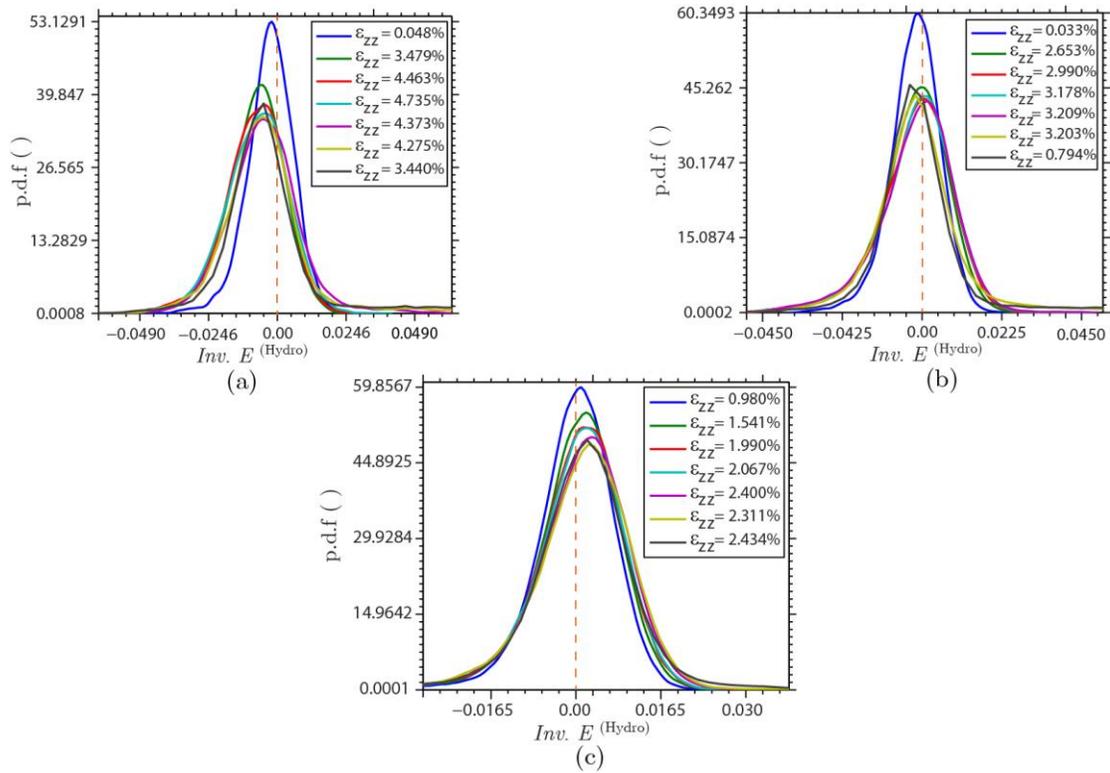


Figura 37. Gráfica de la función distribución de probabilidad del invariante hidrostático del tensor deformación unitaria de Green-Lagrange ($Inv. E^{(Hydro)}$) para diferentes porcentajes de deformación en los tres especímenes estudiados. (a) 8000 átomos, (b) 32768 átomos y (c) 85184 átomos.

En las figuras 38(a), 38(b) y 38(c) se observa que las distribuciones de probabilidad no muestran una tendencia clara que permita inferir cual es la influencia del tamaño del espécimen en la forma como los efectos definidos por la distorsión local, contribuyen a la deformación, además no existe diferencia significativa entre los rangos de valores del invariante von Mises de los tres especímenes. Una hipótesis para explicar de este hecho se basa en la naturaleza iónica de las interacciones atómicas que caracterizan al material estudiado y su respuesta ante la acción del indentador cuando comprime el espécimen. Esta respuesta se manifiesta como una reacción intrínseca que se opone a los cambios en la geometría local definida por los vecinos más cercanos. Otra razón que puede contribuir a esta reacción intrínseca, está relacionada con el factor de empaquetamiento de la celda unitaria del MgO, que por presentar el valor más alto (0.74) debido a su estructura cristalina fcc, ejerce una oposición a cambios por distorsión.

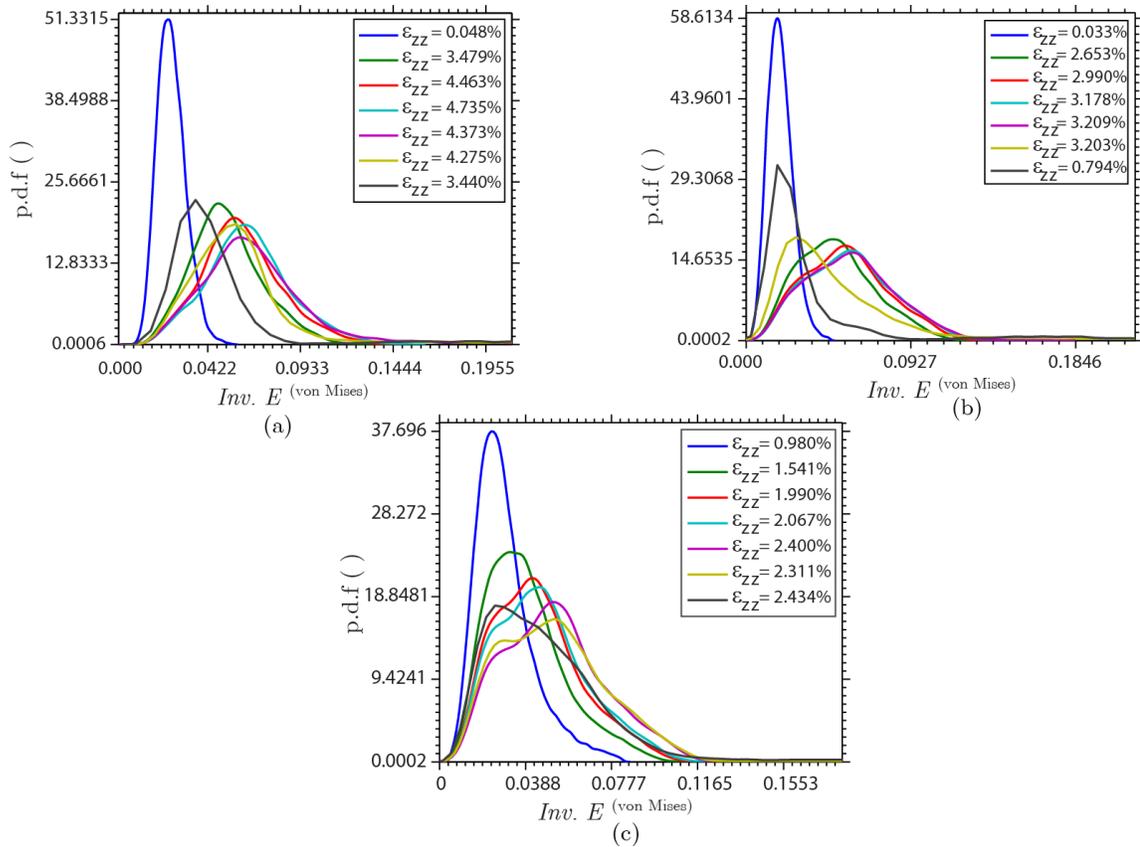


Figura 38. Gráfica de la función distribución de probabilidad del invariante von Mises del tensor deformación unitaria de Green-Lagrange ($Inv. E^{(von\ Mises)}$) para diferentes porcentajes de deformación de los tres especímenes estudiados. (a) 8000 átomos, (b) 32768 átomos y (c) 85184 átomos.

5.6 Un procedimiento para estudiar la deformación en sistemas atómicos basado en la celda de Wigner-Seitz o el Volumen de Voronoi

La celda de Wigner-Seitz, llamada así en honor a Eugene Wigner y Frederick Seitz, es una herramienta usada para modelar y estudiar las propiedades atribuidas a materiales cristalinos que se derivan de su estructura que cual exhibe la propiedad de simetría traslacional discreta [191]. La celda de Wigner-Seitz en torno a un punto dado de la red cristalina, se define como el lugar geométrico de todos los puntos del espacio que están más cerca de ese punto que a cualquiera de los otros puntos de la red. El concepto matemático general contenido en la celda de Wigner-Seitz es más comúnmente llamado celda de Voronoi, y la partición del plano o del espacio en estas celdas, para un determinado conjunto de sitios puntuales, se conoce como el diagrama de Voronoi [245-247]. Dada la estrecha relación entre la metodología expuesta en la sección de este trabajo, en cuanto sus fundamentos geométricos, en esta sección se presenta un procedimiento basado en la teoría de la celda unitaria de Wigner-Seitz para estudiar la deformación en sistemas atómicos, tomando como objeto de estudio el espécimen de la aleación Fe-5%Cr sujeto a la prueba de tensión simple.

6.2. Celda primitiva de una estructura cristalina

Una red cristalina en tres dimensiones se define en términos de tres vectores de traslación $\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, \mathbf{a}_3$ tales que, el arreglo de átomos en el cristal se ve exactamente igual desde el punto \mathbf{r} que desde todos los puntos \mathbf{r}' trasladados mediante

$$\mathbf{r}' = \mathbf{r} + u_1\mathbf{a}_1 + u_2\mathbf{a}_2 + u_3\mathbf{a}_3 \quad (47)$$

Donde u_i , con $i = 1, 2, 3$, son enteros arbitrarios. El conjunto de puntos \mathbf{r}' definido por la ecuación (47) para todos los u_i definen la red cristalina. Véase la figura 39.

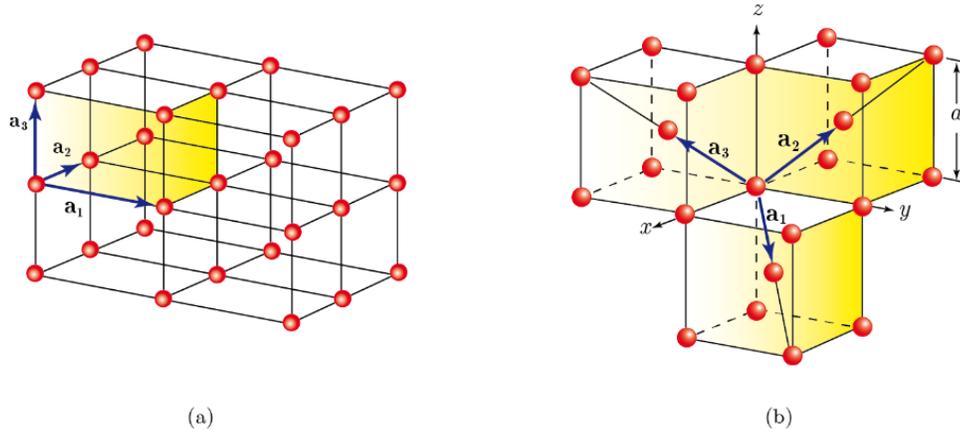


Figura 39. Ilustración para la celda primitiva y vectores base de una red cristalina bcc. (a) Celda de primitiva de una red cristalina tridimensional. (b) Celda primitiva y vectores base de una red cristalina bcc. Construida basada en [191].

La estructura cristalina se dice primitiva, si dos puntos cualesquiera desde los cuales el arreglo atómico luce de la misma forma, satisfacen la ecuación (47) con una escogencia adecuada de los enteros u_i . Cuando esto ocurre, a los vectores \mathbf{a}_i , con $i = 1, 2, 3$, se les llama vectores primitivos de traslación. El paralelepípedo definido por los vectores primitivos se llama celda primitiva, véase la figura 39. Cada celda primitiva contiene exactamente un punto de la red y no existe una celda con un volumen menor definido por

$$V_c = |\mathbf{a}_1 \cdot \mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3|,$$

que pueda servir de bloque de construcción para la estructura cristalina [191].

6.3. Un algoritmo para construir una celda de Wigner-Seitz

Una celda de Wigner-Seitz, es un ejemplo de una celda primitiva. Se describe a continuación un algoritmo seguido en este trabajo para para construirla. (i) Se elige un punto de la red; (ii) se determina y localizan sus vecinos más cercanos; (iii) se dibujan líneas que conectan el punto elegido con sus vecinos más cercanos; (iv) en el caso bidimensional, para cada una de estas líneas, se dibuja otra línea respectivamente perpendicular a cada una de la primera serie de líneas. Véase la figura 40(a). Para el caso tridimensional, se bisecciona cada una de estas líneas con un plano perpendicular a cada una, véase la figura 40(b). Las líneas o los

planos perpendiculares trazados en el paso anterior, constituyen las fronteras de la celda de Wigner-Seitz. El área más pequeña en el caso 2D, o el volumen más pequeño en el caso 3D, encerrado siguiendo este procedimiento, se llama la celda primitiva de Wigner-Seitz. Se puede demostrar matemáticamente que una celda de Wigner-Seitz es una celda primitiva que ocupa todo el espacio asociado a la red cristalina, sin dejar huecos o agujeros; para más detalles, véase [256]. El procedimiento descrito anteriormente se implementó en un código paralelizado. Un ejemplo de los resultados aparece en la figura

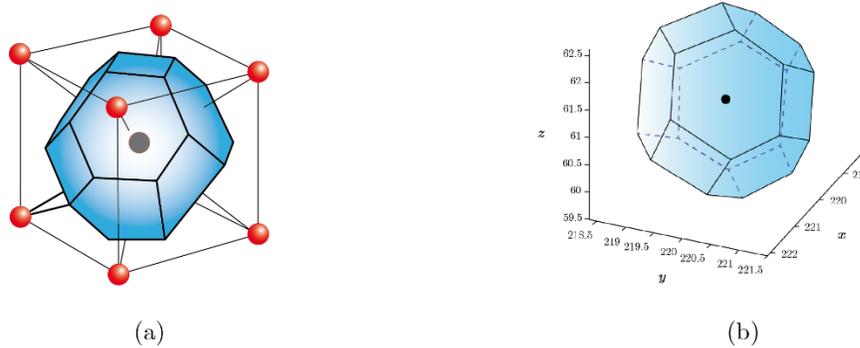


Figura 40. (a) Ilustración de la celda de Wigner-Seitz para una estructura cristalina bcc (un octaedro truncado); (b) Celda de Wigner-Seitz del átomo identificado con el número 293766 contenido en el grano identificado con el número 32 del espécimen de la aleación Fe- 5%Cr, mostrado en la figura 41.

6.4. Análisis de la deformación aplicando el método basado en la celda de Wigner-Seitz o el volumen de Voronoi.

Se presenta y comenta a continuación los resultados correspondientes a la implementación del procedimiento descrito en la sección anterior, para determinar el comportamiento del volumen de Voronoi o la celda de Wigner-Seitz por átomo. Como en las secciones anteriores, estos resultados se derivan de las pruebas de tensión simple uniaxial cuya implementación se describió en la sección 4.3 de este trabajo, la cual fue llevada cabo sobre un espécimen de la aleación Fe-5%Cr formado por 1022524 átomos.

Las figuras 40 (a) y 40(b) muestran que en efecto, la zona de Wigner-Seitz una estructura cristalina bcc, es un octaedro truncado [191]. En la figura 41 se muestra el átomo escogido para este estudio y sus 14 vecinos más cercanos, los ocho primeros pertenecientes a la primera capa y los seis últimos a la segunda capa.

De igual forma, en la figura 42 se aprecia, que si bien su la estructura geométrica de la celda de Wigner-Seitz se conserva, evidenciando de esta forma que la deformación local por distorsión no es significativa en este sitio atómico, su tamaño tiende a aumentar ligeramente con la deformación unitaria. Evidenciando que en este sitio la deformación por cambios en el volumen si es importante.

En la figura 43 se observa cuando la deformación unitaria aumenta las curvas se desplazan hacia la derecha aumentando el rango de valores para el volumen de la celda de Wigner-Seitz por átomo demostrando de esta forma que el aumento en la deformación unitaria favorece la aparición de sitios en el espécimen en los que eventualmente pueda presentarse deformación inducida por cambios en el volumen local. Se observa también que la probabilidad de que el

volumen de Voronoi por átomo registre sus valores más grandes, disminuye con el aumento de la deformación unitaria, es decir que los valores más grandes en el volumen local ocurren al inicio del proceso de carga.

De otro lado, en la figura 44 se observa que el número de vecinos más cercanos con la mayor probabilidad es 14, seguido por 13. De igual forma se observa que existen átomos con 12, 15 y 16 vecinos más cercanos y que el número de vecinos más cercanos con menor probabilidad es 12. Se observa además en el recuadro de la esquina superior derecha de la figura 44, que la distribución de probabilidad para 14 vecinos más cercanos disminuye cuando el porcentaje de la deformación aumenta. Efecto contrario se puede apreciar en los recuadros que aparecen en la esquina inferior izquierda y derecha en los cuales se observa respectivamente, que la distribución de probabilidad para números de vecinos más cercanos igual a 13 y 15, aumenta con el porcentaje de la deformación. Lo anterior indica la deformación unitaria influye en el número de coordinación atómico para la estructura cristalina de la aleación (bcc), dando lugar a eventuales cambios en el ambiente local de los átomos que se encuentren o bien en el interior de los granos o en fronteras de grano. Estos cambios en el ambiente local son los que dan origen y/o potencian los mecanismos (dislocaciones) que median la deformación plástica en la aleación estudiada.

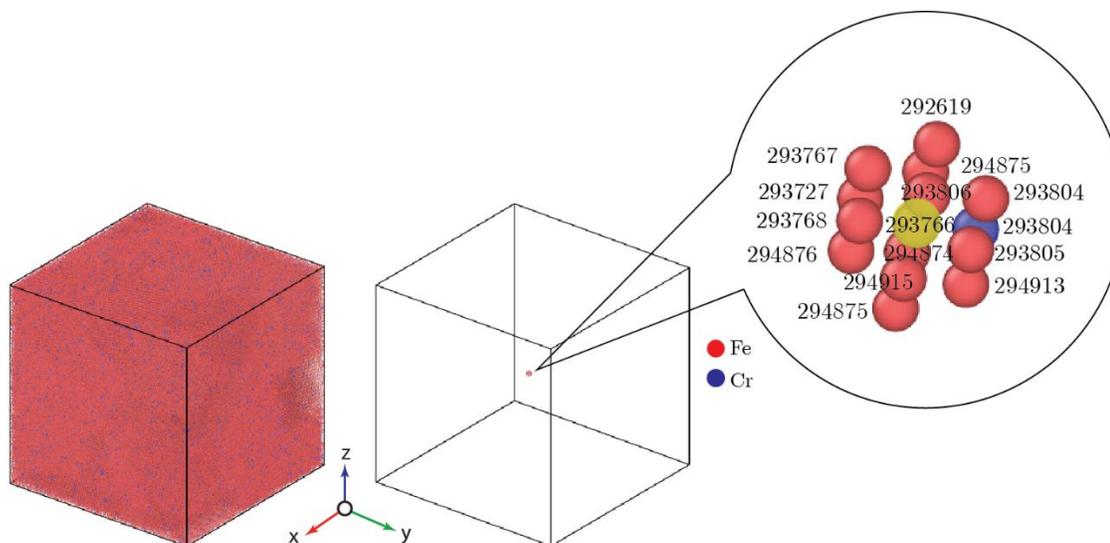


Figura 41. Átomo identificado con el número 293766, perteneciente al grano 32 de un espécimen de la aleación Fe-5%Cr formado por 1022524 átomos acompañado por sus 14 primeros vecinos más cercanos.

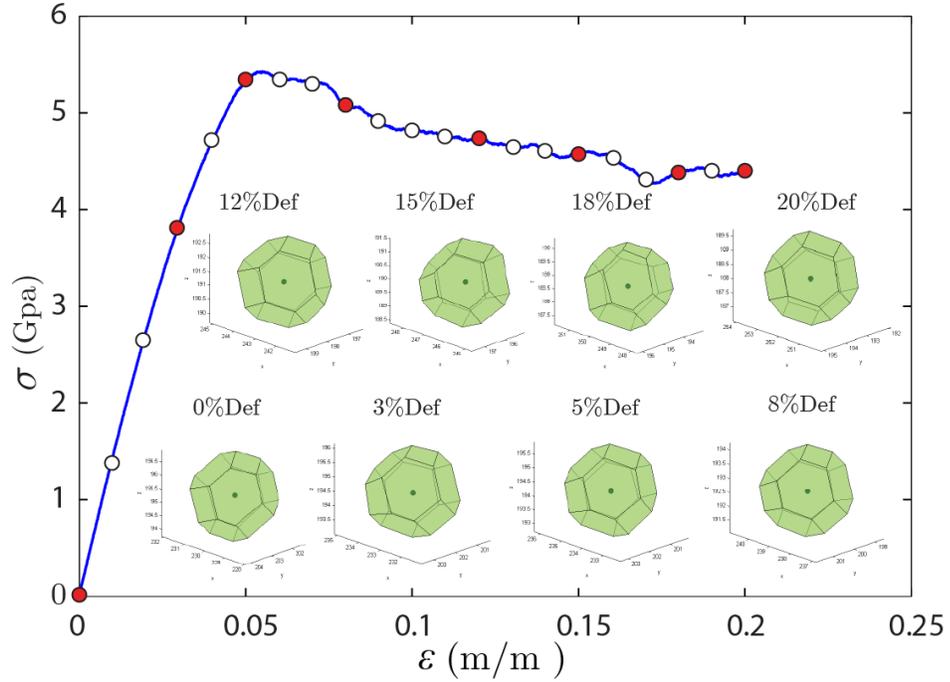


Figura 42. Esfuerzo versus deformación unitaria junto con la evolución de la celda de Wigner-Seitz o el volumen de Voronoi asociado al átomo identificado por 293766 perteneciente al grano 32 de un espécimen de la aleación Fe-5%Cr formado por 1022524 átomos.

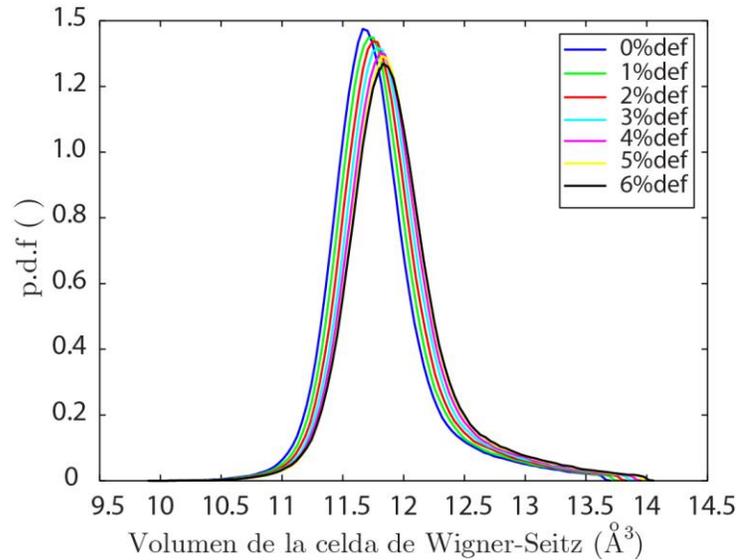


Figura 43. Función distribución de probabilidad del volumen de Voronoi o celda de Wigner-Seitz por átomo para diferentes porcentajes de la deformación experimentada por un espécimen de la aleación Fe-5%Cr formado por 1022524 átomos.

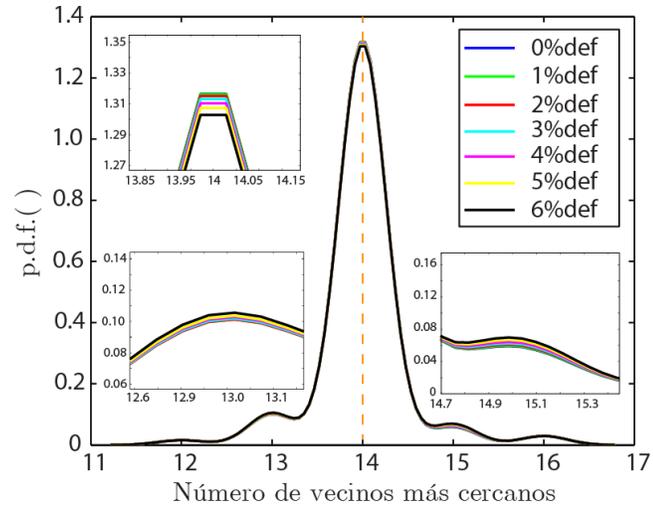


Figura 44. Función distribución de probabilidad del número de átomos vecinos más cercano por átomo, para diferentes porcentajes de la deformación experimentada por un espécimen de la aleación Fe-5%Cr formado por 1022524 átomos.

Capítulo 7

Visualizando dislocaciones en un policristal nano-cristalino de Fe-Cr.

7.1. Introducción

En las secciones 5.4.1, 5.5.1 y 6.4 de este trabajo se ha expuesto la necesidad de considerar los defectos que se nuclean e interactúan con las estructura internas del material como sus granos y fronteras de granos durante los procesos de carga, y cuya dinámica es un aspecto muy importante a tener en cuenta en el estudio en el comportamiento mecánico de los materiales, concretamente en el estudio de la deformación. Los defectos que rigen el comportamiento mecánico de los metales son las dislocaciones y su dinámica intrínseca e interacción con los granos y fronteras de grano se constituye en el principal mecanismo de la deformación en estos materiales. En esta sección se describe y aplica un método para detectar y visualizar las dislocaciones que aparecen durante el proceso de carga descrito en la sección 4.3, aplicado sobre el mismo espécimen descrito en la sección 4.2.3, de este trabajo. La búsqueda, detección e identificación las dislocaciones, se llevó a cabo utilizando el algoritmo que para tal fin, se incluye en la herramienta Cristal Analysis Tool (CA Tool), desarrollada y proporcionada muy gentilmente por Alexander Stukowski Dr. rer. nat; de la Technische Universität Darmstadt, Germany

Las redes cristalinas representan un sistema idealizado y simplificado que se utiliza para comprender muchos de los principios importantes que rigen el comportamiento de los sólidos. Sin embargo, los cristales reales contienen un gran número de defectos, que van desde cantidades variables de impurezas a vacancias y/o posiciones intersticiales de átomos o iones.

Desde el punto de vista de su dimensionalidad, los defectos en los materiales se clasifican en: (i) defectos puntuales, que se caracterizan por que involucran sólo una partícula (un punto de la red) o, a veces un pequeño conjunto de puntos; (ii) defectos de línea, que se caracterizan por limitarse a una fila de puntos de la red, y (iii) defectos planares los cuales implican todo un plano de puntos de la red en un cristal. La figura 45 ilustra los tipos de defectos más comunes en sólidos cristalinos.

Los defectos de línea están definidos por el lugar geométrico de los puntos defectuosos producidos en la red por una dislocación, y aparecen frecuentemente en las redes cristalinas influyendo notablemente en las propiedades mecánicas de los materiales. Esta sección está dedicada al estudio de este tipo de defectos.

Antes del descubrimiento de las dislocaciones de manera independiente por Taylor, Orowan y Polanyi en 1934, era imposible entender cómo las propiedades de un metal podrían ser cambiadas en gran medida, únicamente mediante procesos de manufactura (sin cambiar la composición química) [257]. Esto se convirtió en misterio aún mayor a principios de 1900 cuando los científicos estimaron que los metales experimentan deformación plástica cuando son sometidos a esfuerzos mucho más pequeños comparados el esfuerzo teórico asociado con las fuerzas responsables de mantener cohesionados los átomos del metal. El desarrollo

del microscopio electrónico de transmisión (TEM) en la década de 1950, permitió recolectar evidencia experimental que mostró, que la resistencia y la ductilidad de los metales son controladas por las dislocaciones [258].

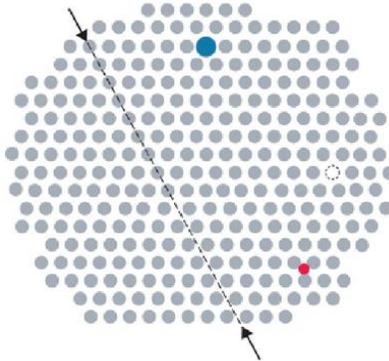


Figura 45. Representación bidimensional de una red cristalina para ilustrar los defectos más frecuentes: impurezas sustitucionales (círculo azul) e intersticial (círculo rojo), vacantes (círculo punteado) y defectos de la línea, una línea de trazos y flechas indican la posición del defecto de línea. Figura tomada de [259]

7.2. Tipos de dislocaciones

Hay dos tipos básicos de dislocaciones, dislocación de borde y dislocación de tornillo. Estas, en realidad, son sólo dos formas de las posibles estructuras de dislocación que pueden ocurrir. La mayoría de las dislocaciones son una combinación de estos dos tipos y tienden a formar curvas y lazos [258,260]. La figura 46, ilustra los dos tipos de dislocación mencionadas.

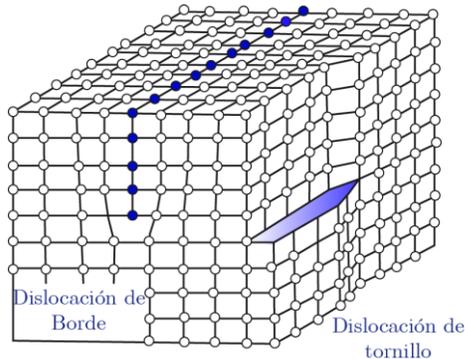


Figura 46. Ilustración de los tipos básicos de dislocaciones: dislocación de borde y dislocación de tornillo en una red cristalina tridimensional idealizada.

7.2.1 Dislocaciones de borde

Una dislocación de borde, puede visualizarse como un plano reticular adicional insertado en una red cristalina, que no se extiende a través de todo el cristal, sino que terminan en la llamada línea de dislocación, produciendo un desplazamiento de los átomos presentes en la zona donde acaba el plano extra, producto de la distorsión que experimentan los enlaces inter-atómicos establecidos en dicha zona [258, 260]. Véase la figura 46.

7.2.2 Dislocaciones de tornillo

Imagínese que se corta un cristal perfecto en dos partes a lo largo de un plano, una de las partes se desliza sobre la otra una distancia igual a un vector de la red cristalina y luego las mitades se ajustan nuevamente sin dejar defecto alguno. Si el corte solo toma una parte del camino a través del cristal, y luego se desliza, la frontera del corte es una dislocación de tornillo [258, 260]. En la figura 45, la dislocación de tornillo es la frontera de la zona coloreada en azul.

7.2.3 Algunas propiedades de las dislocaciones

Se presentan a continuación, algunas de las propiedades más importantes de las dislocaciones [257,260].

1. Conexión entre el movimiento de la dislocación y la deformación plástica: como se muestra en la figura 47, la dislocación en la mitad superior del cristal se está deslizando hacia la derecha un plano a la vez. Durante este proceso, la dislocación se propaga a través del cristal. El movimiento de la dislocación causa eventualmente, que la mitad superior del cristal se mueva con respecto a la media parte inferior. La figura ilustra una verdad simple, pero de gran alcance: a nivel atómico, la generación y movimiento de dislocaciones, produce deformación plástica paso a paso.

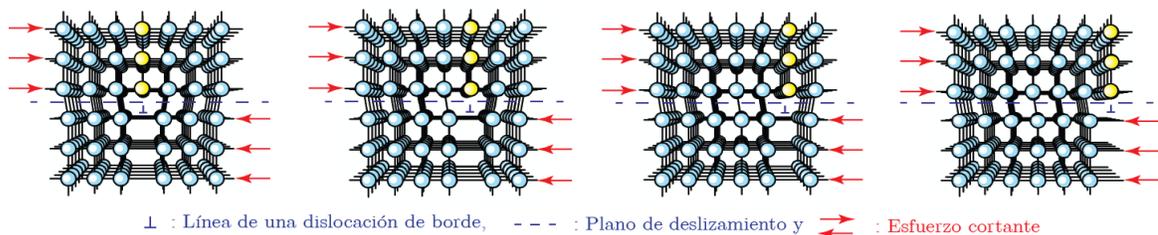


Figura 47. Ilustración del movimiento de una dislocación de borde como consecuencia de un esfuerzo cortante aplicado.

2. Después que una dislocación ha pasado a través de un cristal, la red cristalina queda completamente restaurada, y sin rastros de la dislocación. Partes de cristal se desplazan ahora en el plano del movimiento de la dislocación (última imagen de la derecha de la figura 47). Esto tiene una consecuencia interesante: descartando los pequeños y muy localizados campos de esfuerzos alrededor de defectos puntuales, sin dislocaciones, no existen esfuerzos elásticos.

3. Una dislocación es defecto unidimensional porque la red cristalina sólo se distorsiona a lo largo de la línea de dislocación (aparte de pequeñas deformaciones elásticas que no se cuentan como defectos por estar lejos del núcleo de la dislocación). La línea de dislocación se puede describir en cualquier punto por un vector $\mathbf{t}(x, y, z)$ llamado vector de línea.

4. En el núcleo de la dislocación, los enlaces entre los átomos no están en una configuración de equilibrio, es decir, están fuertemente distorsionados. Por lo tanto, la dislocación debe poseer energía (por unidad de longitud).

5. Las dislocaciones se mueven bajo la influencia de fuerzas externas que causan esfuerzos internos en el cristal. El área barrida por su movimiento, define un plano, el plano de deslizamiento, que siempre, por definición, contiene el vector de línea de la dislocación, véase la figura 47

7. El movimiento de una dislocación, implica el movimiento de todo el cristal, de un lado del plano de deslizamiento con respecto al otro lado.

8. Las dislocaciones de borde podrían en principio, ser generadas por la aglomeración de defectos puntuales: auto-intersticiales en el semiplano adicional, o vacantes en el semiplano faltante.

9. La cantidad fundamental que define una dislocación arbitraria es su vector de Burgers **b**. Su definición desde el punto de vista atomista, se desprende del llamado circuito de Burgers alrededor de una dislocación en el cristal real.

7.3. Vector de Burgers para una dislocación de borde

Si se describe un circuito en el sentido de las manecillas del reloj alrededor de la dislocación de borde, comenzando en el punto A y viajando el mismo número de separaciones entre átomos en cada dirección, se finaliza en el punto B a una separación atómica con respecto al punto de partida, ver figura 48(b). Si una dislocación de borde no estuviera presente, la trayectoria se cerraría, ver figura 48(a). El vector requerido para completar la trayectoria es, de nuevo, el vector de Burgers. En este caso, el vector de Burgers es perpendicular a la línea de dislocación [257, 260].

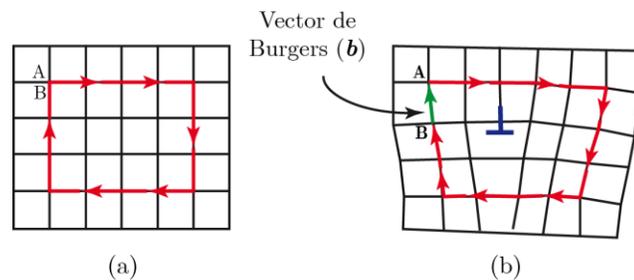


Figura 48. Ilustración del circuito y vector de Burgers de una dislocación de borde. (a) Trayectoria cerrada en una red cristalina perfecta (circuito de Burgers coloreado de rojo); (b) Trayectoria alrededor de una dislocación de borde, vector de Burgers (coloreado en verde) y representación de la dislocación (coloreado en azul.)

7.3.1 Vector de Burgers para una dislocación de tornillo

Si en un plano cristalográfico se describe una trayectoria cerrada alrededor del eje sobre el cual el cristal fue cortado, comenzando en el punto A véase la figura 49(a), y se viajan distancias iguales entre átomos en cada dirección, se termina en el punto B, un espacio atómico por encima del punto de partida. Si una dislocación de tornillo no estuviera presente, la trayectoria debería cerrar. El vector requerido para completar la trayectoria es el vector de Burgers **b**. Si se continuase el ejercicio, entonces la trayectoria trazada sería una espiral. El eje o línea alrededor de la cual trazamos este camino, es la dislocación de tornillo y el vector de Burgers es paralelo a la dislocación de tornillo [257, 260], véase figura 49 (b).

7.3.2 Propiedades del vector de Burgers

1. El vector de Burgers para una dislocación dada es único, es decir, no cambia con las coordenadas, porque sólo hay un desplazamiento para cada corte. Por otro lado, el vector asociado a la línea de la dislocación puede ser diferente en cada punto porque es posible hacer el corte tan complicado como se desee. [257, 260]
2. Las dislocaciones borde y de tornillo (con un ángulo de 90° o 0° , entre el vector de Burgers y el vector asociado a línea de la dislocación), son solo casos especiales del caso general de una dislocación mixta, que tiene un ángulo arbitrario entre \mathbf{b} y \mathbf{t} que puede cambiar incluso, a lo largo de la línea de dislocación. [257, 260]

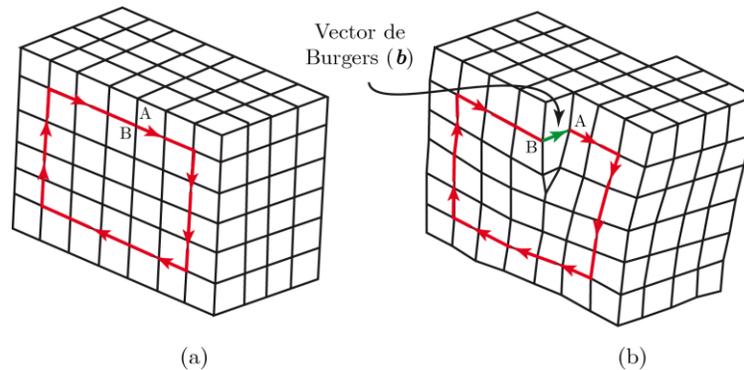


Figura 49. Ilustración del circuito y vector de Burgers de una dislocación de tornillo. (a) Trayectoria cerrada en una red cristalina perfecta (circuito de Burgers coloreado de rojo); (b) Trayectoria alrededor de una dislocación de tornillo, vector de Burgers (coloreado de verde) y representación de la dislocación (coloreado de azul).

3. Una dislocación no puede terminar en el interior de un cristal. Puede hacerlo en: (i) una superficie del cristal; (ii) una superficie interna o de la interfaz (por ejemplo, un límite de grano) (iii) un nodo de dislocación (punto en el que concurren tres o más dislocaciones) y (iv) eventualmente en misma- formando un lazo.
5. Si no existen vacancias o intersticios, el vector de Burgers \mathbf{b} debe estar en el plano de corte, esto tiene dos consecuencias: (i) el plano de corte queda definido por el vector de línea y el vector de Burgers y (ii) el plano de coincide con el plano de deslizamiento de la dislocación; sólo en este plano, la dislocación puede moverse sin la ayuda de intersticiales o vacantes. El plano de deslizamiento es, entonces, el plano subtendido por el vector de Burgers \mathbf{b} y el vector de línea \mathbf{t} .
6. La deformación es provocada por el movimiento de las dislocaciones en los planos de deslizamiento.
7. La magnitud de \mathbf{b} es una medida del grado de distorsión en la red cristalina causada por presencia de una dislocación. La energía introducida en un cristal por la presencia de una dislocación es directamente proporcional al cuadrado de la magnitud del vector de Burgers.

8. En un nodo de dislocaciones la suma de todos los vectores de Burgers es cero ($\sum \mathbf{b} = \mathbf{0}$), siempre y cuando todos los vectores de línea apunten hacia el nodo o hacia fuera de él. Véase la figura 50.

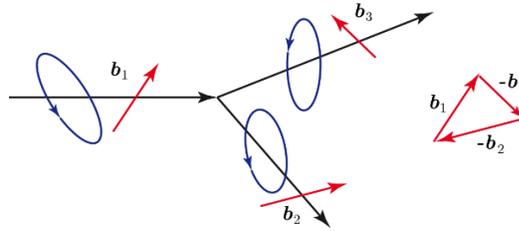


Figura 50. Ilustración para describir un nodo de dislocaciones (punto coloreado en verde); circuitos de Burgers (coloreados en azul); líneas de dislocaciones (coloreadas en negro). Resultante de los vectores de Burgers en el nodo referido.

7.4. Un procedimiento para visualizar las dislocaciones en un policristal nano-cristalino de Fe-Cr

El procedimiento para la búsqueda, identificación y visualización de las dislocaciones presentados en esta sección, se llevó a cabo utilizando el algoritmo que para tal fin, se incluye en la herramienta Crystal Analysis Tool (CA Tool), desarrollada y proporcionada muy gentilmente por Alexander Stukowski Dr. rer. nat; de la Technische Universität Darmstadt, Germany.

Siguiendo lo expuesto por Stukowski en [261], se presenta a continuación, un resumen de los fundamentos físicos y matemáticos que soportan el algoritmo de búsqueda, detección y coincidencia de las dislocaciones. Los detalles concernientes a la implementación de la CA Tool, así como también una ampliación de los temas aquí tratados aparecen detallados en [262, 263].

La CA Tool funciona como una herramienta de post-procesamiento para la cual, las entradas son los archivos de salida escritos por códigos de simulación basados en DM, entre ellos se encuentran los archivos tipo instantánea (dumps), provenientes de LAMMPS. En esta parte del trabajo, la CA Tool se utilizó en el modo de operación orientado al análisis de una sola instantánea¹⁴, tomada durante una simulación atómica dada. El modelo de operación en cuestión, se ilustra en el diagrama de flujo de la figura 51 y procede como sigue: primero se identifican las estructuras locales formadas por átomos y simultáneamente se tesela¹⁵ el espacio con base en el procedimiento propuesto por Delaunay [264, 265]. Esta información se utiliza para calcular el campo de deformación elástica inherente en el cristal. Finalmente se identifican las líneas de dislocación contenidas en la instantánea del sólido que se quiere analizar.

¹⁴ En este contexto la palabra instantánea se usa para describir una configuración particular del sistema de la cual se conoce toda la información de interés referente al mismo

¹⁵ El verbo teselar hace referencia a un patrón de figuras que cubren completamente una superficie plana que cumple con dos requisitos: *i*) que no queden espacios sin llenar y *ii*) que no se superpongan las figuras.

Se describe a continuación las etapas de las que consta el procedimiento ilustrado en la figura 48. Los detalles relativos a la implementación de la CA Tool, así como también, los principios físicos en los que se fundamenta el algoritmo de búsqueda, detección y coincidencia de las dislocaciones, aparecen ampliamente explicados en [262, 263].

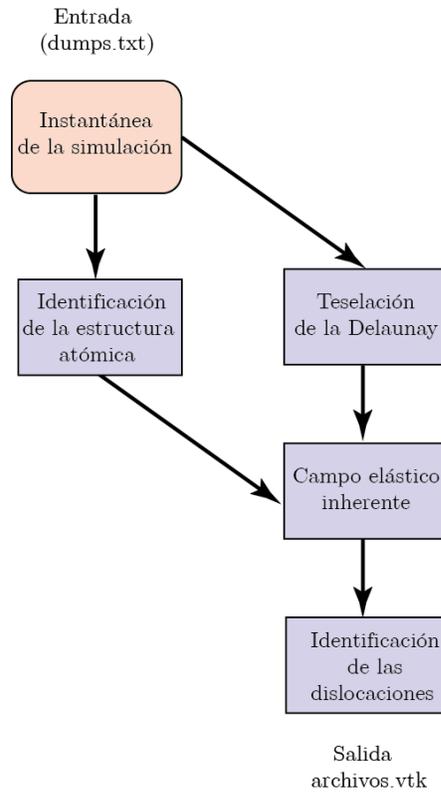


Figura 51: Diagrama de flujo del funcionamiento de la CA Tool en el modo de operación, consistente en el análisis de una sola instantánea de la simulación atómica. Tomada de Crystal Analysis Tool User's Manual. Alexander Stukowski. stukowski@mm.tu-darmstadt.de

7.4.1 Entrada de datos

La CA Tool lee archivos escritos por códigos de simulación basados en DM u otros códigos de simulación atómica. En este trabajo los archivos de interés son del tipo dumps.txt provenientes de LAMMPS. El formato de los archivo de entrada es detectado de manera automática.

7.4.2 Catálogo de estructuras

Para identificar las estructuras locales formadas por los átomos en el archivo de entrada de la simulación, la CA Tool emplea un motor de identificación potenciado por un algoritmo de coincidencia de patrones y alimentado por un catálogo de plantillas de estructuras conocidas. Este catálogo contiene tres clases de estructuras: redes, defectos cristalinos planares y defectos cristalinos de dimensionalidad cero. Los átomos que están en una estructura defectuosa se dividen en dos grupos a saber, los átomos de red, los cuales tienen una estructura de coordinación que coincide con la del cristal perfecto, y los átomos pertenecientes a los núcleos de los defectos, que son los átomos restantes sin identificar. Para

generar un patrón de búsqueda y poder determinar si un defecto en particular está presente o no, en una configuración de la simulación, solo se toman en cuenta los átomos de los núcleos en la estructura de las plantillas.

7.4.3 Identificación de las estructuras atómicas

Los arreglos atómicos en el archivo de entrada de la simulación, se identifican mediante un proceso que consta de tres pasos. En el primero, se genera la lista de vecinos, la cual conserva los vecinos de cada átomo que se encuentren a una distancia de corte prescrita; en el segundo, la lista de vecinos de un átomo se ordena para encontrar sus vecinos más cercanos y determinar su estructura de coordinación local usando alguna técnica estándar de localización como el análisis del vecinos en común (CNA), para asignar un tipo de coordinación a cada átomo; y en el último, se analiza el orden del rango medio (que va más allá de los vecinos más cercanos), mediante un algoritmo de coincidencia de patrones que reconoce redes más complejas y defectos estructurales que pudieran estar compuestos por múltiples átomos. Con este análisis, es posible también, identificar otras estructuras más complejas tales como las fronteras de grano. La CATool tiene incorporado un catálogo de patrones tanto para las redes cristalinas más comunes (fcc, hcp, bcc, diamante, etc) como para algunos de los defectos planares más comunes en dichas redes, como por ejemplo las fallas por apilamiento intrínsecas y las fronteras de grano coherentes.

7.4.3.1 Clústers gráficos

Mientras se identifica las estructuras atómicas, el algoritmo de coincidencia de patrones agrupa los átomos en clusters. Un clúster es un conjunto de átomos que coincide con un patrón estructural particular que posee un orden de largo alcance. Por ejemplo, todos los átomos en un grano con la estructura de una red perfecta, forman un clúster. Los átomos del núcleo de un defecto cristalino embebido, tal como una falla por apilamiento también forma un clúster. Los átomos que no forman ninguna estructura conocida, identificada por la CA Tool, no constituyen un clúster.

Como resultado del proceso de identificación de la estructura, cada átomo de un clúster es mapeado a su átomo correspondiente en la plantilla ideal usada para generar la estructura del patrón de búsqueda, la cual está almacenada en el catálogo de patrones. El algoritmo también mapea cada enlace vecino en el clúster, a un vector vecino correspondiente en la estructura de la plantilla del clúster. Esta asignación de enlaces es crucial para las etapas posteriores del análisis, puesto que permite calcular un tensor de orientación promedio para cada clúster, este tensor describe la orientación de la red del clúster, en el sistema global de coordenadas de la simulación. Cada clúster generado constituye un nodo del denominado clúster gráfico [263], el cual es una descripción abstracta de la microestructura de entrada utilizado por la CA Tool.

7.4.3.2 Campo elástico generado

Paralelamente al proceso descrito anteriormente, se genera una teselación de Delaunay con el objeto de conectar todos los átomos. Esta teselación está formada por un conjunto de elementos tetraédricos que cubre todo el espacio, cada uno de estos elementos conecta cuatro átomos vecinos cercanos situados en los vértices de la malla de la teselación. Sea \mathbf{x}_i la posición del i – ésimo átomo o vértice del sistema. Para cada arista $a - b$ de la malla, que conecta dos átomos a y b , es posible calcular el vector de arista $\mathbf{x}_{ab} = \mathbf{x}_b - \mathbf{x}_a$. Además, el algoritmo puede determinar un vector arista ideal correspondiente \mathbf{X}_{ab} , que describe la

posición relativa de los dos átomos en una versión imaginaria del cristal libre de esfuerzo. Si ambos átomos A y B son parte del mismo clúster, \mathbf{X}_{ab} es simplemente el vector que conecta los dos átomos correspondientes en la estructura de la plantilla ideal. Resumiendo: vectores en minúsculas como \mathbf{x}_{ab} son vectores espaciales definidos en el sistema de coordenadas global de la simulación, el cual conecta dos átomos en la instantánea de la simulación. Los vectores en mayúsculas como \mathbf{X}_{ab} se definen en el sistema de coordenadas de la estructura de la plantilla ideal asociados con un clúster atómico. Esto es, ellos siempre se expresan en un marco de referencia local de un clúster. La identificación de la estructura y el algoritmo de agrupamiento determinan el mapeo elástico $\mathbf{x}_{ab} \rightarrow \mathbf{X}_{ab}$, que se utiliza en el siguiente paso.

Este mapeo de vectores nos permite ahora calcular el gradiente de deformación elástica, lo que de acuerdo con su definición, transforma vectores de la configuración de referencia, libre de esfuerzo (dada por la estructura de la plantilla ideal de un clúster) a los correspondientes vectores espaciales del marco de simulación $d\mathbf{x} = \mathbf{F}^e d\mathbf{X}$. Dado un elemento tetraédrico $a = \{a, b, c, d\}$ de la teselación de Delaunay, que conecta cuatro átomos, el algoritmo calcula el tensor gradiente de deformación elástica local \mathbf{F}_α^e para ese elemento, usando el producto matricial

$$\mathbf{F}_\alpha^e = [\mathbf{x}_{ab} \ \mathbf{x}_{ac} \ \mathbf{x}_{ad}] [\mathbf{X}_{ab} \ \mathbf{X}_{ac} \ \mathbf{X}_{ad}]^{-1} \quad (46)$$

Este cálculo es análogo a lo descrita en la sección 5.5 de este trabajo.

En la ecuación (46), los vectores columna de las dos matrices son los vectores espaciales y los correspondientes vectores ideales de tres aristas no coplanares del tetraedro. El resultado de este cálculo es un campo tensorial constante definido a trozos, notado por \mathbf{F}^e y llamado el gradiente del campo de deformación elástica residual (o inherente). \mathbf{F}^e describe la deformación elástica de la red y la rotación de la red cristalina y sus defectos embebidos.

Este algoritmo puede no ser capaz de determinar el valor de \mathbf{F}_α^e para algunos de los elementos tetraédricos. Por ejemplo, si un elemento se encuentra en una región del cristal donde la estructura atómica local no pudo ser identificada, entonces el mapeo $\mathbf{x}_{ab} \rightarrow \mathbf{X}_{ab}$ no se puede determinar por sus aristas y \mathbf{F}_α^e permanece indefinido dentro de dicho elemento.

7.4.4 Identificación de las dislocaciones

El gradiente del campo de deformación elástica \mathbf{F}^e , calculado en el paso anterior, es incompatible con la ubicación de dislocaciones. En términos matemáticos, si una dislocación está presente \mathbf{F}^e es multivaluado allí. Esto significa que para un elemento de la teselación que se cruza con una línea de dislocación, el valor del tensor \mathbf{F}^e calculado a partir de la ecuación (48) depende de las tres aristas que se seleccionen de las seis posibles que determinan cada elemento tipo tetraedro. Los elementos de la teselación que poseen esta propiedad se clasifican como malos elementos, los elementos para los que \mathbf{F}^e está unívocamente valuado, se clasifican como buenos. Los elementos para los cuales \mathbf{F}^e no se puede determinar en absoluto, porque se encuentran en una región del cristal cuya estructura de referencia no pudo ser identificada, también se clasifican como malos.

Se tiene entonces el espacio teselado dividido en regiones buenas y malas, donde las regiones malas están asociadas con los núcleos de dislocación. Seguidamente, el algoritmo construye la superficie frontera que separa los tetraedros buenos de los tetraedros malos como se muestra en la figura 52. Esta frontera es una variedad bidimensional formada por todas las

caras triangulares de la teselación que separan a un buen tetraedro de un mal tetraedro. Esta variedad orientada y cerrada se le llama la malla interfaz. Mientras ésta se genera, los vectores ideales $\Delta\mathbf{X}_{ab}$ previamente asignados a las aristas de los tetraedros de Delaunay, son copiados a las aristas de la malla interfaz.

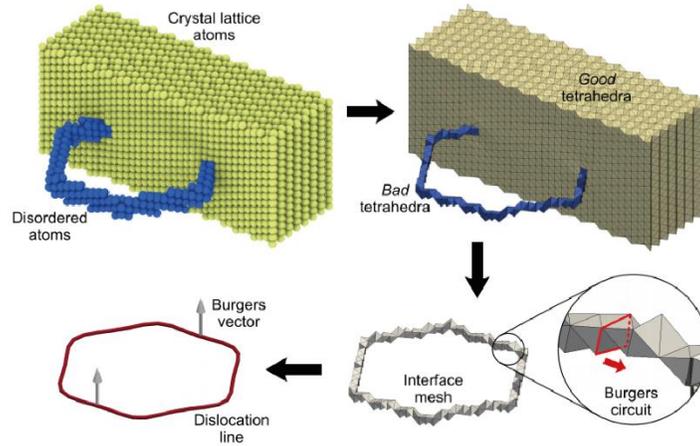


Figura 52: Ilustración de los pasos seguidos por el algoritmo de extracción de una dislocación. En este ejemplo, un lazo de dislocación prismático en un monocristal BCC es identificado y convertido en la representación de una línea continua. Tomada de Crystal Analysis Tool User's Manual. Alexander Stukowski. stukowski@mm.tu-darmstadt.de

Para descubrir las líneas de dislocación, el algoritmo construye circuitos de prueba en la malla interfaz. Un circuito de prueba es una secuencia cerrada formada por tres o más aristas de la malla de interfaz, y su vector de Burgers se calcula mediante la suma de sus vectores ideales respectivos. Todos los posibles circuitos de prueba se enumeran utilizando un algoritmo de búsqueda recursivo.

Una vez descubierto un primer circuito con un vector de Burgers distinto de cero, se duplica e invierte. Estos llamados circuitos hacia adelante y hacia atrás se hacen avanzar en las direcciones opuestas en la malla interfaz barriendo toda la línea de la dislocación (ver figura 53 (a)). Durante esta fase de barrido, se genera una representación unidimensional de la línea del segmento de dislocación, calculando la nueva posición del centro de masa de un circuito cada vez que este avanza a lo largo de las fronteras del núcleo de la dislocación. Una buena representación de un circuito puede ser una banda de goma bien ajustada alrededor del núcleo de la dislocación. A medida que el circuito se mueve a lo largo del segmento de la dislocación, es posible que sea necesario ampliarlo localmente para barrer sobre sectores más amplios del núcleo, por ejemplo, torceduras o saltos. Para evitar que los dos circuitos productos del barrido pasen las uniones de dislocación o interfaces, se impone un límite estricto sobre la longitud máxima de los circuitos.

Una vez que se comprueba que el segmento de la dislocación procesado no se puede extender más lejos, los algoritmos vuelven a sondear los circuitos de prueba en partes aún no visitados de la malla de interfaz hasta que se descubre un nuevo circuito con un vector de Burgers distinto de cero. Eventualmente, el algoritmo encontrará todos los segmentos de las distintas dislocaciones en el cristal y los convertirá en una línea continua.

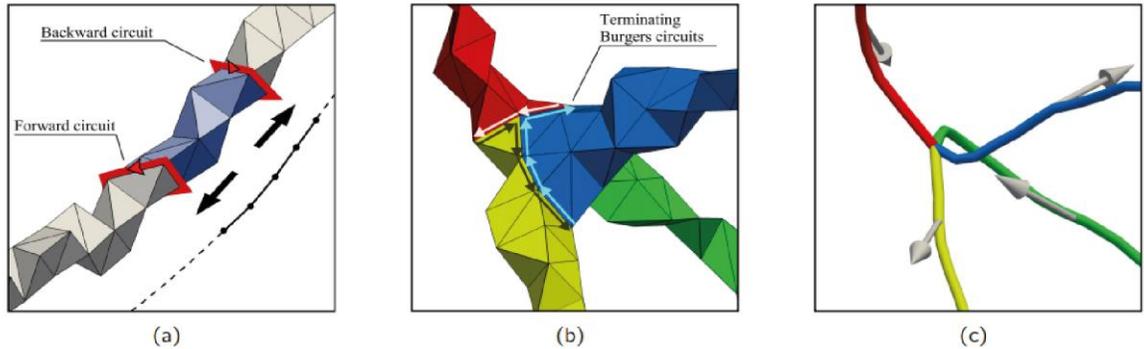


Figura 53: Ilustración de un circuito de prueba para descubrir una dislocación. (a) Ilustración del proceso de barrido generado por un avance paso a paso de un circuito hacia adelante y otro hacia atrás (b) En una unión o empalme de dislocaciones, se encuentran múltiples circuitos sobre la malla interfaz. (c) Posterior a la detección del empalme, los segmentos de línea correspondientes se conectan en la línea de la red generada. Tomada de Crystal Analysis Tool User's Manual. Alexander Stukowski. stukowski@mm.tu-darmstadt.de

7.5. Resultados del procedimiento implementado para visualizar las dislocaciones en un espécimen de la aleación Fe-5%Cr

Se presenta a continuación los resultados obtenidos al aplicar el procedimiento descrito anteriormente en un espécimen de la aleación Fe-5%Cr. Estos resultados se derivan de las pruebas de tensión simple uniaxial aplicadas sobre dicho espécimen y cuya implementación se describe en la sección 4.3 de este trabajo.

En la figura 54 se observa que, incluso antes de proceso de carga existe un bosque de dislocaciones en el espécimen con una densidad de dislocaciones alta. Se observa además que esta densidad de dislocaciones, disminuye en la medida en que aumentan la deformación unitaria y que este comportamiento se manifiesta en etapas en las cuales el esfuerzo soportado por el espécimen aumenta hasta alcanzar su valor máximo ($\varepsilon \leq 5.1\%$), y en etapas posteriores ($5.1 \leq \varepsilon \leq 17\%$), caracterizadas por una disminución en el esfuerzo soportado por el espécimen. De igual forma, se observa que alrededor de cuando $\varepsilon = 17\%$, la densidad de dislocaciones experimenta un aumento súbito y posteriormente tiende retomar su comportamiento inicial. Este comportamiento exhibido por el espécimen objeto de estudio parece corroborar lo postulado por otros autores en el sentido de que la disminución en la densidad local de líneas de dislocaciones, puede facilitar el flujo plástico (desplazamiento atómicos en zonas afectadas o desafectadas) y viceversa, esto es, un aumento en la densidad local de líneas de dislocación propician barreras que dificultan el flujo plástico.

Por otro lado, se observa en la gráfica de esfuerzo deformación unitaria incluida en la misma figura, que para los porcentajes de deformación incluidos en el rango $5.1 \leq \varepsilon \leq 17\%$ el espécimen continúa deformándose plásticamente aun cuando los valores del esfuerzo soportado son relativamente menores que el esfuerzo máximo y que alrededor de $\varepsilon = 17\%$, el valor del esfuerzo soportado por el espécimen cae súbitamente para luego recuperarse. Se puede afirmar entonces que se está en presencia de un material capaz de experimentar

endurecimiento por deformación y que este proceso se inicia alrededor de $\varepsilon = 17\%$ con una respuesta colectiva del bosque de dislocaciones y la interacción entre ellas y los granos y las fronteras de grano, ante la probabilidad de que se presente de una falla inminente.

Por su parte en las figuras 55, 56, 57 y 58 se observa que las dislocaciones pueden ser intrínsecamente de naturaleza intragranular o inherentes a las fronteras de grano y que su aparición en el espécimen es independiente del porcentaje de deformación unitaria al cual esté sometido. Esto demuestra que la influencia de la densidad de dislocaciones y su dinámica en el proceso de deformación del espécimen considerado, no responde a una acción aislada, sino que por el contrario es una acción cooperativa que involucra las estructuras internas del espécimen, por lo que se puede afirmar que la deformación plástica puede manifestarse en ambos escenarios, tanto en fronteras de grano como al interior de los granos mismos.

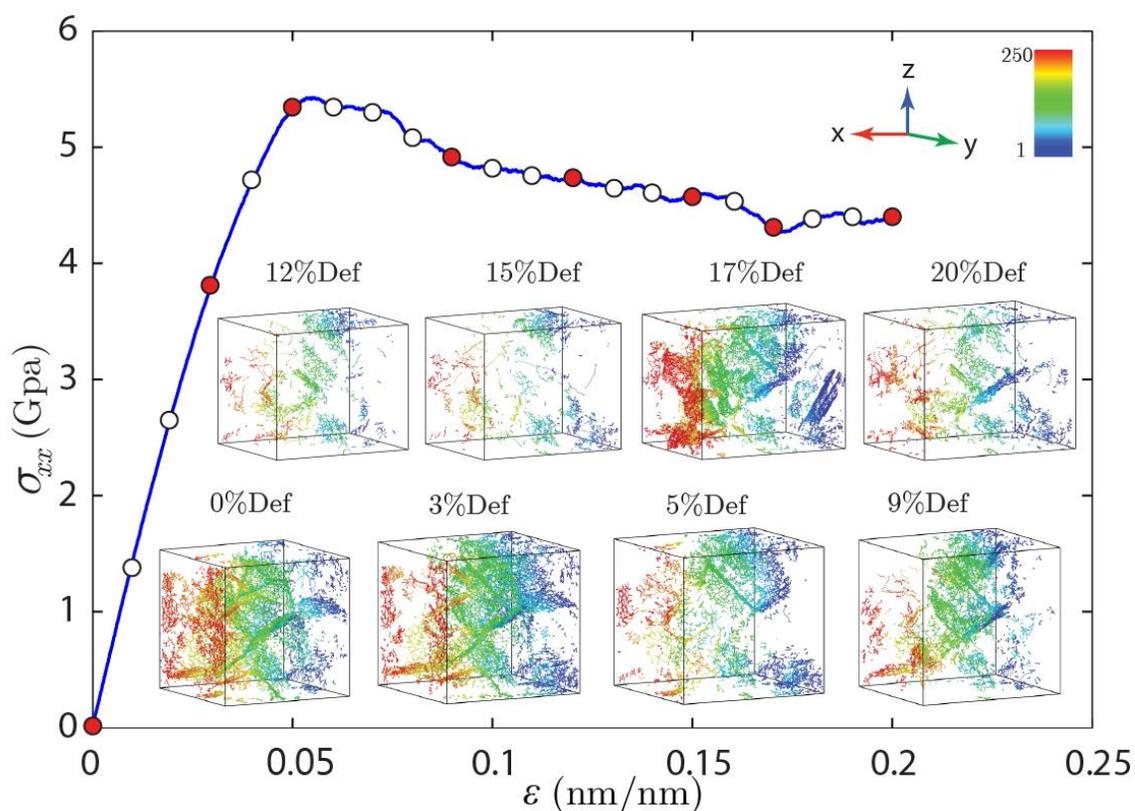


Figura 54. Esfuerzo versus deformación unitaria y líneas de dislocación para diferentes porcentajes de deformación unitaria experimentada durante el proceso de carga de tensión uniaxial por un espécimen de Fe – 5%Cr formado por 1022524 átomos. El código de colores se refiere a la identificación de las líneas de dislocación.

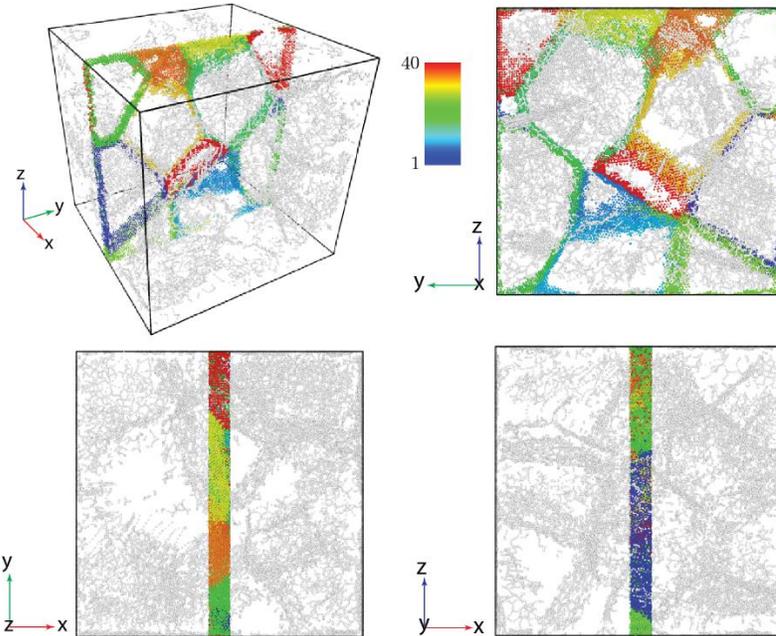


Figura 55. Líneas de dislocación (color gris) y fronteras de grano (código de colores), correspondientes al 0% de la deformación unitaria experimentada durante el proceso de carga de tensión uniaxial por un espécimen de Fe – 5%Cr formado por 1022524 átomos. El código de colores se refiere a la identificación de las líneas de dislocación y el corte es en la dirección $\langle 1\ 0\ 0 \rangle$

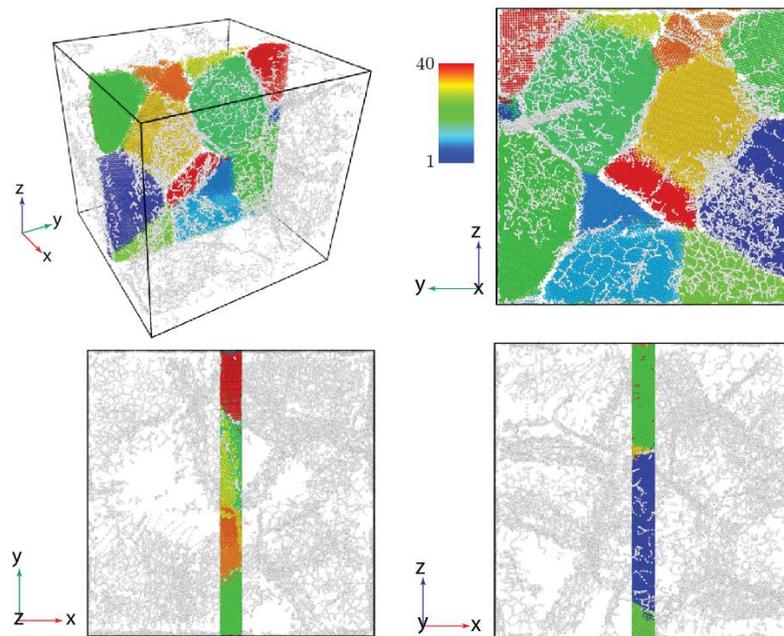


Figura 56. Líneas de dislocación (color gris) y granos (código de colores), correspondientes al 0% de la deformación unitaria experimentada durante el proceso de carga de tensión uniaxial por un espécimen de Fe – 5%Cr formado por 1022524 átomos. El código de colores se refiere a la identificación de las líneas de dislocación y el corte es en la dirección $\langle 1\ 0\ 0 \rangle$

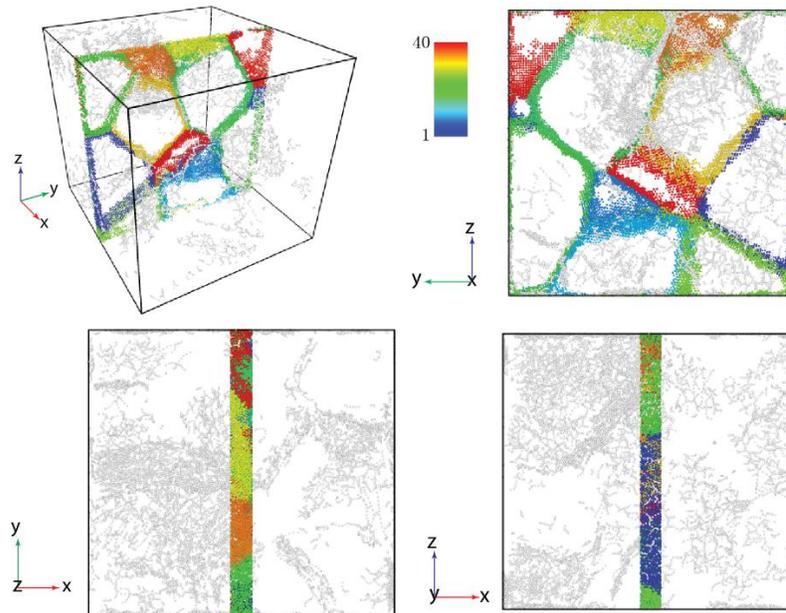


Figura 57. Líneas de dislocación (color gris) y fronteras de grano (código de colores), correspondientes al 5% de la deformación unitaria experimentada durante el proceso de carga de tensión uniaxial de un espécimen de Fe – 5%Cr formado por 1022524 átomos. El código de colores se refiere a la identificación de las líneas de dislocación y el corte es en la dirección $\langle 100 \rangle$

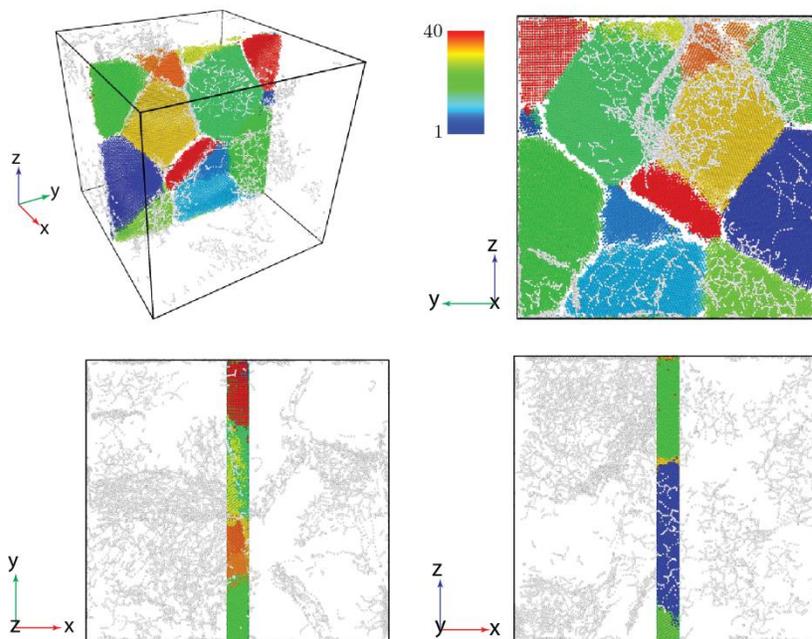


Figura 58. Líneas de dislocación (color gris) y algunos granos (código de colores), correspondientes al 5% de la deformación unitaria experimentada durante el proceso de carga de tensión uniaxial de un espécimen de Fe – 5%Cr formado por 1022524 átomos. El código de colores se refiere a la identificación de las líneas de dislocación y el corte es en la dirección $\langle 100 \rangle$

Capítulo 8

Esfuerzos y deformación unitaria local a fluencia en especímenes MgO

8.1 Introducción

En este capítulo se aplica el procedimiento presentado en la sección 5.5 de este trabajo referente al cálculo del tensor de esfuerzo de deformación unitaria de Green-Lagrange y un nuevo procedimiento para calcular el tensor de esfuerzos de Cauchy suavizado local, para estudiar el comportamiento a fluencia de los tres especímenes de MgO. La naturaleza de la prueba de indentación sugiere, que existen dominios o zonas de interés durante la interacción indentador-especimen, en las que se debe explorar con especial atención el comportamiento de estos observables, de modo que se tengan más elementos de juicio para establecer por ejemplo, la relación que existe entre el tamaño del espécimen y el comportamiento mecánico del material. Con esto en mente, se estudian los esfuerzos y las deformaciones en el área de contacto y en el plano principal situado justo debajo de la punta del indentador. Adicionalmente y con el mismo objetivo en mente, se calcula el tensor de curvatura discreta en la superficie de contacto.

8.2. Deformación unitaria local a fluencia en volumen

Con el objeto de obtener información complementaria para hacer inferencias en cuanto los efectos del tamaño del espécimen en las propiedades mecánicas del material, presentamos una aplicación más de la nueva metodología propuesta en este trabajo para calcular el tensor de deformación unitaria de Green-Lagrange en volumen.

8.2.1 Resultados y discusión

En la figura 59 (a) se observa que, a fluencia, el invariante von Mises del tensor de deformación unitaria de Green-Lagrange experimenta un corrimiento hacia la izquierda cuando el tamaño de la muestra aumenta, evidenciando que el acomodamiento de la deformación local por distorsión, disminuye con el aumento del tamaño del espécimen. Se observa también que el rango de valores del invariante von Mises del tensor de deformación unitaria para los especímenes de 8000 y 32768 átomos, no exhibe diferencia significativa, pero para el espécimen de 85184 átomos, dicho rango aumenta considerablemente incluyendo valores que se alejan significativamente del valor más probable. Esto podría interpretarse de la siguiente manera: a fluencia, el aumento en el tamaño del espécimen favorece la aparición de más sitios en los que la deformación puede acomodarse por distorsión, pero que al mismo tiempo, la probabilidad de que ello ocurra, es muy pequeña. Lo dicho parece estar de acuerdo con reseñado en la literatura, véase por ejemplo [56,57], en el sentido de que, cuando se aumenta el tamaño de la muestra, la fracción de volumen disponible para la nucleación de inestabilidades aumenta.

En la figura 60(a) se observa que el invariante hidrostático del tensor de deformación unitaria de Green-Lagrange muestra un leve corrimiento hacia la derecha con el aumento del tamaño del espécimen, esto sugiere que su contribución al acomodamiento de la deformación por cambios en el volumen es relativamente pequeña. Lo cual es consecuente con lo expuesto

anteriormente en cuanto al factor de empaquetamiento en la celda unitaria de la estructura bcc. No está de más señalar sin embargo, que la probabilidad de que el valor máximo de este invariante es mayor en el espécimen más pequeño, significando con esto que la probabilidad que el espécimen más pequeño pueda soportar más acomodamiento de la deformación por cambios en el volumen, es mayor.

Las figura 59(a), 59(b), 59(c), 60(a), 60(b) y 60(c), muestran que en efecto, como lo predicen los experimentos, existen planos de deslizamiento preferenciales asociados a la deformación plástica en el MgO y que estos están asociados con la familia $\{011\} \langle 011 \rangle$. Nótese los concentradores de esfuerzos locales en color rojo que aparecen en las figuras referidas.

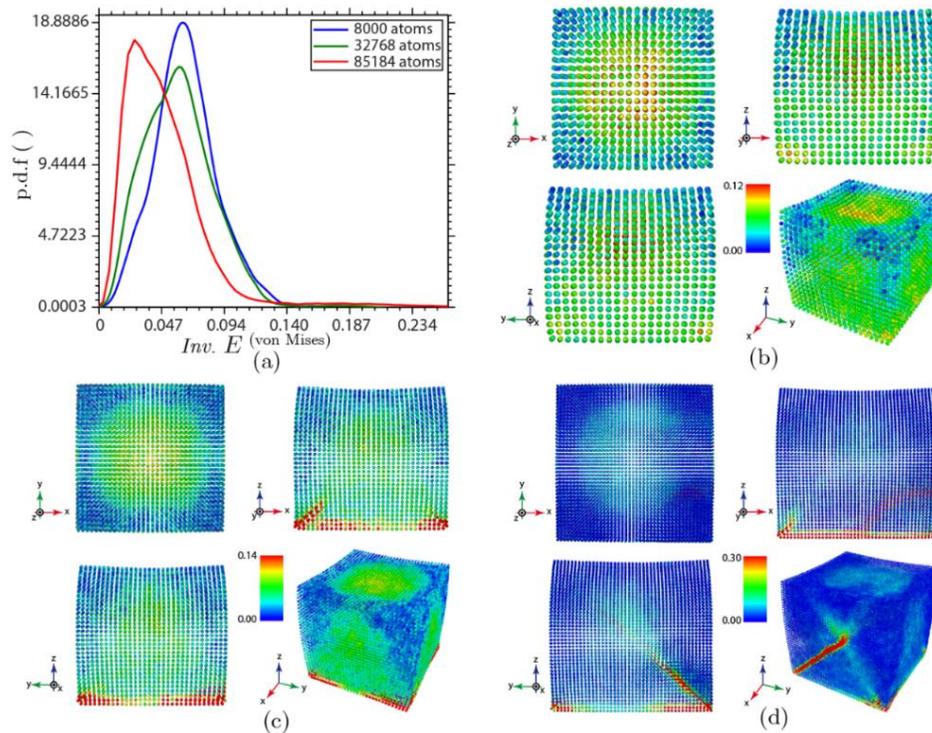


Figura 59. (a) Función de distribución de probabilidad del invariante von Mises del tensor deformación unitaria de Green-Lagrange para los tres especímenes de MgO estudiados. (b), (c) y (d) Invariante von Mises del tensor de deformación unitaria para los especímenes de 8000, 32768 y 85184 átomos respectivamente, en la configuración que da inicio a la fluencia.

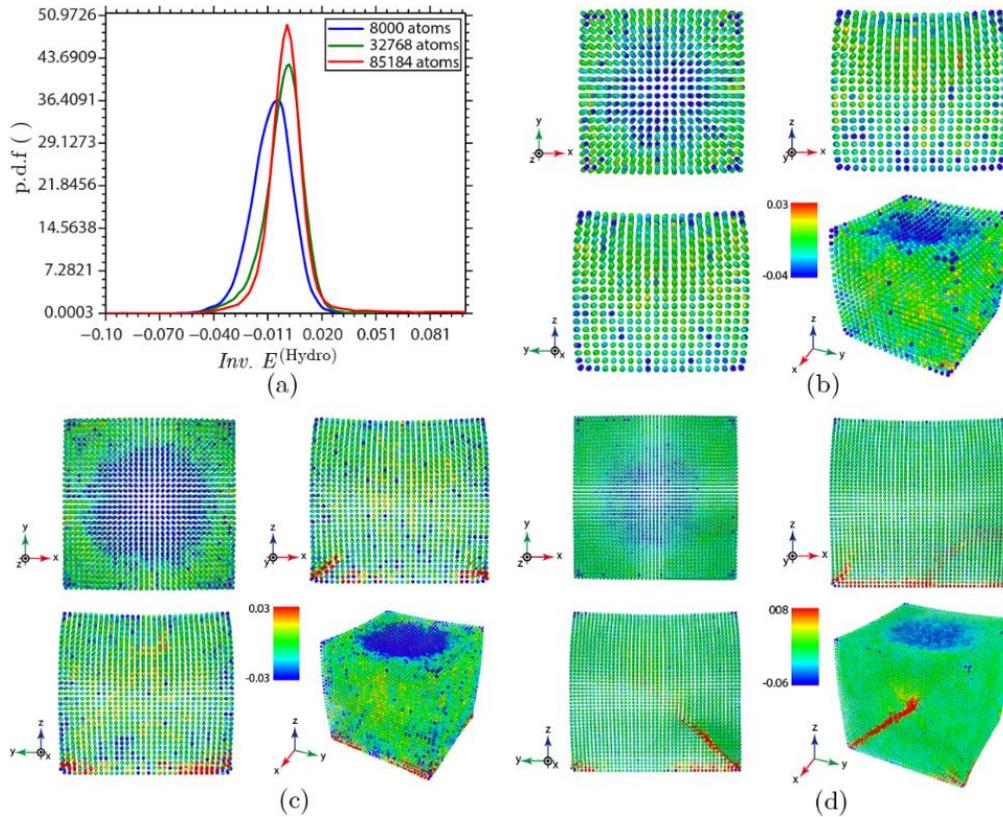


Figura 60. (a) Función de distribución de probabilidad del invariante hidrostático del tensor deformación unitaria de Green-Lagrange para los tres especímenes estudiados. (b), (c) y (d) Invariante hidrostático del tensor de deformación unitaria para los especímenes de 8000, 32768 y 85184 átomos respectivamente, en la configuración que da inicio a la fluencia.

8.3. Cálculo de la deformación unitaria a fluencia, en la superficie de contacto del espécimen con el indentador

El procedimiento para calcular el tensor de deformación unitaria de green-Lagrange en la superficie de contacto entre el espécimen y el indentador, se llevó a cabo aplicando el mismo procedimiento descrito en la sección 5.5 de este trabajo, con la restricción adicional que ahora es aplicado a un sistema bidimensional. Los fundamentos matemáticos en los que se soportan están desarrollados en el apéndice 3 de este trabajo y los resultados obtenidos se registran en las figuras 61 y 62 presentadas a continuación.

8.3.1 Resultados y discusión

Se observa en la figura 61(a), que el rango de valores del invariante von Mises de la deformación unitaria, aumenta con el tamaño del espécimen. Esto significa que a fluencia, en el área de contacto entre el espécimen y el indentador, el aumento en el tamaño del primero favorece el acomodamiento de la deformación por distorsión, lo cual es lógico toda vez que se cuenta con un área mayor para nuclear imperfecciones. El mismo comportamiento puede observarse en la 62(a), pero esta vez con referencia al invariante hidrostático y al acomodamiento de la deformación por cambios en el área local. Resulta interesante observar

que en a diferencia de lo que ocurren en volumen, en el área de contacto, la deformación tiende a acomodarse por ambos mecanismos sin que exista uno preferencial.

Por otro lado, las figuras 61(a), 61(b), 61(c), 62(a), 62(b) y 62(c), muestran que los valores más grandes experimentados por ambos mecanismos de deformación se presentan en la zona central del área de contacto. Esta observación concuerda con lo esperado, toda vez que en esta zona es donde la punta del indentador ejerce su carga máxima.

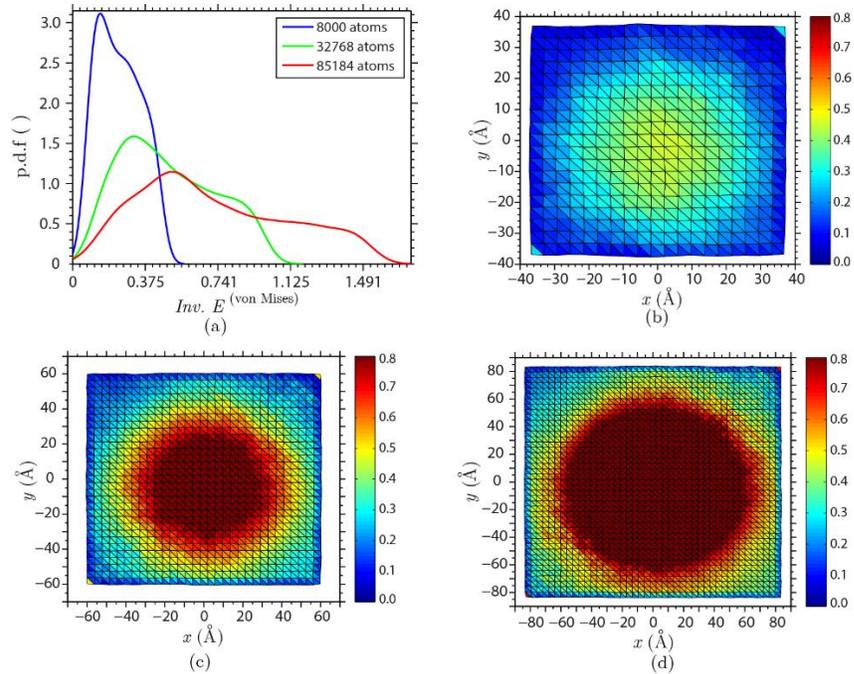


Figura 61. (a) Función de distribución de probabilidad del invariante hidrostático del tensor deformación unitaria de Green-Lagrange para los tres especímenes estudiados. (b), (c) y (d) Invariante hidrostático del tensor de deformación unitaria para los especímenes de 8000, 32768 y 85184 átomos respectivamente, en la configuración que da inicio a la fluencia.

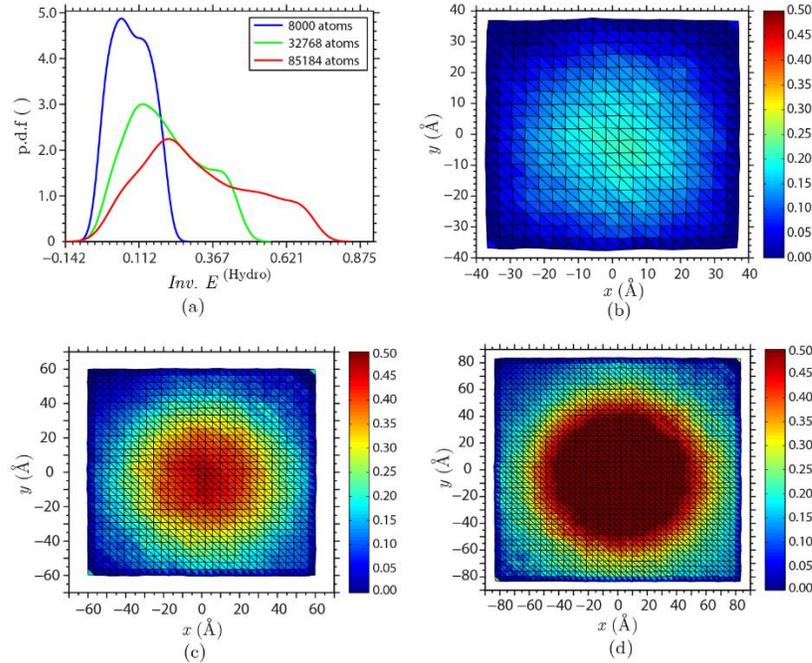


Figura 62. (a) Función de distribución de probabilidad del invariante von Mises del tensor deformación unitaria de Green-Lagrange para los tres especímenes estudiados. (b), (c) y (d) Invariante hidrostático del tensor de deformación unitaria para los especímenes de 8000, 32768 y 85184 átomos respectivamente, en la configuración que da inicio a la fluencia.

8.4. Esfuerzos locales en especímenes de MgO sometidos a indentación

Se describe a continuación el procedimiento seguido para calcular el tensor de esfuerzos de Cauchy en dos las regiones que, por la naturaleza de la prueba de indentación, despiertan más interés en cuanto al estudio de la deformación, son estas, la superficie de contacto espécimen y el indentador y plano central del espécimen que se encuentra justo debajo del área de contacto referida.

8.4.1 Un procedimiento basado en geometría discreta para calcular el tensor de esfuerzos tanto en la superficie como en el plano central

1. De la información obtenida de una configuración en la cual el espécimen no está sometido a ningún tipo de carga (configuración prístina), se filtran los átomos que constituyen cada una de los subsistemas o regiones de interés a saber: *i*) los átomos que se encuentran en la caras de la muestra que definen su superficie, excepto aquellos los que están en la cara inferior a los cuales se les impuso las restricciones que definen la región no activa esto es, permanecer fijos durante la prueba, *ii*) átomos en el volumen *iii*) los átomos en la cara que contiene la superficie de contacto con el indentador, y *iv*) los átomos en el plano central justo debajo de la punta del indentador.

2. Se triangulan las regiones definidas por los átomos que en la superficie de contacto con el indentador y por los átomos que definen el plano central de la muestra que se encuentra justo debajo del indentador, mediante un procedimiento basado en el teorema de Delaunay [264, 265].

3. Para cada una de las configuraciones de interés, esto es, configuraciones cercanas y anteriores al punto de fluencia, obtenidas de LAMMPS se recopila información pertinente como las posiciones, la identificación, tipo, volumen de Voronoi, número de coordinación o vecinos más cercanos y la fuerza neta para cada uno de los átomos que constituyen las regiones de interés referidas en el numeral 1.

4. Para cada átomo, se construye una lista de los vecinos más cercanos incluidos en una región con un cutoff que permitiese incluir las interacciones tanto de corto como de largo alcance. Este procedimiento se llevó a cabo para cada una de las regiones de interés.

5. El cálculo del tensor de esfuerzos de Cauchy local se llevó a cabo de la siguiente manera:

5.1. Se tiene información sobre los átomos que constituyen la superficie, excepto el volumen asociado a cada uno. Cuando un átomo dado no pertenece al volumen representativo, el procedimiento basado en el teorema de Voronoi falla porque este incluye las dimensiones de la caja de simulación y no las dimensiones de espécimen como tal. Esta dificultad se salva asignando a cada uno de estos átomos una fracción del volumen promedio obtenido a partir de los volúmenes de Voronoi de los átomos en el bulk, de modo que al comparar el volumen total obtenido sumando los volúmenes de Voronoi por átomo después de la corrección descrita, con el volumen calculado con base en las dimensiones del espécimen la desviación es muy pequeña.

5.2. Dado que se conoce la forma analítica del potencial de interacción atómica, entonces es posible obtener las fuerzas entre cada par de átomos que estén incluidos en una vecindad, definida por un cutoff apropiado. Las contribuciones de las fuerzas entre pares de átomos, en el cálculo del tensor de esfuerzos de Cauchy, se contabilizan de manera eficiente introduciendo una función de longitud del enlace.

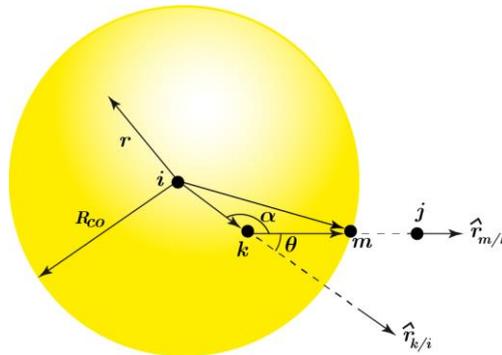


Figura 63. Esquema para ilustrar como se determina la función longitud del enlace utilizada para contabilizar las interacciones entre pares que contribuyen al cálculo del tensor de esfuerzos de Cauchy local.

En términos generales, una función de enlace es una herramienta que define el conjunto de coeficientes más apropiado para evaluar un polinomio cúbico, que puede ser usado en el cálculo de la fuerza o la energía de un sistema de partículas interactuantes, de manera más eficiente. Su introducción en esta parte del trabajo obedece a la necesidad hacer más eficiente el cálculo de las fuerzas entre los átomos del espécimen.

De la figura 63, considerando el triángulo de vértices i, j, k y aplicando la ley de coseno

$$l_{im}^2 = l_{ik}^2 + l_{km}^2 - 2l_{ik}l_{km}\cos\alpha \quad (47)$$

Donde $\cos\theta = \hat{r}_{m/k} \cdot \hat{r}_{k/i}$. Además, como $\alpha = \pi - \theta$ y $\cos(\pi - \theta) = -\cos\theta$, entonces, la ecuación (47) queda

$$l_{im}^2 = l_{ik}^2 + l_{km}^2 + 2l_{ik}l_{km}\cos\theta$$

Ordenando con respecto a l_{km} se obtiene

$$l_{km}^2 + 2l_{ik}\cos\theta l_{km} + (l_{ik}^2 - l_{im}^2) = 0$$

Resolviendo para l_{km} , se tiene

$$l_{km} = -l_{ik}\cos\theta + \sqrt{(l_{ik}\cos\theta)^2 - (l_{ik}^2 - l_{im}^2)}$$

Pero como $l_{im} = R_{co}$, entonces, finalmente

$$B(\mathbf{k}) = l_{km} = -l_{ik}\cos\theta + \sqrt{(l_{ik}\cos\theta)^2 - (l_{ik}^2 - R_{co}^2)} \quad (48)$$

Donde l_{km} y l_{ik} representan respectivamente, la norma de los vectores relativos $\mathbf{r}_{k/m}$ y $\mathbf{r}_{i/k}$. En la ecuación (48), l_{km} representa la distancia mínima a la que debe estar un átomo j con respecto a otro átomo i y cuantifica la contribución de la fuerza \mathbf{f}_{ij} entre pares, que se toma en cuenta en el cálculo del tensor de esfuerzos de Cauchy.

5.3. El tensor de esfuerzos de Cauchy $\sigma(\mathbf{r})$ evaluado en sitio \mathbf{r} correspondiente a un átomo dado, se calcula mediante la ecuación propuesta por Lutsko [270]

$$\sigma(\mathbf{r}) = \frac{1}{V} \left(\frac{1}{2} \sum_i \sum_{j \neq i} \mathbf{r}_{ij} \otimes \mathbf{f}_{ij} B(\mathbf{k}) \right) \quad (49)$$

Donde V denota un volumen representativo asociado a una región del espécimen, \mathbf{r}_{ij} denota la posición relativa entre los átomos i y j , \mathbf{f}_{ij} denota la fuerza entre los átomos i y j y $B(\mathbf{k})$ denota la función de longitud del enlace definida de acuerdo con la ecuación (48).

6. Teniendo en cuenta que nuestro interés en esta investigación es la obtención de información acerca del comportamiento de sistemas discretos a partir de cantidades u observables provenientes de la mecánica de medios continuos, para el cálculo del tensor de esfuerzos de Cauchy local se aplica el procedimiento de suavizado propuesto por Hardy. Este procedimiento aparece ampliamente documentado en el apéndice 4 de este trabajo. El método es aplicable a un conjunto discreto de elementos o partículas distribuidas arbitrariamente, sin conectividad, que resultan de la descomposición del medio continuo. Tales partículas poseen una distancia espacial conocida como la "longitud de suavizado", sobre la cual sus propiedades son "suavizadas" mediante una función kernel. Esto significa que para cualquier partícula i , puede obtenerse una

cantidad física dada, sumando las contribuciones relevantes de todas las partículas j , que se encuentran dentro del rango de la función kernel. Las contribuciones de cada partícula j a dicha propiedad de la partícula i , se ponderan de acuerdo con la distancia de cada partícula j , a la partícula de interés i . Esto último está determinado matemáticamente por la función kernel.

En el método de suavizado, el dominio investigado está representado por un número de nodos, que representan las partículas de dicho dominio con sus atributos materiales. Cada partícula representa un punto de en el que se conocen las propiedades del material. La solución del problema está dado por los resultados calculados en todas las partículas, utilizando una función kernel que permite tener una aproximación ponderada, del campo variable (función) en un punto (partícula). Una cantidad física $A(\mathbf{r})$ dada se puede estimar mediante:

$$A(\mathbf{r}) = \int A(\mathbf{r}')W(\mathbf{r} - \mathbf{r}', h)d\mathbf{r}'$$

Donde, \mathbf{r} y \mathbf{r}' son respectivamente las posiciones de las partículas y la función $W(\mathbf{r} - \mathbf{r}', h)d\mathbf{r}'$ es la función kernel, la cual tiene dos propiedades a saber:

- i) $\int W(\mathbf{r} - \mathbf{r}', h)d\mathbf{r}' = 1$
- ii) $\lim_{h \rightarrow 0} W(\mathbf{r} - \mathbf{r}', h)d\mathbf{r}' = \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}')$

Donde δ es la función delta de Dirac y h es la longitud de suavizado. En la figura 64 se muestra una representación intuitiva del parámetro h . La longitud de suavizado define un dominio que contiene las partículas que interactúan con la partícula i .

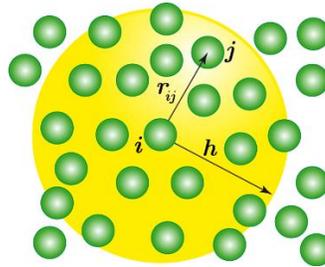


Figura 64. Representación intuitiva de la longitud de suavizado h .

En nuestro caso particular, la función kernel está definida en términos de splines cúbicos y tiene la forma

$$W(r, h) = \sigma \begin{cases} \frac{3}{2} - s^2 + \frac{1}{2}s^3 & 0 \leq s \leq 1 \\ \frac{1}{6}(2 - s)^2 & 1 \leq s \leq 2 \\ 0 & s > 2 \end{cases} \quad (50)$$

Donde $s = |r/h|$, y σ es una constante que tiene los valores $1/h$, $15/(7\pi h^2)$ o $(1/2)(3/2\pi h^3)$ dependiendo de la dimensión del espacio: una, dos o tres dimensiones respectivamente.

Los resultados de los cálculos descritos aparecen registrados en las figuras de la 65 a la 68 y se refieren a los invariantes del tensor de esfuerzo en cuestión, calculados usando las ecuaciones (44) y (45), pero cambiando ε_{ij} por σ_{ij} con $i, j = 1, 2, 3$.

8.4.2 Resultados y discusión del cálculo del tensor de esfuerzos de Cauchy local suavizado evaluado en la superficie de contacto y el plano central

En la figura 65(a) se observa que el invariante von Mises del tensor de esfuerzos suavizados local evaluado en la superficie de contacto experimenta un corrimiento hacia la izquierda cuando el tamaño del espécimen aumenta. Esto evidencia que el espécimen más pequeño puede soportar esfuerzos cortantes mayores, evidenciando de esta forma que el espécimen más pequeño es más resistente. Sin embargo, las gráficas (b), (c) y (d) de la misma figura evidencian que, los especímenes más grandes pueden soportan esfuerzos cortantes en regiones cercanas a las esquinas y este comportamiento se acentúa con el aumento del tamaño del espécimen. Los picos que aparecen en la gráfica (a) corroboran esta apreciación. Creemos que esto se debe en gran medida a que los átomos ubicados en las esquinas suelen presentar problemas asociados con la interacción con sus vecinos más cercanos lo que puede reflejarse en un comportamiento tendiente a concentradores de esfuerzos.

La figura 66(a) predice un comportamiento similar para el invariante hidrostático del tensor de esfuerzos en cuanto al corrimiento hacia la izquierda, pero a diferencia de los esfuerzos cortantes, este corrimiento significa que los esfuerzos de compresión que puede soportar el espécimen, aumentan con el aumento en el tamaño del mismo; lo cual es lógico toda vez que existe un mayor número de átomos en la superficie de contacto. Se observa también en la figura 66(a) que en la superficie de contacto, el espécimen de menor tamaño puede soportar esfuerzos asociados con cambios locales en el área tanto positivos como negativos, siendo estos últimos son menores comparados con los positivos. Este comportamiento solo se manifiesta en el espécimen más pequeño, en los especímenes de mayor tamaño, el rango de valores solo registra valores negativos. Lo anterior sugiere que en el espécimen pequeño, la contribución al esfuerzo que pueda soportar por cambios locales en el área de contacto, se manifiesta en la respuesta para evitar que se rompan los enlaces entre los átomos que forman la cara del espécimen que interactúa con el indentador, cuando es sometida a estiramientos y/o encogimientos.

Por otro lado, las figuras 66(b), 66(c) y 66(d) evidencian que las zonas más propensas a experimentar los valores más grandes de los esfuerzos superficiales en este caso, se ubican hacia el centro del área de contacto.

La figura 67(a) muestra que, en la medida que el espécimen aumenta de tamaño, el rango de valores del invariante von Mises del esfuerzo, tiende a ser el mismo, demostrándose con esto que, a fluencia, en el plano central, el espécimen puede resistir esfuerzos cortantes mayores cuando el tamaño del espécimen aumenta. Esto podría explicarse en términos de un número mayor de átomos en el sistema favorece la coordinación de los átomos y con ello una mejor respuesta a la carga del indentador.

Por su parte las figuras 67(a), 67(b) y 67(c) de la misma figura, muestran que los valores más grandes del esfuerzo cortante local, los experimentan los átomos que se encuentran justo debajo de la punta del indentador y que cuando el tamaño del espécimen aumenta, aparecen zonas ubicadas no precisamente por debajo de la punta del indentador, que actúan como concentradores de esfuerzos. Este fenómeno se refleja claramente en los picos que exhiben las curvas en la figura 67(a) y responde al hecho de que los átomos ubicados en estos sitios, pueden, eventualmente presentar problemas de coordinación.

En cuanto al comportamiento del invariante hidrostático del tensor de esfuerzos en el plano central, a fluencia, la figura 68(a) muestra que si bien el rango de valores no coincide cuando aumenta el tamaño de espécimen, como si ocurre con el invariante von Mises, la tendencia es muy parecida, siendo más acentuada en el espécimen de mayor tamaño. Esto demuestra que el aumento en el tamaño del espécimen, favorece la resistencia del material a esfuerzos superficiales. De igual forma las figuras 68(b), 68(c) y 68(d) muestran un aumento en el área promedio en la que se concentran los valores más grandes del esfuerzo, cuando el tamaño del espécimen aumenta. Se observa también en estas gráficas, la aparición de grandes zonas de concentradores de esfuerzos cercanas a la región pasiva del espécimen (véase la sección 4.4 de este trabajo), que actúa como sustrato. Esto último puede explicarse teniendo en cuenta que los efectos asociados a la carga del indentador se transmiten a los átomos de la región activa, pueden encontrar un obstáculo en el sustrato y eventualmente concentrarse cerca de este.

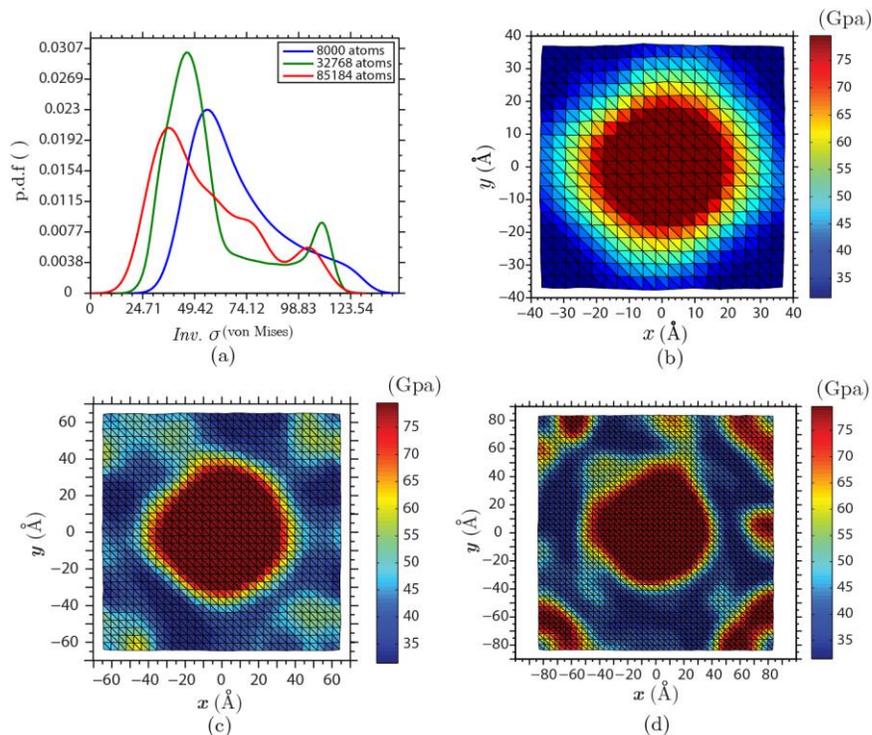


Figura 65. (a) Función distribución de probabilidad del invariante von Mises del tensor de esfuerzos de Cauchy suavizado para los tres especímenes estudiados, evaluados en la superficie de contacto y la configuración en la cual se inicia la fluencia. (b), (c) y (d) Invariante von Mises del tensor de esfuerzos para los especímenes de 8000, 32768 y 85184 átomos respectivamente, en la configuración que da inicio a la fluencia.

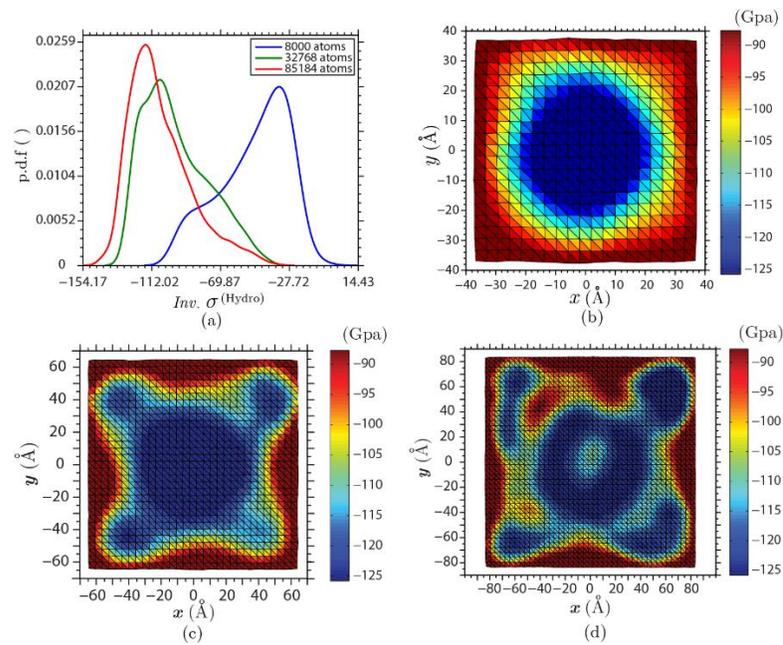


Figura 66. (a) Función distribución de probabilidad del invariante hidrostático del tensor de esfuerzos de Cauchy suavizado para los tres especímenes estudiados, evaluados en la superficie de contacto y la configuración en la cual se inicia la fluencia. (b), (c) y (d) Invariante von Mises del tensor de esfuerzos para los especímenes de 8000, 32768 y 85184 átomos respectivamente, en la configuración que da inicio a la fluencia.

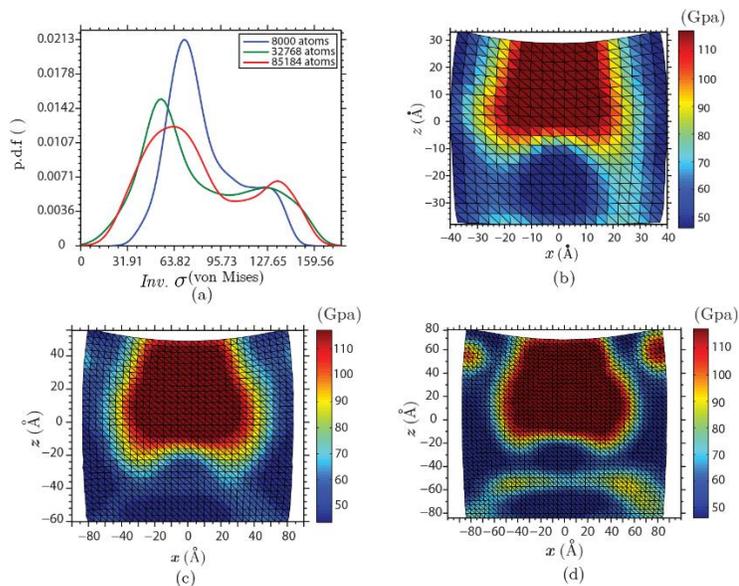


Figura 67. (a) Función distribución de probabilidad del invariante von Mises del tensor de esfuerzos de Cauchy suavizado para los tres especímenes estudiados, evaluados en el plano central y la configuración en la cual se inicia la fluencia. (b), (c) y (d) Invariante von Mises del tensor de esfuerzos para los especímenes de 8000, 32768 y 85184 átomos respectivamente, en la configuración que da inicio a la fluencia.

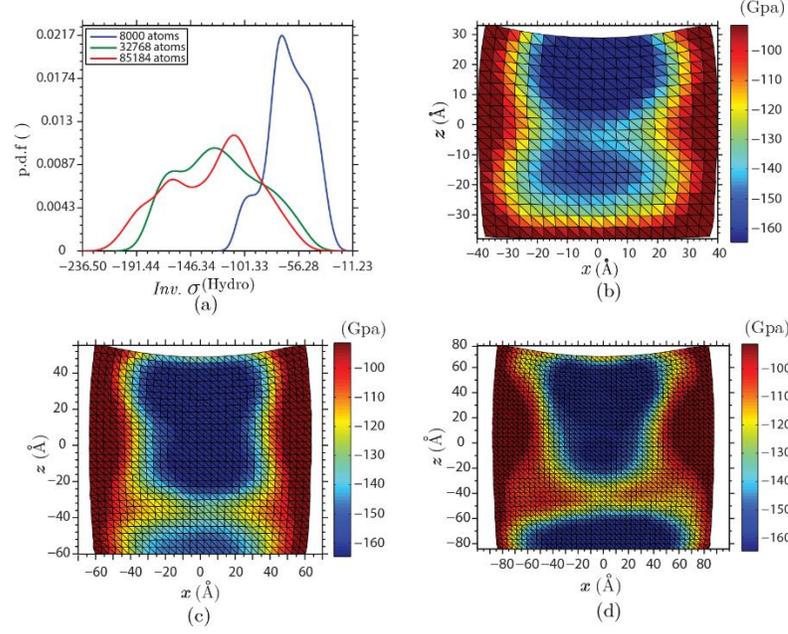


Figura 68. (a) Función distribución de probabilidad del invariante hidrostático del tensor de esfuerzos de Cauchy suavizado para los tres especímenes estudiados, evaluados en el plano central y la configuración en la cual se inicia la fluencia. (b), (c) y (d) Invariante von Mises del tensor de esfuerzos para los especímenes de 8000, 32768 y 85184 átomos respectivamente, en la configuración que da inicio a la fluencia.

8.5. Calculo de las componentes normal y tangencial del tensor de esfuerzos de Cauchy suavizado, en la superficie de contacto del espécimen con el indentador

Con el objeto de entender la dinámica de la respuesta local en la superficie de contacto indentador-especímen, en términos de la distribución del esfuerzo local en sus componentes, se calcularon las componentes normal y tangencial del mismo. El procedimiento seguido para calcularlo y los resultados de los mismos se presentan en esta sección.

Primero se calcula el vector tracción local $\mathbf{t}^{(i)}$

$$\mathbf{t}^{(i)} = \boldsymbol{\sigma}^{(i)} \cdot \hat{\mathbf{n}}^{(i)}$$

Donde $\boldsymbol{\sigma}^{(i)}$ denota el tensor de esfuerzos local suavizado y $\hat{\mathbf{n}}^{(i)}$ denota la normal local. Esta última se calcula usando el concepto de producto vectorial durante la etapa de triangulación descrita anteriormente, en procedimiento seguido para calcular $\boldsymbol{\sigma}^{(i)}$ en la superficie de contacto, de acuerdo con

$$\hat{\mathbf{n}}^{(i)} = \frac{\mathbf{r}_{k/i} \times \mathbf{r}_{j/i}}{\|\mathbf{r}_{k/i} \times \mathbf{r}_{j/i}\|}$$

Donde $\mathbf{r}_{k/i}$ y $\mathbf{r}_{j/i}$ son los vectores de posición relativos de los átomos k y j medidos con respecto al átomo i en el triángulo definido por las posiciones de los átomos i, j, k .

La componente normal del tensor de esfuerzos de Cauchy suavizado local $\sigma_{nn}^{(i)}$, en la superficie de contacto se calcularon mediante

$$\sigma_{nn}^{(i)} = \hat{\mathbf{n}}^{(i)} \cdot \boldsymbol{\sigma}^{(i)} \cdot \hat{\mathbf{n}}^{(i)}$$

La componente tangencial del tensor de esfuerzos de Cauchy suavizado local $\tau_{tt}^{(i)}$, en la superficie de contacto se calcularon mediante

$$\tau_{tt}^{(i)} = \sqrt{\|\mathbf{t}^{(i)}\|^2 - (\sigma_{nn}^{(i)})^2}$$

Los resultados de estos cálculos aparecen registrados en las figuras 69 y 70 que se muestran a continuación.

8.5.1 Resultados y discusión

En figura 69(a) se observa que, con el aumento en el tamaño del espécimen, el rango de valores de la componente tangencial del esfuerzo aumenta, demostrando de esta forma que en el espécimen más grande, existen más dominios en los que pueden nuclearse inestabilidades, cuando eventualmente el sistema, se someta a esfuerzos cortantes. Este comportamiento concuerda con lo esperado en el sentido de que al aumentar el tamaño de espécimen, se cuenta con un volumen promedio mayor disponible, en el que puedan nuclearse inestabilidades. Los patrones que se observan en las figuras 69(b), 69(c), y 69(d) indican que existen zonas alternas de mínimos y máximos en la componente tangencial de esfuerzo y que dichas zonas se evidencian mejor en los especímenes más grandes. La hipótesis que se propone para justificar este comportamiento se basa en que estas zonas son manifestaciones de la correlación existente entre el indentador y los átomos de la región estudiada, vía contacto directo entre ambos y producto del avance del primero durante la simulación de la prueba o bien una manifestación del comportamiento dinámico de una onda de impacto. Esta percepción se basa en que al haber más átomos disponibles, la respuesta a la acción del indentador que en principio, afecta la interacción normal entre ellos, se manifiesta no solo más intensamente si no también y de manera localizada. Además, a esta escala, la velocidad de avance del indentador es lo suficientemente alta para considerar que su interacción con la superficie del espécimen puede asemejarse a un choque.

En la figura 70(a), por su parte, se observa que el rango de valores registrados por la componente normal del tensor de esfuerzos es independiente del tamaño del espécimen. Se observa además en las figuras 70(b), 70(c) y 70(d) que la componente normal del esfuerzo presenta el mismo comportamiento con respecto al tamaño del espécimen y que el radio promedio del área de contacto, donde se presentan los valores más altos medidos, es proporcional al tamaño del espécimen. Ambas observaciones presentadas en este párrafo se explican a la luz de la forma como se diseñó la geometría de la celda de simulación, en cuanto

a la proporción tamaño del espécimen, longitud de celda de simulación y radio del indentador.

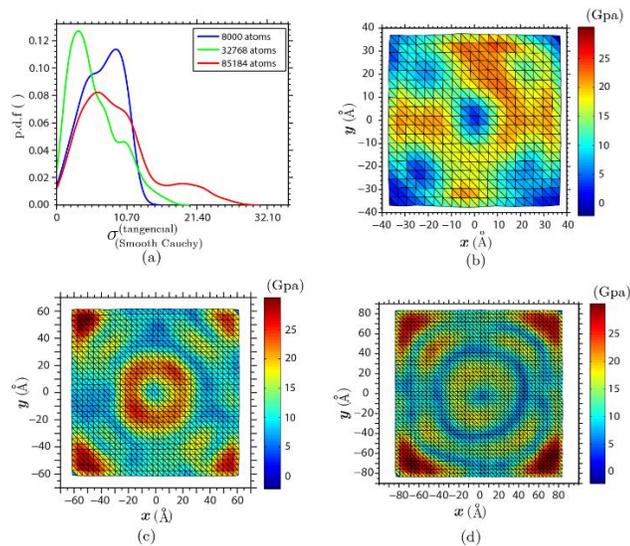


Figura 69. (a) Función distribución de probabilidad de la componente tangencial del tensor de esfuerzos de Cauchy suavizado para los tres especímenes estudiados, evaluados en la superficie de contacto y en la configuración en la cual se inicia la fluencia. (b), (c) y (d) componente tangencial del tensor de esfuerzos de Cauchy suavizado para los especímenes de 8000, 32768 y 85184 átomos respectivamente, en la configuración que da inicio a la fluencia.

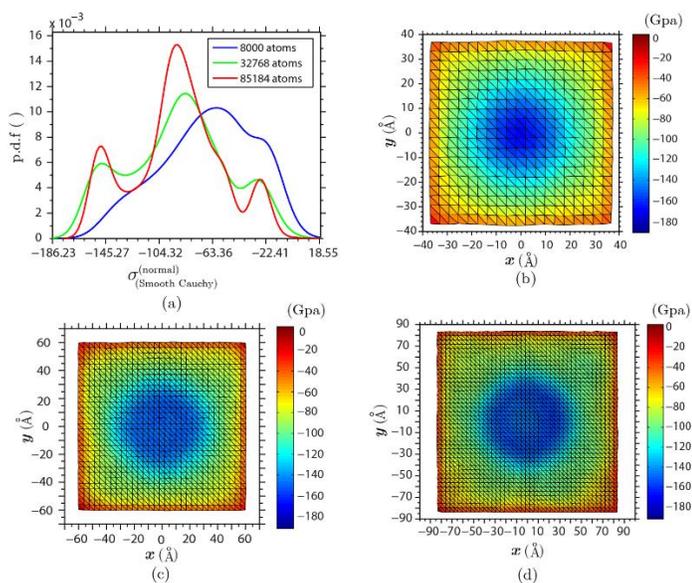


Figura 70. (a) Función distribución de probabilidad de la componente normal del tensor de esfuerzos de Cauchy suavizado para los tres especímenes estudiados, evaluados en la superficie de contacto y en la configuración en la cual se inicia la fluencia. (b), (c) y (d) componente tangencial del tensor de esfuerzos de Cauchy suavizado para los especímenes de 8000, 32768 y 85184 átomos respectivamente, en la configuración que da inicio a la fluencia.

8.6 Cálculo de la curvatura en la superficie de contacto entre el indentador y el espécimen

Teniendo en cuenta que durante una prueba de indentación y más a escala nano-métrica entran juego grandes esfuerzos que traen como consecuencia que generen ya sean zonas o sitios puntuales que ofician como concentradores de esfuerzos, creemos pertinente hacer un estudio de este comportamiento. En esta sección se implementa un algoritmo basado en geometría discreta, para evaluar las curvaturas en la superficie de contacto entre el indentador y el espécimen. Los cálculos y el análisis se circunscriben a las configuraciones de los especímenes cuando experimentan el inicio de estado de fluencia. Los fundamentos matemáticos en los que se soporta este cálculo aparecen descritos en el apéndice 3 de este trabajo y los detalles referentes a su implementación mediante un código computacional, son los mismos que se utilizaron para evaluar el tensor de deformación unitaria local de Green-Lagrange suavizado, los cuales aparecen las secciones 5.5 y 8.3 de este trabajo.

Se presenta a continuación los fundamentos teóricos sobre los que descansa el procedimiento seguido para calcular la curvatura discreta en la superficie de contacto.

8.6.7 Resultados y discusión

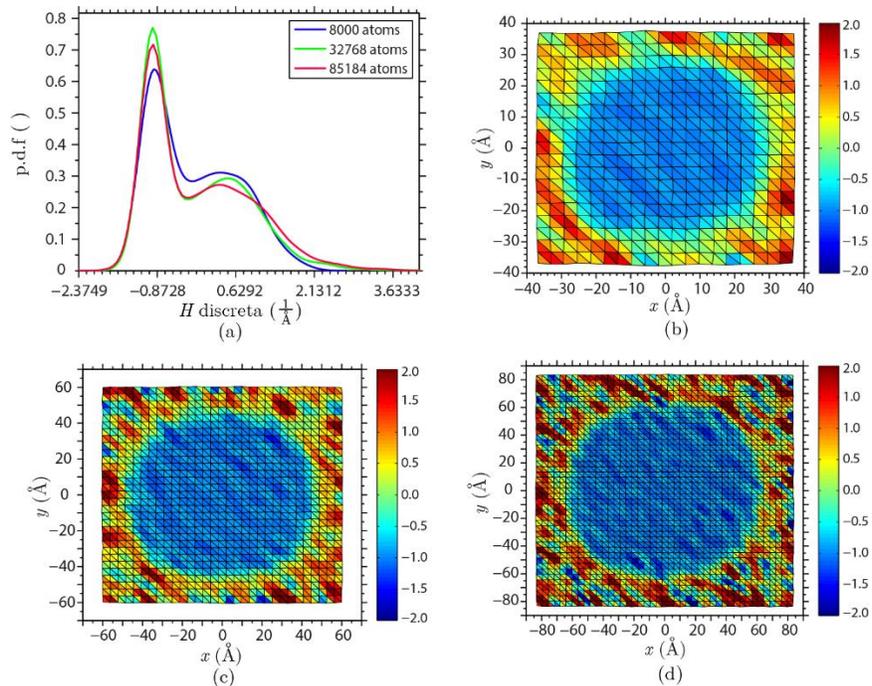


Figura 71. (a) Función distribución de probabilidad del tensor curvatura discreta normal evaluada en la superficie de contacto y en la configuración en la cual se inicia la fluencia. (b), (c) y (d) Tensor curvatura discreta normal para los especímenes de 8000, 32768 y 85184 átomos respectivamente, en la configuración que da inicio a la fluencia.

En la figura 71(a) se observa que el rango de valores medidos para el tensor curvatura discreta, es independiente del tamaño del espécimen. Se observa también que no existe diferencia significativa alguna, en el comportamiento de este observable con respecto al tamaño del espécimen. De otro lado, en las figuras 71(b), 71 (c) y 71(d), tampoco se observan diferencias en cuanto a la zona en las que se registran los valores más grandes del tensor en cuestión, como es de esperarse, se circunscribe al área real de contacto. Se observa también en las tres figuras referidas, que la única variable que experimenta cambio con el tamaño del espécimen, es el radio promedio del área de contacto. Sin embargo, al igual que todo lo expuesto en este párrafo puede justificarse en términos de la forma como se diseñó la celda de simulación, en cuanto a las relaciones de proporcionalidad entre el tamaño del espécimen y el radio del indentador.

8.7. Conclusiones estudio de la deformación a fluencia del MgO

De acuerdo con lo expuesto en cada una de las secciones de resultados y discusión referentes al comportamiento mecánico de especímenes de diferente tamaño, se puede concluir lo siguiente:

A temperatura ambiente, presión atmosférica, la misma velocidad de indentación y cerca de la configuración en la se produce la falla:

1. El acomodamiento de la deformación local por distorsión, disminuye con el aumento del tamaño del espécimen.
2. La probabilidad que se presente deformación por cambios en el volumen local es mayor en el espécimen más grande.
3. El aumento en la deformación unitaria favorece el acomodamiento de la deformación por distorsión. Tendencia que se hace más evidente en el espécimen más pequeño.
4. El aumento en el tamaño del espécimen favorece la aparición de más sitios en los que la deformación puede acomodarse por distorsión, pero, que al mismo tiempo la probabilidad de que ello ocurra, es muy pequeña. Esto parece estar de acuerdo con reseñado en la literatura, véase por ejemplo [49,50], en el sentido de que, cuando se aumenta el tamaño de la muestra, la fracción de volumen disponible para la nucleación de inestabilidades aumenta.
5. El aumento en el tamaño del espécimen, no afecta significativamente el acomodamiento de la deformación por cambios en el volumen local.
6. Como lo predicen los experimentos y otros trabajos teóricos basados en simulaciones basadas en DM [267,136], existen planos de deslizamiento preferenciales asociados a la deformación plástica en el MgO y que estos están asociados con la familia {011}.
7. A fluencia, en el área de contacto entre el espécimen y el indentador:
 - 7.1 El aumento en el tamaño del primero favorece el acomodamiento de la deformación por distorsión.

7.2 A diferencia de lo que ocurre en volumen, en el área de contacto, la deformación tiende a acomodarse por ambos mecanismos sin que exista uno preferencial.

7.3 Los valores más grandes experimentados por ambos mecanismos de deformación se presentan en la zona central del área de contacto.

7.4 El espécimen de tamaño pequeño puede soportar esfuerzos cortantes mayores, evidenciando de esta forma que el espécimen más pequeño es más resistente.

7.5 El aumento en el tamaño del espécimen favorece el aumento en el rango de valores de la componente tangencial del esfuerzo. Esto es, en el espécimen más grande, existen más dominios en los que pueden nuclearse inestabilidades, cuando eventualmente el sistema, se somete a esfuerzos cortantes.

7.6 Se presentan zonas alternas de mínimos y máximos en la componente tangencial de esfuerzo, que se observan más claramente en los especímenes más grandes y pueden ser un indicio de ondas de esfuerzo si se tiene en cuenta que a esta escala, la velocidad de indentación podría dar origen a un impacto cuando interactúa con la superficie del espécimen.

7.7 El rango de valores de la componente normal del tensor de esfuerzos, es independiente del tamaño del espécimen. Lo mismo ocurre con los patrones de comportamiento de la componente normal del esfuerzo.

8. A fluencia en el plano central del espécimen, justo debajo de la punta del indentador:

8.1 Los esfuerzos de compresión que puede soportar el espécimen, aumentan con el tamaño del mismo.

8.2 La probabilidad de que el espécimen pueda resistir esfuerzos cortantes más grandes aumenta con el tamaño del espécimen.

8.2 Los valores más grandes del esfuerzo cortante local, los experimentan los átomos que se encuentran justo debajo de la punta del indentador y que cuando el tamaño del espécimen aumenta, aparecen zonas ubicadas no precisamente por debajo de la punta del indentador que actúan como concentradores de esfuerzos.

8.3 El aumento en el tamaño del espécimen, favorece no solo la resistencia del material a esfuerzos superficiales. Favorece también al área promedio en la que se concentran los valores más grandes del esfuerzo y la aparición de zonas de concentradores de esfuerzos, cercanas a la región pasiva del espécimen, que actúa como sustrato.

9. En cuanto a la curvatura medida en la superficie de contacto

10.1 El rango de valores medidos para el tensor curvatura discreta, es independiente del tamaño del espécimen. No existe diferencia significativa alguna, en el comportamiento de este observable con respecto al tamaño del espécimen.

10.2 Los valores más grandes del tensor de curvatura, como es de esperarse, se circunscribe al área real de contacto.

10.3 La única variable que experimenta cambio con el tamaño del espécimen, es el radio promedio del área de contacto.

Los tres últimos ítems demuestran que los resultados obtenidos en esta parte del trabajo, son independientes de la metodología seguida para implementar las simulaciones computacionales ya que todos los parámetros importantes en la celda de celda de simulación como tamaño del espécimen y el radio del indentador, guardan las mismas relaciones de proporcionalidad y la velocidad de indentación en todos los especímenes, es exactamente la misma.

Lo expuesto anteriormente demuestra que bajo las mismas condiciones de carga, temperatura y presión el tamaño del espécimen incide en la respuesta mecánica del material, en este caso el MgO mono-cristalino y que esta incidencia reside en el argumento de que el tamaño del espécimen define la razón de volumen disponible libre para que nucleen, apilen creen y destruyan defectos en puntos críticos de la red cristalina, los cuales actúan como los concentradores de esfuerzos cuya evolución determina la deformación plástica.

Conclusiones

En la presente disertación, se han investigado propiedades estructurales, mecánicas y el comportamiento de la deformación, de dos materiales nano-estructurados: una aleación metálica (Fe – Cr) y otro iónico (MgO), con diferentes estructuras cristalinas sometidos a altas ratas de deformación, mediante simulaciones computacionales basadas en dinámica molecular clásica, utilizando nuevas metodologías computacionales propuestas e implementadas en este trabajo y cuyos fundamentos descansan en conceptos provenientes de la geometría discreta y la mecánica de medios continuos.

Las nuevas metodologías están orientadas al estudio de la respuesta mecánica de sistemas atómicos sujetos a dos diferentes tipos de carga (tensión simple uniaxial e indentación), cuyos regímenes de aplicación son relativamente altos. Dichas metodologías se refieren a: *i*) La construcción de los especímenes virtuales mono y poli cristalinos necesarios para llevar a cabo las simulaciones de las pruebas señaladas; *ii*) El cálculo de los tensores de esfuerzo y deformación unitaria local, tanto en volumen como en regiones específicas de interés, dependiendo de la naturaleza de la prueba simulada y del objeto de estudio específico. *iii*) Una nueva propuesta basada en los volúmenes de Voronoi o las celdas de Wigner Seitz locales, para estudiar la deformación de sistemas atómicos y por último; *iv*) Motivados por la dificultad que plantea la detección y visualización de las dislocaciones en sistemas con un número relativamente de grande de átomos, y su importancia como mecanismo primario responsable de la deformación plástica en metales, en este trabajo, se propone e implementa una metodología orientada para tal fin.

Las metodologías en cuestión, fueron implementadas exitosamente en el estudio de la deformación en ambos materiales y los resultados obtenidos se resumen a continuación:

Para el monocristal de la aleación Fe – Cr, los valores calculados en este trabajo para la energía de cohesión, la constante de red, las constantes elásticas y el coeficiente de dilatación volumétrica para la aleación Fe – Cr monocristalina, se ajustan a los valores respectivos, determinados experimentalmente y los determinados teóricamente usando otros métodos.

En cuanto al estudio de la deformación en el espécimen de la aleación Fe – 5%Cr el análisis de los resultados encontrados permiten concluir lo siguiente: bajo las condiciones de carga consideradas:

1. El espécimen se comporta como un material dúctil, con un módulo de elasticidad $E = 1.4e3\text{Gpa}$ que si bien difiere del mismo valor reportado determinado experimentalmente y calculado mediante otros métodos teóricos [202], es justificable dado que de acuerdo con lo expuesto por los autores, la aleación Fe – 5%Cr presenta un comportamiento anómalo con respecto a la concentración y el potencial de interacción utilizado para implementar las simulaciones se basa justo en este parámetro.
2. Los mecanismos que median la deformación plástica están definidos por la dinámica cooperativa entre las dislocaciones, y las estructuras internas del espécimen, granos y fronteras de grano.
3. La densidad de dislocaciones juega un papel importante en el comportamiento elástico del espécimen y en su proceso de endurecimiento por deformación.
4. La deformación plástica inducida por distorsión local contribuye en mayor medida a la deformación global del espécimen, que la deformación inducida por cambios en el volumen local. La primera se manifiesta a porcentajes muy pequeños de la deformación unitaria, mientras que la segunda se presenta con un retraso significativo con respecto a la primera.
5. Antes de que el espécimen alcance su esfuerzo máximo, la resistencia del espécimen aumenta con la deformación unitaria, siendo la causa principal de este comportamiento que un gran porcentaje de la energía suministrada al espécimen se utiliza para aniquilar dislocaciones. Después de alcanzar el esfuerzo máximo de fluencia la resistencia de espécimen disminuye con el aumento de la deformación unitaria, hasta que un instante en el cual el espécimen experimenta indicios de una probable falla, sin embargo, el espécimen se recupera y en adelante, aun cuando la deformación unitaria aumenta, su resistencia permanece constante, claramente ante una eventual falla, el espécimen crea nuevas dislocaciones. La energía que este proceso que requiere, el sistema la toma del trabajo realizado sobre él durante la carga.

De otro lado, en cuanto al estudio de la deformación en especímenes de MgO monocristalino, el análisis de los resultados encontrados permiten concluir lo siguiente: bajo las condiciones de carga consideradas:

1. El MgO estudiado en este trabajo se comporta como un material frágil.
2. Lo anterior indica que para estas condiciones de carga, los especímenes más grandes presentan una mayor rigidez, pero el espécimen más pequeño es más resistente.
3. La razón entre el esfuerzo promedio en la dirección de la aplicación de la carga y la deformación unitaria promedio en la misma dirección, tiende a aumentar con el aumento del tamaño del espécimen.
4. Se comprueba teóricamente, lo predicho mediante experimentos y por otros estudios teóricos [251-254], que en este material existen sistemas de deslizamiento preferenciales para la deformación plástica, son estos $\{110\}\langle 110\rangle$.

5. El acomodamiento de la deformación local por distorsión, disminuye con el aumento del tamaño del espécimen.
6. La probabilidad que se presente deformación por cambios en el volumen local es mayor en el espécimen más grande.
7. El aumento en el tamaño del espécimen, no afecta significativamente el acomodamiento de la deformación por cambios en el volumen local.

En general en cuanto al comportamiento a fluencia de la deformación con respecto al tamaño de los especímenes, se concluye lo siguiente:

El tamaño de espécimen incide tanto en el modo como puede acomodarse la deformación ya sea por cambios en volumen o el área local o por distorsión, y en la el tipo de esfuerzos puede resistir ya sean cortantes o hidrostáticos. Esta dependencia reside en que el tamaño del espécimen define la razón de volumen disponible para que se nucleen, apilen, creen y destruyan inestabilidades que pueden actuar como concentradores de esfuerzos, cuya dinámica define la deformación plástica.

Los aportes que se desprenden de este trabajo no solo ayudan a complementar las herramientas con las que se cuenta actualmente para el estudio de un tema tan complejo como la deformación en materiales, sino también que proporciona ideas acerca de la física subyacente en los mecanismos que gobiernan independientemente de sus estructura cristalina y composición química. Sin embargo, como toda investigación, este es un trabajo incompleto, por lo tanto es pertinente en este punto citar algunos de los aspectos que quedan pendiente y que podrían enriquecerlo. Son estos:

1. Llevar a cabo más experimentos con especímenes de la aleación Fe – Cr con diferentes porcentajes de Cr, a diferentes rangos de temperaturas y presiones de acuerdo con las prestaciones demandadas por las aplicaciones tecnológicas y a diferentes ratas de deformación de modo que se pueda caracterizar totalmente el material.
2. Llevar a cabo más experimentos con el MgO con especímenes de mayor tamaño, de modo que se pueda tener información de su comportamiento mecánico a escalas más cercanas a las que se manejan en aplicaciones tecnológicas.
3. Calcular el tensor de esfuerzos en el espécimen Fe – 5%Cr para poder tener más información que permita establecer algún tipo de relación constitutiva.
4. Proponer y calcular números adimensionales que permitan cuantificar los efectos del tamaño del espécimen en las propiedades mecánicas del MgO.
5. Contrastar los resultados obtenidos en este trabajo con los obtenidos con el mismo tipo de pruebas in situ.
6. Introducir mejoras en la implementación del potencial para describir las interacciones atómicas en el MgO de modo que se pueda optimizar el tiempo de computo de las mismas y de esta forma lograr que

7. Proponer e implementar un procedimiento para cuantificar la densidad de dislocaciones y de esta forma poder contar con otro parámetro más, para describir la deformación plástica.

8. Conducir simulaciones que permitan verificar si MgO puede o no exhibir comportamiento dúctil.

Se espera que, las metodologías descritas e implementadas exitosamente en este trabajo, pueden servir para mejorar y perfeccionar las herramientas con las que se cuenta actualmente para procesar, visualizar y analizar los resultados provenientes de las simulaciones computacionales basadas en dinámica molecular. Además, dada la universalidad de los conceptos en los que se fundamentan, puedan también, ser utilizadas para abordar problemas diferentes en sistemas cristalinos diferentes a los estudiados aquí.

Apéndices

Apéndice 1: Cálculo de la temperatura, la presión y la deformación unitaria en LAMMPS.

Se describe a continuación los fundamentos y metodología en los que se basa el software de MD, utilizado en este trabajo, para calcular tres de las variables básicas en el análisis de propiedades mecánicas y termodinámicas de materiales, son estas, la temperatura (T), la presión (p) y deformación unitaria (ϵ).

A1.1 Cálculo de la temperatura en LAMMPS.

La temperatura de un sistema de N partículas está relacionada con el promedio de la velocidad de las partículas en el tiempo según la ecuación

$$K = \frac{1}{2} \left\langle \sum_{i=1}^N m_i v_i^2 \right\rangle = \frac{3}{2} N k_B T \quad \Leftrightarrow \quad T = \frac{1}{3Nk_B} \left\langle \sum_{i=1}^N m_i v_i^2 \right\rangle \quad (A1.1)$$

donde K es la energía cinética del grupo de N átomos, k_B es la constante de Boltzmann y T es la temperatura. Las velocidades iniciales se pueden elijen a partir de una distribución de Maxwell-Boltzmann.

Este cálculo permite almacenar el tensor de energía cinética, como un vector de 6 elementos, que será usado posteriormente en el cálculo del tensor presión. La ecuación para evaluar las componentes del tensor es análoga a las ecuaciones (A1.1), excepto que v^2 se sustituye por $v_x \cdot v_y$ para la componente xy del tensor, etc. Las 6 componentes del vector se ordenan de la siguiente manera: xx, yy, zz, xy, xz, yz .

El número de átomos que contribuyen a la temperatura se supone que permanece constante durante la corrida. De modo que, para garantizar que la temperatura sea calculada correctamente, los grados de libertad (dof) asociados con las restricciones impuestas al movimiento de las partículas, deben restarse, para garantizar que la temperatura de los grupos de átomos incluidos en dichas restricciones, será calculada correctamente.

Este cálculo entrega como salida un escalar global (la temperatura) y un vector global (la energía cinética) de orden 6, al cual se puede acceder por los índices del 1 – 6. Estos valores a su vez, pueden ser utilizados como entrada por cualquier otro cálculo como la presión, por ejemplo, ya sea como valores escalares o vectoriales globales. Los escalares obtenidos mediante este cálculo son valores intensivos y están en unidades de temperatura, mientras que los vectores son extensivos y están dados en unidades de energía.

A1.2 Cálculo de la presión en LAMMPS

La presión de un sistema de N átomos se calcula mediante

$$p = \frac{Nk_B T}{V} + \frac{\sum_i^N \mathbf{r}_i \cdot \mathbf{f}_i}{3V}, \quad (A1.2)$$

donde N es el número de átomos en el sistema, k_B es la constante de Boltzmann, T es la temperatura, V es el volumen de sistema, y el segundo término es el virial. Estos valores son

calculados para todas las interacciones: entre pares, de largo alcance, 2-cuerpos, 3-cuerpos, y 4-cuerpos.

Este cómputo permite también calcular un tensor de presión simétrico, que se almacena como un vector de 6 componentes ordenados de la misma forma que las componentes del tensor energía cinética, esto es xx, yy, zz, xy, xz, yz . La ecuación para las componentes i, j (donde $i, j = x, y, z$) es similar a la fórmula anterior, excepto que el primer término utiliza componentes del tensor de la energía cinética y el segundo término utiliza componentes del tensor del virial

$$p_{ij} = \frac{\sum_k^N m_k v_{k_i} v_{k_j}}{V} + \frac{\sum_k^N r_{ij} f_j}{V} \quad (A1.3)$$

Si no se imponen restricciones, el cómputo de las ecuaciones anteriores incluye un término para energía cinética (temperatura) y el virial como la suma entre pares, enlaces, ángulo, diedro, $k - space$ (largo alcance), y contribuciones asociadas a la fuerza sobre cada átomo. Si se imponen restricciones, sólo se suman aquellas componentes necesarias para calcular la temperatura o la energía cinética y/o el virial. Normalmente, el cómputo de la temperatura utilizado para el cómputo de la presión debe calcular la temperatura de todos los átomos para garantizar la consistencia con el término del virial.

Este cómputo entrega como salida un escalar global (la presión) y un vector global de la longitud 6 (tensor de presión), al cual se puede acceder por los índices de 1 – 6. Estos valores pueden ser utilizados por cualquier otro cómputo que utilice valores escalares o vectoriales globales como entradas. Los valores escalares y vectoriales calculados por este cómputo son intensivos. Los valores escalares y vectoriales estarán en unidades de presión.

A1.3 Cálculo de la deformación unitaria en LAMMPS

El volumen y la forma de la caja de simulación durante una corrida basada en MD pueden cambiarse cambiando los parámetros ajustables definidos para cada tipo de caja. Por ejemplo, las cajas de simulación ortogonales tienen 3 parámetros ajustables (x, y, z), mientras que las cajas de simulación triclinicas (no ortogonales) tienen 6 parámetros ajustables (x, y, z, xy, xz, yz). Cualquiera de ellos o todos, pueden ajustarse independiente y simultáneamente para lograr el resultado deseado.

El tamaño y la forma inicial de la caja de simulación, así como también el tipo de caja de simulación y el significado de los parámetros de ajuste, se especifican al principio de la simulación. El tamaño y la forma de la caja de simulación deseada al final de la corrida, se determinan por las restricciones impuestas a los parámetros de ajuste. En cada paso de tiempo durante la corrida, la caja de simulación se expande, se contrae, o se inclina cambiando los parámetros ajustables entre los valores iniciales y finales.

Nuestro interés está orientado en la simulación de pruebas de tensión simple, de modo que en esta sección se describe la forma como se implementa y mide la deformación unitaria en una dimensión dada que puede, sin pérdida de generalidad coincidir con la dirección axial del espécimen.

Los parámetros x, y, z , cambian la dimensión especificada de la caja a través de una rata de deformación de ingeniería constante. Es decir, una de las dimensiones de la caja cambia

linealmente con el tiempo desde de su valor inicial hasta el final. Las unidades de la rata de deformación de ingeniería constante R , son 1/tiempo. Para nuestro caso, por ejemplo, las unidades de tiempo son picosegundos (ps), de modo que R se expresa en 1/ps. La deformación unitaria ε es adimensional y se define como $\varepsilon = \Delta L/L_0$, donde L_0 es la longitud original de la caja y ΔL es el cambio, con relación a la longitud original. La longitud L de la caja se simulación como una función del tiempo cambiará de acuerdo con

$$L(t) = L_0(1 + R \cdot dt), \quad (A1.4)$$

donde dt es el tiempo transcurrido (en unidades de tiempo). El proceso de deformación en una dimensión, se logra entonces imponiendo una R al parámetro ajustable asociado con dicha dimensión, y preestableciendo los valores inicial y final para dicho parámetro.

Dado que en cada paso del tiempo durante la corrida, se cambia el tamaño o la forma de la caja, las posiciones de los átomos son reasignadas a la nueva caja. Esto se logra mediante la imposición de una transformación que coincide exactamente con la deformación caja. Es importante en este punto tener en cuenta que aunque los átomos están efectivamente en "movimiento" con la caja en el tiempo, no es debido a tienen una velocidad que sigue el cambio de caja, sino que es debido solo a la reasignación, por lo tanto no es necesario reasignar las velocidades.

Los efectos asociados con la relación de Poisson en este tipo de simulaciones de pruebas de deformación por tensión, se corrigen o manejan recurriendo o bien a restricciones adicionales o bien a termostatos y barostatos. Si no se utiliza un termostato, entonces no existe una fuerza aplicada que empuje los átomos a fluir de una manera consistente con el cuadro de deformación.

Apéndice 2: Derivación del sistema de ecuaciones (30)

La derivación del sistemas de ecuaciones (30) que se presenta a continuación se llevó a cabo siguiendo lo expuesto por Wen et al., en [201].

Las propiedades de simetría propias de los sistemas cristalinos cúbicos, existen tres constantes elásticas independientes C_{11} , C_{12} y C_{44} [228]. La evaluación previa de las mismas usando el método directo de la deformación controlada, se basa en dos corridas independientes de DM, ejecutadas sobre especímenes idénticos [269]. Sin embargo, la elección de un sistema de coordenadas adecuado, permite que todas las constantes elásticas se pueden obtener a partir de una sola simulación. El sistema de coordenadas idóneo para nuestro propósito está definido por los coordenados con los ejes orientados en las siguientes direcciones $x = \langle 1\ 1\ 0 \rangle$, $y = \langle \bar{1}\ 1\ 0 \rangle$ y $z = \langle 0\ 0\ 1 \rangle$; véase la figura 6. De acuerdo con esto, la matriz de constantes elásticas asociado a este sistema coordenado puede derivarse mediante la ecuación

$$\bar{C} = QCQ^T, \quad (A2.1)$$

donde Q es representa la matriz de transformación dada por

$$Q = \begin{bmatrix} 1/2 & 1/2 & 0 & 0 & 0 & 1 \\ 1/2 & 1/2 & 0 & 0 & 0 & -1 \\ 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \sqrt{2}/2 & -\sqrt{2}/2 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \sqrt{2}/2 & \sqrt{2}/2 & 0 \\ -1/2 & 1/2 & 0 & 0 & 0 & 0 \end{bmatrix}, \quad (A2.2)$$

y C es la matriz de constantes elásticas referida al sistema coordenado cuyos ejes son paralelos a los ejes de cubo unitario dados por

$$C = \begin{bmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{12} & & & \\ C_{12} & C_{11} & C_{12} & & & \\ C_{12} & C_{12} & C_{11} & & & \\ & & & C_{44} & & \\ & & & & C_{44} & \\ & & & & & C_{44} \end{bmatrix}, \quad (A2.3)$$

Sustituyendo (A2.2) y (A2.3) en (A2.1) se tiene

$$\bar{C} = \begin{bmatrix} \frac{1}{2}(C_{11} + C_{12}) + C_{44} & \frac{1}{2}(C_{11} + C_{12}) + C_{44} & C_{12} & 0 & 0 & 0 & 0 \\ \frac{1}{2}(C_{11} + C_{12}) + C_{44} & \frac{1}{2}(C_{11} + C_{12}) + C_{44} & C_{12} & 0 & 0 & 0 & 0 \\ C_{44} & C_{44} & C_{11} & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \frac{1}{2}(C_{11} + C_{12}) + C_{44} \end{bmatrix} \quad (A2.4)$$

Si se carga el sistema de modo que experimente una deformación unitaria ε a lo largo del eje x , de acuerdo con la ley de Hooke, se tiene

$$[\sigma_{11} \ \sigma_{22} \ \sigma_{33} \ \sigma_{23} \ \sigma_{31} \ \sigma_{12}]^T = \bar{C} [\varepsilon \ 0 \ 0 \ 0 \ 0 \ 0]^T \quad (A2.5)$$

Por lo tanto, podemos obtener todas las constantes elásticas a partir de una sola simulación de acuerdo con

$$\left. \begin{aligned} \sigma_{11} &= \left[\frac{1}{2}(C_{11} + C_{12}) + C_{44} \right] \varepsilon \\ \sigma_{22} &= \left[\frac{1}{2}(C_{11} + C_{12}) - C_{44} \right] \varepsilon \\ \sigma_{33} &= C_{12} \varepsilon \end{aligned} \right\}$$

El esquema de arriba no es aplicable a sistemas cristalinos diferentes al cúbico y este último sistema de ecuaciones es el que se quería derivar.

Apéndice 3: Tensor deformación unitaria de Green Lagrange y tensor de curvatura discreto.

Forma cuadrática.

Una forma cuadrática que involucra n variables reales $x_1, x_2, x_2, \dots, x_n$ asociada con una matriz cuadrada A de orden n , $A = a_{ij}$ está dada por $Q(x_1, x_2, x_2, \dots, x_n) = a_{ij}x_i x_j$, donde se ha usado el convenio de la suma de Einstein. Si \mathbf{x} es un vector definido en términos de $x_1, x_2, x_2, \dots, x_n$ y \mathbf{x}^T es su transpuesta, entonces

$$Q(\mathbf{x}) = \mathbf{x}^T A \mathbf{x}$$

O equivalentemente, en notación de producto interior

$$Q(\mathbf{x}) = \langle \mathbf{x}, A \mathbf{x} \rangle$$

Una forma cuadrática arbitraria $Q(\mathbf{x}) = a_{ij}x_i x_j$ siempre es posible expresarla en la forma $Q(\mathbf{x}) = \langle \mathbf{x}, A \mathbf{x} \rangle$, donde $A = \alpha_{ij}$ es una matriz simétrica dada por

$$\alpha_{ij} = \begin{cases} \alpha_{ii} & i = j \\ \frac{1}{2}(\alpha_{ij} + \alpha_{ji}) & i \neq j \end{cases}$$

Formas cuadráticas discretas

En la figura 72, $\mathbf{e}_i = \mathbf{v}_k - \mathbf{v}_j$, \mathbf{e}_i^* es un vector perpendicular a \mathbf{e}_i que pasa por el vértice i del triángulo considerado, y además, $\mathbf{e}_s^* \otimes \mathbf{e}_s^*$ constituye una base díadica para la forma cuadrática

$$Q = \sum_{s=1}^3 \mu_s \mathbf{e}_s^* \otimes \mathbf{e}_s^* ; \text{ con } \mu_s \in \mathbb{R}$$

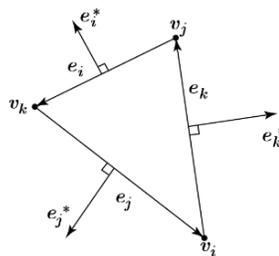


Figura 72. Vectores base \mathbf{e}_l , $l = i, j, k$ y vectores base covariantes \mathbf{e}_l^* , $l = i, j, k$ para definir formas cuadráticas discretas.

La forma cuadrática Q asociada a un vector \mathbf{e}_i cualquiera, de la base real $\{\mathbf{e}_i, \mathbf{e}_j, \mathbf{e}_k\}$, está dado por

$$Q(\mathbf{e}_i) = \mathbf{e}_i \cdot \mathbf{Q} \cdot \mathbf{e}_i$$

O bien

$$Q(\mathbf{e}_i) = \mathbf{e}_i \cdot (\mu_s \mathbf{e}_s^* \otimes \mathbf{e}_s^*) \cdot \mathbf{e}_i = \mu_s (\mathbf{e}_i \cdot \mathbf{e}_s^*)^2, \quad i = 1, 2, 3$$

De la figura 73 (a) $\theta_{is} = \alpha_{is} - \frac{\pi}{2}$, además, como $\cos\left(\alpha_{is} - \frac{\pi}{2}\right) = \sin\alpha_{is}$, entonces $\cos\theta_{is} = \sin\alpha_{is}$. También se verifica que

$$\text{abs}(\mathbf{e}_i \cdot \mathbf{e}_s^*) = \text{abs}(\mathbf{e}_i \cdot \mathbf{e}_s) = 2A_T,$$

donde A_T representa el área del triángulo, como se describe en la figura 73 (b).

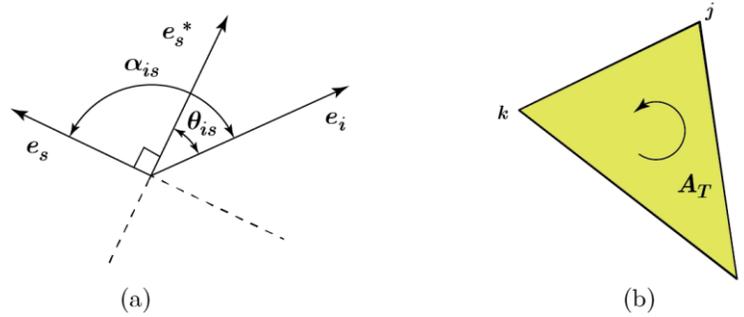


Figura 73. Ilustración del proceso para calcular una forma cuadrática discreta en una geometría triangular.

De otro lado

$$Q(\mathbf{e}_i) = \sum_{s=1, s \neq i}^3 \mu_s (2A_T)^2 = 4A_T^2 (\mu_j + \mu_k)$$

De donde se obtiene que

$$(\mu_j + \mu_k) = \frac{Q(\mathbf{e}_i)}{4A_T^2}, \quad i = 1, 2, 3 \quad (\text{A3.1})$$

La ecuación anterior es equivalente al sistema de ecuaciones

$$\mu_1 + \mu_2 = \frac{Q(\mathbf{e}_3)}{4A_T^2} = p_3 \quad (\text{A3.2})$$

$$\mu_2 + \mu_3 = \frac{Q(\mathbf{e}_1)}{4A_T^2} = p_1 \quad (\text{A3.3})$$

$$\mu_3 + \mu_1 = \frac{Q(\mathbf{e}_2)}{4A_T^2} = p_2 \quad (\text{A3.4})$$

Escrito en forma matricial, se obtiene $A\boldsymbol{\mu} = \mathbf{p}$, donde:

$$A = \begin{bmatrix} 0 & 1 & 1 \\ 1 & 0 & 1 \\ 1 & 1 & 0 \end{bmatrix}, \quad \boldsymbol{\mu} = \begin{bmatrix} \mu_1 \\ \mu_2 \\ \mu_3 \end{bmatrix} \quad \text{y} \quad \mathbf{p} = \begin{bmatrix} p_1 \\ p_2 \\ p_3 \end{bmatrix} \quad (\text{A3.5})$$

Cuya solución está dada por

$$\boldsymbol{\mu} = A^{-1}\mathbf{p} \quad \Leftrightarrow \quad \begin{bmatrix} \mu_1 \\ \mu_2 \\ \mu_3 \end{bmatrix} = \frac{1}{4A_T^2} \left(\frac{1}{2} \begin{bmatrix} -1 & 1 & 1 \\ 1 & -1 & 1 \\ 1 & 1 & -1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} Q(\mathbf{e}_1) \\ Q(\mathbf{e}_2) \\ Q(\mathbf{e}_3) \end{bmatrix} \right)$$

$$\begin{bmatrix} \mu_1 \\ \mu_2 \\ \mu_3 \end{bmatrix} = \frac{1}{8A_T^2} \begin{bmatrix} -Q(\mathbf{e}_1) + Q(\mathbf{e}_2) + Q(\mathbf{e}_3) \\ Q(\mathbf{e}_1) - Q(\mathbf{e}_2) + Q(\mathbf{e}_3) \\ Q(\mathbf{e}_1) + Q(\mathbf{e}_2) - Q(\mathbf{e}_3) \end{bmatrix}$$

O bien

$$\mu_i = -\frac{1}{8A_T^2} (Q(\mathbf{e}_i) - Q(\mathbf{e}_j) - Q(\mathbf{e}_k)),$$

con (i, j, k) permutados cíclicamente

De acuerdo con lo anterior, la forma cuadrática discreta Q está dada por

$$Q = -\frac{1}{8A_T^2} \sum_{(i,j,k)} (Q(\mathbf{e}_i) - Q(\mathbf{e}_j) - Q(\mathbf{e}_k)) \mathbf{e}_i^* \otimes \mathbf{e}_i^* \quad (\text{A3.6})$$

Siguiendo lo expuesto por en [270], para definir la geometría discreta que se utiliza en este trabajo, se consideran tres ejes dirigidos \mathbf{e}_1 , \mathbf{e}_2 y \mathbf{e}_3 tales que $\mathbf{e}_1 + \mathbf{e}_2 + \mathbf{e}_3 = \mathbf{0}$ y se define

$$Q_l^l \equiv \mathbf{e}_l \cdot \mathbf{e}_l \quad (l = 1, 2, 3)$$

La cual representa el cuadrado de la distancia finita más pequeña entre los átomos en una red en 2 - D.

Se considera también el cambio en la orientación entre las normales \hat{n}_j y \hat{n}_k , y la proyección de dicho cambio sobre los ejes comunes \mathbf{e}_l : Se define $Q_i^{II} \equiv (\hat{n}_k - \hat{n}_j) \cdot \mathbf{e}_l$ (véase la figura 6; j, k, l son permutaciones de los enteros 1, 2 y 3). En esta ecuación, \hat{n}_l representa el promedio sobre las normales a los elementos área triangulados dentro del polígono que rodea al átomo l , que se muestra resaltado mediante líneas punteadas en la figura 74.

Las aristas duales se definen mediante $\mathbf{e}_l^* \equiv \mathbf{v} \times \mathbf{e}_l$, donde \mathbf{v} la normal al triángulo formado por los átomos 1, 2 y 3 y A_T es el área del triángulo que se calcula mediante

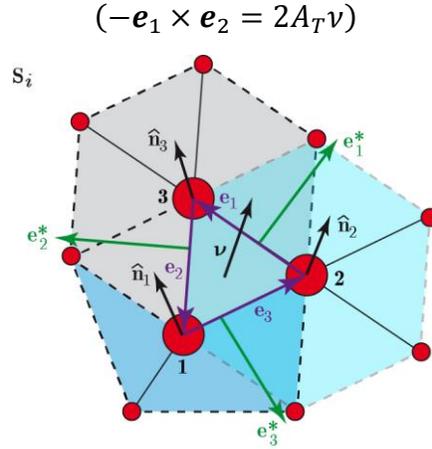


Figura 74. Tensores discretos basados en triangulaciones expresados en términos de las normales promedio \hat{n}_j , aristas \mathbf{e}_j , la normal del triángulo \mathbf{v} , y las aristas duales $\mathbf{e}_l^* \equiv \mathbf{v} \times \mathbf{e}_j$ ($j = 1, 2, 3$). Tomada de [270]

De acuerdo con lo anterior, el tensor de métrica discreto toma la forma:

$$k = -\frac{1}{8A_0^2} \sum_{(j,k,l)} (Q_j^I - Q_k^I - Q_l^I) \mathbf{e}_j^* \otimes \mathbf{e}_j^* \quad (\text{A3.7})$$

Donde A_0 es el área del elemento de área triangulado en el plano de referencia (no deformado y libre de defectos). Nótese que su estructura coincide con la forma cuadrática discreta definida por la ecuación (A3.6).

El tensor de curvatura discreta por triángulos se calcula mediante

$$K = -\frac{1}{8A_T^2} \sum_{(j,k,l)} (Q_j^{II} - Q_k^{II} - Q_l^{II}) \mathbf{e}_j^* \otimes \mathbf{e}_j^* \quad (\text{A3.8})$$

El paréntesis (j, k, l) indica una suma de tres términos, como sigue: $(j = 1, k = 2, l = 3)$, $(2, 3, 1)$ y $(3, 2, 1)$. Las ecuaciones (A3.2) y (A3.3) son matrices de 3×3 con valores explícitos para Q_i^I , Q_i^{II} y \vec{e}_j^* .

Un procedimiento similar es aplicado en este trabajo para calcular el tensor de deformación unitaria en la superficie de contacto del indentador con el espécimen y en el plano central. Para esta parte, cada Q_i^{II} que aparece en la ecuación (A3.8) se calcula mediante

$$Q_i^{II} \equiv \frac{1}{2} (\mathbf{e}_i^* \cdot \mathbf{e}_i^* - \mathbf{e}_i \cdot \mathbf{e}_i), \quad \text{con } i = j, k, l \quad (\text{A3.8})$$

Apéndice 4: Tensor de esfuerzos locales en simulaciones atómicas

Esta parte del trabajo de investigación está dedicada al cálculo de los esfuerzos locales en ambos materiales objeto de estudio, tanto el MgO como la aleación Fe – %Cr. El procedimiento seguido se fundamenta en la propuesta por Hardy y se describe a continuación siguiendo lo expuesto por Pacheco y Batra en [271].

Muchos esfuerzos se han llevado a cabo para identificar cantidades provenientes de la mecánica de medios continuos (MMC), como el esfuerzo y las deformaciones unitarias, en simulaciones atomistas [272-281]. A partir de principios de la mecánica estadística, se han utilizado cantidades tales como la temperatura, la velocidad, el desplazamiento, la presión, las fuerzas inter-atómicas y la energía interna, para describir un sistema de partículas (átomos) interactuantes. Conceptos como la temperatura, la energía cinética, la fuerza interatómica, el momento de inercia, la presión y la cantidad de movimiento, fueron estudiados por Clausius, quien también propuso el tensor de tensiones del virial, el cual está relacionado con el volumen medio del tensor de tensiones de Cauchy de un sistema a 0K.

Para un sistema que consta de N átomos a 0K, los valores promedios $\bar{\sigma}_{\alpha\beta}$ de las componentes del tensor de esfuerzos de Cauchy pueden calcularse usando la relación

$$\bar{\sigma}_{\alpha\beta} = -\frac{1}{2\Omega^T} \sum_{i=1}^N \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^N f_{\alpha}^{(ij)} r_{\beta}^{(ij)}, \quad (A4.1)$$

Véase por ejemplo [280]. En (A4.1), Ω^T es el volumen ocupado por el sistema, $f_{\alpha}^{(ij)}$ son las componentes de la fuerza de interacción entre los átomos i y j a lo largo de la coordenada x_{α} , y $r_{\beta}^{(ij)}$ son las componentes del vector de posición relativa entre los átomos i y j a lo largo de la coordenada x_{β} . Esta expresión es equivalente a la parte configuracional del tensor de esfuerzos del virial.

El tensor de esfuerzos del virial amplía el concepto de presión introducido en la mecánica estadística. La expresión general para la presión absoluta p de un grupo de N partículas interactuantes entre sí, contenida en un recipiente de volumen Ω^T , sometidas a un potencial V y que tienen una energía cinética promedio $\langle E_k \rangle_{\tau}$, está dado según [278]

$$p = -\frac{1}{3\Omega^T} \left\langle \sum_{i=1}^N \sum_{\substack{j=1 \\ j < k}}^N \frac{\partial V}{\partial r^{(kj)}} r^{(kj)} \right\rangle_{\tau} + \frac{2}{3\Omega^T} \langle E_k \rangle_{\tau}, \quad (A4.2)$$

donde los paréntesis $\langle \rangle_{\tau}$ indican el valor promedio de la cantidad evaluada en un periodo de tiempo τ , y $r^{(kj)}$ la magnitud del vector de las posiciones relativas entre las partículas k y j . Para un gas ideal en el cual no existe interacción entre las partículas excepto cuando colisionan elásticamente, el término correspondiente a la energía potencial V se anula y el resultado final es la relación entre la presión al interior del sistema y la energía cinética promedio $\langle E_k \rangle_{\tau}$ evaluada durante el periodo de tiempo τ . El primer término del lado derecho de la ecuación (A4.2), contiene la derivada de la energía interna con respecto a distancia

relativa entre las partículas, este término se le conoce como el virial interno. La ecuación en cuestión, puede reescribirse como el valor promedio del virial interno y dos veces la energía cinética, de la siguiente manera.

$$p = \frac{1}{3\Omega^T} \left\langle - \sum_{i=1}^N \sum_{j,k} \frac{\partial V}{\partial r^{(kj)}} r^{(kj)} + \sum_{i=1}^N m^{(k)} \mathbf{v}^{(k)} \cdot \mathbf{v}^{(k)} \right\rangle_{\tau}, \quad (A4.3)$$

Donde $m^{(k)}$ y $v^{(k)}$ son, respectivamente, la masa y la velocidad del k – esimo átomo. El negativo $-p$, de esta cantidad, significa que la presión la ejerce el sistema sobre las paredes del recipiente que lo contiene. La presión del sistema de partículas se define también como un tercio de la traza del tensor presión promedio Π , es decir,

$$p = \frac{1}{3} \text{tr}(\Pi), \quad (A4.4)$$

Donde

$$\Pi_{\alpha\beta} = \frac{1}{\Omega^T} \left\langle \sum_{k=1}^N f_{\alpha}^{(k)} r_{\beta}^{(k)} + \sum_{i=1}^N m^{(k)} v_{\alpha}^{(k)} v_{\beta}^{(k)} \right\rangle_{\tau}, \quad (A4.5)$$

En la ecuación (A4.5) el virial interno se expresa en términos de las fuerzas internas para enfatizar la dependencia del tensor presión con respecto a las interacciones interatómicas. El tensor de esfuerzos del virial σ^* se define como el negativo del tensor de presión promedio, esto es $\sigma^* = -\Pi_{\alpha\beta}$ [278, 282]. Los valores de las componentes $\sigma_{\alpha\beta}^*$ del tensor de esfuerzos del virial están dadas por

$$\sigma_{\alpha\beta}^* = \frac{1}{\Omega^T} \left\langle - \sum_{k=1}^N f_{\alpha}^{(k)} r_{\beta}^{(k)} - \sum_{i=1}^N m^{(k)} v_{\alpha}^{(k)} v_{\beta}^{(k)} \right\rangle_{\tau}$$

O bien

$$\sigma_{\alpha\beta}^* = \frac{1}{\Omega^T} \left\langle \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq k}}^N \frac{\partial V}{\partial r^{(kj)}} \frac{r_{\alpha}^{(kj)} r_{\beta}^{(kj)}}{r^{(kj)}} - \sum_{k=1}^N m^{(k)} v_{\alpha}^{(k)} v_{\beta}^{(k)} \right\rangle_{\tau} \quad (A4.6)$$

El tensor de esfuerzo del virial local $\sigma_{\alpha\beta}^{*(i)}$ está dado según [283], por

$$\sigma_{\alpha\beta}^{*(i)} = \frac{1}{\Omega^{(i)}} \left\langle -m^{(i)} v_{\alpha}^{(i)} v_{\beta}^{(i)} + \frac{1}{2} \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^N \frac{\partial V}{\partial r^{(ij)}} \frac{r_{\alpha}^{(ij)} r_{\beta}^{(ij)}}{r^{(ij)}} \right\rangle_{\tau}, \quad (A4.7)$$

donde $\Omega^{(i)}$ es el volumen de la región asociada con átomo i , esto es, un volumen representativo que contiene al átomo i . La presión y el tensor de esfuerzo tienen dos partes, una parte que toma en cuenta las fuerzas internas y otra parte que contiene el momentum lineal del sistema de partículas. El primer término del lado derecho de la ecuación (A4.7) que involucra el producto tensorial entre el momentum lineal de una partícula y su velocidad ha sido cuestionado por algunos autores, véase por ejemplo [274,276]. Ellos argumentan que

el momentum lineal de las partículas que cruzan las superficies de un volumen de control no está relacionadas con el tensor de esfuerzos de Cauchy definido en la mecánica de medios continuos. Recientemente, Hoover et. al., [282] han realizado simulaciones basadas en MD, de sistemas en $2D$ de grupos de partículas interactuantes sujetas a fuerzas de cuerpo, usando un potencial armónico. Estos autores demostraron que las componentes del tensor de esfuerzos de Cauchy encontradas a partir de soluciones analíticas de las ecuaciones de la teoría de la elasticidad, concordaban con aquellas encontradas usando el esfuerzo del virial, por lo tanto el tensor de esfuerzo de Cauchy es, en efecto, el negativo del tensor de presión y que por lo tanto, la parte cinemática debería ser incluida en el cálculo del tensor de Cauchy.

Utilizando el tensor de esfuerzo del virial local, y, o bien la equivalencia hidrodinámica basada en funciones de localización [266, 276, 284, 285], o la suposición hiperelástica para el comportamiento de los materiales a escala atómica [277, 286], o el cálculo directo del vector tracción [273, 287], o el principio del trabajo virtual [274], es posible encontrar una aproximación para tensor de esfuerzo de Cauchy local, definido en cada posición atómica. En este trabajo se utiliza la equivalencia hidrodinámica entre un sistema discreto y otro continuo para encontrar el esfuerzo a nivel atómico [266, 284, 285]. Véase también la ref. [288] para una discusión de la aplicación del enfoque de Hardy a un sistema descrito por un potencial de muchos cuerpos.

En un intento por describir cantidades provenientes de la MMC, en términos de las propiedades de un sistema discreto de partículas, Irving y Kirkwood [284] introdujeron el concepto: función puntual de esfuerzo. En forma análoga al esfuerzo del virial, este tensor de esfuerzos tiene dos contribuciones una cinética proveniente del momentum lineal transferido por unidad de tiempo, el cual está asociado con las velocidades microscópicas (atómicas) vistas desde un sistema de coordenadas se mueve con la velocidad macroscópica (continuo), hacia un punto dado \mathbf{R} del espacio; y otro término consistente en la contribución de las fuerzas internas al tensor de esfuerzos (virial interno). De esta forma, se introduce una función de la localización $\Psi(\mathbf{r})$, para calcular cantidades provenientes de la MMC, en un punto \mathbf{R} del dominio, como la suma de las contribuciones de cada partícula a la propiedad dada. La función de localización elegida por Irving y Kirkwood es la función delta de Dirac $\delta(\mathbf{r})$ con $\mathbf{r} = \mathbf{r}^{(i)} - \mathbf{R}$. Hardy [285] ha señalado las siguientes dificultades en la aplicación de la expresión para el tensor de esfuerzo local propuesto por Irving y Kirkwood [284]: (i) la validez de las leyes de conservación para el continuo equivalente, parece depender de un ensamble particular, (ii) la fórmula obtenida para la parte configuracional del tensor de esfuerzo contiene una suma infinita que debe truncarse, y (iii) la dificultad en la evaluación de una expresión que contiene la función delta de Dirac. Hardy [285] propone sustituir la función delta de Dirac por una función de localización Ψ (cuyas imágenes se expresan en $1/L^3$) que satisfaga las siguientes condiciones [289]:

1. $\Psi(\mathbf{r}^{(i)} - \mathbf{R})$ tiene un mínimo local en $\mathbf{r}^{(i)} = \mathbf{R}$.
2. $\Psi(\mathbf{r}^{(i)} - \mathbf{R}) \rightarrow 0$ cuando $|\mathbf{r}^{(i)} - \mathbf{R}| \rightarrow \infty$.
3. $\Psi(\mathbf{r}^{(i)} - \mathbf{R})$ es suave y no negativa.
4. $\int_{\Omega} \Psi(\mathbf{r}^{(i)} - \mathbf{R}) d\Omega = 1$.

Siguiendo el enfoque de Hardy, la densidad de momentum lineal \mathbf{p} en la posición \mathbf{R} en un dominio continuo en un instante t tiene la forma

$$\mathbf{p}(\mathbf{R}, t) = \sum_{i=1}^N m^{(i)} \mathbf{v}^{(i)} \Psi(\mathbf{r}^{(i)} - \mathbf{R}) \quad (\text{A4.8})$$

Derivando parcialmente en ambos lados de la ecuación (A4.8) con respecto al tiempo se obtiene una ecuación similar al balance de momentum lineal en la MMC. Para problemas cuasi estáticos, la contribución de las fuerzas de inercia a la ecuación de cantidad de movimiento no se toma en cuenta. Por lo tanto, en ausencia de fuerzas de cuerpo, la ecuación de equilibrio en cada punto material requiere que la divergencia del tensor de esfuerzos de Cauchy a ser cero.

La divergencia del tensor de esfuerzos de Cauchy representa la fuerza interna por unidad de volumen (densidad de fuerza) que actúa en un punto material. Teniendo en cuenta la fuerza total $\mathbf{f}^{(i)}$ sobre cada partícula (átomos), se tiene la siguiente equivalencia entre la densidad de fuerza en el continuo y el sistema atómico:

$$\text{div} \boldsymbol{\sigma} = \frac{\partial}{\partial \mathbf{R}} \cdot \boldsymbol{\sigma} = \sum_{i=1}^N \mathbf{f}^{(i)} \Psi(\mathbf{r}^{(i)} - \mathbf{R}). \quad (\text{A4.9})$$

Dado que la fuerza interna sobre una partícula proviene de su interacción con otras partículas, esto es,

$$\mathbf{f}^{(i)} = \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^N \mathbf{f}^{(ij)}$$

Donde $\mathbf{f}^{(ij)}$ es la fuerza entre las partículas i y j , y por la tercera ley de Newton $\mathbf{f}^{(ij)} = -\mathbf{f}^{(ji)}$, la ecuación (A4.9) puede escribirse como

$$\text{div} \boldsymbol{\sigma} = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^N \mathbf{f}^{(ij)} \left(\Psi(\mathbf{r}^{(i)} - \mathbf{R}) - \Psi(\mathbf{r}^{(j)} - \mathbf{R}) \right) \quad (\text{A4.10})$$

La función de enlace $B^{(ij)}(\mathbf{R})$ entre dos átomos i y j se define como en [285] según

$$B^{(ij)}(\mathbf{R}) \equiv \int_0^1 \Psi(\lambda \mathbf{r}^{(i)} + (1-\lambda) \mathbf{r}^{(j)} - \mathbf{R}) d\lambda, \quad (\text{A4.11})$$

y representa, para el caso de una función escalón radial, la fracción del enlace atómico entre átomos i y j que está contenida en un volumen representativo definido alrededor de cada punto material; sólo propiedades de las partículas (átomos) dentro de este volumen representativo, se utilizan para definir las cantidades procedentes de la MMC en \mathbf{R} . La extensión de este volumen representativo debe escogerse cuidadosamente para no viciar las propiedades locales o desestimar interacciones entre partículas vecinas (átomos).

Tomando la derivada de $\Psi(\lambda \mathbf{r}^{(ij)} + \mathbf{r}^{(j)} - \mathbf{R})$ con respecto a λ se tiene

$$\frac{\partial \Psi(\lambda \mathbf{r}^{(ij)} + \mathbf{r}^{(j)} - \mathbf{R})}{\partial \lambda} = -\mathbf{r}^{(ij)} \cdot \frac{\partial \Psi(\lambda \mathbf{r}^{(ij)} + \mathbf{r}^{(j)} - \mathbf{R})}{\partial \mathbf{R}} \quad (\text{A4.12})$$

Integrando ambos lados de la ecuación (A4.12) con respecto a λ desde $\lambda = 0$ hasta $\lambda = 1$, se tiene

$$\Psi(\mathbf{r}^{(i)} - \mathbf{R}) - \Psi(\mathbf{r}^{(j)} - \mathbf{R}) = -\mathbf{r}^{(ij)} \cdot \frac{\partial B^{(ij)}(\mathbf{R})}{\partial \mathbf{R}} \quad (\text{A4.13})$$

Sustituyendo la ecuación (A3.13), en la ecuación (A3.10) se obtiene

$$\frac{\partial}{\partial \mathbf{R}} \cdot \boldsymbol{\sigma} = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^N \mathbf{f}^{(ij)} \mathbf{r}^{(ij)} \cdot \frac{\partial B^{(ij)}(\mathbf{R})}{\partial \mathbf{R}} \quad (\text{A4.14})$$

La solución de la ecuación (A4.14) tiene la forma general $\boldsymbol{\sigma} = \boldsymbol{\sigma}^{(p)} + \boldsymbol{\sigma}^{(c)}$, donde $\boldsymbol{\sigma}^{(p)}$ es una solución particular y $\boldsymbol{\sigma}^{(c)}$ es una solución de la ecuación homogénea $\text{div}(\boldsymbol{\sigma}^{(c)}) = \mathbf{0}$. Una solución particular de la ecuación (A4.14) puede obtenerse como sigue:

$$\frac{\partial}{\partial \mathbf{R}} \cdot \boldsymbol{\sigma}^{(p)} = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^N \mathbf{f}^{(ij)} \mathbf{r}^{(ij)} \cdot \frac{\partial B^{(ij)}(\mathbf{R})}{\partial \mathbf{R}}$$

$$\frac{\partial}{\partial \mathbf{R}} \cdot \left(\boldsymbol{\sigma}^{(p)} + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^N \mathbf{r}^{(ij)} \otimes \mathbf{f}^{(ij)} B^{(ij)}(\mathbf{R}) \right) = 0 \quad (\text{A4.15})$$

$$\boldsymbol{\sigma}^{(p)} = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^N \mathbf{r}^{(ij)} \otimes \mathbf{f}^{(ij)} B^{(ij)}(\mathbf{R}) \quad (\text{A4.16})$$

Donde $\mathbf{a} \otimes \mathbf{b}$ denota el producto tensorial entre los vectores \mathbf{a} y \mathbf{b} .

Wajnryb et al. [290] han establecido la unicidad de la parte configuracional del tensor de esfuerzo local siempre y cuando este satisfaga las siguientes condiciones

1. La divergencia del tensor de esfuerzo debe ser igual a la fuerza interna por unidad de volumen en cada punto del dominio (en el caso dinámico la fuerza interna incluye las fuerzas de inercia).
2. El tensor de esfuerzo debe producir la contribución correcta a la presión de equilibrio del sistema (véase la ecuación (A4.3)).
3. La parte configuracional del tensor de esfuerzo debe ser simétrica.
4. El tensor de esfuerzo debe ser una función del vector de posición \mathbf{R} y el vector de la posición atómica $\mathbf{r}^{(i)}$ con la propiedad de ser invariante frente a traslaciones y rotaciones.

5. El tensor de esfuerzo debe ser invariante bajo todas las permutaciones de los índices de las partículas.
6. El tensor de esfuerzo debe ser independiente de las interacciones entre las partículas, de tal manera que cuando las partículas se disponen linealmente, la dirección del vector tracción \mathbf{t} será paralelo al arreglo lineal.

Wajnryb et al. [290] han probado que para que $\sigma^{(c)}$ satisfaga esas condiciones, debe ser idénticamente cero, por lo tanto $\sigma = \sigma^{(p)}$. En consecuencia el tensor de esfuerzo de Cauchy para problemas cuasi estáticos está dado por

$$\sigma = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^N \mathbf{r}^{(ij)} \otimes \mathbf{f}^{(ij)} B^{(ij)}(\mathbf{R}) \quad (A4.17)$$

La ecuación (A4.17) para esfuerzos locales se puede utilizar en sistemas con energéticos descritos por los potenciales de muchos cuerpos y no se restringe a los potenciales entre pares [277].

Usando el método de Hardy, Zimmerman et al. [280] compararon el tensor de esfuerzos local de Cauchy con el tensor de esfuerzos del virial local y analizaron la influencia de dos funciones de localización diferentes. Se analizó un sistema con 3072 átomos de cobre (Cu) con energéticos descritos por el potencial EAM sometido a deformaciones de tensión simple. Se impusieron condiciones de contorno periódicas en todas las superficies de delimitación de la muestra con $8 \times 8 \times 12$ celdas unitarias. Se utilizaron dos funciones de localización: una función escalón radial y una función cúbica. El volumen promedio de $\Omega^{(i)}$ en la ecuación (A4.17) para cada posición atómica fue tomado como una esfera de radio R_C . Se demostró que los valores del esfuerzo de Cauchy calculados con la función escalón se redujeron a cero a medida que el radio del volumen promedio aumentaba y que las fluctuaciones en las componentes normales del esfuerzo fueron significativas para R_C igual al parámetro de red. Sin embargo, la amplitud de las fluctuaciones se suprime eficazmente a cero cuando se usó una función spline cúbica como la función de localización. Estos autores también obtuvieron un comportamiento oscilatorio durante el cálculo de los esfuerzos normales cerca de superficies libres; se observa que el enfoque de Hardy reduce la longitud de onda de estas oscilaciones y mantiene el valor medio del esfuerzo normal cercano a cero. Existe un límite inferior para la resolución espacial cuando se trata de validar la equivalencia entre un grupo de átomos y un continuo, y esta conexión no se puede hacer para un sistema atómico muy pequeño. Cuando el volumen representativo aumenta, esto es, cuando se utilizan más partículas para calcular las propiedades en un punto material dado, las componentes del tensor de esfuerzo de Cauchy calculadas por el método de Hardy, convergen a los valores medios dados por la ecuación (A4.7), para cada elección de la función de localización.

Webb et al. [291] calcularon el campo de esfuerzos en torno a una dislocación de borde incrustada en un material elástico con el método de Hardy. El potencial utilizado en las simulaciones basadas en MD para la dislocación de borde, en un disco cilíndrico de radio de 40 nm y el espesor de 4 nm, fue el EAM para Al. El desplazamiento de las condiciones de contorno consistentes con este tipo de imperfección en un cristal anisotrópico, fueron prescritos en la superficie lateral del cilindro mientras que las condiciones de contorno periódicas se aplicaron a lo largo del eje del cilindro. Orientaron el espécimen con la familia de planos cristalinos $\{0, 0, 1\}$ paralelos a los planos de coordenadas tal que el eje y fuese

paralela al eje del cilindro y el eje x paralelo al vector de Burgers. El tensor de tensiones en cada posición atómica se calculó mediante la definición de un volumen cilíndrico representativo. La distribución σ_{xx} se obtuvo utilizando la ecuación (A4.17), utilizando las funciones escalonadas radiales y los resultados se compararon con las soluciones analíticas a partir de la teoría de la elasticidad lineal. Las dos distribuciones de σ_{xx} concordaron bien entre sí en los puntos lejos del núcleo de la imperfección. Cerca del núcleo, la solución derivada de la teoría de la elasticidad lineal, diverge mientras que los componentes del esfuerzo calculados a partir de los resultados de la simulación basada en estática molecular (EM) convergieron a cero.

En este trabajo se usan la ecuación (A4.17) y la siguiente spline cúbica como la función de localización:

$$\Psi(\mathbf{R}) = \frac{1}{\pi h^3} \begin{cases} \left(\frac{3}{2} - S^2 + \frac{3}{4}S^3\right) & 0 \leq S \leq 1 \\ \frac{1}{6}(2 - S)^2 & 1 < S \leq 2 \\ 0 & S > 2 \end{cases} \quad (A4.18)$$

$$S = \frac{|\lambda \mathbf{r}^{(ij)} + \mathbf{r}^{(j)} - \mathbf{R}|}{h}, \quad (A4.19)$$

para calcular la tensión local Cauchy; aquí h es la longitud de suavizado que determina el tamaño del soporte compacto de la función de localización. Se define un volumen esférico promedio de radio $2a_0$ en cada posición atómica, donde a_0 es igual al parámetro de red de un cristal de Au a 0 K; $2a_0$ es la longitud del suavizado de la función de localización.

Se encontró que la regla de 5 puntos de la cuadratura de Gauss era suficiente para evaluar la integral unidimensional de la ecuación (A4.17) ya que la diferencia en los resultados calculados con cinco y ocho puntos de integración fue de menos del 0,1%.

Referencias

- [1] ISO/TS 800004-1 Nanotechnologies -Vocabulary- Part 1: Core terms. Geneva: 2011.
- [2] Nanomaterials- European Commission, Last updated -18 October 2011.
- [3] Gleiter, H. Nanocrystalline materials. *Prog. Mater. Sci.*; 33(4): 223-315. (1989)
- [4] Bachhav, R. M., Deore, S. N. A Review on Nanomaterials. *International Journal of Science and Research (IJSR)*. Vol. 4. Issue 9 (2015).
- [5] Goldstein, A. N., Echer C.M., Alivisatos A.P. Melting in Semiconductor Nanocrystals. *Science*; 256: 1425. (1992)
- [6] Chen, C., Herhold, A. B., Johnson, C. S., Alivisatos A.P. Size dependence of structural metastability in semiconductor nanocrystals. *Science*; 276:398. (1997)
- [7] Buuren, T. V., Dinh, L. N., Chase, L. L., Siekhaus W. J., Terminello L. J. Changes in the Electronic Properties of Si Nanocrystals as a Function of Particle Size. *Phys Rev Lett*. 80:3803. (1998)
- [8] Champion, Y., Langlois, C., Guerin-Mailly, S., Langlois, P., Bonnetien, J., Hytch, M.J. Near-perfect elastoplasticity in pure nanocrystalline copper. *Science*; 300:310. (2003)
- [9] Suryanarayana, C. Recent developments in nanostructured materials. *Adv. Eng. Mater*, 7, 983-92. (2005)
- [10] Dao, M; Lu, L., Asaro, R.J., De Hosson, J. T. M., Ma, E. Toward a quantitative understanding of mechanical behavior of nanocrystalline metals. *Acta Mater* 55, 4041, (2007)
- [11] Koch, C. C. (ed.), *Nanostructured Materials – Processing, Properties, and Applications*, Second edition, Noyes Publications and William Andrews Press, Westwood, NJ (2007).
- [12] Kelsall, R. W., Hamley, I. W., and Geoghegan, M. (eds.), *Nanoscale Science and Technology*, John Wiley & Sons, Ltd., Chichester, UK (2005).
- [13] Hornyak, G. L., Tibbals, H. F., Dutta, J., and Moore, J.J. (eds.), *Introduction to Nanoscience and Nanotechnology*, CRC Press, Boca Raton, FL. (2009).
- [14] Suryanarayana, C. and Prabhu, B. in *Nanostructured Materials – Processing, Properties, and Applications*, Second edition, (ed.) Koch, C. C., Noyes Publications and William Andrews Press, Westwood, NJ (2007), p. 47.
- [15] Van Swygenhoven, H. Polycrystalline materials: Grain boundaries and dislocations. *Science*, 296 5565: 66–67, (2002)
- [16] Yamakov, V., Wolf, D., Phillpot, S. R., Mukherjee, A. K. and Gleiter, H. Dislocation processes in the deformation of nanocrystalline aluminium by molecular-dynamics simulation. *Nat. Mater.*, 1(1):45–48, (2002).

- [17] Plimpton, S. Fast parallel algorithms for short-range molecular dynamics, *J. Comp. Phys.* 117 1–19. (1995)
- [18] <http://lammmps.sandia.gov/index.html>
- [19] Stukowski, A. Visualization and analysis of atomistic simulation data with OVITO - the Open Visualization Tool Modelling Simul. Mater. Sci. Eng. 18, 015012 (2010)
- [20] <http://ovito.org/>
- [21] Li, J., Modelling Simul. Mater. Sci. Eng. 11 173, (2003)
- [22] Birringer, R., Gleiter H., Klein H.P & Marquardt, P., Nanocrystalline Materials: An approach to a novel solid Structure with gas-like disorder. *Phys. Lett. A*, 102:365–369 (1984).
- [23] Lennard-Jones, J. E. Cohesion. *Proceedings of the Physical Society.* 43, 461-482. (1931)
- [24] Foiles, S. M., Baskes, M. I and Daw, M. S. Embedded-atom-method functions for the fcc metals Cu, Ag, Au, Ni, Pd, Pt, and their alloys *Phys. Rev. B* 37, 10378 (1988).
- [25] Sadigh, B., Erhart, P., Stukowski, A., Caro, A. Composition-dependent interatomic potentials: A systematic approach to modelling multicomponent alloys. *Philosophical Magazine* 89 (34-36), 371-3391. (2009)
- [26] Sadigh, B., Erhart, P., Stukowski, A., Caro, A. Efficient implementation of the concentration-dependent embedded atom method for molecular dynamics and Monte-Carlo simulations. *Modelling Simul. Mater. Sci. Eng.* 17, 075005. (2009)
- [27] Yamakov, V., Wolf, D., Phillpot, S. R., Mukherjee, A. K. and Gleiter H. Deformation-mechanism map for nanocrystalline metals by molecular dynamics simulation. *Nat. Mater.*, 3(1):43–47, (2004).
- [28] Parrinello, M., Rahman, A. Polymorphic transitions in single crystals: A new molecular dynamics method. *Journal of Applied Physics*, Vol. 52, Issue 12, pp.7182-7190. (1981).
- [29] Schiotz, J., Di Tolla, F. D. and Jacobsen, K.W. Softening of nanocrystalline metals at very small grain sizes. *Nature*, 391 (6667): 561–563, (1998).
- [30] Yip, S. Nanocrystals - The strongest size. *Nature*, 391 (6667): 532–533, (1998)
- [31] Allen, M. P., Tildesley, D. J., *Computer Simulation of Liquids*, Clarendon Press, Oxford, (1987).
- [32] Frenkel, D., Smit, B. *Understanding Molecular Simulations*, Academic Press, San Diego, CA, (2002)
- [33] Wolf, D., Yamakov, V., Phillpot, S.R., Mukherjee, A. & Gleiter, H. Deformation of nanocrystalline materials by molecular dynamics simulations: Relation to Experiment? *Acta. Mater.* 53:1 (2005).

- [34] Phillpot, S. R., Wolf, D., and Gleiter, H. Molecular-dynamics study of the synthesis and characterization of a fully dense, three-dimensional nanocrystalline material. *J. Appl. Phys.* 78:847 (1995).
- [35] Phillpot, S. R., Wolf, D., and Gleiter, H. A structural model for grain boundaries in nanocrystalline materials. *Scripta Metall. Mater.* 33:1245 (1995).
- [36] Zheng, G.P., Wang, Y. M. and Li, M. Atomistic Simulation Studies on Deformation Mechanism of Nanocrystalline Cobalt. *Acta. Mater.* 53:3893 (2005).
- [37] Van Swygenhoven, H., Spaczer, M., Car, A. and Farkas, D., Competing Plastic Deformation Mechanisms in Nanophase Metals. *Phys. Rev. B* 60:22 (1999).
- [38] Yanakov, V., Wolf, D., Salazar, M., Phillpot, S.R., and Gleiter, H. Length Scale Effects in the Nucleation of Extended Dislocations in Nanocrystalline Al by Molecular-Dynamics Simulation. *Acta. Mater.* 49:2713 (2001).
- [39] Zhang, Y.W., Liu, P., and Lu, C. Molecular Dynamics Simulations of the Preparation and Deformation of Nanocrystalline Copper. *Acta. Mater.* 52:5105 (2004).
- [40] Kodiyalam, S., Kalia, R., Nakano, A., and Vashashta, P. Multiple Grains in Nanocrystals: Effect of Initial Shape and Size on Transformed Structures under Pressure. *Phys. Rev. Lett.* 93:203401 (2004).
- [41] Chatterjee, A., Kalia, R. K., Nakano, A., Omeltchenko, A., Tsuruta, K., Vashishta, P., Loong, C.K., Winterer, M., and Klein, S. Sintering, Structure, and Mechanical Properties of Nanophase SiC: A Molecular-Dynamics and Neutron Scattering Study. *Appl. Phys. Lett.* 77:1132 (2000).
- [42] Chokski, A. H., Rosen, A., Karch, J., Gleiter, H. On the validity of the Hall–Petch relationship in nanocrystalline materials. *Scr. Metall.* 1989; 23. (1979).
- [43] Hall, E. O. The deformation and Ageing of Mild Steel: III Discussion of Results. *Proc. Phys. Soc. London B.* 64: 747-753. (1951)
- [44] Petch, N. J. The Cleavage Strength of polycrystals. *J. Iron Steel Inst. London* 173: 25-28. (1953)
- [45] Carlton, C. E., Ferreira, P. J. What is behind the inverse Hall–Petch effect in nanocrystalline materials? *Acta Materialia* 55. 3749-3756 (2007)
- [46] Nieman, G.W., Weertman, J. R., Siegel, R.W. Microhardness of nanocrystalline palladium and copper produced by inert-gas condensation. *Scr Metall* 1989; 23, (2013).
- [47] Lu, K., Wei, W. D., Wang, J. T. Microhardness and fracture properties of nanocrystalline Ni–P alloy. *Scr Metall Mater*; 24:2319. (1990)
- [48] Nieman, G.,W., Weertman, J. R., Siegel, R.W. Mechanical behavior of nanocrystalline Cu and Pd. *J Mater Res*; 6:1012; (1991)
- [49] Fougere, G.E., Weertman, J. R., Siegel, R.W., Kim, S. Grain-size dependent hardening and softening of nanocrystalline Cu and Pd. *Scr Metall Mater* 1992;26. (1879).

- [50] El-Sherik, A. M., Erb, U., Palumbo, G., Aust, K. T. Deviations from Hall–Petch behavior in as-prepared nanocrystalline nickel. *Scr Mater*; 27:1185. (1992)
- [51] Gertsman, V. Y., Hoffmann, M., Gleiter, H., Dirringer, R. Grain size dependence of yield of copper. *Acta Mater*; 42:3539. (1994)
- [52] Sanders, P. G., Eastman, J. A., Weertman, J. R. Elastic and tensile behavior of nanocrystalline copper and palladium. *Acta Mater*; 10:4019. (1997)
- [53] Wang, N., Wang, Z., Aust, K. T., Erb, U. Room temperature creep behavior of nanocrystalline nickel produced by an electrodeposition technique. *Mater Sci. Eng. A*; 237:150. (1997)
- [54] Schuh, C. A., Nieh, T. G., Yamasaki, T. Hall–Petch breakdown manifested in abrasive wear resistance of nanocrystalline nickel. *Scr Mater*; 46:735. (2002)
- [55] Schiotz, J., Jacobsen, K.W. A Maximum in the Strength of Nanocrystalline Copper. *Science* 301, 1357 (2003).
- [56] Van Swygenhoven, H., Spazcer, M., Caro, A. and Farkas, D. Competing Plastic Deformation Mechanisms in Nanophase Metals. *Phys. Rev. B*60:22 (1999).
- [57] Van Swygenhoven, H. and Derlet, P. M. Grain Boundary Sliding in Nanocrystalline fcc Metals. *Phys. Rev. B*64:224105 (2001).
- [58] Yamakov, V., Wolf, D., Salazar, M., Phillpot, S. R. and Gleiter, H. Length Scale Effects in the Nucleation of Extended Dislocations in Nanocrystalline Al by Molecular Dynamics Simulation. *Acta. Mater.*49:2713 (2001).
- [59] Van Swygenhoven, H., Derlet, P. M., and Froseth, A. G. Stacking Fault Energies and Slip in Nanocrystalline Metals. *Nat. Mat.*3:399 (2004).
- [60] Yamakov, V., Wolf, D., Phillpot, S. R., Mukherjee, A. K., and Gleiter, H. Deformation Mechanism Map for Nanocrystalline metals by Molecular Dynamics Simulation. *Nat. Mater.*3:43 (2004).
- [61] Farkas, D., and Curtin, W. Plastic Deformation Mechanisms in Nanocrystalline Columnar Grain Structures,” *Mater. Science Eng. A*412:316 (2005).
- [62] Hasnaoui, A., Van Swygenhoven, H., & Derlet, P. M. Dimples on Nanocrystalline Fracture Surfaces as Evidenced for Shear Plane Formation. *Science* 300:1550 (2003).
- [63] Wang, Y. M., Ma, E., and Chen, M.W. Enhanced tensile ductility and toughness in nanostructured Cu. *Appl. Phys. Lett.*80:2395 (2002).
- [64] Wang, Y. M., Ma, E., and Chen, M. W. Molecular Dynamics Investigation of the Fracture Behavior of Nanocrystalline α -Fe. *Phys. Rev. B*69:134110 (2004).
- [65] Farkas, D., Van Petegem, S., Derlet, P. M., and Van Swygenhoven, H. Dislocation Activity in Nano-Void Formation Near Crack Tips in Nanocrystalline Ni. *Acta. Mater.*53:3115 (2005).

- [66] Farkas, D., Sillemann, M., and Hyde, B. Atomistic Mechanisms of Fatigue in Nanocrystalline Metals. *Phys. Rev. Lett.* 94:165502 (2005).
- [67] Klueh, R. L., Ehrlich, K., Abe, F. Ferritic/martensitic steels: promises and problems. *Journal of Nuclear Materials.* 116; 191-194 (2002)
- [68] Klueh, R. L., Nelson A. T. Ferritic/martensitic steels for next-generation reactors. *Journal of Nuclear Materials.* 371; 37-52 (2007).
- [69] Vander Schaaf, B., Gelles, D., Jitsukawa, S., Kimura, A., Klueh, R. L., Mosloang, A., Odette G. R. Progress and critical issues of reduced activation ferritic/martensitic steel development. *Journal of Nuclear Materials.* 52; 283-287 (2000).
- [70] Malerba, L., Caro, A., Wallenius, J. Multiscale modelling of radiation damage and phase transformations: The challenge of FeCr alloys. *Journal of Nuclear Materials* 382; 112-125 (2008)
- [71] Malerba, L., Terentyev, D., Bonny, G., Barashev, A., Bjorkas, C., Juslin, N., et.al. Modelling of Radiation Damage in FeCr Alloys: ASTM Symposium on Effects of Radiation on Materials, San Jose, CA, United States, 13-15 June 2006. In: *Journal of ASTM International*, 4:6(2007), p. 1-19 - ISSN 1546-962X
- [72] Yang, L., Zu, X., Wang, Z., Gao, G., Wang, X., Heinisch, H., and Kurtz, R. Interaction of helium-vacancy clusters with edge dislocations in alpha-Fe. *Nucl Instrum Meth B*; 265:541. (2007)
- [73] Demkowicz, M. J., Hoagland, R. G., Hirth, J. P. Interface structure and radiation damage resistance in Cu-Nb multilayer nanocomposites. *Phy. Review Letters*; 100:136102. (2008)
- [74] Diaz de la Rubia, T., Zbib, H. M., Victoria, M., Wright, A., Khraishi, T., Caturla, M. Flow Localization in Irradiated Materials: A Multiscale Modeling Approach. *Nature*; 406:871. (2000)
- [75] Odette, G. R. Modeling of microstructural evolution under irradiation. *J. Nucl. Mater.* 85-86:544. (1979)
- [76] Wakai, E., Ando, M., Sawai, T., Tanigawa, H., Taguchi, T., Stoller, RE., Yamamoto, T., Kato, Y., Takada, F. Effect of heat treatments on tensile properties of F82H steel irradiated by neutrons. *J.Nuc. Mater.*; 367-370:74; (2007)
- [77] Kobayashi, S., Kikuchi, H., Takahashi, S., Kamada, Y., Ara, K., Yamamoto, T., Klingensmith, D., Odette, G.R. The effect of copper and manganese on magnetic minor hysteresis loops in neutron irradiated Fe model alloys. *J. Nuc. Mater.* ; 384:109; (2009)
- [78] Zinkle, S.J., Singh, B. N. Microstructure of neutron-irradiated iron before and after tensile deformation. *J.Nuc. Mater.* ; 351:269; (2006)
- [79] Kurtz, R.J., Alamo, A., Lucon, E., Huang, Q., Jitsukawa, S., Kimura, A., Klueh, R.L., Odette, G.R., Petersen, C., Sokilov, M.A., Rensman, J. W. Recent progress toward development of reduced activation ferritic/martensitic steels for fusion structural applications. *J.Nuc. Mater.* (2009).

- [80] Spatig, P., Bonade, R., Odette, G. R., Rensman, J. W., Campitelli, E. N., Mueller, P. Plastic flow properties and fracture toughness characterization of unirradiated and irradiated tempered martensitic steels. *J.Nuc. Mater.* ; 367-370:527; (2007)
- [81] Hoelzer, D. T., Bentley, J., Sokolov, M. A., Odette G. R., Alinger, M. J. Influence of particle dispersions on the high-temperature strength of ferritic alloys. *J.Nuc. Mater.*; 367-370:166; (2007)
- [82] Yamamoto, T., Odette, G. R., Miao, P., Hoelzer, D. T., Bentley, J., Hashimota, N., Tanigawa, H., Kurtz, R. J. The transport and fate of helium in nanostructured ferritic alloys at fusion relevant He/dpa ratios and dpa rates. *J.Nuc. Mater.* ; 367-370:399 (2007)
- [83] Diaz de la Rubia, T., Zbib, H. M., Victoria, M., Wright, A., Khraishi, T., Caturla, M. Flow Localization in Irradiated Materials: A Multiscale Modeling Approach. *Nature*; 406:871; (2000)
- [84] Khraishi, T., Zbib, H. M., Diaz de la Rubia, T., Victoria, M. Modeling of Flow Localization and Hardening In Irradiated Materials Using Discrete Dislocation Dynamics (DD). *Acta. Metall.* (2000).
- [85] Khraishi, T., Zbib, H. M., Diaz de la Rubia, T., Victoria, M. Localized Deformation and Hardening In Irradiated Metals: Three-Dimensional Discrete Dislocation Dynamics Simulations., *Metall. Mater. Trans.* 33B:285; (2002)
- [86] Gilbert, M. R., Queyreau, S., Marian J. Stress and temperature dependence of screw dislocation mobility in α -Fe by molecular dynamics. *Phys. Rev. B*; 84:174103; (2011)
- [87] Zbib H. M., de La Rubia T. D., Rhee, M., Hirth, J. P. 3D Dislocation Dynamics: Stress-Strain behavior and Hardening Mechanisms in FCC and BCC Metals. *J. Nuc. Mater.*; 276 154; (2000)
- [88] Mastorakos, I., Le, L., Zeine, M., Zbib, H. M., Khaleel, M. Multiscale modeling of irradiation induced hardening. In: α -Fe, Fe-Cr and Fe-Ni Systems. In: α -Fe, Fe-Cr and Fe-Ni Systems, in Basic Actinide. Science and Materials for Nuclear Applications. In: J.K. Gibson SKM, E.D. Bauer, L. Soderholm, T. Fanghaenel, R. Devanathan, A. Misra, C. Trautmann, B.D. Wirth, editor. MRS, vol. 1264: MRS, (2010).
- [89] Mastorakos, I., Zbib, H. M., Khaleel, M. On the interaction of an edge dislocation with spherical voids in α -Fe and Fe-Ni systems. *Computational Materials Science*. Submitted (2011).
- [90] Hiratani, M., Zbib, H. M., Wirth, B. Interaction of Glissile Dislocations with Perfect and Truncated Stacking Fault Tetrahedra in Irradiated Materials. *Phil Mag.*; 82:2709; (2002)
- [91] Hiratani, M., Zbib, H. M., Khaleel, M. A. Modeling of Thermally Activated Dislocation Glide and Plastic Flow through Local Obstacles. *Int. J. Plasticity*; 19 1271; (2002)
- [92] Li, D.S., Zbib, H. M., Garmestani, H. S., Khaleel, M., Sun X. Modeling of Irradiation Hardening of Polycrystalline Materials. *Comp. Mater. & Cont.* 50 2496; (2010)

- [93] Ghoniem, N. M., Singh, B. N., Sun, L.Z., de la Rubia, T. D. Interaction and accumulation of glissile defect clusters near dislocations. *Journal of Nuclear Materials*; 276:166; (2000)
- [94] Wang, Z. Q., Beyerlein, I. J. An atomistically-informed dislocation dynamics model for the plastic anisotropy and tension-compression asymmetry of bcc metals. *Int. J. Plasticity*; 27:1471; (2011)
- [95] Mastorakos, I., Zbib, H. M., Khaleel, M. The effect of copper and nickel concentration on the mobility of edge dislocations in Fealloys. *Mat Sc Eng.*; Submitted; (2011)
- [96] Li, D.S., Zbib, H., Garmestani, H., Sun, X., Khaleel, M. A Hierarchical Upscaling Method for Predicting Strength of Materials under Thermal, Radiation and Mechanical loading - Irradiation Strengthening Mechanisms in Stainless Steels. Richland: Pacific Northwest National Laboratory, (2011).
- [97] Mastorakos, I. N., Zbib, H. M. A multiscale approach to study the effect of chromium and nickel concentration in the hardening of iron alloys. *Journal of Nuclear Materials* 449 101-110; (2014)
- [98] Xia, Y. Z., Bei, H., Gao, Y.F., Catoor, D., and George, E. P. Synthesis, characterization, and nanoindentation response of single crystal Fe–Cr–Ni alloys with FCC and BCC structures. *Materials Science & Engineering A* 6114) 177–187 (2014).
- [99] Joa, M., Mo Koo, Y., Lee, B., Johansson, B., Vitos, L., and Kwon, S. K. Theory for plasticity of face-centered cubic metals. *PNAS*, vol. 111, no. 18, 6560–6565 (2014)
- [100] Narayan, R.J., Kumta, P.N., Sfeir, C., Lee, D.H., Olton, D., Choi, D. W. Nanostructured ceramics in medical devices: applications and prospects. *JOM* 56 38-43 (2004)
- [101] Chevalier, J., Gremillard, L. Ceramics for medical applications: a picture for the next 20 years, *J. Eur. Ceram. Soc.* 29 1245–1255 (2009)
- [102] Zhao, Y., Qian, J., Daemen, L. L., Pantea, C., and Zhang, J. Enhancement of fracture toughness in nanostructured diamond–SiC composites. *Appl. Phys. Lett.* 84, 1356 (2004).
- [103] Zhang, S., Sun, D., Fu, Y., Du, H. Recent advances of super hard nanocomposite coatings: a review. *Surf. Coat. Technol.* 167, 113 (2003).
- [104] Siegel, R.W. In *Nanomaterials: Synthesis, Properties and Applications*, A. S. Edelstein, R. C. Cammarata, Eds. (IOP, Bristol), pp. 201–218. (1996)
- [105] Li, J., Yip, S. Atomistic Measures of Materials Strength. *Comput. Model. Eng. Sci.* 3, 219 (2002).
- [106]. Knapp, J.A., Follstaedt, D.M. Hall Petch relationship in pulsed-laser deposited nickel films, *J. Mater. Res.* 19, 218 (2004).
- [107] Schiotz, J., Vegge, T., Di Tolla, F. D and Jacobsen, K.W. Atomic-scale simulations of the mechanical deformation of nanocrystalline metals. *Phys. Rev. B* 60, 11971-83 (1999)

- [108] Shan, Z., Stach, E. A., Wieszorek, J. M. K., Knapp, J. A., Follstaedt, D. M., Mao, S. X. Grain Boundary-Mediated Plasticity in Nanocrystalline Nickel. *Science* 305, 654 (2004).
- [109] Szlufarska, I., Nakano, A., and Vashishta, P. A Crossover in the Mechanical Response of Nanocrystalline Ceramics. *Science* 309:911 (2005).
- [110] Parker, E.R., Pask, J. A., Washburn, A. E., Gorum, A. E. and Luhman, W. Ductile Ceramics -A High-Temperature Possibility. *J. Metals*, 10 [5] 351-53 (1958)
- [111] Stokes, R. J., Johnston, T. L, and Li, C. H. Crack Formation in Magnesium Oxide Single Crystals. *Phil. Mag.* 8; 3 31; 718-25 (1958)
- [112] Gilman, J. J. Dislocation Sources in Crystals. *J. Appl. Phys.*, 30; 10 1584-94 (1959)
- [113] Washburn, J., Gorum, A. E, and Parker, E. R. Cause of Cleavage Fractures in Ductile Materials. *Trans AIME*, 215; 4 230-37 (1959)
- [114] Johnston, W. G, and Gilman, J. J., Dislocation Velocities, Dislocation Densities, and Plastic Flow in Lithium Fluoride Crystals. *J. Appl. Phys.*, 30; 2 129-44 (1959)
- [115] Hulse, C. O., Pask, J. A. Mechanical Properties of Magnesia Single Crystals in Compression. *J. Am. Cer. Soc.*, 43; 7 373-78 (1960)
- [116] Stokes, R. J and Li, C. H. Dislocations and the Tensile Strength of Magnesium Oxide. *Journal of the American Ceramics Society*, 46: 423-434 (1963)
- [117] Takeuchi, S., Koizumi, H., Suzuki, T. Peierls stress and kink pair energy in NaCl type crystals, *Mater. Sci. Eng. A* 521 90-93 (2009)
- [118] Sato, F., Sumino, K. The yield strength and dynamic behaviour of dislocations in MgO crystals at high temperatures. *J. Mater. Sci.* 15, 1625-1634 (1980)
- [119] Haasen, P., Barthel, C., Suzuki, T. Choice of slip system and peierls stresses in the NaCl structure. In: Suzuki, H., Ninomiya, T., Sumino, K., Takeuchi, S. (Eds.), *Dislocations in Solids*. University of Tokyo Press, Tokyo, pp. 455-462 (1985)
- [120] Appel, F., Wielke, B., 1985. Low temperature deformation of impure MgO single crystals. *Mater. Sci. Eng.* 73, 97-103 (1985)
- [121] Messerschmidt, U. *Dislocation dynamics during plastic deformation*. Springer, Berlin (2010)
- [122] Haasen, P., Messerschmidt, U., Skrotzki, W. Low energy dislocation structures in ionic crystals and semiconductors. *Mater. Sci. Eng. A* 81, 493-507 (1986)
- [123] Amodeo, J., Carrez, P., Cordier, P. Modelling the effect of pressure on the critical shear stress of MgO single crystals. *Philos. Mag.* 92, 1523-1541 (2012)

- [124] Amodeo, J., Carrez, P., Devincere, B., Cordier, P. Multiscale modelling of MgO plasticity. *Acta Mater.* 59, 2291-2301 (2011)
- [125] Copley, S., Pask, J. Plastic deformation of MgO single crystals up to 1600 C. *J. Am. Ceram. Soc.* 48, 139-146 (1965)
- [126] Day, R., Stokes, R. Mechanical behavior of magnesium oxide at high temperatures. *J. Am. Ceram. Soc.* 47, 493-503 (1964)
- [127] Dong, Z., Huang, H., Kang, R. An investigation of the onset of elastoplastic deformation during nanoindentation in MgO single crystal (001) and (110) planes. *Mater. Sci. Eng. A* 527, 4177-4184 (2010)
- [128] Miller, R., Shenoy, V. Size-dependent elastic properties of nanosized structural elements. *Nanotech* 11 139-147, (2000)
- [129] Gilbert, B. Nuang, F., Zhang, H. Z., Waychunas, G. A. Banfield, J. F. Nanoparticles: strained and stiff. *Science* 305 651-654 (2004)
- [130] Greer, J., Nix, W. Nanoscale gold pillars strengthened through dislocation starvation, *Phys. Rev. B* 73 245410, (2006)
- [131] Parthasarathy, T. A., Rao, S. I. Dimiduk, D. M., Uchic, M. D., Trinkle, D. R. Contribution to size effect of yield strength from the stochastics of dislocation source lengths in finite samples. *Scripta Mater.* 56, 313-316 (2007)
- [132] Korte, S., Clegg, W. J. Micropillar compression of ceramics at elevated temperatures. *Scripta Mater.* 60 807-810 (2009)
- [133] Howie, P., Korte, S., Clegg, W. Fracture modes in micropillar compression of brittle crystals. *J. Mater. Res.* 27, 141-151 (2012)
- [134] Calvie, E., Joly-Portuz, L., Esnouf, C., Clement, P., Garnier, V. Chevalier, J., et al., Real time TEM observation of alumina ceramic nano-particles during compression. *J. Eur. Ceram. Soc.* 32 2067-2071 (2012)
- [135] Shin, C., Jin, H. H., Kim, W. J., Park, J. Y. Mechanical properties and deformation of cubic silicon carbide micropillars in compression at room temperature. *J. Am. Ceram. Soc.* 95, 2944-2950 (2012)
- [136] Issa, I., Amodeo, J., Réthoré, J., Joly-Pottuz, L., Esnouf, C., Morthomas, J., M. Perez, J., Chevalier, J., and Masenelli-Varlot, K. In situ investigation of MgO nanocube deformation at room temperature. *Acta Materialia* 86, 295-304 (2015)
- [137] Metropolis, N., Rosenbluth, A., W., Rosenbluth, M. N., Teller, A. H, and Teller, E. Equation of State Calculations by Fast Computing Machines *J. Chem. Phys.* 21, 1087 (1953).

- [138] Haile, J. M. *Molecular Dynamics Simulation. Elementary Methods*. John Wiley & Sons, New York, (1977).
- [139] Verlet, L. Computer "Experiments" on Classical Fluids I. Thermodynamical Properties of Lennard-Jones Molecules. *Phys. Rev.* 159, 98-103 (1967).
- [140] Berendsen, H.J.C., van Gunsteren W. F. *Practical Algorithms for Dynamics Simulations in Molecular-Dynamics Simulations of Statistical-Mechanics Systems*, Ciccotti G., Hoover W. G., Eds., North-Holland, Amsterdam, (1986).
- [141] Swope, W. C., Andersen, H. C., Berens, P. H., and Wilson, K. R. A computer simulation method for the calculation of equilibrium constants for the formation of physical clusters of molecules: Application to small water clusters. *J. Chem. Phys.* 76, 637 (1982).
- [142] Beeman, D. Some Multistep Methods for Use in Molecular Dynamics Calculations. *J. Comput. Phys.*, 20, 130 (1976).
- [143] Hockney, R. W. The potential calculation and some applications, *Methods in Computational Physics* vol. 9 pp. 135-211 Academic Press, New York (1970)
- [144] Gear, C. W. *Numerical Initial Value Problems in Ordinary Differential Equations*. Prentice Hall, Englewood Clis, NJ, Chapter 9 (1971)
- [145] Ercolessi, F. A molecular dynamics primer. Spring College in Computational Physics, ICTP, Trieste, June 1997. WWW:<http://www.fisica.uniud.it/~ercolessi/MD/>
- [146] Yip, V., Elber, R. Calculations of a list of neighbors in Molecular Dynamics simulations. *Journal of Computational Chemistry* Vol. 10, Issue 7, pages 921-927, (1989).
- [147] Hünenberger, P. H. Thermostat Algorithms for Molecular Dynamics Simulations. *Adv. Polym. Sci.* 173:105–149 (2005).
- [148] Berendsen, H. J. C.; Postma, J. P. M.; van Gunsteren, W. F.; DiNola, A.; Haak, J. R. Molecular-Dynamics with Coupling to an External Bath. *Journal of Chemical Physics* 81 (8): 3684–3690, (1984).
- [149] Andersen, H.C. Molecular dynamics at constant pressure and/or temperature. *J. Chem. Phys.*, 72:2384-2393, (1980).
- [150] Grest, G. S. and Kremer, K. Molecular-dynamics simulation for polymers in the presence of a heat bath. *Phys. Rev. A*, 33(5). 3628-3631, (1986).
- [151] Nikunen, P., Karttunen, M., and Vattulainen, I. How would you integrate the equations of motion in dissipative particle dynamics simulations? *Comput. Phys. Comm.* 153(3), 407-423 (2003).
- [152] T. Soddemann, B. Dünweg, and K. Kremer. Dissipative particle dynamics: A useful thermostat for equilibrium and nonequilibrium molecular dynamics simulations. *Phys. Rev. E*, 68(4), 046702 (2003).
- [153] Nose, S. A. Unified formulation of the constant temperature molecular-dynamics methods. *Journal of chemical physics* 81 (1). 511–519. (1984).

- [154] Hoover, W. G. Canonical dynamics: Equilibrium phase-space distributions. *Phys. Rev. A* (American Physical Society) 31 (3), 1695–1697. (1985).
- [155] Uline, M. J., and Corti, D. S. Molecular Dynamics at Constant Pressure: Allowing the System to Control Volume Fluctuations via a “Shell” Particle. *Entropy* 15, 3941-3969, (2013).
- [156] Nosé, S., and Klein, M. L. Constant pressure molecular dynamics for molecular systems. *Molecular Physics* 50 (5), 1055-1076, (1993).
- [157] Parrinello, M., Rahman, A. Polymorphic transitions in single crystals: A new molecular dynamics method. *Journal of Applied Physics*, Vol. 52, Issue 12, pp.7182-7190. (1981).
- [158] Polak, E., and Ribière, G. Note sur la convergence de méthodes de directions conjuguées. *Revue Francaise d'Informatique et de Recherche Opérationnel* 16, 35-43, 1969.
- [159] Nash, S. G. A survey of truncated-newton methods. *Journal of Computational and Applied Mathematics*, 124:45–59, (2000).
- [160] Debye, P., "Näherungsformeln für die Zylinderfunktionen für große Werte des Arguments und unbeschränkt veränderliche Werte des Index". *Mathematische Annalen* 67 (4): 535–558, English translation in Debye, Peter J. W. *The collected papers of Peter J. W. Debye*, Interscience. Publishers, Inc., New York, ISBN 978-0-918024-58-9, MR 0063975. (1954)
- [161] Sheppard, D., Terrell, Rye & Henkelmana, G. Optimization methods for finding minimum energy paths. *J. Chem. Phys.* 128, 134106, (2008).
- [162] Bitzek, E., Koskinen, P., Gähler, F., Moseler, M and Gumbusch P. Structural Relaxation Made Simple. *Phys Rev Lett*, 97, 170201, (2006).
- [163] Lennard-Jones, J. E. Cohesion. *Proceedings of the Physical Society*. 43, 461- 482, (1931)
- [164] Morse, P. M. Diatomic molecules according to the wave mechanics II. Vibrational levels. *Phys. Rev.* 34. pp. 57–64, (1929).
- [165] Finnis, M. W., Sinclair, J. E. A simple empirical N-body potential for transition metals. *Phil. Mag A*, 50, 45-55 (1984).
- [166] Daw, M. S., Foiles, S.M. and Baskes, M. I. The embedded-atom method: a review of theory and applications, *Materials Science Reports*, 9, 251-310 (1993).
- [167] Jacobsen, K. W., Nørskov, J.K., and Puska, M. Interatomic Interactions in the Effective Medium Theory, *Phys. Rev. B* 35, 7423 (1987).
- [168] Ercolessi, F., Parrinello, M., Tossati, E. Simulation of Gold in the Glue Model. *Philos. Mag. A* 58, 213 (1988).
- [169] Cleri, F., and Rosato, V. Tight-binding potentials for transition metals and alloys. *Phys. Rev. B*, 48(1) 22-33, (1993).

- [170] Sadigh, B., Erhart, P., Stukowski, A. & Caro, A. Composition-dependent interatomic potentials: A systematic approach to modelling multicomponent alloys. *Philosophical Magazine*. Vol. 89, No. 34-36, 3371–3391, (2009).
- [171] Stukowski, A., Sadigh, B., Erhart, P., and Caro, A. Efficient implementation of the concentration-dependent embedded atom method for molecular dynamics and Monte-Carlo simulations. *Modelling Simul. Mater. Sci. Eng.* 17 075005, (2009)
- [172] Feynman, R. P., Leighton, R. B., & Sands, M. L. *Six Easy Pieces: Essentials of Physics Explained by Its Most Brilliant Teacher*.
- [173] Buckingham, R. A. The Classical Equation of State of Gaseous Helium, Neon and Argon, *Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Mathematical and Physical Sciences* 168 pp. 264-283 (1938).
- [174] Fennell, C. J. and Gezelter, J. D. Is the Ewald summation still necessary? Pairwise alternatives to the accepted standard for long-range electrostatics, *J. Chem. Phys.* 124(23), 234104, (2006)
- [175] Dorsett, H; White, A. Overview of Molecular Modelling and Ab initio Molecular Orbital Methods Suitable for use with Energetic Materials. <http://www.dsto.defence.gov.au/publications/2271/DSTO-GD-0253.pdf>
- [176] Daw, M. S. & Baskes, M. Embedded-atom method - Derivation and application to impurities, surfaces, and other defects in metals. *Phys. Rev. B.* 29.6443. (1984)
- [177] Horstemeyer, M. F., Baskes, M. I., Plimpton, S. J. Length scale and time scale effects on the plastic flow of fcc metals. *Acta Materialia* 49 (20), 4363-4374 (2001).
- [178] Caro, A., Crowson, D. A., and Caro, M. Classical many-body potential for concentrated alloys and the inversion of order in iron-chromium alloys. *Phys. Rev. Lett.*, 95:075702, (2005).
- [179] Olsson, P., Wallenius, J., Domainc, C., Nordlund, K., and Malerba, L. Two-band modeling of α -prime phase formation in Fe-Cr. *Phys. Rev. B*, 72:214119, (2005).
- [180] Ackland, G. J., and Reed, S. K. Two-band second moment model and an interatomic potential for caesium. *Phys. Rev. B*, 67(17) 174108, (2003).
- [181] Caro, A., Caro, M., Lopasso, E. M., and Crowson, D. A. Implications of ab initio energetics on the thermodynamics of Fe-Cr alloys. *Appl. Phys. Lett.*, 89(12) 121902, (2006).
- [182] Lavrentiev, M. Yu., Drautz, R., Nguyen-Manh, D., Klaver, T. P. C., and Dudarev, S. L. Monte Carlo study of thermodynamic properties and clustering in the bcc Fe-Cr system. *Phys. Rev. B*, 75(1):014208, (2007).
- [183] Erhart, P., Caro, A., Caro, M., and Sadigh, B. Short-range order and precipitation in Fe-rich Fe-Cr alloys: Atomistic off-lattice Monte-Carlo simulations. *Phys. Rev. B*, 77(13):134206, (2008).
- [184] Bonny, G., Erhart, P., Caro, A., Pasianot, R. C., Malerba, L., and Caro, M.. The influence of short range order on the thermodynamics of Fe-Cr alloys. *Modelling Simul. Mater. Sci. Eng.*, 17:025006, (2009).

- [185] Mendeleev, M. I., Han, S., Srolotitz, D. J., Ackland, G. J., Sun, D.Y., and Asta, M. Development of new interatomic potentials appropriate for crystalline and liquid iron. *Phil. Mag. A*, Vol. 83, 3977 (2003).
- [186] Wallenius, J., Olsson P., Lagerstedt, C., Sandberg, N., Chakarova, R., and Pontikis, V. Modeling of chromium precipitation in Fe-Cr alloys. *Phys. Rev.* 69, 094103 (2004).
- [187] Cai, W., Li, J., Yipp, S. *Comprehensive Nuclear Materials - Modelling Section* (R. Stoler, Editor). Chapter 128 Molecular Dynamics. http://micro.stanford.edu/wiki/Comprehensiven_Nuclear/_Materials/_MD/_Case/_Studies.
- [188] <http://www.ctcms.nist.gov/potentials/Al.html>
- [189] Polak, E., Ribière, G. Note sur la convergence des méthodes de directions conjuguées, *Rev. Francaise Inform. Recherche Opert.* 16 35–43 (1969)
- [190] Polyak, B. T. The conjugate gradient method in extreme problems, *USSR Comput. Math. Math. Phys.* 9 94–112 (1969)
- [191] Kittel, Charles. *Introduction to Solid State Physics* 8th Edition. John Willey and Sons, Hoboken NJ, (2005).
- [192] Dudarev, S. L., Derlet, P. M. A “magnetic” potential for molecular dynamics simulations. *J. Phys.: Condens. Matter* 17 7090, (2005)
- [193] Mehl, M. J., Papaconstantopoulos, A. Applications of a tight-binding total energy method for transition and noble metals: Elastic constants, vacancies, and surfaces of monoatomic metals. *Phys. Rev. B* 54, 4519-30 (1996)
- [194] Parinello, M., Rahman, A. Strain fluctuations and elastic constants. *J. Chem. Phys.* 76 2662, (1982)
- [195] Sprik, M., Impey R. W., Klein, M. L. Second-order elastic constants for the Lennard-Jones solid. *Phys. Rev. B* 29, (1984)
- [196] Ray, J. R. Elastic constants and statistical ensembles in molecular dynamics. *Compt. Phys. Rep.* 8 109, (1988)
- [197] Ray, J. R. Fluctuations and thermodynamic properties of anisotropic solids. *J. Appl. Phys.* 53 6441, (1982)
- [198] Ray, J. R., Moody, M. C., Rahman, A. Molecular dynamics calculation of the elastic constants for a crystalline system in equilibrium. *Phys. Rev. B* 32 733, (1985).
- [199] Yoshimoto, Papakonstantopoulos, G. J., Lutsko, J. F., de Pablo, J. J. Statistical calculation of elastic moduli for atomistic models. *Phys. Rev. B* 71 84108, (2005)
- [200] Gao, G., Workum, K.V., Schall, J. D., Harrison, J. A. Elastic constants of diamond from molecular dynamics simulations *J. Phys.: Condens. Matter* 18 S1737, (2006)
- [201] Wen, M., Barnoush, A., Yokogawa, K. Calculation of a cubic single-crystal elastic constants from single atomistic simulation: Hydrogen effect and elastic constants of nickel. *Comp. Phys. Com.* 182 1621-1625, (2011).

- [202] Zhang, H., Johansson, B., Vitos, Levente. *Ab initio* calculations of elastic properties of bcc Fe-Mg and Fe-Cr random alloys. Phys. Rev. B 79, 224201 (2009)
- [203] Adams, J. J., Agosta, D. S., Leisure, R. G., Ledbetter, H. Elastic constants of monocrystal iron from 3 to 500 K: J. Appl. Phys. 100, 113530 (2006).
- [204] Simmons, G., Wang, H. Single Crystal Elastic Constants and Calculated Aggregate Properties: A Handbook, 2nd ed. (Mit Press, Cambridge, Ma. (1971).
- [205] Matthai, C. C., Grout, P. J., March, N. H. Interatomic forces in the bcc transition metals. J. Phys. Chem Solids 42, 317 (1981).
- [206] Johnson, R. A., Oh, D. J. Mater. Analytic embedded atom method model for bcc metals, J. Mater. Res. 4, 1195-1201 (1989).
- [207] Pasianot, D., Farkas, D., Savino, E. J. Empirical many-body interatomic potential for bcc transition metals. Phys. Rev. B 43, 6952. (1991).
- [208] Nix, F., Mac Nair, D. The Thermal Expansion of Pure Metals: Copper, Gold, Aluminum, Nickel and Iron. Phys. Rev., vol. 60, pp. 597-605 (1941)
- [209] White, G., Roberts, R., Fawcett, E. J. Thermal expansion of Cr and Cr-V alloys. I. Experiment. Phys. F: Met. Phys 16, 449 (1986)
- [210] Fawcett, E., Spin-density-wave antiferromagnetism in chromium. Rev. Mod. Phys. 60, 209 (1988).
- [211] Bolef, D. I., De Klerk, J., Anomalies in the elastic constants and thermal expansion of chromium single crystals. Phys. Rev. Vol. 129, 3 (1963).
- [212] White, G. K., and Andrikidis, C. Thermal expansion of chromium at high temperature. Phys. Rev. B. Vol. 53, Num. 13. (1996)
- [213] Bilalbegović, G. Structural and electronic properties of MgO nanotube clusters. Physical Review B, 70, 045407 (2004).
- [214] Zhu, Q., Oganov, A. R., and Lyakhova, A. O. Novel stable compounds in the Mg-O system under high pressure. Phys. Chem. Chem. Phys. 15, 7696 (2013).
- [215] Oganov, A. R., Gillan, M. J. and Price, G. D. Ab initio lattice dynamics and structural stability of MgO. J. Chem. Phys. 118, 10174-10182 (2003).
- [216] Zhu, Q., Oganov, A. R., and Lyakhova, A. O. Novel stable compounds in the Mg-O system under high pressure. Phys. Chem. Chem. Phys. 15, 7696 (2013).
- [217] Pauli, W. Über den Zusammenhang des Abschlusses der Elektronengruppen im Atom mit der Komplexstruktur der Spektren (On the Connexion between the Completion of Electron Groups in an Atom with the Complex Structure of Spectra), Z. Phys. 31:765 (1925)
- [218] London, F. Zur Theorie und Systematik der Molekularkräfte. Zeitschrift für Physik, 63, 245-279, (1930a)
- [219] London, F. Über einige Eigenschaften und Anwendungen der Molekularkräfte. Zeitschrift für Physikalische Chemie B, 11, 222-251, (1930b)

- [220] Brown, I. D. The chemical bond in inorganic chemistry: the bond valence model (Reprint. ed.). New York: Oxford University Press, (2002)
- [221] Chen, J., Wang, X., Wang, H. and Lee, J. D. Multiscale modeling of dynamic crack propagation. *Engineering Fracture Mechanics* 77, 736–743, (2010)
- [222] Roux, B. and Simonson, T. Implicit solvent models. *Biophys. Chem.* 78, (1999).
- [223] Sagui, C., and Darden, T. A. Molecular dynamics simulations of biomolecules: long-range electrostatic effects. *Annu. Rev. Biophys. Biomol. Struct.* 28, 155 (1999).
- [224] Tobias, D. J. Electrostatics calculations: recent methodological advances and applications to membranes. *Curr. Opin. Struct. Biol.* 11, 253 (2001).
- [225] Born, M. Z. *Phys.* 1, 45 (1920).
- [226] Grossfield, A.; Sachs, J.; Woolf, T. B. Dipole lattice membrane model for protein calculations. *Proteins* 41, 211 (2000).
- [227] Ewald, P. P. Die Berechnung optischer und elektrostatischer Gitterpotentiale (Evaluation of optical and electrostatic lattice potentials). (Leipzig) 64, 253 (1921).
- [228] Steinbach, P. J., and Brooks, B. R. New Spherical Cutoff Methods for Long-Range Forces in Macromolecular Simulation. *J. Comput. Chem.* 15,667 (1994).
- [229] Onsager, L. Electric Moments of Molecules in Liquids *J. Am. Chem. Soc.* 58, 1486 (1936).
- [230] Rokhlin, V. Rapid solution of integrals equations of classical potential theory. *J. Comput. Phys.* 60, 187 (1985).
- [231] Hockney, R. W., and Eastwood, J. W. *Computer Simulation Using Particles* (McGraw-Hill, New York, 1981).
- [232] Shimada, J., Kaneko, H. and Takada, T. Performance of fast multipole methods for calculating electrostatic interactions in biomolecular simulations. *J. Comput. Chem.* 14,867 (1993).
- [233] Luty, B. A., Davis, M. E., Tironi, I. G. and van Gunsteren W. F. A comparison of particle-particle, particle-mesh and Ewald methods for calculating electrostatic interactions in periodic molecular systems. *Mol. Simul.* 14, 11 (1994).
- [234] Luty, B. A., Tironi, I. G. and van Gunsteren, W. F. Lattice-sum methods for calculating electrostatic interactions in molecular systems. *J. Chem. Phys.* 103, 3014 (1995).
- [235] Darden, T., York, D. and Pedersen, L. Particle mesh Ewald: An $N \log(N)$ method for Ewald sums in large systems *J. Chem. Phys.* 98, 10089 (1993).
- [236] Essmann, U., Perera, L., Berkowitz, M. L., Darden, T., Lee, H. and Pedersen, L. G. A smooth particle mesh Ewald method. *J. Chem. Phys.* 103, 8577 (1995).
- [237] Roberts, J. E. and J. Schnitker, J. How the unit cell surface charge distribution affects the energetics of ion-solvent interactions in simulations. *J. Chem. Phys.* 101, 5024 (1994).
- [238] Roberts, J. E. and J. Schnitker, J. Boundary conditions in simulations of aqueous ionic solutions: a systematic study *J. Phys. Chem.* 99, 1322 (1995).

- [239] Luty, B. A. and van Gunsteren, W. F. Calculating electrostatic interactions using the particle-particle particle-mesh method with nonperiodic long-range interactions. *J. Phys. Chem.* 100, 2581 (1996).
- [240] Hünenberger, P. H., and Mc Cammon, J. A. Ewald artifacts in computer simulations of ionic solvation and ion-ion interaction: A continuum electrostatics study. *J. Chem. Phys.* 110, 1856 (1999).
- [241] Hünenberger, P. H., and Mc Cammon, J. A. Effect of artificial periodicity in simulations of biomolecules under Ewald boundary conditions: A continuum electrostatics study. *Biophys. Chem.* 78, 69 (1999).
- [242] Weber, W., Hünenberger P. H. and Mc Cammon, J. A. Molecular Dynamics Simulations of a Polyalanine Octapeptide under Ewald Boundary Conditions: Influence of artificial periodicity on peptide conformation. *J. Phys. Chem. B* 104, 3668 (2000)
- [243] Wolf D., Keblinski P., Phillpot S. R., Eggebrecht J. Exact method for the simulation of Coulombic systems by spherically truncated, pairwise r^{-1} summation. *J. Chem. Phys.*, 110, 8254 (1999).
- [244] Zahn, D., Schilling, B. and Kast, S. M. J. Enhancement of the Wolf damped Coulomb potential: Static, dynamic and dielectric properties of liquid water from molecular simulations. *Phys. Chem. B* 106, 10725, (2002).
- [245] Voronoi, G. F. Nouvelles applications des paramètres continus á la théorie des formes quadratiques. *J. reine angew. Math.* 133, 97-178, (1907).
- [246] Okabe, A.; Boots, B.; and Sugihara, K. *Spatial Tessellations: Concepts and Applications of Voronoi Diagrams*, 2nd ed. New York: Wiley, (2000).
- [247] Aurenhammer, F. and Klein, R. Voronoi Diagrams. Ch. 5 in *Handbook of Computational Geometry* (Ed. J.-R. Sack and J. Urrutia). Amsterdam, Netherlands: North-Holland, pp. 201-290, (2000).
- [248] de Berg, M., Cheong, O., van Kreveld, M., and Overmars M. *Computational Geometry Algorithms and Applications Third Edition*. Springer-Verlag Berlin Heidelberg. (2008).
- [249] <http://people.seas.harvard.edu/~chr/research/voronoi/>
- [250] <http://www.qhull.org/>
- [251] Speltzler, H. A. and D. L. Anderson, Discrepancies in elastic constant data for MgO polycrystals and single crystals. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1971. 54: p. 520-5.
- [252] Parker, E. R., *Mechanical Properties of Engineering Ceramics*, ed. W.W. a.P. Kriegel, H. 1961, Inter-science, NY. 61.
- [253] Hulse, C. O. and J. A. Pask, Mechanical properties of magnesia single crystals in compression. *Journal of American Ceramic Society*, 1960. 43: p. 373-84.
- [254] Hulse, C. O., S. M. Copley, and J.A. Pask, Effect of crystal orientation on plastic deformation of magnesium oxide. *Journal of American Ceramic Society*, 1963. 46: p. 317-322.

- [255] Wang, J. H., Li, J., Yip, S., Phillpot, S., and Wolf, D. Mechanical instabilities of homogeneous crystals. *Phys. Rev. B*, 52:12627-12635, (1995).
- [256] Arya, S., Malamatos, T., and Mount, D. M. Space-Efficient Approximate Voronoi Diagrams, *Proc. 34th ACM Symp. On Theory of Computing*. pp. 721-730. (2002).
- [257] http://www.tf.uni-kiel.de/matwis/amat/def_en/
- [258] http://home.iitk.ac.in/~anandh/Ebook/Chapter_5b_Crystal_Imperfections_dislocations.ppt
- [259] <http://2012books.lardbucket.org/books/principles-of-general-chemistry-v1.0/s16-04-effects-in-crystals.html>
- [260] Hull, D. and Bacon, D. J. *Introduction to Dislocations*. Pergamon Press, Oxford (1984)
- [261] Stukowski, A. *Crystal Analysis Tool User's Manual*. stukowski@mm.tu-darmstadt.de. Dec. (2013).
- [262] Stukowski, A., and Albe, K. Extracting dislocations and non-dislocation crystal defects from atomistic simulation data *Modelling Simul. Mater. Sci. Eng.* 18, 085001 (2010).
- [263] Stukowski, A., Bulatov, V. V. and Arsenlis, A. Automated identification and indexing of dislocations in crystal interfaces *Modelling Simul. Mater. Sci. Eng.* 20, 085007 (2012)
- [264] Delaunay, B. Sur la sphere vide. A la memoire de Georges Voronoi. *Izvestia Akademii Nauk SSSR, Otdelenie Matematicheskikh i Estestvennykh Nauk (Bulletin of Academy of Sciences of the USSR)*, 7, 793-800, (1934)
- [265] Lee, D. T., Schachter, B. Two Algorithms for Constructing Delaunay Triangulations. In *International Journal of Computer Information Sciences*, 9(3): 219-242, (1980)
- [266] Lutsko, J. F. Stress and elastic constants in anisotropic solids: molecular dynamics techniques. *Journal of applied physics* 64 (3), 1152-1154. (1988)
- [267] Zou, Y., Spolenak, R. Size-dependent plasticity in micron- and submicron-sized ionic crystals. *Philosophical Magazine Letters*. Vol. 93 Issue 7, 1-8 (2013)
- [268] Nye, J. F. *Physical Properties of Crystals: Their Representation by Tensors and Matrices*. Oxford University Press, New York. (1957), (1985).
- [269] Gao, G., Workum, K.V., Schall, J.D., Harrison, J.A. Elastic constants of diamond from molecular dynamics simulations. *J. Phys. Condens. Matter* 18 S1737. (2006)
- [270] Utt, Kainen L., Rivero, P., Mehboudi, M., Harriss, E. O., Mario F. Borunda, M.F., Pacheco San Juan A.A and Barraza-Lopez, S. Intrinsic Defects, Fluctuations of the Local Shape, and the Photo Oxidation of Black Phosphorus. *ACS Central Science*. <http://pubs.acs.org/journal/acscii> (2015)
- [271] Pacheco A. A., Batra R. C. Changes in internal stress distributions during yielding of square prismatic gold nano-specimens. *Acta Materialia* 58, 3131-3161, (2010).

- [272] Ericksen, J. L. On the Cauchy–Born Rule. *Mathematics & Mechanics of Solids* 13: 199-220. (2008)
- [273] Tsai, D. H. The virial theorem and stress calculation in molecular dynamics. *Journal of Chemical Physics*, Volume 70, Issue 3, pp. 1375-1382 (1979).
- [274] Zhou, M. A new look at atomistic virial stress: on continuum-molecular system equivalence. *Proc Roy. Soc. Lond. A*; 459: 2347–62. (2003)
- [275] Ogata, S., Li, J., Hirotsuki, N., Shibutani, Y., Yip, S. Ideal shear strain of metals and ceramics. *Phys Rev B*; 70(10):104-104. (2004).
- [276] Shen, S., Atluri, S. N. Atomic-level stress calculation and continuum-molecular system equivalence, *CMES-Computer Modeling in Engineering & Sciences*. 16 (1): 91-104. (2004).
- [277] Delph, T. J. Conservation laws for multibody interatomic potentials. *Modelling Simul. Mater. Sci. Eng.* 13 585 (2005)
- [278] Heinz, H. Calculation of local and average pressure tensor in molecular simulation. *Mol. Simul.* 33(9): 747–58. (2007).
- [279] Gullett, P. M., Horstemeyer, M. F., Baskes, M. I., Fang, H. A deformation gradient tensor and strain tensors for atomistic simulations. *Modell. Simul. Mater. Sci. Eng.* 16(1): 015001. (2008).
- [280] Zimmerman, J. A., Webb III, E. B., Hoyt, J. J., Jones, R. E, Klein, P. A., Bammann, D. J. Calculation of stress in atomistic simulation. *Modell. Simul. Mater. Sci. Eng.* 12(4):S319–32 (2004)
- [281] Zimmerman, J. A., Bammann, D. J., Gao, H. Deformation gradients for continuum mechanical analysis of atomistic simulations. *Int. J. Solids Struct.* 46(2): 238–53 (2009).
- [282] Hoover, W. G., Hoover, C. G., Lutsko J. F. Microscopic and macroscopic stress with gravitation and rotational forces. *Phys. Rev. E*, 79:036709, (2009).
- [283] Cormier, J., Rickman, J. M., Delph, T. J. Stress calculation in atomistic simulations of perfect and imperfect solids. *Journal of Applied Physics*, 89(1). 99-104 (2001).
- [284] Irving, J. H., Kirkwood, J. G. The statistical mechanical theory of transport processes, IV. The Equations of hydrodynamics. *J. Chem. Phys.* 18(6): 817–29 (1950)
- [285] Hardy, R. J. Formulas for determining local properties in molecular dynamics simulations: shock waves. *Journal of Chemical Physics* 76, 622–628 (1981).
- [286] Szefer, G. Molecular modelling of stresses and deformations in nanostructured materials. *International Journal of Applied Mathematics and Computer Science*. 14(4) 541-548(2004).
- [287] Sun, Z. H., Wang, X. X., Soh, A. K., Wu, H. A. On stress calculations in atomistic simulations. *Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering*, 14(3): p. 423-431 (2006).

- [288] Jiang, W; Batra, R. C. Molecular statics simulations of buckling and yielding of gold nanowires deformed in axial compression. *Acta Mater.* 57: 4921-32. (2009)
- [289] Root, S., Hardy, R. J., Swanson, D. R, Continuum predictions from molecular dynamics simulations: Shock waves. *J. Chem. Phys.* 118(7): 3161–5 (2003)
- [290] Wajnryb, E., Altenberger A. R., Dahler J. S. Uniqueness of the Microscopic Stress Tensor, *Journal of Chemical Physics*, 103(22): 9782–7 (1995).
- [291] Webb, E. B. III, Zimmerman, J. A., Seel, S. C. Reconsideration of continuum thermomechanical quantities in atomic scale simulations. *Math. Mech. Solids* 13, 221–266 (2008)