

TESIS CARRERA DE DOCTORADO EN CIENCIAS DE  
LA INGENIERÍA

**PROPIEDADES MECÁNICAS DE METALES  
NANOPOROSOS**

**Carlos J. Ruestes**  
**Doctorando**

**Dr. E.M. Bringa**  
Director

**Dr. G. Bertolino**  
Co-director

**Miembros del Jurado**

Dr. A. Caneiro (Instituto Balseiro, Centro Atómico Bariloche)

Dr. M. Idiart (Univ. Nac. de La Plata)

Dr. E. Lopasso (Instituto Balseiro, Centro Atómico Bariloche)

M.A.Sc. M. Ruda (Univ. Nac. del Comahue, Centro Atómico Bariloche)

Dr. F. Teruel (Instituto Balseiro, Centro Atómico Bariloche)

Abril de 2015

Centro Atómico Bariloche

Instituto Balseiro  
Universidad Nacional de Cuyo  
Comisión Nacional de Energía Atómica  
Argentina



A mis abuelos, Domingo, Pablo, María Nélica y María Josefa

A mis padres, José y María Cristina

A Melisa



# Índice de contenidos

|  |           |
|--|-----------|
| Índice de contenidos   | v         |
| Índice de figuras  | ix        |
| Índice de tablas   | xiii      |
| Resumen  | xv        |
| Abstract   | xvii      |
| <b>1. Introducción</b>   | <b>1</b>  |
| 1.1. Descripción del problema . . . . .  | 1         |
| 1.2. Antecedentes en las distintas escalas . . . . .                                       | 4         |
| 1.2.1. Modelos continuos para tratamiento de la porosidad . . . . .                        | 4         |
| 1.2.1.1. El modelo más simple . . . . .  | 4         |
| 1.2.1.2. Modelo de Gurson . . . . .  | 5         |
| 1.2.1.3. Modificaciones al modelo de Gurson . . . . .                                      | 7         |
| 1.2.2. Dinámica de dislocaciones y modelos aplicables a alta tasa de deformación . . . . . | 8         |
| 1.2.3. Cambio en la porosidad por efecto de las dislocaciones . . . . .                    | 16        |
| 1.2.3.1. Dislocaciones geoméricamente necesarias . . . . .                                 | 16        |
| 1.2.3.2. Crecimiento de poros por emisión de dislocaciones . . . . .                       | 16        |
| 1.2.4. Análisis atomístico de la porosidad . . . . .                                       | 20        |
| 1.2.4.1. Porosidad en monocristales . . . . .  | 20        |
| 1.2.4.2. Porosidad en policristales . . . . .  | 21        |
| 1.3. Objetivo de la tesis . . . . .  | 22        |
| 1.4. Estructura . . . . .  | 23        |
| <b>2. Metodología: Fundamentos de dinámica molecular</b>                                   | <b>25</b> |
| 2.1. Propósito . . . . .   | 25        |
| 2.2. ¿Qué entendemos por dinámica molecular? . . . . .                                     | 25        |
| 2.3. Etapas de una simulación . . . . .  | 26        |

---

|  |           |
|--|-----------|
| 2.4. LAMMPS . . . . .  | 30        |
| 2.5. Potencial de interacción . . . . .  | 30        |
| 2.6. Identificación de defectos . . . . .                                      | 33        |
| 2.7. Solicitaciones . . . . .  | 39        |
| 2.8. Escalas temporales y geométricas . . . . .                                | 40        |
| 2.9. Conclusiones . . . . .  | 40        |
| <b>3. Casos de estudio y resultados</b>  | <b>41</b> |
| 3.1. Propósito . . . . .   | 41        |
| 3.2. Resultados preliminares . . . . .   | 41        |
| 3.3. Estudio de la generación y propagación de las dislocaciones . . . . .     | 51        |
| 3.4. Efectos de la tasa de deformación . . . . .                               | 68        |
| 3.5. Efectos de la fracción de porosidad y tamaño de poros . . . . .           | 73        |
| 3.6. Comparación con resultados de ensayos de compresión con láser . . . . .   | 76        |
| 3.7. Conclusiones . . . . .  | 84        |
| <b>4. Comparaciones con otros modelos</b>                                      | <b>85</b> |
| 4.1. Propósito . . . . .   | 85        |
| 4.2. Comparación con el modelo de Gurson . . . . .                             | 85        |
| 4.3. Comparación con modelos basados en densidad de dislocaciones . . . . .    | 87        |
| 4.4. Comparación con modelos para alta tasa de deformación . . . . .           | 89        |
| 4.5. Discusión . . . . .   | 92        |
| 4.6. Conclusiones . . . . .  | 93        |
| <b>5. Estudio experimental y computacional de nanoespumas de celda abierta</b> | <b>97</b> |
| 5.1. Propósito . . . . .   | 97        |
| 5.2. Generalidades . . . . .   | 97        |
| 5.3. Caracterización experimental de las nanoespumas de Au . . . . .           | 98        |
| 5.3.1. Técnicas y equipos . . . . .  | 98        |
| 5.3.2. Material . . . . .  | 98        |
| 5.3.3. Resultados de microscopía electrónica de barrido . . . . .              | 99        |
| 5.3.4. Resultados de microscopía electrónica de transmisión . . . . .          | 101       |
| 5.3.5. Microscopía electrónica de transmisión de alta resolución. . . . .      | 103       |
| 5.3.6. Implicancias surgidas de la caracterización experimental . . . . .      | 104       |
| 5.4. Estudio computacional de espumas de celda abierta . . . . .               | 105       |
| 5.4.1. Descripción . . . . .   | 106       |
| 5.4.2. Resultados . . . . .  | 109       |
| 5.5. Conclusiones . . . . .  | 114       |

---

|   |            |
|---|------------|
| <b>6. Modelando la compactación de poros</b>  | <b>117</b> |
| 6.1. Propósito . . . . .  | 117        |
| 6.2. El modelo de compactación - deformación . . . . .                                  | 118        |
| 6.3. Propuesta de un nuevo modelo de compactación - deformación. . . . .                | 121        |
| 6.4. Estudio de sensibilidad de parámetros . . . . .                                    | 129        |
| 6.5. Conclusiones . . . . .   | 134        |
| <b>7. Conclusiones y trabajo futuro</b>   | <b>135</b> |
| 7.1. Conclusiones . . . . .   | 135        |
| 7.2. Recomendaciones de trabajo futuro . . . . .  | 138        |
| <b>A. Ajuste de parámetros del Algoritmo de Extracción de Dislocaciones<br/>    DXA</b> | <b>139</b> |
| <b>Bibliografía</b>   | <b>145</b> |
| <b>Publicaciones asociadas</b>  | <b>165</b> |
| <b>Publicaciones complementarias</b>  | <b>171</b> |
| <b>Agradecimientos</b>  | <b>181</b> |





# Índice de figuras

|  |    |
|--|----|
| 1.1. (a) Micrografía SEM de una nanoespuma de oro de 1 micrón de espesor, (b) el principal efecto de la irradiación en las nanoespumas es la formación de un arreglo tetrahédrico de fallas de apilamiento, como resultado del colapso de clusters de vacancias, (c) los efectos de la radiación en filamentos delgados inducen la fusión, como lo muestran estas simulaciones con dinámica molecular, en la cual los colores indican la magnitud del desplazamiento atómico, (d) ventana de resistencia a la radiación en términos del diámetro de filamento y dosis recibida, (e) zona deformada plásticamente en el entorno de un poro, (f) ampollado parcial de una placa de aluminio de 5 mm de espesor de calidad comercial. . . . . | 2  |
| 1.2. Mapa de Weertman-Ashby con tasa de deformación y temperatura para Ti. . . . .   | 3  |
| 1.3. Región plástica alrededor de una cavidad esférica sujeta a expansión bajo presión uniformemente distribuida. . . . .  | 5  |
| 1.4. Tensión equivalente normalizada $\sigma/E$ vs. radio expandido del poro $R/R_0$ , con $Y/E = 3/500$ y dos valores de coeficiente de Poisson, $\nu = 1/3$ (curva inferior) y $\nu = 1/2$ (curva superior). . . . .   | 6  |
| 1.5. Obstáculos de corto y largo alcance. . . . .  | 9  |
| 1.6. Representación de la asistencia térmica para superar obstáculos. . . . .  | 10 |
| 1.7. (i) Superación de la barrera de Peierls mediante el mecanismo Seeger <i>kink-pair</i> : (a) dislocación recta original; (b) dislocación con dos <i>kinks</i> ; (c) <i>kinks</i> separándose a velocidad $v_k$ . (ii) Representación del pinning mediante jogs. . . . .  | 11 |
| 1.8. Tensión de fluencia como función de la temperatura (a) y la tasa de deformación (b) para tantalio. . . . .  | 13 |
| 1.9. Configuración propuesta por Orowan para su tratamiento. . . . .   | 14 |
| 1.10. Velocidad de las dislocaciones como función de la tensión crítica resuelta. . . . .  | 15 |

|   |    |
|---|----|
| 1.11. Dislocaciones geoméricamente necesarias alrededor de una partícula rígida embebida en un material más blando, de Ashby, (a) modelo sin deformación, (b) modelo deformado, (c) dislocaciones tipo lazo de corte, y (d) dislocaciones tipo lazo prismático. . . . . | 17 |
| 1.12. Modelos de dislocaciones para crecimiento de poros. . . . .   | 18 |
| 1.13. Lazos de dislocaciones propuestos por Lubarda et al. con la dirección de movimiento indicada con flechas. (a) Lazos prismáticos y (b) lazos de corte. . . . .   | 19 |
| 1.14. (a) Tensión de corte máxima normalizada para la generación de defectos como función del radio del poro normalizado con el vector de Burgers ( $R/b$ ). (b) Esquema de la emisión de dislocaciones desde la superficie del poro. . . . .                           | 21 |
| 2.1. Diagrama de flujo de una simulación MD típica. . . . .   | 27 |
| 2.2. (a) Un celda de simulación con 16 átomos replicados periódicamente en un espacio bidimensional. (b) El desplazamiento de los bordes de la celda de simulación produce un arreglo diferente de átomos, mas no altera el arreglo periódico global . . . . .          | 28 |
| 2.3. Diferentes defectos puntuales en una red cristalina . . . . .  | 34 |
| 2.4. Ejemplos de dislocaciones. . . . .   | 35 |
| 2.5. Secuencias de fallas de apilamiento en hcp y fcc. . . . .  | 36 |
| 2.6. Ilustración de pares opuestos en estructuras fcc, bcc y hcp. . . . .   | 37 |
| 2.7. Esquema representativo del procedimiento asociado al algoritmo de detección de dislocaciones ODDA . . . . .  | 39 |
| 2.8. Esquema representativo del procedimiento asociado al algoritmo de detección de dislocaciones DXA . . . . .   | 39 |
| 2.9. Historiales de deformación para simulación de compresión a alta velocidad mediante deformación uniaxial homogénea. . . . .   | 40 |
| 3.1. Muestra de estudio principal. . . . .  | 42 |
| 3.2. Curva Tensión de von Mises - Deformación, Temperatura - Deformación y Densidad de dislocaciones - deformación. . . . .   | 43 |
| 3.3. Comparación de $\sigma_{ZZ}$ - deformación para una muestra con 10 poros respecto a una con un solo poro. . . . .  | 44 |
| 3.4. El problema de dos orificios en una placa. . . . .   | 45 |
| 3.5. Solución teórica del problema de dos orificios en una placa. . . . .   | 46 |
| 3.6. Esquema de interacción presentando las dos configuraciones limitantes según Wu y Markenscoff. . . . .  | 48 |
| 3.7. Desarrollo del arreglo de dislocaciones. . . . .   | 49 |
| 3.8. Tensión de von Mises en función de la densidad de dislocaciones. . . . .   | 50 |

|  |    |
|--|----|
| 3.9. Evolución de la porosidad, en función del tiempo y de la deformación, durante la compresión. . . . .  | 51 |
| 3.10. Evolución de dislocaciones y poros hasta una deformación del 10 %. . .   | 55 |
| 3.11. Vista de un poro aislado para una deformación del 6.5 %. . . . .   | 55 |
| 3.12. Representación detallada del carácter de una dislocación típica para una deformación del 6.5 %. . . . .  | 56 |
| 3.13. Velocidad de las dislocaciones $v_D$ en función de la tensión normalizada con la tensión de Peierls Nabarro. . . . .   | 58 |
| 3.14. Evolución de la densidad de dislocaciones utilizando los distintos métodos presentados. . . . .  | 59 |
| 3.15. Vista para una deformación del 12 %. Comparación de una visualización atomística convencional usando filtrado CNA y visualización mediante líneas de las dislocaciones provistas por el algoritmo DXA. . . . .           | 60 |
| 3.16. Visualización usando DXA para una deformación de 18 % y 20 %. . . .  | 61 |
| 3.17. Evolución de la temperatura mostrando las tres etapas distintivas mencionadas en el texto. . . . .   | 64 |
| 3.18. Representación esquemática, vista en planta y lateral, de la reducción de volumen producida por la emisión de lazos de dislocaciones, tal y como se trata en el modelo de dislocaciones geoméricamente necesarias. . . . | 67 |
| 3.19. Gráfica comparativa de $\sigma_{zz}$ de la muestra principal a $\dot{\epsilon} = 10^9 s^{-1}$ y $\dot{\epsilon} = 10^8 s^{-1}$ contra los resultados de Tang et al. para un solo poro. . . . .                           | 70 |
| 3.20. Gráfica comparativa de la tensión de von Mises en la muestra principal a las tasas de deformación evaluadas. . . . .   | 71 |
| 3.21. Gráfica comparativa de la evolución de la densidad de dislocaciones en la muestra principal a las distintas tasas de deformación investigadas. .   | 71 |
| 3.22. Gráfica comparativa de la evolución de la porosidad en la muestra principal a las distintas tasas de deformación investigadas. . . . .   | 72 |
| 3.23. Muestras adicionales con 3 y 6 poros ensayadas para verificar la influencia del número de poros en la respuesta macro. . . . .   | 73 |
| 3.24. Efecto de la variación del número de poros. . . . .  | 74 |
| 3.25. Efecto del cambio en el radio del poro. . . . .  | 75 |
| 3.26. Efecto de la fracción de porosidad. . . . .  | 76 |
| 3.27. Gráfica comparativa del efecto de la porosidad para una misma tasa de deformación. $\dot{\epsilon} = 10^9 s^{-1}$ . . . . .  | 78 |
| 3.28. Gráfica comparativa del efecto de la tasa de deformación sobre la tensión de von Mises en la muestra para prueba de concepto. . . . .  | 79 |
| 3.29. Comparación del efecto de la tasa de deformación sobre la densidad de dislocaciones en la muestra para prueba de concepto. . . . .   | 80 |

|  |     |
|--|-----|
| 3.30. Mecanismos de deformación como función de la tasa de deformación en la muestra de prueba de concepto. . . . .  | 81  |
| 3.31. Gráfica comparativa del efecto en la densidad de dislocaciones producido por la descarga para dos tasas de deformación sobre la muestra principal. $\dot{\epsilon} = 10^8 s^{-1}$ y $\dot{\epsilon} = 10^9 s^{-1}$ . . . . .   | 82  |
| 3.32. Comparación de las estructuras obtenidas en las simulaciones de esta tesis y micrografías experimentales. . . . .  | 83  |
| 4.1. Gráfico comparativo de los resultados mediante dinámica molecular y las predicciones del modelo de Gurson. . . . .  | 87  |
| 4.2. Comparación de los resultados obtenidos mediante dinámica molecular respecto a los modelos disponibles para alta tasa de deformación. . . . .   | 95  |
| 5.1. Caracterización de la longitud característica de la nanoespuma. . . . .   | 100 |
| 5.2. Vista superior: Micrografía TEM de la muestra S4 para indexación de cristalitas presentes. Vista inferior: Patrón de difracción e indicación de radios para indexación. . . . .   | 102 |
| 5.3. Imagen de alta resolución de un nanofilamento. Nótese la periodicidad de la estructura. El recuadro indicado corresponde al área donde se aplicó la transformada de Fourier. . . . .  | 104 |
| 5.4. Transformada de Fourier de la imagen encerrada en 5.3 con indexado del patrón. . . . .  | 105 |
| 5.5. Imagen de alta resolución con la contribución mencionada. . . . .   | 106 |
| 5.6. Evidencia de maclado en muestra de oro nanoporoso. . . . .  | 107 |
| 5.7. Micrografías TEM de filamentos de la nanoespuma. Las imágenes permiten apreciar contrastes que indican bordes de grano y micro maclas. Imágenes de elaboración propia con asistencia del Dr. A. Tolley, CAB, durante el curso de microscopía electrónica de transmisión. . . . .  | 108 |
| 5.8. (a) Vista de la nanoespuma de estudio. Los colores indican las estructuras identificadas de acuerdo al parámetro de simetría central, en azul los átomos en superficies, en celeste los átomos en posiciones fcc perfectas, en amarillo los átomos correspondientes a dislocaciones y fallas de apilamiento. (b) La evolución de las superficies específicas y secciones de la muestra al inicio y finalización de la simulación. Los colores indican las estructuras identificadas de acuerdo al parámetro de simetría central, en rojo los átomos en superficies, en azul los átomos en posiciones fcc perfectas, en celeste los átomos correspondientes a dislocaciones y fallas de apilamiento. . . . . | 110 |
| 5.9. Gráfico tensión deformación y ajuste mediante tratamiento logarítmico de la densificación. . . . .  | 111 |

|  |     |
|--|-----|
| 5.10. Gráfico de evolución de la tensión con respecto a la densidad relativa de nanoespuma simulada. . . . .   | 113 |
| 5.11. Gráfico de evolución de la densidad de dislocaciones con la densidad relativa. . . . .   | 114 |
| 5.12. Gráficos de evolución de la densidad de dislocaciones. . . . .   | 115 |
| 6.1. Esquema del modelo $\epsilon - \alpha$ presentando la distensión en función de la deformación volumétrica. . . . .  | 120 |
| 6.2. Ajuste del modelo $\epsilon - \alpha$ (original y modificado) a los valores obtenidos mediante MD para una tasa de deformación de $\dot{\epsilon} = 10^7 s^{-1}$ . Parámetros: $\epsilon_e = 0.05$ , $\epsilon_x = 0.065$ , $\epsilon_c = 0.1$ , $k = 0.9$ . El modelo representa con llamativa precisión los resultados de dinámica molecular gracias a su definición a trozos. . . . .            | 120 |
| 6.3. Ajuste del modelo $\epsilon - \alpha$ (original y modificado) a los valores obtenidos mediante MD para una tasa de deformación de $\dot{\epsilon} = 10^9 s^{-1}$ . Parámetros: $\epsilon_e = 0.055$ , $\epsilon_x = 0.08$ , $\epsilon_c = 0.13$ , $k = 0.9$ . El modelo presenta algunas desviaciones respecto a los valores de porosidad intermedia obtenidas mediante dinámica molecular. . . . . | 120 |
| 6.4. Ajuste del modelo sigmoidal a los resultados de la simulación de la muestra principal a $\dot{\epsilon} = 10^7 s^{-1}$ . Parámetros: $a = 0.999780814$ , $b = 0.041705883$ , $c = 0.065757490$ , $d = -0.00887215$ ; Coeficiente de determinación $R^2 = 0.9976164699$ . . . . .  | 124 |
| 6.5. Ajuste del modelo sigmoidal a los resultados de la simulación de la muestra principal a $\dot{\epsilon} = 10^9 s^{-1}$ . Parámetros: $a = 0.998960649$ , $b = 0.043104881$ , $c = 0.083841500$ , $d = -0.01394900$ ; Coeficiente de determinación $R^2 = 0.9979734542$ . . . . .  | 125 |
| 6.6. Gráfico comparativo del ajuste del modelo sigmoidal a los resultados de las simulaciones. . . . .   | 126 |
| 6.7. Comparación de la evolución de la compactación de la muestra de oro nanoporoso y el modelo propuesto en esta tesis. Parámetros: $a = -2.51340760$ , $b = 6.201414584$ , $c = 0.739998944$ , $d = -0.26775263$ ; Coeficiente de determinación $R^2 = 0.9998673683$ . . . . .   | 128 |
| 6.8. Sensibilidad a la elección de a. . . . .  | 130 |
| 6.9. Sensibilidad a la elección de b. . . . .  | 131 |
| 6.10. Sensibilidad a la elección de c. . . . .   | 132 |
| 6.11. Sensibilidad a la elección de d. . . . .   | 133 |
| A.1. Comparación del número de átomos bcc en la muestra principal a $\dot{\epsilon} = 10^9 s^{-1}$ para dos valores de deformación empleando Análisis de Vecinos Comunes (CNA). . . . .  | 142 |

- A.2. Gráfica comparativa de densidad de dislocaciones en la muestra principal  
a  $\dot{\epsilon} = 10^9 s^{-1}$  para distintos valores de parámetros. . . . . 143
- A.3. Gráfica comparativa de densidad de dislocaciones en la muestra principal  
a  $\dot{\epsilon} = 10^9 s^{-1}$  para distintos valores de parámetro -coarsenlines. . . . . 144

# Índice de tablas

|   |     |
|---|-----|
| 3.1. Tensiones críticas resueltas para los 12 sistemas de deslizamiento correspondientes a las familias con plano de deslizamiento $\{110\}$ y los 12 sistemas para familias con plano de deslizamiento $\{112\}$ ; compresión uniaxial en dirección $[001]$ . TCR indica Tensión Crítica Resuelta. . . . . | 54  |
| 3.2. Tensiones críticas resueltas para los 24 sistemas de deslizamiento correspondientes a la familia con plano de deslizamiento $\{123\}$ ; compresión uniaxial en dirección $[001]$ . TCR indica Tensión Crítica Resuelta. . . . .  | 54  |
| 3.3. Resumen de los resultados para el cómputo de dislocaciones geoméricamente necesarias. . . . .  | 68  |
| 5.1. Resultados de la medición de los radios del patrón de difracción. . . . .  | 103 |
| 6.1. Listado de Parámetros del modelo sigmoidal para las distintas porosidades estudiadas a una $\dot{\epsilon} = 10^9 s^{-1}$ . . . . .  | 127 |





# Resumen

Este trabajo de tesis doctoral trata sobre el estudio de las propiedades mecánicas de espumas metálicas nanoporosas. Empleando simulaciones con la técnica de dinámica molecular se estudia la compresión a alta velocidad de un monocristal de tantalio bcc con poros distribuidos al azar. En comparación con estudios de un poro aislado, la interacción entre los poros produce una disminución en las tensiones necesarias para el inicio del régimen plástico. La plasticidad se manifiesta mediante la emisión de dislocaciones desde la superficie de los poros, en forma de lazos de corte, y su interacción deriva en endurecimiento. La evolución de la plasticidad conlleva a una disminución de la porosidad hasta que los poros desaparecen completamente. Las densidades de dislocaciones resultantes se corresponden con resultados experimentales.

Con el fin de evaluar y cuantificar la evolución de la plasticidad se realizó un análisis de las dislocaciones observadas. Los nanoporos actúan como fuentes para la emisión de dislocaciones. Los lazos de corte se nuclean en la superficie de los poros y se expanden por el avance de la componente de borde. A partir de las simulaciones con dinámica molecular se predicen las configuraciones de las dislocaciones y sus densidades y éstas últimas resultan comparadas frente a modelos basados en dislocaciones geoméricamente necesarias, con resultados satisfactorios. Se realizaron cálculos de tensiones críticas resueltas para todos los sistemas de deslizamiento, empleándose para identificar el vector de Burgers operante en los lazos de dislocación. Los cambios en la temperatura de la muestra durante la deformación plástica fueron empleados para estimar la densidad de dislocaciones móviles. Los resultados obtenidos son comparados con una variedad de modelos constitutivos basados en dislocaciones.

Además se estudió una nanoespuma de oro fcc, sobre la cual se realizó una caracterización empleando microscopía electrónica de transmisión y microscopía electrónica de barrido. En vista de los resultados de la caracterización experimental y empleando dinámica molecular, se estudiaron las propiedades mecánicas de una nanoespuma de oro fcc sujeta a compresión a alta velocidad. Para esta parte del estudio se empleó una nanoespuma con porosidad del orden del 75 %, identificándose distintas etapas en la deformación plástica.

Con base en las simulaciones atomísticas, se ha observado un régimen de

densificación en todas las muestras nanoporosas estudiadas. Con estos resultados, se propone un nuevo modelo de cambio de porosidad respecto a la deformación para su uso en simulaciones a escala del continuo.

**Palabras clave:** DINÁMICA MOLECULAR, COMPRESIÓN A ALTA VELOCIDAD, TANTALIO, ORO, NANOESPUMA

# Abstract

This thesis deals with the study of the mechanical properties of nanoporous metallic foams. High strain rate uniaxial compression of a bcc Ta single crystal containing randomly placed nanovoids was studied using molecular dynamics simulations. Interacting voids decrease the stress required for the onset of plasticity, in comparison with earlier studies for isolated voids. Dislocations resulting from loading are emitted from void surfaces as shear loops, with their interactions leading to hardening. Plastic activity leads to a decrease in porosity until voids disappear completely. The resulting dislocation densities agree well with experimental results.

Dislocation analysis was also used to evaluate and quantify the evolution of plasticity in a porous Ta single crystal when subjected to uniaxial compressive strain. Nanovoids act as effective sources for dislocation emission. Dislocation shear loops nucleate at the surface of the voids and expand by the advance of the edge component. The evolution of dislocation configuration and densities were predicted by the molecular dynamics calculations and successfully compared to an analysis based on Ashby's concept of geometrically-necessary dislocations. Resolved shear stress calculations were performed for all bcc slip systems and used to identify the operating Burgers vectors in the dislocation loops. The temperature excursion during plastic deformation was used to estimate the mobile dislocation density. The results obtained are compared with a variety of dislocation-based constitutive models.

An fcc gold nanofoam was characterized by transmission electron microscopy and scanning electron microscopy. In view of the experimental results, the mechanical behavior of nanoporous gold under high strain rate uniaxial compression was studied using molecular dynamics simulations. We considered the high porosity regime (porosity of 75%), which can be described by several stages of plastic deformation.

Based on the atomistic simulations a densification regime was observed in all nanoporous samples studied. With these results, a new strain-based porosity model for metals is proposed to be used for simulations at the continuum scale.

**Keywords:** MOLECULAR DYNAMICS, HIGH STRAIN RATE COMPRESSION, TANTALUM, GOLD, NANOFOAM



# Capítulo 1

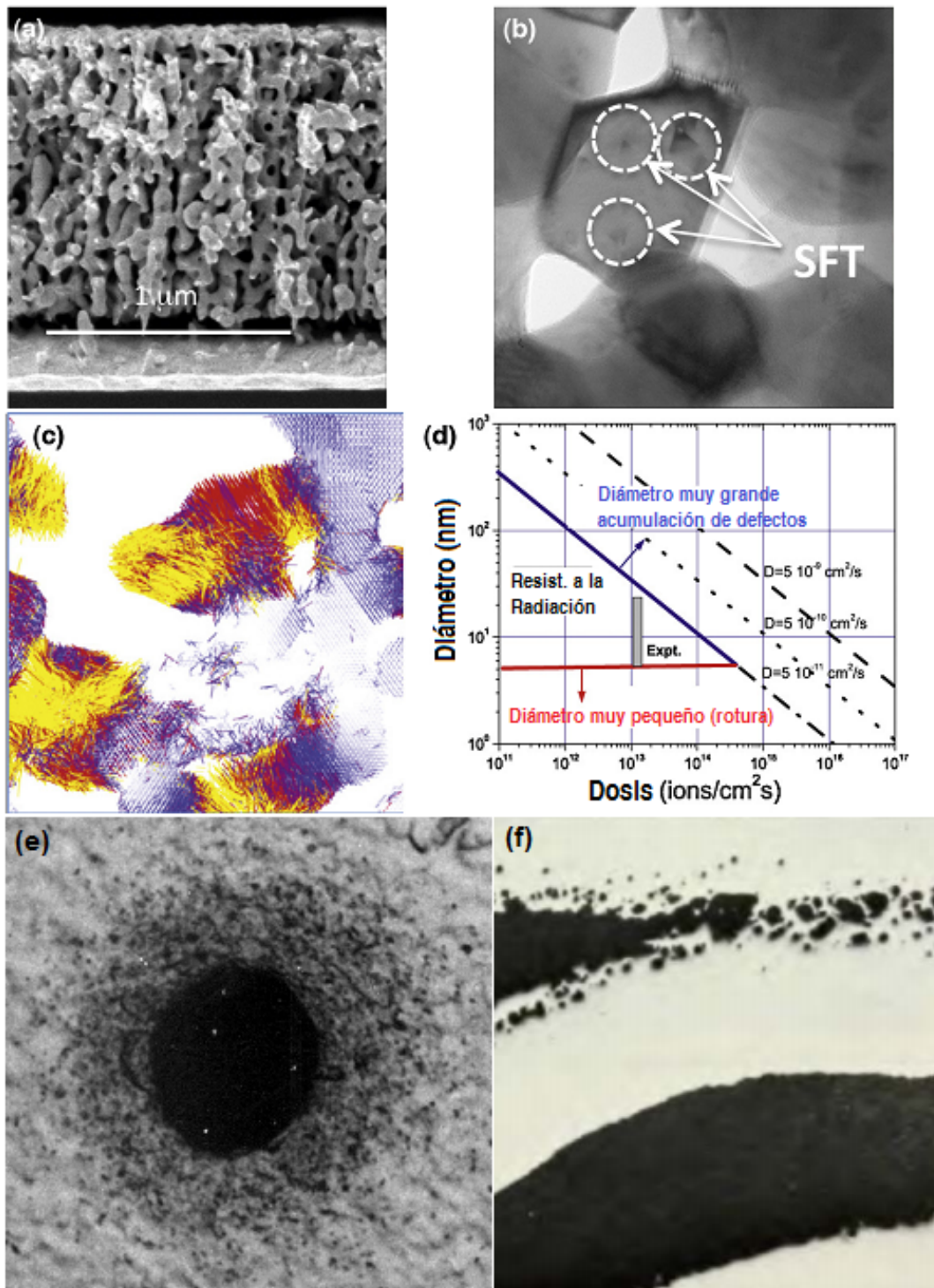
## Introducción

### 1.1. Descripción del problema

En las últimas décadas se han destinado esfuerzos muy importantes para describir y comprender la respuesta mecánica micro y macroscópica de los metales sujetos a sollicitaciones dinámicas, por ejemplo compresión a alta tasa de deformación ( $10^3 s^{-1}$  -  $10^9 s^{-1}$ ). Más recientemente, los esfuerzos se han direccionado a comprender los procesos a escala micrométrica y atómica que resultan fundamentales en la respuesta dinámica en escala macro del problema antes mencionado, buscando capturar estos procesos en modelos multiescala de tipo predictivo [1]. Son numerosas las aplicaciones que pueden beneficiarse de este conocimiento; entre ellas podemos nombrar a los elementos de protección personal y vehicular, particularmente aquellos destinados a tecnología de defensa donde los impactos de proyectiles de última generación pueden llevar con facilidad a tasas de deformación del orden de  $10^3 s^{-1}$  a  $10^6 s^{-1}$ , satélites y otras aplicaciones espaciales que por el ambiente extremo en el que se encuentran pueden recibir impactos de micro y nanopartículas que imponen tasas de deformación del orden de  $10^6 s^{-1}$  a  $10^9 s^{-1}$ , y métodos avanzados de manufactura donde, debido a las sollicitaciones termomecánicas, la sensibilidad del material a la tasa de deformación puede verse modificada durante el proceso de deformación, etc.

En un material metálico pueden aparecer poros como resultado de la aplicación de cargas suficientemente importantes [2]. Incluso se ha observado que materiales nominalmente puros desarrollan poros para acomodar una deformación aplicada [3]. El daño por radiación es un área de investigación clave para el futuro de la energía nuclear [4] y actualmente la investigación en nanomateriales específicamente desarrollados para soportar el daño por radiación es de gran interés [4, 5]. Así han surgido espumas específicamente fabricadas con porosidad nanométrica (figura 1.1.a) que al ser sometidas a radiación desarrollan fallas de apilamiento que forman un arreglo tetrahédrico (figura 1.1.b) como resultado de la migración de vacancias

introducidas durante la irradiación [5]. Si los filamentos son lo suficientemente delgados, simulaciones con dinámica molecular han mostrado que la irradiación puede inducir a la fusión de los filamentos (figura 1.1.c). Estas mismas simulaciones han permitido conjeturar que para determinadas dosis de radiación y determinados diámetros de filamentos, existiría un balance para el cual las nanoespumas presentarían una importante resistencia a la radiación (figura 1.1.d) [6]. Dejando de lado el daño por radiación, la presencia de poros en metales puede dar origen a una alta deformación plástica en su entorno (figura 1.1.e) [7, 8], incluso en ensayos dinámicos se ha demostrado que pueden aparecer poros y ampollas por interacción de ondas de choque, fenómeno también conocido como *spall* por su denominación en inglés (figura 1.1.f) [9].

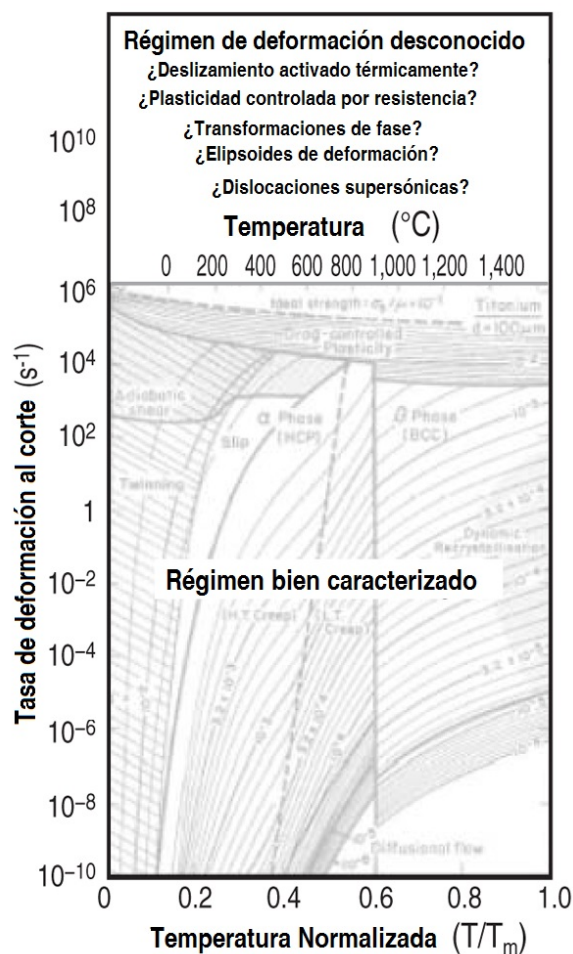


**Figura 1.1:** (a) Micrografía SEM de una nanoespuma de oro de 1 micrón de espesor [5], (b) el principal efecto de la irradiación en las nanoespumas es la formación de un arreglo tetrahédrico de fallas de apilamiento, como resultado del colapso de clusters de vacancias [5], (c) los efectos de la radiación en filamentos delgados inducen la fusión, como lo muestran estas simulaciones con dinámica molecular, en la cual los colores indican la magnitud del desplazamiento atómico [6], (d) ventana de resistencia a la radiación en términos del diámetro de filamento y dosis recibida [6], (e) zona deformada plásticamente en el entorno de un poro [7, 8], (f) ampollado parcial de una placa de aluminio de 5 mm de espesor de calidad comercial [9].

En el campo de la dinámica de materiales se conoce relativamente poco sobre el comportamiento de los materiales a altas presiones (10 GPa - 1 TPa) y altas tasas de deformación ( $10^7 s^{-1}$  -  $10^9 s^{-1}$ ), menos aún cuando los materiales sujetos a sollicitaciones dinámicas cuentan además con porosidad. La figura 1.2 muestra un gráfico de Weertman y Ashby para Ti, ejemplificando la falta de conocimiento sobre la dinámica de materiales en condiciones extremas [10]. Así se muestran los regímenes convencionales y conocidos junto con los extremos y desconocidos. La parte inferior del gráfico (por debajo de  $10^6 s^{-1}$ ) es una región bien caracterizada en la que la deformación toma lugar mediante procesos de difusión, movimiento de dislocaciones y maclado. Los regímenes extremos de presión, temperatura y tasas de deformación que comprenden la porción superior del gráfico solo pueden ser caracterizados a través de métodos sumamente específicos [10]. Para tasas de deformación de  $10^6 s^{-1}$  a  $10^{10} s^{-1}$ , los mecanismos de deformación resultan menos conocidos y muchos de los mecanismos de deformación convencionales no resultan aplicables. El problema se puede tornar más complejo si, por ejemplo, el material de estudio es un metal nanoestructurado en los cuales los mecanismos de deformación plástica pueden ser sumamente distintos a un material macizo o *bulk*. La compresión mediante rayos láser de alta potencia es uno de los métodos a través de los cuales se puede acceder a estos regímenes extremos [10]. Las simulaciones mediante dinámica molecular son una alternativa a estos costosos ensayos experimentales [11].

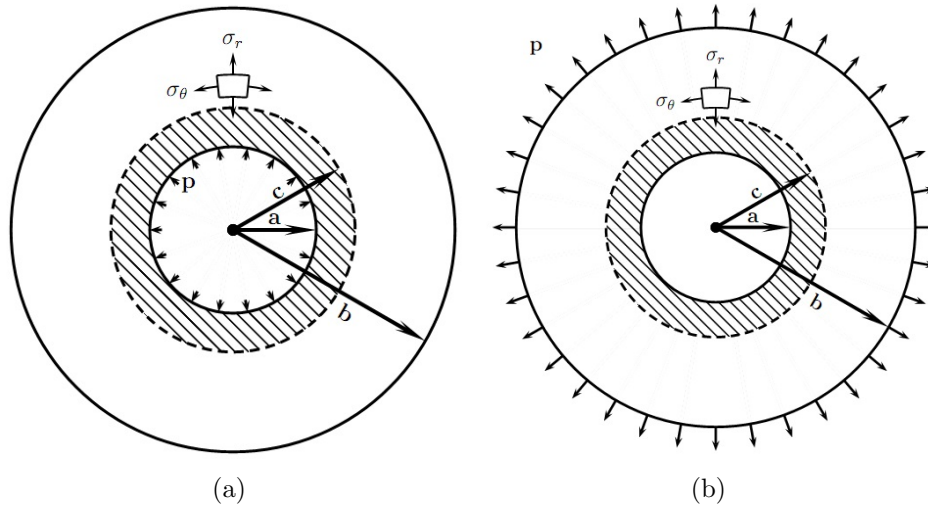
Existen pequeñas características geométricas y procesos que ocurren en escalas nanométricas y con duración de pico a femtosegundos que pueden tener un impacto profundo en lo que ocurre en escalas espaciales y temporales mayores [11–13]. Los ejemplos son muchos, en los nanocompuestos de base polimérica [14] ocurren interacciones a escala molecular con vibraciones de los enlaces en escalas temporales de femtosegundos, mientras que los procesos correspondientes a relajación pueden extenderse en escalas temporales de horas y escalas espaciales de metros. En los procesos biológicos, el comportamiento está gobernado por un amplio rango de escalas, desde la estructura electrónica que resulta gobernada por la mecánica cuántica hasta entidades atómicas, moleculares, celulares, orgánicas, sistémicas y genómicas. Las escalas temporales se expanden entonces desde los sub-femtosegundos para la respuesta de la estructura electrónica hasta los billones de años para percibir cambios evolutivos. El comportamiento de las proteínas [14] involucra fenómenos físicos que operan a través de 12 órdenes de magnitud en escala temporal y en materiales avanzados se dan procesos que operan a través de 10 órdenes de magnitud en escala espacial [15]. En sistemas nanoelectromecánicos (NEMS por sus siglas en inglés), la escala característica es a menudo de pocos nanómetros con importantes efectos cuánticos, defectos en la estructura del material y efectos de superficie, mientras que el sistema completo puede ser del orden de los micrones [16]. Los





**Figura 1.2:** Mapa de Weertman-Ashby con tasa de deformación y temperatura para Ti [10].

catalizadores nanoporosos pueden ser diseñados a nivel molecular, organizados en sistemas de canales, luego nuevamente organizados en estructuras macroscópicas para su uso en reactores químicos [17]. En todas estas aplicaciones resulta evidente la disparidad entre la pequeña escala a la cual se dan fenómenos físicos que gobiernan los fenómenos a una escala mayor, escala en la que a menudo queremos controlar a estos sistemas. En vista de la creciente necesidad por comprender, y en lo posible controlar, el comportamiento de materiales y procesos en un rango de escalas muy amplio, la simulación y el modelado multiescala ha emergido como una disciplina fundamental para las ciencias aplicadas, la ciencia de materiales y la ingeniería. El objetivo que se persigue con los modelos multiescala es obtener herramientas de simulación numérica con capacidad predictiva. Esto es muy deseable como herramienta de diseño/verificación, ya que reduciría costos de experimentos y permitiría hacer predicciones en situaciones donde las técnicas experimentales aún no se encuentran completamente desarrolladas.



**Figura 1.3:** Región plástica alrededor de una cavidad esférica sujeta a expansión bajo presión uniformemente distribuida. [25]

## 1.2. Antecedentes en las distintas escalas

### 1.2.1. Modelos continuos para tratamiento de la porosidad

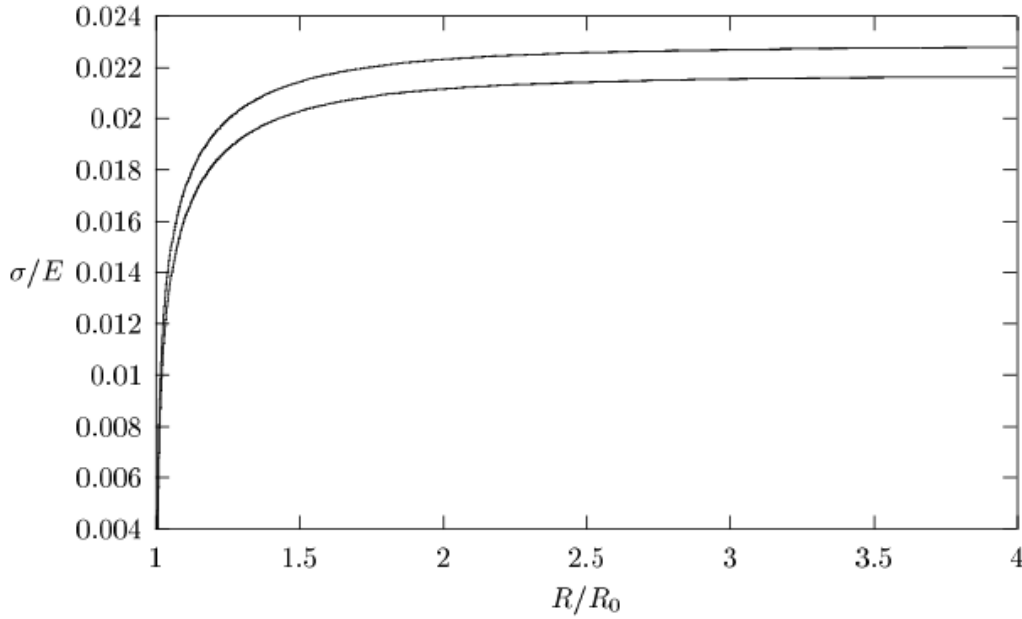
La nucleación de poros, su crecimiento y coalescencia son mecanismos micromecánicos importantes y subyacentes en el crecimiento de fisuras dúctiles en los metales [3, 18–21]. Los modelos multiescala disponibles para tratar la fractura dúctil se basan a menudo en la plasticidad de poros para tomar en cuenta el efecto macroscópico del crecimiento de los mismos, así como en análisis micromecánico, o de tipo local, para describir el crecimiento de una fisura [2]. Los modelos de escala del continuo para porosidad postulan un tamaño y densidad de poros inicial o bien toman un modelo de nucleación para calcular un tamaño y densidad inicial. Esta es una característica común a todos los modelos.

A continuación se presentan las ideas principales detrás de los modelos comúnmente utilizados.

#### 1.2.1.1. El modelo más simple

En escala del continuo, el primer tratamiento de la expansión de un poro se basó en una idealización del problema como el de un poro esférico sujeta a presión interna [22]. Del mismo se desprende una solución elasto-plástica cuyo tratamiento original está dado en forma de una solución de Lamé por Timoshenko [23] y Southwell [24]. La figura 1.3.a muestra un diagrama de una superficie esférica de radio interno  $a$  y radio externo  $b$ , sujeta a una presión interna  $p$ .

Las componentes de tensiones dentro de la zona deformada plásticamente (definida por  $c$  en la figura 1.3,  $a \leq r \leq c$ ) son



**Figura 1.4:** Tensión normalizada  $\sigma/E$  vs. radio expandido del poro  $R/R_0$ , con  $Y/E = 3/500$  y dos valores de coeficiente de Poisson,  $\nu = 1/3$  (curva inferior) y  $\nu = 1/2$  (curva superior) [26].

$$\sigma_r = -2Y \ln\left(\frac{c}{r}\right) - \frac{2Y}{3} \left(1 - \frac{c^3}{b^3}\right), \quad (1.1)$$

$$\sigma_\theta = Y - 2Y \ln\left(\frac{c}{r}\right) - \frac{2Y}{3} \left(1 - \frac{c^3}{b^3}\right), \quad (1.2)$$

donde  $Y$  es el valor de la tensión de fluencia. En caso de un material que no experimenta endurecimiento, se tiene  $\sigma_\theta - \sigma_r = Y$  de acuerdo al criterio de fluencia de von Mises. Cuando la presión resulta aplicada de forma externa a la esfera, figura 1.3.b, el radio del poro en términos de la tensión aplicada [26] es

$$R = R_0 \left[ 1 - 3(1 - \nu) \frac{Y}{E} \exp\left(\frac{3\sigma}{2Y} - 1\right) \right]^{1/3}. \quad (1.3)$$

La figura 1.4 presenta un gráfico de tensión normalizada  $\sigma/E$  vs radio expandido del poro  $R/R_0$ , a partir de la ecuación anterior [26].

### 1.2.1.2. Modelo de Gurson

En 1977, Gurson presentó una teoría constitutiva plástica y aproximada que toma en cuenta la nucleación y crecimiento de un poro [27]. Esta teoría, aunque simple, sentó las bases para muchos modelos que mejoraron y modificaron la misma para modelar más fielmente la falla dúctil cuando hay porosidad presente. Considerando la tensión equivalente de von Mises  $\sigma_e$ ,

$$\sigma_e^2 = \frac{3}{2} \sigma'_{ij} \sigma'_{ij} = \frac{3}{2} \mathbf{Tr}(\boldsymbol{\sigma}'^2) = 3J_2 \quad (1.4)$$

$$\sigma'_{ij} = \sigma_{ij} - \sigma_m \delta_{ij} \quad (1.5)$$

$\boldsymbol{\sigma}'$  es la tensión desviadora del tensor macroscópico de Cauchy,  $\boldsymbol{\sigma}$ , y  $J_2$  es el segundo invariante del tensor desviador de tensiones.

En el caso de un poro esférico y flujo perfectamente plástico, tal como considerara Gurson [27], la función de fluencia  $\Phi$  resulta

$$\Phi = \frac{\sigma_e^2}{\sigma_y^2} + 2f \cosh\left(\frac{\sigma_h}{2\sigma_y}\right) - 1 - f^2 = 0, \quad (1.6)$$

donde  $\sigma_y$  es la tensión de fluencia del material,  $f$  es la fracción de poros en volumen,  $\sigma_h = 3\sigma_m$ ,  $\sigma_m = \frac{1}{3} \mathbf{Tr}(\boldsymbol{\sigma})$  o tensión media hidrostática.

Es importante aclarar que este modelo no tiene en cuenta el tamaño o la distribución de poros que puede encontrarse en una muestra porosa real.

### 1.2.1.3. Modificaciones al modelo de Gurson

#### Modelo de Needleman y Tvergaard

Buscando mejorar el modelo de Gurson, ecuación 1.6, Tvergaard introdujo un parámetro  $q_1$  [28, 29] durante el estudio del comportamiento de un arreglo periódico de poros que resulta en la interacción entre poros vecinos.

$$\Phi = \frac{\sigma_e^2}{\sigma_y^2} + 2f^* q_1 \cosh\left(\frac{\sigma_h}{2\sigma_y}\right) - 1 - (q_1 f^*)^2 = 0 \quad (1.7)$$

$$f^*(f) = \begin{cases} f & \text{for } f \leq f_c \\ f_c + \frac{1/q_1 - f_c}{f_F - f_c} (f - f_c) & \text{for } f > f_c \end{cases} \quad (1.8)$$

De la comparación entre los resultados de inestabilidad de bandas de corte con relaciones constitutivas realizados por Tvergaard [28] empleando formulación del continuo y condiciones de deformación plana, se desprende que el valor óptimo de  $q_1$  es 1.5. Este modelo introduce una función  $f^*(f)$  [30] para modelar la pérdida de capacidad portante asociada con la coalescencia que ocurre cuando las separaciones entre poros son del orden del diámetro del poro [31].  $f_c$  es el valor crítico de fracción volumétrica de poros a partir de la cual la capacidad del material para soportar esfuerzos comienza a decaer rápidamente.  $f_F$  es la fracción volumétrica asociada a la pérdida completa de capacidad portante [31].

Este modelo representa una mejora respecto del modelo de Gurson original ya que permite tener en cuenta efectos producidos por la proximidad de poros vecinos al

estudiado. No obstante ello, mantiene la carencia de escala espacial en su formulación.

### Modelo de Wen et al.

Wen et al. [32] utilizaron una tensión de fluencia derivada del modelo de dislocaciones de Taylor [33] para reemplazar la tensión de fluencia a la tracción ( $\sigma_y$ ) del modelo de Gurson [27]. Para un sólido elástico perfectamente plástico con una tensión de fluencia a la tracción  $\sigma_y$ , la tensión de fluencia resulta

$$\sigma_{flow} = \sigma_y \sqrt{1 + \sqrt{\frac{5}{2}} L f^{1/3} \frac{b^4}{r^4}}, \quad (1.9)$$

$$L = \frac{E_{kk} l}{a} = \frac{\text{Tr}(\mathbf{E})}{a}, \quad (1.10)$$

donde  $L$  es función del tensor de deformación macroscópica  $\mathbf{E}$  a través de la ecuación 1.10,  $b$  es el vector de Burgers y  $r$  es la distancia medida desde el centro del poro. Para un sólido elástico perfectamente plástico, la teoría  $J_2$  (von Mises) presenta el tensor desviador macroscópico de tensiones en términos de la tasa de deformación macroscópica (por ejemplo, ver Hill [22])

$$\sigma'_{ij} = \frac{2\dot{\varepsilon}_{ij}}{3\dot{\varepsilon}} \sigma_y, \quad (1.11)$$

reemplazando  $\sigma_y$  por  $\sigma_{flow}$  en la ecuación 1.11

$$\sigma'_{ij} = \frac{2\dot{\varepsilon}_{ij}}{3\dot{\varepsilon}} \sigma_y \sqrt{1 + \sqrt{\frac{5}{2}} L f^{1/3} \frac{b^4}{r^4}}. \quad (1.12)$$

Donde  $L$  es una longitud intrínseca del material dada por,  $l = 18\alpha^2 \left(\frac{G}{\sigma_y}\right)^2 b$ ,  $a$  es el radio del poro.  $\alpha$  es una constante empírica del material del orden de  $\alpha \approx 0.3$ ,  $G$  es el módulo de corte y  $b$  es el vector de Burgers.  $f$  es la fracción volumétrica de poros y  $r$  es la distancia medida desde el centro del poro, con  $r = a$  en la superficie del poro.

Integrando y resolviendo las ecuaciones dadas en el análisis de Gurson [27], la función de fluencia se puede escribir simbólicamente como

$$\Phi \left( \frac{\Sigma_e}{\sigma_y}, \frac{\Sigma_{kk}}{\sigma_y}, f, L \right) = 0. \quad (1.13)$$

Si bien se puede ver que la función de fluencia de Wen et al. [32] introduce una escala en la ecuación del poro, la misma no tiene en cuenta el efecto de  $f^*$  sugerido en el modelo de Needleman y Tvergaard [31]. Además la expresión de la longitud intrínseca del material fue determinada para escala micrométrica y no resulta aplicable a escala nanométrica.

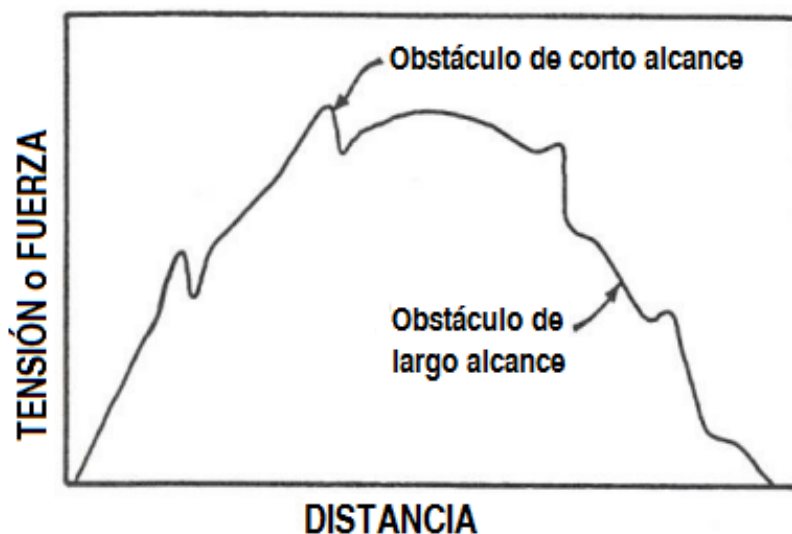
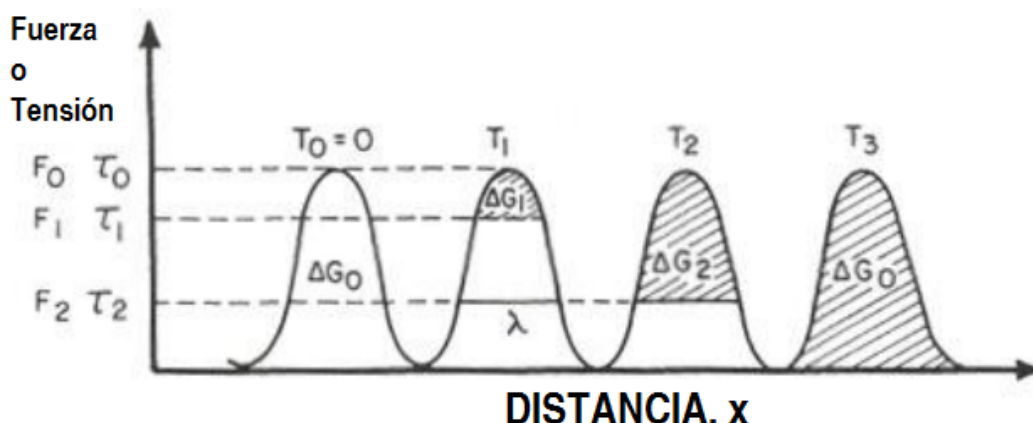


Figura 1.5: Obstáculos de corto y largo alcance [42].

### 1.2.2. Dinámica de dislocaciones y modelos aplicables a alta tasa de deformación

La postulación de la existencia de las dislocaciones y sus teorías comenzaron a desarrollarse en 1934. Inicialmente se asumía la deformación elástica y la ley de Hooke se consideraba aplicable en todas las situaciones. Sin embargo, los resultados experimentales no concordaban con los cálculos de máxima resistencia bajo esfuerzos de corte puro ( $G/2\pi$ ). Por esta razón se postuló otro mecanismo que involucraba la imperfección en los sólidos. Volterra desarrolló el concepto de dislocación en 1905 en una forma meramente matemática [34] y su postulación más concreta fue hecha en 1934 y en forma prácticamente simultánea por Orowan [35], Taylor [36], y Polanyi [37]. Contribuciones posteriores de Cottrell [38], Friedel [39], Nabarro [40], Seitz y Reed [41] permitieron extender la discusión sobre la deformación plástica asociada a un amplio rango de imperfecciones. Cuando una dislocación se mueve, encuentra en su camino algunas barreras, comúnmente denominadas obstáculos, que pueden ser de largo o corto alcance, como se muestra en la figura 1.5. Los obstáculos de corto alcance pueden ser superados mediante asistencia térmica, figura 1.6. Al incrementarse la temperatura, aumenta la energía térmica (área sombreada en la figura 1.6), provocando una disminución de la barrera energética efectiva (área blanca en la figura.1.6).

En los metales de estructura cúbica de cara centrada, en adelante fcc por sus siglas en inglés, la tasa de propagación de las dislocaciones viene dada por el arreglo del bosque de dislocaciones [43, 44]. En los metales de estructura cúbica de cuerpo centrado, bcc por sus siglas en inglés, sin embargo, el mecanismo que controla la tasa de propagación de las dislocaciones es la barrera de Peierls-Nabarro [45]. Con base en este último



**Figura 1.6:** Representación de la asistencia térmica para superar obstáculos [42].

concepto, el mecanismo atribuido a Seeger y conocido en inglés como *kink pair* es el más importante [42]. La dislocación no se mueve hacia adelante como una barra rígida sino que se forma un doble escalón (*kink*) de dimensión igual al vector de Burgers y estos dos escalones se mueven en forma paralela a la línea de dislocación, en direcciones opuestas, de esta forma y a medida que los escalones se desplazan a lo largo de la dislocación van provocando el avance de la misma en una magnitud igual a la magnitud del escalón, perpendicular a la línea de la dislocación. También se da el anclaje, conocido como *pinning*, por la formación de arreglos de forma basculante (*jogs* en inglés) debido a la intersección de dislocaciones, figura 1.7.

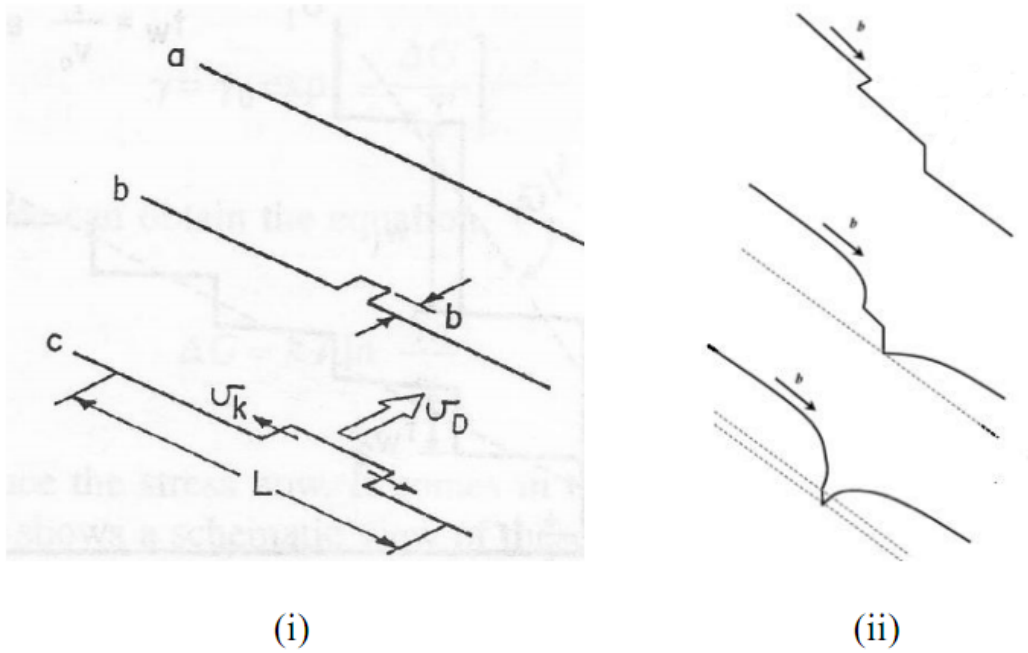
Los modelos constitutivos buscan describir la respuesta mecánica de los materiales sobre un amplio rango de deformaciones, tasas de deformación, temperatura y otras variables tales como la presión. De esta forma, una relación típica para representar la respuesta constitutiva de un material puede ser:

$$\sigma = f(P, \epsilon, \dot{\epsilon}, T, \text{historial de deformación}). \quad (1.14)$$

Estos modelos pueden ser también dependientes de parámetros internos (ej: tamaño de grano, energía de falla de apilamiento, etc.) [47]. Partiendo de resultados experimentales, Hoge, Mukherjee y otros autores postularon relaciones/funciones para determinar la deformación plástica y la resistencia como función de la temperatura, la tasa de deformación, e incluso procesos irreversibles dependientes del camino, tal como se muestra en la figura 1.8 [48, 49].

Hay dos tipos de ecuaciones constitutivas, las ecuaciones constitutivas empíricas y las de base física. La ecuación de Orowan [35] se encuentra en la base de los modelos constitutivos de base física, la misma fue postulada a partir de considerar una configuración similar a la de la figura 1.9.

El modelo de Orowan postula que la tasa de deformación está directamente relacionada con la velocidad de propagación de la dislocación ABC de la figura 1.9,



**Figura 1.7:** (i) Superación de la barrera de Peierls mediante el mecanismo Seeger *kink – pair*: (a) dislocación recta original; (b) dislocación con dos *kinks*; (c) *kinks* separándose a velocidad  $v_k$  [42]. (ii) Representación del anclaje (*pinning*) mediante arreglos basculantes (*jogs*) [46].

así entonces la tasa de deformación resulta

$$\dot{\epsilon} = \rho_m b v, \quad (1.15)$$

donde  $\rho_m$  es la densidad de dislocaciones móviles,  $b$  la magnitud del vector de Burgers, y  $v$  la velocidad media de las dislocaciones. El tratamiento de Orowan no contemplaba una eventual generación de dislocaciones producto de la deformación.

En 1959, en un trabajo que fue pionero para su época, Johnston y Gilman [50] demostraron el efecto preponderante de la generación de dislocaciones para acomodar la deformación impuesta en ensayos de choque de cristales de fluoruro de litio. A partir de entonces, se suele referir como ecuación de Orowan extendida a la ecuación

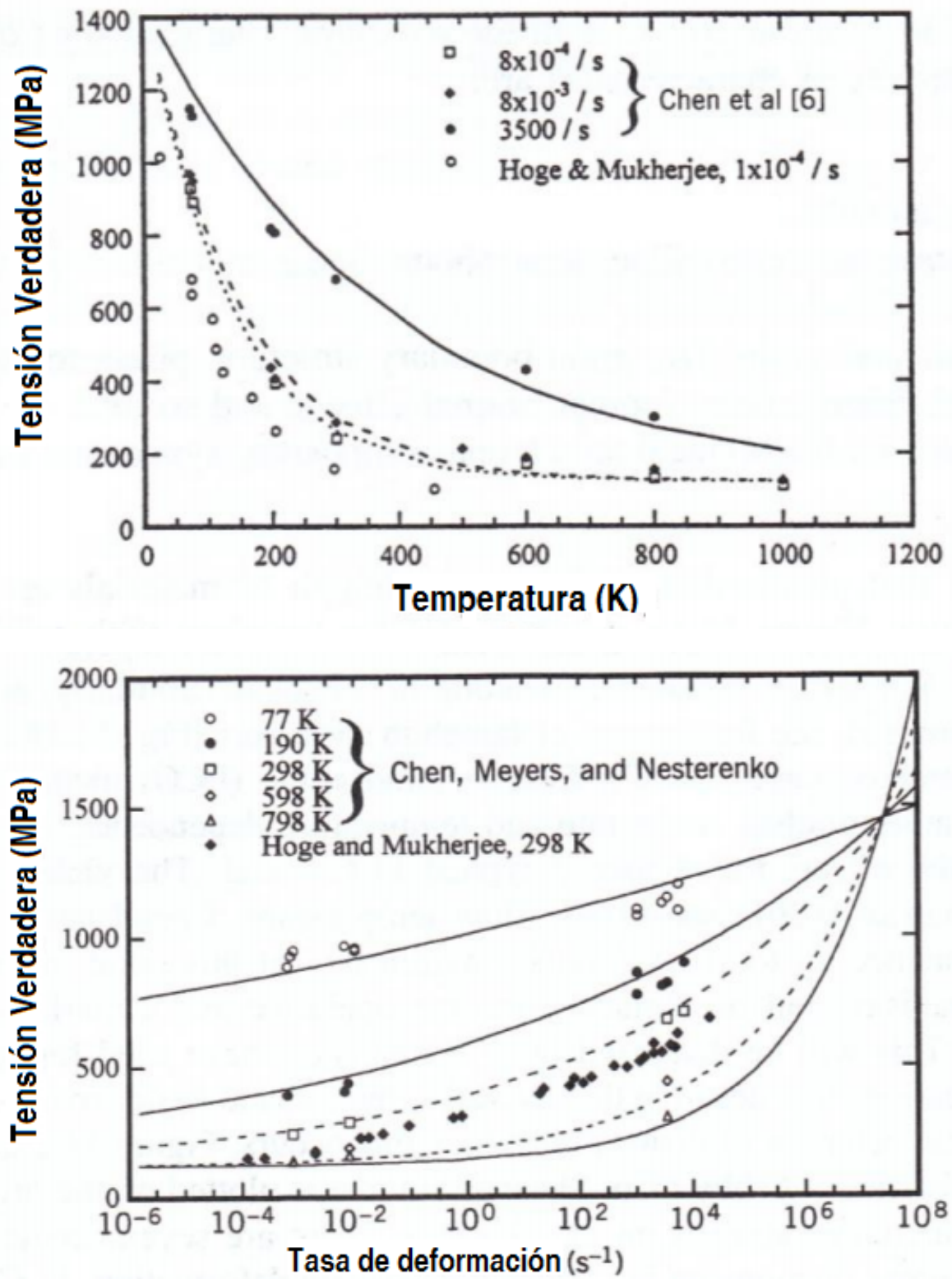
$$\dot{\epsilon} = \dot{\rho}_m b x, \quad (1.16)$$

donde  $\dot{\rho}_m$  es la tasa de cambio de la densidad de dislocaciones,  $b$  la magnitud del vector de Burgers, y  $x$  es la distancia media recorrida por las dislocaciones. Esta es la ecuación de Orowan habitualmente utilizada cuando la tasa de deformación es muy alta ( $\dot{\epsilon} > 10^6 s^{-1}$ ).

Algunos autores [51] le atribuyen a Orowan la intención de expresar la deformación como:

$$\epsilon = \rho_d b x, \quad (1.17)$$





**Figura 1.8:** Tensión de fluencia como función de la temperatura (a) y la tasa de deformación (b) para tantalio [48, 49].

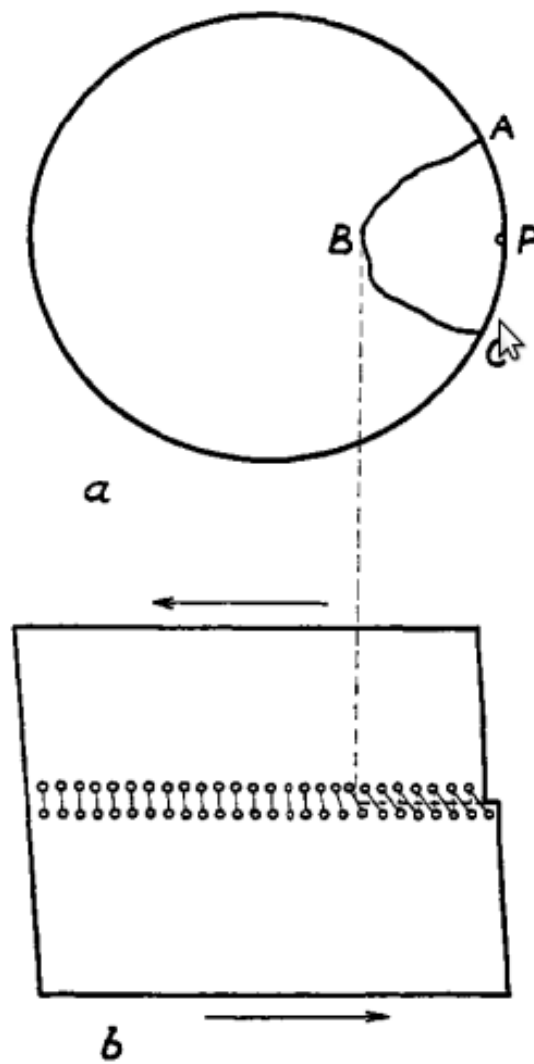


Figura 1.9: Configuración propuesta por Orowan para su tratamiento [35].

por lo que derivando respecto al tiempo, la tasa de deformación resultaría entonces:

$$\dot{\epsilon} = \dot{\rho}_d b x + \rho_d b \dot{x}, \quad (1.18)$$

resultando en una ecuación que contemplaría los dos efectos, es decir, la propagación de dislocaciones y la generación de las mismas. No obstante esto, y por discusiones aún inconclusas al respecto de la ecuación 1.18, en esta tesis haremos la distinción entre cada una de estas ecuaciones cuando sean aplicadas. En los materiales y aplicaciones donde la deformación aplicada resulta acomodada por dislocaciones, su generación y/o movimiento, el factor más importante en el comportamiento dinámico es justamente la dinámica de las dislocaciones [52].

La velocidad de las dislocaciones puede ser relacionada con las tensiones resultantes actuantes sobre ellas. En particular, la velocidad de una dislocación puede ser expresada como función de la tensión de corte resultante [42], como se muestra en la figura 1.10. La curva puede dividirse en tres regiones utilizando una dependencia del tipo:

$$v = K \sigma^m, \quad (1.19)$$

donde  $K$  y  $m$  son coeficientes, tal que  $m$  puede dividirse en tres fases:  $m_I > 1$ ,  $m_{II} = 1$ , y  $m_{III} < 1$ . La región I es la región de activación térmica, la región II es la región donde la resistencia viscosa domina, y en la región III es donde los efectos relativistas mandan. Los resultados obtenidos mediante dinámica molecular muestran la multiplicación de dislocaciones por encima de una tensión crítica. Más allá de la tensión de fluencia, la velocidad de la dislocación aumenta rápidamente (en la región I), pudiendo alcanzar el límite teórico de saturación para el valor de la velocidad de onda de corte (región III).

La región I representa al régimen de activación térmica para el movimiento de las dislocaciones. La tasa de deformación puede expresarse como:

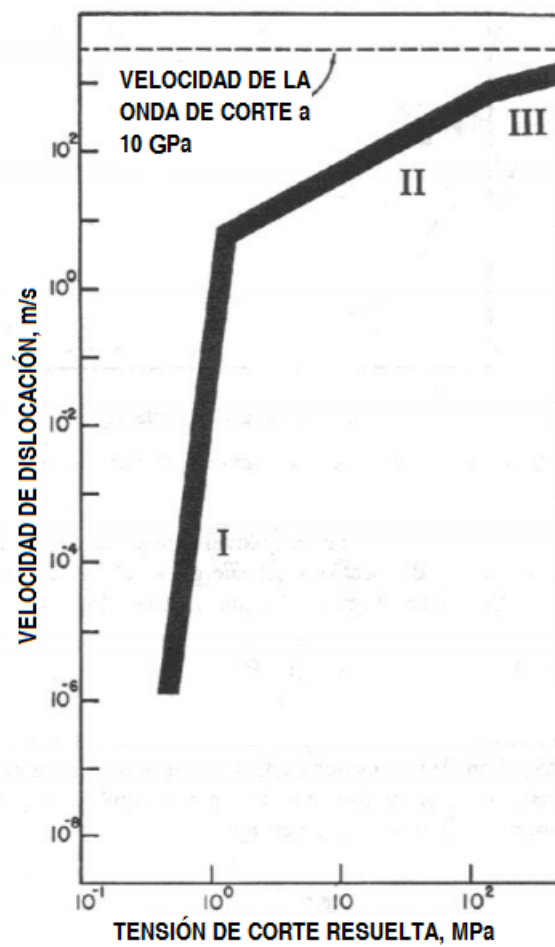
$$\dot{\epsilon} = \dot{\epsilon}_0 \exp\left[-\frac{\Delta G}{kT}\right], \quad (1.20)$$

donde  $\Delta G$  es la barrera energética que representa la asistencia térmica para superar obstáculos, mostrada en la figura 1.6. Para distintas formas de esta barrera, Kocks et al. [53] propusieron una ecuación generalizada

$$\Delta G = \Delta G_0 \left[1 - \left(\frac{\sigma}{\sigma_0}\right)^p\right]^q. \quad (1.21)$$

De las ecuaciones 1.20 y 1.21 se desprende que la ecuación constitutiva generalizada puede expresarse como

$$k T \ln\left(\frac{\dot{\epsilon}_0}{\dot{\epsilon}}\right) = \Delta G_0 \left[1 - \left(\frac{\sigma}{\sigma_0}\right)^p\right]^q. \quad (1.22)$$



**Figura 1.10:** Velocidad de las dislocaciones como función de la tensión crítica resuelta [42].

Para metales bcc, Follansbee y Kocks [54] encontraron el mejor ajuste tomando  $p=1/2$  y  $q=3/2$ .

La región II representa el régimen de resistencia viscosa, donde se suele asumir un comportamiento viscoso newtoniano

$$f_v = B v, \quad (1.23)$$

donde  $B$  es el coeficiente de viscosidad.

Hirth y Lothe [55] obtuvieron el coeficiente de viscosidad  $B$  como una función de la viscosidad de los fonones.

$$B = \frac{b}{10v_e} \frac{3kT}{a^3}. \quad (1.24)$$

La región III está gobernada por efectos relativistas [56], donde la energía térmica potencial es relación directa de  $\beta$  (ecuación 1.25).

$$\beta = \left(1 - \frac{v^2}{v_s^2}\right)^{1/2}, \quad (1.25)$$

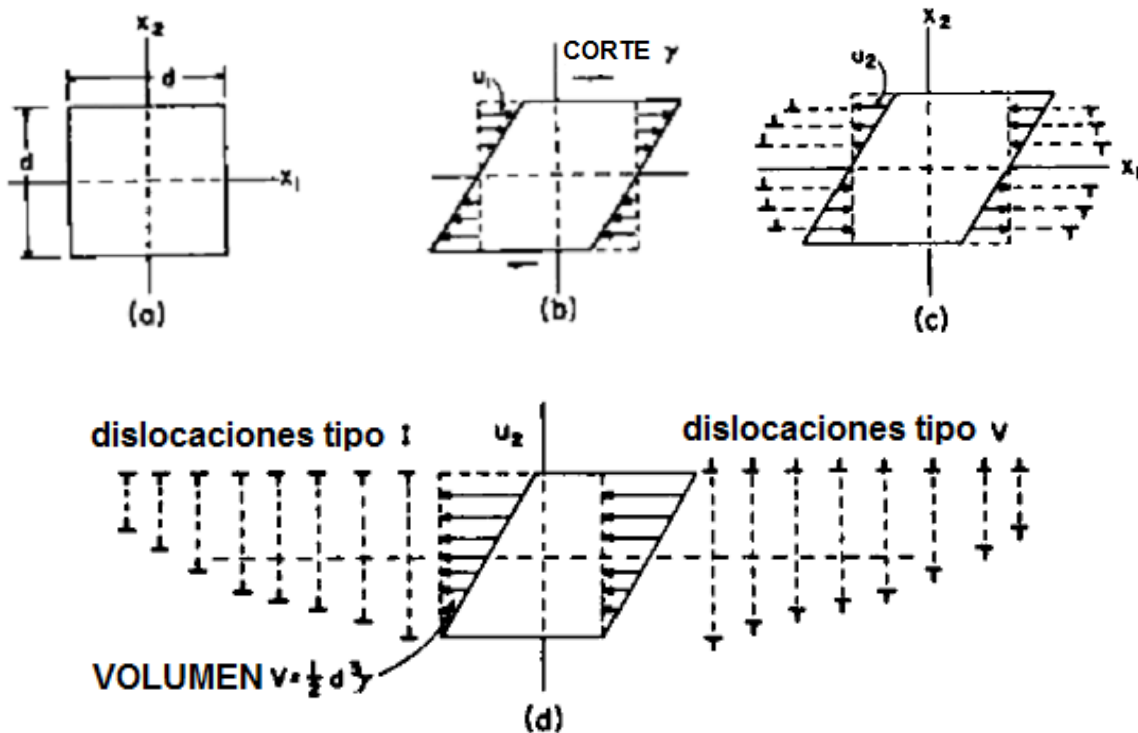
donde  $v$  es la velocidad de la dislocación y  $v_s$  es la velocidad de la onda de corte para una presión dada. Entonces, la energía total tiende a infinito a medida que nos aproximamos a la velocidad de la onda de corte.

Existen varios modelos constitutivos y ecuaciones de interés para tratar el problema de compresión por choque de monocristales y policristales, entre los mismos podemos citar el modelo de Johnson y Cook [57], Steinberg, Cochran y Guinan [58], Steinberg y Lund [59], Preston Tonks y Wallace [60], Zerilli y Armstrong [61–63], Meyers et al. [64], Barton et al. [1], entre otros, cuyos detalles se verán a lo largo de esta tesis en la medida que se requieran. En ninguno de ellos la porosidad constituye una variable.

### 1.2.3. Cambio en la porosidad por efecto de las dislocaciones

#### 1.2.3.1. Dislocaciones geoméricamente necesarias

Ashby [65] propuso que los materiales compuestos por dos o más fases con propiedades mecánicas distintas se deforman de una manera no uniforme, la deformación plástica será inhomogénea en el volumen del material. Esto incluye a los materiales policristalinos y nanocristalinos, donde cada grano puede ser considerado como una fase. La heterogeneidad en el campo de deformaciones resulta en un gradiente de deformación. Para que el campo de deformaciones de las distintas fases cumpla con las ecuaciones de compatibilidad, se postularon las dislocaciones “geoméricamente necesarias” como una característica de la microestructura, además de las dislocaciones “estadísticamente presentes” que aparecen en materiales

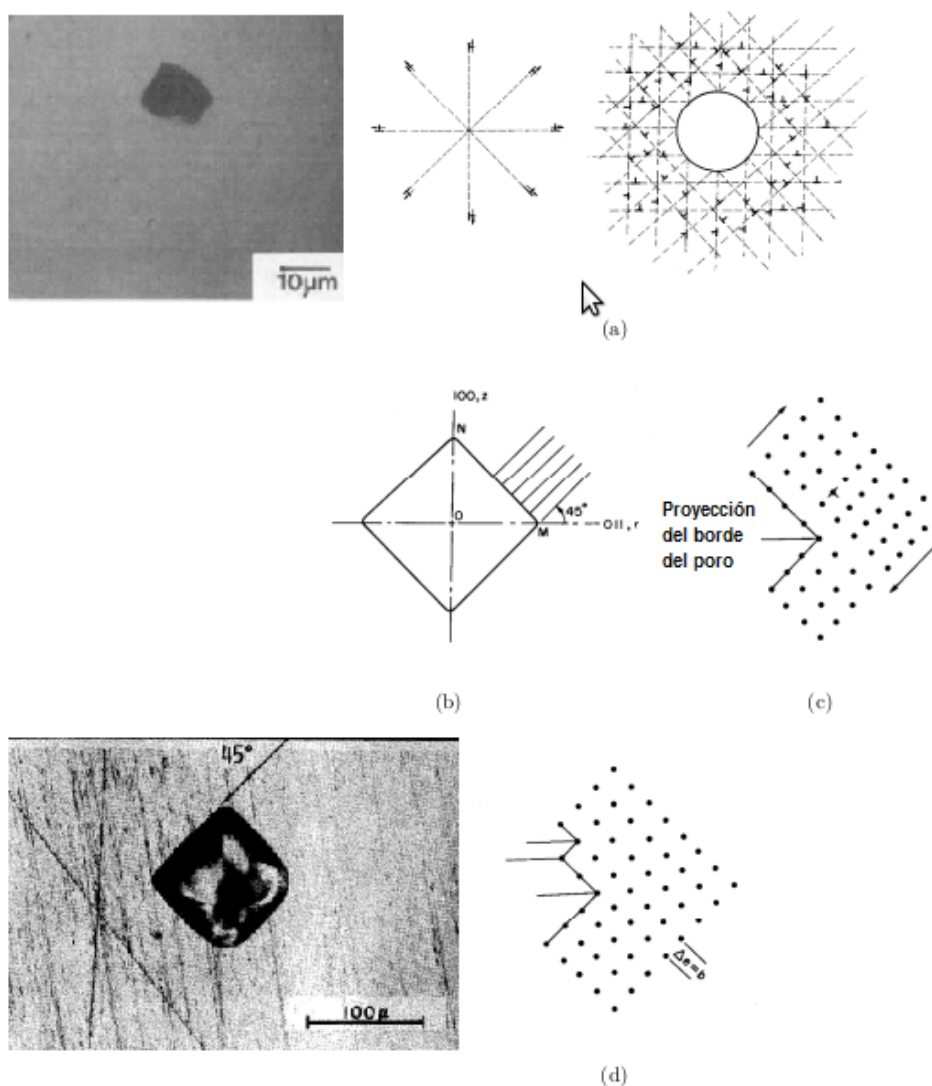


**Figura 1.11:** Dislocaciones geoméricamente necesarias alrededor de una partícula rígida embebida en un material más blando, de Ashby [65], (a) modelo sin deformación, (b) modelo deformado, (c) dislocaciones tipo lazo de corte, y (d) dislocaciones tipo lazo prismático.

homogéneos, ver figura 1.11. El concepto de dislocaciones geoméricamente necesarias fue luego extendido a una variedad de problemas, incluso al caso de monocristales o materiales de una sola fase.

### 1.2.3.2. Crecimiento de poros por emisión de dislocaciones

Basándose en trabajos previos (Ver figura 1.12 y referencias [20, 66]), Lubarda et al. [67] propusieron que los poros crecen mediante la emisión de dislocaciones. En experimentos de compresión a alta tasa de deformación (compresión por láser, etc) se comprobó la nucleación y crecimiento de poros en períodos de tiempo sumamente cortos [9, 68]. El mecanismo de difusión de vacancias es incapaz de brindar una tasa de transporte suficientemente alta como para que el poro evolucione en el corto lapso de tiempo involucrado en este tipo de experimentos, y por este motivo se sugirió a las dislocaciones como el principal mecanismo actuante en una combinación de lazos prismáticos y de corte. Los lazos prismáticos fueron propuestos en la década del 50 por Jones y Mitchell [69], Silcox y Hirsch [70] y Humphreys y Hirsch [71], pero la intervención de los lazos de corte [65] en la evolución de los poros fue una propuesta original [67]. Seitz [72] y Brown [73] postularon la formación de lazos prismáticos en la interfaz entre una partícula rígida y una matriz. Se encontró que la tensión crítica

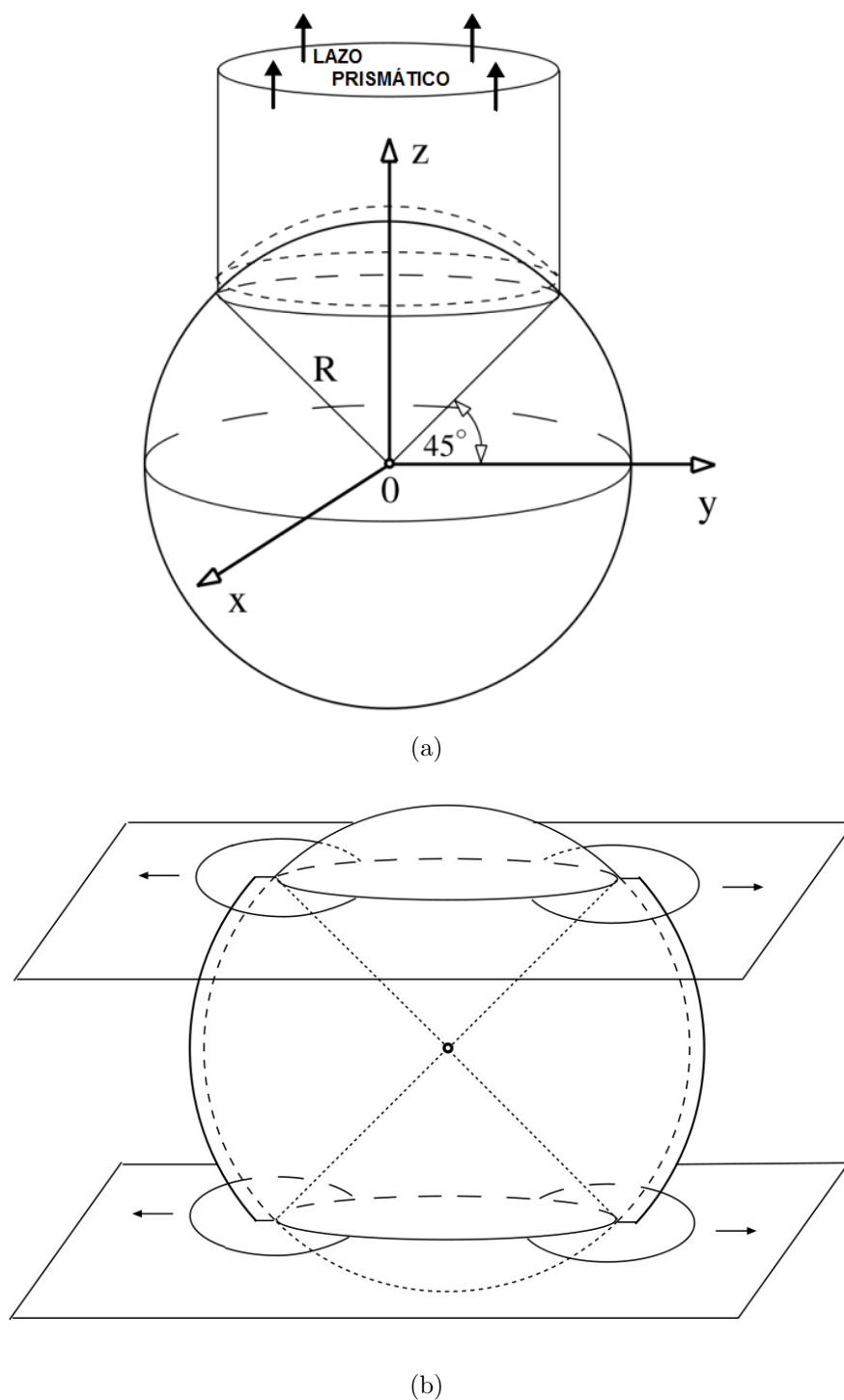


**Figura 1.12:** Modelos de dislocaciones para crecimiento de poros [20, 66].

necesaria para la emisión de dislocaciones decrece cuando el tamaño del poro crece [67, 74]. La figura 1.13 muestra estos lazos tal como fueron propuestos por Lubarda et al. [67].

Muy recientemente, Remington et al. [75] mostraron la factibilidad de la generación de lazos prismáticos a partir de la reacción de las componentes de hélice de los lazos de corte, resultando en la supervivencia exclusiva de las componentes de borde que unidas dan forma a los lazos prismáticos, en una contribución muy importante a la luz de anteriores discusiones [76, 77].

A menudo se asume que el proceso de inicio de un poro está gobernado por la difusión de vacancias hacia un punto central, creando y agrandando un poro. Uno de los mecanismos más rápidos para la difusión es la “difusión por dislocaciones”, en el cual las vacancias migran a lo largo del núcleo de las dislocaciones. Cuitiño y Ortiz [78] propusieron un modelo específico para este mecanismo, de forma que predice la tasa de



**Figura 1.13:** Lazos de dislocaciones propuestos por Lubarda et al. [67] con la dirección de movimiento indicada con flechas. (a) Lazos prismáticos y (b) lazos de corte.



crecimiento temporal del radio de poro,  $R$ , en términos de un coeficiente de difusión,  $D$ ,

$$\frac{dR}{dt} = \frac{1}{R} D (c_0 - c_{eq}) \quad (1.26)$$

donde  $c_0$  es la concentración de vacancias de equilibrio a radio infinito y  $c_{eq}$  es la concentración de vacancias de equilibrio en la superficie del poro. Resulta conservativo asumir  $c_0 \gg c_{eq}$  ya que  $c_0 \sim 10^{-4}$  luego de una deformación plástica significativa y  $c_{eq} \sim 3 \times 10^{-15}$  a temperatura ambiente [78].

El modelo propuesto por Cuitiño y Ortiz [78] está basado en el mecanismo de difusión por dislocaciones que fue demostrado como efectivo para baja tasa de deformación y/o alta temperatura por Lubarda et al. [67] y por esto mismo, el modelo sólo resulta relevante para deformación por creep o fluencia lenta [79]. El régimen de deformación que ocurre durante la compresión por choque es radicalmente diferente, con tasas de deformación en el orden de  $10^6 \text{ s}^{-1}$  y superiores. La longitud característica del material, determinada por las estructuras de dislocaciones presentes, también puede ser un factor limitante para el crecimiento de poros en tamaños pequeños [80].

## 1.2.4. Análisis atómico de la porosidad

### 1.2.4.1. Porosidad en monocristales

El tratamiento continuo de Ohashi [81] y las simulaciones mediante dinámica molecular de Seppälä, Belak y Rudd [82, 83], Marian, Knap y Ortiz [84, 85] y Srinivasan et al. [86] indican que el mecanismo principal para la transferencia de masa en dirección radial requerida para la expansión de los poros es la emisión de dislocaciones desde poros en crecimiento. Cálculos sobre colapso de poros [87] han llevado a configuraciones de dislocaciones similares, pero de signo opuesto.

La postulación de la acción de lazos de corte y de lazos prismáticos [67] fue verificada en los estudios de dinámica molecular arriba mencionados así como también en otras contribuciones recientes empleando dinámica molecular [8, 88–92]. La figura 1.13 muestra los dos tipos de lazos de dislocación.

La dependencia de la tensión de fluencia con el tamaño del poro para una fracción volumétrica dada y fija es un hecho ya documentado [93]. Las simulaciones atómicas llevadas a cabo por Horstemeyer et al. [94] para una sollicitación de corte puro usando entre  $10^2$  y  $10^8$  átomos han revelado diferencias en la tensión de fluencia cuando se la expresa como función de un parámetro de escala (volumen/superficie de la muestra). La tensión de corte resuelta necesaria para la fluencia aumenta significativamente con la disminución en el tamaño del poro, confirmando mediciones

experimentales relacionadas a efectos de gradiente de plasticidad (por ejemplo, Fleck et al. [95, 96]).

En contribuciones recientes de Tang et al. [91, 92] sobre el estudio de metales con un solo poro sujeto a alta tasa de deformación y empleando dinámica molecular, se identificaron tres mecanismos de deformación para el crecimiento de poros y también el colapso de los mismos: (i) emisión de lazos de corte desde la superficie del poro y subsecuente expansión; (ii) emisión cooperativa de lazos de corte y la combinación de los mismos para formar lazos prismáticos; (iii) maclado que se inicia en la superficie del poro. Además (figura 1.14) encontraron que el tamaño del poro tiene un efecto significativo en la tensión requerida para el inicio de la plasticidad en el metal. La tensión de corte necesaria para nuclear dislocaciones se aproxima asintóticamente a la tensión de corte teórica  $\sigma_{max}/G_{\langle 111 \rangle} = 0.07$  para tantalio y  $\sigma_{max}/G_{\langle 112 \rangle} = 0.08$  para cobre.

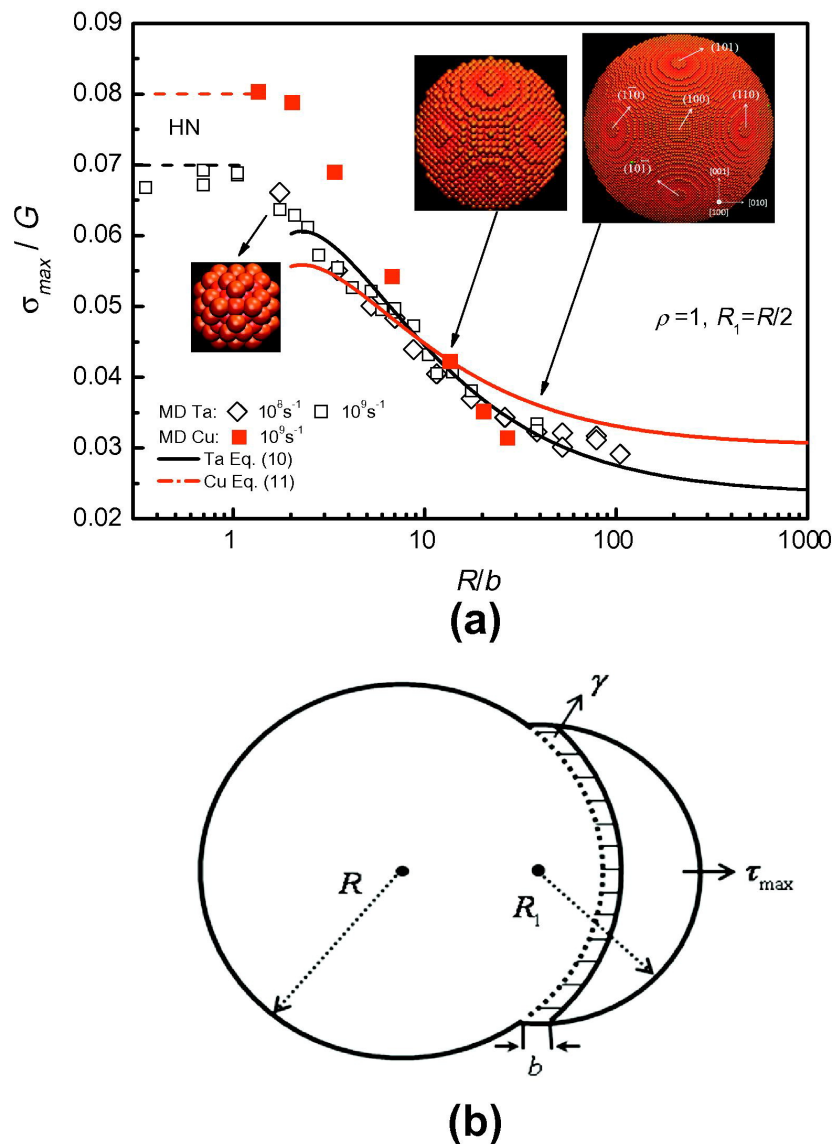
#### 1.2.4.2. Porosidad en policristales

El estudio de Ashmawi y Zikry [97] ha mostrado que la saturación de la densidad de dislocaciones móviles, el tamaño y forma de los poros, y la interacción de dislocaciones dentro de los granos y en los bordes de grano están interrelacionadas disparando mecanismos que llevan a la nucleación de poros, su crecimiento y localización. Los materiales nanocristalinos se comportan en forma muy diferente a los materiales policristalinos en general. Tienen una alta resistencia, tal como predice la relación de Hall-Petch, y baja ductilidad. Esto es debido a su baja tasa de endurecimiento que permite la falla vía localización de la deformación, así como por su incapacidad para permitir una extensa deformación plástica en casos como los de propagación de fisuras. Se han sugerido muchos mecanismos de deformación para tomar en cuenta las respuestas específicas de estos materiales [98].

La nucleación y el crecimiento de poros fue estudiado por Belak, Rudd y colaboradores [99–102]. Ellos encontraron que la nucleación ocurre en las juntas triples mientras que el crecimiento del poro progresa a lo largo del borde de grano. Las dislocaciones son el principal mecanismo de transporte que permite el crecimiento del poro.

Simulaciones de compresión a alta presión y alta tasa de deformación en metales porosos dúctiles muestran la formación de nanogranos como resultado de deformación plástica altamente localizada, inducida por la presencia de poros. Los poros ofician de fuentes de dislocaciones durante el proceso de formación de granos. Las interacciones colectivas luego llevan a una muy alta densidad de dislocaciones y la reducción de la velocidad de las dislocaciones, a medida que la porosidad decrece [103].

Recientemente se han propuesto modelos constitutivos para agregados



**Figura 1.14:** (a) Tensión de corte máxima normalizada para la generación de defectos como función del radio del poro normalizado con el vector de Burgers ( $R/b$ ). (b) Esquema de la emisión de dislocaciones desde la superficie del poro. [92].

policristalinos con cavidades intergranulares tomando en cuenta efectos dilatacionales. Estos aportes hacen uso de métodos de homogeneización para desarrollar modelos que contemplan en forma simultánea la textura de la matriz, su porosidad, forma media de los poros y orientación [104–106]. La importancia de estos aportes se basan en observaciones previas sobre diferencias entre el modelo de Gurson y formulaciones más refinadas [107, 108].

### 1.3. Objetivo de la tesis

Esta tesis doctoral pretende dar un abordaje multiescala para describir el comportamiento de un material a una escala dada (macro) teniendo en cuenta la

respuesta que presenta en la nanoescala. En una descripción clásica de los materiales, la respuesta resulta caracterizada por unos pocos números denominados parámetros del material, que aunque permiten describir el comportamiento de una forma simple, en realidad esconden o enmascaran procesos más complejos que son los responsables del comportamiento observado. En un extremo de la escala dimensional, los modelos de la escala del continuo no toman en cuenta mecanismos a nivel atómico o nanométrico. En el otro extremo, los estudios con dinámica molecular mostraban, hasta no hace mucho tiempo, mecanismos cuantitativos basados en observaciones o cálculos de estructuras sumamente simplificadas.

Aún existe un vacío importante entre estos dos extremos y resulta claro que una adecuada articulación entre las dos escalas permitiría obtener modelos constitutivos mejorados, informados por estudios atomísticos, para ser utilizados en herramientas de escala continua (FEM). Sin embargo, el amplio espectro de modelos, técnicas, tasas de deformación y tratamientos teóricos hacen a la mencionada tarea, una actividad nada sencilla. Esta tesis pretende ser un diminuto pero original aporte a esa enorme tarea. Para esto estudiaremos una serie de nanoespumas mediante la técnica de dinámica molecular, buscando con los resultados obtenidos construir un modelo general para representar la evolución de espumas nanoporosas sujetas a compresión a alta velocidad.

Los metales de estructura cúbica centrada en las caras (fcc) tales como oro, plata, aluminio, cobre, etc han sido los primeros en ser sujetos a esta clase de estudios. Más recientemente, los esfuerzos se han direccionado a los metales de estructura cúbica centrada en el cuerpo (bcc). En esta tesis doctoral se hace foco también en este último grupo, tomando como material de estudio el tantalio como modelo de metal bcc. La elección de este material obedece no solo a sus aplicaciones tecnológicas tanto en defensa como en energía nuclear sino también a que dicho material presenta un alto punto de fusión y estabilidad de fase hasta presiones y temperaturas próximas al punto de fusión, lo que facilita su tratamiento con la metodología elegida. También se ha apelado a algunos ejemplos en oro como modelo de metal fcc para verificaciones adicionales.

## 1.4. Estructura

Después de esta introducción con los antecedentes más relevantes, modelos continuos para el tratamiento de porosidad, modelos basados en dinámica de dislocaciones y su efecto en la porosidad, en el capítulo 2 se presenta la metodología computacional empleada, dinámica molecular, junto con algunas técnicas para el análisis de los resultados. En el capítulo 3 se muestran los resultados de simulaciones para diversos casos de estudio, partiendo desde un caso particular y explorando la influencia de diversas variables a través del incremento de configuraciones de porosidad y solicitaciones. El capítulo 4 presenta una primera comparación de los

---

resultados obtenidos en el capítulo 3 con respecto al modelo de Gurson y a modelos basados en densidad de dislocaciones. Los resultados de una caracterización experimental de una nanoespuma de celda abierta mediante las técnicas de microscopía electrónica de transmisión y microscopía electrónica de barrido se exponen en el capítulo 5, y a la luz de dichos resultados se presentan nuevas simulaciones numéricas dentro del mismo capítulo. En el capítulo 6 se comparan los resultados de los capítulos 3 y 5, proponiéndose un nuevo modelo para el cálculo del cambio de la porosidad con la deformación y se compara su desempeño con un modelo moderno disponible en la literatura. Finalmente se presentan las conclusiones de esta tesis y perspectivas de trabajo futuro.



# Capítulo 2

## Metodología: Fundamentos de dinámica molecular

### 2.1. Propósito

El presente capítulo tiene por propósito presentar las bases de la metodología empleada para las simulaciones. Además se muestran los distintos tipos de defectos que pueden ocurrir en metales cristalinos y sus simulaciones, así como técnicas para su identificación en estas últimas durante el análisis de los resultados de las simulaciones. Finalmente se comentan las escalas temporales y geométricas factibles de ser indagadas con la metodología expuesta así como los límites de la misma.

### 2.2. ¿Qué entendemos por dinámica molecular?

Dinámica molecular (MD por las siglas en inglés de *molecular dynamics*) es el término utilizado para describir una técnica adoptada para obtener la solución de las ecuaciones clásicas de movimiento (ecuaciones de Newton) para un conjunto de átomos, moléculas, etc [109]. Entonces en teoría, y dada una configuración inicial de posiciones y velocidades, la evolución de un sistema puede ser descrita en forma determinística.

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

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

donde  $\bar{q} = (q_1, q_2, \dots, q_N)$  son las coordenadas generalizadas de los  $N$  átomos,  $\bar{p} =$

$(p_1, p_2, \dots, p_N)$  son los momentos conjugados correspondientes,  $\mathcal{K}$  es la energía cinética y  $\mathcal{U}$  es la energía potencial del sistema.

Las ecuaciones de movimiento del sistema están dadas por:

$$\dot{q} = \frac{d\mathcal{H}}{dp_k} = \frac{p_k}{m_i}, \quad (2.2)$$

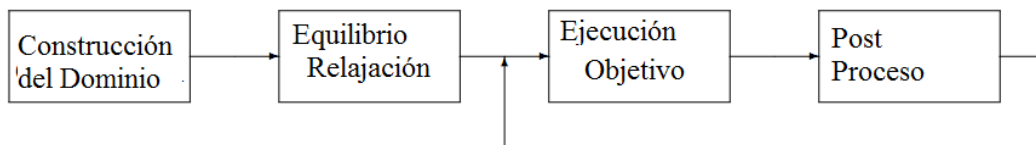
$$\dot{p} = \frac{-d\mathcal{H}}{dq_k} = -\nabla_{q_k}\mathcal{U} = f_k, \quad (2.3)$$

donde  $m_i$  es la masa de cada partícula. En general, estos sistemas de ecuaciones diferenciales acopladas tienen solución analítica hasta  $N = 2$ . A partir de este punto, estas ecuaciones ya no tienen solución analítica exacta salvo para algunos casos particulares [110]. La práctica habitual en aquellos casos más generales es recurrir a técnicas de aproximación numérica implementadas en computadoras; la técnica de dinámica molecular es una de ellas.

El planteo anterior es conocido como el problema de muchos cuerpos, que ha sido ampliamente estudiado en diversos campos de la ciencia [111].

### 2.3. Etapas de una simulación

En general, un estudio mediante la técnica de dinámica molecular requiere de una serie de etapas que, independientemente del problema en cuestión, pueden ser clasificadas como: construcción del dominio, equilibrio y relajación, ejecución, y post-procesado. Normalmente, estos pasos se repiten para los diferentes modelos o simulaciones. La tercera etapa, la ejecución, se puede repetir para distintos tipos de condiciones de solicitaciones y es seguida luego de una etapa de post-proceso. La etapa de post-proceso suele ser realizada, en general, en forma separada de la ejecución del código de MD propiamente dicho y es durante la misma que se analizan los resultados; en nuestro caso, identificación de defectos, evaluación de estados tensionales, cambios en la porosidad, etc. Todos estos pasos se encuentran representados en la figura 2.1.



**Figura 2.1:** Diagrama de flujo de una simulación MD típica.



## Construcción del dominio

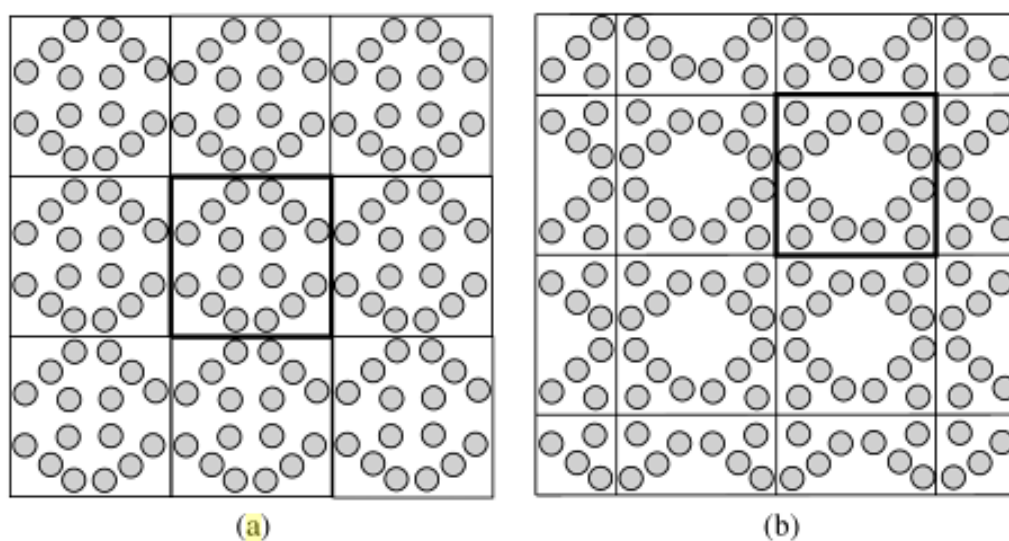
El proceso de construcción del dominio involucra la generación de las posiciones de los átomos, teniendo en cuenta la organización de la microestructura deseada, así como la asignación de cada posición a un dado elemento (átomo). En la mayoría de las ocasiones, los átomos se organizan en una estructura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

### Condiciones periódicas

Es práctica común la aplicación de condiciones periódicas al dominio a simular [112]. La idea de las condiciones de borde periódicas es embeber al sistema a simular en un arreglo infinito y periódico de réplicas o imágenes del dominio, figura 2.2. Con esto buscamos reducir el dominio de la simulación, considerando un dominio infinito, libre de efectos de borde. Las condiciones de borde periódicas tienen la ventaja particular de que eliminan efectos superficiales y mantienen invarianza traslacional del dominio, lo cual es particularmente importante en la simulación de cristales. Las condiciones de borde periódicas pueden aplicarse en una, dos, o tres direcciones. Esta última opción es la utilizada en esta tesis.

## Equilibrio y relajación

Ya sea que tratemos con una geometría obtenida de otro programa o bien la hayamos generado con el mismo programa de MD, la siguiente etapa es equilibrar a todas las partículas, llevando el sistema a un estado de mínima energía. El objetivo de esta etapa es comenzar la ejecución con un estado próximo al de un material (cristalino o no) real. Para el caso de esta tesis, y salvo que se indique lo contrario, se introducen nanoporos en el dominio creando huecos esféricos dentro del cristal. Es de esperar que las partículas que se encuentran en la superficie de los poros creados tengan una alta energía potencial en comparación con aquellas que se encuentran inmersas en el cristal, por lo que es necesario que se desplacen a posiciones de menor energía. Algo similar sucede cuando se trabaja con muestras policristalinas, donde el borde de grano se genera como un plano perfecto y luego mediante un proceso de equilibrio y relajación, el borde de grano



**Figura 2.2:** (a) Un celda de simulación con 16 átomos replicados periódicamente en un espacio bidimensional. (b) El desplazamiento de los bordes de la celda de simulación produce un arreglo diferente de átomos, mas no altera el arreglo periódico global [112].

adopta una forma más irregular y semejante al observado en microscopía electrónica. El procedimiento de equilibrio y relajación se realiza bajo condiciones definidas, tales como condiciones isotérmicas y/o isobáricas, para llevar a la muestra a una temperatura y presión específica.

## Ejecución

En esta etapa, se somete al dominio al conjunto de sollicitaciones deseado. Dentro de la Ciencia de Materiales, las condiciones típicas de carga incluyen tracción, compresión, compresión por choque, nanoindentación, etc, pudiendo haber subdivisiones dentro de ellas. Por ejemplo, una compresión por choque puede ser estudiada mediante dinámica molecular de no equilibrio usando compresión no-homogénea, o bien mediante compresión homogénea, claro está, bajo distintas condiciones iniciales.

En este punto, resulta fundamental aclarar un aspecto numérico que se transforma en un factor limitante de la técnica. El sistema a simular se resuelve mediante la integración numérica de un sistema de ecuaciones de Newton. Es lógico preguntarse ¿cuál es el paso temporal adecuado a utilizar en la integración? El valor máximo que se puede asignar al paso temporal de integración está definido por la frecuencia de vibración de las partículas del sistema. Así la frecuencia de un sistema molecular puede ser de hasta  $3000 \text{ cm}^{-1}$ , que corresponde a un período de 10 femtosegundos. Las frecuencias de los fonones son del orden de 10 THz (período 100 fs). Por estos motivos, un paso temporal típico se encuentra en el orden de 1 a 3 femtosegundos, para capturar estas frecuencias.

Mediante computadoras modernas (<https://computing.llnl.gov/>), es posible calcular de  $10^6$  a  $10^8$  pasos en 24 horas, utilizando 32.000 procesadores o más. Por esta razón solo podemos simular procesos que ocurren durante 1 a 100 nanosegundos. Este es un limitante serio para muchos problemas con escala temporal característica mayor.

En aquellos problemas donde las condiciones de carga vienen dadas en forma de una tasa de deformación, el paso temporal y el número de pasos alcanzable acaban dictando la tasa de deformación aplicable,  $\dot{\epsilon}$ .

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

donde  $N\delta t$  es igual al número de pasos multiplicado por el paso temporal. Aún con computadoras de última generación, los valores típicos de tasa de deformación para una simulación de dinámica molecular general son de  $10^6 \text{ s}^{-1}$  o más.

## Post-proceso

Durante una simulación, se puede escribir la posición de todas las partículas, junto con otros datos de interés, tales como velocidad, fuerzas, etc. Esto puede realizarse periódicamente durante la simulación, para monitorear el estado del dominio cada determinado número de pasos. Esta información puede ser luego procesada mediante distintas herramientas, como se verá a lo largo de esta tesis.

## 2.4. LAMMPS

LAMMPS es un código de dinámica molecular que permite modelar el comportamiento de partículas en distintos estados [113]. Se pueden modelar sistemas atómicos, poliméricos, biológicos, metálicos, granulares, etc usando diferentes tipos de campos de fuerzas y condiciones de borde. LAMMPS realiza la integración numérica de las ecuaciones de movimiento de Newton para una colección de átomos, moléculas, o partículas macroscópicas que interactúan mediante fuerzas de corto y largo alcance, a través de un potencial interatómico. Para ser eficaz computacionalmente, LAMMPS emplea "listas de vecinos" para monitorear las partículas en un determinado entorno. En computación en paralelo, LAMMPS emplea técnicas de descomposición espacial para particionar el dominio de la simulación en pequeños subdominios tridimensionales, que luego son asignados a distintos procesadores. A través de técnicas MPI "Message Passing Interface", los procesadores se comunican entre ellos eficientemente.

## 2.5. Potencial de interacción

En dinámica molecular, los átomos de un dominio se vinculan entre sí a través de un potencial de interacción. Estos potenciales interatómicos suelen definirse mediante el uso de funciones potenciales. Esto es, funciones que permiten determinar la energía potencial de una partícula en función de su posición relativa respecto de su entorno. Luego, las fuerzas resultantes sobre cada partícula se derivan a partir de esta función potencial. En términos matemáticos se puede escribir en forma general como:

$$F_i = -\nabla\phi_{r_i}(\bar{r}_1, \bar{r}_2, \bar{r}_3, \dots, \bar{r}_N). \quad (2.5)$$

La forma más sencilla que puede adoptar el potencial es la de interacción de pares. La misma depende únicamente de la distancia entre los átomos, por lo que en general se escribe  $V_2(\bar{r}_i, \bar{r}_j) \rightarrow V_2(r_{ij})$ , con  $r_{ij} = \bar{r}_i \bar{r}_j$ . Este tipo de potencial es usado frecuentemente para modelar gases, líquidos y también algunos sólidos.

En esta tesis se utilizarán potenciales de muchos cuerpos, del tipo de átomo embebido (EAM, por sus siglas en inglés) y de Finnis-Sinclair extendido (EFS, por sus siglas en inglés). Como veremos a continuación, estos potenciales no solo tienen en cuenta la interacción de pares, sino que además consideran la influencia de la nube electrónica.

### Método del átomo embebido

Desarrollado por Daw y Baskes [114], el método se basa en la mejora de potenciales de pares previos para tener en cuenta la densidad de electrones. Considera los átomos como embebidos en una matriz que contiene a los otros átomos. La energía asociada a esta condición depende de la densidad de electrones,  $\rho$ , cuya definición completa se puede consultar en [114, 115]. La energía total viene dada por

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

donde  $F_i$  es una función asociada al efecto de embebimiento en la densidad de la matriz,  $\phi_{ij}$  es el potencial de pares de corto alcance y  $R_{ij}$  es la distancia entre los átomos  $i$  y  $j$ . La densidad de la matriz  $\rho_{h,i}$  puede aproximarse por la suma de densidades atómicas,  $\rho^a$ .

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

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

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

El término de potencial de pares brinda la influencia de la atracción entre átomos mientras que el término dependiente del volumen sirve para expandir el sólido ligeramente y permite obtener las constantes elásticas correctas. En contraste, la energía debida a la densidad electrónica es dominante y brinda cohesión mientras que la interacción de pares repulsiva de corto alcance mantiene al sólido con una constante de red ligeramente mayor. La energía de embebimiento reemplaza a la energía dependiente del volumen con una energía dependiente de la densidad de electrones. Esto es ventajoso, puesto que la densidad de electrones puede ser definida siempre [114].

### Finnis-Sinclair extendido

En un sentido conceptual, los potenciales de tipo Finnis-Sinclair [116] son conceptualmente idénticos a los de átomo embebido en relación a que reconocen la interacción como compuesta por un término de interacción de pares, más una función que representa el efecto de la nube electrónica. Sin embargo, para este potencial la forma que adoptan cada una de estas funciones o componentes son distintas.

$$\phi(r) = (r - c)^2(c_0 + c_1r + c_2r^2), \quad (2.9)$$

$$f(\rho) = -\sqrt{\rho}, \quad (2.10)$$

$$\rho = \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \psi(r_{ij}), \quad (2.11)$$

$$\psi(r_{ij}) = (r - d)^2. \quad (2.12)$$

En este caso la dependencia espacial de las integrales de superposición se asumen con una forma polinómica, como se aprecia en la ecuación 2.9.  $\rho$  puede interpretarse físicamente como la densidad electrónica local del átomo  $i$ , la cual se construye mediante una superposición estática de las densidades de carga atómica  $\psi$ . Mientras que en un potencial EAM la función de pares toma una forma exponencial, en el caso de los Finnis-Sinclair la misma es de forma polinómica de cuarto grado. Buscando mejorar algunas inconsistencias de la respuesta del potencial al compararlo con resultados experimentales (rápido alejamiento de los volúmenes de equilibrio y resultados indicativos de menor rigidez), Dai et al. [117] postularon una forma extendida empleando un polinomio de sexto grado para la función de pares en la forma que se muestra en la ecuación 2.13, con la cual mejoran los efectos repulsivos.

$$\phi(r) = (r - c)^2(c_0 + c_1r + c_2r^2 + c_3r^3 + c_4r^4), \quad (2.13)$$

$$f(\rho) = \sqrt{\rho}, \quad (2.14)$$

$$\rho = \sum_{i \neq j} A^2 \psi(r_{ij}), \quad (2.15)$$

$$\psi(r_{ij}) = (r - d)^2 + B^2(r - d)^4. \quad (2.16)$$

Propusieron además un funcional de densidad electrónica distinto, agregando un término respecto de la forma original de Finnis y Sinclair (ecuación 2.10), para mejorar el comportamiento sobre todo en cristales fcc. El parámetro  $d$  se asume entre la segunda y tercer capa de átomos, incrementando el orden de interacciones respecto de la propuesta original. En esta tesis y salvo que se consigne lo contrario, se utilizará el potencial EFS de Dai et al. para Ta [117].

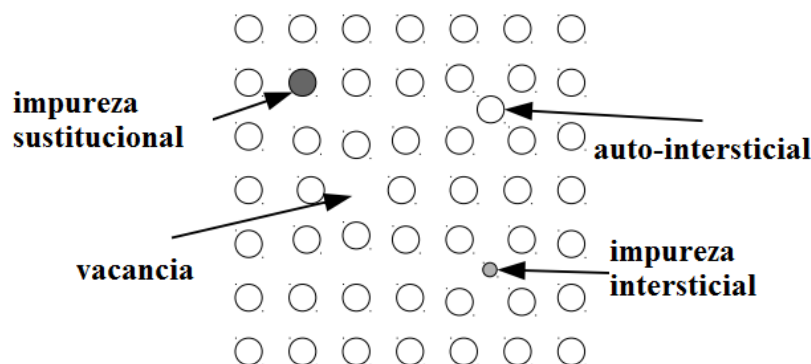
Recientemente Hale y colaboradores [118] presentaron un profundo estudio comparativo entre cinco potenciales de Ta, haciendo foco en simulaciones de dislocaciones de hélice y su deslizamiento en planos  $\{112\}$ , mostrando varias limitaciones de cada uno. Es necesario aclarar que ninguno de estos cinco potenciales ha sido utilizado en esta tesis. El potencial EFS de Dai et al. para Ta [117] ha sido utilizado extensamente en simulaciones a alta tasa de deformación [91, 119, 120] sin que se reportaran artificios introducidos por el potencial en los regímenes de presión y deformación estudiados en esta tesis.

## 2.6. Identificación de defectos

En los sólidos metálicos, los átomos se agrupan en ordenamientos periódicos cristalinos, siendo los vidrios metálicos una excepción a esta regla. La repetición periódica de átomos en posiciones específicas de la red está definida por la estructura del cristal. En la mayoría de los metales puros éstas estructuras son relativamente simples. Las más importantes son las estructuras cúbica centrada en las caras (fcc), cúbica centrada en el cuerpo (bcc), y hexagonal compacta (hcp) [121]. Sin embargo, la estructura repetitiva de los cristales se encuentra a menudo interrumpida o distorsionada por distintos tipos de defectos. Estos defectos son importantes, ya que definen las propiedades mecánicas del material y son responsables por el comportamiento macroscópico del mismo cuando sobre él actúan fuerzas externas. A continuación nombraremos brevemente los defectos [55, 121, 122].

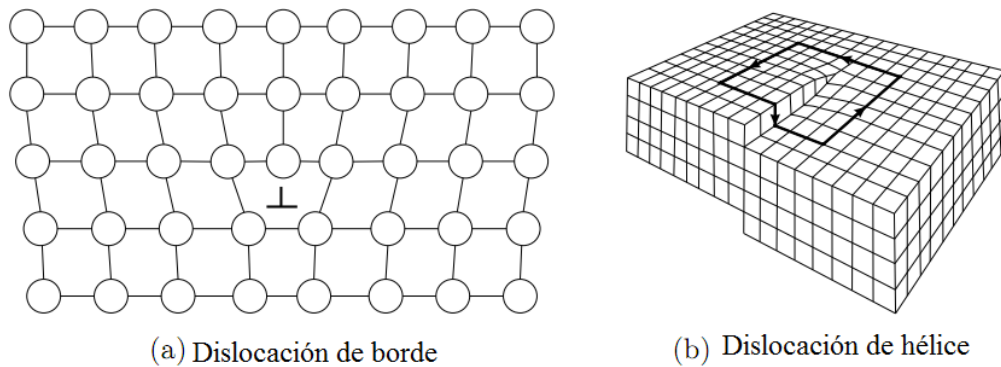
- Defectos puntuales: Un defecto en la red que se encuentra limitado a la cantidad de un átomo se denomina defecto puntual. En caso de que el átomo se

encuentre como faltante en un sitio específico de la red, el defecto se denomina vacancia. Un auto-intersticial puede ser considerado como lo opuesto, es decir, cuando un átomo extra se presenta en una posición no perteneciente a la red. En contraste con las vacancias, este defecto es muy raro en los metales ya que la energía requerida para formar un auto-intersticial es alta. Los defectos puntuales también pueden producirse por impurezas. Estos átomos pueden sustituir a un átomo en sitios de la red o bien formar intersticiales. Este último caso es frecuente para elementos livianos como el hidrógeno, pudiendo afectar seriamente las propiedades del material. La figura 2.3 ilustra estos defectos.



**Figura 2.3:** Diferentes defectos puntuales en una red cristalina

- Defectos lineales: Los defectos lineales en los cristales reciben la denominación de dislocaciones. Son uno de los defectos cristalinos más importantes ya que su movimiento es el mecanismo dominante en la deformación plástica de sólidos cristalinos. Los dos tipos básicos de dislocaciones son las dislocaciones de borde y de hélice, figura 2.4. Conceptualmente, una dislocación de borde puede ser pensada como un defecto provocado por la inserción de un semiplano extra de átomos dentro de la red. El agregado de un semiplano de átomos causa que el cristal circundante se curve. La dislocación es la línea de terminación del semiplano adicional. Las dislocaciones de hélice son el segundo tipo básico de dislocación y se producen por torsión del cristal. Conceptualmente, una dislocación de hélice se produce creando un corte de la mitad del cristal y desplazando un lado del mismo a lo largo del corte por una distancia equivalente a un vector de Burgers [122]. En ambos casos, ya sea una dislocación de borde perfecta o una dislocación de hélice perfecta, la línea de dislocación recorre el cristal en forma recta a través del mismo. Sin embargo, en la realidad las dislocaciones en cristales son comúnmente más complejas, curvadas, producto que poseen características de borde y hélice en forma conjunta.

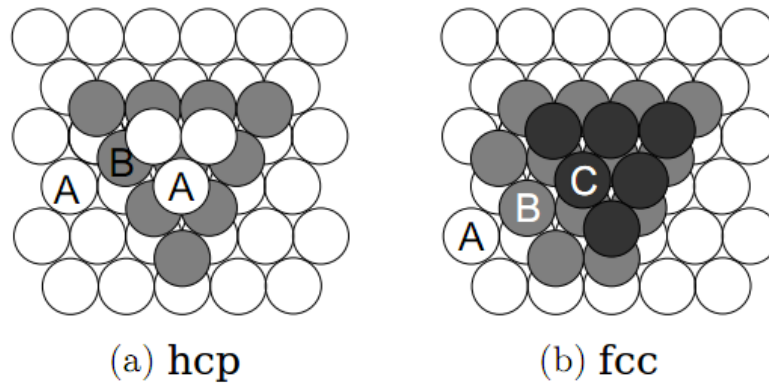


**Figura 2.4:** Ejemplos de dislocaciones, adaptado de [55]

- Defectos planares: La mayoría de los sólidos cristalinos son policristales consistentes de muchos cristales más pequeños o granos. La red se encuentra en una orientación distinta en cada grano y las interfaces entre granos individuales reciben la denominación de bordes de grano. Los átomos en estas interfaces tienen que compensar la distorsión entre las orientaciones de los diferentes granos. Lo mismo sucede en los bordes entre fases. Otro tipo de defectos de superficie son las fallas de apilamiento y los bordes de las maclas. Estos defectos son sólo posibles en determinados planos de la red, dependiendo de la estructura cristalina. En fcc, la secuencia de apilamiento en el plano (111) es ABCABCA..., tal como se muestra en la figura 2.5. Las fallas de apilamiento son una distorsión en esta secuencia como ABCABABCA.... La secuencia distorsionada de capas ABAB representa la secuencia de apilamiento en cristales hcp. Las fronteras de las maclas, o *twins* por su denominación en inglés, pueden ser consideradas como un caso especial de bordes de grano, donde la estructura de los dos granos resulta espejada a lo largo de un plano. Uno de los casos más simples de maclas en fcc puede darse invirtiendo la secuencia de apilamiento ABCABCACBA. En general la estructura de las fronteras de las maclas resulta más complicada y veremos algunos ejemplos para bcc más adelante.
- Defectos volumétricos: Hay dos tipos de defectos volumétricos. Los poros son pequeños volúmenes que no contienen átomos y por esto pueden ser pensados como un conjunto de vacancias. El segundo tipo de defectos volumétricos lo constituyen los precipitados, que son pequeñas partículas de una especie embebidas en la matriz del metal.

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





**Figura 2.5:** Secuencias de fallas de apilamiento en hcp y fcc.

## Parámetro de simetría central

En 1998 y durante un estudio sobre indentación, Kelchner et al. [123] decidieron explotar el hecho de que los materiales fcc son centro-simétricos y se mantienen con simetría central bajo deformación elástica homogénea. En un material con esta característica, cada átomo tiene un par de enlaces iguales y opuestos con sus vecinos más próximos. A medida que el material se distorsiona elásticamente, estos enlaces cambian de dirección y/o longitud, pero se mantienen iguales y opuestos. Cuando se introduce un defecto en la proximidad de estos, esta relación de igualdad y oposición ya no se mantiene para los pares de vecinos más próximos. Esto llevó a los autores a definir un parámetro de simetría central tal que resulta nulo para un material centro-simétrico bajo cualquier deformación elástica homogénea pero no nulo para cualquier deformación plástica del material.

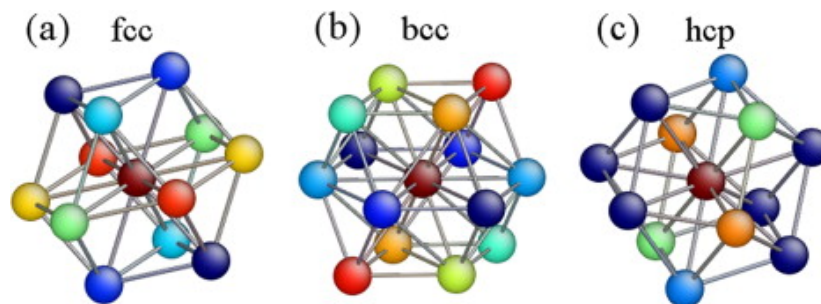
El parámetro de simetría central (*CSP* por sus siglas en inglés) se define de la siguiente manera:

$$CSP = \sum_{i=1,6} |\bar{R}_i + R_{i+6}^-|^2, \quad (2.17)$$

donde  $\bar{R}_i$  y  $R_{i+6}^-$  son los vectores o enlaces correspondientes a los seis pares de vecinos más próximos y opuestos en una red fcc (figura 2.6.a). Una completa evaluación del parámetro de simetría central aplicada a materiales fcc puede ser encontrada en la referencia [124].

## Análisis de vecinos comunes

Introducido por Honeycutt y Andersen en 1987 [126], el método de vecinos comunes difiere del anterior en varios aspectos. Mediante una búsqueda de vecinos próximos pero con un radio de búsqueda mayor al método anterior, de manera de incluir los segundos vecinos próximos, el análisis de vecinos comunes tiene por objeto clasificar



**Figura 2.6:** Ilustración de pares opuestos en estructuras fcc, bcc y hcp. Los átomos de igual color forman pares opuestos respecto al átomo central, indicado con color marrón. (a) Estructura fcc con seis pares opuestos; (b) Estructura bcc con siete pares opuestos; (c) Estructura hcp formada por tres pares opuestos. Los átomos de color azul oscuro no forman pares opuestos. [125].

las estructuras que rodean a un átomo y que están formadas por estos vecinos. Este método resulta más apropiado para el estudio de materiales bcc y será el método de base detrás de la identificación de defectos que se realizan a lo largo de esta tesis. Para una evaluación de este método y su comparación con el método del parámetro de simetría central, se sugiere la lectura de la referencia [125]. En adelante nos referiremos al mismo como CNA, su sigla en inglés por *common neighbor analysis*.

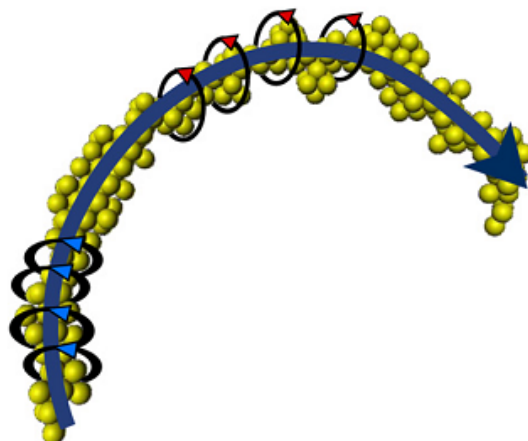
## Algoritmos de identificación de dislocaciones

A partir de un filtrado inicial de defectos mediante el análisis de vecinos comunes, los algoritmos de identificación de dislocaciones hacen uso del concepto de circuito de Burgers [127, 128] para determinar cuales de los defectos filtrados son efectivamente dislocaciones y producen además una representación lineal de las mismas (figura 2.7), que facilita no solo la visualización cualitativa de las dislocaciones sino además su cuantificación, obteniendo la magnitud del vector de Burgers, la longitud total de las dislocaciones y la densidad de dislocaciones en la zona de estudio. En esta tesis se ha hecho uso del algoritmo denominado *Dislocation eXtraction Algorithm*, en adelante DXA, que consta de 4 pasos fundamentales, los cuales se presentan ejemplificados en la figura 2.8. Los mismos son:

- Haciendo uso del CNA se identifican los átomos en posiciones cristalinas 'correctas' y se extraen los átomos desordenados, que forman los defectos, figura 2.8.a.
- Se genera una malla de interfaz entre los átomos cristalinos y aquellos desordenados, figura 2.8.b.
- Se genera un circuito de Burgers que se propaga a lo largo de estas mallas para determinar si los defectos son dislocaciones, o no, figura 2.8.c.

- A medida que el circuito avanza en cada dirección, y siempre que el mismo se pueda construir, el algoritmo entrega una representación del segmento de dislocación en forma de una línea, figura 2.8.d.

Se puede encontrar una descripción completa de estos métodos en sus respectivas referencias, así como un estudio de los parámetros del algoritmo DXA al final de esta tesis. Apéndice A.



**Figura 2.7:** Esquema representativo del procedimiento asociado al algoritmo de detección de dislocaciones ODDA; los átomos filtrados mediante CNA son sujetos a una prueba de circuito de Burgers para definir la línea de la dislocación. [127]

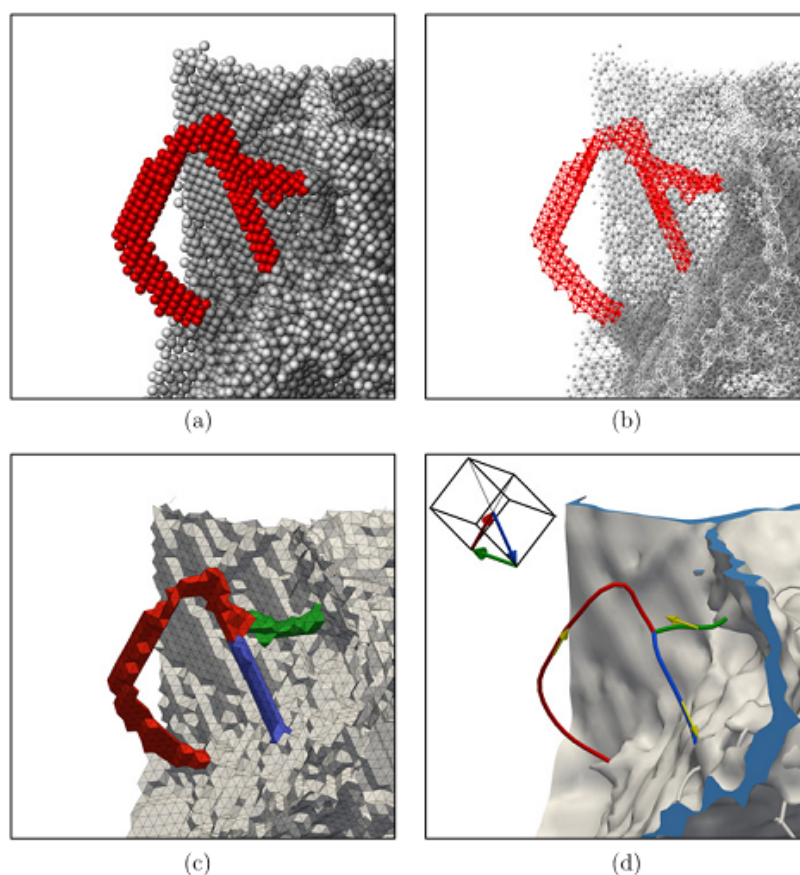
## Algoritmos de catalogación de defectos

Una técnica alternativa para identificación de defectos es el algoritmo de catalogación de defectos *Crystal Analysis Tool* [129], en adelante CAT, que desarrollado por el mismo autor del DXA, busca hacer más simple para el usuario la identificación de defectos tales como fallas de apilamiento, maclas, vacancias, etc. Los detalles del mismo exceden al espíritu de esta tesis y nos limitaremos a decir que el mismo trabaja identificando átomos en posiciones desordenadas y comparando esas posiciones con estructuras típicas de los defectos arriba mencionados, intentando asignar identidad a los defectos encontrados.

## 2.7. Solicitaciones

Cuando se utiliza dinámica molecular para realizar simulaciones de compresión a alta tasa de deformación, existen básicamente dos formas posibles de aplicar estas solicitaciones.

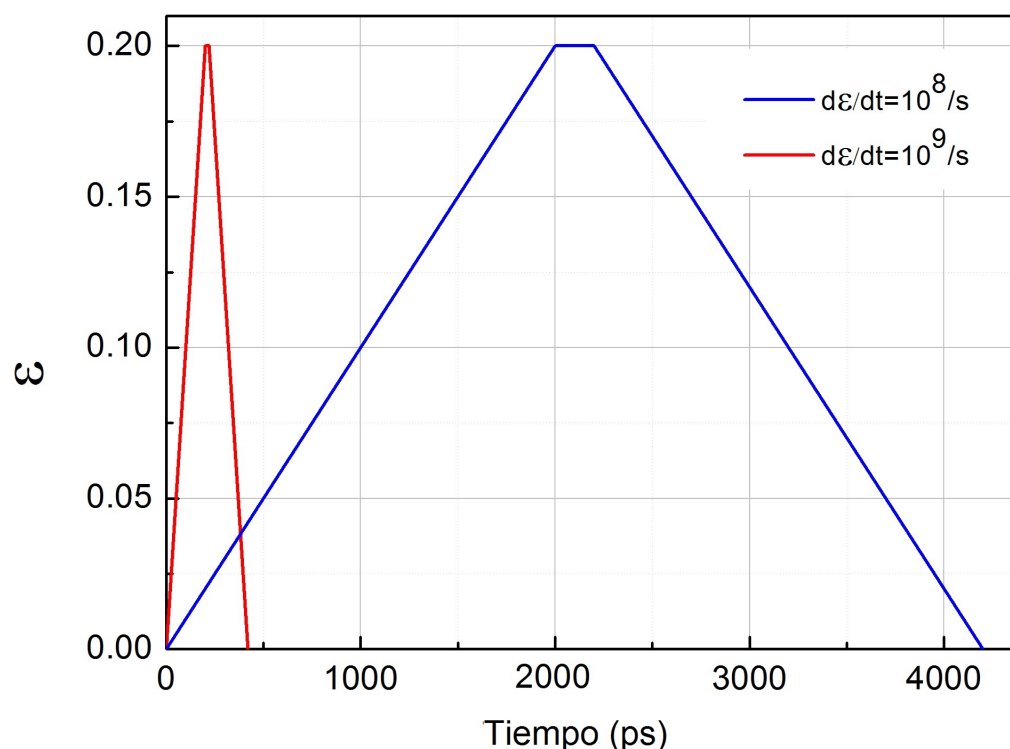
Una de ellas, y quizás la que refleja más fielmente la situación experimental, es a través de la técnica de dinámica molecular de no equilibrio, donde para una muestra



**Figura 2.8:** Esquema representativo del procedimiento asociado al algoritmo de detección de dislocaciones DXA; los átomos filtrados mediante CNA son sujetos a una prueba de circuito de Burgers para definir la línea de la dislocación. [128]

se selecciona una capa de átomos que hará las veces de pistón sobre la misma, produciendo una serie de ondas de choque sobre las cuales se evaluará el comportamiento del material. Algunos detalles de esta técnica pueden ser consultados en Gunkelmann et al. [130], y Tramontina et al. [131]

La otra opción, y utilizada en esta tesis, es la de compresión uniaxial homogénea, donde se prescribe una distribución homogénea de desplazamientos. La misma consiste en un escaleo homogéneo de posiciones atómicas en una sola dirección y a una tasa de deformación dada, tal de producir deformación en la dirección de interés solamente. De esta forma se busca simular a través de sucesivos estados homogéneos la sollicitación que sufre el material por efecto de la compresión por choque, tal como se encuentra detallado en [51]; sucintamente, se simula el pasaje de la onda de compresión mediante una compresión uniaxial homogénea y luego de un período a deformación constante, se procede a su expansión uniaxial homogénea a igual tasa de deformación, figura 2.9.



**Figura 2.9:** Historiales de deformación para simulación de compresión a alta velocidad mediante deformación uniaxial homogénea. Ambos historiales presentan una rampa de carga, sostenimiento y rampa de descarga. La diferencia entre ambos historiales radica en la tasa de deformación empleada en cada caso, que repercute en tiempos con un orden de magnitud de diferencia.

## 2.8. Escalas temporales y geométricas

Una visión de la técnica con cierta perspectiva permite ver que la misma tiene sus limitaciones:

- La validez de la simulación depende del potencial interatómico utilizado, y de la precisión del mismo para representar la física asociada al problema en cuestión.
- Escala geométrica: El recurso computacional con que se cuenta limita el tamaño de la muestra a simular, típicamente en el orden de los cientos de nanómetros si se cuenta con un cluster computacional potente. Aún cuando se utilicen condiciones de contorno periódicas para imitar un sólido infinito, esta representación limita la longitud característica de los fenómenos que se pudieran producir.
- Escala temporal: Para reproducir adecuadamente el movimiento atómico, se deben emplear pasos temporales del orden de 1-3 fs. Esto, en conjunto con el tamaño de la muestra, limita la extensión de la simulación en términos

temporales, o bien impone el uso de tasas de deformación sumamente altas.

## 2.9. Conclusiones

En este capítulo se presentó la metodología empleada en esta tesis. La misma es la dinámica molecular, implementada a través del software LAMMPS [113] y empleando potenciales interatómicos del tipo de átomo embebido [114, 115] y de Finnis-Sinclair extendido [117]. La sollicitación a simular fue la compresión uniaxial homogénea. La identificación de defectos en las estructuras simuladas se realizó mediante análisis de vecinos comunes [125, 126] y un algoritmo de extracción de dislocaciones [128]. Se expusieron además algunos factores limitantes de la técnica en cuanto a las escalas temporales y espaciales alcanzables con la misma.

# Capítulo 3

## Casos de estudio y resultados

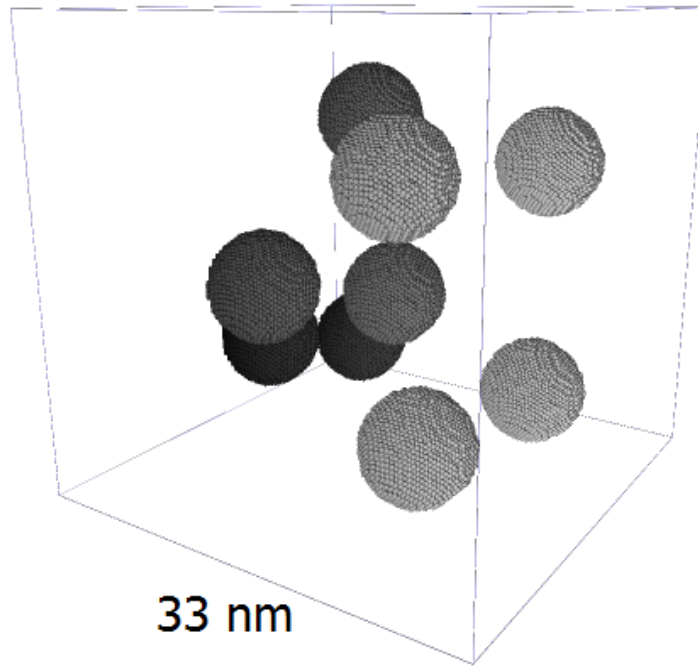
### 3.1. Propósito

Con el propósito de explorar los efectos de la porosidad a nivel de una escala nanométrica, en este capítulo se presenta un estudio basado en monocristales de tantalio con la presencia de varios poros. Este estudio se basa en los estudios de dinámica molecular de Tang et al. [91] donde se analizó el efecto de un único poro en un monocristal de tantalio. Además analizamos los efectos que producen la variación en la distribución del arreglo de poros, el radio de los mismos, la fracción de porosidad, y la tasa de deformación impuesta.

### 3.2. Resultados preliminares

Usando LAMMPS [113] y el potencial de Finnis-Sinclair extendido para Ta [117] se realizó una primera simulación con dinámica molecular. La elección de tantalio como material bcc de estudio radica en el hecho que el tantalio es un material modelo que no tiene transiciones de fase sólido-sólido conocidas, a diferencia de otros materiales bcc más difundidos como el hierro. Se construyó un dominio conteniendo un monocristal de tantalio de  $100 \times 100 \times 100$  celdas unidad (equivalente a 33 nm) con 10 poros esféricos de  $\sim 3.3$  nm de radio distribuidos al azar, con una distancia media entre centros de  $\sim 17$  nm. Esto corresponde a una fracción volumétrica de poros del 4.1% sobre una muestra de  $\approx 2$  millones de átomos. Se aplicaron condiciones de borde periódicas en todas las direcciones. La figura 3.1 es una representación de la muestra donde solo observamos aquellos átomos que no se encuentran en la posición esperable de acuerdo a una estructura bcc, de esta manera se visualizan solamente la superficie de los poros. Luego de generar la muestra se procedió a equilibrar la misma para alcanzar una condición de presión global nula y una temperatura de 300 K en condición de mínima energía. Se somete al dominio a

una compresión uniaxial a lo largo de la dirección  $[0\ 0\ 1]$ , con desplazamiento impuesto nulo en las normales a dicha dirección, para imitar experimentos de compresión por choque [12, 132–134]. La simulación fue realizada a una tasa de deformación de  $10^9 s^{-1}$  (200 ps, 20% de deformación volumétrica). Para monitorear los efectos térmicos de la plasticidad, no se impusieron restricciones a la evolución de la temperatura. La identificación de defectos se hizo mediante el algoritmo para extracción de dislocaciones (DXA) [128]. La visualización se realizó usando ParaView [135] y OVITO [136].



**Figura 3.1:** Muestra de estudio principal. Solo se observan aquellos átomos pertenecientes a la superficie de los poros.

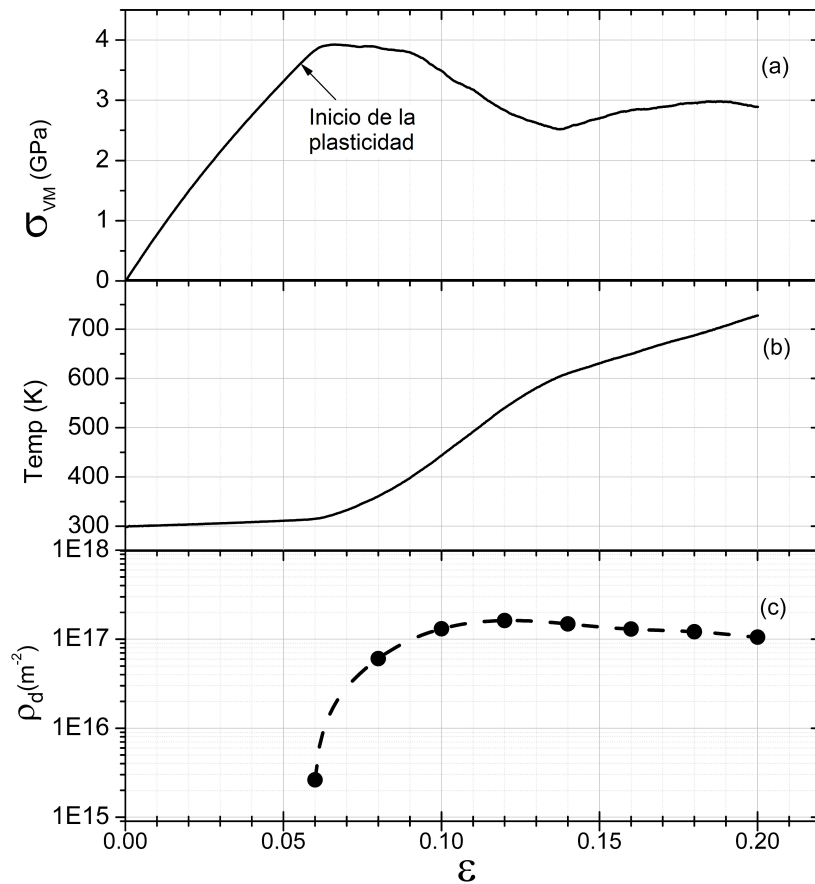
La evolución de la tensión de von Mises y de la temperatura se muestran en la figura 3.2.a y 3.2.b.

Comparando la tensión en la dirección de carga,  $\sigma_{ZZ}$  con los valores para un cubo de las mismas dimensiones con solo un poro en el centro del dominio de simulación (fracción de porosidad  $\approx 0.4\%$ ) [91], resulta que la misma es inferior en la muestra con 10 poros del mismo radio ( $\sigma_{zz}^{1poro} / \sigma_{zz}^{10poros} \sim 1.2$ ); figura 3.3.

Esta disminución en  $\sigma_{ZZ}$  es debida principalmente a la interacción de los poros: a una misma tensión remota aplicada las tensiones locales son distintas debido a la superposición y naturaleza aditiva de los campos de deformación. La influencia de la porosidad se analiza al final del capítulo.

En 1948, Ling presentó una solución teórica del problema de una placa con dos orificios circulares de igual tamaño sujeta a tracción biaxial, tracción uniaxial longitudinal al eje de separación de los poros y tracción uniaxial perpendicular al eje



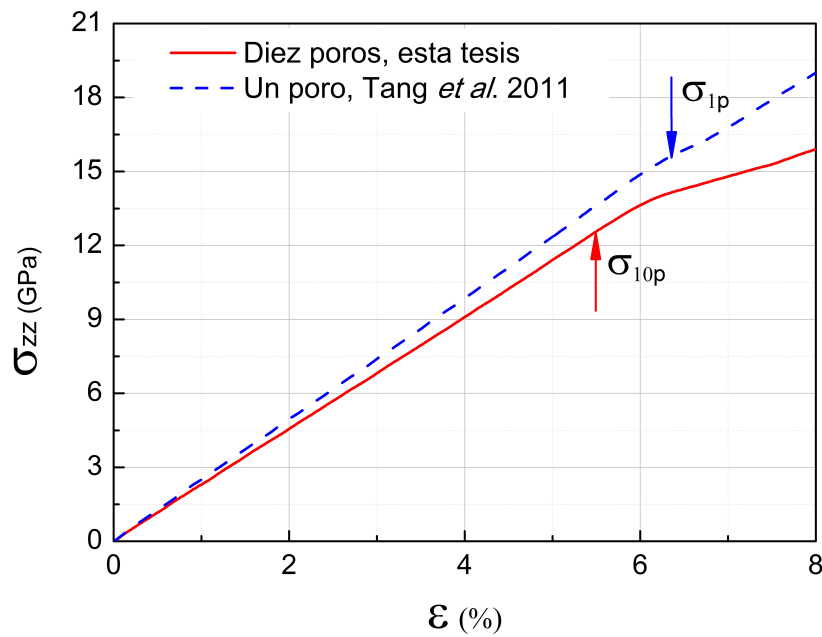


**Figura 3.2:** (a) Curva Tensión de von Mises - deformación. (b) La evolución de la temperatura evidencia el efecto de la plasticidad en el calentamiento global de la muestra. La pendiente se incrementa significativamente cuando se inicia la plasticidad. (c) Densidad de dislocaciones medida usando el algoritmo de extracción de dislocaciones (DXA). Figura del autor, publicada en [137].

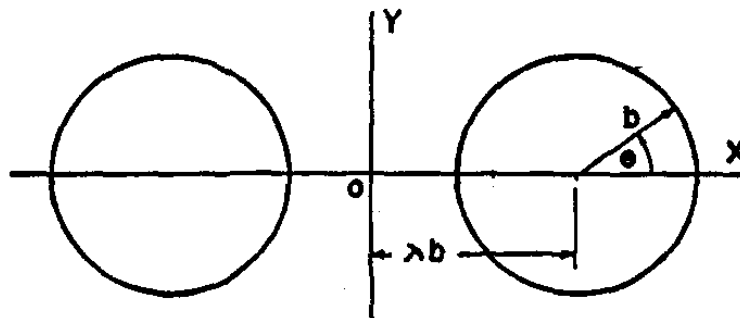
de separación de los poros [138], figura 3.4.

El método empleado para la solución consistió en sumar al sistema tensional dado una función biarmónica tal que se obtenga tensión nula en el infinito. Los coeficientes paramétricos involucrados en la solución fueron ajustados de manera tal de satisfacer las condiciones de borde en los orificios. El tratamiento presentado en la referencia emplea coordenadas bipolares, mediante las cuales se obtienen expresiones explícitas para los coeficientes paramétricos. Las tensiones máximas en función del parámetro  $\lambda$  se presentan en la figura 3.5, donde la línea de color naranja responde al valor de  $\lambda$  para la simulación estudiada. Resulta interesante ver que conforme  $\lambda$  crece, es decir, los poros se separan más y más, las tensiones máximas convergen al valor de 3 comúnmente utilizado en la literatura para amplificar tensiones en la proximidad de los orificios.

Casi 50 años después que Ling, Wu y Markenscoff [139] retomaron el problema argumentando que la formulación teórica presenta una singularidad a medida que  $\lambda$  tiende a uno, o dicho simplificado, a medida que el ligamento entre los poros se hace infinitamente delgado. La solución en series de funciones hiperbólicas presentada



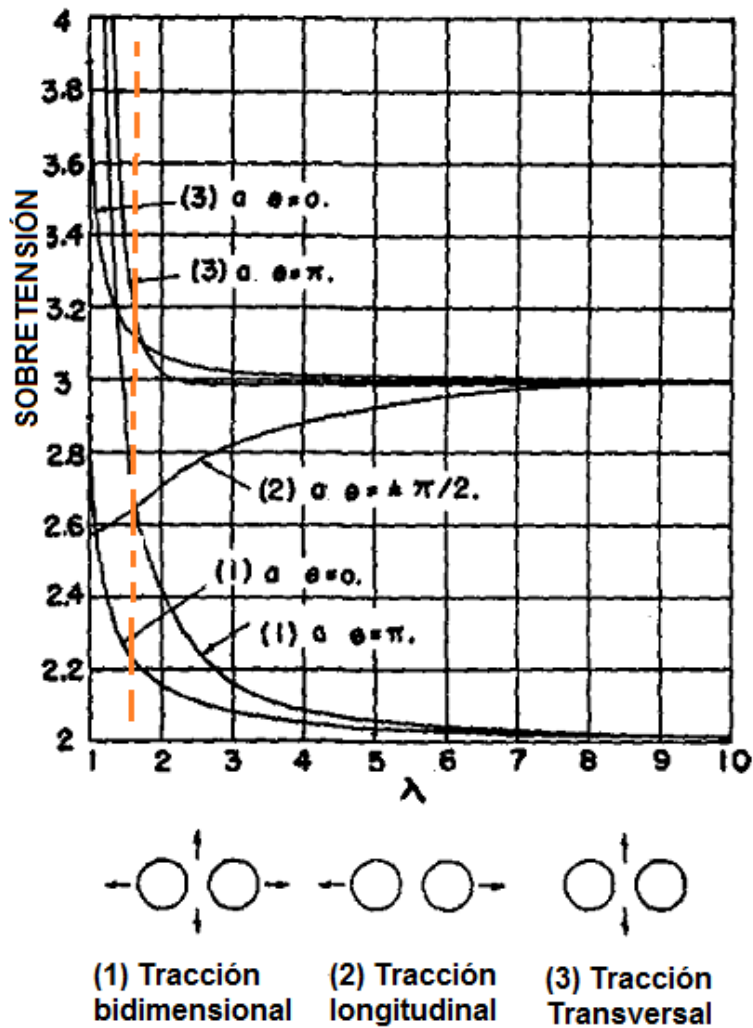
**Figura 3.3:** Comparación de  $\sigma_{ZZ}$  - deformación para una muestra con 10 poros respecto a una con un solo poro.



**Figura 3.4:** El problema de dos orificios en una placa. Esquema adaptado del tratamiento de Ling, [138].

por Ling [138] trae aparejada que al tomar esta última solución y reescribirla en series de potencias de Taylor, la solución diverge porque los coeficientes de la expansión lo hacen [139]. En un trabajo que pasó desapercibido, Callias y Markenscoff [140] trataron con extrema rigurosidad matemática la singularidad del campo de tensiones de dos orificios cercanos en un medio elástico y plano, que tres años después llevó a los autores a la contribución mencionada al inicio de este párrafo [139].

Así calcularon la amplificación de las tensiones entre dos orificios de igual radio  $r$ , como se muestra en la figura 3.6. La forma más simple de este cálculo se da para carga uniaxial en un punto entremedio de dos orificios, donde la amplificación,  $\sigma_{max}$ , es máxima:



**Figura 3.5:** Solución teórica del problema de dos orificios en una placa, donde la línea de color vertical representa la condición estudiada en esta simulación. Adaptado del tratamiento de Ling, [138].

$$\sigma_{max} \sim \left[ \frac{1.94}{\left(\frac{d}{2r}\right)^{\frac{1}{2}}} \pm \frac{\sqrt{2}}{2\left(\frac{d}{2r}\right)^{\frac{1}{2}}} \right] \sigma_{\infty} \quad (3.1)$$

donde  $\sigma_{\infty}$  es la tensión a una distancia infinita respecto de los orificios,  $r$  es el radio de los orificios, y  $d$  es la distancia entre los contornos de los orificios. El signo menos corresponde a la situación en que los centros de los orificios se encuentran alineados longitudinalmente con el eje de carga, mientras que el signo positivo corresponde a la situación de alineación perpendicular. La figura 3.6 muestra las dos configuraciones. Aunque este es un análisis bidimensional, brinda una buena primera aproximación de la amplificación de tensiones. El caso de muchos orificios en tres dimensiones puede ser aproximado en primera instancia como múltiples arreglos de dos orificios, ya que la amplificación de tensiones decae rápidamente con la distancia. En el presente caso, la distancia promedio  $d$  es  $\sim 10.5$  nm. Aplicando estos valores a la ecuación 3.1,

obtenemos:

$$\sigma_{max} \sim \sigma_{\infty} \quad (3.2)$$

para esfuerzo longitudinal (eje de centro de los orificios paralelo al eje de carga) y

$$\sigma_{max} \sim 2.1\sigma_{\infty} \quad (3.3)$$

para esfuerzo transversal (eje de centro de los orificios normal al eje de carga).

Para un arreglo aleatorio de poros, podemos asumir que la amplificación se encontrará entre estos dos casos limitantes. La relación entre los esfuerzos de compresión (remotos) que originan la nucleación de dislocaciones para el caso de un poro,  $\sigma^{1p}$  [91] y para el caso de un arreglo de poros,  $\sigma^{10p}$ , es consistente con el modelo teórico descrito anteriormente:

$$\frac{\sigma_{zz}^{1poro}}{\sigma_{zz}^{10poros}} = \frac{15.5GPa}{13GPa} \sim 1.2 \quad (3.4)$$

En consecuencia, la presencia de los poros conlleva a la creación de ligamentos que amplifican las tensiones locales y reducen los esfuerzos remotos requeridos para el inicio de la plasticidad, la misma se da por emisión y propagación de dislocaciones desde la superficie de los poros. La distancia mínima entre poros donde ocurre la primera emisión de dislocaciones se encuentra aproximadamente a 45 grados en una proyección planar y, por este motivo, entre los dos casos limitantes del modelo expuesto, justificando la elección de la tensión promedio entre ambos casos.

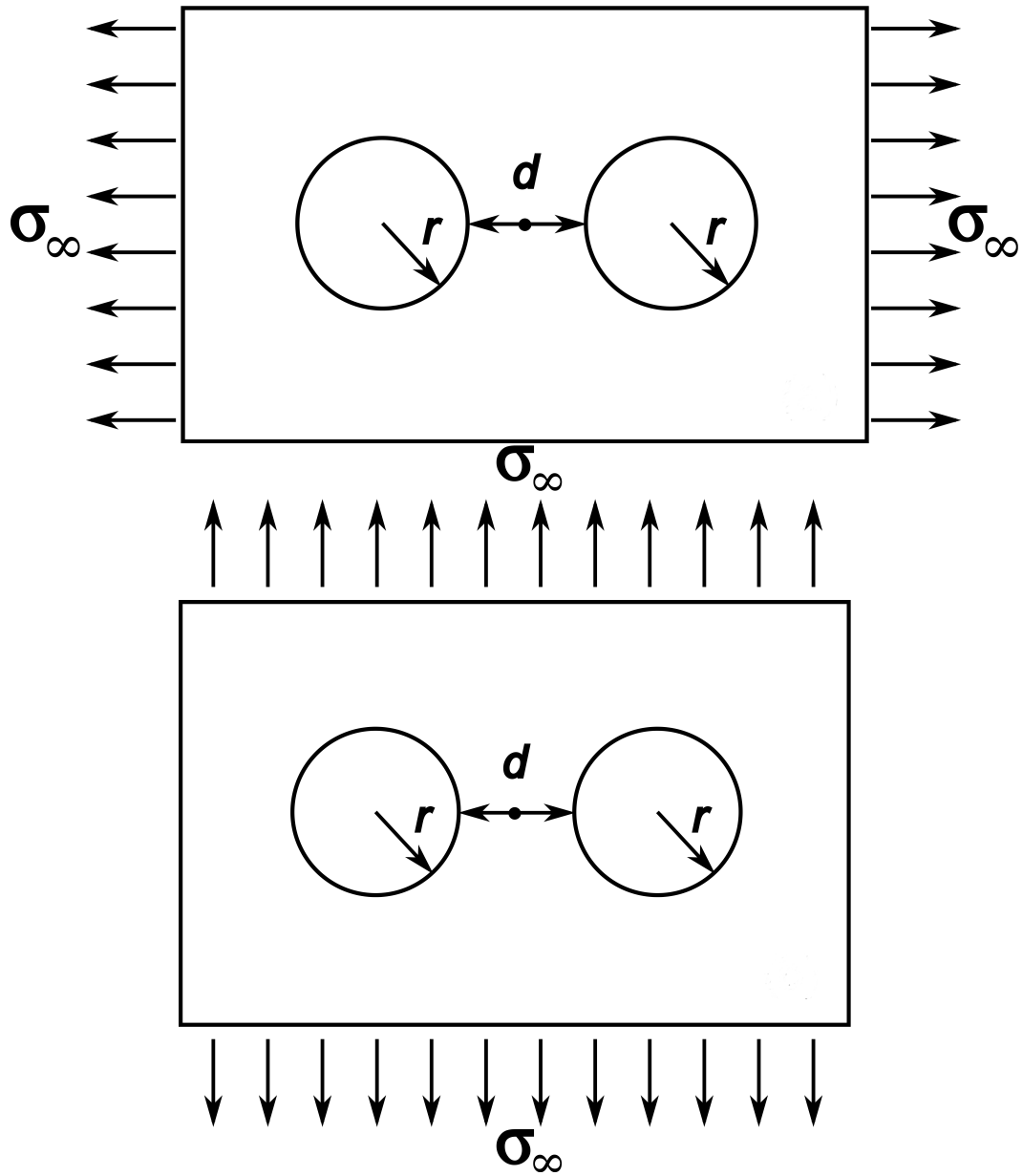
La evolución de la respuesta tensión de von Mises - deformación comienza con una etapa elástica, hasta una deformación de 0.055. A medida que la tensión resultante de la deformación aplicada aumenta, comienzan a nuclearse dislocaciones en los escalones atómicos que se encuentran en la superficie de los poros, las cuales comienzan a moverse. Esto marca el inicio de la plasticidad, que se indica en la figura 3.2.a con una flecha. Hay un incremento de temperatura asociado a la naturaleza disipativa del movimiento de las dislocaciones, figura 3.2.b. Una vez alcanzada la tensión máxima, se observa un amesetamiento de la curva tensión - deformación antes de una relajación incipiente hasta una deformación de 0.14. Continuando con la deformación impuesta, la tensión comienza a incrementarse nuevamente. El inicio del endurecimiento coincide con el colapso de los poros. Las dislocaciones evolucionan rápidamente, como se puede apreciar en la figura 3.7. La deformación plástica ocurre por la nucleación de dislocaciones perfectas tipo lazo de corte en la superficie de los poros, con los extremos de los lazos terminando en la superficie de los poros [77]. Los lazos de dislocación son los mismos que identificaron Rudd [141] y Tang et al. [91]. Los planos de los lazos son  $\{1\bar{1}1\}$  y los vectores de Burgers son  $1/2 \langle 111 \rangle$ .

Se midió la evolución de la densidad de dislocaciones usando DXA [128] y los resultados se presentan en la figura 3.2.c. Una vez iniciada la plasticidad, la densidad de dislocaciones total rápidamente alcanza valores consistentes con aquellos de metales con un elevado endurecimiento por deformación ( $10^{15}$ – $10^{17}m^{-2}$ ). Nemat-Nasser et al. [142] obtuvieron densidades de dislocaciones de hasta  $10^{17}m^{-2}$  para ensayos experimentales de Ta policristalino a una tasa de deformación superior  $5 \cdot 10^4s^{-1}$ . Hsiung [143] obtuvo más recientemente densidades de dislocaciones por encima de  $10^{16}m^{-2}$  para Ta puro sometido a compresión por choque a una presión pico de 30 GPa.

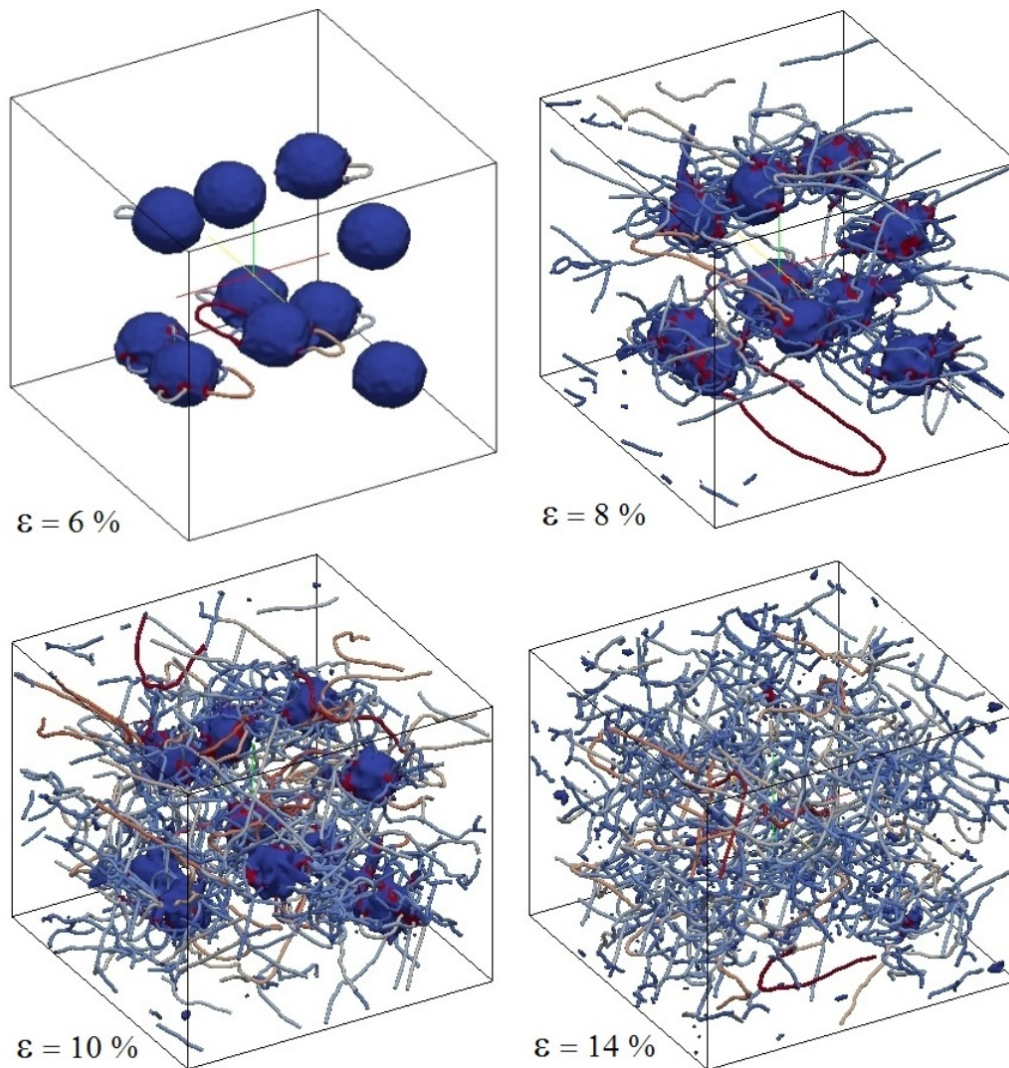
El endurecimiento por deformación ha sido estudiado mediante experimentos cuasi-estáticos [145] y simulaciones de nanocristales (nc) [146]. Ambos trabajos reportan el efecto de endurecimiento obtenido en términos del módulo de corte  $G$ . El módulo de corte tomado para nuestra caracterización es de 87.4 GPa, correspondiente al valor de  $C_{44}$  reportado en [117] para el potencial de Finnis–Sinclair extendido. Para nuestras simulaciones, se identificaron dos regiones; la primera para valores de deformación de 0.14 a 0.155, con una pendiente de endurecimiento de  $0.18G$ . La segunda región de endurecimiento corresponde a valores de deformación de 0.16 a 0.185, con un endurecimiento menor, de  $0.06G$ . Si comparamos estos valores con aquellos reportados en experimentos cuasi-estáticos [145] se observa una diferencia en un factor de 40 entre esta simulación a alta tasa de deformación y los mismos, la cual puede ser explicada por efectos de la tasa de deformación. Si por otro lado nos remitimos a simulaciones a alta tasa de deformación realizadas sobre tantalio nanocristalino [146] se percibe una diferencia en un factor de 4 entre las mismas y la presente simulación con un monocristal, la cual se debe probablemente a procesos de relajación en el borde de grano de las muestras nanocristalinas. En un intento por caracterizar el endurecimiento por deformación en la muestra, se procedió a relacionar la tensión de von Mises con la densidad de dislocaciones, figura 3.8, donde se incluye también una predicción de la dependencia mediante un simple modelo de Taylor [36]:

$$\sigma = \sigma_0 + K G b \rho_d^2, \quad (3.5)$$

con una constante  $K$  típica de 0.25 para densidades de dislocación del orden de  $10^{16}m^{-2}$  [147]. A la ecuación de Taylor original se le suele agregar un término  $\sigma_0$  que toma en cuenta los esfuerzos de fricción en una dislocación aislada. Como una primera aproximación este término se toma igual a la tensión de Peierls - Nabarro para Ta, con un valor calculado de 3.76 GPa [148]. Se puede observar que la tensión en nuestras simulaciones es inferior a la predicción de la ecuación 3.5 o, dicho de otra manera, el grado de trabajo de endurecimiento es mayor en la predicción de Taylor. En ese modelo no se incorpora la emisión de dislocaciones geoméricamente necesarias [65] y la densidad de dislocaciones es una función arbitraria de la deformación. El



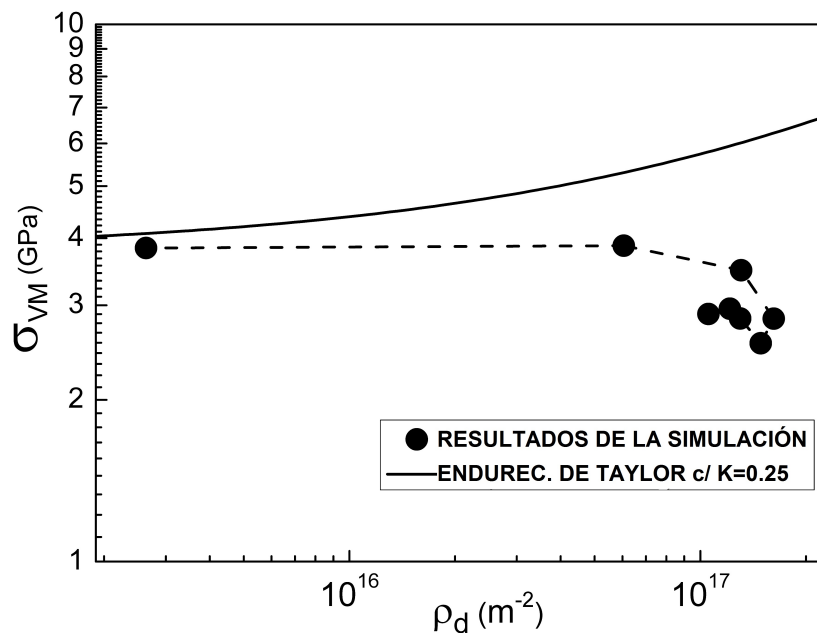
**Figura 3.6:** Esquema de interacción presentando las dos configuraciones limitantes según Wu y Markenscoff [139] (a) eje de centro de los poros paralelo a la dirección de carga, y (b) normal a la dirección de carga. [144].



**Figura 3.7:** Desarrollo del arreglo de dislocaciones. Un incremento de la deformación del 2% corresponde a un incremento temporal de 20 ps. Nótese las largas dislocaciones de hélice, observadas experimentalmente en muestras recuperadas de ensayos. A partir de una deformación del 14% no se observa porosidad remanente. Figura del autor, publicada en [137].

endurecimiento de Taylor viene dado por la interacción entre dislocaciones, pero en nuestras simulaciones el nivel de tensión también está determinado por la emisión de dislocaciones en los poros.

La evolución de la porosidad de la muestra se presenta en la figura 3.9 junto con una aproximación puramente elástica. Hasta una deformación del 6% (60 ps), la porosidad decrece con una pendiente ligeramente mayor que la correspondiente a la aproximación elástica. En el rango de deformación de 6 a 10%, la porosidad sufre una disminución pronunciada en un período corto de tiempo (40ps), consistente con un colapso inducido por actividad de dislocaciones [88]. En concordancia con Tang et al. [91] y Marian et al. [85], los lazos de dislocación permanecen adheridos a los poros durante la compresión uniaxial [77]. Los poros colapsan completamente al alcanzar una deformación del 14% (140 ps); en este punto, el efecto del endurecimiento por deformación se hace notar en



**Figura 3.8:** Tensión de von Mises en función de la densidad de dislocaciones total, comparada con un modelo con endurecimiento de Taylor con  $K = 0.25$  [147] y una tensión inicial igual a la tensión de Peierls-Nabarro [148]. Figura del autor, publicada en [137].

la gráfica tensión-deformación, figura 3.2.

Los resultados hasta aquí presentados fueron confirmados como libres de efectos espurios del potencial mediante la repetición de las simulaciones con un potencial provisto por Ravelo et al. [149] para Ta; el mismo es del tipo de átomo embebido (EAM), de reciente aparición y específicamente desarrollado para aplicaciones de compresión a alta tasa de deformación, encontrándose resultados similares.

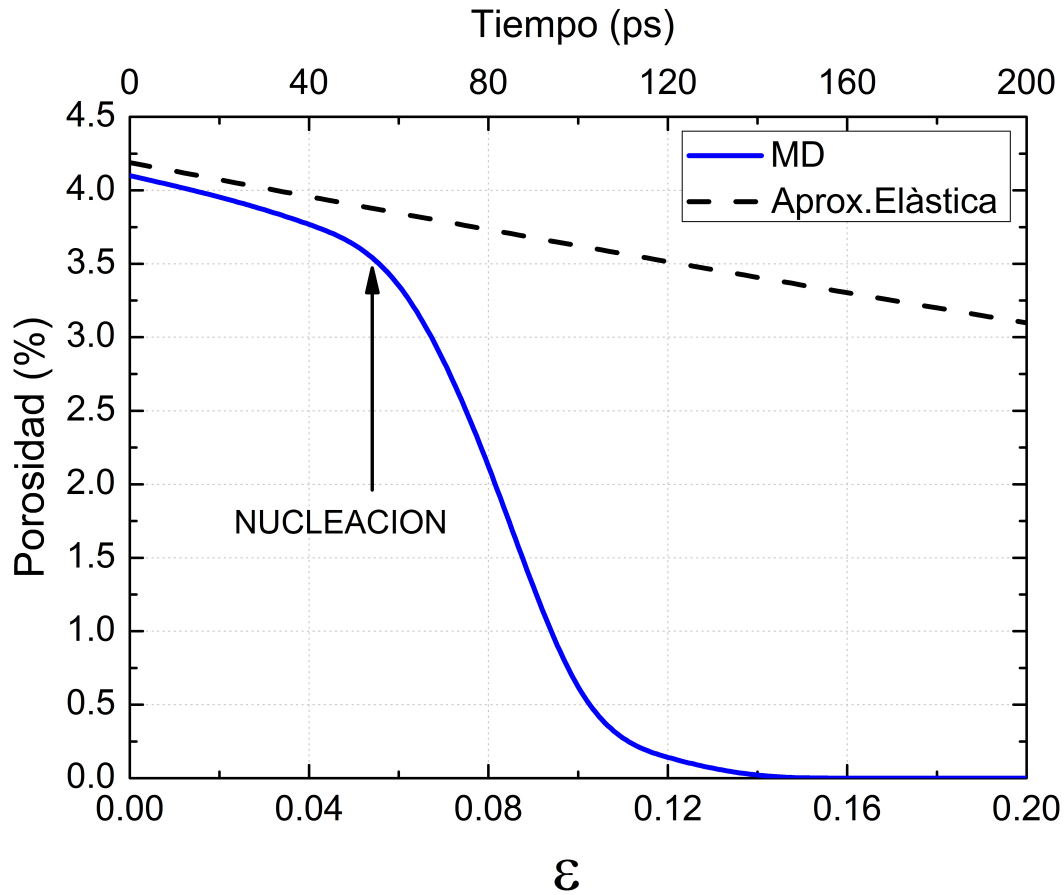
Para finalizar con esta Sección diremos que considerando una muestra que denominamos principal, se obtuvieron algunos resultados preliminares, tales como curvas tensión-deformación, factores de amplificación de tensiones, evolución de temperatura, densidad de dislocaciones, defectos, y porosidad. Estos resultados han sido publicados en la revista *Scripta Materialia* en el año 2013 [137].

### 3.3. Estudio de la generación y propagación de las dislocaciones

#### Tensión crítica resuelta

En los metales fcc, el uso del criterio de tensión crítica resuelta es adecuado para determinar el valor de tensión al cual se iniciará la fluencia. Sin embargo, este criterio posee algunas limitaciones en metales bcc. La razón de esto son las múltiples componentes de corte que afectan el movimiento de las dislocaciones de hélice, modificando la estructura del núcleo de la dislocación y causando una alteración en la





**Figura 3.9:** Evolución de la porosidad, en función del tiempo y de la deformación, durante la compresión. Figura del autor, publicada en [137].

ley de Schmid [150–152]. Para el Ta, un metal del grupo VB, el núcleo de las dislocaciones de hélice tiene una simetría 6X, con estructura no degenerativa, pequeña asimetría de maclado - antimaclado y una interacción débil con componentes de tensiones aplicadas en direcciones distintas a la del deslizamiento [153]; por este motivo, es razonable esperar que las dislocaciones nuclearán en los sistemas de deslizamiento disponibles, con una probabilidad asociada con la tensión crítica resuelta. Sherwood et al. [154] mostraron que la asimetría tensión - compresión producida por los efectos de núcleo no se evidencia a una temperatura de 300 K.

En la configuración de la simulación, la muestra resulta sujeta a deformación uniaxial en la dirección [001]:

$$\epsilon_{ij} = \begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \epsilon_{33} \end{bmatrix} \quad (3.6)$$

El estado tensional correspondiente se obtiene a partir de:

$$\sigma_{ij} = C_{ijkl}\epsilon_{kl} \quad (3.7)$$

$C_{ijkl}$  es la matriz de rigidez elástica en el sistema coordinado de la simulación ( $[100],[010],[001]$ ). Para el potencial de Ta usado en esta tesis [117], la matriz de rigidez en  $GPa$  es:

$$C_{ijkl} = \begin{bmatrix} 230.8 & 143.5 & 143.5 & 0 & 0 & 0 \\ 143.5 & 230.8 & 143.5 & 0 & 0 & 0 \\ 143.5 & 143.5 & 230.8 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 91.3 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 91.3 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 91.3 \end{bmatrix} \quad (3.8)$$

Vale aclarar que esta expresión de  $C_{ijkl}$  es válida cuando tanto el tensor de deformaciones como el tensor de tensiones se expresan en vectores de 6 componentes.

Aplicando las ecuaciones 3.6 y 3.8 en la ecuación 3.7, obtenemos las tensiones principales:

$$\sigma_{ij} = \begin{bmatrix} 143.5 & 0 & 0 \\ 0 & 143.5 & 0 \\ 0 & 0 & 230.8 \end{bmatrix} \epsilon_{33}(GPa) \quad (3.9)$$

El estado tridimensional de tensiones requiere un análisis más completo que un cálculo común de factores de Schmid. Es importante conocer las tensiones críticas resueltas para los sistemas de deslizamiento bcc ya que es razonable esperar que uno o más de estos sistemas resulten activados una vez que se desarrolle la plasticidad. Por esta razón, se procede con una transformación ya aplicada por Cao y sus colaboradores [155] en cristales de cobre con el fin de encontrar las tensiones críticas resueltas en cada uno de los sistemas de deslizamiento. La tensión crítica resuelta se calcula entonces como (p.ej. [156]),

$$\sigma'_{ij} = l_{ik}l_{jl}\sigma_{kl}, \quad (3.10)$$

donde  $l_{ik}$  y  $l_{jl}$  son los cosenos de los ángulos entre el sistema coordinado del plano de deslizamiento y los ejes cristalográficos de la muestra. Realizando esta transformación para los 48 sistemas de deslizamiento en bcc, incluyendo las familias de planos  $\{110\}$ ,  $\{112\}$  y  $\{123\}$  es posible calcular las tensiones críticas resueltas en términos de la deformación  $\epsilon_{33}$ . Estos valores se encuentran reportados en la Tabla 3.1 para los sistemas  $\{110\}$  y  $\{112\}$ , y en la Tabla 3.2 para el sistema  $\{123\}$ . Los valores calculados son indicativos de las tensiones en los sistemas de deslizamiento antes de la fluencia. La proximidad relativa de los valores de tensión crítica resuelta en varios sistemas de deslizamiento en las tres familias da sustento al carácter peculiar que fuera identificado por Tang et al. [91]. Los resultados presentados en las Tablas 3.1 y

3.2 muestran que las cuatro direcciones de deslizamiento  $[111]$ ,  $[\bar{1}11]$ ,  $[1\bar{1}1]$ , y  $[11\bar{1}]$  (y sus negativas  $[\bar{1}\bar{1}\bar{1}]$ ,  $[1\bar{1}\bar{1}]$ ,  $[\bar{1}\bar{1}1]$ , y  $[\bar{1}1\bar{1}]$ ) están incluidas en los sistemas con las máximas tensiones críticas resueltas. Considerando, como un ejemplo, la dirección de deslizamiento  $[111]$ , los planos con las máximas tensiones críticas resueltas resultan:

$$\begin{aligned} (11\bar{2})[111] & 41.1 \epsilon_{33} \text{ (GPa)} \\ (21\bar{3})[111] & 40.4 \epsilon_{33} \text{ (GPa)} \\ (01\bar{1})[111] & 35.6 \epsilon_{33} \text{ (GPa)} \\ (10\bar{1})[111] & 35.6 \epsilon_{33} \text{ (GPa)} \end{aligned}$$

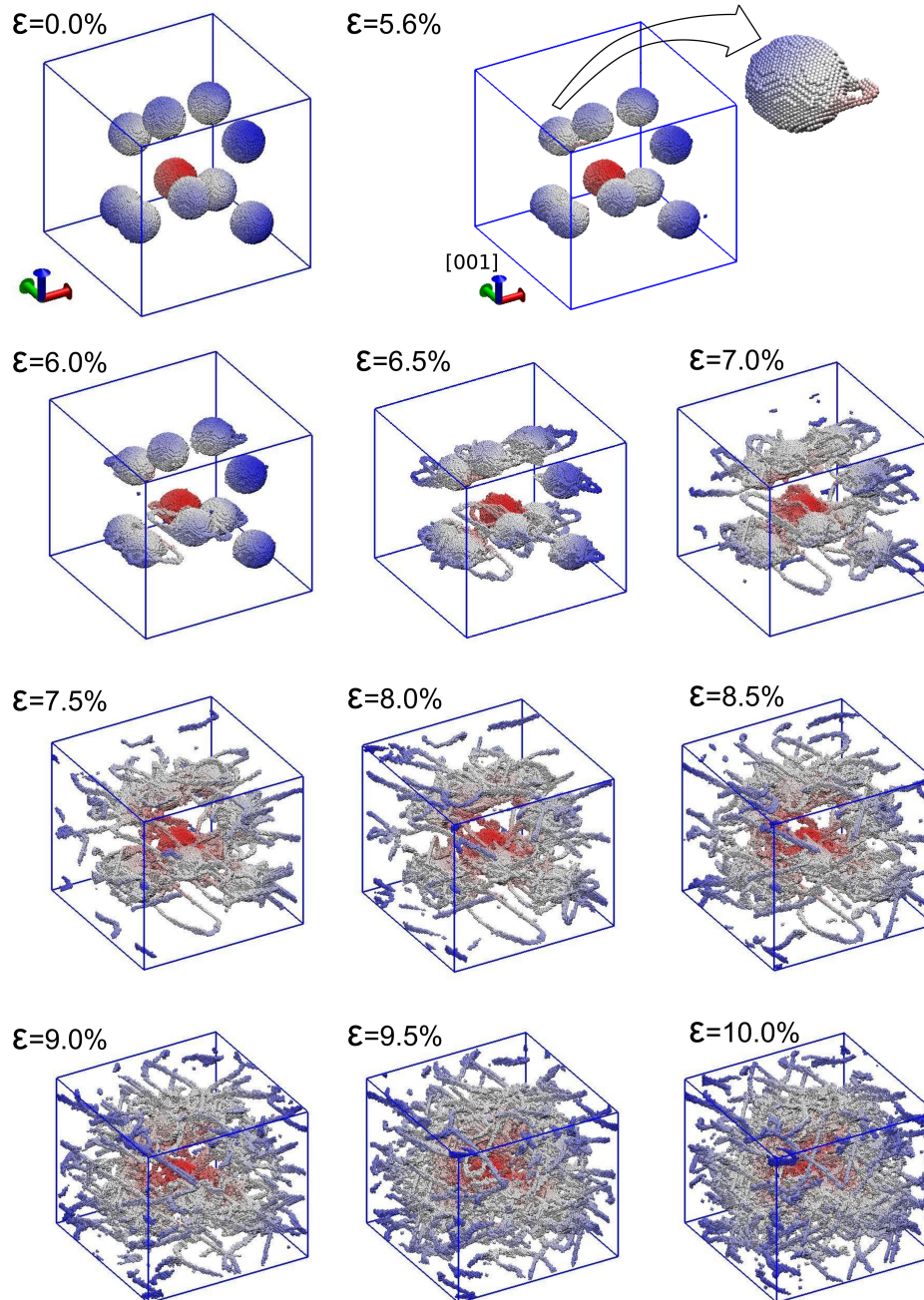
Es claro que las diferencias son relativamente pequeñas, y que realmente el plano de deslizamiento  $(11\bar{2})$  cuenta con la máxima tensión crítica resuelta. Esto explica la fácil fluctuación en planos de deslizamiento que es tan conocida en los metales bcc. Por ejemplo, los sistemas de deslizamiento  $(01\bar{1})$  y  $(10\bar{1})$  se pueden combinar formando un  $(11\bar{2})$ , y en consecuencia el cambio de  $(01\bar{1})$  y  $(10\bar{1})$  a  $(11\bar{2})$  incrementa las tensiones y debería ocurrir fácilmente.

**Tabla 3.1:** Tensiones críticas resueltas para los 12 sistemas de deslizamiento correspondientes a las familias con plano de deslizamiento  $\{110\}$  y los 12 sistemas para familias con plano de deslizamiento  $\{112\}$ ; compresión uniaxial en dirección  $[001]$ . TCR indica Tensión Crítica Resuelta.

| Plano desl. $\{110\}$          | TCR (GPa)            | Plano desl. $\{112\}$          | TCR (GPa)            |
|--------------------------------|----------------------|--------------------------------|----------------------|
| $(011)[11\bar{1}]$             | $35.6 \epsilon_{33}$ | $(112)[11\bar{1}]$             | $41.1 \epsilon_{33}$ |
| $(011)[\bar{1}1\bar{1}]$       | $35.6 \epsilon_{33}$ | $(\bar{1}12)[\bar{1}1\bar{1}]$ | $41.1 \epsilon_{33}$ |
| $(01\bar{1})[111]$             | $35.6 \epsilon_{33}$ | $(1\bar{1}2)[1\bar{1}1]$       | $41.1 \epsilon_{33}$ |
| $(01\bar{1})[\bar{1}\bar{1}1]$ | $35.6 \epsilon_{33}$ | $(11\bar{2})[111]$             | $41.1 \epsilon_{33}$ |
| $(101)[11\bar{1}]$             | $35.6 \epsilon_{33}$ | $(1\bar{2}1)[111]$             | $20.6 \epsilon_{33}$ |
| $(101)[1\bar{1}\bar{1}]$       | $35.6 \epsilon_{33}$ | $(\bar{2}11)[111]$             | $20.6 \epsilon_{33}$ |
| $(10\bar{1})[111]$             | $35.6 \epsilon_{33}$ | $(211)[\bar{1}11]$             | $20.6 \epsilon_{33}$ |
| $(10\bar{1})[1\bar{1}\bar{1}]$ | $35.6 \epsilon_{33}$ | $(12\bar{1})[1\bar{1}\bar{1}]$ | $20.6 \epsilon_{33}$ |
| $(110)[1\bar{1}\bar{1}]$       | 0                    | $(21\bar{1})[1\bar{1}\bar{1}]$ | $20.6 \epsilon_{33}$ |
| $(110)[1\bar{1}\bar{1}]$       | 0                    | $(121)[1\bar{1}\bar{1}]$       | $20.6 \epsilon_{33}$ |
| $(1\bar{1}0)[111]$             | 0                    | $(\bar{1}21)[11\bar{1}]$       | $20.6 \epsilon_{33}$ |
| $(1\bar{1}0)[11\bar{1}]$       | 0                    | $(2\bar{1}1)[11\bar{1}]$       | $20.6 \epsilon_{33}$ |

## Las dislocaciones

Las simulaciones con MD confirman que el mecanismo primario de deformación plástica es la formación de lazos de dislocación, que se nuclean en los escalones atómicos que brindan la superficie de los poros. Una visualización atómica convencional de las estructuras filtradas revela que las dislocaciones comienzan a nuclearse a una deformación de 5.5%, con lazos claramente formados a una deformación del 5.6%. En la figura 3.10 se puede apreciar la evolución de las dislocaciones y configuraciones de poros a medida que la deformación se incrementa de 5.6% a 10%.



**Figura 3.10:** Evolución de dislocaciones y poros hasta una deformación del 10%. La vista para 5.6% de deformación incluye una ampliación con la nucleación del primer lazo de dislocación. Cada incremento de la deformación de 0.5% corresponde a una evolución de 5 ps. Figura del autor, publicada en [144].

**Tabla 3.2:** Tensiones críticas resueltas para los 24 sistemas de deslizamiento correspondientes a la familia con plano de deslizamiento  $\{123\}$ ; compresión uniaxial en dirección  $[001]$ . TCR indica Tensión Crítica Resuelta.

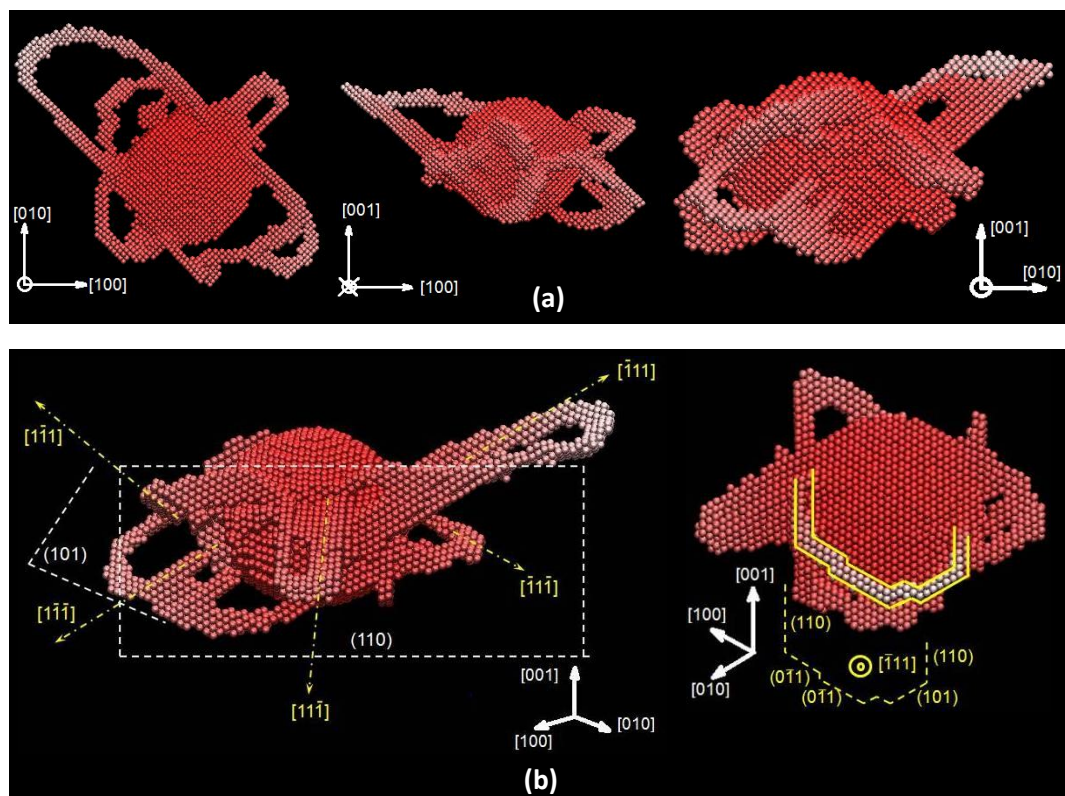
| Plano desl. $\{123\}$                | TCR (GPa)            | Plano desl. $\{123\}$ Cont.                | TCR (GPa)            |
|--------------------------------------|----------------------|--|----------------------|
| $(123)[\bar{1}\bar{1}\bar{1}]$       | 40.4 $\epsilon_{33}$ | $(132)[\bar{1}\bar{1}\bar{1}]$             | 26.9 $\epsilon_{33}$ |
| $(\bar{1}23)[\bar{1}\bar{1}\bar{1}]$ | 40.4 $\epsilon_{33}$ | $(\bar{1}32)[\bar{1}\bar{1}\bar{1}]$       | 26.9 $\epsilon_{33}$ |
| $(1\bar{2}3)[\bar{1}\bar{1}\bar{1}]$ | 40.4 $\epsilon_{33}$ | $(1\bar{3}2)[\bar{1}\bar{1}\bar{1}]$       | 26.9 $\epsilon_{33}$ |
| $(12\bar{3})[\bar{1}\bar{1}\bar{1}]$ | 40.4 $\epsilon_{33}$ | $(13\bar{2})[\bar{1}\bar{1}\bar{1}]$       | 26.9 $\epsilon_{33}$ |
| $(213)[\bar{1}\bar{1}\bar{1}]$       | 40.4 $\epsilon_{33}$ | $(231)[\bar{1}\bar{1}\bar{1}]$             | 13.5 $\epsilon_{33}$ |
| $(\bar{2}13)[\bar{1}\bar{1}\bar{1}]$ | 40.4 $\epsilon_{33}$ | $(\bar{2}31)[\bar{1}\bar{1}\bar{1}]$       | 13.5 $\epsilon_{33}$ |
| $(2\bar{1}3)[\bar{1}\bar{1}\bar{1}]$ | 40.4 $\epsilon_{33}$ | $(2\bar{3}1)[\bar{1}\bar{1}\bar{1}]$       | 13.5 $\epsilon_{33}$ |
| $(21\bar{3})[\bar{1}\bar{1}\bar{1}]$ | 40.4 $\epsilon_{33}$ | $(23\bar{1})[\bar{1}\bar{1}\bar{1}]$       | 13.5 $\epsilon_{33}$ |
| $(312)[\bar{1}\bar{1}\bar{1}]$       | 26.9 $\epsilon_{33}$ | $(321)[\bar{1}\bar{1}\bar{1}]$             | 13.5 $\epsilon_{33}$ |
| $(\bar{3}12)[\bar{1}\bar{1}\bar{1}]$ | 26.9 $\epsilon_{33}$ | $(\bar{3}21)[\bar{1}\bar{1}\bar{1}]$       | 13.5 $\epsilon_{33}$ |
| $(3\bar{1}2)[\bar{1}\bar{1}\bar{1}]$ | 26.9 $\epsilon_{33}$ | $(32\bar{1})[\bar{1}\bar{1}\bar{1}]$       | 13.5 $\epsilon_{33}$ |
| $(31\bar{2})[\bar{1}\bar{1}\bar{1}]$ | 26.9 $\epsilon_{33}$ | $(3\bar{2}\bar{1})[\bar{1}\bar{1}\bar{1}]$ | 13.5 $\epsilon_{33}$ |

Al incrementarse la deformación aplicada, estos lazos evolucionan principalmente debido a la alta movilidad de la componente de borde. La figura 3.11.a brinda tres vistas a lo largo de las direcciones  $[100]$ ,  $[010]$ , y  $[001]$  de un mismo poro a una deformación aplicada del 6.5%. Se puede apreciar que se han formado al menos seis lazos. Están caracterizados por lados rectos correspondientes a las componentes de hélice y un frente curvo, compuesto de segmentos de dislocaciones de borde. Las direcciones del lazo de corte se presentan analizadas en la figura 3.11.b y se identifican las direcciones  $[\bar{1}\bar{1}\bar{1}]$ ,  $[1\bar{1}\bar{1}]$ ,  $[1\bar{1}\bar{1}]$ ,  $[\bar{1}\bar{1}\bar{1}]$  y  $[\bar{1}\bar{1}\bar{1}]$ . Otros lazos se encuentran detrás del poro y por esta razón no pueden apreciarse en esta vista.

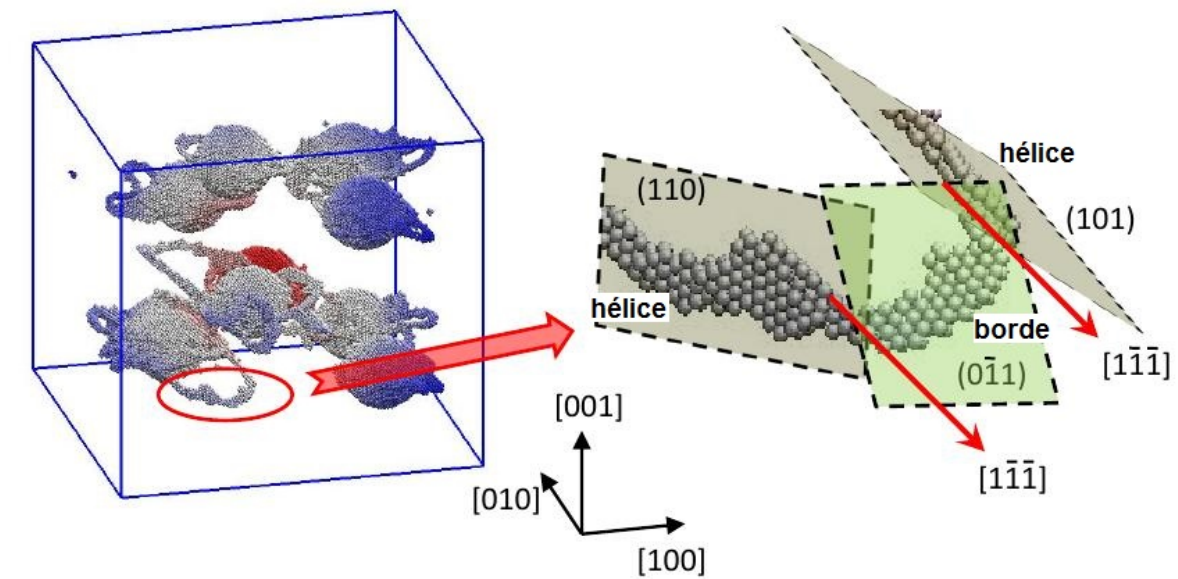
En forma similar a lo observado por Tang et al. [91], hay algunas fluctuaciones de plano de deslizamiento en el frente del lazo. La figura 3.12 muestra detalles de un lazo y una distribución esquemática de planos de deslizamiento.

A pesar de que los planos de deslizamiento  $\{112\}$  tienen las tensiones críticas resueltas más altas (15% por encima de la de los planos  $\{110\}$ ), las dislocaciones nucleadas evolucionan principalmente en los planos de deslizamiento  $\{110\}$ , ya que los planos  $\{110\}$  son los de empaquetamiento más compacto en la red bcc y por esto tienen una tensión crítica resuelta relativa requerida para la nucleación más baja. Esto también resulta evidente por el hecho de que la máxima energía de falla de apilamiento de los planos  $\{110\}$  es mínima [141]. El deslizamiento en planos  $\{110\}$  fue también observado en Ta por Tang et al. en sus estudios con un solo poro [91].

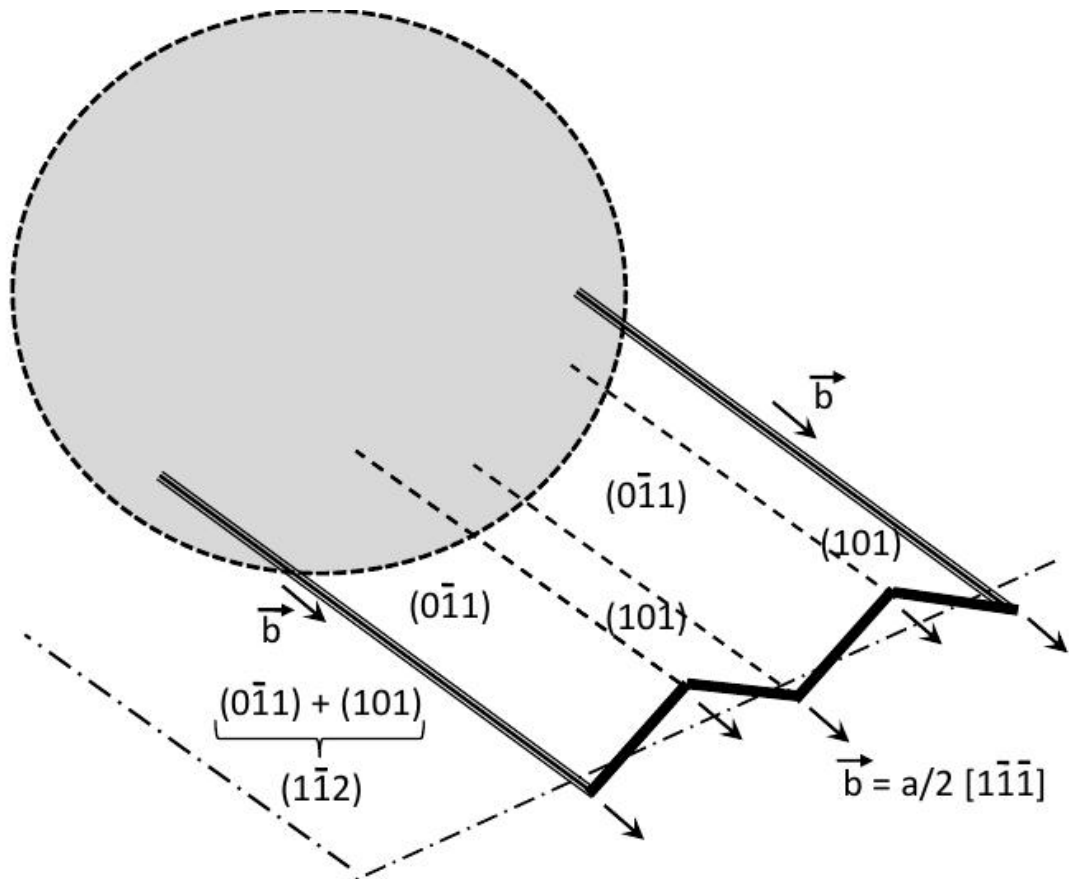
Aunque se sabe que el maclado ocurre en el tantalio durante la deformación a alta tasa [157], no se ha encontrado maclado en estas simulaciones. Por supuesto que los detalles de la simulación pueden influenciar al maclado, debiéndose aclarar que pueden existir reacciones de dislocaciones con escala temporal más larga, y por ende



**Figura 3.11:** Vista de un poro aislado para una deformación del 6.5 %. La secuencia superior (a) muestra el poro visto desde las tres orientaciones principales. (b) El análisis detallado de los núcleos de la dislocación revela la activación de varios planos de deslizamiento bcc y el curvado del frente del lazo. Figura del autor, publicada en [144].



(a)

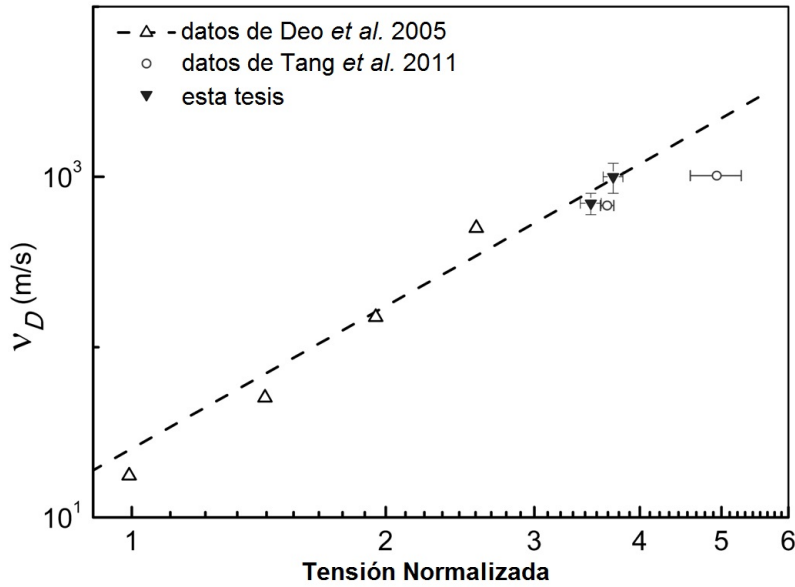


(b)

**Figura 3.12:** (a) Representación detallada del carácter de una dislocación típica para una deformación del 6.5%. La parte central del lazo es una dislocación de borde, mientras que los lados son segmentos de hélice. (b) El dibujo esquemático muestra como el plano de deslizamiento  $(1\bar{1}2)$  se forma gracias a la combinación de elementos  $(101)$  y  $(0\bar{1}1)$ , tal como observara Tang et al. [91]. Las componentes de hélice de los lazos pueden hacer *cross-slip* (deslizamiento cruzado) mientras que el frente (de borde) no puede. Esto lleva, en algunos casos, al curvado del frente y a la fluctuación en los planos de deslizamiento. Figura del autor, publicada en [144].

fuera del alcance de las simulaciones atomísticas, que podrían contribuir también al maclado. Hemos realizado simulaciones para un solo poro con un potencial de Ta específicamente ajustado por Ravelo y sus colaboradores para su uso en condiciones de alta presión y alta tasa de deformación [149], observando el mismo comportamiento [158]. Las sollicitaciones mecánicas tienen influencia en el maclado [158–160], y se ha reportado maclado en simulaciones de poros en Ta sometido a tracción homogénea [001] [141, 161], pero nunca en compresión homogénea [001] [160, 161]. El uso de simulaciones de choque del tipo no-equilibrio (Non-Equilibrium Molecular Dynamics) ha permitido identificar maclado para compresión [001] resultando el mismo a partir de juntas de dislocaciones en un patrón de dislocaciones muy denso. La presencia de bordes de grano oficia también como sitio de nucleación de maclas en Ta [162]. A pesar de las limitaciones de las simulaciones atomísticas, nuestros resultados son consistentes con resultados experimentales recientes [159] para Ta monocristalino sometido a compresión por choque, donde Florando y sus colaboradores obtuvieron una fracción de maclas menor al 3% para una presión de 55 GPa, que es próxima pero superior a la presión máxima alcanzada en el presente estudio. Estas simulaciones tampoco muestran la presencia de lazos prismáticos, a diferencia de las simulaciones de Rudd [141] y Tang et al. [91]. Ellos demostraron que los lazos prismáticos se forman ante sollicitación hidrostática cuando los lazos de corte se expanden equitativamente. En estas simulaciones, los lazos de corte no reaccionan para formar lazos prismáticos por carecer de espacio suficiente para desarrollarse entonces, antes de producirse la reacción, los lazos de corte de un poro encuentran a los de otro poro vecino, produciendo una reacción diferente. Para estos regímenes de deformación, resulta de utilidad calcular valores aproximados de velocidad de las dislocaciones. Para esto aplicamos un procedimiento similar al descrito para cristales fcc por Dávila et al. [87] y Bringa et al. [90]. Las velocidades de las dislocaciones para simulaciones de este tipo se calculan monitoreando el avance del frente de dislocación en función del tiempo. Esto puede realizarse con relativa facilidad antes de que se presenten interacciones dislocación-dislocación de magnitud. Las velocidades para una tasa de deformación de  $10^9 \text{ s}^{-1}$  varían entre 600 y 1200 m/s; estos valores se encuentran comprendidos en el régimen subsónico, ya que para la dirección [001], la velocidad del sonido de la onda transversal en el Ta es de  $\sim 2000$  m/s [117]. Luego las interacciones entre dislocaciones causan una reducción de la velocidad. Usando el mismo procedimiento que empleara Tang et al. [91], encontramos que nuestros resultados se encuentran de acuerdo con la extrapolación lineal de los resultados de Deo et al. [163] y Tang et al. [91] para  $T = 300 \text{ K}$ , figura 3.13. Se debe notar que tal como fuera presentado por Jin et al. [164] y Marian et al. [160], la movilidad de las dislocaciones en los metales bcc es extremadamente compleja.





**Figura 3.13:** Velocidad de las dislocaciones  $v_D$  en función de la tensión normalizada con la tensión de Peierls Nabarro: comparación de resultados con estudios previos [91, 163]. Figura del autor, publicada en [144].

### Estimación de la densidad total de dislocaciones mediante análisis de vecinos comunes

La densidad total de dislocaciones,  $\rho_d$ , se puede definir como la suma longitud de todas las dislocaciones,  $l$ , dividida por el volumen del dominio de simulación,  $V_{def}$ :

$$\rho_d = \frac{l}{V_{def}}. \quad (3.11)$$

La longitud  $l$  se puede expresar como:

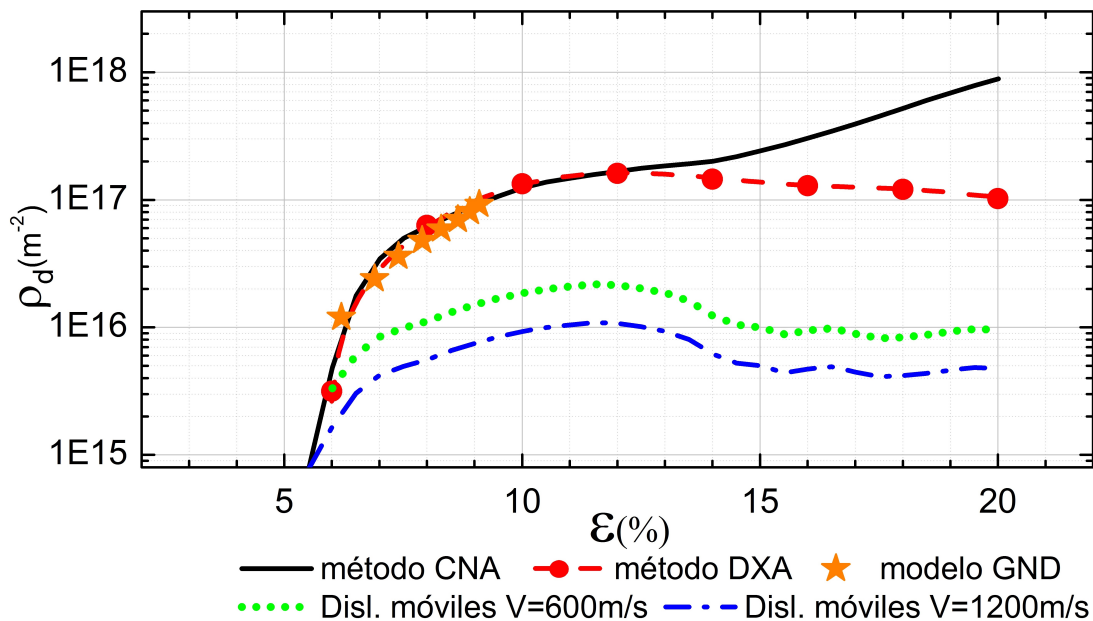
$$l = \frac{N d_{nn}}{s}, \quad (3.12)$$

donde  $N$  es el número de átomos no-bcc asociados a dislocaciones para un tiempo dado y de acuerdo al filtrado por análisis de vecinos comunes (CNA) [125, 126], con un radio de corte de 0.414 nm [91]. Se deja constancia que un filtrado CNA arroja no solo aquellos átomos pertenecientes a dislocaciones sino también los pertenecientes a la superficie del poro, los cuales fueron excluidos para obtener valores más precisos.  $d_{nn}=0.286$  nm es la distancia promedio entre átomos en la dislocación, de igual valor al módulo del vector de Burgers.  $s$  es la sección transversal de una dislocación típica, medida por el número de átomos que la forman.

Este tratamiento se puede encontrar en Bringa et al. [11] y Shehadeh et al. [165], procediéndose primero a computar el número de átomos,  $N$ , que pertenecen a dislocaciones, y luego sustituyendo la ecuación 3.12 en la ecuación 3.11, obteniendo:

$$\rho_d = \frac{N d_{nn}}{s V_{def}}. \quad (3.13)$$

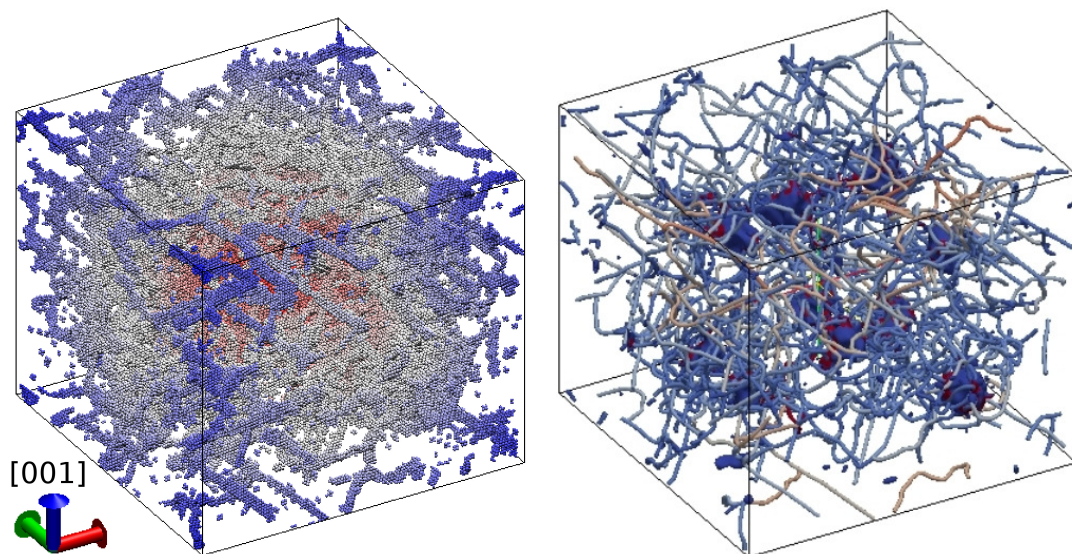
La visualización de átomos no-bcc revela que las dislocaciones tienen una sección transversal típica de aproximadamente 10 átomos, como se observa en la figura 3.11. Como referencia podemos mencionar que para estructuras fcc las dislocaciones parciales aparecen típicamente con una sección transversal de 2 - 4 átomos al aplicar un filtrado con el parámetro de simetría central [165]. La evolución de la densidad de dislocaciones se muestra en la figura 3.14. Una vez que se inicia la plasticidad, la densidad de dislocaciones total aumenta rápidamente a valores consistentes con los de aquellos de metales que presentan un alto endurecimiento debido a la deformación aplicada ( $10^{15} - 10^{17} \text{ m}^{-2}$ ), pero más allá de una deformación del 10 %, el nivel de vibración térmica dificulta la adecuada identificación de defectos. CNA realiza una búsqueda de vecinos dentro de una capa esférica y por esta razón podría brindar resultados inapropiados para altas deformaciones uniaxiales. En consecuencia, las densidades de dislocaciones calculadas para deformaciones por encima del 12 % deben ser tomadas con sumo cuidado. Más aún, el filtrado CNA presenta un aumento en la contribución de defectos puntuales al incrementarse la temperatura, lo cual nos lleva a densidades de dislocaciones artificialmente altas.



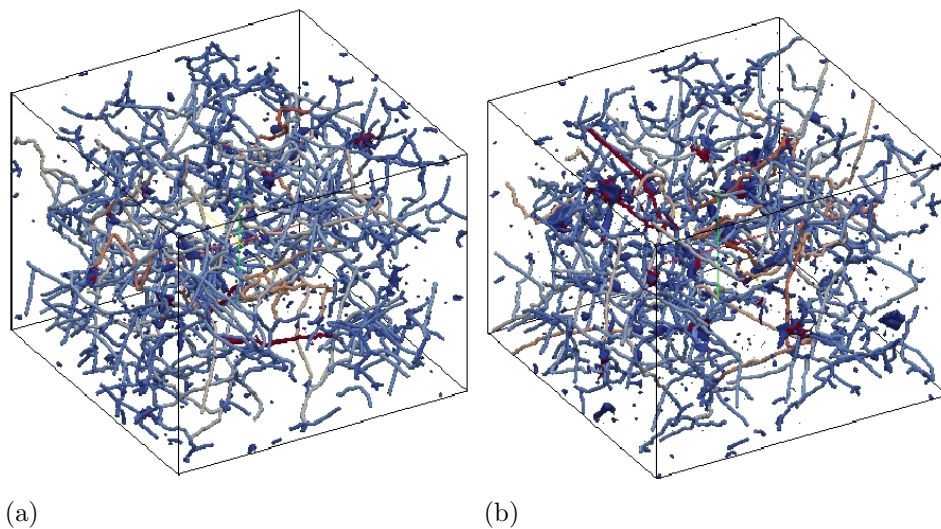
**Figura 3.14:** Evolución de la densidad de dislocaciones utilizando los distintos métodos presentados: Análisis de vecinos comunes (Common Neighbor Analysis - CNA); Algoritmo de extracción de dislocaciones (Dislocation Extraction Algorithm - DXA); Dislocaciones geoméricamente necesarias (*Geometrically – necessary dislocations* GND). La densidad de dislocaciones móviles se encuentra computada para las velocidad extremas, como se indica en el texto, resultado en una pequeña fracción ( $\sim 0.1$ ) de la densidad total. Figura del autor, publicada en [144].

## Estimación de la densidad de dislocaciones total usando el algoritmo de extracción de dislocaciones DXA

Para verificar la densidad de dislocaciones estimada a partir del número de átomos no-bcc, se realizó el cómputo de la densidad usando una técnica de análisis reciente, un algoritmo para extracción de dislocaciones (DXA) [128, 129]. Este método realiza un proceso sobre una *foto* de la simulación atomística para identificar dislocaciones en la red del cristal. La salida es una descripción geométrica de líneas que representan la red de dislocaciones extraída de la muestra y determina el vector de Burgers de los segmentos individuales que la componen. La densidad de dislocaciones se puede calcular directamente a partir de la representación lineal discretizada de las dislocaciones. A diferencia del método anterior, los resultados obtenidos con DXA no se ven afectados por la presencia de defectos distintos a las dislocaciones, los cuales se eliminan en forma efectiva por medio de un análisis de circuito de Burgers. La figura 3.14 muestra la densidad de dislocaciones obtenida junto con los resultados mediante CNA exclusivamente. Las dos curvas muestran un excelente acuerdo hasta una deformación del 14%. Se puede observar claramente que la densidad de dislocaciones efectivamente satura a altas deformaciones, a diferencia del incremento monótono del método anterior. La figura 3.15 muestra la visualización atomística convencional del sistema simulado y la visualización de defectos producida con el algoritmo DXA. En la figura 3.16 se presentan un conjunto de figuras correspondientes a la evolución del arreglo de dislocaciones para deformaciones por encima del 16%. Como se muestra en la figura 3.15, la visualización atomística convencional del sistema está esencialmente saturada con defectos para una deformación por encima del 10%, pero el DXA nos permite ver dislocaciones en forma individual hasta la deformación final.



**Figura 3.15:** Vista para una deformación del 12%. Comparación de una visualización atomística convencional usando filtrado CNA (a) y visualización mediante líneas de las dislocaciones provistas por el algoritmo DXA (b). Adicionalmente, el análisis DXA brinda una representación en superficies de aquellos defectos no-lineales, tales como las superficies de los poros. Figura del autor, publicada en [144].



**Figura 3.16:** Visualización usando DXA para una deformación de 18% (a) y 20% (b). La densidad de dislocaciones satura al colapsar completamente los poros (aprox. 14%). Figura del autor, publicada en [144].

## Dislocaciones móviles

La disipación de calor debido a la energía consumida para deformar plásticamente un material es uno de los fenómenos fundamentales que se presentan cuando los materiales son deformados más allá de su límite elástico y ha sido objeto de estudio desde el descubrimiento de que la creación y movimiento de dislocaciones y defectos son los medios mediante los cuales se disipa el trabajo de deformación. El calentamiento debido a la deformación plástica puede ser particularmente alto en materiales sujetos a alta tasa de deformación [36, 166].

En sistemas físicos sujetos a alta tasa de deformación, el incremento de temperatura se debe a una combinación de factores. Inicialmente, la compresión elástica produce un incremento de la temperatura. Posteriormente, iniciado el régimen plástico, la generación de defectos y su movimiento induce un aumento de temperatura asociado al trabajo de deformación plástica a medida que las tensiones de corte se relajan.

Recientemente, Higginbotham et al. [167] demostraron que para un metal fcc típico, el calentamiento por deformación plástica puede correlacionarse muy bien con la relajación de las tensiones de corte siempre que se conozca la densidad de dislocaciones y se elija un modelo apropiado que relacione la velocidad de propagación de las dislocaciones con la tensión aplicada. Dicha contribución se restringe a un sistema fcc (Cu) con una matriz de rigidez muy bien definida, y con un solo dipolo de dislocación sujeto a una deformación de corte rápida. Los autores hacen la debida aclaración de que el escenario se presenta más complejo para materiales con otra estructura, donde tomando como ejemplo a los bcc, se pueden presentar cambios extremos en la naturaleza del movimiento de las dislocaciones a alta velocidad.

Ahora bien, asumiendo que la propagación de las dislocaciones en los sistemas de deslizamiento sucede con mayor frecuencia y velocidad que el cruzamiento entre sistemas y que la tensión crítica resuelta es igual en todos aquellos sistemas en los que las dislocaciones deslizan, entonces sería razonable esperar que la metodología disponible en la literatura [167] fuera aplicable en primera aproximación.

Se asume que la deformación y su derivada temporal pueden ser expresadas como la suma de sus componentes elástica y plástica, que la deformación elástica se puede expresar como el producto de la tensión y la matriz de elasticidad.

Considerando la ecuación de Orowan tradicional, la tasa de deformación plástica  $\dot{\epsilon}_p$  se puede expresar en términos de la densidad de dislocaciones móviles,  $\rho_m$ , y la velocidad media de las mismas,  $\bar{v}$ :

$$\dot{\epsilon}_p = b \rho_m \bar{v}, \quad (3.14)$$

donde  $b$  es el vector de Burgers ( $b = 0.286$  nm, para Ta bcc)

Siendo conocidas la temperatura y la evolución de las tensiones, es posible estimar la densidad de dislocaciones móviles. La evolución de la temperatura se muestra en la figura 3.17. Al iniciarse el desarrollo de la actividad plástica, se inicia un proceso complejo de emisión y movimiento de dislocaciones, dando el aumento de la pendiente desde la etapa I (puramente elástica) a la etapa II, siendo la alta pendiente el resultado del deslizamiento a alta velocidad de una fracción importante de dislocaciones de borde. Los poros se encuentran completamente colapsados para un deformación del 14%, marcando el inicio de la etapa III, donde el movimiento de las dislocaciones está más restringido, disminuyendo la pendiente de crecimiento de la temperatura.

El incremento de la temperatura asociado a la deformación plástica puede expresarse de una forma simplificada como:

$$dT = \frac{\beta}{C \rho} \tau_{(t)} d\gamma, \quad (3.15)$$

donde  $C$  es el calor específico que, por simplicidad, ha sido considerado constante en esta oportunidad ( $140 \text{ J}/(\text{Kg K})$ ),  $\rho$  es la densidad del material,  $\tau_{(t)}$  es la tensión de corte dependiente del tiempo, y  $\beta$  es un parámetro empírico que representa la fracción de trabajo plástico disipado como calor [166]. El parámetro  $\beta$  de Quinney-Taylor toma en cuenta la fracción de trabajo acumulado en el metal. Aquí asumimos un valor de 0.9 con base en los resultados recientes de Rittel [168], que muestran que aún cuando este valor depende del material y su condición, el mismo toma valores próximos a la unidad cuando se trata de monocristales sujetos a alta tasa de deformación.

Tomando la derivada con respecto al tiempo y sustituyendo la ecuación 3.14 en la ecuación 3.15, tratamiento que se puede encontrar detallado en ref. [167], la densidad de dislocaciones móviles podría expresarse como,

$$\rho_m = \frac{C \rho}{\tau_{(t)} \beta b \bar{v}} \frac{dT}{dt} \quad (3.16)$$

$dT/dt$  es la tasa de cambio de la temperatura, que se puede encontrar a partir de la figura 3.17.  $b$  es el vector de Burgers, y  $\bar{v}$  la velocidad promedio de las dislocaciones.

Para tomar en cuenta la variación en la velocidad de las dislocaciones móviles que se mencionara previamente, y considerando como primera aproximación que las dislocaciones de hélice son inmóviles, el cálculo fue realizado para velocidades de dislocaciones con un valor mínimo de 600 m/s y un valor máximo de 1200 m/s. La figura 3.14 muestra las densidades de dislocaciones móviles obtenidas para las dos velocidades elegidas. En este punto vale aclarar que solo se utilizaron las componentes de borde de las dislocaciones y, debido a su reducida movilidad, las dislocaciones de hélice fueron consideradas inmóviles y resultantes del avance de las de borde a medida que el deslizamiento ocurre.

## Estimación de la densidad de dislocaciones móviles en base a consideraciones geométricas

Continuando con la consideración de que las dislocaciones de hélice son inmóviles frente a la alta movilidad de las dislocaciones de borde, es posible estimar la fracción de dislocaciones móviles frente al total de dislocaciones en una forma sencilla.

La longitud de cada lazo de corte se puede estimar groseramente considerando que está compuesto de tres partes, como se muestra en la figura 3.18. El colapso de los poros ocurre por el movimiento de la componente de borde de los lazos de dislocación. En metales bcc, las dislocaciones de borde tienen mucha más movilidad que las dislocaciones de hélice. El frente de la dislocación es una componente de borde de longitud  $L_2 = \pi r/2\sqrt{2}$ , donde  $r$  es el radio del poro, siendo esta una aproximación como se muestra en la figura 3.18. La longitud de las componentes de hélice aumenta de  $L_1 = 0$  a  $L_1 \sim 10.5$  nm a medida que el lazo se expande. La fracción de dislocaciones móviles,  $f$  puede considerarse como la fracción de componentes de borde respecto a la longitud total:

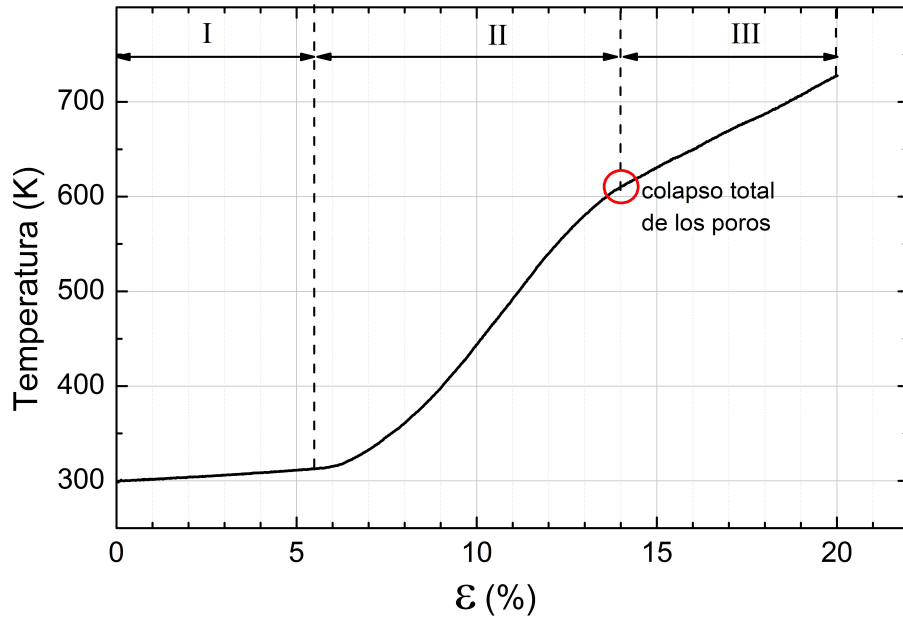
$$f = \frac{L_2}{2L_1 + L_2} \quad (3.17)$$

La cual decrece de  $f = 1$  a 0.15 a medida que la primera generación de lazos deja la superficie y llega al poro vecino. Como podría esperarse a partir de las imágenes de la evolución de las dislocaciones, cuando la plasticidad comienza, la densidad total y la densidad de dislocaciones móviles son similares, pero la formación de juntas y la gran cantidad de dislocaciones de hélice remanentes llevan a una caída en las dislocaciones móviles con respecto al número total de dislocaciones, con una diferencia de un orden de magnitud a una deformación del 10 %. El producto de la fracción calculada mediante la ecuación 3.17 y la densidad total arroja valores del orden de  $10^{16}m^{-2}$ , comparables a las estimaciones hechas en la Sec. 3.3.

## Dislocaciones geoméricamente necesarias

Asumiendo en primera instancia que la compleja interacción de las dislocaciones de diferentes poros pudiera despreciarse, la longitud total de las dislocaciones alrededor de un poro que encoge podría estimarse por medio del concepto de dislocaciones geoméricamente necesarias (GND) [65, 169, 170]. De acuerdo con Tang et al. [91] y Marian et al. [85, 160], los lazos permanecen conectados a la superficie de los poros durante la compresión uniaxial [77].

La figura 3.10 muestra que típicamente se nuclean lazos de corte en cada poro. Subsecuentemente se crean otros lazos a medida que el poro se encoge hasta colapsar. La longitud de cada lazo de dislocación se puede estimar considerándolo compuesto



**Figura 3.17:** Evolución de la temperatura mostrando las tres etapas distintivas mencionadas en el texto. Figura del autor, publicada en [144].

de tres partes, como se muestra figura 3.18. De esta manera, para cada emisión  $i$ , la longitud total de los ocho poros puede considerarse como,

$$\Delta L_t^i = 8 (2L_1^i + L_2^i). \quad (3.18)$$

Donde  $L_1$  es la longitud de la componente de hélice lateral de cada lazo y la componente de borde,  $L_2$ , se la considera como se la ha definido en secciones previas. La configuración esquemática se presenta en la figura 3.18; se asume que cada lazo se expande una distancia igual a la mitad de la distancia entre su fuente y un poro vecino. También se asume que una vez que esos lazos han alcanzado a los lazos provenientes de los poros vecinos, la deformación aplicada resulta acomodada por la emisión de un nuevo conjunto de lazos. De esta manera, la longitud total de las dislocaciones acumuladas en torno a un poro resulta,

$$L_{total}^i = L_{total}^{i-1} + \Delta L_t^i. \quad (3.19)$$

La contribución a la longitud total por parte de cada generación (emisión y propagación de ocho lazos) se toma en cuenta a partir de la ecuación 3.18, teniendo en mente que el frente del lazo disminuye gradualmente su tamaño a medida que disminuye el radio del poro. Se asume que la formación de estos ocho lazos achica al poro en un volumen  $\Delta V_i$  para cada emisión  $i$ , figura 3.18

$$\Delta V^i \approx -2\sqrt{2}\pi(r_{i-1})^2b, \quad (3.20)$$



entonces el volumen resultante del poro es

$$V^i = V^{i-1} - \Delta V^i \quad (3.21)$$

Para facilitar el tratamiento matemático, suponemos que tras cada emisión de dislocaciones, el poro se reacomoda en su superficie estableciendo una nueva forma esférica. Así, el radio resultante  $r_i$  luego de cada emisión es:

$$r_i = \sqrt[3]{\left(\frac{3}{4\pi}\right) V^i} \quad (3.22)$$

La deformación se calcula considerando que el decremento en volumen debido al encogimiento de los diez poros es acomodado por una reducción en la dimensión vertical  $a_3$ , consistente con la sollicitación aplicada:

$$V_{sample}^i = V_{sample}^{i-1} - 10 \Delta V^i = a_1 a_2 a_3^i, \quad (3.23)$$

donde  $a_1=a_2=33.03$  nm y  $a_3$  decrece de acuerdo al decrecimiento de los poros,

$$a_3^i = \frac{V_{sample}^i}{a_1 a_2}. \quad (3.24)$$

El correspondiente incremento en la deformación  $\Delta\epsilon^i$  es:

$$\Delta\epsilon^i = \frac{a_3^{i-1} - a_3^i}{a_3^{i-1}}. \quad (3.25)$$

Este cálculo se repite para ocho generaciones y los resultados correspondientes se presentan en la Tabla 3.3. Los incrementos en la deformación fueron agregados subsecuentemente, de manera que,

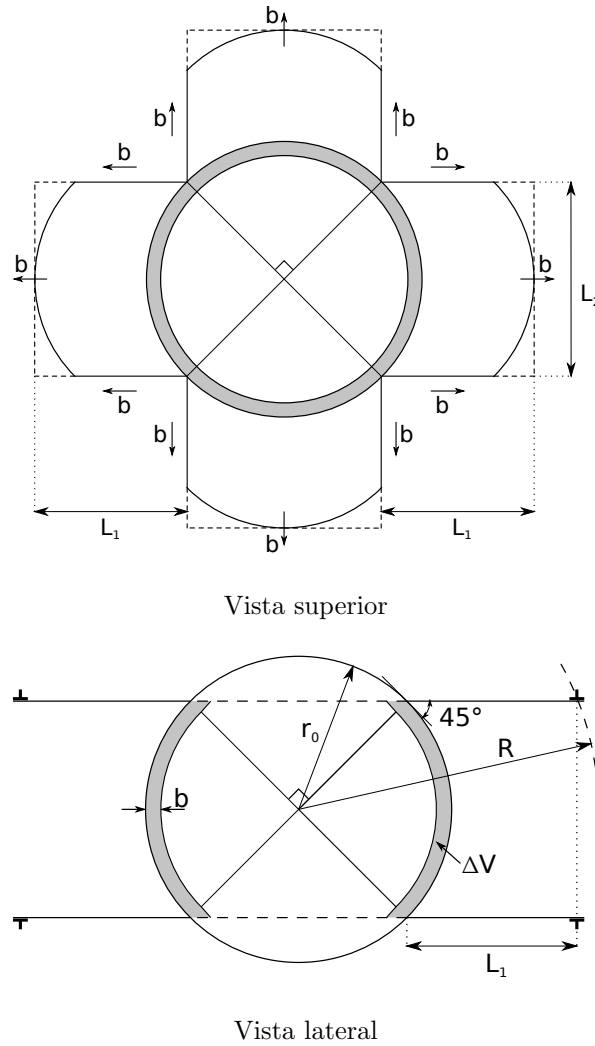
$$\epsilon^i = \Delta\epsilon^i + \epsilon^{i-1}, \quad (3.26)$$

donde en el caso de  $i = 1$ ,  $\epsilon^{i-1}=\epsilon^0=0.055$ , la deformación al inicio de la plasticidad. La Tabla 3.3 muestra que, luego de 8 etapas de generación / emisión / propagación, el volumen del poro se reduce a tan solo diez por ciento del volumen inicial.

Por simplicidad, el volumen sobre el cual operan estos lazos se considera como el volumen esférico limitado por el radio  $R$  (figura 3.18) y el radio del poro,  $r_i$ , resulta entonces igual a

$$V_{wh}^i = \frac{4}{3}\pi(R^3 - r_i^3). \quad (3.27)$$

La densidad de dislocaciones se define finalmente como la relación entre la ecuación 3.19 y la ecuación 3.27.



**Figura 3.18:** Representación esquemática, vista en planta y lateral, de la reducción de volumen producida por la emisión de lazos de dislocaciones, tal y como se trata en el modelo de dislocaciones geoméricamente necesarias. Figura del autor, publicada en [144].

$$\rho_{GND}^i = \frac{L_{total}^i}{V_{wh}^i}. \quad (3.28)$$

Los resultados de la Tabla se grafican en la figura 3.14 con fines comparativos. Es importante notar que este modelo toma en cuenta la sucesiva emisión de lazos para acomodar la deformación aplicada. Las simplificaciones del modelo resultan excesivas para analizar el problema más allá de un 10 % de deformación.

Para finalizar con esta Sección, diremos que sobre la base de los resultados preliminares se analizaron en detalle la generación y propagación de defectos (dislocaciones), se calcularon las tensiones críticas resueltas en todos los sistemas de deslizamiento y se correlacionaron los resultados con las observaciones de los sistemas de deslizamiento sobre los que las dislocaciones evolucionaron en las simulaciones. Se estimaron además las velocidades de las dislocaciones y la evolución de la densidad de

**Tabla 3.3:** Resumen de los resultados para el cómputo de dislocaciones geoméricamente necesarias.

| Emisión<br>No. | $\Delta V$<br>( $nm^3$ ) | $V^i$<br>( $nm^3$ ) | $r_i$<br>(nm) | $V_{wh}$<br>( $nm^3$ ) | $L_{total}$<br>(nm) | Def.<br>(%) | $\rho_{gnd}$<br>( $10^{16}m^{-2}$ ) |
|----------------|--------------------------|---------------------|---------------|------------------------|---------------------|-------------|-------------------------------------|
| 0              | -                        | 142.5               | 3.24          | -                      | -                   | 5.5         | 0                                   |
| 1              | -26.7                    | 115.8               | 3.02          | 9087                   | 112.8               | 6.2         | 1.2                                 |
| 2              | -23.2                    | 92.6                | 2.8           | 9111                   | 223.2               | 6.9         | 2.4                                 |
| 3              | -19.9                    | 75.6                | 2.58          | 9130                   | 332.1               | 7.4         | 3.6                                 |
| 4              | -16.9                    | 58.7                | 2.41          | 9144                   | 438.9               | 7.9         | 4.8                                 |
| 5              | -14.8                    | 43.9                | 2.19          | 9158                   | 544.4               | 8.3         | 5.9                                 |
| 6              | -12.2                    | 31.8                | 1.96          | 9171                   | 647.7               | 8.65        | 7.0                                 |
| 7              | -9.8                     | 22                  | 1.74          | 9180                   | 749.2               | 8.9         | 8.1                                 |
| 8              | -7.7                     | 14.3                | 1.5           | 9188                   | 848.7               | 9.1         | 9.2                                 |

dislocaciones, tanto total como fracción móvil, empleando diversos métodos. Estos resultados han sido publicados en la revista *Computational Materials Science* en el año 2014 [144].

## Consideraciones

La simulación presentada en las secciones anteriores nos han permitido introducir el problema y desarrollar una serie de análisis por distintas técnicas con resultados satisfactorios convergentes. No obstante ello, por su característica singular, no permite extraer de la misma reglas generales. Es interesante considerar la influencia de la tasa de deformación impuesta en la respuesta de la muestra, así como la influencia de variaciones en las características geométricas de la misma para la tasa de deformación ya empleada. La cuestión del efecto de la tasa de deformación se presenta en la sección 3.4, mientras que la cuestión de las características geométricas se presenta en la sección 3.5.

### 3.4. Efectos de la tasa de deformación

Con el objetivo de probar el efecto de la tasa de deformación impuesta en la respuesta del material, en esta sección resolvemos un problema similar al anterior donde hemos mantenido todos los parámetros y condiciones inalteradas exceptuando la tasa de deformación, que fijaremos en  $10^8s^{-1}$  y  $10^7s^{-1}$  para su comparación con los resultados ya obtenidos en  $10^9s^{-1}$ . La elección de  $\dot{\epsilon}$  se limita a un valor mínimo de  $10^7s^{-1}$  por razones de costo computacional ya que la misma es 100 veces más costosa que la inicial de  $10^9s^{-1}$ . Aunque una evaluación a  $10^6s^{-1}$  o menos sería deseable, los recursos disponibles han resultado un limitante en este aspecto. La comparación de

los casos se realiza a través de curvas tensión-deformación, densidad de dislocaciones-deformación, y porosidad-deformación.

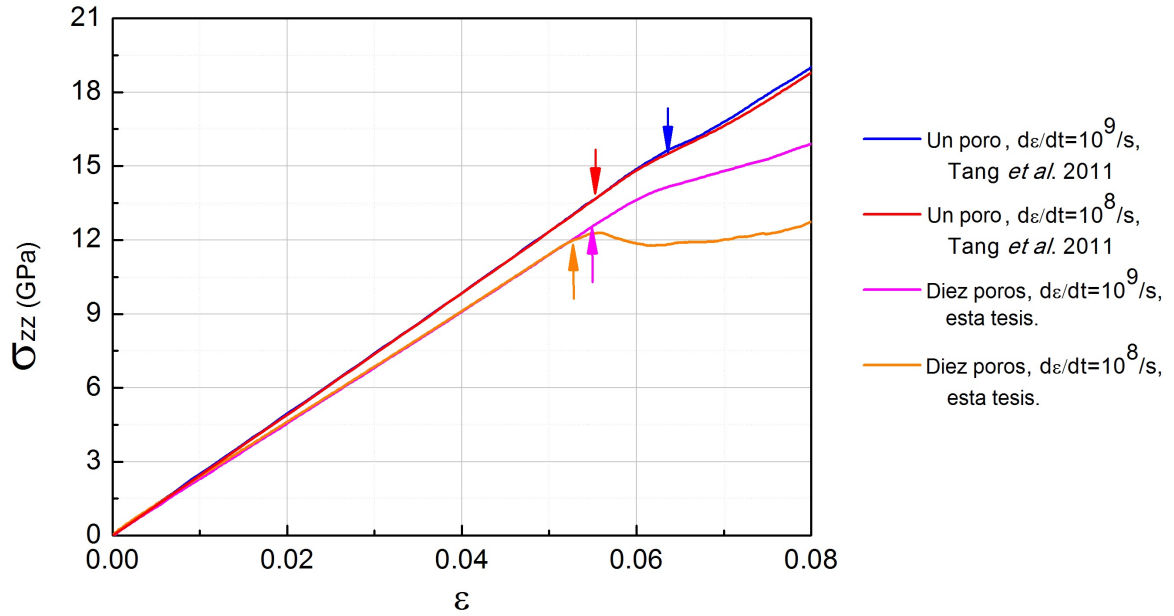
La comparación del caso de  $10^8 s^{-1}$  con un caso de un solo poro [91] evidencia la misma tendencia en cuanto al efecto de la presencia de muchos poros, es decir, la disminución de la tensión  $\sigma_{zz}$  necesaria para producir la plastificación; figura 3.19. Más aún, la vista del gráfico  $\sigma_{zz}$  parecería indicar que la deformación a la cual se evidencia la plastificación es insensible a la tasa de deformación.

La evolución de la tensión de von Mises permite clarificar un poco el panorama; figura 3.20. La deformación a la cual se evidencia la plasticidad se encuentra incluida dentro de un intervalo del 0.5% ( $\epsilon$  0.052 - 0.056). Inicialmente se aprecia la caída abrupta de la tensión luego del inicio de la plasticidad en los nuevos casos, en contraposición con el caso inicial. Esto es producto de la competencia entre la tasa de deformación plástica resultante y la tasa de deformación aplicada. La meseta en el caso de  $10^9 s^{-1}$  obedece específicamente a esto, la tasa de deformación plástica es comparable a la tasa de deformación impuesta. En los casos de  $10^8 s^{-1}$  y  $10^7 s^{-1}$ , la caída abrupta puede ser explicada mediante este concepto.

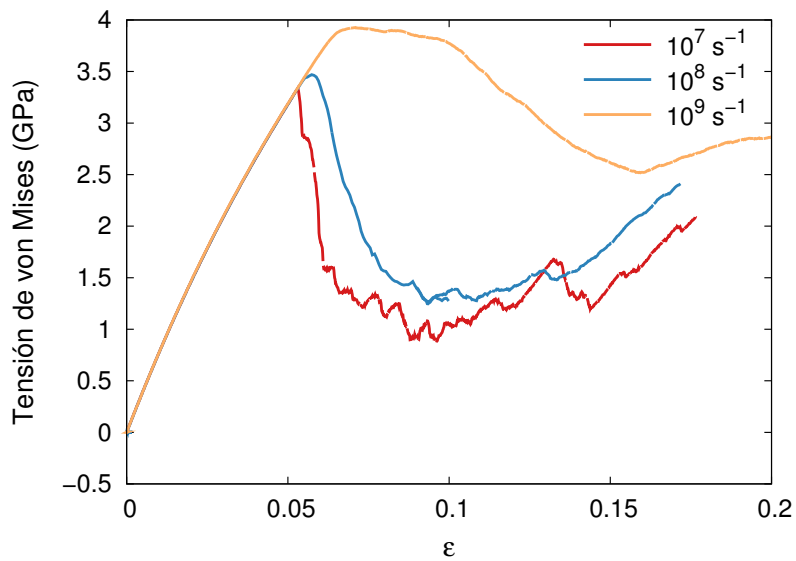
Remitiéndonos a la ecuación de Orowan en su forma clásica (ecuación 3.14) y considerando una densidad de dislocaciones constante, la tasa de deformación plástica resulta función directa de la velocidad de las dislocaciones. La medición de la velocidad de avance de las componentes de borde de las dislocaciones muestra que aún cuando la tasa de deformación aplicada disminuye en uno y dos órdenes de magnitud respectivamente, la velocidad de las dislocaciones disminuye en menor medida, de forma tal que el cociente de la velocidad de las dislocaciones con respecto a la tasa de deformación aplicada aumenta con la disminución de la tasa de deformación.

$$\frac{v_d}{\dot{\epsilon}}]_{10^7} > \frac{v_d}{\dot{\epsilon}}]_{10^8} > \frac{v_d}{\dot{\epsilon}}]_{10^9} \quad (3.29)$$

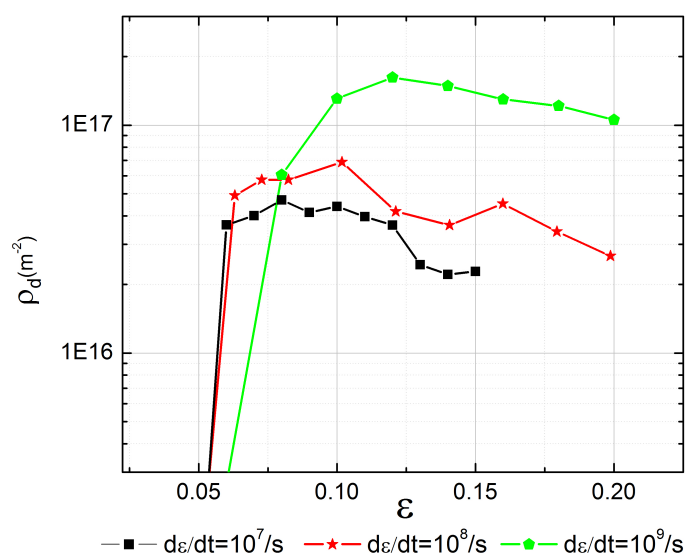
Los mecanismos plásticos obrantes en cada caso resultan los mismos, con una menor generación de dislocaciones conforme la tasa de deformación disminuye.



**Figura 3.19:** Gráfica comparativa de  $\sigma_{zz}$  de la muestra principal a  $\dot{\epsilon} = 10^9 s^{-1}$  y  $\dot{\epsilon} = 10^8 s^{-1}$  contra los resultados de Tang et al. para un solo poro.

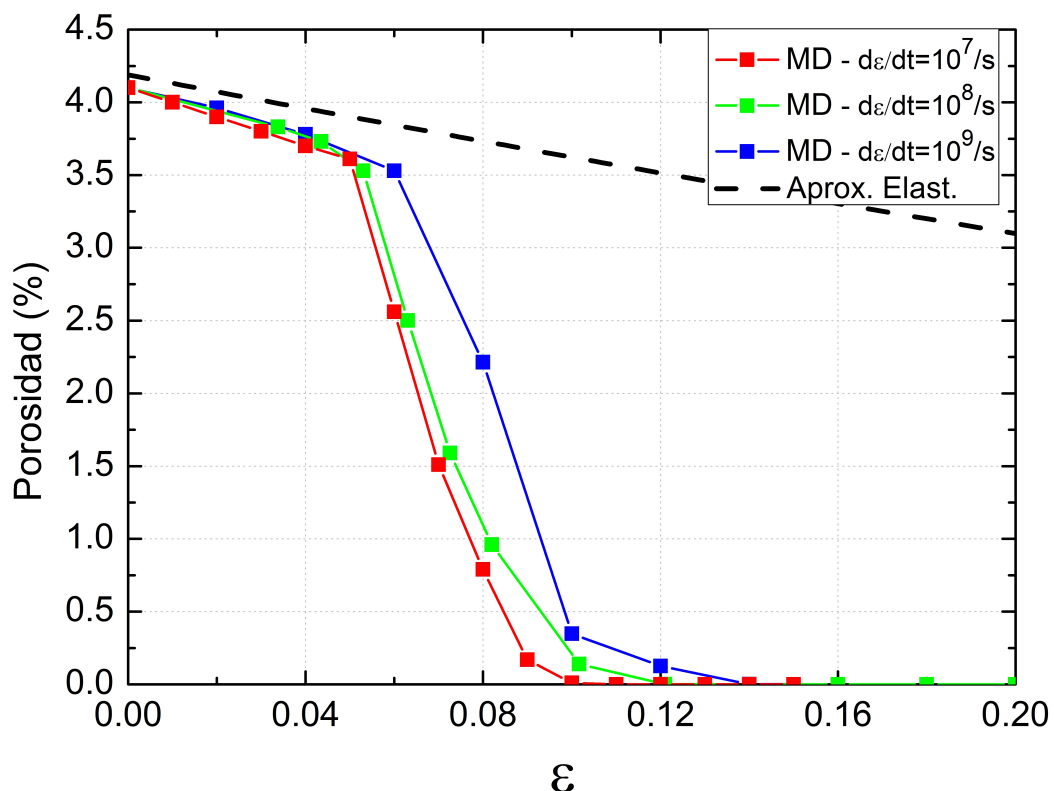


**Figura 3.20:** Gráfica comparativa de la tensión de von Mises en la muestra principal a las tasas de deformación evaluadas.

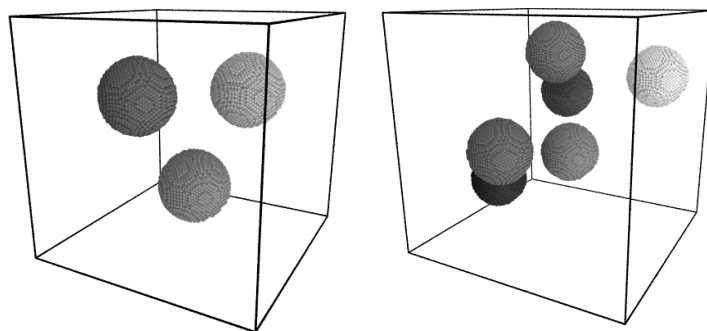


**Figura 3.21:** Gráfica comparativa de la evolución de la densidad de dislocaciones en la muestra principal a las distintas tasas de deformación investigadas.

El efecto de una competencia menos reñida entre la tasa de deformación plástica representada por la velocidad de las dislocaciones y la tasa de deformación impuesta se traduce en que la deformación aplicada resulta acomodada por una menor cantidad de dislocaciones que se propagan a una velocidad relativa más alta (ecuación 3.29). Si repetimos el cálculo de la evolución de la densidad de dislocaciones para los nuevos casos obtenemos los resultados presentados en la figura 3.21. La densidad de dislocaciones total alcanza valores de saturación más rápidamente y de menor valor de saturación conforme la tasa de deformación disminuye ya que las dislocaciones nucleadas tienen mayor tiempo para propagarse a lo largo del cristal incrementando la longitud de las componentes de hélice antes de producirse una nueva nucleación. En cuanto a la evolución de la porosidad, la misma decrece más rápidamente conforme la tasa de deformación disminuye por efecto de la capacidad de las dislocaciones para aportar materia al interior del poro [77, 88], figura 3.22.



**Figura 3.22:** Gráfica comparativa de la evolución de la porosidad en la muestra principal a las distintas tasas de deformación investigadas.



**Figura 3.23:** Muestras adicionales con 3 y 6 poros ensayadas para verificar la influencia del número de poros en la respuesta macro.

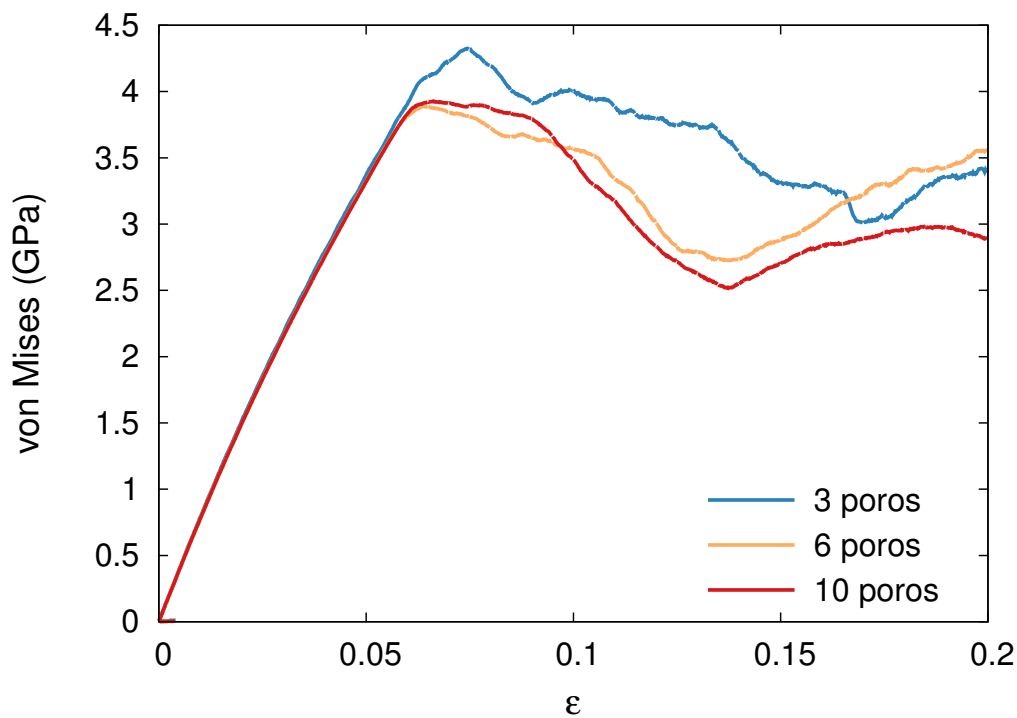
### 3.5. Efectos de la fracción de porosidad y tamaño de poros

Habiendo estudiado en profundidad la respuesta de una muestra para una tasa de deformación dada (Sec. 3.3) y luego las variaciones en la respuesta de dicha muestra frente a distintas tasas de deformación (Sec. 3.4), resulta natural preguntarse cuanto de lo visto es válido frente a un cambio en la fracción de porosidad, en la distribución de poros para la misma porosidad ya estudiada, o en la mezcla de poros de distintos tamaños para una fracción de porosidad dada. Este último caso será nuevamente estudiado para las tres tasas de deformación previamente mencionadas, mientras que los dos primeros serán estudiados sólo a  $\dot{\epsilon} = 10^9 s^{-1}$  debido a restricciones en la capacidad de cómputo.

Si bien se ha dejado en claro la diferencia de la respuesta mecánica de una muestra con 10 poros respecto a los estudios para un solo poro disponibles en la literatura, es de interés probar a partir de qué número de poros deja de haber diferencias significativas en el comportamiento macro entre muestras con varios poros. Esto se realizó generando dos muestras adicionales con poros de radio constante 3.3 nm, y modificando las dimensiones del dominio de simulación para obtener idéntica fracción de porosidad en cada muestra. Las muestras adicionales, de 3 y 6 poros se presentan en la figura 3.23. Los resultados de las curvas tensión - deformación se presentan en la figura 3.24. Como se puede observar, aunque la muestra con 3 poros presenta algunas diferencias respecto a la muestra de 10 poros, la muestra de 6 poros esencialmente no presenta diferencias respecto a la muestra con 10 poros, haciendo de esta última entonces un caso representativo adecuado para el estudio de la tesis.

Para verificar si la respuesta es dependiente del radio de los poros, se procedió a generar otras dos muestras, una de ellas de 3 poros con radio 5 nm y otra de 6 poros con radio 4 nm, de manera que manteniendo las dimensiones del dominio de simulación se obtuvieron dos muestras con igual fracción de porosidad que la muestra principal pero

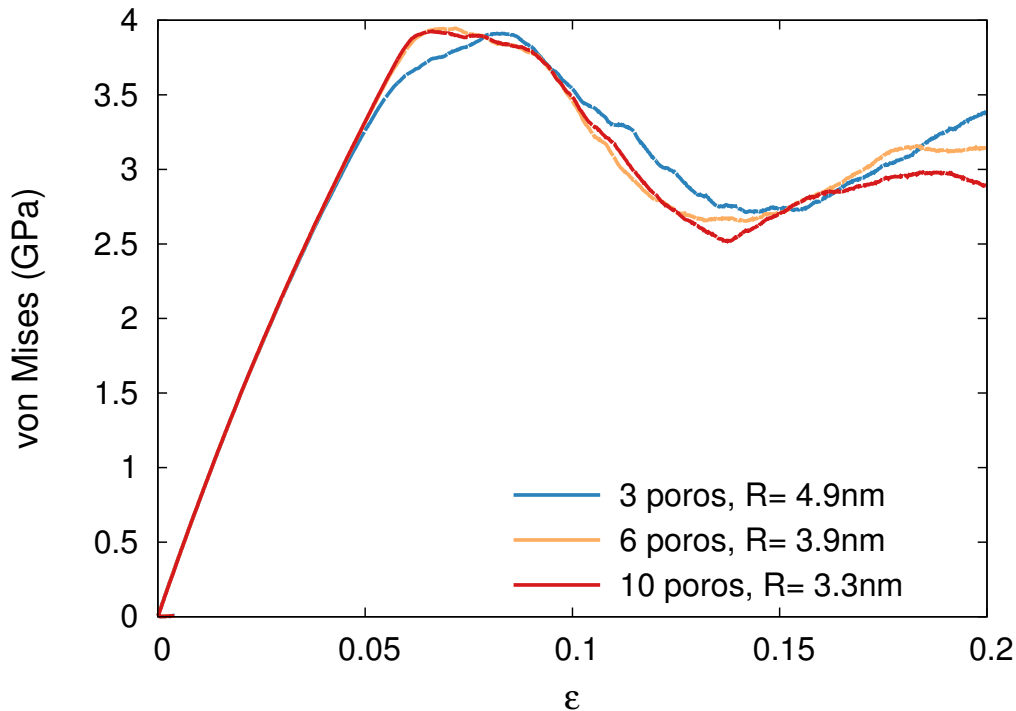




**Figura 3.24:** Para una misma fracción de porosidad y radio de poros, este gráfico presenta el efecto de la variación del número de los mismos en la tensión de von Mises.

con poros de radio de distinto radio. Los resultados de las curvas tensión - deformación se presentan en la figura 3.25. Como se puede observar, para las variaciones introducidas en este caso, no se puede concluir al respecto del efecto del radio del poro excepto por el hecho ya documentado por Tang et al. [92] de que los poros con mayor diámetro evidencian una nucleación de dislocaciones a una menor deformación impuesta que aquellos de menor diámetro.

Para comprobar la influencia de la fracción de porosidad en la respuesta, se procedió a generar dos nuevas muestras, una con 3 poros y otra con 6 poros, en ambos casos con radio de poro constante 3.3 nm, obteniéndose entonces una muestra de 3 poros con fracción 1.25% y otra de 6 poros con fracción 2.5%, cuyas respuestas junto con aquella de la muestra principal (10 poros, 4.2%) se presentan en la figura 3.26. Como se esperaba, el módulo elástico disminuyó a medida que se incrementó la porosidad. Adicionalmente, disminuyeron la tenacidad y las tensiones registradas en el régimen plástico, ya que la mayor fracción de porosidad significa que aumentaron los escalones atómicos que offician de sitios de nucleación en la muestra. Esto mismo fue observado en 3 muestras adicionales de 10 poros cada una y con fracción de porosidad de 5.4%, 6.4% y 7.4%, no observándose características adicionales. Finalmente, y buscando ampliar lo más posible el abanico de casos estudiados, se generó una muestra adicional con un total de 10 poros, 3 de ellos de radio 5 nm y 7 de ellos de radio 2 nm, manteniendo la fracción de porosidad de la muestra principal

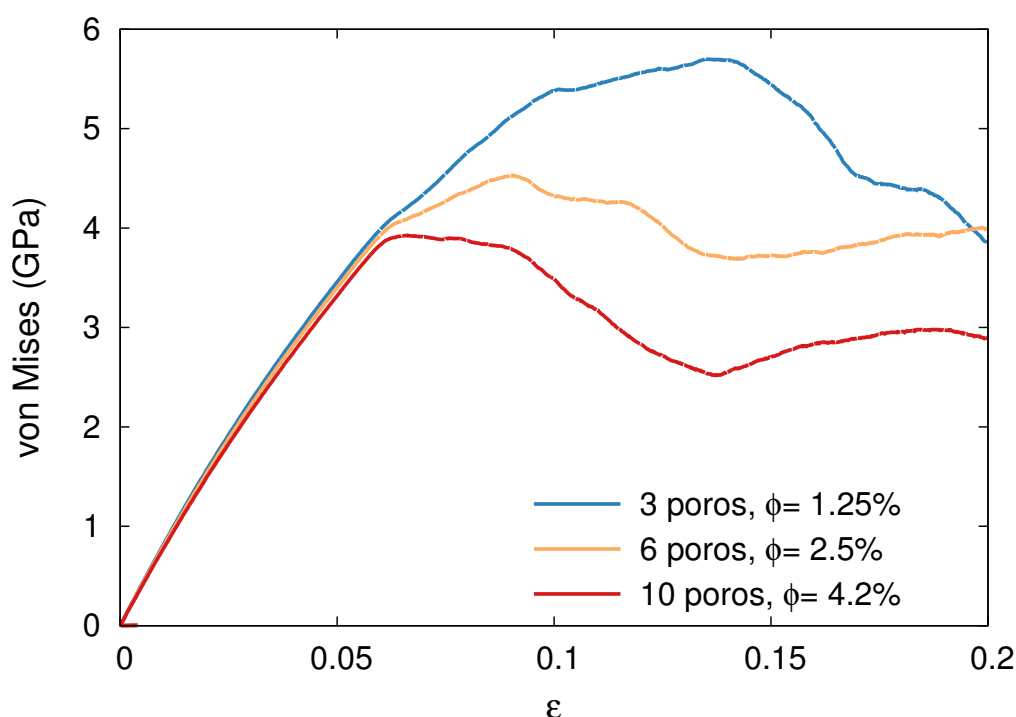


**Figura 3.25:** Este gráfico presenta el efecto del cambio en el radio de los poros para una fracción de porosidad de 4.1 %.

como parámetro fijo junto con el número de poros. Esta muestra fue además ensayada a tasas de deformación de  $\dot{\epsilon} = 10^9 s^{-1}$ ,  $\dot{\epsilon} = 10^8 s^{-1}$ ,  $\dot{\epsilon} = 10^7 s^{-1}$ , verificándose el mismo comportamiento macro observado previamente, figuras 3.28 y 3.29. Atomísticamente, los mecanismos resultan también los mismos, figura 3.30. De las comparaciones anteriormente realizadas surge que para las tasas de deformación empleada, la fracción de porosidad es la variable que más influye en la respuesta mecánica del sistema. No obstante ello, no se puede descartar que a tasas de deformación menores, otros efectos comiencen a tener mayor preponderancia.

### 3.6. Comparación con resultados de ensayos de compresión con láser

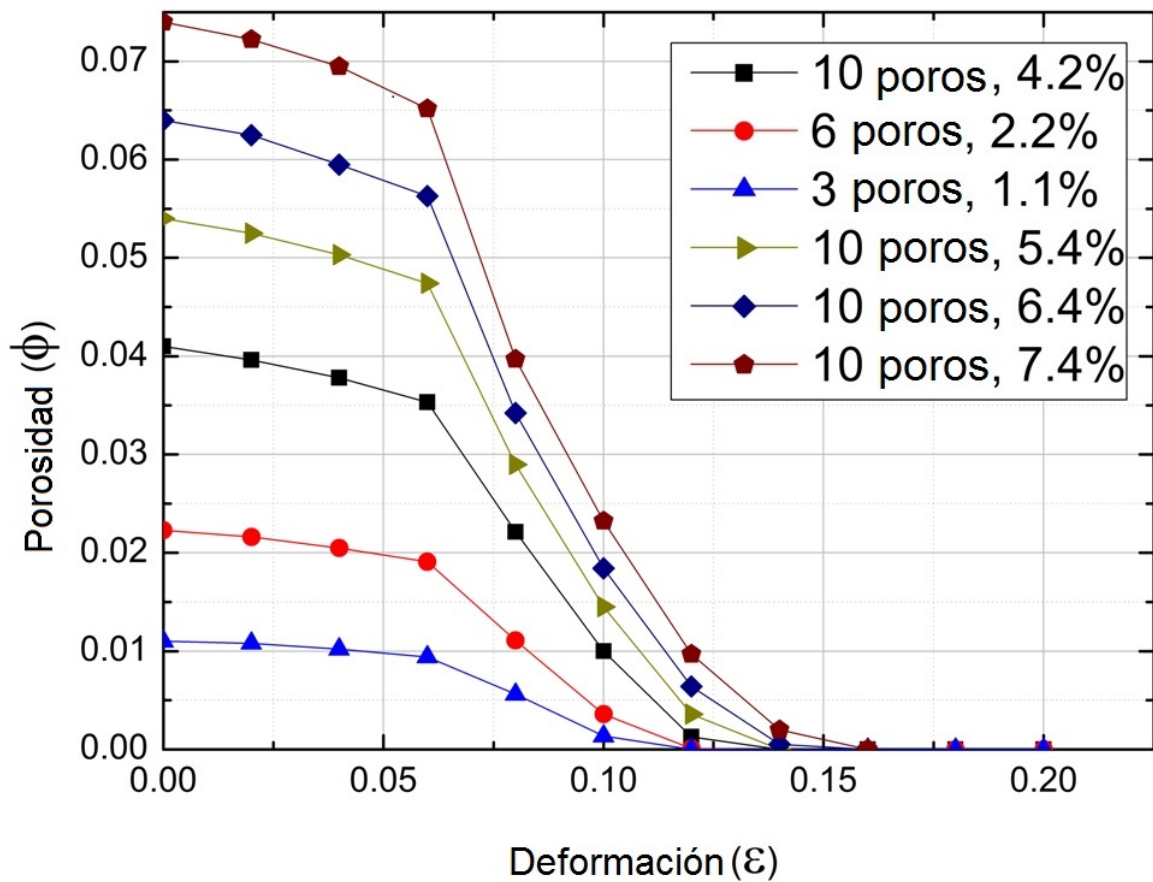
Durante esta tesis no se ha contado con la posibilidad de acceder a muestras de Ta nanoporoso para ensayo de compresión con láser a las tasas de deformación empleadas en las simulaciones. Sin embargo, y en los estudios experimentales de compresión por choque mediante láser expuestos en la literatura, las muestras que se recuperan para análisis han sufrido tanto el pasaje de la onda de compresión como el pasaje de la onda reflejada producto de la reflexión de la onda de compresión en el extremo libre de la muestra [133]. Para simular esta última condición, la muestra comprimida debe ser sometida a una descarga a igual tasa de deformación que la



**Figura 3.26:** Gráfico comparativo del efecto de la fracción de porosidad sobre muestras con distinto número de poros e igual radio de los mismos, obteniéndose distintas fracciones de porosidad.

utilizada durante la etapa de compresión, e impuesta también en forma homogénea, con un perfil como el de la figura 2.9. En la figura 3.31 se puede observar no solo la evolución de la densidad de dislocaciones para la etapa de compresión, previamente presentada en la figura 3.21, sino además el efecto de la descarga en la densidad de dislocaciones. La misma produce una disminución del orden del 50% en la densidad de las dislocaciones. Esto es por un efecto conjunto del incremento en el volumen de referencia y además una disminución en la longitud total de las dislocaciones. Así al finalizar la simulación completa del ensayo nos encontramos una densidad de dislocaciones predicha de  $8 \cdot 10^{15} m^{-2}$  para el caso de una tasa de deformación de  $10^8 s^{-1}$  y de  $5 \cdot 10^{16} m^{-2}$  al emplear una tasa de deformación de  $10^9 s^{-1}$ . Los resultados obtenidos se encuentran dentro de los valores esperables para metales con alto endurecimiento por deformación  $10^{15} - 10^{17} m^{-2}$ . Nemat-Nasser et al. [142] obtuvo densidades de dislocaciones de hasta  $10^{17} m^{-2}$  durante estudios experimentales de Ta policristalino sometido a tasas de deformación del orden de  $5 \cdot 10^4 s^{-1}$ . Hsiung [143] obtuvo densidades de dislocaciones por encima de  $10^{16} m^{-2}$  para Ta puro sometido a compresión mediante explosiones, alcanzando presiones pico de 30 GPa. Muy recientemente, Lu et al. [171] obtuvieron densidades de dislocaciones del orden de  $2 \cdot 10^{15} m^{-2}$  para muestras de Ta monocristalino sometido a compresión por láser con una energía de 358 J y una presión promedio de 22 GPa.

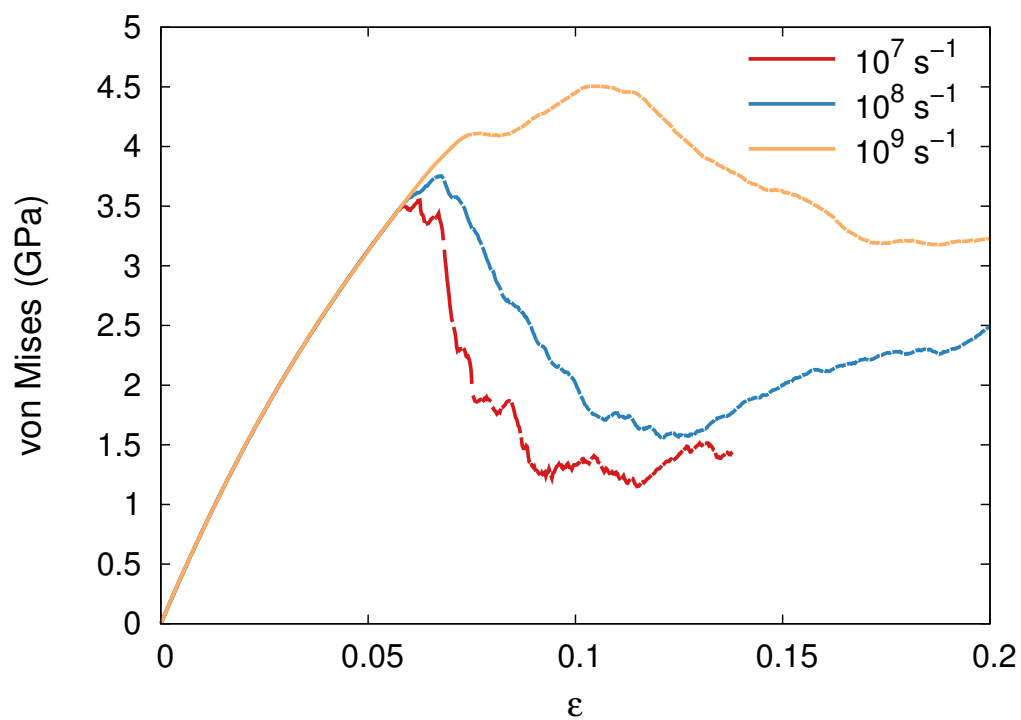
Aunque los resultados provistos por estas simulaciones pueden parecer excesivos



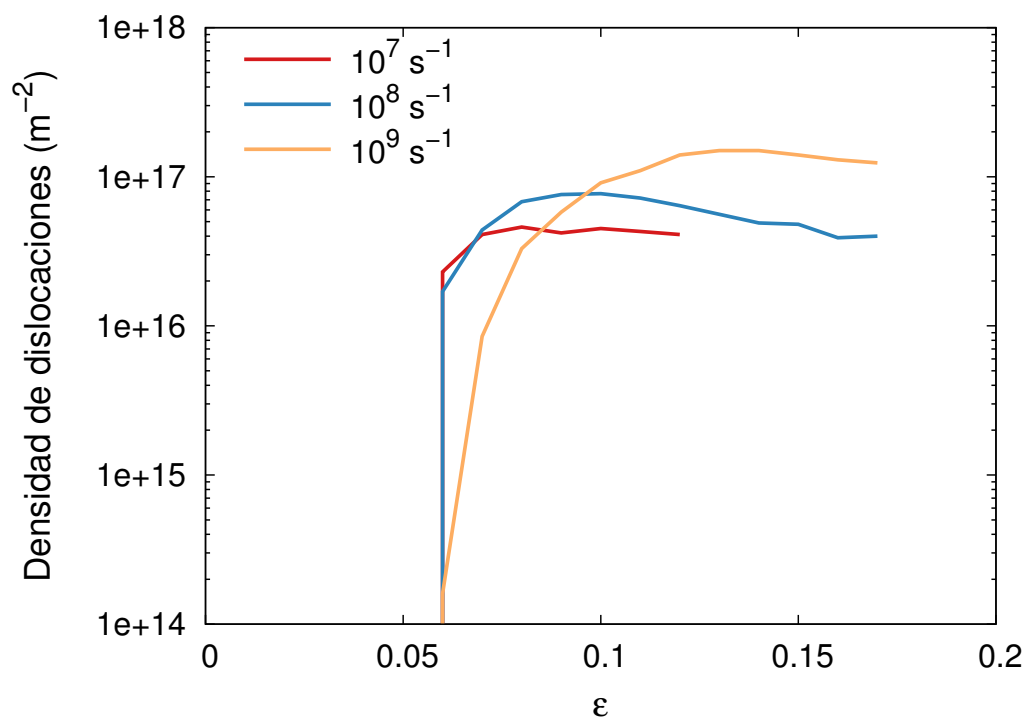
**Figura 3.27:** Gráfica comparativa del efecto de la porosidad para una misma tasa de deformación.  $\dot{\epsilon} = 10^9 s^{-1}$

para la comunidad experimental, vale mencionar que las presiones obtenidas en las simulaciones se encuentran cerca de duplicar los valores experimentales citados previamente. Además, es de esperar que al analizar experimentalmente muestras policristalinas, la densidad de dislocaciones sea menor, esto debido a la presencia de bordes de grano que actúan como sumideros para las mismas. Las dislocaciones son aniquiladas luego de moverse distancias del orden del tamaño del grano.

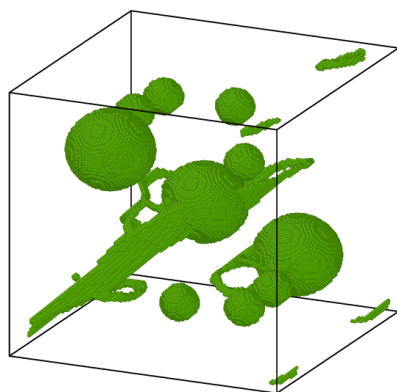
La figura 3.32 muestra una comparación entre la red de dislocaciones final obtenida en las simulaciones y resultados experimentales para Ta [100] [171, 172], respectivamente.



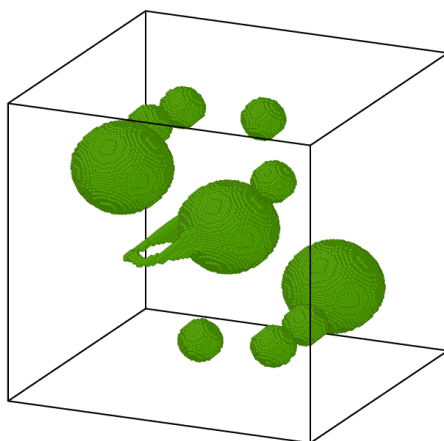
**Figura 3.28:** Gráfica comparativa del efecto de la tasa de deformación sobre la tensión de von Mises en la muestra para prueba de concepto.



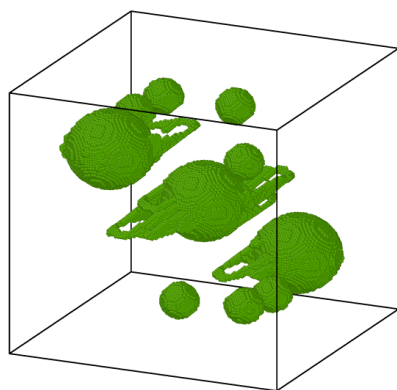
**Figura 3.29:** Comparación del efecto de la tasa de deformación sobre la densidad de dislocaciones en la muestra para prueba de concepto.



$$\dot{\epsilon} = 10^7 s^{-1}$$

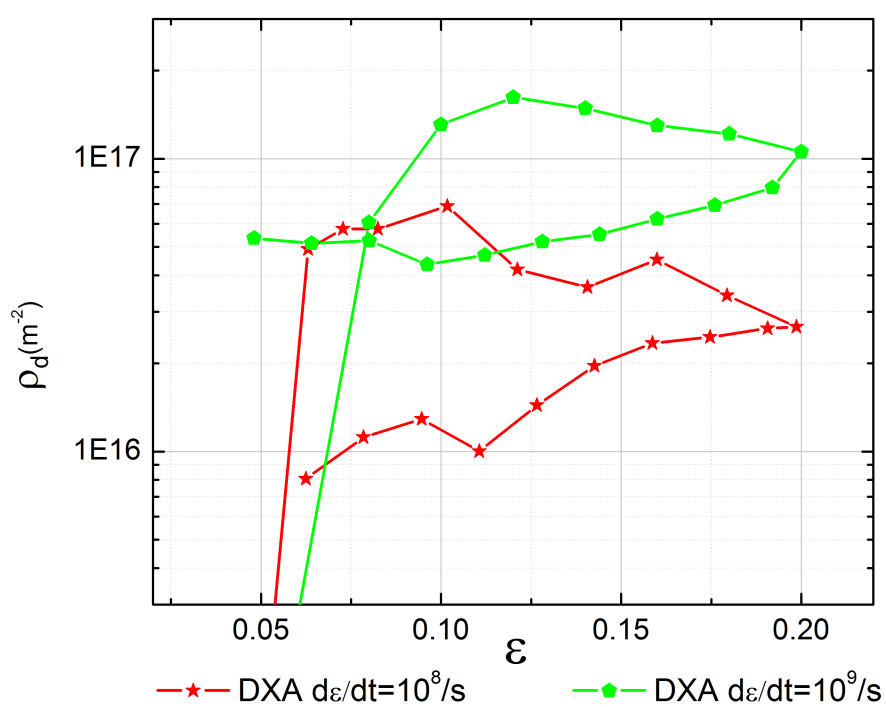


$$\dot{\epsilon} = 10^8 s^{-1}$$

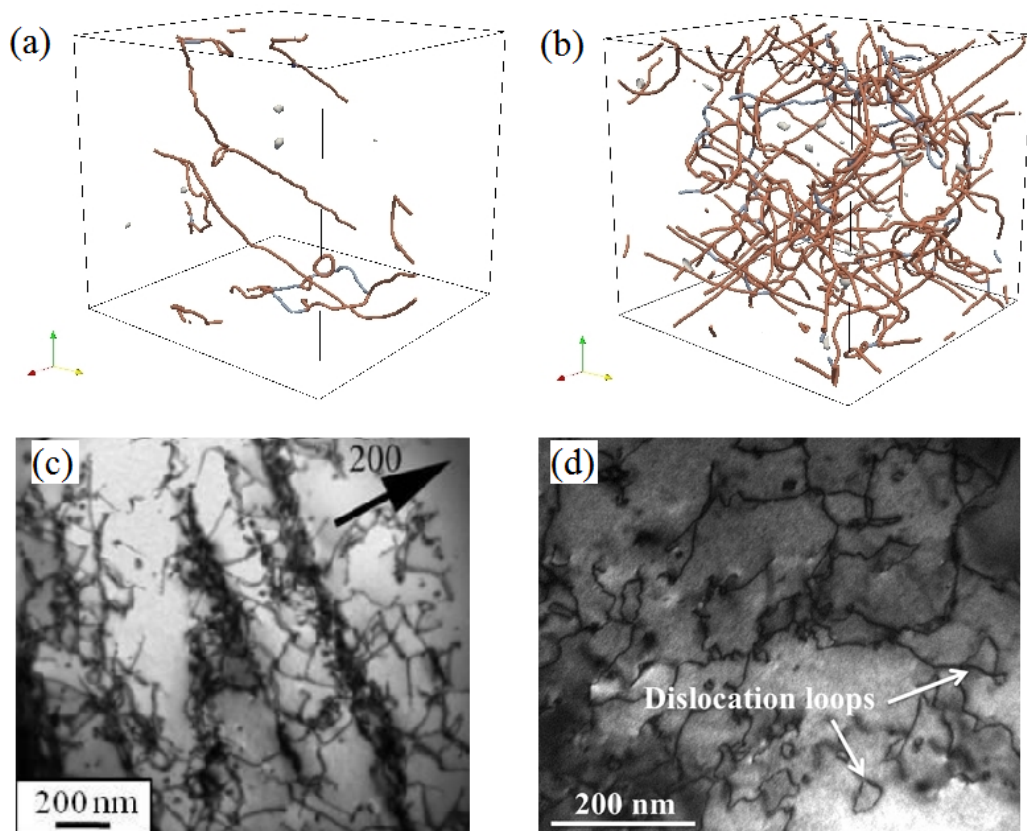


$$\dot{\epsilon} = 10^9 s^{-1}$$

**Figura 3.30:** Mecanismos de deformación como función de la tasa de deformación en la muestra de prueba de concepto.



**Figura 3.31:** Gráfica comparativa del efecto en la densidad de dislocaciones producido por la descarga para dos tasas de deformación sobre la muestra principal.  $\dot{\epsilon} = 10^8 s^{-1}$  y  $\dot{\epsilon} = 10^9 s^{-1}$



**Figura 3.32:** Comparación de las estructuras obtenidas en las simulaciones de la muestra principal y micrografías experimentales, cortesía de C-H. Lu. (a) Arreglo de dislocaciones resultante de la simulación de compresión y descompresión a  $\dot{\epsilon} = 10^8 s^{-1}$ . (b) Arreglo de dislocaciones resultante de la simulación de compresión y descompresión a  $\dot{\epsilon} = 10^9 s^{-1}$ . (c) Micrografía TEM de una muestra de tantalio monocristalino [100] sometido a compresión mediante láser con una energía de 606 J, presión local estimada de 32 GPa. (d) Micrografía TEM de una muestra de tantalio monocristalino [100] sometido a compresión mediante láser con una energía de 358 J, presión local estimada de 22 GPa.



### 3.7. Conclusiones

En este capítulo se demostró que los nanoporos generan una respuesta elastoplástica significativamente diferente a la de un monocristal con un solo nanoporo, debido a la generación de dislocaciones en los escalones atómicos que se encuentran en la superficie de los poros. Se mostró que la deformación impuesta resulta acomodada por la nucleación, propagación e interacción de dislocaciones del tipo lazo de corte. Se analizaron las dislocaciones, identificando sus sistemas de deslizamiento, vectores de Burgers, tensiones críticas resueltas y movilidad de las dislocaciones. Mediante diversos enfoques se cuantificaron las dislocaciones en términos de densidad de dislocaciones tanto total como móvil. Los valores obtenidos,  $10^{16} - 10^{17} m^{-2}$ , son comparables a los de las simulaciones de metales fcc en compresión por choque a tasas de deformación similares. Además, las densidades obtenidas en nuestros cálculos se encuentran alineadas con resultados experimentales de deformación de Ta a alta velocidad. Se realizaron simulaciones con otras muestras donde se exploró el efecto de cambios en la tasa de deformación impuesta, en la fracción de porosidad, y en el tamaño, cantidad y distribución de los poros. Se encontró que para las fracciones de porosidad y tasas de deformación empleadas, los cambios en el tamaño, cantidad y distribución de poros no son significativos, habiendo marcada preponderancia del efecto de la tasa de deformación. Para todos los casos se computó la variación de la porosidad. Finalmente, se simuló una condición similar a la de los experimentos de compresión por láser obteniéndose configuraciones de dislocaciones y densidad de las mismas similares a valores experimentales.



# Capítulo 4

## Comparaciones con otros modelos

### 4.1. Propósito

El presente capítulo tiene como propósito comparar los resultados obtenidos en el capítulo 3 con aquellos modelos comúnmente utilizados en otras escalas o con otras metodologías para abordar el problema de esta tesis. Así se presentan comparaciones con el modelo de Gurson, con modelos basados en densidad de dislocaciones, y con modelos constitutivos específicos para problemas de alta tasa de deformación.

### 4.2. Comparación con el modelo de Gurson

Como se expusiera en la Introducción, uno de los modelos utilizados con frecuencia a la hora de estudiar la condición de fluencia de un material dúctil, continuo y que contiene poros, es el de Gurson [27]. La función de fluencia de su modelo (ecuación 1.6) puede ser reescrita para una condición de deformación uniaxial [173], adoptando la forma

$$\Phi = \frac{(2G\epsilon)^2}{\sigma_y^2} + 2f \cosh\left(\frac{K\epsilon}{2\sigma_y}\right) - 1 - f^2, \quad (4.1)$$

La máxima tensión de corte que puede soportar un cristal real se encuentra en el orden de 1/10 de su módulo de corte [174], pudiendo entonces suponer que la tensión de fluencia teórica,  $\sigma_y$ , puede ser aproximada a 1/5 del módulo de corte. Este valor es significativamente más alto que el encontrado en mediciones experimentales debido a dislocaciones presentes, además de la generación, propagación y reacción de dislocaciones. Como valor máximo superior, sería razonable fijar  $\sigma_y = \tau_p$ , siendo  $\tau_p$  la tensión de Peierls. Debido a que no hay una tensión de Peierls que haya sido calculada con el potencial de Finnis-Sinclair extendido, utilizamos en su lugar la relación  $\tau_p = 0.043 C_{44}$  que Gröger y Vitek [148] calcularon usando el potencial de

Finnis-Sinclair [116]. Para el potencial de Finnis-Sinclair extendido,  $C_{44}$  resulta igual a 87.4 GPa, por lo tanto adoptaremos  $\sigma_y = \tau_p = 3.76$  GPa.

Si consideramos un material homogéneo y libre de poros, el modelo Gurson se reduce al criterio de fluencia usual [173]

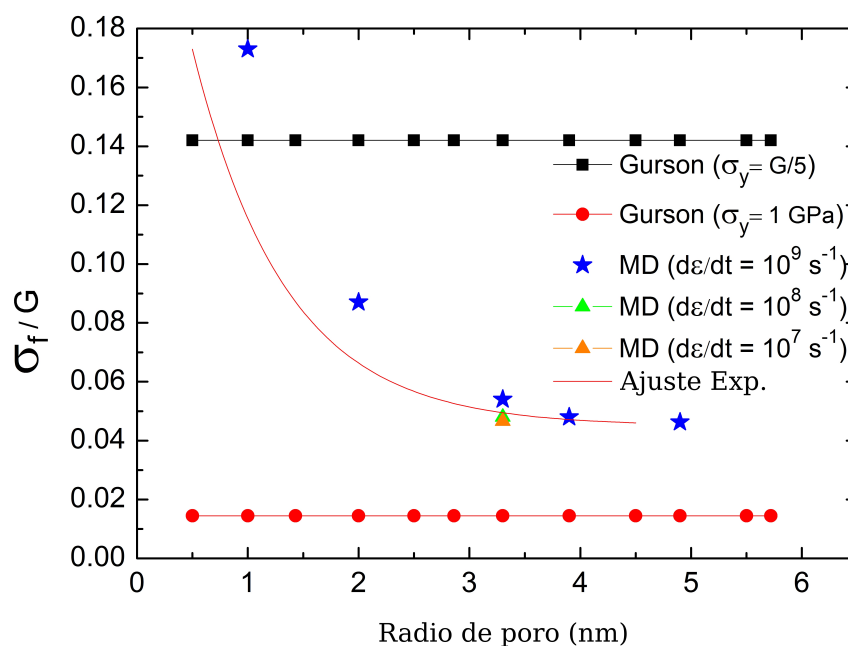
$$\Phi = \frac{(2G\epsilon)^2}{\sigma_y^2} - 1. \quad (4.2)$$

Para comparar con los resultados atomísticos, debemos obtener una tensión de fluencia efectiva  $\sigma_{ye}$  para un material con poros. Entonces procedemos a igualar la ecuación 4.1 con la ecuación 4.2

$$\frac{(2G\epsilon)^2}{\sigma_y^2} + 2f \cosh\left(\frac{K\epsilon}{2\sigma_y}\right) - 1 - f^2 = \frac{(2G\epsilon)^2}{\sigma_{ye}^2} - 1. \quad (4.3)$$

La figura 4.1 muestra la variación de las tensiones críticas en función del tamaño del poro, comparando los resultados del criterio de Gurson con aquellos de las simulaciones atomísticas de esta tesis. Como resulta evidente y esperable por su expresión, el modelo de Gurson no permite capturar los efectos de tamaño de las simulaciones atomísticas. Vale mencionar que si bien el modelo de Gurson modificado por Wen et al. [32] toma en cuenta efectos asociados al gradiente plástico, el mismo no es aplicable en este régimen de tamaño ya que las escalas características que entran en juego en esa formulación son micrométricas. El modelo de Gurson modificado por Needleman y Tvergaard [31] toma en cuenta efecto de poros vecinos, pero sin considerar escalas espaciales. Este último modelo también fue probado sin diferencias de magnitud respecto al modelo de Gurson, por lo que fue omitida su presentación en la figura 4.1.

El ajuste exponencial decreciente que captura los resultados con dinámica molecular se contrapone con la predicción del modelo de Gurson, haciendo de este último obsoleto para las escalas espaciales y temporales exploradas. No obstante ello, la característica asintótica que presenta el ajuste exponencial decreciente permite suponer que de tener los recursos computacionales para realizar una simulación con dinámica molecular con poros más grandes ( $\approx 1000$  nm) durante tiempos más largos, las diferencias con un modelo de Gurson se verían disminuidas. La posibilidad de contar con una simulación de esas características permitiría además explorar su correlación con el modelo de Wen et al. [32] para escalas micrométricas. Hasta tanto se cuente con dicha capacidad de cómputo, una alternativa para profundizar en la exploración y comparación de modelos sería realizar un estudio similar al de Huang et al. [175] y que diera origen a la determinación de la escala micrométrica característica utilizada por Wen et al. [32]. El estudio de Huang et al. [175] apela a la simulación con elementos finitos de ensayos micro-dureza para determinar la expresión de la longitud intrínseca del material. De realizarse un estudio similar pero simulando



**Figura 4.1:** Gráfico comparativo de los resultados mediante dinámica molecular y las predicciones del modelo de Gurson.

ensayos de nanodureza, sería posible, en principio, determinar una nueva longitud intrínseca para problemas de escala nanométrica y así comparar con resultados de dinámica molecular como los presentados en esta tesis.

### 4.3. Comparación con modelos basados en densidad de dislocaciones

Desde los tiempos de Taylor [36] a la fecha, existe el consenso de que la densidad de dislocaciones influye en las propiedades mecánicas de los metales. En esta sección se comparan los resultados de densidad de dislocaciones obtenidos mediante dinámica molecular con modelos constitutivos basados en densidad de dislocaciones.

En un trabajo muy importante para su época, Mecking y Kocks [176] propusieron un modelo que contempla la tasa de cambio de la densidad de dislocaciones a través de la expresión

$$\dot{\rho}_d = (k_1 \rho^{1/2} - k_2 \rho) \dot{\epsilon}_p, \quad (4.4)$$

donde el primer término del paréntesis es representativo de la generación de dislocaciones mientras que el segundo es representativo de la aniquilación de las mismas.

De presentación reciente, el modelo de Barton et al. [1] es un modelo multiescala en el cual la resistencia depende de la presión, tasa de deformación, temperatura y evolución de la densidad de dislocaciones. La construcción del modelo es compleja e involucra el pasaje de información desde un nivel atomístico al continuo, incluyendo métodos de teoría de funcional densidad, estática molecular, dinámica molecular, dinámica de dislocaciones y por supuesto, mecánica del continuo. El modelo es particularmente apropiado para tasas de deformación por encima de  $10^4 s^{-1}$ .

El modelo contempla la ecuación de Orowan 1.15 y propone una ley para la evolución de la densidad de dislocaciones de la forma:

$$\dot{\rho}_d = (H\rho - A\rho^2)v_d, \quad (4.5)$$

donde  $H$  y  $A$  son equivalentes a  $k_1$  y  $k_2$  puesto que la ecuación 4.5 y la ecuación 4.4 son equivalentes a través de la ecuación de Orowan.

Más recientemente el modelo de Florando et al. [159] también hace uso de una expresión similar a la ecuación 4.4. Tanto en este modelo como en el anterior, los autores reconocen la potencialidad del método de dinámica molecular para ajustar los parámetros  $k_1$  y  $k_2$  de la ecuación 4.4.

A medida que la deformación ocurre, se producen los mecanismos de generación, propagación y aniquilación de dislocaciones, hasta que los mismos llegan a un balance tal que no se producen más cambios en la densidad de dislocaciones, así la ecuación 4.4 resulta igualada a 0 cuando la densidad de dislocaciones alcanza un valor de saturación ( $\rho = \rho_{sat}$ ),

$$(k_1\rho_{sat}^{1/2} - k_2\rho_{sat}) = 0, \quad (4.6)$$

de donde se desprende

$$\left(\frac{k_1}{k_2}\right)^2 = \rho_{sat}. \quad (4.7)$$

A diferencia de una densidad de dislocaciones inicial que podría ser de igual valor para un cristal en forma independiente de su orientación cristalográfica, el parámetro de multiplicación  $k_1$  puede depender de la orientación del cristal. Estudios experimentales con monocristales de Ta con orientación (100), (110) y (111) muestran que la tasa de endurecimiento por deformación es marcadamente distinta para cada orientación [177], siendo la orientación (100) la de mayor tasa de endurecimiento, seguida por la (111) y la (110) en último lugar. Dado que el endurecimiento por deformación puede ser atribuido a la interacción de dislocaciones, generalmente existe una correlación directa entre el endurecimiento por deformación y la tasa de multiplicación de dislocaciones. Empleando un código de dinámica de dislocaciones, Bulatov et al. [178] encontraron que

la tasa de multiplicación de la orientación (100) es un orden de magnitud mayor que la de la orientación (110). Basados en estos estudios, Florando et al. [159] decidieron variar el valor de la tasa de multiplicación  $k_1$  asignando un valor de 150 para la orientación (110), 800 para las orientaciones (111) y (123) y finalmente un  $k_1$  del orden de 8000 para la orientación (100), en concordancia con la deducción de Bulatov et al. [178], este último valor es un orden de magnitud mayor para esta orientación. Posteriormente Florando et al. [159] determinaron el valor de  $k_2$  en base a la ecuación 4.7, utilizando como valor de  $\rho_{sat}$  aquél que se desprende del modelo de Barton et al. [1]. Usando estos valores de  $k_1$  y  $k_2$  lograron reproducir comportamientos experimentales.

En base a nuestras simulaciones, podemos considerar  $10^{16} \text{ m}^{-2} < \rho_{sat} < 10^{17} \text{ m}^{-2}$  tal que tomando  $k_1 = 8000$ , resulta  $2.5 \cdot 10^{-5} < k_2 < 8 \cdot 10^{-5}$ , que es un rango de valores acorde a los determinados por C-H Lu en su tesis doctoral a partir de la utilización de valores determinados experimentalmente [179]. Cabe mencionar que los valores de saturación encontrados en la presente tesis son comparables a los determinados a través del modelo de Barton et al. [1].

## 4.4. Comparación con modelos para alta tasa de deformación

Existe una variedad considerable de modelos constitutivos orientados a describir la resistencia del material en condiciones de alta tasa de deformación, entre los mismos podemos citar el modelo de Johnson y Cook [57], Steinberg, Cochran y Guinan [58], Steinberg y Lund [59], Preston Tonks y Wallace [60], Zerilli y Armstrong [61–63], Meyers et al. [64], Follansbee y Kocks [54], Hoge y Mukherjee [48], etc. Describiremos a continuación algunos de ellos con el objetivo de comparar luego con los resultados obtenidos mediante dinámica molecular.

Para las tasas de deformación utilizadas en esta tesis, el mecanismo de deformación principal es la emisión y propagación de dislocaciones, determinadas por la activación térmica y la resistencia de los fonones al deslizamiento de las dislocaciones [53], como se ilustra esquemáticamente en la figura 4.2 [180]. En el régimen de activación térmica se considera que las dislocaciones se encuentran ancladas por barreras hasta que una fluctuación térmica suficientemente alta les permite superar esa barrera y desplazarse hasta la siguiente. En este régimen, la tasa de deformación puede escribirse como:

$$\dot{\epsilon} = \frac{\rho_m b^2}{\frac{b}{\lambda_b \nu_a} \exp\left\{\frac{F_0}{kT} \left[1 - \left(\frac{\sigma}{\tau_{MTS}}\right)^p\right] q\right\} + \frac{D}{\sigma}}, \quad (4.8)$$

donde,  $\rho_m$ ,  $b$ ,  $\lambda_b$ ,  $\nu_a$ ,  $D$  y  $\sigma$  corresponden a la densidad de dislocaciones móviles, vector de Burgers, distancia media entre barreras, frecuencia de Debye, coeficiente viscoso

debido a los fonones y tensión de corte aplicada, respectivamente.  $F_0$  representa la energía requerida para lograr que una dislocación supere la barrera a temperatura de 0 K,  $\tau_{MTS}$  corresponde al umbral de tensión, que es la tensión requerida para superar el pico de la barrera a 0 K, finalmente  $p$  y  $q$  representan parámetros de forma de la barrera [53].

El modelo constitutivo representado por la ecuación 4.8 supone dislocaciones rígidas que no sufren distorsión alguna al escalar las barreras. Esto no resulta apropiado para el tratamiento de metales bcc puesto que las dislocaciones no conservan esa condición.

La ecuación constitutiva de Hoge y Mukherjee [48] en cambio resulta apropiada para estructuras bcc, siendo la misma:

$$\dot{\epsilon} = \frac{\rho_m b^2}{\frac{1}{\epsilon_0} \exp\left[\frac{2U_k}{kT} \left(1 - \frac{\sigma}{\sigma_P}\right)^2\right] + \frac{D}{\sigma}}, \quad (4.9)$$

donde  $1/\epsilon_0 = 2w^2/(Lav)$ .  $L$  es la longitud de la dislocación,  $w$  es el ancho del par crítico de *kinks*,  $\nu$  es la frecuencia de Debye,  $a$  es la separación entre los valles de Peierls,  $\sigma_P$  es la tensión de Peierls, y  $2U_k$  es la energía necesaria para formar un par de *kinks* en un segmento de dislocación.

Steinberg, Cochran y Guinan [58] propusieron una ecuación constitutiva alternativa que incluye en forma explícita los efectos de la presión, temperatura y compresión, dando lugar un modelo para altas tasas de deformación. La base para este modelo es la suposición de que por encima de una tasa de deformación crítica (del orden de  $10^5 s^{-1}$ ), todos los efectos de endurecimiento producto de dicha tasa han saturado y por lo tanto la resistencia del material se torna independiente de la tasa de deformación. Los únicos parámetros que afectan a la resistencia son entonces la presión, temperatura, compresión y deformación ( $P, T, \eta = \rho/\rho_0, \epsilon$ ). El modelo no es mas que una expansión del módulo de corte en series de Taylor en presión y temperatura con un prefactor de endurecimiento y una pequeña corrección por compresión.

$$\sigma = \sigma_0 f(\epsilon) \frac{G}{G_0}, \quad (4.10)$$

$$\frac{G}{G_0} = 1 + \left(\frac{G'_P}{G_0}\right) \frac{P}{\eta^{1/3}} + \left(\frac{G'_T}{G_0}\right) (T - 300), \quad (4.11)$$

$$f(\epsilon) = [1 + \beta(\epsilon_i + \epsilon)]^n. \quad (4.12)$$

Donde  $\sigma_0$  y  $G_0$  son la resistencia a temperatura ambiente y el módulo de corte a temperatura ambiente,  $G'_P = \delta G/\delta P$ , y  $G'_T = \delta G/\delta T$  son las derivadas parciales del módulo de corte con la presión y la temperatura. Se asume además que la tasa de cambio de la resistencia con la presión y la temperatura es la del módulo de corte  $G$ ,



algo que no ha sido probado para condiciones extremas.

El modelo de Steinberg y Lund (S-L) [59] es una combinación de los dos modelos anteriormente descritos, representado por:

$$\sigma = [\sigma_T(\dot{\epsilon}, T) + \sigma_A f(\epsilon)] \frac{G(P, T)}{G_0}, \quad (4.13)$$

donde el término de activación térmica  $\sigma_T(\dot{\epsilon}, T)$  esta dado por

$$\dot{\epsilon} = \frac{1}{(1/C_1) \exp[\frac{2U_k}{kT} (1 - \frac{\sigma_T}{\sigma_P})^2] + (\frac{C_2}{\sigma_T})^m}. \quad (4.14)$$

El término  $\sigma_T(\dot{\epsilon}, T)$  se considera aplicable sólo cuando  $\sigma \leq \sigma_P$ , caso contrario se lo considera nulo.  $m = 1$  corresponde a la forma estándar del modelo de Steinberg-Lund; a continuación se discuten otros valores. En su forma nominal cuando  $\sigma > \sigma_P$ , el modelo de S-L asume que  $\sigma \approx \sigma_A f(\epsilon) G/G_0$ , resultando esencialmente en la ecuación 4.10, el modelo de Steinberg-Guinan, independiente de la tasa de deformación. Además la ecuación 4.14 es idéntica al modelo de Hoge-Mukherjee (ecuación 4.9) siempre que  $C_1 = \rho_m Lab^2 \nu / (2w^2) = \dot{\epsilon}_0$ ,  $C_2 = D / (\rho_m b^2)$  y  $m = 1$ . En las ecuaciones 4.13, 4.14,  $\sigma_A$ ,  $C_1$ ,  $U_k$ ,  $\sigma_P$  y  $C_2$  se asumen todos constantes, y la relación con P y T se toma en cuenta a través del factor  $G/G_0$ .

El modelo de Preston, Tonks y Wallace (PTW) [60] se escribe de una forma simplificada y para bajas deformaciones como:

$$\sigma_{PTW}(\dot{\epsilon}) = 2G * \max\{[y_0 - (y_0 - y_\infty) \operatorname{erf}(kT \ln \frac{\gamma \dot{\zeta}}{\dot{\epsilon}})] s_0 (\frac{\dot{\epsilon}}{\gamma \dot{\zeta}})^\beta\}. \quad (4.15)$$

Donde,  $y_0$ ,  $y_\infty$ ,  $k$ ,  $\gamma$ ,  $s_0$  y  $\beta$  son constantes del material,  $\zeta = c_T/2a = \omega_D/3\pi^{1/2}$  es la tasa de deformación de referencia ( $C_T$  es la velocidad de la onda de corte,  $a$  es la distancia interatómica,  $\omega_D$  es la frecuencia de Debye), y  $G$  es el módulo de corte dependiente de la presión y temperatura. Este modelo se basa en el mismo mecanismo que el modelo de Hoge-Mukherjee, es decir activación térmica para tensiones de corte por debajo de las barreras dominantes y resistencia viscosa por fonones para tensiones de corte por encima de dichas barreras. Para tasas de deformación  $\dot{\epsilon} \leq 10^4$ , el modelo se calibra contra ensayos de barras de Kolsky/Hopkinson [60, 181]. Para tasas de deformación  $\dot{\epsilon} \approx 10^9 s^{-1}$ , el modelo está formulado para reproducir datos de compresión por choque con una resistencia supuesta como una ley de potencia de la tasa de deformación  $\sigma \sim \dot{\epsilon}^\beta$  con  $\beta \approx 1/4$ . En la ausencia de datos adicionales, la región entre los datos de barra de Kolsky y ensayos de compresión por choque se conectan mediante extrapolación de curvas de resistencia de estos dos regímenes hasta su empalme [181].

El último modelo que describiremos es el de Zerilli - Armstrong (Z-A) [61-63], cuya

versión para metales bcc viene dada por la expresión

$$\sigma = c_0 + K\epsilon^n + B_0e^{-\beta T}, \quad (4.16)$$

donde  $c_0 = \sigma_G + kl^{-1/2}$  y  $\beta = \beta_0 - \beta_1 \ln \dot{\epsilon}$ . Aquí,  $\sigma_G$  representa la tensión atómica debida a la densidad de defectos inicial y  $l$  es el tamaño de grano del material, y  $K$ ,  $\beta_0$ ,  $\beta_1$  y  $n$  son constantes del material. El modelo de Zerilli-Armstrong modificado incluye un factor para incluir el endurecimiento a alta presión, así

$$\sigma = [c_0 + K\epsilon^n + Be^{-(\beta_0 - \beta_1 \ln \dot{\epsilon})T}] \frac{G(P, T)}{G_0}, \quad (4.17)$$

donde la tasa de deformación no puede exceder el valor  $\dot{\epsilon} = e^{\beta_0/\beta_1}$ . Se debe notar que para tensiones de deformación bajas ( $\beta_0 \gg \beta_1 \ln \dot{\epsilon}$ ), este modelo modificado se torna independiente de la tasa de deformación. A muy altas tasas de deformación,  $\beta = \beta_0 - \beta_1 \ln \dot{\epsilon}$  se vuelve muy chico y una expansión en series de Taylor de la ecuación 4.17 lleva a que  $\sigma \propto \ln \dot{\epsilon}$ . El modelo PTW (ecuación 4.15) y el modelo S-L (ecuación 4.13) exhiben el mismo comportamiento limitante antes de que se inicie la etapa asociada al régimen viscoso por fonones. Se encuentra una buena consistencia entre los distintos modelos para los rangos en los que resultan mutuamente aplicables.

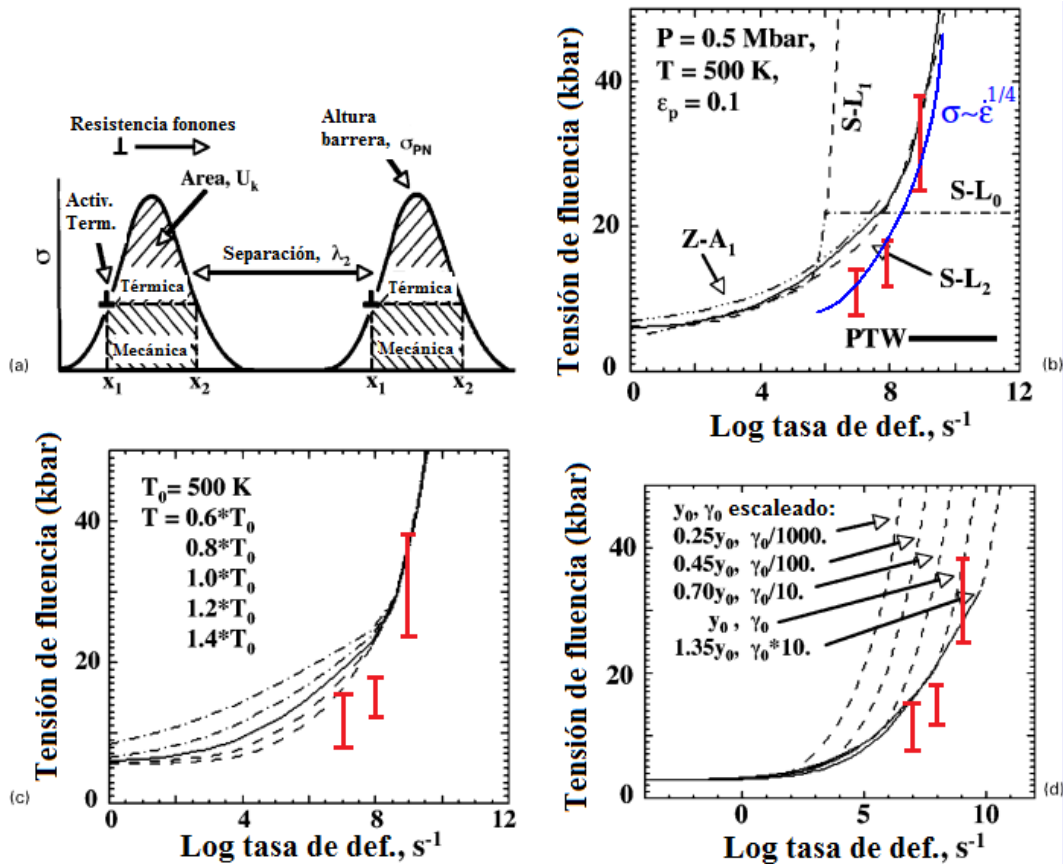
## 4.5. Discusión

La figura 4.2 presenta la comparación de los resultados obtenidos mediante dinámica molecular junto con los valores producto de los modelos mencionados. Para los valores de tasa de deformación empleados en los estudios con dinámica molecular utilizados en esta tesis, podemos observar que los modelos aplicables son el de Zerilli-Armstrong [61–63], el de Preston Tonks y Wallace [60] y el de Steinberg Lund modificado para ajustar al PTW [181]. El modelo de Zerilli-Armstrong es el que en principio tendría menos correlación con los resultados obtenidos mediante dinámica molecular. En este punto vale aclarar que el modelo Z-A parte inicialmente de una concepción que considera exclusivamente a la ecuación de Orowan clásica [61], es decir, sin contabilizar efectos de generación o aniquilamiento de dislocaciones que hemos observado en las simulaciones con dinámica molecular. Esta limitación ya fue advertida por los autores del modelo en su propuesta original de 1987. Luego fue remarcada por Remington et al. [181] y debieron pasar 20 años desde su propuesta original para que en 2007, los mismos autores presentaran una reformulación del modelo considerando la ecuación de Orowan extendida que toma en cuenta el efecto del cambio en la densidad de dislocaciones [182]. Como se indica en párrafos anteriores, la ecuación de Zerilli-Armstrong utilizada en la comparación de la figura

4.2 ya se encuentra modificada para las condiciones extremas de este estudio. Así como los parámetros del modelo Z-A son ajustados a datos experimentales, sería posible en principio ajustar los coeficientes de los mismos para desplazar la curva del modelo manteniendo su característica de  $\sigma \propto \ln \dot{\epsilon}$ . El modelo de Preston Tonks y Wallace es el que arroja menos diferencias con los resultados mediante dinámica molecular. Los resultados PTW presentados en la figura 4.2 están basados en datos experimentales [181], siendo su característica principal que  $\sigma \propto \dot{\epsilon}^{1/4}$  en consonancia con la relación empírica de Swegle y Grady [183]. Los resultados con dinámica molecular presentados en esta tesis se indican en rojo en la figura 4.2 junto con una ley de tipo  $\sigma \propto \dot{\epsilon}^{1/4}$  indicada en color azul. Con la comparación de la figura 4.2 mostramos por un lado la convergencia entre los modelos constitutivos a los regímenes mutuamente aplicables, algo esperable por el historial de construcción y ajuste de los modelos respecto a sus pares previos; por otro lado, mostramos que los resultados que se obtienen mediante dinámica molecular son comparables a los predichos por los modelos, no tanto cuantitativamente pero si cualitativamente, de forma que en regímenes de tasa de deformación o bien para materiales en los que se carece de datos experimentales, el uso de simulaciones mediante dinámica molecular permitiría informar a los modelos constitutivos con los parámetros de ajuste característicos del régimen y/o material deseado.

## 4.6. Conclusiones

En el presente capítulo se compararon los resultados obtenidos en el capítulo 3 con modelos típicamente utilizados en la literatura (Gurson, Barton et al., Mecking - Kocks, Florando et al., Steinberg, Cochran y Guinan, Steinberg y Lund, Preston, Tonks y Wallace, Zerilli - Armstrong, etc). De las comparaciones se desprende lo inadecuado del uso del modelo de Gurson para estas escalas, la capacidad de los resultados de dinámica molecular para ajustar parámetros de los modelos basados en dislocaciones y la concordancia de los resultados de las simulaciones con modelos para alta tasa de deformación que han sido ajustados durante su concepción a resultados experimentales. Se desprende además que con la información actualmente disponible, el modelo de Preston, Tonks y Wallace resulta el modelo aplicable de preferencia. Los resultados mediante dinámica molecular muestran una dependencia del tipo  $\sigma \propto \dot{\epsilon}^{1/4}$  en concordancia con resultados experimentales.



**Figura 4.2:** (a) Esquema de los mecanismos de deformación bajo tensión asistida por activación térmica y resistencia de fonones; (b) tensión de fluencia versus tasa de deformación para los modelos constitutivos mencionados simulando Ta a 0.5 Mbar (50 GPa), temperatura de 500 K y deformación plástica de 0.1:  $S-L_0$  modelo nominal de Steinberg-Lund;  $S-L_1$  Steinberg-Lund sin limitante en  $\sigma_T$ ;  $S-L_2$  Steinberg-Lund modificado para asemejar a Preston-Tonks-Wallace;  $PTW$  Preston-Tonks-Wallace nominal;  $Z-A_1$  modelo de Zerilli-Armstrong ligeramente modificado para estas altas presiones y tasas de deformación; (c) tensión de fluencia versus tasa de deformación para el modelo  $PTW$  considerando variación en la temperatura; (d) tensión de fluencia versus tasa de deformación para el modelo  $PTW$  considerando variación en  $y_0$  y  $\gamma_0$ . Figura 1 de Ref. [181] adaptada para comparar los valores de tensiones obtenidos en las simulaciones presentadas en esta tesis (en rojo).

# Capítulo 5

## Estudio experimental y computacional de nanoespumas de celda abierta

### 5.1. Propósito

Este capítulo tiene por propósito presentar una caracterización experimental de una nanoespuma real, para luego comparar las características halladas con las de las nanoespumas con poros esféricos generadas para el estudio en capítulo 3. La caracterización se realizó empleando microscopía electrónica de transmisión y microscopía electrónica de barrido. De los resultados de la misma se presenta un nuevo estudio computacional donde las simulaciones se comparan además con el modelo de Gibson-Ashby y se presenta un ajuste para el tratamiento del régimen de densificación de la nanoespuma.

### 5.2. Generalidades

Recientemente, el estudio del comportamiento de los materiales bajo condiciones extremas ha captado gran atención en el contexto de las nuevas tecnologías para generación de energía, aplicaciones de defensa y de transporte. Estas aplicaciones requieren materiales con capacidad para desempeñarse en condiciones extremas de tensión, temperatura, irradiación y corrosión. La próxima generación de reactores nucleares requiere materiales estructurales capaces de soportar temperaturas elevadas y altos flujos de radiación en ambientes altamente corrosivos y durante largos períodos sin fallas [4, 184]. En el campo de las tecnologías de transporte, los vehículos aéreos y terrestres requieren de materiales livianos y de alta resistencia para mejorar su eficiencia en el consumo de combustible, reduciendo las emisiones de residuos

gaseosos. Difícilmente puedan cumplirse estas demandas mediante mejoras en materiales de tipo convencional. Se requiere de nuevos conceptos en el diseño de materiales para generar materiales que resistan mejor el daño en condiciones extremas. Los bordes de grano y las interfaces ofician de sumideros para los defectos puntuales inducidos por radiación, así como también ofician de trampas para el helio producido durante la radiación con neutrones [184, 185]. En varios estudios recientes se ha mostrado que nanopartículas de óxido inmersas en una matriz de aleación ferrítica ofician de sumideros de defectos y trampas para helio [186–189]. Sin embargo, apenas se están comenzando a elucidar con cierto detalle los mecanismos obrantes a escala atómica que permiten que un nanocompuesto sea estable bajo condiciones de alta radiación o alta concentración de helio [190].

Aunque las simulaciones iniciales de la tesis se hicieron para metales bcc, debido a dificultades para obtener muestras experimentales bcc nanoporosas, se realizaron observaciones experimentales en muestras fcc nanoporosas, complementadas por nuevas simulaciones. Las muestras nanoporosas de Au fueron provistas por Magdalena Caro [5, 191, 192].

## 5.3. Caracterización experimental de las nanoespumas de Au

### 5.3.1. Técnicas y equipos

Para la caracterización se apeló a las técnicas de microscopía electrónica de barrido y microscopía electrónica de transmisión, la primera se realizó en los laboratorios Calit2 de la Universidad de California - San Diego, empleando un microscopio de barrido de ultra alta resolución FEI XL30-SFEG, con una resolución de 1.5 nm a 10 kV o más. La microscopía electrónica de transmisión se realizó el departamento de materiales del Centro Atómico Bariloche con la ayuda del Dr. Alfredo Tolley y la Dra. Eugenia Zelaya. El equipo utilizado fue el microscopio Phillips CM200 UT operado a 200 kV.

### 5.3.2. Material

Las muestras de Au nanoporoso fueron fabricadas por el equipo de estudiantes postdoctorales de los investigadores Dr. Alfredo Caro y la Dra. Magdalena Serrano de Caro. La descripción de las muestras que se detallan en esta sección refleja los métodos empleados por el equipo mencionado para su fabricación, etapa en la que el tesista no ha tenido participación.

Muestras para microscopía electrónica de barrido: Empleando evaporación de oro y plata a temperatura ambiente, se depositan películas delgadas de 1  $\mu\text{m}$  de espesor en un

sustrato multicapa. El sustrato consiste de 3 capas, una capa de Au y Ag de 200 nm de espesor depositada sobre una de Ti de 5 nm de espesor, que a su vez se encuentra sobre un sustrato de Si (001). Se cortan muestras de 1 cm x 1 cm de lado y son sumergidas en una solución de ácido nítrico al 70 % a temperatura ambiente durante 3 días con el fin de remover la plata, luego son enjuagadas en agua des-ionizada y secadas al aire. Se verifica finalmente la remoción completa de Ag mediante espectrometría de rayos X.

Muestras para microscopía electrónica de transmisión: Tomando como sustrato un monocristal de NaCl (001), se depositan películas de Ag y Au mediante evaporación con haz de electrones a temperatura ambiente y alto vacío (presión de base:  $5 \cdot 10^{-8}$  Torr). La pureza del Au y la Ag resulta en 99.9%. La tasa de deposición para el Ag se fija en 0.35 nm/s y para el Au en 0.15 nm/s. El espesor de la película depositada resulta de 160 nm con una relación Ag:Au de 7:3, determinada mediante mediciones con espectrometría de retrodispersión Rutherford (RBS) con iones  $4\text{He}$  a 4 MeV y análisis con software RUMP.23. Luego de cortar partes de 3 mm por 3 mm, las películas son separadas del sustrato sumergiéndolas en agua desionizada, para disolver el NaCl, y luego transferidas con un filtro de papel hacia una solución de ácido nítrico al 40 % durante 20 horas, pasando a otra solución al 70 % durante 39 minutos. El objetivo perseguido con este procedimiento es eliminar la Ag. Posteriormente las muestras son enjuagadas y depositadas en una grilla para TEM de 100 micrones.

### 5.3.3. Resultados de microscopía electrónica de barrido

Se realizaron mediciones de longitud característica de acuerdo al procedimiento expuesto por Fujita y Chen [193].

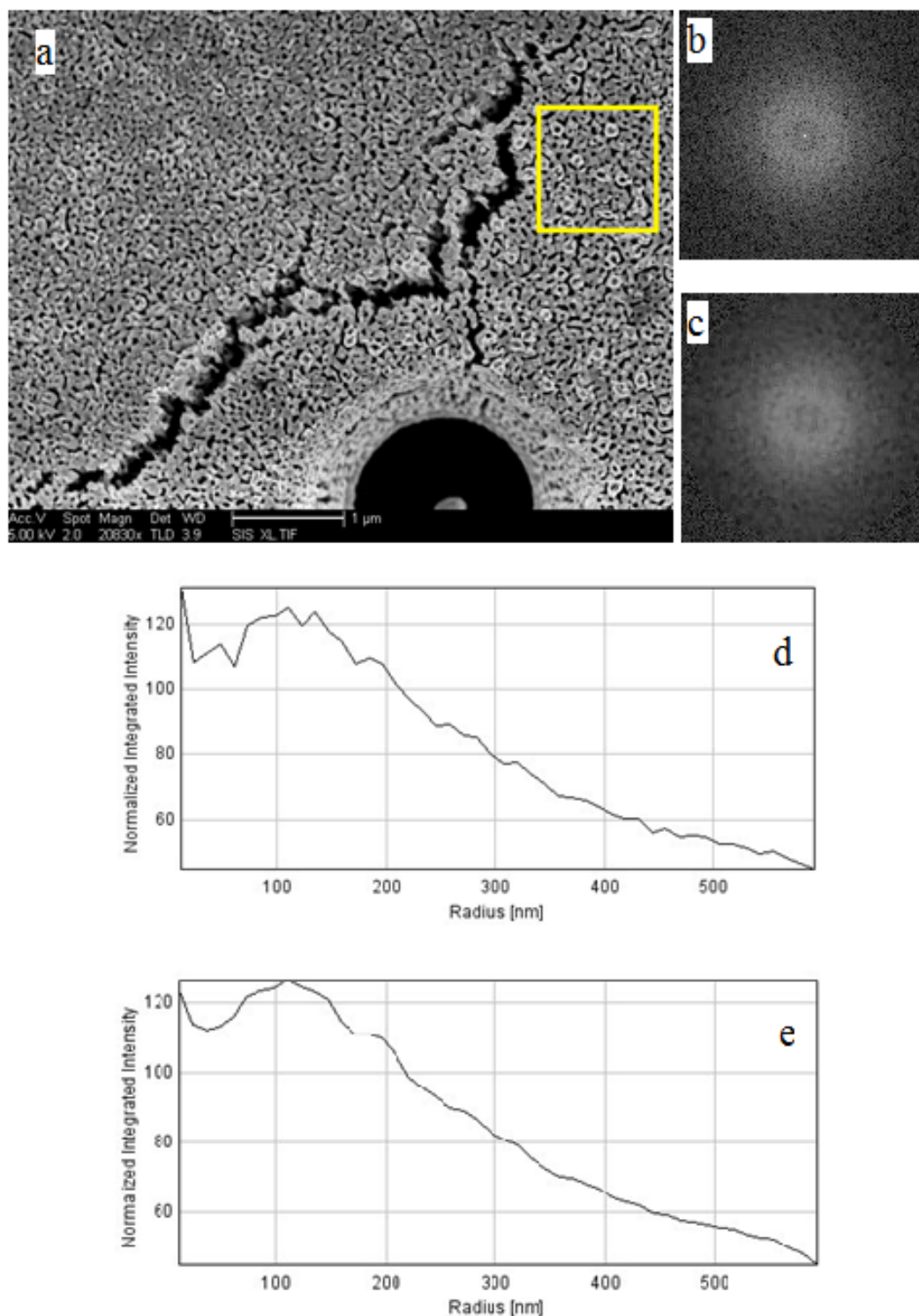
La figura 5.1 muestra una micrografía típica de la superficie de la muestra. En la misma se puede observar una fisura superficial junto con un área destacada donde consideraremos a la espuma como un arreglo bicontinuo, es decir, continuo en direcciones  $x$  e  $y$ . Aunque esta estructura bicontinua aparece como aleatoria e irregular tanto en morfología como en tamaño, la distribución de la porosidad forma un patrón con una cierta escala espacial característica [194].

Valiéndonos del programa Image J [195], realizamos una transformación al espacio de frecuencias del área indicada en la figura 5.1.a, obteniendo el espectro figura 5.1.b. Para esto recurrimos al algoritmo de transformada rápida de Fourier [196]. En el espectro, cada punto representa una frecuencia particular contenida en el dominio de la imagen real, de esta manera, el espectro de potencias brinda un pico de dispersión correspondiente a la escala característica de la estructura bicontinua. En principio, resulta difícil determinar el pico del espectro debido al ruido de fondo (figura 5.1.d). Para mejorar la relación señal/ruido del patrón le realizamos un procedimiento de promedio rotacional de la transformada. La validez de este método se basa en

considerar a la estructura como isotrópica e idéntica en todas las direcciones y que no posee características periódicas de largo alcance en ninguna dirección. De esta manera, el promedio rotacional de la transformada no afecta la naturaleza de esta escala característica ni su estadística. Obtenemos así una transformada promediada (figura 5.1.c) con un perfil de intensidades como el de la figura 5.1.e. La escala característica,  $L_C$  resulta entonces igual a 110 nm.

Ya que los ligamentos y los nanoporos se encuentran distribuidos al azar, podemos asumir la escala característica como la suma del promedio estadístico de la longitud de los ligamentos,  $L_{lig}$ , y el diámetro de los nanoporos,  $L_{poro}$ , tal que  $L_C = L_{lig} + L_{poro}$ ; por lo tanto, la longitud de los ligamentos o bien el diámetro de los nanoporos es de alrededor de  $L_{lig} = L_{poro} = L_C/2$ , es decir, aproximadamente 55 nm.





**Figura 5.1:** Caracterización de la longitud característica de la nanoespuma; (a) Micrografía típica de la nanoespuma caracterizada, el área encerrada en amarillo es la seleccionada para el estudio de la longitud característica, (b) Transformada rápida de Fourier del área indicada en (a), (c) Promedio rotacional de la transformada (b), (d) Espectro de (b), (e) Espectro de (c).

### 5.3.4. Resultados de microscopía electrónica de transmisión

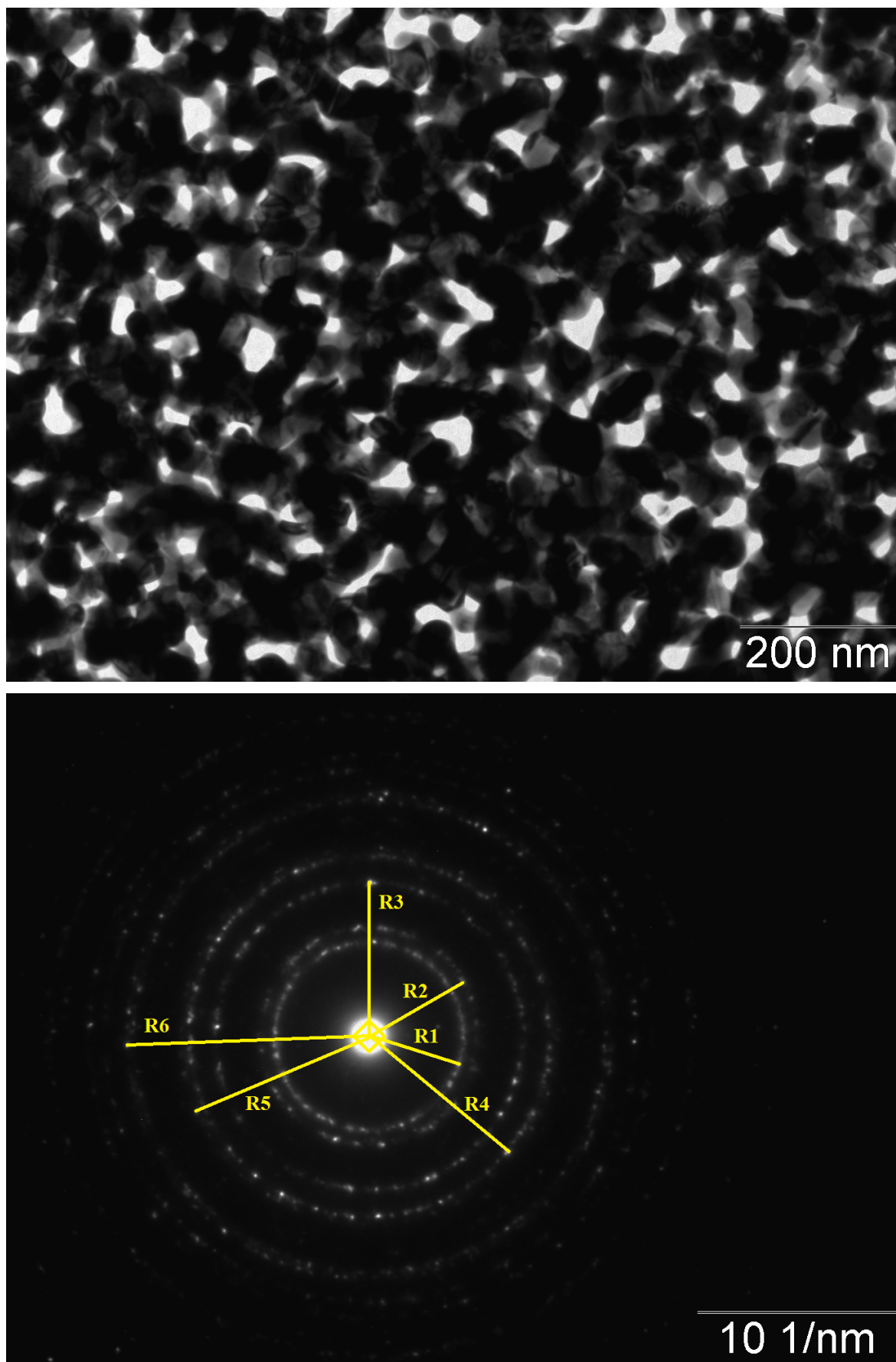
La figura 5.2 muestra una imagen de campo claro de una de las muestras disponibles, rotulada con la denominación *S4 E10*, junto con el patrón de difracción obtenido con una apertura SAD y constante de cámara de 240. Si la muestra se tratara de una realizada con evaporación de oro exclusivamente, el patrón de difracción sería de anillos concéntricos con intensidad constante en toda su circunferencia. Sin embargo esta muestra de oro nanoporoso presenta anillos concéntricos con puntos de mayor intensidad, esto se debe a una distribución discreta y heterogénea de cristalitas de oro, cada una de ellas da origen a un haz difractado.

Es interesante indexar el patrón de difracción pues permite conocer las orientaciones de las cristalitas presentes en la muestra. Esto se realiza a partir de la expresión de la constante de cámara  $C_c$ .

$$C_c = d_{hkl} R_i = \frac{R_i}{g_{hkl}} = \frac{R_i}{(h_i^2 + k_i^2 + l_i^2)^{1/2}} a, \quad (5.1)$$

donde  $h, k, l$  son los índices de los planos cristalográficos,  $d_{hkl}$  es la distancia interplanar en el espacio real,  $R_i$  es el radio de los anillos,  $g_{hkl}$  es la distancia interplanar en el espacio recíproco y  $a$  es el parámetro de red del material. Si el patrón es de anillos, a partir de la ecuación 5.1 se pueden escribir relaciones paramétricas con respecto al primer anillo, lo que conduce a la expresión

$$\left(\frac{R_i}{R_1}\right)^2 = \frac{(h_i^2 + k_i^2 + l_i^2)}{(h_1^2 + k_1^2 + l_1^2)}, \quad (5.2)$$



**Figura 5.2:** Vista superior: Micrografía TEM de la muestra S4 para indexación de cristalitas presentes. Vista inferior: Patrón de difracción e indicación de radios para indexación.

**Tabla 5.1:** Resultados de la medición de los radios del patrón de difracción.

| R1 (1/nm) | R2 (1/nm) | R3 (1/nm) | R4 (1/nm) | R5 (1/nm) | R6 (1/nm) |
|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| 4.7       | 5.5       | 7.7       | 9.1       | 9.5       | 13.5      |

Los valores de los radios de los anillos se muestran en la Tabla 5.1,

Los dos materiales empleados en la fabricación de esta espuma han sido Au y Ag, ambos de estructura fcc y con parámetro de red de 4.08 y 4.09 Angstrom respectivamente. Por tratarse de una estructura fcc, los índices h k l deben cumplir la condición de ser todos pares (222,220,etc) o bien todos impares (111,131,etc).

Considerando  $R_1$  como el radio correspondiente a planos (111), el uso de la expresión 5.2 resulta en:

$$\left(\frac{R_2}{R_1}\right)^2 = 1.37 \approx 1.33 = \frac{(2^2 + 0^2 + 0^2)}{(1^2 + 1^2 + 1^2)}, \text{planos}(200)/(111), \quad (5.3)$$

$$\left(\frac{R_3}{R_1}\right)^2 = 2.65 \approx 2.66 = \frac{(2^2 + 2^2 + 0^2)}{(1^2 + 1^2 + 1^2)}, \text{planos}(220)/(111), \quad (5.4)$$

$$\left(\frac{R_4}{R_1}\right)^2 = 3.73 \approx 3.66 = \frac{(3^2 + 1^2 + 1^2)}{(1^2 + 1^2 + 1^2)}, \text{planos}(311)/(111), \quad (5.5)$$

$$\left(\frac{R_5}{R_1}\right)^2 = 4.08 \approx 4.00 = \frac{(2^2 + 2^2 + 2^2)}{(1^2 + 1^2 + 1^2)}, \text{planos}(222)/(111), \quad (5.6)$$

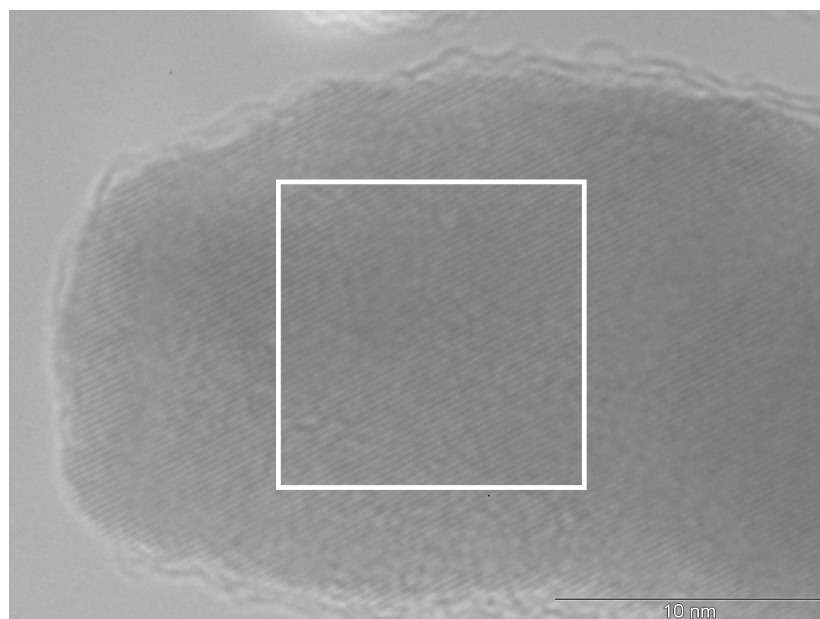
$$\left(\frac{R_6}{R_1}\right)^2 = 6.7 \approx 6.33 = \frac{(3^2 + 3^2 + 1^2)}{(1^2 + 1^2 + 1^2)}, \text{planos}(331)/(111), \quad (5.7)$$

Así resulta que los planos de los anillos son sucesivamente de adentro hacia afuera: (111), (200), (220), (311), (222), (331). Debido a la proximidad en el valor del parámetro de red de ambos materiales, el patrón de difracción indexado puede contener tanto cristalitas de oro como de plata en las orientaciones cristalográficas mencionadas, sin que pueda esto ser confirmado o descartado.

### 5.3.5. Microscopía electrónica de transmisión de alta resolución.

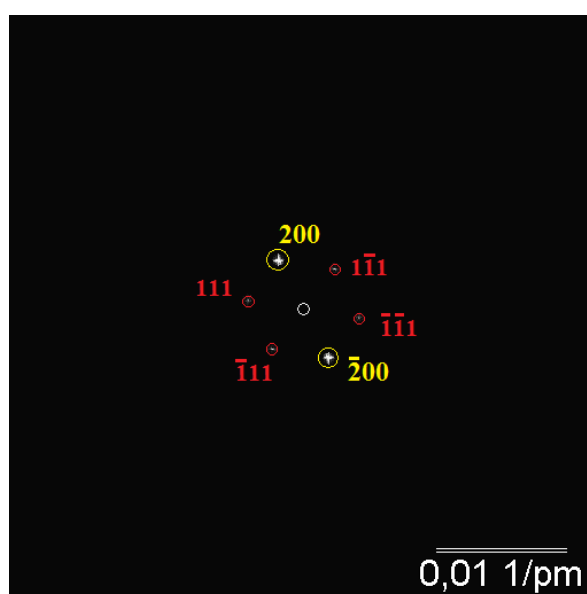
Las imágenes de alta resolución en TEM se obtienen con la composición de las contribuciones del haz incidente y una cantidad acotada de haces difractados. Esto último se hace mediante el uso de aperturas que se colocan en el plano focal de la lente objetivo. La apertura de objetivo se usa entonces para eliminar haces incoherentes que no contribuyen con información en la imagen de alta resolución. Con la contribución de los haces permitidos con esta apertura, se obtuvo la imagen de los nanofilamentos en alta resolución, como se muestra en la figura 5.3.

Aplicando la transformada de Fourier al filamento indicado, se obtiene un patrón



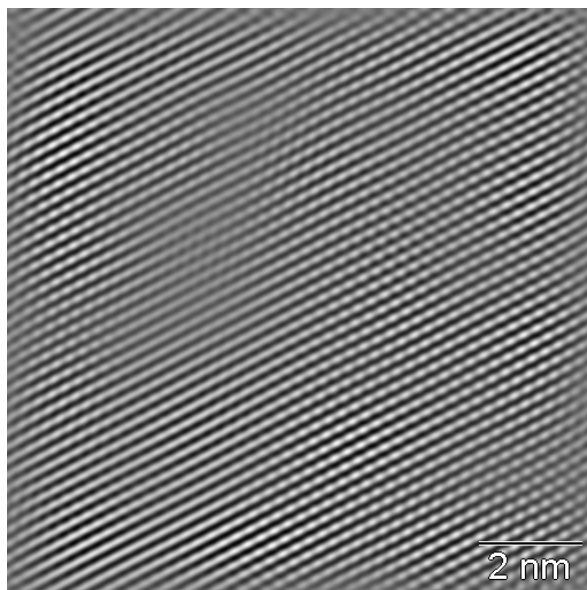
**Figura 5.3:** Imagen de alta resolución de un nanofilamento. Nótese la periodicidad de la estructura. El recuadro indicado corresponde al área donde se aplicó la transformada de Fourier.

en espacio recíproco donde podemos observar aquellos haces difractados que contribuyen a formar la imagen encerrada. En el filamento se resuelven planos cristalinos que contribuyen con un punto en la transformada de Fourier. Estos puntos fueron indexados siguiendo una metodología muy similar al indexado de anillos (figura 5.4). Finalmente se procede a construir una nueva micrografía utilizando solo la contribución del haz transmitido y los haces difractados indicados en amarillo en la figura 5.4, obteniendo así la imagen de alta resolución figura 5.5.



**Figura 5.4:** Transformada de Fourier de la imagen encerrada en 5.3 con indexado del patrón.

Otras micrografías (figuras 5.6, 5.7) evidencian la presencia de maclas, fallas de



**Figura 5.5:** Imagen de alta resolución con la contribución mencionada.

apilamiento y bordes de grano.

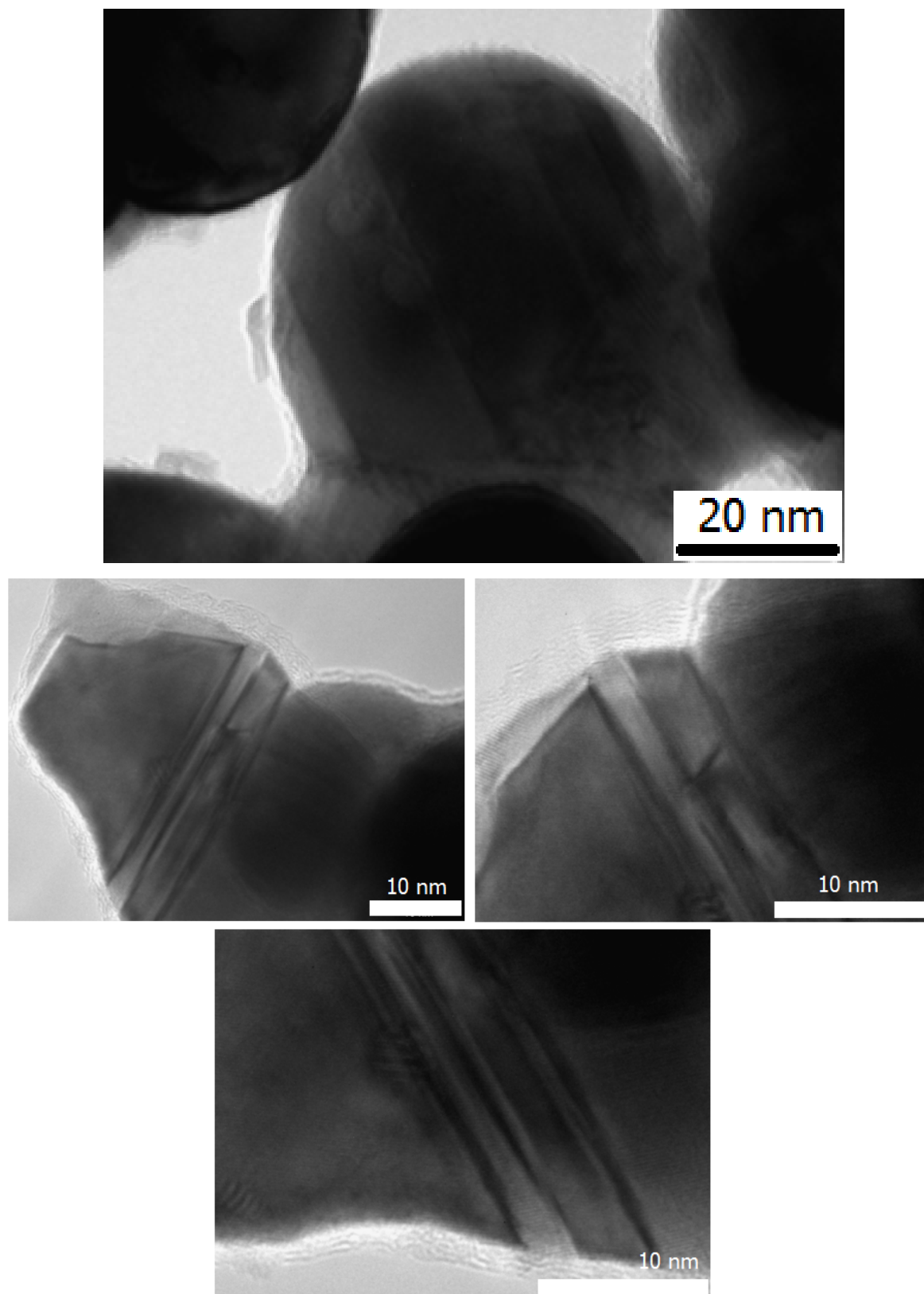
### **5.3.6. Implicancias surgidas de la caracterización experimental**

Las nanoespumas caracterizadas experimentalmente en esta tesis presentan diferencias notables respecto al concepto morfológico de nanoespuma empleado en las simulaciones precedentes (un cubo con una serie de poros esféricos). Estas diferencias no solo son morfológicas sino también de escala espacial de casi un orden de magnitud y con una fracción de porosidad marcadamente diferente, haciendo a las simulaciones presentadas algo cuestionables.

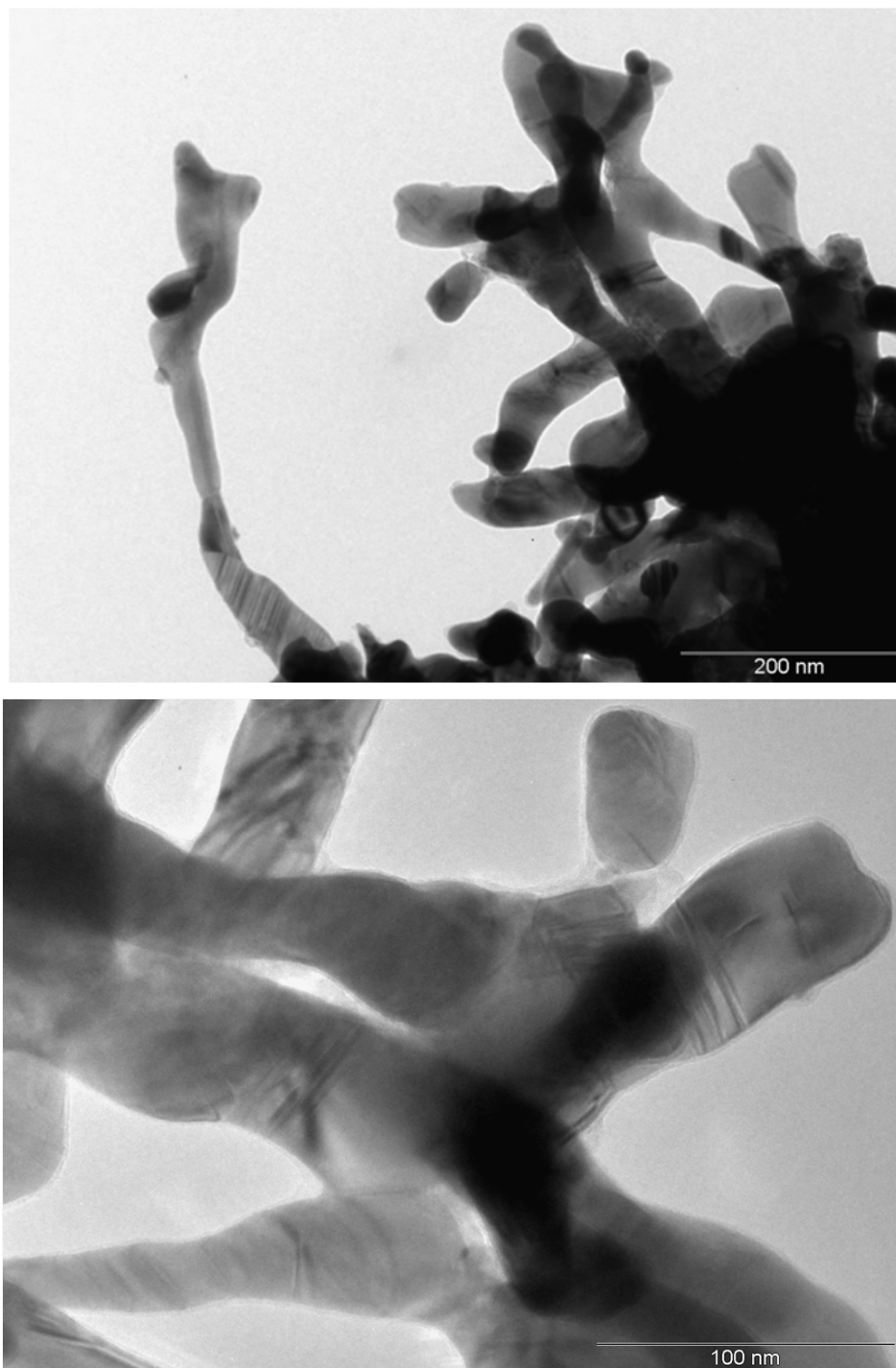
Por esta razón, en la siguiente sección se presentan cálculos para nanoespumas similares a las caracterizadas experimentalmente.

## **5.4. Estudio computacional de espumas de celda abierta**

Las espumas metálicas con tamaños de poro y ligamentos de escala nanométrica ofrecen propiedades superlativas y un campo de aplicación en continua expansión. Su alta relación de superficie a volumen las torna en candidatas ideales para aplicaciones de catálisis [197–199], y han abierto la puerta al desarrollo de sensores y actuadores que utilizan propiedades químicas en las superficies de ellas, llevando la denominación en inglés de surface-chemistry-powered applications [200–202]. Estas características junto con la posibilidad de alcanzar el tamaño más resistente en cuanto a diámetro de



**Figura 5.6:** Evidencia de maclado en muestra de oro nanoporoso.



**Figura 5.7:** Micrografías TEM de filamentos de la nanoespuma. Las imágenes permiten apreciar contrastes que indican bordes de grano y micro maclas. Imágenes de elaboración propia con asistencia del Dr. A. Tolley, CAB, durante el curso de microscopía electrónica de transmisión.



ligamento han atraído gran atención hacia estos materiales. Debido a la relativa facilidad de fabricación y sus propiedades, el oro nanoporoso (np-Au) ha sido sujeto de numerosos estudios, tanto experimentales como computacionales. Se han invertido esfuerzos muy importantes para estudiar las propiedades mecánicas del np-Au, su tensión de fluencia y módulo elástico han sido medidos experimentalmente empleando ensayo de microtracción [203] y nanoindentación [204]. Ante la ausencia de un modelo específico para porosidad nanométrica, el modelo de Gibson - Ashby (G-A) [205] se ha empleado extensivamente para estudios teóricos de espumas nanoporosas estimando módulo elástico, tensión de fluencia y tensión última, basándose solamente en la densidad relativa y unas pocas constantes. A pesar de su gran éxito para ajustar al desempeño de materiales porosos de escala micrométrica, en algunos casos el modelo de G-A ha resultado limitado para la nanoescala y se pueden encontrar contribuciones muy valiosas que presentan leyes de escalamiento modificadas para espumas nanoporosas [206–209]. En esta sección se presenta un estudio computacional de la respuesta mecánica de una nanoespuma de oro. En particular se presentan resultados de dinámica molecular simulando la compresión de una nanoespuma de oro con defectos (fallas de apilamiento y dislocaciones). Mediante el promedio de cantidades atómicas se presentarán gráficos de cantidades típicamente usadas en la macroescala y se mostrarán leyes de escalamiento para la etapa de fluencia y densificación.

### 5.4.1. Descripción

Mediante una simulación realizada con LAMMPS [113] con un potencial del tipo de átomo embebido ajustado para describir las propiedades del Au [210], se estudió una espuma del tipo de celda abierta. La nanoespuma fue creada por la Dra. Diana Farkas usando un modelo de campo-fase que simula una descomposición espinodal, con condiciones de borde periódicas en las tres direcciones [211]. Las dimensiones de la muestra son  $21 \times 21 \times 107 \text{ nm}^3$  con el eje de carga alineado al eje z. La espuma resultante presenta un diámetro promedio de ligamento de 1.8 nm y una fracción de porosidad del orden del 75%. Con el fin de simular un ensayo de compresión a deformación controlada, la muestra fue equilibrada durante 500 ps a 300 K. Luego comprimida uniaxialmente en forma homogénea a lo largo de la dirección (001) a una tasa de deformación de  $3 \cdot 10^8 \text{ s}^{-1}$ , manteniendo la temperatura constante a 300 K. La identificación y seguimiento de defectos fue realizada mediante Ovito [136] y el cómputo del parámetro de simetría central implementado en el mismo. La densidad de dislocaciones fue calculada mediante el algoritmo para detección de dislocaciones DXA [128]. Adicionalmente, se realizó una reconstrucción de superficies por medio de una teselación de Delaunay seguida del cómputo de alfa-complejo [212, 213] para de esta manera poder seguir la evolución de las

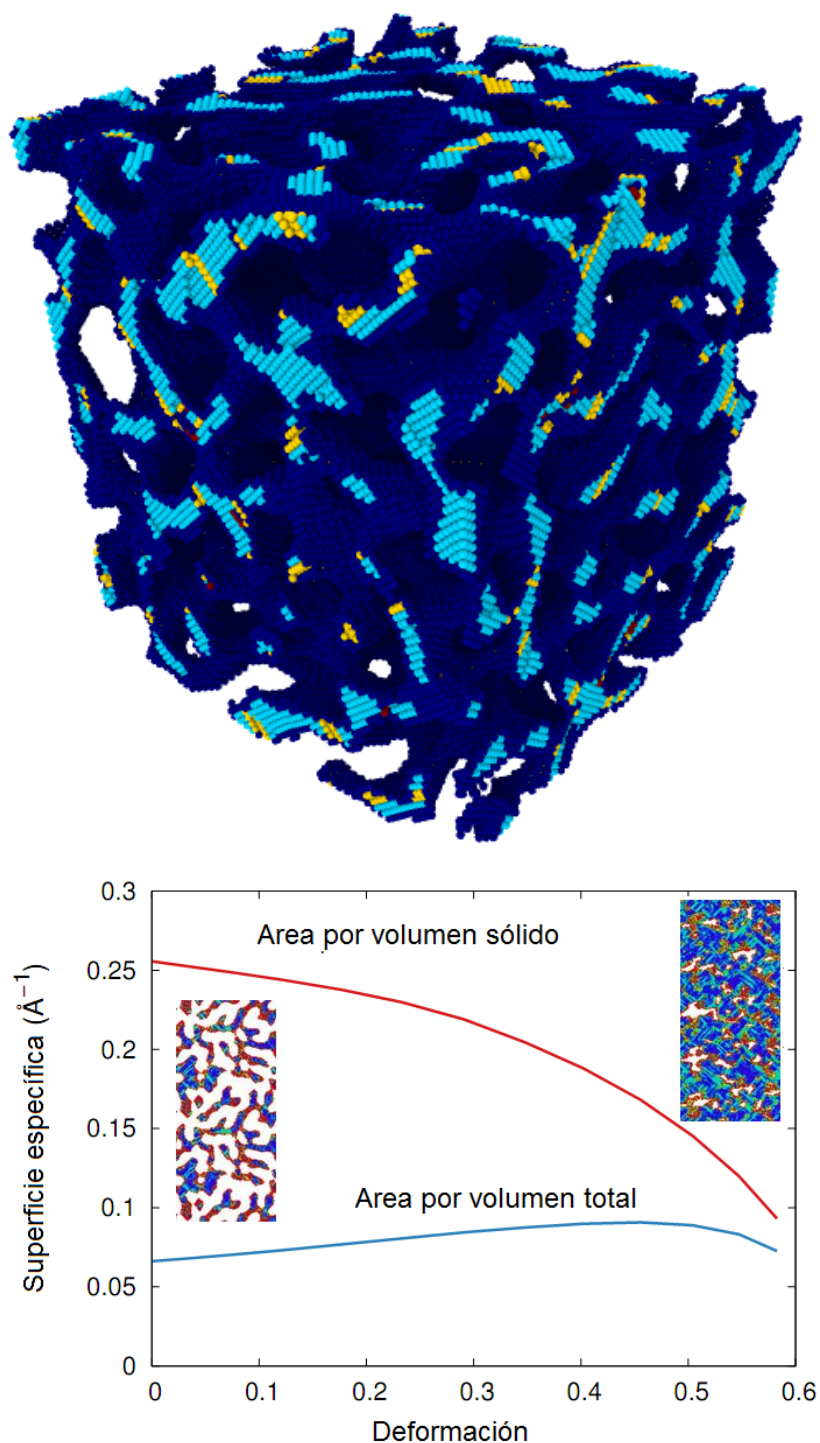
superficies de la estructura nanoporosa durante la deformación. La figura 5.8 presenta la muestra y los resultados de la reconstrucción junto con imágenes de una sección de la muestra al principio y al final de la simulación.

### 5.4.2. Resultados

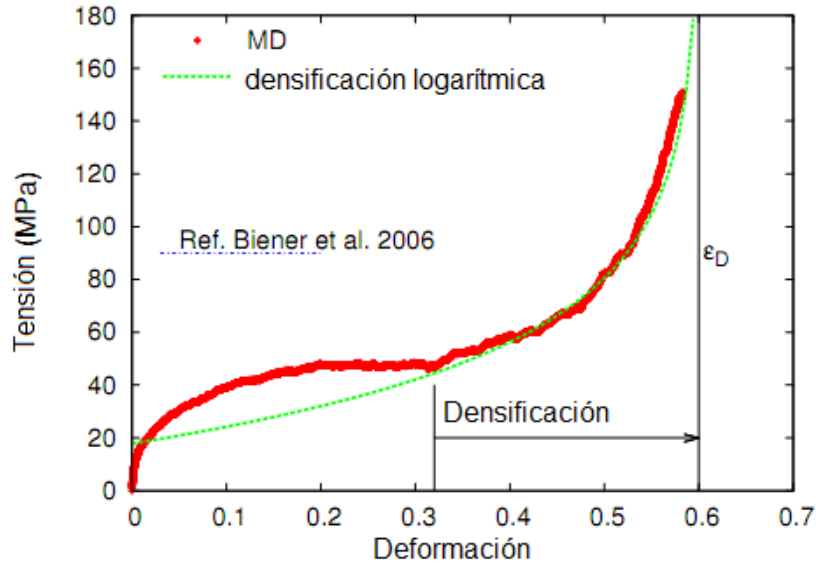
La figura 5.9 muestra la curva tensión-deformación durante la compresión de la muestra. La curva presenta esencialmente tres etapas, un régimen prácticamente lineal elástico, seguido por un régimen de fluencia plástica y finalmente un régimen de densificación. La respuesta es elástica hasta una deformación del 1% con un módulo elástico de 3.5 GPa, en concordancia con los resultados de Sun et al. [209] para una deformación del 2%. La tensión de fluencia resulta de 25 MPa, un valor similar al determinado por Jin et al. [214] durante ensayos de compresión de una muestra nanoporosa de Au con un diámetro de ligamento de 15 nm. La línea azul en la figura 5.9 representa la tensión de fluencia para ensayos de microcompresión uniaxial de una columna de Au nanoporoso de 4  $\mu\text{m}$  de diámetro con una densidad relativa de 0.3 y un diámetro de ligamento de 40 nm, tal como reportan Biener y sus colaboradores [204]. Los autores también reportan experimentos de nanoindentación de Au nanoporoso con una densidad relativa de 0.25, los cuales para muestras con tamaño de ligamento de 10 nm alcanzan a medir una dureza en el rango de 136 - 206 MPa. Aunque puede resultar de aplicación cuestionable en estas escalas geométricas, la aplicación de la relación de Tabor [215] entre dureza  $H$  y tensión de fluencia  $\sigma_Y$  ( $H \approx 3 \sigma_Y$ ) a estos resultados arroja que la tensión de fluencia esperable puede ubicarse en el rango de 45 a 69 MPa. La meseta en la curva tensión-deformación de nuestras simulaciones ocurre aproximadamente al alcanzar una tensión de 45 MPa, en el límite inferior del rango anteriormente mencionado.

La forma general de la curva tensión-deformación es reminiscente de las curvas presentadas por Jin y colaboradores [214], con una similitud sorprendente con sus resultados para nanoespumas de Au con un diámetro de ligamento de 15 nm, tanto en forma como cantidades. Ver figura 1 en referencia [214]. La figura 5.9 muestra además que luego de una compresión del 30%, la curva tensión - deformación presenta un incremento de la tensión que sigue una ley logarítmica .

La figura 5.10 presenta un gráfico típico de tensión vs densidad relativa para nuestras simulaciones. Se puede apreciar que la etapa inicial de la curva sigue una ley con exponente 1/2 para densidades relativas en el rango de 0.33 a 0.35. Luego la curva muestra un amesetamiento hasta densidades relativas de 0.5 donde presenta una primera etapa de endurecimiento que sigue un modelo G-A hasta una densidad relativa de 0.6, desde donde comienza una nueva etapa de endurecimiento de forma exponencial. Gibson y Ashby [205] concluyen que para una espuma de celda abierta,



**Figura 5.8:** (a) Vista de la nanoespuma de estudio. Los colores indican las estructuras identificadas de acuerdo al parámetro de simetría central, en azul los átomos en superficies, en celeste los átomos en posiciones fcc perfectas, en amarillo los átomos correspondientes a dislocaciones y fallas de apilamiento. (b) La evolución de las superficies específicas y secciones de la muestra al inicio y finalización de la simulación. Los colores indican las estructuras identificadas de acuerdo al parámetro de simetría central, en rojo los átomos en superficies, en azul los átomos en posiciones fcc perfectas, en celeste los átomos correspondientes a dislocaciones y fallas de apilamiento.



**Figura 5.9:** Gráfico tensión deformación y ajuste mediante tratamiento logarítmico de la densificación.

donde la fluencia plástica está dominada por el colapso plástico de las uniones entre filamentos, la tensión de fluencia y la densidad relativa siguen una relación de la forma:

$$\frac{\sigma_f^Y}{\sigma_b^Y} = C \left( \frac{\rho_f}{\rho_b} \right)^{3/2} \quad (5.8)$$

Luego refinaron esta ecuación para incluir una corrección de densidad, llegando a una expresión de la forma

$$\frac{\sigma_f^Y}{\sigma_b^Y} = C' \left( \frac{\rho_f}{\rho_b} \right)^{3/2} \left( 1 + \left( \frac{\rho_f}{\rho_b} \right)^{1/2} \right) \quad (5.9)$$

Gibson y Ashby también definen el inicio de la densificación como la frontera entre la meseta plástica y el endurecimiento exponencial propio de la densificación, y predicen que ocurre cuando la densidad relativa es del orden de 0.5. Nuestras simulaciones muestran que ocurre para una densidad relativa instantánea marginalmente por encima de 0.6. Teóricamente, la deformación a la cual todo el espacio de los poros desaparece debería ser:

$$\epsilon_D^{th} = 1 - \frac{\rho_f}{\rho_b} \quad (5.10)$$

Pero basados en datos experimentales, definen una deformación de densificación, la deformación para la cual todo el espacio vacío desaparece, como

$$\epsilon_D = 1 - 1.4 \left( \frac{\rho_f}{\rho_b} \right) \quad (5.11)$$

El inicio de la densificación ocurre justo antes de alcanzar una deformación de 0.3, cuando la densidad relativa instantánea supera el valor de 0.6. El cálculo de la deformación de densificación arroja un valor de 0.6, sin embargo, la visualización de estructuras obtenidas con MD revela que a esa deformación aún hay poros claramente definidos. Luego del inicio de la densificación, el proceso está caracterizado por un patrón de deformación realmente complejo. La tensión requerida para la densificación aumenta rápidamente a medida que los espacios abiertos entre la estructura que colapsa se van cerrando. El análisis por medio del algoritmo de extracción de dislocaciones confirma los resultados presentados por Zepeda-Ruiz y colaboradores [192]; se identifican dislocaciones sesiles tipo escalón con vector de Burgers  $1/6\langle 110 \rangle$  y la presencia de parciales glisiles con vector de Burgers  $1/6 \langle 112 \rangle$  confirmando la posibilidad de la disociación de las primeras. Se identificaron dislocaciones tipo Frank con vector de Burgers  $1/3\langle 111 \rangle$  así como dislocaciones perfectas en planos (111) con vector de Burgers tipo  $1/2\langle 110 \rangle$ . Se debe notar que estas dislocaciones también pueden reaccionar para formar parciales  $1/6 \langle 112 \rangle$ . Se encontró una cantidad importante de fallas de apilamiento. Inspirados en la sugerencia de Meyers y Chawla [174] para tratar la densificación usando el tratamiento de Carroll y Holt [216], proponemos la siguiente ecuación de ajuste a la curva de tensión-deformación en el régimen previamente mencionado:

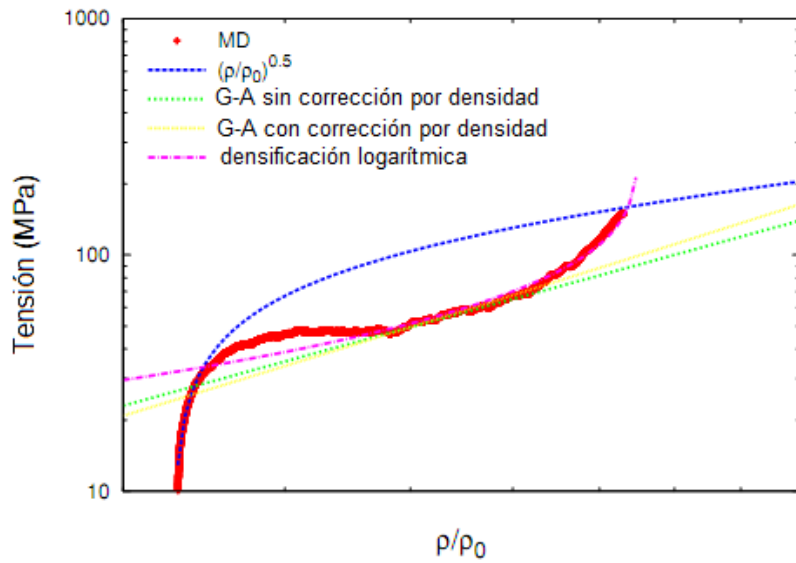
$$\sigma_f = \frac{2}{3} \sigma_{pp} \ln\left(\frac{1}{\epsilon_D - \epsilon}\right) \quad (5.12)$$

Que también puede presentarse como,

$$\sigma_f = \frac{2}{3} \sigma_{pp} \ln\left(\frac{1}{\epsilon_D^{th} - \frac{\rho_f}{\rho_{bz}}}\right) \quad (5.13)$$

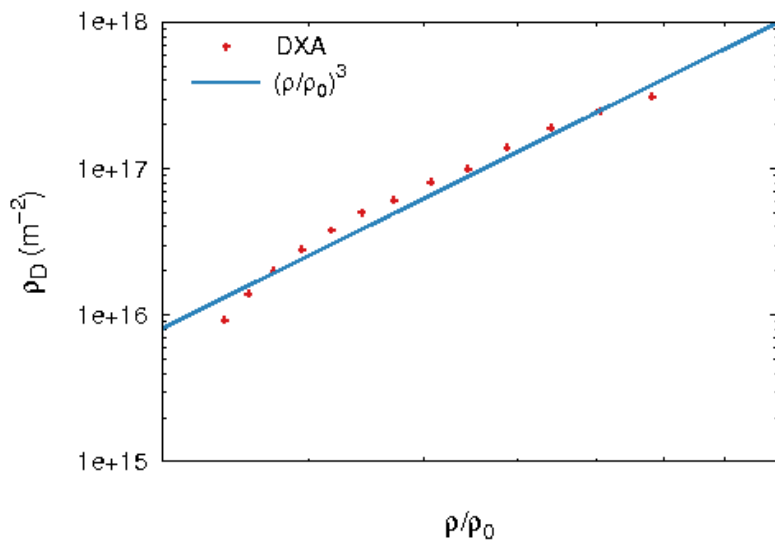
Donde  $\sigma_{pp}$  es la tensión correspondiente a la meseta plástica de la curva tensión deformación. Es importante notar que tanto en la ecuación 5.12 como en la 5.13  $\epsilon$  debe ser tomado como valor instantáneo. La presentación de la ecuación 5.12 y 5.13 en la figura 5.9 y 5.10 muestra un acuerdo con los resultados de dinámica molecular, haciendo de las ecuaciones propuestas una opción prometedora.

La figura 5.11 presenta los resultados de los cálculos de densidad de dislocaciones como función de la densidad relativa, mientras que la figura 5.12 presenta los resultados de los cálculos de densidad de dislocaciones como función de (a) la deformación aplicada y (b) la tensión. La densidad de dislocaciones comienza con un valor no nulo debido al efecto del proceso de relajación, que introduce defectos en una espuma inicialmente prístina. La densidad de dislocaciones evoluciona en función exponencial respecto a la deformación, tal como se muestra en la figura 5.12.a. En términos de la densidad relativa de la espuma, la densidad de dislocaciones aumenta de una forma casi cúbica (figura

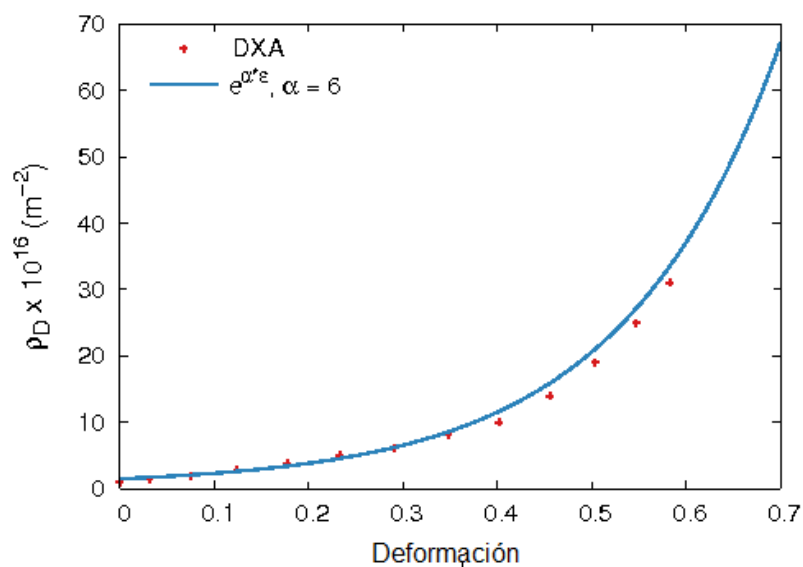


**Figura 5.10:** Gráfico de evolución de la tensión con respecto a la densidad relativa de nanoespuma simulada.

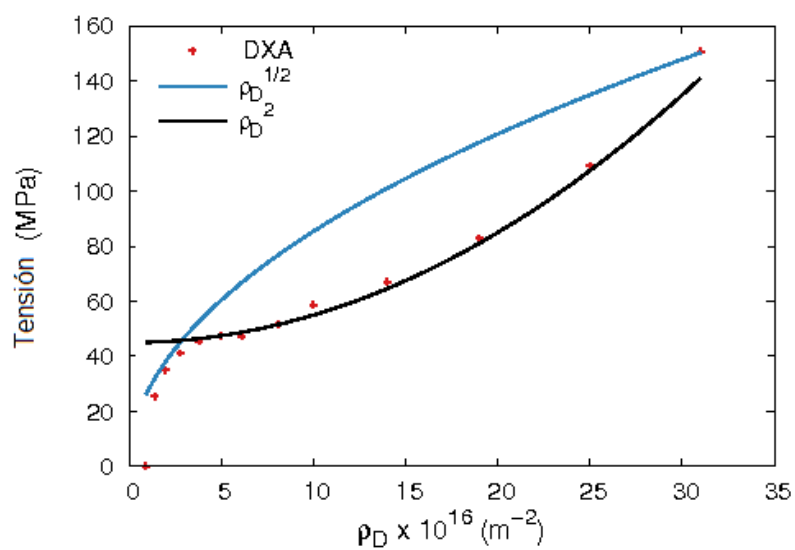
5.11). De interés para aplicaciones en modelación constitutiva, el comportamiento de la tensión respecto a la densidad de dislocaciones calculada puede dividirse en dos etapas. La primera etapa en la cual la densidad de dislocaciones crece con forma de raíz cuadrada, similar a un endurecimiento de Taylor. Cuando la tensión alcanza un valor de 45 MPa en nuestro material, la tensión evoluciona siguiendo una ley cuadrática.



**Figura 5.11:** Gráfico de evolución de la densidad de dislocaciones con la densidad relativa.



(a)



(b)

**Figura 5.12:** Gráficos de evolución de la densidad de dislocaciones. Con fines comparativos con leyes de evolución de la tensión en función de la densidad de dislocaciones, la figura (b) presenta las tensiones en función de la mencionada densidad.

## 5.5. Conclusiones

En este capítulo se realizó una caracterización experimental de nanoespumas de oro mediante microscopía electrónica de transmisión y microscopía electrónica de barrido, determinando tamaño de filamentos y poros, indexación de patrones de difracción, e identificación de defectos. Estos resultados demostraron tener implicancias sobre los modelos de muestras utilizados en las simulaciones anteriormente realizadas, específicamente la morfología de la muestra caracterizada experimentalmente mostró ser muy diferente a los modelos utilizados en el Capítulo 3, por lo que se continuó el Capítulo 5 con una nueva simulación de características más realistas respecto a la morfología de la muestra caracterizada experimentalmente. Los resultados de estas últimas simulaciones muestran que el modelo de Gibson - Ashby resulta aplicable a la deformación de estas nanoespumas, debiendo en el futuro realizarse un estudio más profundo para determinar si, tal como se reportara en la literatura, se presentan diferencias en las leyes de escalamiento. Para la respuesta a compresión y en el régimen denominado de densificación, se propuso un modelo inspirado en el modelo de Carrol-Holt con excelentes resultados.



# Capítulo 6

## Modelando la compactación de poros

### 6.1. Propósito

Para el estudio a escala de continuo de problemas con grandes deformaciones, problemas transitorios con deformaciones finitas, se utilizan a menudo códigos computacionales denominados hidro-códigos. Los mismos pueden apelar a un esquema del tipo de elementos finitos o a uno de diferencias finitas. Inicialmente fueron pensados para tratar problemas de fluidodinámica, y posteriormente fueron extendidos al estudio de sólidos, conservando el prefijo hidro heredado de sus inicios.

La motivación original para desarrollar estos códigos fue resolver problemas en aplicaciones de defensa, pero el rango de aplicación se ha extendido en forma considerable en los últimos años. Las aplicaciones actuales incluyen la simulación de eventos astrofísicos, tales como el colapso de estrellas o el impacto de meteoritos en la Tierra, la compactación por choque de polvos, el modelado del crecimiento de poros en materiales dúctiles y el análisis de experimentos a altas tasas de deformación.

La inclusión de efectos de alta tasa de deformación en hidro-códigos requiere un modelo computacionalmente eficiente para tratar la compactación de materiales porosos [217]. El modelo más reciente y de creciente popularidad es el modelo  $\epsilon - \alpha$  de Wunnemann et al. [217]. El mismo utiliza una función definida a trozos que se implementa en una rutina donde en cada iteración el código toma el valor de deformación del sistema, determina en cual de los trozos de la definición se encuentra y evalúa las expresiones asociadas. Esto es de eficiencia computacional cuestionable.

El propósito buscado en este capítulo de la tesis es definir un modelo de porosidad a escala del continuo con validez a escala nanométrica incorporando información de simulaciones atomísticas de porosidad. El mismo debe estar definido a partir de una función única, continua y con derivadas continuas, de manera que sea de sencilla

implementación y de mejor eficiencia computacional.

## 6.2. El modelo de compactación - deformación

Desde principios de la década del 70, el modelo Presión - Distensión ( $P - \alpha$ ) [218] se tornó la elección preferida en aquellos casos donde los poros resultan muy pequeños para ser modelados explícitamente. En este modelo, la compactación resulta cuantificada por un término denominado distensión,  $\alpha$ , que se relaciona con la porosidad  $\phi$  a través de la expresión

$$\alpha = \frac{1}{1 - \phi} = \frac{V}{V_S} = \frac{\rho_S}{\rho} \quad (6.1)$$

Donde  $V$  es el volumen de la muestra,  $V_S$  es el volumen de componente sólido,  $\rho$  es la densidad de la muestra porosa y  $\rho_S$  es la densidad del componente sólido. Con la definición de la ecuación 6.1, resulta que para un material completamente consolidado ( $\phi = 0$ )  $\alpha = 1$ , siendo  $\alpha$  mayor a 1 para muestras con porosidad.

El modelo  $P - \alpha$  [218] plantea la separación del cambio de volumen debido al colapso del poro respecto de la compresión de la matriz del material, permitiendo la construcción de una relación constitutiva termodinámicamente consistente que cubre la mayoría de las características observadas de propagación de ondas de tensión en materiales porosos [218]. Se ha mostrado que una función para la relación de compactación,  $\alpha = g(P)$ , y una ecuación de estado,  $P = f(V/\alpha, E)$ , con  $E$  igual a la energía interna específica, alcanzan para ajustar a datos experimentales de las relaciones de Rankine-Hugoniot para aluminio y hierro poroso [218]. Las relaciones de Rankine-Hugoniot no son más que las conocidas leyes de conservación de masa, momento y energía aplicadas a una onda de choque.

En la teoría  $P - \alpha$  se hicieron las siguientes suposiciones: 1) los poros no se vuelven a abrir en las escalas temporales de interés en la propagación de ondas de tensión, 2) la resistencia al corte es prácticamente despreciable, 3) se desprecia que el rango de presión sobre el cual la teoría puede ser aplicada esté limitado por el cambio de fase sólido-líquido.

Un trabajo posterior [219] sugirió una modificación de  $P = f(V/\alpha, E)$  a  $P = \alpha^{-1} f(V/\alpha, E)$ . La discrepancia entre la ecuación original y la modificada es significativa en el rango de presiones bajas, donde la distensión  $\alpha$  es distinta de la unidad.

El modelo  $P - \alpha$  define una relación explícita entre la distensión  $\alpha$  y la presión  $P$ , expresando justamente lo que se mide en un ensayo de laboratorio. La mayoría de los hidro-códigos computan la presión explícitamente usando una ecuación de estado (EOS por su nombre en inglés), que relaciona la densidad  $\rho$  y la energía interna  $E$  con los cambios de presión  $P = f(\rho, E)$ . Luego la presión en un material poroso podría

expresarse como la presión del componente sólido dividida por la distensión:

$$P = f(E, \rho, \alpha) = \frac{1}{\alpha} P_S(E, \rho, \alpha) = \frac{1}{\alpha} P_S(E, \rho_S), \quad (6.2)$$

donde  $P_S$  y  $\rho_S$  son la presión y densidad de la matriz, respectivamente. Una gran ventaja de esta formulación es que permite computar la presión de la muestra a partir de la ecuación de estado de la matriz, sin alterarla. Como desventaja, podemos mencionar que en un proceso computacional iterativo para un determinado tiempo  $t$ , se debe conocer la distensión  $\alpha_{t+1}$  para poder computar la presión  $P_{t+1}$ , pero  $\alpha_{t+1} = f(P_{t+1})$ , y aunque se han ideado sub-ciclos iterativos para superar esta dificultad, los mismos requieren un trabajo computacional extra y son además propensos a inestabilidad numérica. Esta dificultad llevó a Wunnemann et al. [217] a proponer un modelo alternativo en base no a la presión sino a la deformación volumétrica,  $\epsilon_V$ , que es también una variable de estado.

$$\epsilon_V = \ln\left(\frac{V'}{V_0}\right) = \ln\left(\frac{V' V_S}{V_S V_0}\right) = \ln\left(\frac{\alpha}{\alpha_0}\right), \quad (6.3)$$

donde  $V_0$  es el volumen inicial,  $V'$  es el volumen actualizado y  $\alpha_0$  es la distensión inicial. Se hace notar que con esta definición, la deformación volumétrica es negativa en compresión. El modelo  $\epsilon - \alpha$  contempla cuatro regímenes que describen la compresión de un material poroso hasta su compactación y más allá de la misma. Estos regímenes son: compactación elástica (ecuación 6.4), compactación exponencial (ecuación 6.5), compactación cuadrática (ecuación 6.6), y por supuesto, compresión pura (ecuación 6.7):

$$\alpha = \alpha_0; \quad (6.4)$$

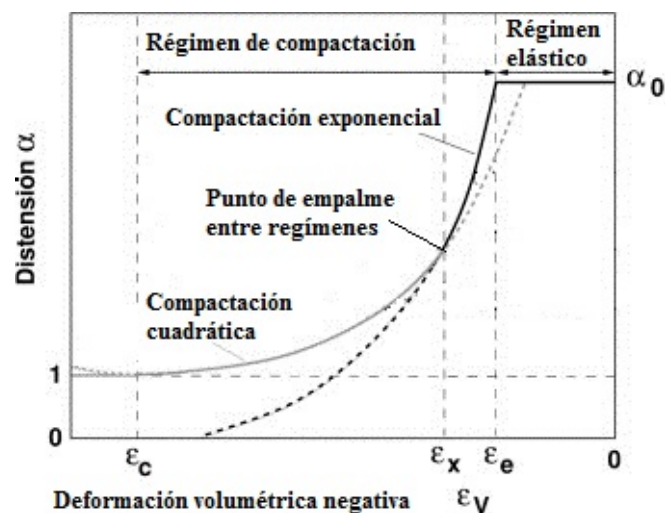
$$\alpha = \alpha_0 e^{k(\epsilon_v - \epsilon_e)}; \quad (6.5)$$

$$\alpha = 1 + (\alpha_X - 1) \left( \frac{\epsilon_c - \epsilon_v}{\epsilon_c - \epsilon_x} \right)^2; \quad (6.6)$$

$$\alpha = 1; \quad (6.7)$$

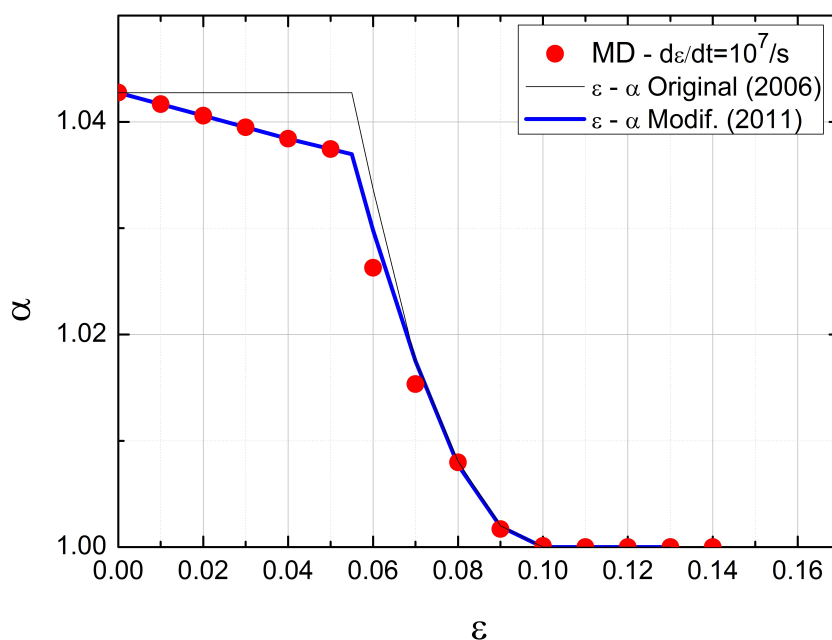
En su formulación original, se puede apreciar que no considera que la distensión, y por ende la porosidad, disminuya con la compresión elástica, esto fue luego considerado en el modelo  $\epsilon - \alpha$  modificado por los mismos autores [220]. La deformación  $\epsilon_e$  representa el valor crítico a partir del cual, si se retirara la deformación impuesta, se obtendría como resultado una porosidad remanente distinta de la porosidad inicial. El parámetro  $k$  es un parámetro de tasa de compactación, con valor menor o igual a uno, que permite controlar la tasa de cambio de la distensión con respecto a la deformación volumétrica.  $\alpha_X$  es el valor de distensión para en la transición entre el régimen de compactación exponencial y el de compactación cuadrática, siendo  $\epsilon_x$  el valor de deformación asociado.

Finalmente,  $\epsilon_c$  es el valor de deformación al cual los poros desaparecen completamente y la muestra continua respondiendo como un sólido sin porosidad a través de la ecuación de estado del material. Se hace notar que la transición entre el régimen elástico y el régimen plástico es a través de derivadas primeras discontinuas. La figura 6.1 muestra los cuatro regímenes.

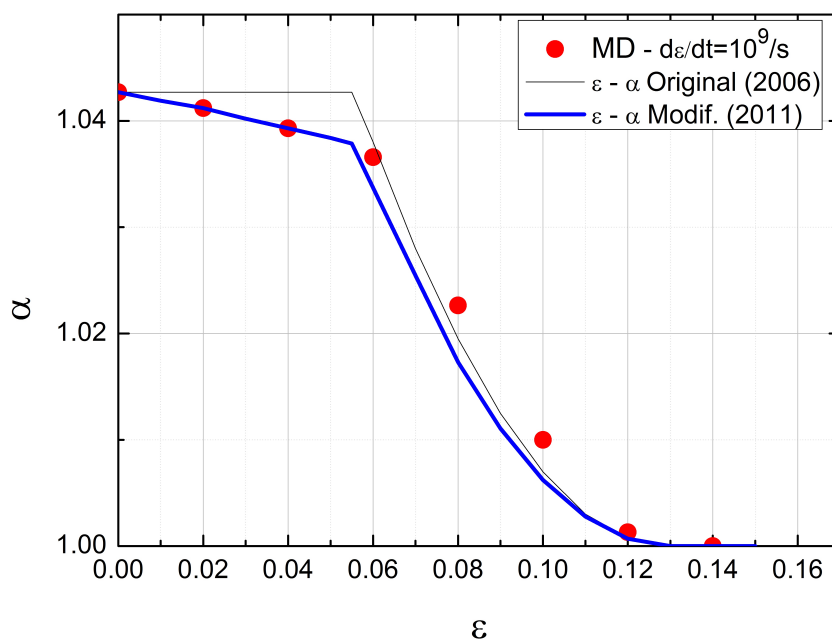


**Figura 6.1:** Esquema del modelo  $\epsilon - \alpha$  presentando la distensión en función de la deformación volumétrica e indicándose los distintos regímenes del modelo. La deformación negativa corresponde a la deformación producida por compresión. Adaptado de [217].

Este modelo fue contrastado con los resultados de las simulaciones, presentándose el resultado en las figuras 6.2 y 6.3 ajustando los valores de los parámetros del modelo. Este ajuste fue realizado mediante la implementación de las ecuaciones en planilla de cálculo, no habiéndose utilizado hidro-códigos.



**Figura 6.2:** Ajuste del modelo  $\epsilon - \alpha$  (original y modificado) a los valores obtenidos mediante MD para una tasa de deformación de  $\dot{\epsilon} = 10^7 s^{-1}$ . Parámetros:  $\epsilon_e = 0.05$ ,  $\epsilon_x = 0.065$ ,  $\epsilon_c = 0.1$ ,  $k = 0.9$ . El modelo representa con llamativa precisión los resultados de dinámica molecular gracias a su definición a trozos.



**Figura 6.3:** Ajuste del modelo  $\epsilon - \alpha$  (original y modificado) a los valores obtenidos mediante MD para una tasa de deformación de  $\dot{\epsilon} = 10^9 s^{-1}$ . Parámetros:  $\epsilon_e = 0.055$ ,  $\epsilon_x = 0.08$ ,  $\epsilon_c = 0.13$ ,  $k = 0.9$ . El modelo presenta algunas desviaciones respecto a los valores de porosidad intermedia obtenidas mediante dinámica molecular.

Con el ajuste de los parámetros a partir de los resultados, podemos ver que ajustando los valores de  $\epsilon_e$ ,  $\epsilon_x$ ,  $\epsilon_c$ ,  $k$  de las ecuaciones 6.4 a 6.7, se obtiene un buen ajuste del modelo a las simulaciones a  $\dot{\epsilon} = 10^7 s^{-1}$  (figura 6.2) y uno un poco menos preciso para  $\dot{\epsilon} = 10^9 s^{-1}$  (figura 6.3).

El modelo de compactación - deformación presentado en esta sección se encuentra implementado en el hidro-código iSALE [221] a través de una rutina donde en cada iteración el código toma el valor de deformación del sistema, determina en cual de los cuatro regímenes para evaluar la expresión de las ecuaciones 6.4 a 6.7 aplicable a través de expresiones del tipo *if - else*, lo cual no resulta muy eficiente en términos de costo computacional.

Podemos intentar definir un modelo que en lugar de estar representado por una función definida a trozos, lo esté a partir de una función única, también continua y con derivadas continuas, de manera que sea de sencilla implementación.

### 6.3. Propuesta de un nuevo modelo de compactación - deformación.

Las simulaciones de compresión a alta tasa de deformación que se presentaron anteriormente en esta tesis muestran que la compresión de la matriz y la compactación de los poros ocurre en simultáneo con la porosidad cambiando en una forma típica de una función sigmoideal, o de Boltzmann. La evolución de la porosidad en las simulaciones muestra características distintivas tales como,

- Una pendiente ligeramente negativa durante el llamado régimen elástico.
- Un punto de inflexión en el régimen de compresión - compactación.
- Una forma general que recuerda a una sigmoide.

Una función sigmoide es una función matemática que recuerda a la forma de una letra "S". A menudo en la literatura, el término función sigmoide se refiere al caso especial de la ecuación logística introducida por Verhulst en 1845 [222]:

$$y(x) = \frac{1}{1 + e^x}. \quad (6.8)$$

Más tarde, alrededor de 1880, Boltzmann propuso una función sigmoide inspirada en la anterior cuya expresión es:

$$y(x) = \frac{1}{1 + e^{(V-x)/S}}, \quad (6.9)$$

donde  $y$  es la variable dependiente y  $x$  es la variable independiente, mientras que  $V$  y  $S$  son parámetros, el primero asociado a la posición del punto de inflexión y el segundo asociado a la pendiente de la curva en dicho punto.

En una forma más general, y para el cálculo de la distensión  $\alpha$  en función de la deformación  $\epsilon$ , la función sigmoide puede ser escrita de la siguiente forma:

$$\alpha(\epsilon) = a + \frac{b}{1 + e^{(c-\epsilon)/d}} \quad (6.10)$$

Para obtener la primera derivada de esta función, primero se escribe la ecuación 6.10 en forma alternativa:

$$\alpha(\epsilon) = a + \frac{b}{1 + e^{(c-\epsilon)/d}} = a + \frac{b e^{(\epsilon/d)}}{(e^{(c/d-\epsilon/d)} + 1)e^{(\epsilon/d)}} = a + \frac{b e^{(\epsilon/d)}}{(e^{(c/d)} + e^{(\epsilon/d)})} \quad (6.11)$$

Cuya derivación resulta en:

$$\alpha'(\epsilon) = \frac{(\frac{b}{d} e^{(\epsilon/d)})(e^{(c/d)} + e^{(\epsilon/d)}) - (\frac{b}{d} e^{(\epsilon/d)})(e^{(\epsilon/d)})}{(e^{(c/d)} + e^{(\epsilon/d)})^2} \quad (6.12)$$

Que tras reordenar términos resulta:

$$\alpha'(\epsilon) = \frac{b e^{(c+\epsilon)/d}}{d (e^{c/d} + e^{\epsilon/d})^2} \quad (6.13)$$

De forma similar se obtiene la derivada segunda:

$$\alpha''(\epsilon) = -\frac{b e^{(c+\epsilon)/d} (e^{\epsilon/d} - e^{c/d})}{d^2 (e^{c/d} + e^{\epsilon/d})^3} \quad (6.14)$$

Para determinar el punto de inflexión  $\epsilon_i$ , se procede a determinar la derivada segunda e igualar la misma a cero, obteniéndose la condición:

$$e^{\frac{\epsilon_i}{d}} = e^{\frac{c}{d}}, \quad (6.15)$$

resultando así que  $\epsilon_i = c$ , siempre que  $b \neq 0$ .

La pendiente de la ecuación 6.10 en el punto de inflexión  $\epsilon_i$  resulta:

$$\alpha'(\epsilon) = \frac{b}{4d}. \quad (6.16)$$

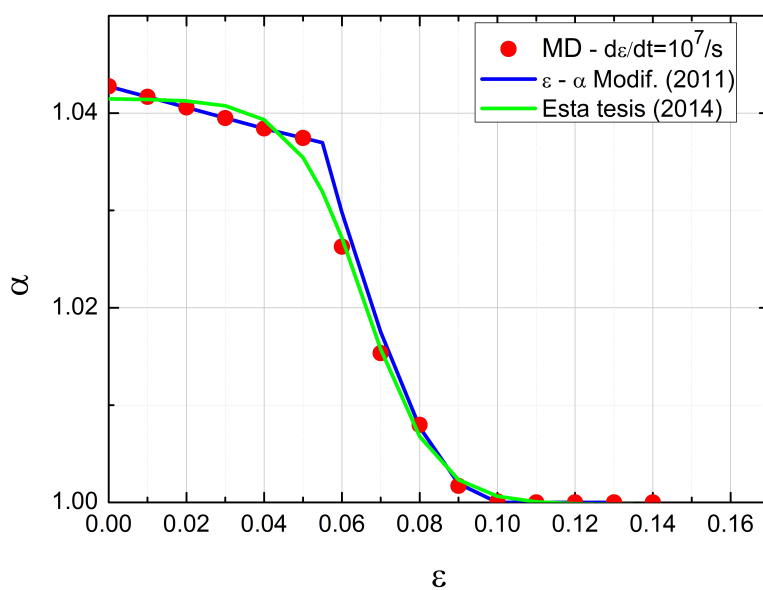
Nótese que si resultara el caso de que  $b$  fuera igual a la unidad, se recuperan las mismas características que las mencionadas al respecto de la ecuación de

Boltzmann, así el punto de inflexión se relaciona con el coeficiente  $c$  (numerador de la exponencial) y la pendiente en dicho punto con el coeficiente  $d$  (denominador de la exponencial).

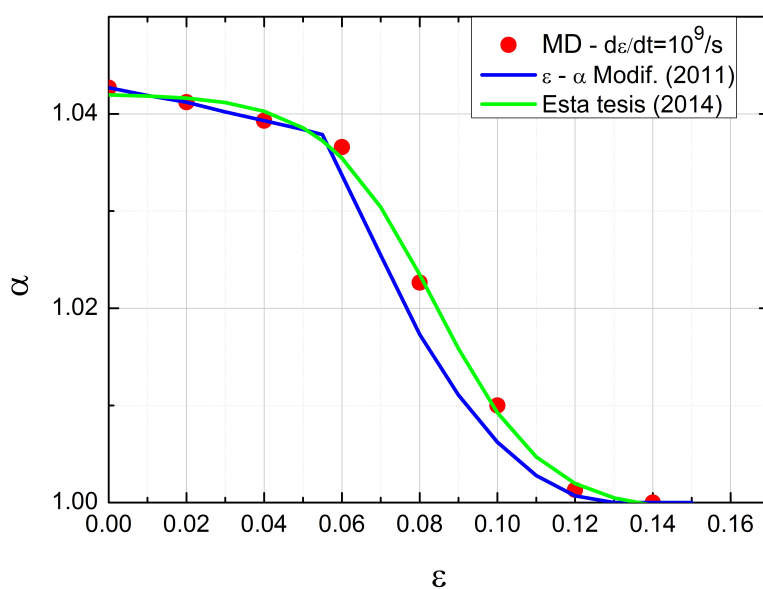
Se intentó entonces ajustar los parámetros de la ecuación 6.10 a las condiciones iniciales y la evolución de las simulaciones con dinámica molecular. El ajuste de un modelo como el de la ecuación 6.10 a un conjunto de datos discretos como los de las figuras 6.2 y 6.3 requirió de un proceso iterativo de regresión no lineal. Existen varios métodos utilizables, por ejemplo Gauss-Newton, Marquardt-Levenberg (mínimos cuadrados amortiguado), Nelder-Mead, gradiente descendente, etc [223]. En nuestro caso se ha usado el método de Marquardt-Levenberg a través del programa TableCurve 2D [224].

La figura 6.4 presenta la comparación del ajuste del modelo propuesto con las simulaciones mediante dinámica molecular para  $\dot{\epsilon} = 10^7 s^{-1}$  del caso principal de estudio. La figura 6.5 presenta la comparación del ajuste del modelo propuesto con las simulaciones mediante dinámica molecular para  $\dot{\epsilon} = 10^9 s^{-1}$  del caso principal de estudio. En ambos casos se compara además con el modelo de Wunnemann et al. modificado [220]. Si bien para la tasa de deformación más baja el modelo propuesto no alcanza el desempeño del modelo  $\epsilon - \alpha$  modificado, para la tasa de deformación más alta se obtiene un desempeño razonablemente bueno. Verificando la correspondencia de los valores obtenidos para el ajuste sigmoidal con los parámetros del modelo de Wunnemann et al. [217] (figuras 6.2 y 6.3) se observa que el valor del parámetro  $a$  se corresponde con el parámetro  $\alpha_0$  de distensión inicial con una diferencia menor al 5% correspondiente al valor  $b/(1 + e^{c/d})$ . El valor  $c$  asociado al punto de inflexión se corresponde con el parámetro de empalme  $\epsilon_x$  entre el régimen exponencial y el régimen cuadrático con una diferencia menor al 10%. El parámetro  $d$  asociado a la pendiente en el punto de inflexión presenta una diferencia notable con el parámetro  $k$  asociado a la tasa de compactación, hecho que no sorprende si se considera la diferencia entre las definiciones de cada modelo. Finalmente, el modelo sigmoidal no cuenta con definiciones específicas respecto al límite del régimen elástico  $\epsilon_e$  y al valor de compactación completa  $\epsilon_c$  del modelo definido a trozos por Wunnemann y sus colaboradores.



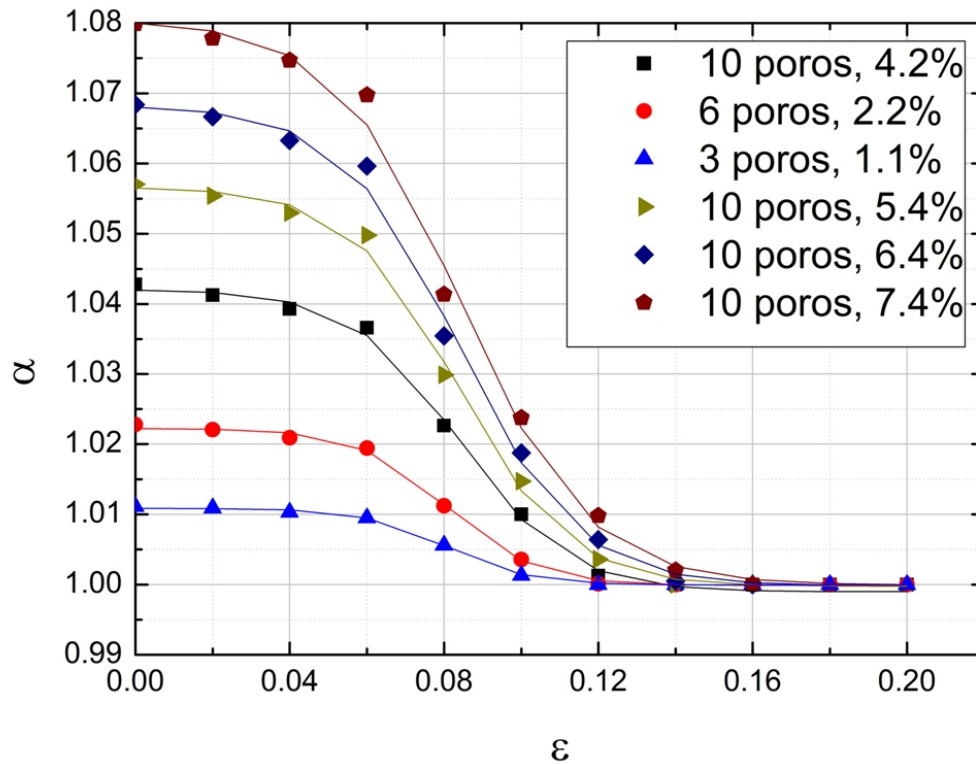


**Figura 6.4:** Ajuste del modelo sigmoideal a los resultados de la simulación de la muestra principal a  $\dot{\epsilon} = 10^7 s^{-1}$ . Parámetros:  $a = 0.999780814$ ,  $b = 0.041705883$ ,  $c = 0.065757490$ ,  $d = -0.00887215$ ; Coeficiente de determinación  $R^2 = 0.9976164699$ .



**Figura 6.5:** Ajuste del modelo sigmoideal a los resultados de la simulación de la muestra principal a  $\dot{\epsilon} = 10^9 s^{-1}$ . Parámetros:  $a = 0.998960649$ ,  $b = 0.043104881$ ,  $c = 0.083841500$ ,  $d = -0.01394900$ ; Coeficiente de determinación  $R^2 = 0.9979734542$ .

La figura 6.6 presenta los resultados del ajuste del modelo propuesto a toda la serie de simulaciones con poros esféricos presentados en esta tesis a  $\dot{\epsilon} = 10^9 s^{-1}$ . Los valores de los parámetros utilizados en el modelo se presentan en la Tabla 6.1. Nuevamente podemos observar un ajuste razonable por parte del modelo propuesto.



**Figura 6.6:** Gráfico comparativo del ajuste del modelo sigmoïdal a los resultados de las simulaciones.

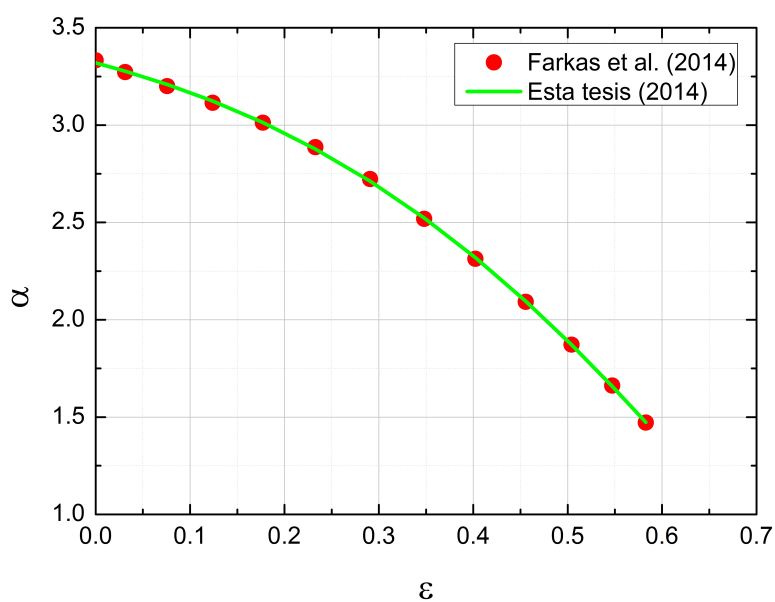
**Tabla 6.1:** Listado de Parámetros del modelo sigmoidal para las distintas porosidades estudiadas a una  $\dot{\epsilon} = 10^9 s^{-1}$ .

| Casos           | Parámetros  |             |             |             | Calidad del Ajuste<br>R <sup>2</sup> |
|-----------------|-------------|-------------|-------------|-------------|--------------------------------------|
|                 | a           | b           | c           | d           |                                      |
| 10 poros, 4.2 % | 0.998960649 | 0.043104881 | 0.083841500 | -0.01394900 | 0.9979734542                         |
| 6 poros, 2.2 %  | 0.999884117 | 0.022389734 | 0.080613217 | -0.01146336 | 0.9987364595                         |
| 3 poros, 1.1 %  | 1.010874292 | -0.01093734 | 0.080519784 | 0.010476118 | 0.9990454386                         |
| 10 poros, 5.4 % | 0.999743551 | 0.056890411 | 0.083574612 | -0.01418142 | 0.9979677384                         |
| 10 poros, 6.4 % | 0.999814542 | 0.068487710 | 0.083741811 | -0.01525079 | 0.9972722117                         |
| 10 poros, 7.4 % | 0.999940055 | 0.080512841 | 0.084282602 | -0.01644160 | 0.9965605930                         |

El parámetro  $c$  del modelo toma valores próximos al valor del punto de inflexión sugerido para la distribución discreta de los puntos obtenidos mediante MD, mientras que el parámetro  $d$  refleja la pendiente en el punto de inflexión, lo cual está asociado a la tasa de transporte de masa. El ajuste de la figura 6.4 para una tasa de deformación de  $\dot{\epsilon} = 10^7 s^{-1}$  presenta un valor de  $d$  un 36 % menor al de la figura 6.5 para una tasa de deformación de  $\dot{\epsilon} = 10^9 s^{-1}$ , lo que representa una mayor tasa de cambio en la distensión con su expresión más clara a través de la ecuación 6.16 para el punto de inflexión. Como vimos anteriormente, a menor tasa de deformación, mayor la tasa de transporte de masa que promueve un colapso más rápido de los poros. Para el caso del conjunto de ajustes de la figura 6.6 representados en la Tabla 6.1 y apelando nuevamente a la ecuación 6.16, vemos que se incrementa la suma de los parámetros  $a$  y  $b$ , y lo hace en mayor medida que el incremento de  $d$ , así aunque  $d$  aumenta con el aumento de porosidad, la pendiente en el punto de inflexión aumenta en lugar de disminuir, como se observa en la figura 6.6.

Finalmente, la figura 6.7 presenta la evolución de la distensión con la deformación para la muestra de oro (fcc) nanoporoso del capítulo anterior, incluyendo una curva representativa del modelo propuesto. En este caso podemos ver nuevamente el muy buen ajuste del modelo propuesto, aún tratándose de un material de distinta estructura cristalina y con una porosidad inicial 10 veces mayor.

Los resultados sugieren que el modelo propuesto es una alternativa práctica a modelos más complejos otorgando una aproximación aceptable a la evolución de la distensión (y por ende la porosidad) con la deformación para metales nanoporosos, con estructuras fcc y bcc, sujetos a compresión a alta tasa de deformación. Este modelo puede resultar atractivo para su implementación en hidro-códigos y códigos de elementos finitos por la cualidad de su definición a través de una única función, continua y con derivadas primeras continuas en todo su dominio, de fácil implementación numérica en un solo bucle de evaluación.



**Figura 6.7:** Comparación de la evolución de la compactación de la muestra de oro nanoporoso y el modelo propuesto en esta tesis. Parámetros:  $a = -2.51340760$ ,  $b = 6.201414584$ ,  $c = 0.739998944$ ,  $d = -0.26775263$ ; Coeficiente de determinación  $R^2 = 0.9998673683$ .

## 6.4. Estudio de sensibilidad de parámetros

Para evaluar el impacto de variaciones relativamente pequeñas en los valores de los parámetros, se realiza un análisis de sensibilidad. Partiendo de un conjunto de parámetros fijos iniciales de  $a_0 = 0.998960649$ ,  $b_0 = 0.043104881$ ,  $c_0 = 0.083841500$  y  $d_0 = -0.01394900$ , el análisis de sensibilidad se realizó dejando todos los parámetros fijos excepto uno, modificando este último en un determinado rango, repitiendo esto para cada uno de los parámetros. Se consideró el impacto de los mismos no solo en la función sigmoideal sino también en sus dos primeras derivadas. La primera evaluación se hizo entonces para el parámetro  $a$ , tomando valores de  $0.9 a_0$ ,  $a_0$  y  $1.1 a_0$ , dejando  $b, c$  y  $d$  fijos en sus valores iniciales. Los resultados se presentan en la figura 6.8. Se puede apreciar que las variaciones de  $\pm 10\%$   $a$  repercuten directamente en la traslación de la curva de distensión en igual proporción. Las derivadas primera y segunda de  $\alpha$  no se ven influenciadas, como se desprende de las ecuaciones 6.13 y 6.14.

La segunda evaluación se hizo entonces para el parámetro  $b$ , tomando valores de  $0.9 b_0$ ,  $b_0$  y  $1.1 b_0$ , dejando  $a, c$  y  $d$  fijos en sus valores iniciales. Los resultados se presentan en la figura 6.9. Se puede apreciar que la variación en  $b$  afecta principalmente antes de alcanzarse el punto de inflexión, en una proporción máxima de  $\pm 8\%$ , mientras que introduce variaciones de hasta el  $\pm 12\%$  en la primera y segunda derivada de la distensión.

La tercera evaluación se hizo entonces para el parámetro  $c$ , tomando valores de  $0.9 c_0$ ,  $c_0$  y  $1.1 c_0$ , dejando  $a, b$  y  $d$  fijos en sus valores iniciales. Los resultados se presentan en la figura 6.10. Se puede apreciar el efecto deducible a través de la expresión 6.15. Esto es, para una fluctuación de  $c$  del orden de  $\pm 10\%$ , el punto de inflexión se corre en igual medida (Ecuación 6.15).

La cuarta y última evaluación se hizo entonces para el parámetro  $d$ , tomando valores de  $0.9 d_0$ ,  $d_0$  y  $1.1 d_0$ , dejando  $a, b$  y  $c$  fijos en sus valores iniciales. Los resultados se presentan en la figura 6.11. Se puede apreciar el efecto deducible a través de la expresión 6.16. Esto es, para una fluctuación de  $d$  del orden de  $\pm 10\%$ , la pendiente punto de inflexión se modifica en forma inversamente proporcional (Ecuación 6.16).

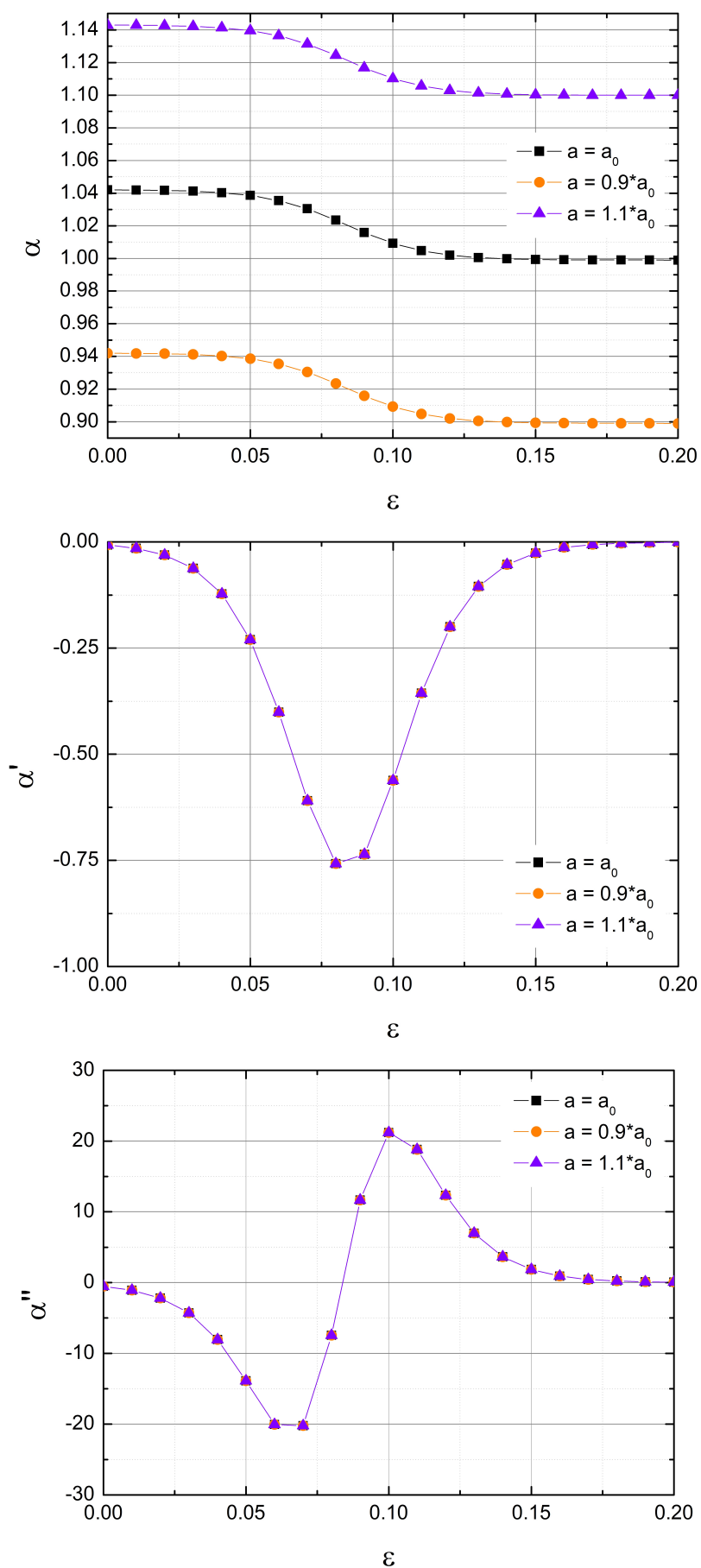
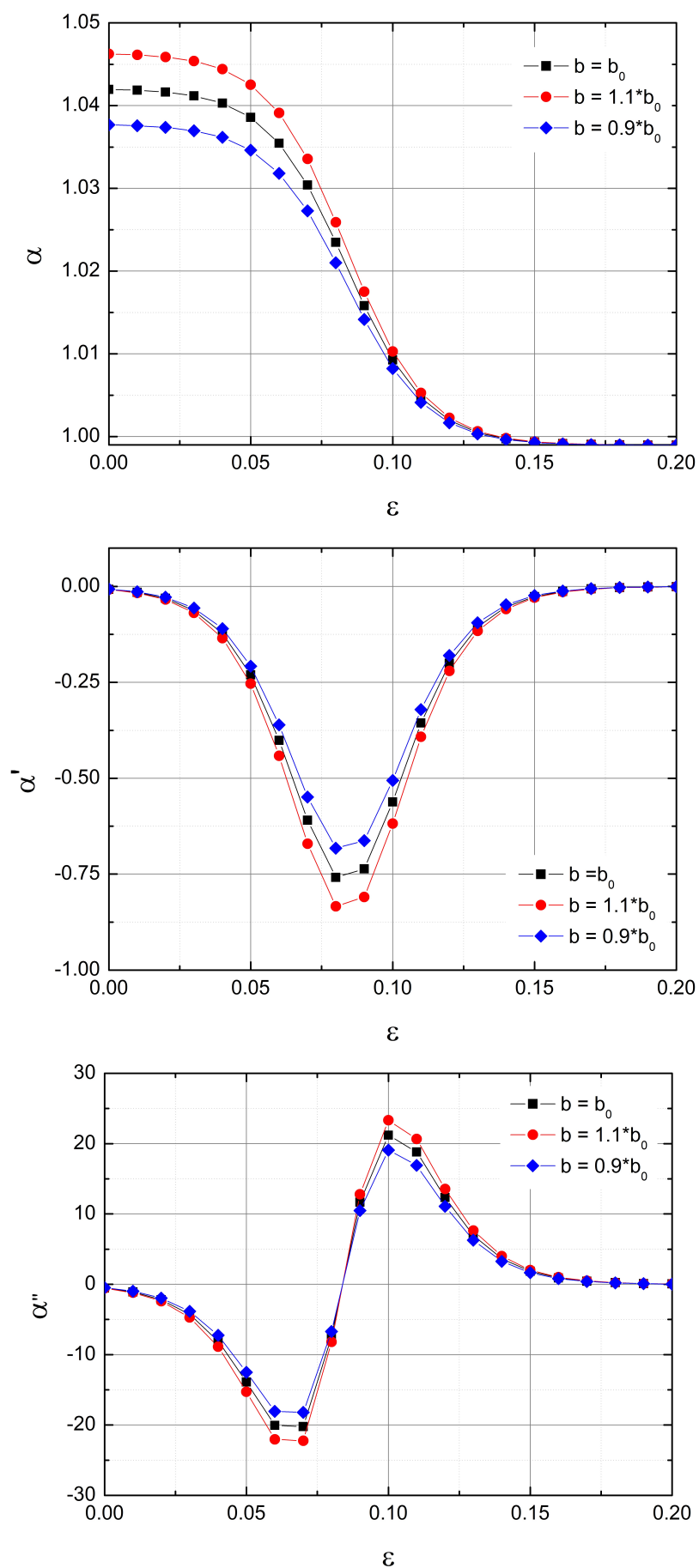


Figura 6.8: Sensibilidad a la elección de  $a$ .

Figura 6.9: Sensibilidad a la elección de  $b$ .

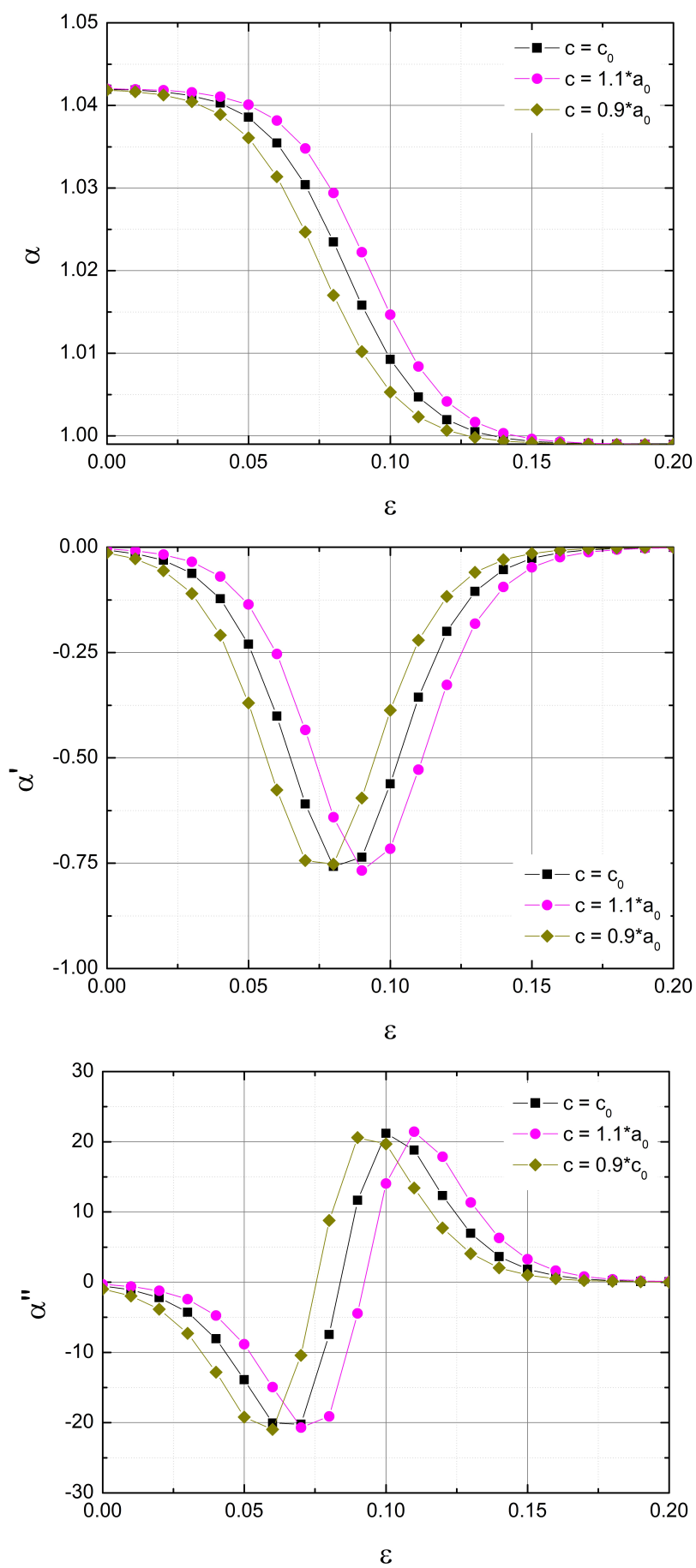
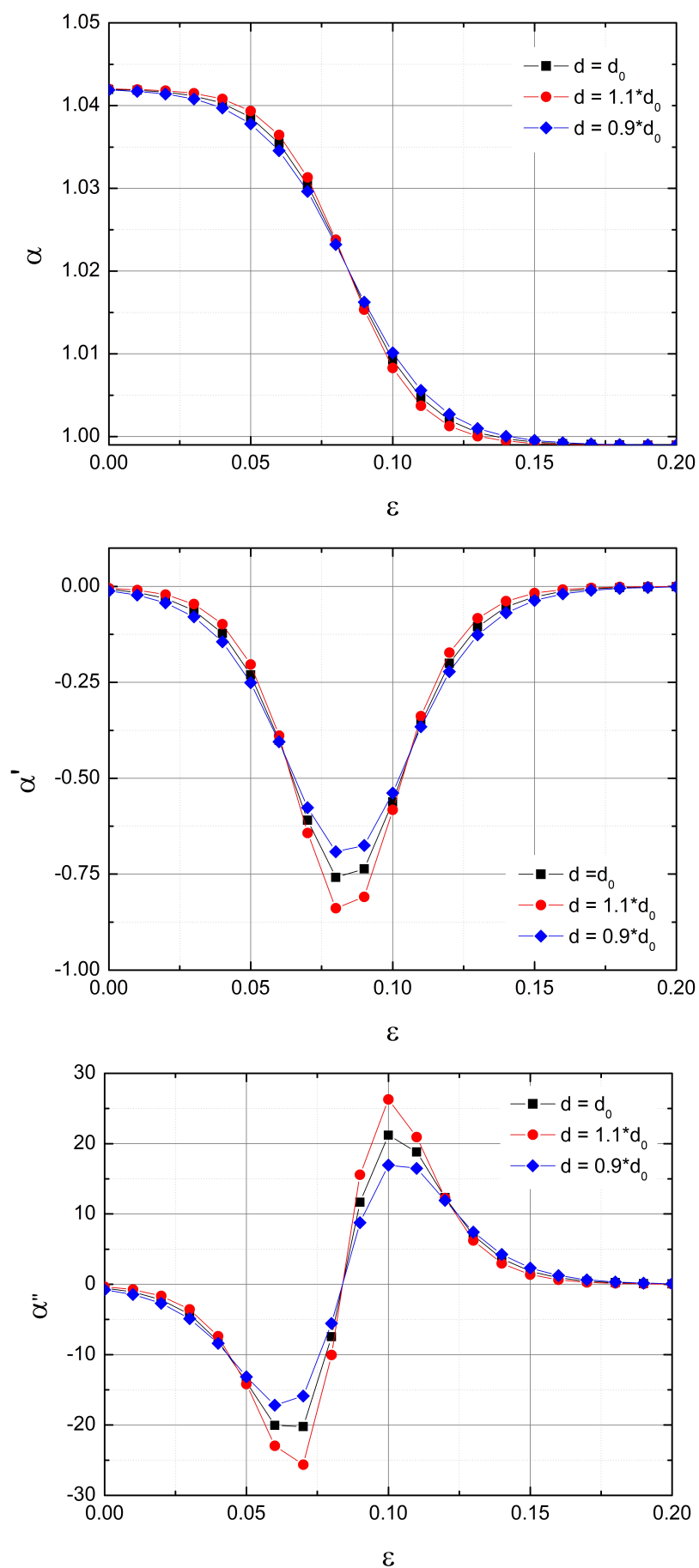


Figura 6.10: Sensibilidad a la elección de  $c$ .



Figura 6.11: Sensibilidad a la elección de  $d$ .

## 6.5. Conclusiones

En este capítulo se exploraron las curvas porosidad-deformación de las simulaciones realizadas y se compararon con el comportamiento del modelo de distensión-deformación de Wunnemann et al. [217]. Se mostró que la definición a trozos de dicho modelo resulta conveniente para ajustar a los resultados con dinámica molecular del capítulo 3. Las curvas de evolución de la distensión (y la porosidad) con la deformación mostraron una evolución que recuerda a una función sigmoide, por lo que se propuso un nuevo modelo distensión-deformación basado en el ajuste de una función sigmoide, se realizó un ajuste de parámetros y se mostró la viabilidad del modelo para reproducir todos los resultados de distensión-deformación para las altas tasas de deformación exploradas en esta tesis. Se presentó además un estudio de sensibilidad de parámetros del mismo, mostrando que los parámetros más importantes son el que marca el punto de inflexión de la curva y el parámetro  $b$  a deformaciones bajas. Los resultados mostrados son alentadores y abren la posibilidad del empleo del modelo en códigos computacionales del tipo hidro-códigos.

# Capítulo 7

## Conclusiones y trabajo futuro

### 7.1. Conclusiones

A lo largo de esta tesis se han estudiado algunas propiedades mecánicas de espumas nanométricas sujetas a compresión a altas tasas de deformación.

En el capítulo introductorio (Capítulo 1) se presentaron los objetivos y estructura de esta tesis, se repasaron los antecedentes de los materiales elegidos para el estudio, los modelos constitutivos para su tratamiento, y la física de la deformación.

La metodología elegida para el estudio fue la de dinámica molecular, cuyos fundamentos, alcances y limitaciones fueron expuestos en el Capítulo 2, incluyendo además una descripción de las técnicas usadas para identificación de defectos en las nanoespumas.

En el Capítulo 3 se comenzó el estudio generando una muestra monocristalina de Ta bcc con varios poros, la cual fue denominada *muestra principal* que permitió determinar algunas características importantes de la respuesta mecánica de una nanoespuma. Esta primera simulación demostró que los nanoporos generan una respuesta elastoplástica significativamente diferente a la de un monocristal con un solo nanoporo, debido a la generación de dislocaciones en los escalones atómicos que se encuentran en la superficie de los poros. Se mostró que la deformación impuesta resulta acomodada por la nucleación, propagación e interacción de dislocaciones del tipo lazo de corte [137]. Se analizaron las dislocaciones, identificando sus sistemas de deslizamiento, vectores de Burgers, tensiones críticas resueltas y movilidad de las dislocaciones. Mediante diversos enfoques se cuantificaron las dislocaciones en términos de densidad de dislocaciones tanto total como móvil [144]. Los valores obtenidos,  $10^{16} - 10^{17} m^{-2}$ , son comparables a los de las simulaciones de metales fcc en

compresión por choque a tasas de deformación similares. Además, las densidades obtenidas en nuestros cálculos se encuentran alineadas con resultados experimentales de deformación de Ta a alta velocidad. Se realizaron simulaciones con otras muestras donde se exploró el efecto de cambios en la tasa de deformación impuesta, en la fracción de porosidad, y en el tamaño, cantidad y distribución de los poros. Se encontró que para las fracciones de porosidad y tasas de deformación empleadas, los cambios en el tamaño, cantidad y distribución de poros no son significativos, habiendo marcada preponderancia del efecto de la tasa de deformación. Para todos los casos se computó la variación de la porosidad durante la deformación, lo que sirvió de base para la presentación de un nuevo modelo de porosidad a escala del continuo en el Capítulo 6. Finalmente, se simuló una condición similar a la de los experimentos de compresión por láser obteniéndose configuraciones de dislocaciones y densidad de las mismas similares a valores experimentales.

En el Capítulo 4 se expusieron comparaciones de los resultados del Capítulo 3 con modelos disponibles en la literatura, tales como el modelo de Gurson [27], modelos basados en densidad de dislocaciones, y modelos para alta tasa de deformación. De las comparaciones se desprende lo inadecuado del uso del modelo de Gurson para estas escalas, la capacidad de los resultados de dinámica molecular para ajustar parámetros de los modelos basados en dislocaciones y la concordancia de los resultados de las simulaciones con modelos para alta tasa de deformación que han sido ajustados durante su concepción a resultados experimentales. Se desprende además que con la información actualmente disponible, el modelo de Preston, Tonks y Wallace [60] resulta el modelo aplicable de preferencia. Los resultados mediante dinámica molecular muestran una dependencia del tipo  $\sigma \propto \dot{\epsilon}^{1/4}$  en concordancia con resultados experimentales.

En el Capítulo 5 se realizó una caracterización experimental de nanoespumas de oro mediante microscopía electrónica de transmisión y microscopía electrónica de barrido, determinando tamaño de filamentos y poros, indexación de patrones de difracción, e identificación de defectos. Estos resultados demostraron tener implicancias sobre los modelos de muestras utilizados en las simulaciones anteriormente realizadas. Específicamente la morfología de la muestra caracterizada experimentalmente mostró ser muy diferente a la de los modelos utilizados en el Capítulo 3, por lo que se continuó el Capítulo 5 con una nueva simulación de características más realistas respecto a la morfología de la muestra caracterizada experimentalmente. Los resultados de estas últimas simulaciones muestran que el modelo de Gibson - Ashby [205] resulta aplicable a la deformación de estas nanoespumas, debiendo en el futuro realizar un

estudio más profundo para determinar si, tal como se reportara en la literatura, se presentan diferencias en las leyes de escalamiento. Para la respuesta a compresión y en el régimen denominado de densificación, se propuso un modelo inspirado en el modelo de Carrol-Holt [216] con excelentes resultados.

En el Capítulo 6 se exploraron las curvas porosidad-deformación de las simulaciones realizadas en Ta y se compararon con el comportamiento del modelo de porosidad-deformación de Wunnemann et al. [217]. Se mostró que la definición a trozos de dicho modelo resulta conveniente para ajustar a los resultados con dinámica molecular. Las curvas de evolución de la porosidad con la deformación mostraron una evolución que recuerda a una función sigmoide, por lo que se propuso un nuevo modelo porosidad - deformación basado en el ajuste de una función sigmoide, se realizó un ajuste de parámetros y se mostró la viabilidad del modelo para reproducir todos los resultados de porosidad-deformación para las altas tasas de deformación exploradas en esta tesis. Se presentó además un estudio de sensibilidad de parámetros del mismo. Los resultados mostrados son alentadores y abren la posibilidad del empleo del modelo en códigos de cálculo de escala de continuo.

Como conclusiones generales de este trabajo diremos:

Se ha demostrado la viabilidad de la técnica de dinámica molecular para el estudio de espumas nanoporosas sujetas a compresión a alta tasa de deformación.

Se ha demostrado que para las altas tasas de deformación empleadas, los factores más importantes en la respuesta mecánica de las espumas nanoporosas son la fracción de porosidad y la tasa de deformación impuesta.

Se ha demostrado la inviabilidad del modelo de Gurson para las escalas espaciales y temporales exploradas, así como la capacidad de la técnica empleada para ofrecer información tendiente al mejor ajuste de modelos existentes basados en densidad de dislocaciones y específicos para altas tasas de deformación.

Se ha demostrado la capacidad del modelo de Gibson - Ashby para ajustar al comportamiento plástico en las primeras etapas de la plasticidad hasta el inicio del régimen de densificación, proponiéndose una ley de ajuste para este último régimen.

Se ha presentado un nuevo modelo de evolución de porosidad respecto a deformación basado en el ajuste de una función sigmoide, con resultados prometedores que invitan a su implementación en códigos de cálculo por la cualidad de su definición a través de una única función, continua y con derivadas primeras continuas en todo su dominio, de fácil implementación numérica.

## 7.2. Recomendaciones de trabajo futuro

Del trabajo realizado en esta tesis se desprenden algunas recomendaciones para trabajo futuro:

Los estudios presentados en el Capítulo 3 podrían extenderse de monocristales a policristales, para evaluar los efectos de los bordes de grano en los mecanismos de deformación de nanoespumas con poros esféricos.

De la caracterización experimental del Capítulo 5 surge la necesidad de llevar las simulaciones a dominios del orden de  $10^8$  átomos con simulaciones de metales bcc y fcc que reflejen no solo la morfología de la espuma real sino también se aproximen a las escalas reales de tamaño de poro, diámetro de ligamento, y tamaño de grano, no solo para probar la ley de densificación propuesta sino también para esclarecer la mecánica de la deformación de nanoespumas. Esta tarea requiere la disponibilidad de un importante recurso computacional.

Ha quedado pendiente en esta tesis la implementación del modelo sigmoideal propuesto en el Capítulo 6 dentro del código iSALE [217, 220, 221]. Aunque su implementación es sencilla, el trabajo futuro de interés radica en probar el modelo con las ecuaciones de estado típicamente utilizadas para calcular parámetros como la presión. El código en su distribución estable presenta el modelo  $\alpha - \epsilon$  para su uso con la ecuación de estado de Tillotson, por lo que se podría iniciar el trabajo con la misma para luego probar otras ecuaciones de estado de acuerdo a las necesidades concretas de los metales y solicitudes de interés.

# Apéndice A

## Ajuste de parámetros del Algoritmo de Extracción de Dislocaciones DXA

Una de las técnicas utilizadas para calcular la densidad total de dislocaciones es el algoritmo de extracción de dislocaciones, más conocido como DXA, su acrónimo en inglés para Dislocation eXtraction Algorithm [128], que resulta una técnica novedosa para extraer dislocaciones de un conjunto de datos de una simulación atomística y en forma totalmente automatizada.

Este algoritmo hizo su aparición de la mano de sus creadores, A. Stukowski y K. Albe, promediando el año 2010. En su distribución inicial se hacía hincapié en que el mismo solo había sido probado en metales fcc, sugiriéndose un conjunto de parámetros específico para el uso en dichos materiales. Ante la necesidad de aplicar el mismo en metales bcc en esta tesis, se procedió a realizar un estudio con el objetivo de buscar el mejor ajuste de parámetros estos materiales. Al momento de obtener el código para esta tesis y sus publicaciones asociadas, no había reportes sobre el uso del algoritmo en materiales bcc y aún en la actualidad, la mayoría de las publicaciones disponibles [130, 137, 144, 225–228] se han realizado luego del estudio de parámetros que se detalla a continuación.

Como primer paso, y empleando CNA, se analiza la muestra completa buscando identificar átomos en posiciones cristalinas ordenadas y átomos desordenados, los cuales forman los defectos. Luego, los átomos cristalinos son separados de aquellos desordenados por medio de una malla de interface que resulta cerrada, orientable y bifurcable. Finalmente, para cada segmento de dislocación, el algoritmo construye un circuito de Burgers. Este circuito cerrado es propagado en las dos direcciones del segmento para capturar su forma. A medida que se

avanza con el circuito en cada dirección, se obtiene como salida una representación unidimensional, una línea que representa la dislocación. Se impone un criterio de longitud máxima del circuito de Burgers y en aquellos casos donde no es posible resolver un circuito cerrado, se guarda la malla de interface para utilizarla en la representación gráfica de la muestra en forma de una superficie. Esto resulta de utilidad en casos donde hay presencia de maclas, superficies libres, bordes de grano de alto ángulo, etc.

Este algoritmo requiere cuatro parámetros de entrada, y cada uno de ellos impacta de distinta forma en el resultado del cómputo. El primero, y ya mencionado, es el radio de corte del análisis CNA. Los otros tres parámetros que deben ser especificados cuidadosamente debido a que pueden tener influencia en la densidad de dislocaciones medida son: `-maxcircuitsize`, `-extcircuitsize`, y `-coarsenlines`, que se describen a continuación. Dada la malla de interface anteriormente descrita, es posible construir un número infinito de circuitos cerrados sobre su superficie. Por razones de rendimiento computacional, DXA debe ser limitado en la longitud máxima del circuito de prueba. Esto se realiza imponiendo un límite de búsqueda controlado por el parámetro `-maxcircuitsize`, ya que controla el tamaño máximo de los circuitos de prueba sobre la malla generada por el algoritmo. Si el valor `maxcircuitsize` es muy pequeño, DXA podría no encontrar segmentos de dislocación en el cristal, ya que no podría generar un circuito de Burgers inicial sobre los defectos. Estos segmentos que “se pierden”, serán tratados como defectos distintos a una dislocación, es decir, resultarán representados por superficies, no como líneas. En el programa el valor del parámetro por defecto es 9, lo cual significa que la longitud máxima de los circuitos generados será de 9 bordes en la malla. Aunque este valor debería ser suficiente para circunscribir una dislocación típica en un cristal fcc, debemos tener en cuenta que podría ser insuficiente para otros cristales tales como los bcc, donde ciertas dislocaciones podrían tener un radio de núcleo considerablemente mayor. Para mejorar la velocidad y precisión del proceso de estudio de la dislocación, se incluye un segundo parámetro llamado `-extcircuitsize`, con un valor por defecto de 16. El mismo controla un tamaño extendido del circuito de búsqueda, que se aplica en una segunda etapa del proceso de identificación. Mientras que se espera que los núcleos de las dislocaciones sean relativamente angostos y fácilmente identificables con un circuito de pruebas corto (valor bajo de `maxcircuitsize`), en algunos puntos de la dislocación, particularmente en juntas de tres o más dislocaciones, el núcleo puede ser más ancho y exceder el límite especificado para el parámetro `-maxcircuitsize`. En estos casos, se debería permitir una extensión del circuito de



---

búsqueda, y esto efectivamente se realiza hasta un valor límite determinado por el parámetro `extcircuitsize`, de manera de superar estos puntos a lo largo de la línea. Se debe tener precaución de no especificar un valor de `-extcircuitsize` muy grande, ya que si es excesivo podría suceder que el algoritmo confunda un pequeño poro con dislocaciones con una juntura de las mismas, perdiéndose el poro. El parámetro de coarsening afecta la longitud aparente del segmento de dislocación. Un valor pequeño de `-coarsenlines` acarrea una representación ruidosa de la dislocación, con un importante serrado, lo que implica que la longitud fractal de la curva se vea aumentada. Un valor grande del mismo hará a las líneas más suaves, disminuyendo la longitud fractal del segmento. Su valor por defecto es 4.

El algoritmo fue probado con distintos conjuntos de parámetros, monitoreando su influencia en la densidad de dislocaciones calculada y la representación de los defectos. Los resultados se muestran en las figuras [A.1](#) a [A.3](#). Se puede apreciar que el incremento en los parámetros `-maxcircuitsize` y `-extcircuitsize` resulta en un incremento de la densidad de dislocaciones, mientras que un incremento en el parámetro `-coarsenlines` provoca una disminución en el valor de la densidad de dislocaciones. En la figura [A.3](#) se evidencia el efecto del parámetro `-coarsenlines` para un valor fijo de parámetros `-maxcircuitsize` y `-extcircuitsize`, tal y como fuera explicado anteriormente, cuanto más alto este parámetro, menor la densidad de dislocaciones calculada.

Como corolario, el conjunto de parámetros elegido finalmente para esta tesis y sus publicaciones (asociadas y no asociadas) es `-maxcircuitsize=18`, `-extcircuitsize=32`, `-coarsenlines=8`. El primero es el doble del valor por defecto, para permitir capturar los núcleos bcc, sensiblemente más anchos que los fcc. El segundo es también del doble del valor por defecto, para admitir junturas a partir de núcleos anchos. Se hace notar que valores de `-extcircuitsize` por encima de 32 no resultan recomendables, por razones de rendimiento computacional y de capacidad para identificar poros. Como ejemplo podemos decir que en la simulación sobre la que se hizo el estudio de parámetros, había clara presencia de porosidad remanente para una deformación del 12%, pero la misma se “perdía” utilizando valor de `-extcircuitsize` por encima de 32.

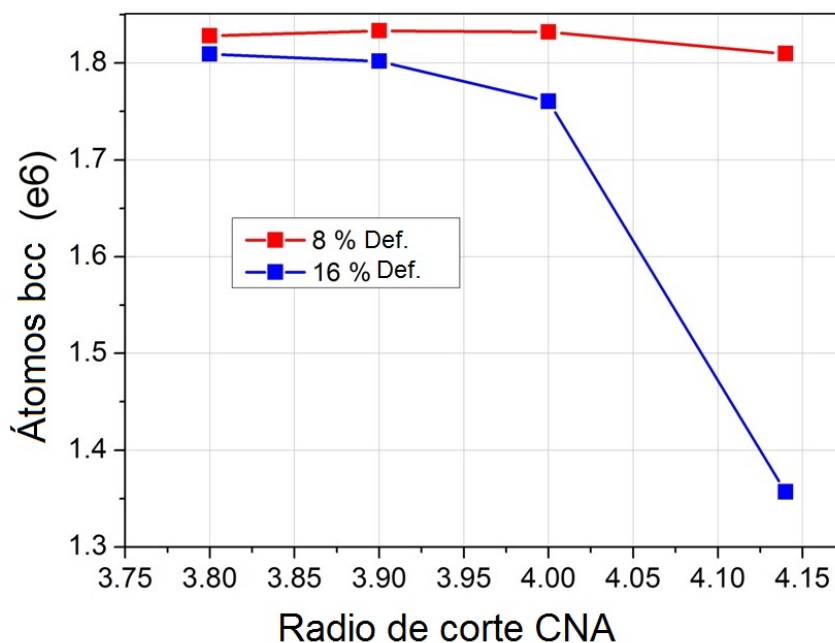


Figura A.1: Comparación del número de átomos bcc en la muestra principal a  $\dot{\epsilon} = 10^9 s^{-1}$  para dos valores de deformación empleando Análisis de Vecinos Comunes (CNA).

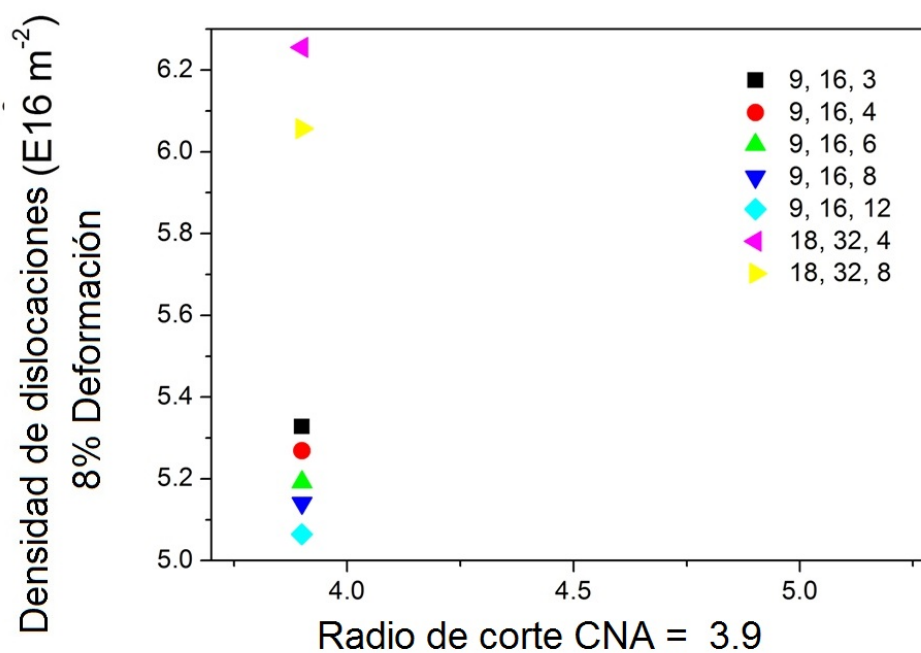
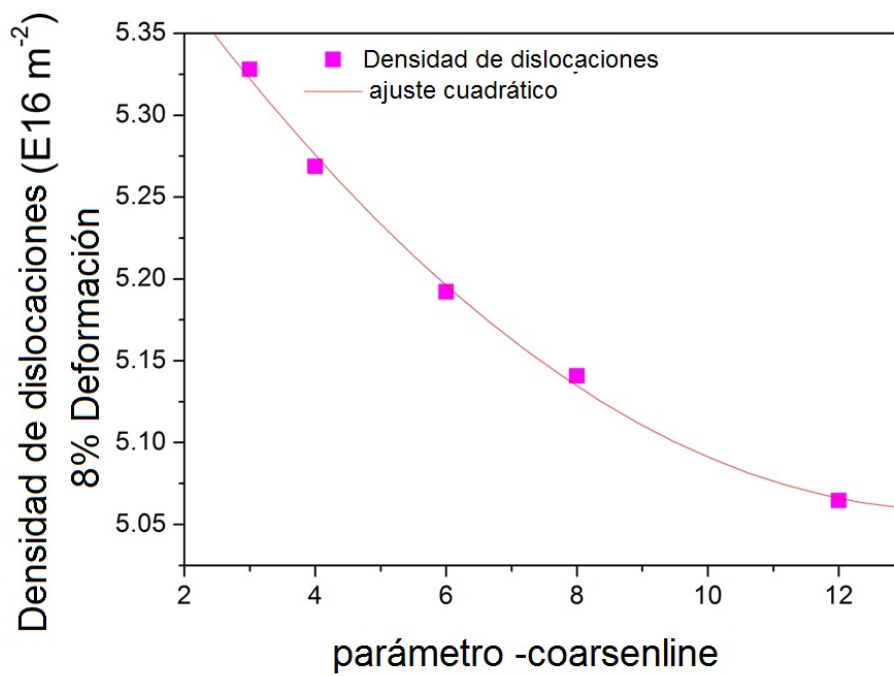


Figura A.2: Gráfica comparativa de densidad de dislocaciones en la muestra principal a  $\dot{\epsilon} = 10^9 s^{-1}$  para distintos valores de parámetros.



**Figura A.3:** Gráfica comparativa de densidad de dislocaciones en la muestra principal a  $\dot{\epsilon} = 10^9 s^{-1}$  para distintos valores de parámetro -coarsenlines.



# Bibliografía

- [1] Barton, N. R., Bernier, J. V., Becker, R., Arsenlis, A., Cavallo, R., Marian, J., *et al.* A multiscale strength model for extreme loading conditions. *Journal of Applied Physics*, **109** (7), 073501, 2011. [1](#), [16](#), [88](#), [89](#)
- [2] Tvergaard, V. Material failure by void growth to coalescence. *Advances in Applied Mechanics*, **27** (1), 83–151, 1990. [1](#), [4](#)
- [3] Bauer, R. W., Wilsdorf, H. G. Void initiation in ductile fracture. *Scripta Metallurgica*, **7** (11), 1213–1220, 1973. [1](#), [4](#)
- [4] Zinkle, S. J., Was, G. Materials challenges in nuclear energy. *Acta Materialia*, **61** (3), 735–758, 2013. [1](#), [97](#)
- [5] Beyerlein, I., Caro, A., Demkowicz, M., Mara, N., Misra, A., Uberuaga, B. Radiation damage tolerant nanomaterials. *Materials Today*, **16** (11), 443–449, 2013. [1](#), [2](#), [98](#)
- [6] Bringa, E. M., Monk, J. D., Caro, A., Misra, A., Zepeda-Ruiz, L., Duchaineau, M., *et al.* Are nanoporous materials radiation resistant? *Nano Letters*, **12** (7), 3351–3355, 2012. [2](#)
- [7] Belak, J., Cazamias, J., Chau, R., Haupt, D., Kinney, J., Kumar, M., *et al.* Incipient spallation fracture in light metals from 3d x-ray tomography, 2d microscopy, and molecular dynamic simulations. En: 11th International Conference on Fracture, Turin, Italia. 2005. [2](#)
- [8] Ahn, D., Sofronis, P., Kumar, M., Belak, J., Minich, R. Void growth by dislocation-loop emission. *Journal of Applied Physics*, **101** (6), 063514, 2007. [2](#), [20](#)
- [9] Curran, D. R., Seaman, L., Shockey, D. A. Dynamic failure in solids. *Physics Today*, **30**, 46, 1977. [2](#), [16](#)

- [10] Meyers, M., Remington, B., Maddox, B., Bringa, E. Laser shocking of materials: Toward the national ignition facility. *JOM*, **62** (1), 24–30, 2010. [3](#)
- [11] Bringa, E. M., Rosolankova, K., Rudd, R. E., Remington, B. A., Wark, J. S., Duchaineau, M., *et al.* Shock deformation of face-centered-cubic metals on subnanosecond timescales. *Nature Materials*, **5** (10), 805–809, 2006. [3](#), [59](#)
- [12] Yaakobi, B., Boehly, T., Meyerhofer, D., Collins, T., Remington, B., Allen, P., *et al.* EXAFS measurement of iron bcc-to-hcp phase transformation in nanosecond-laser shocks. *Physical Review Letters*, **95** (7), 075501, 2005. [42](#)
- [13] Fish, J. Multiscale methods: bridging the scales in science and engineering. Oxford University Press, 2009. [3](#)
- [14] Schlick, T. From macroscopic to mesoscopic models of chromatin folding. *Bridging The Scales in Science in Engineering*, págs. 514–535, 2009. [3](#)
- [15] Yip, S. Synergistic science. *Nature Materials*, **2** (1), 3–5, 2003. [3](#)
- [16] Tang, Z., Zhao, H., Li, G., Aluru, N. Finite-temperature quasicontinuum method for multiscale analysis of silicon nanostructures. *Physical Review B*, **74** (6), 064110, 2006. [4](#)
- [17] Coppens, M. Multiscale nature inspired chemical engineering. *Bridging The Scales in Science in Engineering*, 2009. [4](#)
- [18] Argon, A., Im, J., Safoglu, R. Cavity formation from inclusions in ductile fracture. *Metallurgical Transactions A*, **6** (4), 825–837, 1975. [4](#)
- [19] Johnson, J. N. Dynamic fracture and spallation in ductile solids. *Journal of Applied Physics*, **52** (4), 2812–2825, 1981.
- [20] Meyers, M. A., Taylor Aimone, C. Dynamic fracture (spalling) of metals. *Progress in Materials Science*, **28** (1), 1–96, 1983. [16](#), [18](#)
- [21] Aoki, S., Kishimoto, K., Takeya, A., Sakata, M. Effects of microvoids on crack blunting and initiation in ductile materials. *International Journal of Fracture*, **24** (4), 267–278, 1984. [4](#)
- [22] Hill, R. The Mathematical Theory of Plasticity. Oxford: Clarendon Press, 1950. [4](#), [8](#)
- [23] Timoshenko, S. Theory of Elasticity. McGraw-Hill Book Co., 1934. [4](#)

- [24] Southwell, R. V. Introduction to the Theory of Elasticity. Clarendon Press, 1936. [4](#)
- [25] Barrett, C. S., Massalski, T. B. Structure of Metals: Gystallographic Methods, Principles and Data. Pergamon Press, 1980. [5](#)
- [26] Lubarda, V. A., Meyers, M. A. On plastic void growth in strong ductile materials. *Crnogorska Akademija Nauka I Umjetnosti*, 2003. [5](#), [6](#)
- [27] Gurson, A. L. Continuum theory of ductile rupture by void nucleation and growth. part i. yield criteria and flow rules for porous ductile media. Inf. téc., Brown Univ., Providence, RI (USA). Div. of Engineering, 1975. [5](#), [7](#), [8](#), [85](#), [136](#)
- [28] Tvergaard, V. Influence of voids on shear band instabilities under plane strain conditions. *International Journal of Fracture*, **17** (4), 389–407, 1981. [7](#)
- [29] Tvergaard, V. On localization in ductile materials containing spherical voids. *International Journal of Fracture*, **18** (4), 237–252, 1982. [7](#)
- [30] Tvergaard, V., Needleman, A. Analysis of the cup-cone fracture in a round tensile bar. *Acta Metallurgica*, **32** (1), 157–169, 1984. [7](#)
- [31] Needleman, A., Tvergaard, V. An analysis of ductile rupture in notched bars. *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*, **32** (6), 461–490, 1984. [7](#), [8](#), [86](#)
- [32] Wen, J., Huang, Y., Hwang, K., Liu, C., Li, M. The modified gurson model accounting for the void size effect. *International Journal of Plasticity*, **21** (2), 381–395, 2005. [7](#), [8](#), [86](#)
- [33] Taylor, G. I. Plastic strain in metals. *Int. J. Metals*, **62**, 307–324, 1938. [7](#)
- [34] Volterra, V. Sulle distorsioni dei solidi elastici piu volte connessi. *Rend. Lincei*, págs. 14–72, 1905. [9](#)
- [35] Orowan, E. Zur kristallplastizität. i. *Zeitschrift für Physik*, **89** (9-10), 605–613, 1934. [9](#), [12](#), [14](#)
- [36] Taylor, G. I. The mechanism of plastic deformation of crystals. part i. theoretical. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Containing Papers of a Mathematical and Physical Character*, págs. 362–387, 1934. [9](#), [47](#), [62](#), [87](#)

- [37] Polanyi, M. Über eine art gitterstörung, die einen kristall plastisch machen könnte. *Zeitschrift für Physik*, **89** (9-10), 660–664, 1934. [9](#)
- [38] Cottrell, A. Dislocations and plastic flow in crystals. Clarendon. Oxford, 1953. [9](#)
- [39] Friedel, J. Dislocations. Pergamon Pr., 1964. [9](#)
- [40] Nabarro, F. R. N., Basinski, Z. S., Holt, D. The plasticity of pure single crystals. *Advances in Physics*, **13** (50), 193–323, 1964. [9](#)
- [41] Seitz, F., Read, T. Theory of the plastic properties of solids. i. *Journal of Applied Physics*, **12** (2), 100–118, 1941. [9](#)
- [42] Meyers, M. A., Armstrong, R. W., Kirchner, H. O. Mechanics and materials: fundamentals and linkages. Wiley-VCH, 1999. [9](#), [10](#), [11](#), [14](#), [15](#)
- [43] Xu, B., Yue, Z., Chen, X. Characterization of strain rate sensitivity and activation volume using the indentation relaxation test. *Journal of Physics D: Applied Physics*, **43** (24), 245401, 2010. [9](#)
- [44] Duhamel, C., Brechet, Y., Champion, Y. Activation volume and deviation from cottrell–stokes law at small grain size. *International Journal of Plasticity*, **26** (5), 747–757, 2010. [9](#)
- [45] Kamimura, Y., Edagawa, K., Takeuchi, S. Experimental evaluation of the peierls stresses in a variety of crystals and their relation to the crystal structure. *Acta Materialia*, **61** (1), 294–309, 2013. [9](#)
- [46] Rhee, M., Lassila, D. H., Bulatov, V. V., Hsiung, L., de la Rubia, T. D. Dislocation multiplication in bcc molybdenum: a dislocation dynamics simulation. *Philosophical Magazine Letters*, **81** (9), 595–605, 2001. [11](#)
- [47] Meyers, M., Voehringer, O., Chen, Y., Ankem, S., Pande, C. Advances in twinning. *Publication of TMS, Pennsylvania*, pág. 43, 1999. [12](#)
- [48] Hoge, K., Mukherjee, A. The temperature and strain rate dependence of the flow stress of tantalum. *Journal of Materials Science*, **12** (8), 1666–1672, 1977. [12](#), [13](#), [89](#), [90](#)
- [49] Chen, Y.-J., Meyers, M., Nesterenko, V. Spontaneous and forced shear localization in high-strain-rate deformation of tantalum. *Materials Science and Engineering: A*, **268** (1), 70–82, 1999. [12](#), [13](#)



- [50] Johnston, W., Gilman, J. J. Dislocation velocities, dislocation densities, and plastic flow in lithium fluoride crystals. *Journal of Applied Physics*, **30** (2), 129–144, 1959. [12](#)
- [51] Meyers, M., Jarmakani, H., Bringa, E., Remington, B. Dislocations in shock compression and release. *Dislocations in Solids*, **15**, 91–197, 2009. [12](#), [39](#)
- [52] Langer, J., Bouchbinder, E., Lookman, T. Thermodynamic theory of dislocation-mediated plasticity. *Acta Materialia*, **58** (10), 3718–3732, 2010. [14](#)
- [53] Kocks, U., Argon, A., Ashby, M. Thermodynamics and kinetics of slip, 1975. *Progress in Materials Science*, **19**. [15](#), [89](#), [90](#)
- [54] Follansbee, P., Kocks, U. A constitutive description of the deformation of copper based on the use of the mechanical threshold stress as an internal state variable. *Acta Metallurgica*, **36** (1), 81–93, 1988. [15](#), [89](#)
- [55] Hirth, J. P., Lothe, J. Theory of dislocations. John Wiley & Sons, 1982. [15](#), [33](#), [35](#)
- [56] Weertman, J. High Velocity Dislocations. En: P. G. Shewmon, V. F. Zackay (eds.) Response of Metals to High Velocity Deformation, Metallurgical Society Conferences, págs. 205–247. New York: Interscience, 1961. [16](#)
- [57] Johnson, G. R., Cook, W. H. A constitutive model and data for metals subjected to large strains, high strain rates and high temperatures. En: Proceedings of the 7th International Symposium on Ballistics, tomo 21, págs. 541–547. The Netherlands, 1983. [16](#), [89](#)
- [58] Steinberg, D., Cochran, S., Guinan, M. A constitutive model for metals applicable at high-strain rate. *Journal of Applied Physics*, **51** (3), 1498–1504, 1980. [16](#), [89](#), [90](#)
- [59] Steinberg, D., Lund, C. A constitutive model for strain rates from 10<sup>-4</sup> to 10<sup>6</sup> s<sup>-1</sup>. *Journal of Applied Physics*, **65** (4), 1528–1533, 1989. [16](#), [89](#), [91](#)
- [60] Preston, D. L., Tonks, D. L., Wallace, D. C. Model of plastic deformation for extreme loading conditions. *Journal of Applied Physics*, **93** (1), 211–220, 2003. [16](#), [89](#), [91](#), [92](#), [136](#)
- [61] Zerilli, F. J., Armstrong, R. W. Dislocation-mechanics-based constitutive relations for material dynamics calculations. *Journal of Applied Physics*, **61** (5), 1816–1825, 1987. [16](#), [89](#), [92](#)

- [62] Zerilli, F. J., Armstrong, R. W. Description of tantalum deformation behavior by dislocation mechanics based constitutive relations. *Journal of Applied Physics*, **68** (4), 1580–1591, 1990.
- [63] Armstrong, R. W., Arnold, W., Zerilli, F. J. Dislocation mechanics of copper and iron in high rate deformation tests. *Journal of Applied Physics*, **105** (2), 023511, 2009. [16](#), [89](#), [92](#)
- [64] Meyers, M. A., Gregori, F., Kad, B., Schneider, M., Kalantar, D., Remington, B., *et al.* Laser-induced shock compression of monocrystalline copper: characterization and analysis. *Acta Materialia*, **51** (5), 1211–1228, 2003. [16](#), [89](#)
- [65] Ashby, M. F. The deformation of plastically non-homogeneous materials. *Philosophical Magazine*, **21** (170), 399–424, 1970. [16](#), [17](#), [18](#), [49](#), [64](#)
- [66] Stevens, A., Davison, L., Warren, W. Spall fracture in aluminum monocrystals: a dislocation-dynamics approach. *Journal of Applied Physics*, **43** (12), 4922–4927, 1972. [16](#), [18](#)
- [67] Lubarda, V., Schneider, M., Kalantar, D., Remington, B., Meyers, M. Void growth by dislocation emission. *Acta Materialia*, **52** (6), 1397–1408, 2004. [16](#), [18](#), [19](#), [20](#)
- [68] Meyers, M., Murr, L., Staudhammer, K. Shock-wave and high-strain-rate phenomena in materials. Mercel Dekker, New York, 1992. [16](#)
- [69] Jones, D. A., Mitchell, J. W. Observations on helical dislocation in crystals of silver chloride. *Philosophical Magazine*, **3** (25), 1–7, 1958. [18](#)
- [70] Silcox, J., Hirsch, P. B. Direct observation of defects in quenched gold. *Philosophical Magazine*, **4** (37), 72–89, 1959. [18](#)
- [71] Humphreys, F. J., Hirsch, P. B. The deformation of single crystals of copper and copper-zinc alloys containing aluminum particles ii. microstructure and dislocation-particle interactions. *Proc. Roy. Soc. Lond.*, **318**, 73–92, 1970. [18](#)
- [72] Seitz, F. Prismatic dislocations and prismatic punching in crystals. *Physical Review*, págs. 723–724, 1950. [18](#)
- [73] Brown, L. M., Woolhouse, G. R. The loss of coherency of precipitates and the generation of dislocations. *Philosophical Magazine*, **21**, 329–345, 1970. [18](#)

- [74] Schneider, M. S., Kad, B., Kalantar, D. H., Remington, B. A., Kenik, E., Jarmakani, H., *et al.* Laser shock compression of copper and copper-aluminum alloys. *Int. J. Impact Engineering*, **32**, 473–507, 2005. [18](#)
- [75] Remington, T., Ruestes, C., Bringa, E., Remington, B., Lu, C., Kad, B., *et al.* Plastic deformation in nanoindentation of tantalum: A new mechanism for prismatic loop formation. *Acta Materialia*, **78**, 378–393, 2014. [18](#)
- [76] Bulatov, V. V., Wolfer, W. G., Kumar, M. Shear impossibility: Comments on “Void growth by dislocation emission” and “Void growth in metals: Atomistic calculations”. *Scripta Materialia*, **63** (1), 144–147, 2010. [18](#)
- [77] Bringa, E., Lubarda, V., Meyers, M. Response to “Shear Impossibility Comments on ‘Void growth by dislocation emission’ and ‘Void growth in metals’”. *Scripta Materialia*, **63** (1), 148–150, 2010. [18](#), [47](#), [50](#), [65](#), [72](#)
- [78] Cuitino, A., Ortiz, M. Ductile fracture by vacancy condensation in fcc single crystals. *Acta Materialia*, **44** (2), 427–436, 1996. [20](#)
- [79] Raj, R., Ashby, M. F. Intergranular fracture at elevated temperature. *Acta Metallurgica*, **23**, 653–666, 1975. [20](#)
- [80] Tvergaard, V., Niordson, C. Nonlocal plasticity effects on interaction of different size voids. *International Journal of Plasticity*, **20**, 107–120, 2004. [20](#)
- [81] Ohashi, T. Crystal plasticity analysis of dislocation emission from micro voids. *International Journal of Plasticity*, **21**, 2071–2088, 2005. [20](#)
- [82] Seppälä, E., Belak, J., Rudd, R. Onset of void coalescence during dynamic fracture of ductile metals. *Physical Review Letters*, **93** (24), 2004. [20](#)
- [83] Seppälä, E., Belak, J., Rudd, R. Three-dimensional molecular dynamics simulations of void coalescence during dynamic fracture of ductile metals. *Physical Review B*, **71** (6), 2005. [20](#)
- [84] Marian, J., Knap, J., Ortiz, M. Nanovoid cavitation by dislocation emission in aluminum. *Physical Review Letters*, **93** (16), 2004. [20](#)
- [85] Marian, J., Knap, J., Ortiz, M. Nanovoid deformation in aluminum under simple shear. *Acta Materialia*, **53** (10), 2893–2900, 2005. [20](#), [50](#), [65](#)

- [86] Srinivasan, S. G., Baskes, M. I., Wagner, G. J. Spallation of single crystal nickel by void nucleation at shock induced grain junctions. *Journal of Materials Science*, **41**, 7838–7842, 2006. [20](#)
- [87] Davila, L. P., Erhart, P., Bringa, E. M., Meyers, M. A., Lubarda, V. A., Schneider, M. S., *et al.* Atomistic modeling of shock-induced void collapse in copper. *Applied Physics Letters*, **86** (16), 161902, 2005. [20](#), [57](#)
- [88] Traiviratana, S., Bringa, E. M., Benson, D. J., Meyers, M. A. Void growth in metals: Atomistic calculations. *Acta Materialia*, **56** (15), 3874–3886, 2008. [20](#), [50](#), [72](#)
- [89] Meyers, M. A., Traiviratana, S., Lubarda, V. A., Benson, D. J., Bringa, E. M. The role of dislocations in the growth of nanosized voids in ductile failure of metals. *JOM*, **61** (2), 35–41, 2009.
- [90] Bringa, E. M., Traiviratana, S., Meyers, M. A. Void initiation in fcc metals: Effect of loading orientation and nanocrystalline effects. *Acta Materialia*, **58** (13), 4458–4477, 2010. [57](#)
- [91] Tang, Y., Bringa, E. M., Remington, B. A., Meyers, M. A. Growth and collapse of nanovoids in tantalum monocrystals. *Acta Materialia*, **59** (4), 1354–1372, 2011. [21](#), [33](#), [41](#), [42](#), [45](#), [47](#), [50](#), [53](#), [55](#), [56](#), [57](#), [58](#), [65](#), [69](#)
- [92] Tang, Y., Bringa, E. M., Remington, B., Meyers, M., Elert, M. L., Buttler, W. T., *et al.* Growth and collapse of nanovoids in tantalum monocrystals loaded at high strain rate. En: AIP Conference Proceedings-American Institute of Physics, tomo 1426, pág. 1255. 2012. [20](#), [21](#), [74](#)
- [93] Potirniche, G. P., Horstemeyer, M. F., Wagner, G. J., Gullett, P. M. A molecular dynamics study of void growth and coalescence in single crystal nickel. *International Journal of Plasticity*, **22**, 257–278, 2006. [20](#)
- [94] Horstemeyer, M. F., Baskes, M. I., Plimpton, S. J. Length scale and time scale effects on the plastic flow of FCC metals. *Ann. Math.*, **49**, 4363–4374, 2001. [20](#)
- [95] Fleck, N. A., Hutchinson, J. W. A phenomenological theory for strain gradient effects in plasticity. *Journal of Mechanics and Physics of Solids*, **41** (12), 1825–1857, 1993. [21](#)
- [96] Fleck, N., Muller, G., Ashby, M., Hutchinson, J. Strain gradient plasticity: theory and experiment. *Acta Metallurgica et Materialia*, **42** (2), 475–487, 1994. [21](#)

- [97] Ashmawi, W. M., Zikry, M. A. Single void morphological and grain-boundary effects on overall failure in F.C.C. polycrystalline systems. *Materials Science and Engineering*, **A343**, 126–142, 2003. [21](#)
- [98] Meyers, M., Mishra, A., Benson, D. Mechanical properties of nanocrystalline materials. *Progress in Materials Science*, **51** (4), 427–556, 2006. [21](#)
- [99] Belak, J. On the nucleation and growth of voids at high strain-rates. *J. Comput.-Aided Mater. Design*, **5**, 193–206, 1998. [21](#)
- [100] Rudd, R. E., Belak, J. F. Void nucleation and associated plasticity in dynamic fracture of polycrystalline copper: an atomistic simulation. *Computational Materials Science*, **24**, 148–153, 2002.
- [101] Belak, J. Molecular dynamics simulation of high strain-rate void nucleation and growth in copper. **429**, 211–214, 1998. AIP Conf. Proc.
- [102] Moriarty, J. A., Belak, J. F., Rudd, R. E., Söderlind, P., Streitz, F. H., Yang, L. H. Quantum-based atomistic simulation of materials properties in transition metals. *Journal of Physics: Condensed Matter*, **14**, 2825–2857, 2002. [21](#)
- [103] Erhart, P., Bringa, E. M., Kumar, M., Albe, K. Atomistic mechanism of shock-induced void collapse in nanoporous metals. *Phys. Rev. B*, **72** (052104), 1–4, 2005. [22](#)
- [104] Lebensohn, R., Idiart, M., Castañeda, P. P., Vincent, P.-G. Dilatational viscoplasticity of polycrystalline solids with intergranular cavities. *Philosophical Magazine*, **91** (22), 3038–3067, 2011. [22](#)
- [105] Lebensohn, R. A., Escobedo, J. P., Cerreta, E. K., Dennis-Koller, D., Bronkhorst, C. A., Bingert, J. F. Modeling void growth in polycrystalline materials. *Acta Materialia*, **61** (18), 6918–6932, 2013.
- [106] Lebensohn, R. A., Pokharel, R. Interpretation of microstructural effects on porosity evolution using a combined dilatational/crystal plasticity computational approach. *JOM*, **66** (3), 437–443, 2014. [22](#)
- [107] Danas, K., Idiart, M. I., Castañeda, P. P. A homogenization-based constitutive model for isotropic viscoplastic porous media. *International Journal of Solids and Structures*, **45** (11), 3392–3409, 2008. [22](#)

- [108] Idiart, M. I. Modeling the macroscopic behavior of two-phase nonlinear composites by infinite-rank laminates. *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*, **56** (8), 2599–2617, 2008. [22](#)
- [109] Allen, M. P., Tildesley, D. J. Computer simulation of liquids. Oxford University Press, 1989. [25](#)
- [110] Goldstein, H. Classical Mechanics, tomo 4. Pearson Education India, 1962. [26](#)
- [111] Hockney, R. W., Eastwood, J. W. Computer simulation using particles. CRC Press, 2010. [26](#)
- [112] Bulatov, V., Cai, W. Computer simulations of dislocations, tomo 3. Oxford University Press, 2006. [27](#), [28](#)
- [113] Plimpton, S. Fast parallel algorithms for short-range molecular dynamics. *Journal of Computational Physics*, **117** (1), 1–19, 1995. [30](#), [40](#), [41](#), [106](#)
- [114] Daw, M., Baskes, M. Embedded-atom method: Derivation and application to impurities, surfaces, and other defects in metals. *Physical Review B*, **29** (12), 6443–6453, 1984. [31](#), [32](#), [40](#)
- [115] Daw, M. S., Baskes, M. Semiempirical, quantum mechanical calculation of hydrogen embrittlement in metals. *Physical Review Letters*, **50** (17), 1285–1288, 1983. [31](#), [40](#)
- [116] Finnis, M., Sinclair, J. A simple empirical n-body potential for transition metals. *Philosophical Magazine A*, **50** (1), 45–55, 1984. [32](#), [86](#)
- [117] Dai, X. D., Kong, Y., Li, J. H., Liu, B. X. Extended Finnis Sinclair potential for bcc and fcc metals and alloys. *Journal of Physics: Condensed Matter*, **18** (19), 4527–4542, 2006. [32](#), [33](#), [40](#), [41](#), [47](#), [52](#), [57](#)
- [118] Hale, L. M., Zimmerman, J. A., Weinberger, C. R. Simulations of bcc tantalum screw dislocations: Why classical inter-atomic potentials predict {112} slip. *Computational Materials Science*, **90**, 106–115, 2014. [33](#)
- [119] Pan, Z., Li, Y., Wei, Q. Tensile properties of nanocrystalline tantalum from molecular dynamics simulations. *Acta Materialia*, **56** (14), 3470–3480, 2008. [33](#)
- [120] Higginbotham, A., Suggit, M. J., Bringa, E. M., Erhart, P., Hawreliak, J. A., Mogni, G., *et al.* Molecular dynamics simulations of shock-induced

- deformation twinning of a body-centered-cubic metal. *Phys. Rev. B*, **88**, 104105, Sep 2013. [33](#)
- [121] Phillips, R. Crystals, defects and microstructures: modeling across scales. Cambridge University Press, 2001. [33](#)
- [122] Hull, D., Bacon, D. J. Introduction to dislocations, tomo 257. Pergamon Press Oxford, 1984. [33](#), [34](#)
- [123] Kelchner, C., Plimpton, S., Hamilton, J. Dislocation nucleation and defect structure during surface indentation. *Physical Review B*, **58** (17), 11085–11088, 1998. [36](#)
- [124] Rodríguez Nieva, J. Simulación atomística de nano-materiales bajo condiciones extremas. Instituto Balseiro, 2010. [37](#)
- [125] Tsuzuki, H., Branicio, P. S., Rino, J. P. Structural characterization of deformed crystals by analysis of common atomic neighborhood. *Computer Physics Communications*, **177** (6), 518–523, 2007. [37](#), [38](#), [40](#), [58](#)
- [126] Honeycutt, J. D., Andersen, H. C. Molecular dynamics study of melting and freezing of small Lennard-Jones clusters. *Journal of Physical Chemistry*, **91** (19), 4950–4963, 1987. [38](#), [40](#), [58](#)
- [127] Stukowski, A., Albe, K. Dislocation detection algorithm for atomistic simulations. *Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering*, **18** (2), 025016, 2010. [38](#), [39](#)
- [128] Stukowski, A., Albe, K. Extracting dislocations and non-dislocation crystal defects from atomistic simulation data. *Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering*, **18** (8), 085001, 2010. [38](#), [39](#), [40](#), [42](#), [47](#), [59](#), [109](#), [139](#)
- [129] Stukowski, A., Bulatov, V. V., Arsenlis, A. Automated identification and indexing of dislocations in crystal interfaces. *Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering*, **20** (8), 085007, 2012. [39](#), [59](#)
- [130] Gunkelmann, N., Bringa, E. M., Tramontina, D. R., Ruestes, C. J., Suggit, M. J., Higginbotham, A., *et al.* Shock waves in polycrystalline iron: Plasticity and phase transitions. *Physical Review B*, **89** (14), 140102, 2014. [39](#), [139](#)
- [131] Tramontina, D., Erhart, P., Germann, T., Hawreliak, J., Higginbotham, A., Park, N., *et al.* Molecular dynamics simulations of shock-induced plasticity in tantalum. *High Energy Density Physics*, **10**, 9–15, 2014. [39](#)

- [132] Kalantar, D., Collins, G., Colvin, J., Eggert, J., Hawreliak, J., Lorenzana, H., *et al.* In situ diffraction measurements of lattice response due to shock loading, including direct observation of the  $\alpha$  -  $\epsilon$  phase transition in iron. *International Journal of Impact Engineering*, **33** (1-12), 343–352, 2006. [42](#)
- [133] Jarmakani, H., Bringa, E., Erhart, P., Remington, B., Wang, Y., Vo, N., *et al.* Molecular dynamics simulations of shock compression of nickel: From monocrystals to nanocrystals. *Acta Materialia*, **56** (19), 5584–5604, 2008. [76](#)
- [134] Cao, B., Bringa, E. M., Meyers, M. A. Shock compression of monocrystalline copper: Atomistic simulations. *Metallurgical and Materials Transactions A*, **38** (11), 2681–2688, 2007. [42](#)
- [135] Henderson, A. ParaView Guide, A Parallel Visualization Application. Kitware Inc., 2007. [42](#)
- [136] Stukowski, A. Visualization and analysis of atomistic simulation data with OVITO—the open visualization tool. *Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering*, **18** (1), 015012, 2010. [42](#), [106](#)
- [137] Ruestes, C., Bringa, E., Stukowski, A., Rodríguez Nieva, J., Bertolino, G., Tang, Y., *et al.* Atomistic simulation of the mechanical response of a nanoporous body-centered cubic metal. *Scripta Materialia*, **68** (10), 817–820, 2013. [43](#), [49](#), [50](#), [51](#), [135](#), [139](#)
- [138] Ling, C.-B. On the stresses in a plate containing two circular holes. *Journal of Applied Physics*, **19** (1), 77–82, 1948. [43](#), [44](#), [45](#), [46](#)
- [139] Wu, L., Markenscoff, X. Singular stress amplification between two holes in tension. *Journal of Elasticity*, **44** (2), 131–144, 1996. [43](#), [44](#), [48](#)
- [140] Callias, C., Markenscoff, X. The singularity of the stress field of two nearby holes in a planar elastic medium. *Quarterly of applied mathematics*, **51** (3), 547–557, 1993. [44](#)
- [141] Rudd, R. E. Void growth in bcc metals simulated with molecular dynamics using the Finnis–Sinclair potential. *Philosophical Magazine*, **89** (34-36), 3133–3161, 2009. [47](#), [55](#), [57](#)
- [142] Nemat-Nasser, S., Isaacs, J. B., Liu, M. Microstructure of high-strain, high-strain-rate deformed tantalum. *Acta Materialia*, **46** (4), 1307–1325, 1998. [47](#), [77](#)



- [143] Hsiung, L. L. Shock-induced phase transformation in tantalum. *Journal of Physics: Condensed Matter*, **22** (38), 385702, 2010. [47](#), [77](#)
- [144] Ruestes, C., Bringa, E., Stukowski, A., Rodríguez Nieva, J., Tang, Y., Meyers, M. Plastic deformation of a porous bcc metal containing nanometer sized voids. *Computational Materials Science*, **88**, 92–102, 2014. [48](#), [55](#), [56](#), [58](#), [59](#), [60](#), [61](#), [64](#), [67](#), [68](#), [135](#), [139](#)
- [145] Mitchell, T., Spitzig, W. Three-stage hardening in tantalum single crystals. *Acta Metallurgica*, **13** (11), 1169–1179, 1965. [47](#)
- [146] Rudd, R. E. High-rate plastic deformation of nanocrystalline tantalum to large strains: Molecular dynamics simulation. *Materials Science Forum*, **633-634**, 3–19, 2009. [47](#)
- [147] Brown, L. Constant intermittent flow of dislocations: central problems in plasticity. *Materials Science and Technology*, **28** (11), 1209–1232, 2012. [49](#), [50](#)
- [148] Gröger, R., Vitek, V. Directional versus central-force bonding in studies of the structure and glide of  $1/2 \langle 111 \rangle$  screw dislocations in bcc transition metals. *Philosophical Magazine*, **89** (34-36), 3163–3178, 2009. [49](#), [50](#), [85](#)
- [149] Ravelo, R., Germann, T., Guerrero, O., An, Q., Holian, B. Shock-induced plasticity in tantalum single crystals: Interatomic potentials and large-scale molecular-dynamics simulations. *Physical Review B*, **88** (13), 134101, 2013. [50](#), [57](#)
- [150] Vitek, V., Mrovec, M., Gröger, R., Bassani, J., Racherla, V., Yin, L. Effects of non-glide stresses on the plastic flow of single and polycrystals of molybdenum. *Materials Science and Engineering: A*, **387**, 138–142, 2004. [52](#)
- [151] Gröger, R., Racherla, V., Bassani, J., Vitek, V. Multiscale modeling of plastic deformation of molybdenum and tungsten: Ii. yield criterion for single crystals based on atomistic studies of glide of  $1/2 \langle 111 \rangle$  screw dislocations. *Acta Materialia*, **56** (19), 5412–5425, 2008.
- [152] Bassani, J., Racherla, V. From non-planar dislocation cores to non-associated plasticity and strain bursts. *Progress in Materials Science*, **56** (6), 852–863, 2011. [52](#)
- [153] Duesbery, M., Vitek, V. Plastic anisotropy in b.c.c. transition metals. *Acta Materialia*, **46** (5), 1481 – 1492, 1998. [52](#)

- [154] Sherwood, P., Guiu, F., Kim, H.-C., Pratt, P. L. Plastic anisotropy of tantalum, niobium, and molybdenum. *Canadian Journal of Physics*, **45** (2), 1075–1089, 1967. [52](#)
- [155] Cao, B., Lassila, D. H., Huang, C., Xu, Y., Meyers, M. A. Shock compression of monocrystalline copper: Experiments, characterization, and analysis. *Materials Science and Engineering: A*, **527** (3), 424 – 434, 2010. [53](#)
- [156] Nye, J. F. Physical properties of crystals: their representation by tensors and matrices. 1<sup>a</sup> ed<sup>ón</sup>. Oxford [Oxfordshire] : New York: Clarendon Press ; Oxford University Press, 1984. [53](#)
- [157] Murr, L., Meyers, M., Niou, C.-S., Chen, Y., Pappu, S., Kennedy, C. Shock-induced deformation twinning in tantalum. *Acta Materialia*, **45** (1), 157–175, 1997. [55](#)
- [158] Tramontina, D., Ruestes, C., Tang, Y., Bringa, E. Orientation-dependent response of defective tantalum single crystals. *Computational Materials Science*, **90**, 82–88, 2014. [57](#)
- [159] Florando, J. N., Barton, N. R., El-Dasher, B. S., McNaney, J. M., Kumar, M. Analysis of deformation twinning in tantalum single crystals under shock loading conditions. *Journal of Applied Physics*, **113** (8), 083522–083522, 2013. [57](#), [88](#), [89](#)
- [160] Marian, J., Cai, W., Bulatov, V. V. Dynamic transitions from smooth to rough to twinning in dislocation motion. *Nature Materials*, **3** (3), 158–163, 2004. [57](#), [65](#)
- [161] Tang, Y., Bringa, E. M., Meyers, M. A. Ductile tensile failure in metals through initiation and growth of nanosized voids. *Acta Materialia*, **60** (12), 4856 – 4865, 2012. [57](#)
- [162] Tang, Y., Bringa, E. M., Meyers, M. A. Inverse hall–petch relationship in nanocrystalline tantalum. *Materials Science and Engineering: A*, **580** (0), 414 – 426, 2013. [57](#)
- [163] Deo, C., Srolovitz, D., Cai, W., Bulatov, V. Stochastic simulation of dislocation glide in tantalum and ta-based alloys. *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*, **53** (6), 1223–1247, 2005. [57](#), [58](#)
- [164] Jin, Z., Gao, H., Gumbsch, P. Energy radiation and limiting speeds of fast moving edge dislocations in tungsten. *Physical Review B*, **77** (9), 2008. [57](#)

- [165] Shehadeh, M. A., Bringa, E. M., Zbib, H. M., McNaney, J. M., Remington, B. A. Simulation of shock-induced plasticity including homogeneous and heterogeneous dislocation nucleations. *Applied Physics Letters*, **89** (17), 171918, 2006. [59](#)
- [166] Quinney, H., Taylor, G. The emission of the latent energy due to previous cold working when a metal is heated. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A-Mathematical and Physical Sciences*, **163** (913), 157–181, 1937. [62](#), [63](#)
- [167] Higginbotham, A., Bringa, E. M., Marian, J., Park, N., Suggit, M., Wark, J. S. Simulations of copper single crystals subjected to rapid shear. *Journal of Applied Physics*, **109** (6), 063530, 2011. [62](#), [63](#)
- [168] Rittel, D., Kidane, A., Alkhader, M., Venkert, A., Landau, P., Ravichandran, G. On the dynamically stored energy of cold work in pure single crystal and polycrystalline copper. *Acta Materialia*, **60** (9), 3719 – 3728, 2012. [63](#)
- [169] Ashby, M. F., Gelles, S. H., Tanner, L. E. The stress at which dislocations are generated at a particle-matrix interface. *Philosophical Magazine*, **19** (160), 757–771, 1969. [64](#)
- [170] Ashby, M. F., Johnson, L. On the generation of dislocations at misfitting particles in a ductile matrix. *Philosophical Magazine*, **20** (167), 1009–1022, 1969. [64](#)
- [171] Lu, C., Remington, B., Maddox, B., Kad, B., Park, H., Prisbrey, S., *et al.* Laser compression of monocrystalline tantalum. *Acta Materialia*, **60** (19), 6601–6620, 2012. [77](#)
- [172] Maddox, B., Park, H.-S., Lu, C.-H., Remington, B., Prisbrey, S., Kad, B., *et al.* Isentropic/shock compression and recovery methodology for materials using high-amplitude laser pulses. *Materials Science and Engineering: A*, **578**, 354–361, 2013. [77](#)
- [173] Mi, C., Buttry, D. A., Sharma, P., Kouris, D. A. Atomistic insights into dislocation-based mechanisms of void growth and coalescence. *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*, **59** (9), 1858–1871, 2011. [85](#), [86](#)
- [174] Meyers, M. A., Chawla, K. K. Mechanical behavior of materials, tomo 547. Cambridge University Press Cambridge, 2009. [85](#), [112](#)

- [175] Huang, Y., Xue, Z., Gao, H., Nix, W., Xia, Z. A study of microindentation hardness tests by mechanism-based strain gradient plasticity. *Journal of Materials Research*, **15** (08), 1786–1796, 2000. [86](#)
- [176] Mecking, H., Kocks, U. Kinetics of flow and strain-hardening. *Acta Metallurgica*, **29** (11), 1865–1875, 1981. [87](#)
- [177] Rittel, D., Silva, M., Poon, B., Ravichandran, G. Thermomechanical behavior of single crystalline tantalum in the static and dynamic regime. *Mechanics of Materials*, **41** (12), 1323–1329, 2009. [89](#)
- [178] Bulatov, V. V., Hsiung, L. L., Tang, M., Arsenlis, A., Bartelt, M. C., Cai, W., *et al.* Dislocation multi-junctions and strain hardening. *Nature*, **440** (7088), 1174–1178, 2006. [89](#)
- [179] Lu, C.-H. Laser compression of tantalum. University of California, San Diego, 2013. [89](#)
- [180] Meyers, M. A. Dynamic behavior of materials. John Wiley & Sons, 1994. [89](#)
- [181] Remington, B. A., Allen, P., Bringa, E. M., Hawreliak, J., Ho, D., Lorenz, K. T., *et al.* Material dynamics under extreme conditions of pressure and strain rate. *Materials science and technology*, **22** (4), 474–488, 2006. [91](#), [92](#), [93](#), [95](#)
- [182] Armstrong, R., Arnold, W., Zerilli, F. Dislocation mechanics of shock-induced plasticity. *Metallurgical and Materials Transactions A*, **38** (11), 2605–2610, 2007. [93](#)
- [183] Swegle, J., Grady, D. Shock viscosity and the prediction of shock wave rise times. *Journal of Applied Physics*, **58** (2), 692–701, 1985. [93](#)
- [184] Sun, C., Bufford, D., Chen, Y., Kirk, M., Wang, Y., Li, M., *et al.* In situ study of defect migration kinetics in nanoporous Ag with enhanced radiation tolerance. *Scientific reports*, **4**, 2014. [97](#), [98](#)
- [185] Matsukawa, Y., Zinkle, S. J. One-dimensional fast migration of vacancy clusters in metals. *Science*, **318** (5852), 959–962, 2007. [98](#)
- [186] Alinger, M., Odette, G., Hoelzer, D. The development and stability of Y–Ti–O nanoclusters in mechanically alloyed Fe–Cr based ferritic alloys. *Journal of Nuclear Materials*, **329**, 382–386, 2004. [98](#)

- [187] Hoelzer, D. T., Bentley, J., Sokolov, M. A., Miller, M. K., Odette, G. R., Alinger, M. Influence of particle dispersions on the high-temperature strength of ferritic alloys. *Journal of Nuclear Materials*, **367**, 166–172, 2007.
- [188] Yamamoto, T., Odette, G. R., Miao, P., Hoelzer, D., Bentley, J., Hashimoto, N., *et al.* The transport and fate of helium in nanostructured ferritic alloys at fusion relevant he/dpa ratios and dpa rates. *Journal of Nuclear Materials*, **367**, 399–410, 2007.
- [189] Cunningham, N., Wu, Y., Etienne, A., Haney, E., Odette, G., Stergar, E., *et al.* Effect of bulk oxygen on 14ywt nanostructured ferritic alloys. *Journal of Nuclear Materials*, **444** (1), 35–38, 2014. [98](#)
- [190] Demkowicz, M., Hoagland, R., Hirth, J. Interface structure and radiation damage resistance in Cu-Nb multilayer nanocomposites. *Physical Review Letters*, **100** (13), 136102, 2008. [98](#)
- [191] Fu, E., Caro, M., Zepeda-Ruiz, L., Wang, Y., Baldwin, K., Bringa, E., *et al.* Surface effects on the radiation response of nanoporous Au foams. *Applied Physics Letters*, **101** (19), 191607–191607, 2012. [98](#)
- [192] Zepeda-Ruiz, L., Martinez, E., Caro, M., Fu, E., Caro, A. Deformation mechanisms of irradiated metallic nanofoams. *Applied Physics Letters*, **103** (3), 031909, 2013. [98](#), [112](#)
- [193] Fujita, T., Chen, M. W. Characteristic length scale of bicontinuous nanoporous structure by fast Fourier transform. *Japanese Journal of Applied Physics*, **47** (2R), 1161, 2008. [99](#)
- [194] Erlebacher, J., Sieradzki, K. Pattern formation during dealloying. *Scripta materialia*, **49** (10), 991–996, 2003. [99](#)
- [195] Abràmoff, M. D., Magalhães, P. J., Ram, S. J. Image processing with imagej. *Biophotonics International*, **11** (7), 36–43, 2004. [99](#)
- [196] Welch, P. D. The use of fast fourier transform for the estimation of power spectra: a method based on time averaging over short, modified periodograms. *IEEE Transactions on Audio and Electroacoustics*, **15** (2), 70–73, 1967. [99](#)
- [197] Ding, Y., Chen, M. Nanoporous metals for catalytic and optical applications. *MRS Bulletin*, **34** (08), 569–576, 2009. [105](#)

- [198] Snyder, J., Fujita, T., Chen, M., Erlebacher, J. Oxygen reduction in nanoporous metal–ionic liquid composite electrocatalysts. *Nature Materials*, **9** (11), 904–907, 2010.
- [199] Wittstock, A., Zielasek, V., Biener, J., Friend, C., Bäumer, M. Nanoporous gold catalysts for selective gas-phase oxidative coupling of methanol at low temperature. *Science*, **327** (5963), 319–322, 2010. [105](#)
- [200] Biener, J., Wittstock, A., Zepeda-Ruiz, L., Biener, M., Zielasek, V., Kramer, D., *et al.* Surface-chemistry-driven actuation in nanoporous gold. *Nature Materials*, **8** (1), 47–51, 2008. [105](#)
- [201] Jin, H.-J., Wang, X.-L., Parida, S., Wang, K., Seo, M., Weissmuller, J. Nanoporous au- pt alloys as large strain electrochemical actuators. *Nano letters*, **10** (1), 187–194, 2009.
- [202] Chen, L., Fujita, T., Chen, M. Biofunctionalized nanoporous gold for electrochemical biosensors. *Electrochimica Acta*, **67**, 1–5, 2012. [105](#)
- [203] Mathur, A., Erlebacher, J. Size dependence of effective young’s modulus of nanoporous gold. *Applied Physics Letters*, **90** (6), 061910, 2007. [105](#)
- [204] Biener, J., Hodge, A. M., Hayes, J. R., Volkert, C. A., Zepeda-Ruiz, L. A., Hamza, A. V., *et al.* Size effects on the mechanical behavior of nanoporous au. *Nano Letters*, **6** (10), 2379–2382, 2006. [105](#), [109](#)
- [205] Gibson, L. J., Ashby, M. F. Cellular solids: structure and properties. Cambridge University Press, 1999. [105](#), [111](#), [136](#)
- [206] Hodge, A., Biener, J., Hayes, J., Bythrow, P., Volkert, C., Hamza, A. Scaling equation for yield strength of nanoporous open-cell foams. *Acta Materialia*, **55** (4), 1343–1349, 2007. [106](#)
- [207] Feng, X.-Q., Xia, R., Li, X., Li, B. Surface effects on the elastic modulus of nanoporous materials. *Applied Physics Letters*, **94** (1), 011916, 2009.
- [208] Xia, R., Feng, X.-Q., Wang, G.-F. Effective elastic properties of nanoporous materials with hierarchical structure. *Acta Materialia*, **59** (17), 6801–6808, 2011.
- [209] Sun, X.-Y., Xu, G.-K., Li, X., Feng, X.-Q., Gao, H. Mechanical properties and scaling laws of nanoporous gold. *Journal of Applied Physics*, **113** (2), 023505, 2013. [106](#), [109](#)

- [210] Johnson, R. Phase stability of fcc alloys with the embedded-atom method. *Physical Review B*, **41** (14), 9717, 1990. [106](#)
- [211] Farkas, D., Caro, A., Bringa, E., Crowson, D. Mechanical response of nanoporous gold. *Acta Materialia*, **61** (9), 3249 – 3256, 2013. [106](#)
- [212] Stukowski, A. Computational analysis methods in atomistic modeling of crystals. *JOM*, **66** (3), 399–407, 2014. [109](#)
- [213] Edelsbrunner, H., Mücke, E. P. Three-dimensional alpha shapes. *ACM Transactions on Graphics (TOG)*, **13** (1), 43–72, 1994. [109](#)
- [214] Jin, H.-J., Kurmanaeva, L., Schmauch, J., Rösner, H., Ivanisenko, Y., Weissmüller, J. Deforming nanoporous metal: Role of lattice coherency. *Acta Materialia*, **57** (9), 2665–2672, 2009. [109](#)
- [215] Tabor, D. The hardness of metals, tomo 10. ClarendonP, 1951. [109](#)
- [216] Carroll, M., Holt, A. Static and dynamic pore-collapse relations for ductile porous materials. *Journal of Applied Physics*, **43** (4), 1626–1636, 1972. [112](#), [137](#)
- [217] Wünnemann, K., Collins, G., Melosh, H. A strain-based porosity model for use in hydrocode simulations of impacts and implications for transient crater growth in porous targets. *Icarus*, **180** (2), 514–527, 2006. [117](#), [119](#), [120](#), [123](#), [134](#), [137](#), [138](#)
- [218] Herrmann, W. Constitutive equation for the dynamic compaction of ductile porous materials. *Journal of Applied Physics*, **40** (6), 2490–2499, 1969. [118](#)
- [219] Carroll, M., Holt, A. C. Suggested modification of the p- $\alpha$  model for porous materials. *J. Appl. Phys.*, **43**, 759–761, 1972. [118](#)
- [220] Collins, G., Melosh, H., Wünnemann, K. Improvements to the  $\epsilon$ - $\alpha$  porous compaction model for simulating impacts into high-porosity solar system objects. *International Journal of Impact Engineering*, **38** (6), 434–439, 2011. [119](#), [123](#), [138](#)
- [221] Amsden, A., Ruppel, H., Hirt, C. SALE: A simplified ALE computer program for fluid flow at all speeds. US Department of Commerce, National Technical Information Service, 1980. [121](#), [138](#)
- [222] Verhulst, P.-F. Recherches mathématiques sur la loi d'accroissement de la population. *Nouveaux Mémoires de l'Académie Royale des Sciences et Belles-lettres de Bruxelles*, **18**, 14–54, 1845. [121](#)

- [223] Johnson, M. L. Why, when, and how biochemists should use least squares. *Analytical Biochemistry*, **206** (2), 215–225, 1992. [123](#)
- [224] Systat Software, I. Tablecurve 2d v5. 01 for Windows© 2002., 2002. [123](#)
- [225] Gunkelmann, N., Bringa, E., Kang, K., Ackland, G., Ruestes, C., Urbassek, H. Polycrystalline iron under compression: Plasticity and phase transitions. *Physical Review B*, **86** (14), 2012. [139](#)
- [226] Gao, Y., Ruestes, C. J., Urbassek, H. M. Nanoindentation and nanoscratching of iron: Atomistic simulation of dislocation generation and reactions. *Computational Materials Science*, **90**, 232–240, 2014.
- [227] Ruestes, C., Stukowski, A., Tang, Y., Tramontina, D., Erhart, P., Remington, B., *et al.* Atomistic simulation of tantalum nanoindentation: Effects of indenter diameter, penetration velocity, and interatomic potentials on defect mechanisms and evolution. *Materials Science and Engineering: A*, **613**, 390–403, 2014.
- [228] Gao, Y., Ruestes, C. J., Tramontina, D. R., Urbassek, H. M. Comparative simulation study of the structure of the plastic zone produced by nanoindentation. *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*, **75**, 58–75, 2015. [139](#)



# Publicaciones asociadas

1. Atomistic simulation of the mechanical response of a nanoporous body-centered cubic metal. **Scripta Materialia**, **68(10)**, **817-820.**, 2013
2. Plastic deformation of a porous bcc metal containing nanometer sized voids. **Computational Materials Science**, **88**, **92-102.**, 2013
3. Orientation-dependent response of defective Tantalum single crystals. **Computational Materials Science**, **90**, **82-88.**, 2014
4. Atomistic simulation of the mechanical properties of nanoporous gold. **Acta Materialia**, **80**, **67-76.**, 2014

Provided for non-commercial research and education use.  
Not for reproduction, distribution or commercial use.



This article appeared in a journal published by Elsevier. The attached copy is furnished to the author for internal non-commercial research and education use, including for instruction at the authors institution and sharing with colleagues.

Other uses, including reproduction and distribution, or selling or licensing copies, or posting to personal, institutional or third party websites are prohibited.

In most cases authors are permitted to post their version of the article (e.g. in Word or Tex form) to their personal website or institutional repository. Authors requiring further information regarding Elsevier's archiving and manuscript policies are encouraged to visit:

<http://www.elsevier.com/copyright>



ELSEVIER

Available online at [www.sciencedirect.com](http://www.sciencedirect.com)

SciVerse ScienceDirect

Scripta Materialia 68 (2013) 817–820

[www.elsevier.com/locate/scriptamat](http://www.elsevier.com/locate/scriptamat)

## Atomistic simulation of the mechanical response of a nanoporous body-centered cubic metal

C.J. Ruestes,<sup>a,\*</sup> E.M. Bringa,<sup>a,b</sup> A. Stukowski,<sup>c</sup> J.F. Rodríguez Nieva,<sup>d</sup> G. Bertolino,<sup>e</sup>  
Y. Tang<sup>f</sup> and M.A. Meyers<sup>f</sup>

<sup>a</sup>Instituto de Ciencias Básicas, Univ. Nac. de Cuyo, Mendoza 5500, Argentina

<sup>b</sup>CONICET, Mendoza 5500, Argentina

<sup>c</sup>Lawrence Livermore National Laboratory, Livermore, CA 94550, USA

<sup>d</sup>Massachusetts Institute of Technology, MA 02139, USA

<sup>e</sup>CONICET - Centro Atómico Bariloche, Bariloche 8400, Argentina

<sup>f</sup>University of California, San Diego, La Jolla, CA 92093, USA

Received 18 December 2012; revised 28 January 2013; accepted 31 January 2013

Available online 9 February 2013

Uniaxial strain compression of a Ta monocrystal containing randomly placed nanovoids was studied using molecular dynamics simulations. Interacting voids decrease the stress required for the onset of plasticity, in comparison with earlier studies for isolated voids. Dislocations resulting from loading are emitted from void surfaces as shear loops, with their interactions leading to hardening. Plastic activity leads to a decrease in porosity, with voids disappearing at 14% strain. The resulting dislocation densities agree well with experimental results.

© 2013 Acta Materialia Inc. Published by Elsevier Ltd. All rights reserved.

**Keywords:** Molecular dynamics; Dislocations; Nanoporous; Nanovoid

Materials with nanoporosity have unique characteristics that render them potentially attractive for advanced applications, for instance requiring exceptional mechanical properties [1] or radiation resistance [2]. Nanoporosity can arise from mechanical failure, as in incipient spall [3], from radiation damage [4] or as a result of their fabrication process itself, as in powder sintering or dealloying [1].

Understanding the mechanical deformation of such nanofoams should help in the design of materials with improved mechanical properties. Mechanical deformation of such nanofoams under extreme conditions is not well understood because experiments that probe pressure-induced nanovoid collapse at the relevant nanoscopic length and ultrashort time scales are extremely difficult with current set-ups, while continuum models might not work at the nanoscale. In recent years, laser-driven shock waves with strain rates of  $10^7$ – $10^9$  s<sup>-1</sup> have been used to investigate the dynamic behavior of a number of bulk materials [5–10], including body-

centered cubic (bcc) metals like tantalum [5], vanadium [7] and iron [10]. The use of atomistic molecular dynamics (MD) simulations in conjunction with these experiments has led to the elucidation of important mechanisms of plastic deformation operating in these regimes [9], and to the creation of new constitutive models [11,12].

Here we extend our previous MD simulations of the collapse of a single nanovoid in both face-centered cubic [13,14] and bcc [15,16] metals to the collapse of a collection of nanovoids in a bulk bcc Ta sample. There are several atomistic studies of single void collapse at high strain rates [17–19], including a quasi-continuum study [20], but relatively few studies for a collection of voids [21–23]. This work focuses on dislocation activity and the resulting stress relaxation, which has not been discussed in depth in the studies mentioned above.

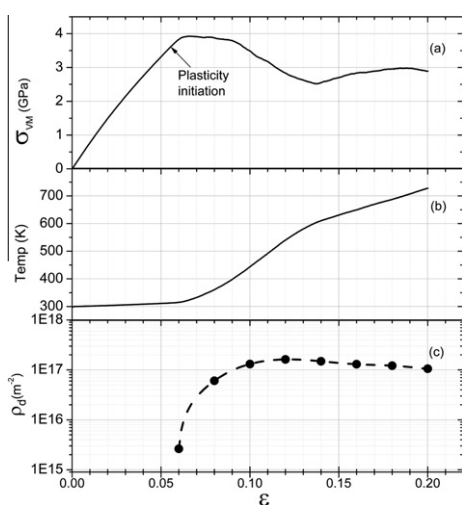
The molecular dynamics code LAMMPS [24] was used in this study to perform deformation simulations with the extended Finnis–Sinclair potential for Ta by Dai et al. [25]. This potential gives the correct volume–pressure relation up to pressures of few hundred gigapascals [25] according to static equilibrium simulations.

\* Corresponding author. Tel.: +1 8589008425; e-mail: [cjruestes@hotmail.com](mailto:cjruestes@hotmail.com)

However, non-equilibrium shock simulations, where defects or new phases can nucleate, impose additional demands on empirical potentials [26–29]. We tested the potential by Dai et al. [25] up to 60 GPa, since our simulations did not go beyond 50 GPa. We did not find any signature of artificial behavior, like soft-phonon modes [27] or solid–solid phase transitions [29].

The cubic simulation domain contained a tantalum single crystal of  $100 \times 100 \times 100$  unit cells, with 10 randomly distributed spherical voids of  $\sim 3.3$  nm radius, having an average distance between centers of  $\sim 17$  nm. This corresponds to a void volume fraction of 4.1%. Periodic boundary conditions were applied in all directions. The domain was subjected to uniaxial compressive strain along the [001] direction, with zero lateral strain to mimic shock experiments [5–10]. The simulation was conducted at a strain rate of  $10^9 \text{ s}^{-1}$  (200 ps, 20% volumetric strain) and at an initial temperature of 300 K. The sample was equilibrated to reach zero pressure and the prescribed initial temperature prior to the application of the uniaxial strain. In order to capture temperature effects related to plasticity, no temperature control was used during loading. Identification of defects was done using the common neighbor analysis method [30,31] and the dislocation extraction algorithm (DXA) [32]. The latter enables one to identify line and surface defects and to measure dislocation densities. Visualization of the defects was performed using ParaView [33].

The von Mises stress is shown in Figure 1a, with the temperature evolution shown in Figure 1b. The stress in the loading direction,  $\sigma_{ZZ}$ , can be compared to values by Tang et al. [15] for a cube of the same dimensions with a single void of 3.3 nm radius in the center of the simulation cell. This stress is lower in the sample with 10 voids than in the single void sample ( $\sigma_{1v}/\sigma_{10v} \sim 1.2$ ). This decrease in the stress for the onset of plasticity is due to the interaction between voids: at the same remote applied



**Figure 1.** (a) von Mises stress–strain curve. The strain at which defects start nucleating is indicated by an arrow. Strain hardening is noticeable at strains larger than 0.14, consistent with the complete collapse of the voids. (b) Temperature evolution shows the effect of plasticity on the global heating of the sample. The slope changes significantly when plasticity begins. (c) Dislocation density measured using the DXA.

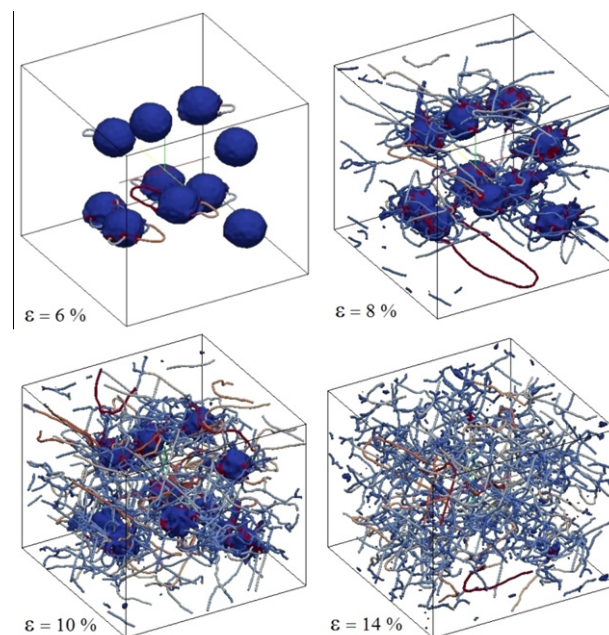
stress, the local stresses are different due to the overlap and additive nature of the strain fields.

The evolution of the von Mises stress–strain response begins with an elastic stage, up to a strain of 0.055. As the stress resulting from the applied strain increases, dislocations begin to nucleate on the atomic steps found on the void surfaces, often referred as ledges [13], and start moving. This marks the onset of plasticity, as shown with an arrow in Figure 1a. There is an associated temperature increase due to the dissipative nature of dislocation motion, shown in Figure 1b.

Once the maximum flow stress is reached, a plateau is seen in the stress–strain curve prior to an incipient relaxation up to a strain of 0.14. Upon subsequent straining, the flow stress begins to increase again. The onset of strain hardening coincides with the collapse of voids, as shown below. Dislocations evolve rapidly following nucleation, as shown in Figure 2. Plastic deformation proceeds through the emission of perfect dislocation shear loops from void surfaces, with loop extremities terminating at void surfaces in a mechanism which has been already discussed by Bringa et al. [14] and Tang et al. [15]. The dislocation loops are the same as the ones identified by Rudd [17] and Tang et al. [15]. The loop planes are  $\{0\bar{1}1\}$  and the Burgers vectors of the dislocations are  $1/2 \langle 111 \rangle$ .

The edge components of the dislocations have a higher mobility and advance rapidly, leaving behind straight screw dislocation segments. At a strain of 0.07, loops form junctions with dislocations emitted from adjacent voids, generating a complex dislocation forest. The collapse of the voids progresses with the continued emission, propagation and interaction of dislocations (strains of 0.075–0.10).

Several experimental studies show the presence of twins in Ta samples deformed at high strain rates



**Figure 2.** Development of the dislocation forest. A 2% strain increment corresponds to 20 ps of time evolution. Note the long screw segments, also seen in experimentally recovered samples. No porosity is seen at 14% strain, as discussed in the text.

[3,34]. However, we cannot find evidence of twinning in the current simulations. This is probably due to the high density of dislocation sources provided by void surfaces, which relax the deviatoric stresses and inhibit plastic deformation by twins.

We measured dislocation densities using the DXA [32]. The densities obtained with the DXA are not affected by the presence of non-dislocation defects, which are effectively eliminated by means of a Burgers circuit test. Figure 1c shows the measured dislocation density. Once plasticity starts, the total dislocation density rapidly reaches values consistent with those of highly work-hardened metals ( $10^{15}$ – $10^{17}$  m<sup>-2</sup>).

Nemat-Nasser et al. [35] obtained dislocation densities up to  $10^{17}$  m<sup>-2</sup> for polycrystalline Ta experimental tests at a strain rate above  $5 \times 10^4$  s<sup>-1</sup>. Hsiung [34] recently achieved dislocation densities above  $10^{16}$  m<sup>-2</sup> for pure Ta explosively shocked at peak pressures of 30 GPa.

The strain hardening of tantalum has been studied with quasi-static experiments [36] and simulations of nanocrystals (nc) [37]. Both works report the achieved hardening effect in terms of the shear modulus,  $G$ . The shear modulus taken for our characterization is 87.4 GPa, corresponding to the  $C_{44}$  value reported in Ref. [25] for the extended Finnis–Sinclair potential. For our simulations, two regions were identified; the first was for strain values from 0.14 to 0.155, with a hardening slope of  $0.18G$ . The second region of strain hardening corresponds to strain values from 0.16 to 0.185, with a lower hardening,  $0.06G$ . The factor 40 difference between our high-strain-rate simulations and the quasi-static experiments [36] can be explained by the strain rate effects. The factor of 4 between our single crystal and the nc simulations [37] is likely due to additional grain boundary relaxation processes in the nc sample.

In an attempt to characterize the strain hardening behavior of the sample, the von Mises stress is related to the calculated dislocation density in Figure 3, where we also include the dependence predicted by a simple Taylor hardening model [38]:

$$\sigma = \sigma_0 + K \cdot G \cdot b \cdot \rho_d^{1/2} \quad (1)$$

with  $K$  a constant typically taken as 0.25 for dislocation densities around  $10^{16}$  m<sup>-2</sup> [39]. A term accounting for

frictional stress acting on an isolated dislocation,  $\sigma_0$ , is routinely added to the original Taylor equation. This term is taken, as a first approximation, as the Peierls–Nabarro stress for Ta, with a calculated value of 3.76 GPa [40]. It can be seen that the Taylor stress is somewhat lower in our simulations. The degree of work hardening is higher for the Taylor prediction. In the Taylor approach, the geometrically necessary dislocation emission is not incorporated and the dislocation density is an arbitrary function of strain. Taylor hardening comes from interaction among dislocations, but in the current simulations the stress level is also determined by emission of dislocation loops from voids. We have a softening mechanism: new dislocation generation from void surfaces and their motion, which relaxes the shear stress stress. The initial porosity of the sample was 4.1% and its evolution is plotted in Figure 4, together with a purely elastic approximation. Up to 6% strain (60 ps), the porosity decreases with a slope slightly larger than the one corresponding to the elastic approximation. In the range from 6 to 10% strain, the porosity suffers a steep decrease in a short time frame (40 ps), consistent with dislocation-mediated void collapse [41]. In agreement with Tang et al. [15] and Marian et al. [20], loops remain attached to void surfaces during uniaxial compression [14]. Voids collapse completely at a strain of 14% (140 ps); at this point, the strain hardening effect becomes noticeable in the stress–strain plot (Fig. 1a).

In summary, this study has demonstrated that nano-void configurations lead to an elastoplastic response that is significantly different from that of a monocrystal by virtue of the generation of shear dislocation loops, which propagate and interact. The methodology of this study could lead to an understanding of the mechanical response of nanofoams, which have a significant potential for use by virtue of the nanoscale effects [1,2]. MD simulations show that plastic deformation proceeds by the emission of dislocation loops from ledges present on the void surfaces, and by their propagation and interaction as they encounter loops from adjacent voids. The dislocation density rises rapidly as voids start to shrink. The strain level at which defects start to nucleate is about 80% of the value reported by Tang et al. [15] for a single void in Ta subject to uniaxial compression, due to void–void interactions. Total dislocation densities are

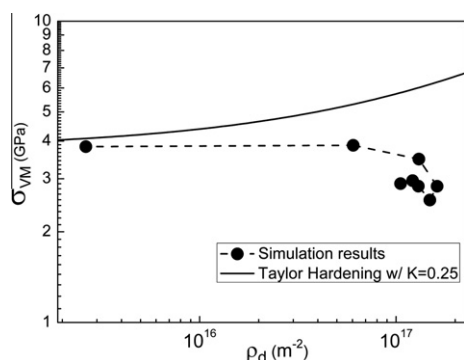


Figure 3. von Mises stress as function of the total dislocation density, compared with a Taylor hardening model with  $K = 0.25$  [39] and an initial stress equal to the Peierls–Nabarro stress [40].

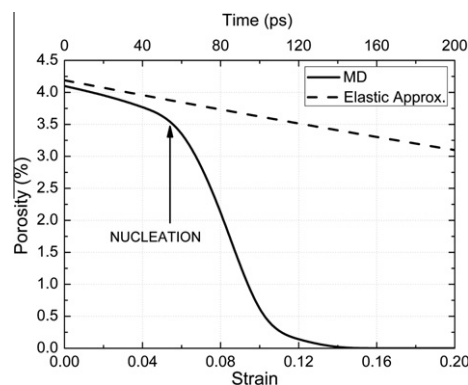


Figure 4. Porosity evolution during compression as a function of time and strain.

$10^{16}$ – $10^{17}$  m<sup>-2</sup>, in agreement with experimental results for deformation of Ta at high strain rate [36,37]. No twinning was observed, in agreement with simulations of uniaxial compression of single voids in Ta [15]. The behavior of the von Mises stress related to the total dislocation density observed above 0.14 strain is lower than predicted by a simple Taylor hardening model or in conventional tensile or compressive tests. This is a consequence of the multiple dislocation sources provided by the voids, which decrease the necessity for multiplication and rapid density increase in plastic deformation of bulk (void-free) monocrystals, and of the shrinking of voids with a reduction of the overall volume.

C.J.R. is grateful for the support of a PFDT scholarship. E.M.B. and C.J.R. are grateful for support from grants PICT2008-1325, PICT2009-0092 and SeC-TyP-UNCuyo. Y.T. and M.A.M. thank the UC Research Labs for a grant. Discussions with V. Lubarda and X. Markenscoff are kindly acknowledged.

- [1] J. Biener, A.M. Hodge, J.R. Hayes, C.A. Volkert, L.A. Zepeda-Ruiz, A.V. Hamza, F.F. Abraham, *Nano Lett.* 6 (2006) 2379.
- [2] E.M. Bringa, J.D. Monk, A. Caro, A. Misra, L. Zepeda-Ruiz, M. Duchaineau, F. Abraham, M. Nastasi, S.T. Picraux, Y.Q. Wang, D. Farkas, *Nano Lett.* 12 (2012) 3351.
- [3] G.T. Gray III, A.D. Rollett, in: R. Asfahani, E. Chen, A. Crowson (Eds.), *High Strain Rate Behavior of Refractory Metals and Alloys*, TMS, Warrendale, PA, 1992, pp. 303–315.
- [4] R.M. Mayer, L.M. Brown, *J. Nucl. Mater.* 1–2 (1980) 46.
- [5] C.H. Lu, B.A. Remington, B.R. Maddox, B. Kad, H.S. Park, S.T. Prisbrey, M.A. Meyers, *Acta Mater.* 60 (2012) 6601.
- [6] E. Loomis, D. Swift, J. McNaney, H. Lorenzana, P. Peralta, *Acta Mater.* 56 (2008) 3647.
- [7] D.H. Kalantar, G.W. Collins, J.D. Colvin, J.H. Eggert, J. Hawreliak, H.E. Lorenzana, M.A. Meyers, R.W. Minich, K. Rosolankova, M.S. Schneider, J.S. Stolken, J.S. Wark, *Int. J. Impact Eng.* 33 (2006) 343.
- [8] H.N. Jarmakani, E.M. Bringa, P. Erhart, B.A. Remington, Y.M. Wang, N.Q. Vo, M.A. Meyers, *Acta Mater.* 56 (2008) 5584.
- [9] B. Cao, E.M. Bringa, M.A. Meyers, *Metall. Mater. Trans. A* 38 (2007) 2681.
- [10] B. Yaakobi, T.R. Boehly, D.D. Meyerhofer, T.J.B. Collins, B.A. Remington, P.G. Allen, S.M. Pollaine, H.E. Lorenzana, J.H. Eggert, *Phys. Rev. Lett.* 95 (2005) 075501.
- [11] N.R. Barton, J.V. Bernier, R. Becker, A. Arsenlis, R. Cavallo, J. Marian, M. Rhee, H.-S. Park, B.A. Remington, R.T. Olson, *J. Appl. Phys.* 109 (2011) 073501.
- [12] R.A. Lebensohn, E.M. Bringa, A. Caro, *Acta Mater.* 55 (2007) 261.
- [13] E.M. Bringa, S. Traiviratana, M.A. Meyers, *Acta Mater.* 58 (2010) 4458–4477.
- [14] E.M. Bringa, V.A. Lubarda, M.A. Meyers, *Scr. Mater.* 63 (2010) 148.
- [15] Y. Tang, E.M. Bringa, B.A. Remington, M.A. Meyers, *Acta Mater.* 59 (2011) 1354.
- [16] Y. Tang, E.M. Bringa, M.A. Meyers, *Acta Mater.* 60 (2012) 4856.
- [17] R.E. Rudd, *Philos. Mag.* 89 (2009) 3133.
- [18] L.P. Dávila, P. Erhart, E.M. Bringa, M.A. Meyers, V.A. Lubarda, M.S. Schneider, R. Becker, M. Kumar, *Appl. Phys. Lett.* 86 (2005) 161902.
- [19] T. Hatano, *Phys. Rev. Lett.* 92 (2004) 015503.
- [20] J. Marian, J. Knap, M. Ortiz, *Acta Mater.* 53 (2005) 2893.
- [21] E.T. Seppälä, J.F. Belak, R.E. Rudd, *Phys. Rev. B* 71 (2005) 064112.
- [22] P. Erhart, E.M. Bringa, M. Kumar, K. Albe, *Phys. Rev. B* 72 (2005) 052104.
- [23] T.C. Germann, K. Kadau, P.S. Lomdahl, in: *Proceedings of IEEE/ACM Supercomputing*, 2005.
- [24] S.J. Plimpton, *J. Comp. Phys.* (1995) 117.
- [25] X.D. Dai, Y. Kong, J.H. Li, B.X. Liu, *J. Phys.: Condens. Matter.* 18 (2006) 4527.
- [26] E.M. Bringa, J.U. Cazamias, P. Erhart, J. Stölken, N. Tanushev, B.D. Wirth, R.E. Rudd, M.J. Caturla, *J. Appl. Phys.* 96 (2004) 3793.
- [27] G. Kimminau, P. Erhart, E.M. Bringa, B. Remington, J.S. Wark, *Phys. Rev. B* 81 (2010) 092102.
- [28] R.F. Zhang, J. Wang, I.J. Beyerlein, T.C. Germann, *Philos. Mag. Lett.* 91 (2011) 731.
- [29] R. Ravelo, Q. An, T.C. Germann, B.L. Holian, *AIP Conf. Proc.* 1426 (2012) 1263.
- [30] D. Faken, H. Jónsson, *Comput. Mater. Sci.* 2 (1994) 279.
- [31] H. Tsuzuki, P.S. Branicio, J.P. Rino, *Comput. Phys. Comm.* 177 (2007) 518.
- [32] A. Stukowski, K. Albe, *Model. Simul. Mater. Sci. Eng.* 18 (2010) 085001.
- [33] A. Henderson, *ParaView Guide, A Parallel Visualization Application*. Kitware Inc., 2007.
- [34] L.L. Hsiung, *J. Phys.: Condens. Matter.* 22 (2010) 385702.
- [35] S. Nemat-Nasser, J.B. Isaacs, M. Liu, *Acta Mater.* 46 (1998) 1307.
- [36] T.E. Mitchell, W.A. Spitzig, *Acta Metall.* 13 (1965) 116979.
- [37] R.E. Rudd, *Mater. Sci. Forum* 633–634 (2010) 3.
- [38] G.I. Taylor, *Proc. R. Soc. London, A* 145 (1934) 362.
- [39] L.M. Brown, *Mater. Sci. Technol. Ser.* 28 (2012) 1209.
- [40] R. Gröger, V. Vitek, *Philos. Mag.* 89 (2009) 3163.
- [41] S. Traiviratana, E.M. Bringa, D.H. Benson, M.A. Meyers, *Acta Mater.* 56 (2008) 3874.



## Plastic deformation of a porous bcc metal containing nanometer sized voids



C.J. Ruestes<sup>a,e,f,\*</sup>, E.M. Bringa<sup>a,b</sup>, A. Stukowski<sup>c</sup>, J.F. Rodríguez Nieva<sup>d</sup>, Y. Tang<sup>f</sup>, M.A. Meyers<sup>f</sup>

<sup>a</sup> Instituto de Ciencias Básicas, Univ. Nac. de Cuyo, Mendoza 5500, Argentina

<sup>b</sup> CONICET, Mendoza 5500, Argentina

<sup>c</sup> Darmstadt University of Technology, Darmstadt, Germany

<sup>d</sup> Massachusetts Institute of Technology, MA 02139, USA

<sup>e</sup> Instituto Balseiro, Univ. Nac. de Cuyo, Bariloche 8400, Argentina

<sup>f</sup> University of California, San Diego, La Jolla, CA 92093, USA

### ARTICLE INFO

#### Article history:

Received 29 October 2013

Received in revised form 31 January 2014

Accepted 28 February 2014

#### Keywords:

Molecular dynamics

Dislocations

Nanoporous

Nanovoid

### ABSTRACT

Nanoporous materials, can present an outstanding range of mechanical properties. Both molecular dynamics and dislocation analysis were used to evaluate and quantify the evolution of plasticity in a porous Ta single crystal containing randomly placed voids with 3.3 nm radii and average initial porosity of 4.1%, when subjected to uniaxial compressive strain. Nanovoids act as effective sources for dislocation emission. Dislocation shear loops nucleate at the surface of the voids and expand by the advance of the edge component. The evolution of dislocation configuration and densities were predicted by the molecular dynamics calculations and successfully compared to an analysis based on Ashby's concept of geometrically-necessary dislocations. Resolved shear stress calculations were performed for all bcc slip systems and used to identify the operating Burgers vectors in the dislocation loops. The temperature excursion during plastic deformation was used to estimate the mobile dislocation density which is found to be less than 10% of the total dislocation density.

© 2014 Elsevier B.V. All rights reserved.

### 1. Introduction

Metallic foams exhibit an outstanding range of properties obtained through the tailoring of void configuration and size [1–4]. The reduction in size of the voids in metals leads to high strength levels that are enabled by nanoscale effects. Biener et al. [1] demonstrated that nanoporous gold can reach a flow stress of 4.5 GPa. This is akin to the results of nanopillar strength by Greer et al. [5] and Nix et al. [6]. Kim et al. [7] also showed strong size effects in nanopillars (both in compression and tension) for various bcc metals, including Ta. In addition to the high strength achieved in nanofoams, their effectiveness in radiation resistance has been proposed. This is due to the size of the ligaments which, if properly chosen, produces a “self-healing” foam [3]. The nanoscale foams inhibit the formation of the collision cascade by providing sinks for the radiation induced defects. In addition to high porosity metallic foams as the ones described above, there are samples with low porosity at the nanoscale, like radiation damaged samples [8],

or pre-spalled samples [9,10], where mechanical properties of samples are also of interest.

In the last few decades there has been a tremendous advance in the understanding of plasticity under extreme conditions such as the high pressures and strain rates achievable by shock compression. The extremely high strain rates obtained with laser compression ( $10^7$ – $10^9$  s<sup>-1</sup>) and the ultrashort durations (1–10 ns) of the pressure pulse render this technique a unique tool to explore extreme regimes of plastic deformation, pressure, strain rate and temperature. Although plastic deformation is being studied intensively experimentally through the characterization of recovered specimens, direct simulations provide important insights into the dynamic processes of plastic deformation. Experiments that probe pressure-induced nanovoid collapse at the relevant nanoscopic length and ultrashort time scales are extremely difficult or impossible with current set-ups, while continuum models might not work at the nanoscale. Reisman et al. [8] measured VISAR profiles of a sample with a collection of radiation-induced voids, and were able to reasonably fit their data using a dislocation-based model with a size-dependent plastic threshold for the voids. Several authors [11–13] showed how molecular dynamics simulations can be coupled with laser-driven shock experiments to provide

\* Corresponding author at: University of California, San Diego, La Jolla, CA 92093, USA. Tel.: +1 858 900 8425.

E-mail address: [cjruestes@hotmail.com](mailto:cjruestes@hotmail.com) (C.J. Ruestes).

insight into the plastic deformation mechanisms in such extreme regimes.

Despite these advances, nano-scale plasticity under extreme conditions remains poorly understood for bulk materials, and even more so for materials including porosity, where there are relatively few studies. Nanoscale porosity appears in many different scenarios: radiation damage [8], laser ablation [14], incipient spall [9], metallic and non-metallic nanofoams [15], etc. The understanding of the role of porosity on mechanical behavior is important for the assessment and development of materials such as metallic foams [1], and materials for new fission and fusion reactors [3], with improved mechanical properties.

Although there are a number of studies focusing on single voids in fcc [16–20] and bcc metals [21–25], void assemblies and the more general problem of a porous metal have not yet been thoroughly investigated in simulations, except for relatively few studies [10,18,26,27].

We aim to develop a mechanistic understanding of the micro-structural changes induced by high strain rate compression of a material with nanoscale porosity. For that purpose, and given the typical size limitations of molecular dynamics, we chose to conduct this study by adding a few nanovoids to a bulk bcc Ta sample reaching a relatively low porosity (~4%) [26]. We found that dislocation production leads to an anomalous Taylor type relationship between dislocation density and stress, and that porosity collapse was directly related to plastic activity. In this study we focus on a detailed analysis of dislocation activity including activated dislocation systems and dislocation velocity, and present models to account for the lower plastic threshold, as compared to the case of a single void, and for the resulting density of geometrically necessary dislocations (GNDs). We also analyze plastic heating during void collapse and several other aspects of the evolution of the sample under compression. Although we are focusing here on a material with a low void fraction, the size of the voids and the acquired ligaments can be compared to those found in novel yet-laboratory scale nanofoams and therefore get that the conclusions reached herein can be extrapolated to higher porosities, in the regime of importance for both mechanical performance and radiation resistance.

## 2. Computational modeling

The compression simulations were performed with LAMMPS [28] and bcc Ta was modeled with an extended Finnis–Sinclair potential [29]. Based on static equilibrium simulations, this potential predicts pressure–volume relations comparable to experimental data [29]. It gives generalized stacking-fault energies comparable with ab initio results [24], and it has been used in previous work on void collapse [24–26], as well as rapid compression of bcc metals [30,31]. Non-equilibrium shock simulations are a challenge for empirical potentials because solid–solid phase transitions [32,33] or soft-phonon modes [34] may appear artificially. No artificial behavior that may affect our simulations is known for pressures under 60 GPa, being 50 GPa the maximum pressure reached in our studies.

The simulation domain was initially set up as a cubic sample containing  $100^3$  unit cells. Ten spherical voids with radii of ~3.3 nm were created inside the sample, with an average distance (between void surfaces) of 10.5 nm, resulting in a 4.1% volume fraction of voids and 1.9 million remaining atoms. Periodic boundary conditions were imposed in all directions. The sample was equilibrated to zero pressure at an initial temperature of 300 K.

A uniaxial compressive strain rate of  $10^9 \text{ s}^{-1}$  was applied in the [001] direction for 200 ps, resulting in a total of 20% volume strain. Lateral strains were impeded. This strain state simulates early

stages of laser shock compression experiments [11,12,35–37]. A 1 fs time step was chosen and the simulation was run with a constant NVE integration consistent with the micro-canonical ensemble. In this manner, no temperature control was imposed and we were able to measure temperature effects produced by plastic activity.

Defect tracking was done by means of the Common Neighbor Analysis (CNA) [38], a structural filter known to be suitable for bcc metals. During the computational run, non-bcc atoms were filtered by the built-in CNA available in LAMMPS. An improved version [39] of the recently developed dislocation extraction algorithm technique (DXA) [40], was also used to identify line and surface defects. Visualization of dislocations and void surfaces was performed using VMD [41] and ParaView [42].

## 3. Results

The computational procedures for the global stress–strain response and resolved shear stresses are explained in Sections 3.1 and 3.2 respectively. The dislocation activity is discussed in Section 3.3 and dislocation densities were computed independently in Section 3.4 (CNA), Section 3.5 (DXA), Section 3.6 (Mobile dislocation density) and Section 3.7 (geometrically-necessary dislocations).

### 3.1. Global uniaxial stress–strain response

The stress in the loading direction,  $\sigma_{zz}$ , was monitored during the simulation and is plotted in Fig. 1, next to the calculations of Tang et al. [24] for a sample of the same dimensions containing a single void of 3.3 nm radius. The stresses at the point where plastic flow starts are marked by arrows. As one might expect, the stress is about 20% lower in the sample with ten voids than for a single void. Wu and Markenscoff [43] calculated the singular stress amplification between two holes of equal radius  $r$ , showed in Fig. 2. The simplest form of this calculation is given, for uniaxial loading and at a point midway between the two holes, where this amplification,  $\sigma_{max}$ , is highest:

$$\sigma_{max} \sim \left[ \frac{1.94 \pm \sqrt{2}}{\left(\frac{d}{2r}\right)^{\frac{1}{2}} \pm 2\left(\frac{d}{2r}\right)^{\frac{1}{2}}} \right] \sigma_{\infty} \quad (1)$$

where  $\sigma_{\infty}$  is the stress at an infinite distance from the holes,  $r$  is the hole radius, and  $d$  is the distance between the edges of the holes. The minus sign corresponds to the hole centers aligned with the

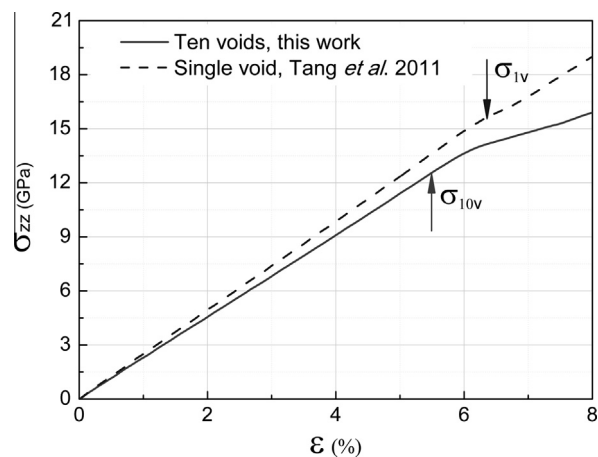
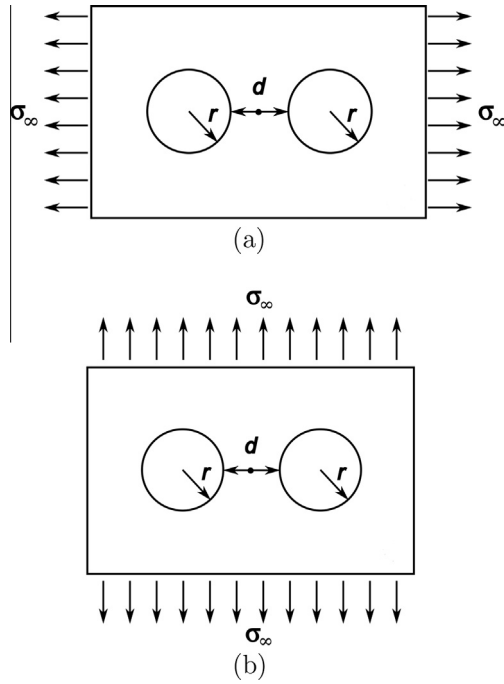


Fig. 1. Stress–strain curve for void collapse under uniaxial strain. Void radius is 3.3 nm. Yield strains at which defects start to nucleate are indicated by arrows. The elastic modulus reduction in our simulation is a direct consequence of the porosity.





**Fig. 2.** Schematic showing interaction of two voids considered as limiting configurations by Wu and Markenscoff [43] (a) void center axis parallel to loading direction, and (b) normal to loading direction.

axis of loading and the plus sign to the perpendicular alignment. Fig. 2 shows the two configurations, considered as limits by Wu and Markenscoff [43]. Although this is a two-dimensional analysis, it provides a good first order estimate of the stress amplification. The case of multiple voids can be roughly approximated as the one for two voids, since the stress amplification decreases fairly rapidly with distance. In the present case, the average  $d$  is  $\sim 10.5$  nm. Applying these values to Eq. (1), we obtain:

$$\sigma_{max} \sim \sigma_{\infty} \quad (2)$$

for longitudinal tension (hole center axis parallel to loading) and

$$\sigma_{max} \sim 2.1\sigma_{\infty} \quad (3)$$

for transverse tension (hole center axis normal to loading).

For a random arrangement of voids, we can assume that the amplification falls in between these two limiting cases. The measured ratio of the (remote) compressive stresses leading to dislocation nucleation for an isolated void,  $\sigma_{1v}$  [24] and the void assemblage,  $\sigma_{10v}$ , is consistent with the theoretical model described above:

$$\frac{\sigma_{1v}}{\sigma_{10v}} = \frac{15.5 \text{ GPa}}{13 \text{ GPa}} \sim 1.2 \quad (4)$$

Thus, the presence of voids leads to the creation of ligaments that amplify the local stresses and decrease the far field tractions required for dislocation loop emission. The closest void to the void where the first dislocation emission occurs is located roughly at  $45^\circ$  in a planar projection and, therefore, in between the limiting cases of longitudinal and transverse location, justifying our approximation of taking an average amplification stress.

### 3.2. Analysis of the resolved shear stresses

In the simulation setup, the sample was subjected to a uniaxial strain along [001] direction:

$$\epsilon_{ij} = \begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \epsilon_{33} \end{bmatrix} \quad (5)$$

where  $\epsilon_{33}$  is the elastic strain prior to the onset of plasticity. The corresponding stress state is obtained from,

$$\sigma_{ij} = C_{ijkl}\epsilon_{kl} \quad (6)$$

$C_{ijkl}$  is the elastic stiffness matrix in the simulation coordinate system ([100],[010],[001]). For the Ta potential used [29], the stiffness matrix in GPa is:

$$C_{ijkl} = \begin{bmatrix} 230.8 & 143.5 & 143.5 & 0 & 0 & 0 \\ 143.5 & 230.8 & 143.5 & 0 & 0 & 0 \\ 143.5 & 143.5 & 230.8 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 91.3 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 91.3 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 91.3 \end{bmatrix} \quad (7)$$

Applying Eqs. (5) and (7) into Eq. (6), we obtain the principal stresses:

$$\sigma_{ij} = \begin{bmatrix} 143.5 & 0 & 0 \\ 0 & 143.5 & 0 \\ 0 & 0 & 230.8 \end{bmatrix} \epsilon_{33} (\text{GPa}) \quad (8)$$

The triaxial stress state requires an analysis more complete than the common Schmid factor computation. It is important to know the resolved shear stresses for the bcc slip systems since it is reasonable to expect that one or more of these systems will be activated once plasticity develops. Therefore, we proceed with a transformation as already applied by Cao and co-workers [44] to Cu crystals following the formulation available (e.g. [45]),

$$\sigma'_{ij} = l_{ik}l_{jl}\sigma_{kl} \quad (9)$$

where  $l_{ik}$  and  $l_{jl}$  are the cosines of the angles between the coordinate system of the slip plane and the crystallographic axes. Performing this transformation for the 48 bcc slip systems including the {110}, {112} and {123} families of slip planes allows us to calculate the resolved shear stresses in terms of  $\epsilon_{33}$ . These values are reported in Table 1 for {110} and {112}, and Table 2 for {123}. The calculated values are an indication of the driving stress on the slip systems prior to plastic flow. The relative closeness of the resolved shear stress values for several slip systems in the three families gives further support to the peculiar character that was identified by Tang et al. [24]. The results presented in Tables 1 and 2 show that the four slip directions [111],  $[\bar{1}\bar{1}\bar{1}]$ ,  $[1\bar{1}\bar{1}]$ , and  $[\bar{1}\bar{1}1]$  (and their negatives  $[\bar{1}\bar{1}\bar{1}]$ ,  $[1\bar{1}\bar{1}]$ ,  $[\bar{1}\bar{1}1]$ , and  $[\bar{1}\bar{1}1]$ ) are included in the systems with the highest resolved shear stresses. Considering, as an example, the [111] slip direction, the planes with highest resolved shear stress are:

**Table 1**

Resolved shear stresses on the 12 slip systems corresponding to families of {110} slip planes and 12 slip systems for families of {112} slip planes; uniaxial strain compression of tantalum along [001].

| Slip plane {110}                           | RSS (GPa)            | Slip plane {112}                                 | RSS (GPa)            |
|--|----------------------|--|----------------------|
| (011)[111]                                 | 35.6 $\epsilon_{33}$ | (112)[111]                                       | 41.1 $\epsilon_{33}$ |
| (011)[ $\bar{1}\bar{1}\bar{1}$ ]           | 35.6 $\epsilon_{33}$ | ( $\bar{1}\bar{1}2$ )[ $\bar{1}\bar{1}\bar{1}$ ] | 41.1 $\epsilon_{33}$ |
| (01 $\bar{1}$ )[111]                       | 35.6 $\epsilon_{33}$ | (1 $\bar{1}2$ )[111]                             | 41.1 $\epsilon_{33}$ |
| (01 $\bar{1}$ )[ $\bar{1}\bar{1}\bar{1}$ ] | 35.6 $\epsilon_{33}$ | (112)[111]                                       | 41.1 $\epsilon_{33}$ |
| (101)[111]                                 | 35.6 $\epsilon_{33}$ | ( $\bar{1}21$ )[111]                             | 20.6 $\epsilon_{33}$ |
| (101)[ $\bar{1}\bar{1}\bar{1}$ ]           | 35.6 $\epsilon_{33}$ | (211)[111]                                       | 20.6 $\epsilon_{33}$ |
| (10 $\bar{1}$ )[111]                       | 35.6 $\epsilon_{33}$ | (211)[ $\bar{1}\bar{1}\bar{1}$ ]                 | 20.6 $\epsilon_{33}$ |
| (10 $\bar{1}$ )[ $\bar{1}\bar{1}\bar{1}$ ] | 35.6 $\epsilon_{33}$ | ( $\bar{1}21$ )[ $\bar{1}\bar{1}\bar{1}$ ]       | 20.6 $\epsilon_{33}$ |
| (110)[111]                                 | 0                    | (211)[111]                                       | 20.6 $\epsilon_{33}$ |
| (110)[ $\bar{1}\bar{1}\bar{1}$ ]           | 0                    | ( $\bar{1}21$ )[ $\bar{1}\bar{1}\bar{1}$ ]       | 20.6 $\epsilon_{33}$ |
| (1 $\bar{1}0$ )[111]                       | 0                    | ( $\bar{1}21$ )[111]                             | 20.6 $\epsilon_{33}$ |
| (1 $\bar{1}0$ )[ $\bar{1}\bar{1}\bar{1}$ ] | 0                    | (2 $\bar{1}1$ )[111]                             | 20.6 $\epsilon_{33}$ |

**Table 2**

Resolved shear stresses on the 24 slip systems corresponding to the family of {123} slip planes; uniaxial strain compression of tantalum along [001].

| Slip system {123}              | RSS (GPa)            | Slip system {123} Cont.        | RSS (GPa)            |
|--------------------------------|----------------------|--------------------------------|----------------------|
| (123)[11 $\bar{1}$ ]           | 40.4 $\epsilon_{33}$ | (132)[1 $\bar{1}$ 1]           | 26.9 $\epsilon_{33}$ |
| ( $\bar{1}$ 23)[1 $\bar{1}$ 1] | 40.4 $\epsilon_{33}$ | ( $\bar{1}$ 32)[11 $\bar{1}$ ] | 26.9 $\epsilon_{33}$ |
| (1 $\bar{2}$ 3)[1 $\bar{1}$ 1] | 40.4 $\epsilon_{33}$ | (1 $\bar{3}$ 2)[111]           | 26.9 $\epsilon_{33}$ |
| (123)[111]                     | 40.4 $\epsilon_{33}$ | (13 $\bar{2}$ )[ $\bar{1}$ 11] | 26.9 $\epsilon_{33}$ |
| (213)[11 $\bar{1}$ ]           | 40.4 $\epsilon_{33}$ | (231)[1 $\bar{1}$ 1]           | 13.5 $\epsilon_{33}$ |
| ( $\bar{2}$ 13)[1 $\bar{1}$ 1] | 40.4 $\epsilon_{33}$ | ( $\bar{2}$ 31)[11 $\bar{1}$ ] | 13.5 $\epsilon_{33}$ |
| (2 $\bar{1}$ 3)[1 $\bar{1}$ 1] | 40.4 $\epsilon_{33}$ | (231)[111]                     | 13.5 $\epsilon_{33}$ |
| (21 $\bar{3}$ )[111]           | 40.4 $\epsilon_{33}$ | (2 $\bar{3}$ 1)[ $\bar{1}$ 11] | 13.5 $\epsilon_{33}$ |
| (312)[1 $\bar{1}$ 1]           | 26.9 $\epsilon_{33}$ | (321)[1 $\bar{1}$ 1]           | 13.5 $\epsilon_{33}$ |
| ( $\bar{3}$ 12)[111]           | 26.9 $\epsilon_{33}$ | ( $\bar{3}$ 21)[111]           | 13.5 $\epsilon_{33}$ |
| (3 $\bar{1}$ 2)[11 $\bar{1}$ ] | 26.9 $\epsilon_{33}$ | (3 $\bar{2}$ 1)[11 $\bar{1}$ ] | 13.5 $\epsilon_{33}$ |
| (31 $\bar{2}$ )[1 $\bar{1}$ 1] | 26.9 $\epsilon_{33}$ | (32 $\bar{1}$ )[111]           | 13.5 $\epsilon_{33}$ |

(11 $\bar{2}$ )[111] 41.1  $\epsilon_{33}$  (GPa).(21 $\bar{3}$ )[111] 40.4  $\epsilon_{33}$  (GPa).(01 $\bar{1}$ )[111] 35.6  $\epsilon_{33}$  (GPa).(10 $\bar{1}$ )[111] 35.6  $\epsilon_{33}$  (GPa).

It is clear that the differences are relatively small, and that indeed the (11 $\bar{2}$ ) slip plane provides the highest resolved shear stress. This explains the easy fluctuation in slip planes that is well known in bcc metals. For instance, the two slip planes (01 $\bar{1}$ ) and (10 $\bar{1}$ ) can combine as (11 $\bar{2}$ ), thus the change from (01 $\bar{1}$ ) and (10 $\bar{1}$ ) to (11 $\bar{2}$ ) increases the stress and should occur easily.

It should also be pointed out that the use of the resolved shear stress criterion has some caveats in bcc metals. The reason for this being the multiple shear stress components that affect the glide of screw dislocations, modifying the dislocation core structure and causing a breakdown of the Schmid law [46–48]. For Ta, a Group VB metal, the screw dislocation core has a sixfold symmetric, non-degenerate structure, with small twinning–antitwining asymmetry and weak interaction with non-glide applied stress components [49]; therefore, it is reasonable to expect that dislocations will nucleate in available slip systems with a probability associated with the RSS. Sherwood et al. [50] showed that the tension–compression asymmetry produced by core effects is no longer present at 300 K.

### 3.3. Dislocation activity

MD simulations confirm that the primary mechanism of plastic deformation is the formation of loops, which nucleate at the ledges provided by the void surfaces. A conventional atomistic visualization of the filtered structures reveals that dislocations start to nucleate at a strain of 5.5%, with clear dislocation loop formation at a strain of 5.6%. The evolution of dislocations and void configurations for strains varying from 5.6% to 10% are shown in Fig. 3.

As the applied strain increases, these loops evolve primarily through the high mobility of the edge component. Fig. 4a provides three views along [100], [010], and [001] direction of the same void at an applied strain of 6.5%. It can be seen that at least six loops have formed. They are characterized by straight sides, corresponding to the screw component of the dislocation, and a bowed out front, corresponding to the (primarily) edge component of the dislocation. The shear loop directions are analyzed in Fig. 4b and the directions [1 $\bar{1}$ 1], [1 $\bar{1}$ 1], [1 $\bar{1}$ 1], [1 $\bar{1}$ 1] and [1 $\bar{1}$ 1] are identified. The other loops are in the back of the void and therefore cannot be seen in this view.

Similar to what was observed by Tang et al. [24], there is some fluctuation in slip planes at the front. Fig. 5 shows details of one loop and the schematic distribution of slip planes.

In spite of {112} slip planes having the highest resolved shear stress (15% higher than {110} planes), nucleated dislocations

evolve mainly on {110} slip planes, since {110} planes are the closest packed planes in the bcc lattice and thus have a relatively lower critical resolved shear stress (CRSS) required for dislocation nucleation. This is also evidenced by the fact that the maximum stacking fault energy of {110} planes is lowest for those planes [23]. {110} slip was also found by Tang et al. for a single void in Ta [24].

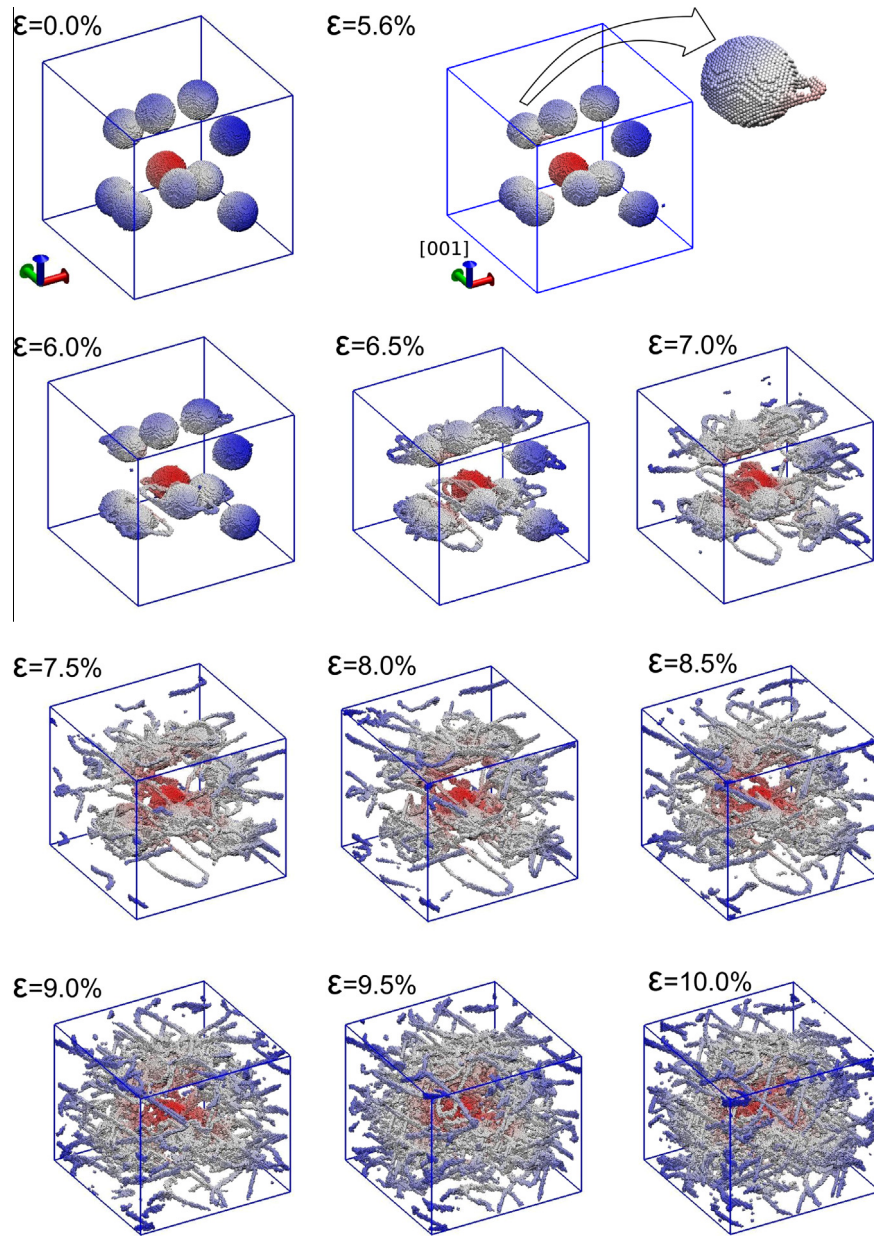
While twinning is known to occur in Ta during high strain rate deformation [51], no twinning was found in our simulations. Of course, simulation details might influence twinning. Simulations for a single void have been carried out with much larger samples (tens of millions of atoms) and do not lead to significant differences regarding twinning, but we note that there might be other long-time scale dislocation reactions beyond the reach of atomistic simulations, which might also contribute to twinning. We have also carried out simulations for a single void with a new Ta potential [33] and observed a similar outcome [52]. Of course, there are many factors affecting twinning. Loading orientation will influence twinning [21,52,53], and twinning has been reported for atomistic simulations of voids in Ta under homogeneous [001] tension [23,25], but never for homogeneous [001] compression [21,25]. Use of non-equilibrium shock loading simulations [54] does lead to some twinning for [001] compression resulting from dislocation junctions in a dense dislocation forest. Therefore, appropriate nucleation sites for twinning, such as dislocation junctions and long screw dislocations themselves [20], which are present in experimental conditions but are missing here, might also contribute to the absence of twinning in the current MD simulations. Indeed, addition of grain boundaries as nucleation sites leads to twinning in nanocrystalline Ta [31]. Despite the limitations of atomistic simulations, our results are consistent with recent experimental results [53] for single crystal Ta shock loaded and recovered, showing less than 3% twin fraction for a shock pressure of 55 GPa, which is close to the maximum pressure reached here.

No prismatic loops were observed in the current simulations, in contrast with simulations by Rudd [23] and Tang et al. [24]. They demonstrated that prismatic loops formed in hydrostatic loading when the shear loops expand equally. In the current simulations, the shear loops do not react to form prismatic loops. This reaction needs sufficient space to develop but in our simulations, before the reaction occurs, the shear loops from one void encounter shear loops from voids in the vicinity. Uniaxial compression prevents the intersection of shear loops in the way necessary for prismatic loop formation.

Approximate values for the dislocation velocities were obtained from our MD simulations, by a procedure similar to that described for fcc crystals by Davila et al. [55] and Bringa et al. [20]. The dislocation velocities in uniaxial compressive strain for our tantalum simulation are calculated by tracking the dislocation front as a function of time. Prior to significant dislocation–dislocation interaction, the velocities at a strain rate of  $10^9 \text{ s}^{-1}$  varied between 600 and 1200 m/s; these values are in the subsonic regime, since for the [001] direction, the transverse sound velocity for Ta is  $\sim 2000 \text{ m/s}$  [29]. Dislocation interaction caused a reduction in velocity. Using the same procedure employed by Tang et al. [24], we find that our results are in very good agreement with the linear extrapolation of Deo et al. [56] and Tang et al. [24] for  $T = 300 \text{ K}$ , as shown in Fig. 6. It must be noted, however, that as Jin et al. [57] and Marian et al. [21] had previously shown, dislocation mobility in bcc metals is extremely complex.

### 3.4. Total dislocation density using CNA filtering

The total dislocation density,  $\rho_d$ , was calculated as the total length of all dislocation lines,  $l$ , divided by the volume of our simulated box,  $V_{def}$ :



**Fig. 3.** Evolution of dislocations and voids up to 10% strain. Snapshot at 5.6% includes a zoom with the nucleation of the first dislocation loop. Every 0.5% strain increment corresponds to 5 ps evolution.

$$\rho_d = \frac{l}{V_{def}} \quad (10)$$

The length  $l$  can be expressed as:

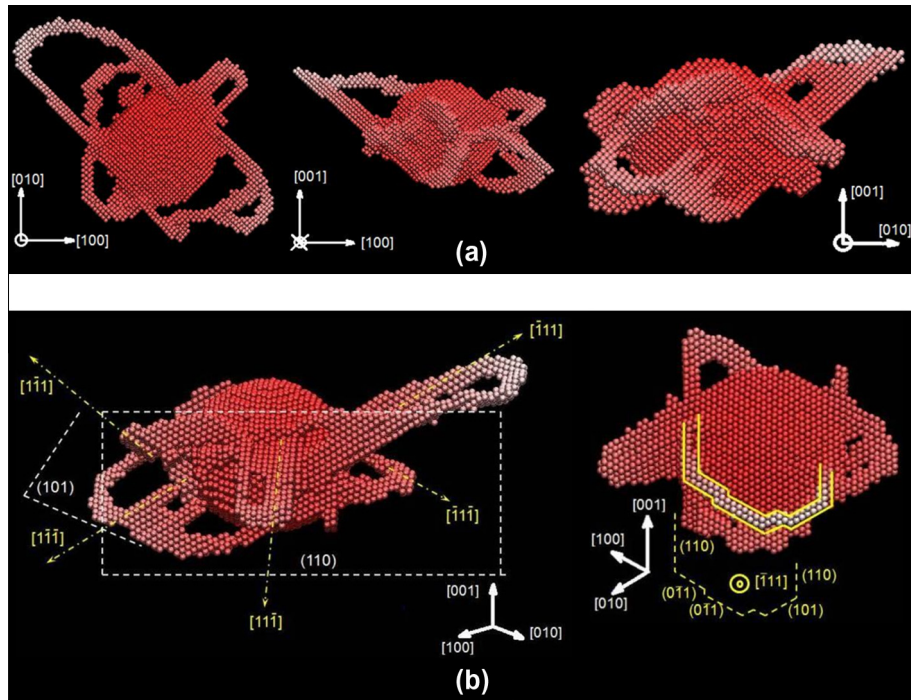
$$l = \frac{Nd_{nm}}{s} \quad (11)$$

where  $N$  is the number of non-bcc atoms associated at a given time-step with dislocation cores, according to the CNA filter, with a cut-off of 0.414 nm [24], and excluding those atoms originally identified as belonging to void surfaces.  $d_{nm}$  is the average distance between atoms in the dislocation, here taken to be 0.286 nm, equal to the Burgers vector.  $s$  is the cross-section of a typical dislocation, measured by the number of atoms that form the dislocation core for a particular type of filter.

This was done following Bringa et al. [58] and Shehadeh et al. [59], first by computing the number of atoms,  $N$ , that belong to dislocation cores, and then substituting Eq. (11) into Eq. (10), yielding:

$$\rho_d = \frac{Nd_{nm}}{sV_{def}} \quad (12)$$

Visualization of non-bcc atoms reveals that the dislocation cores have a typical cross-section of approximately 10 atoms, as seen in Fig. 4. For fcc structures, partial dislocations typically appear with a cross section of 2–4 atoms, when selected with a centro-symmetry filter [59]. The evolution of the dislocation density is shown in Fig. 7. Once plastic activity initiates, the total dislocation density rapidly increases to values consistent with those of metals subjected to high work-hardening ( $10^{15}$ – $10^{17}$  m<sup>-2</sup>), but above 10% strain, the level of noise in our detector makes identification difficult. CNA uses a neighbor search within a spherical shell and, therefore, might provide results which are inappropriate for large uniaxial strains. Consequently, the calculated dislocation densities for strains above 12% should be taken with care. In addition, the CNA filtering gives an increasing contribution of point defects as strain increases, which leads to artificially high dislocation densities.



**Fig. 4.** Snapshot of an isolated void at 6.5% strain. Top sequence shows the void seen from the three principal orientations. Detailed analysis of the dislocation cores reveals the activation of several bcc slip planes and curving of the front.

### 3.5. Total dislocation density using the dislocation extraction algorithm: DXA

In order to verify the dislocation density estimated from the number of non-bcc atoms, we also measured the density using a recently developed analysis technique. The so-called dislocation extraction algorithm (DXA) [39,40] processes an atomistic simulation snapshot to identify all dislocation defects in the crystal lattice. It outputs a geometric line description of the extracted dislocation network and determines the Burgers vectors of individual dislocation segments. The total dislocation density can be calculated directly from the discretized line representation of the dislocations. In contrast to the counting-based method for estimating the dislocation density described before, the results obtained with DXA are not affected by the presence of non-dislocation defects, which can be effectively eliminated by means of a Burgers circuit test. Fig. 7 shows the measured dislocation density next to the results obtained by CNA only. Both curves are in excellent agreement up to 14% strain. In contrast with the continuously increasing density measured by CNA only, the DXA saturates at high strains. Fig. 8 shows both the conventional atomistic visualization of the simulated system and the defect visualization produced with the DXA tool. In Fig. 9 we produce a set of pictures corresponding to the dislocation forest evolution for strains above 16%. As shown in Fig. 8, the conventional atomistic visualization of the system is essentially saturated with defects above 10% strain, but the DXA tool allows us to see the individual dislocations up to the final strain.

### 3.6. Mobile dislocation density

In an effort to understand the plastic behavior of our nanoporous sample, the amount of plastic work is an important quantity to be evaluated. Orowan [60] expressed the kinematic relationship between the plastic strain rate  $\dot{\gamma}_p$ , in terms of the mobile dislocations density,  $\rho_m$ , and the mean velocity,  $\bar{v}$ , for all dislocation lines in the crystal:

$$\dot{\gamma}_p = b \rho_m \bar{v} \quad (13)$$

where  $b$  is the Burgers vector ( $b = 0.286$  nm, for bcc Ta).

It is possible to estimate the mobile dislocation density, provided the temperature and stress evolution are known. The temperature evolution is shown in Fig. 10. As plastic activity starts developing, a complex process of emission and motion of dislocation initiates, giving the increase in slope from the purely elastic stage I to stage II, the high slope being the result of the high speed gliding of an important fraction of edge dislocations. The voids are completely collapsed at 14% strain, marking the beginning of stage III, where dislocation movement is more restricted, lowering the slope of the still increasing temperature evolution.

The temperature rise associated with plastic deformation can be expressed in a simplified fashion as:

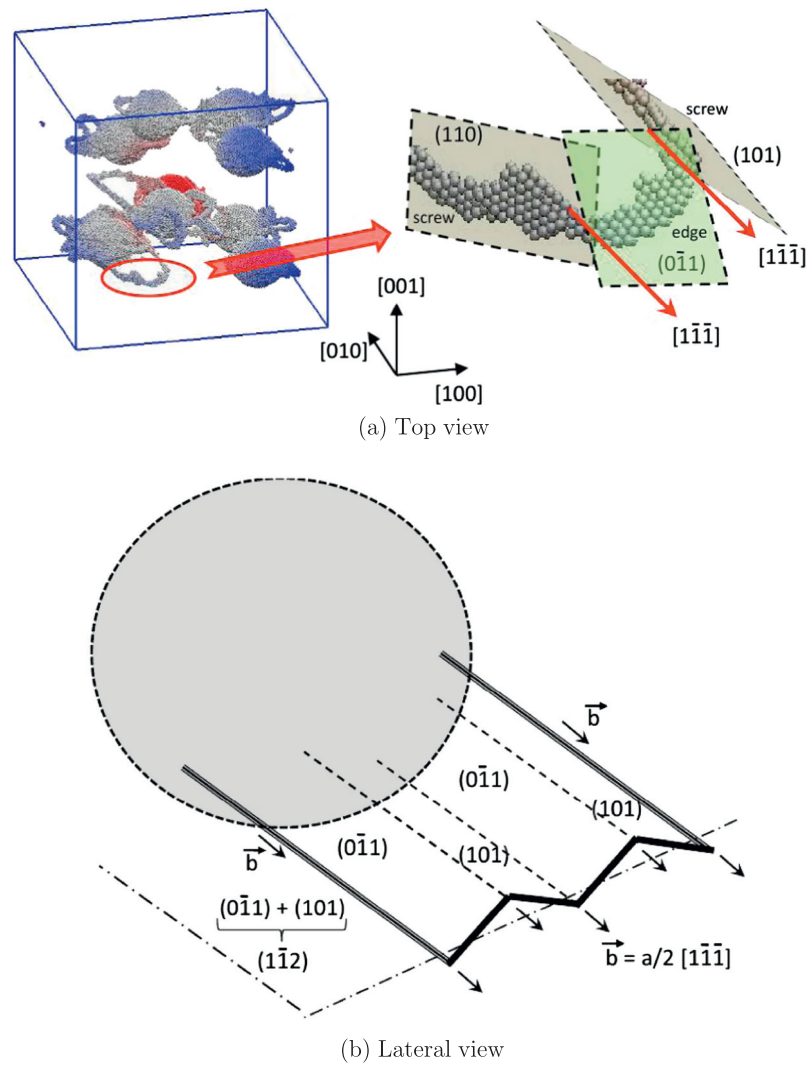
$$dT = \frac{\beta}{C\rho} \tau_{(t)} d\gamma \quad (14)$$

where  $C$  is the specific heat capacity equal to 140 J/(Kg K),  $\rho$  is the material density,  $\tau_{(t)}$  is the time dependent shear stress, and  $\beta$  is an empirical parameter that represents the fraction of rate of plastic work dissipated as heat [61]. It has been shown that  $\beta$  can take values as low as 0.7 in some cases [62]. The Quinney–Taylor parameter  $\beta$  accounts for the fraction of the work accumulated in the metal (elastic stresses stored through dislocations). Here we assume a value equal to 0.9 based on the recent results by Rittel et al. [63], that show that even though this value is material and condition dependent, for single crystals subjected to high strain rate it takes values very close to unity.

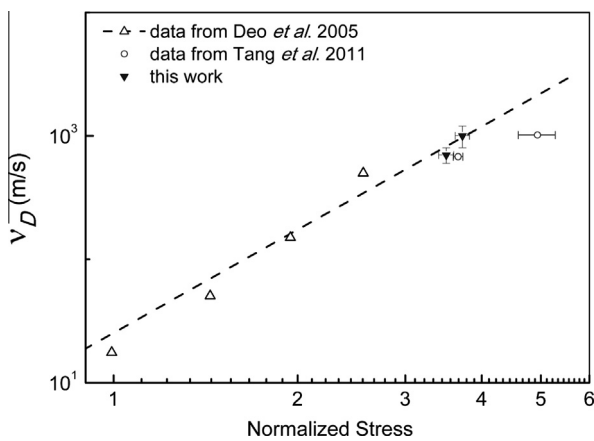
Taking the time derivative and substituting Eq. (13) into Eq. (14), which can be found in detail in Ref. [64], the mobile dislocation density could be expressed as,

$$\rho_m = \frac{C\rho}{\tau_{(t)}\beta b} \frac{dT}{dt} \quad (15)$$

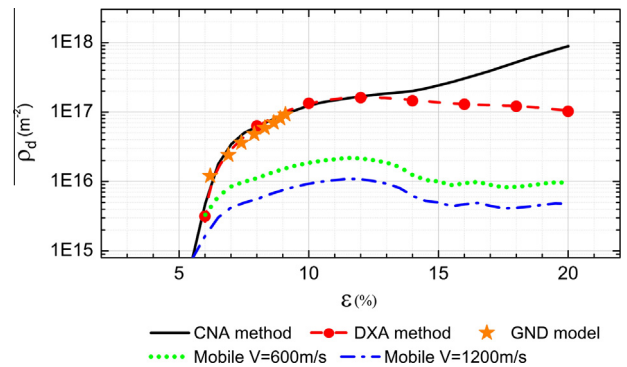
$dT/dt$  is the rate of rise of the temperature, which can be extracted from Fig. 10.  $b$  is the Burgers vector, and  $\bar{v}$  the average dislocation velocity. This equation can also be derived from a contribution by



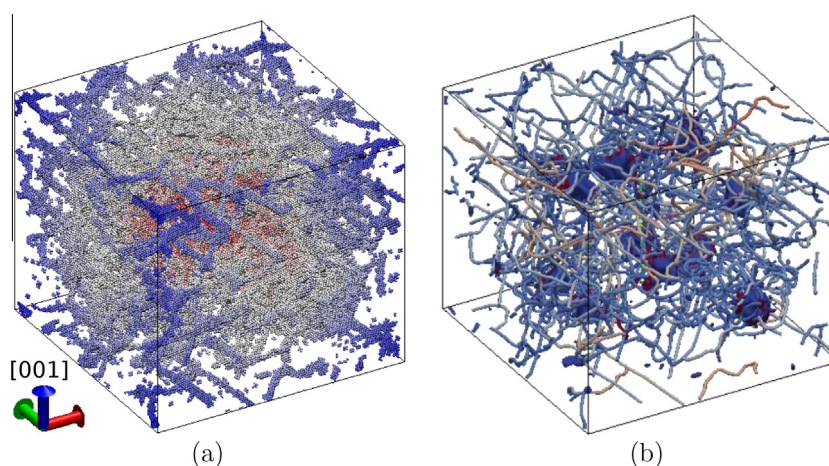
**Fig. 5.** A detailed representation of the character of dislocations in typical loop is shown in (a) at 6.5% strain. The central part of the loop is an edge dislocation, whereas the sides are screw segments. In (b) the schematic drawing shows how the slip plane  $(1\bar{1}2)$  by virtue of the combination of  $(101)$  and  $(0\bar{1}1)$  elements, as observed by Tang et al. [24]. The screw components of the dislocation loop can and do cross-slip whereas the front (edge) cannot. This leads, in some cases, to the curving of the front and changing slip planes.



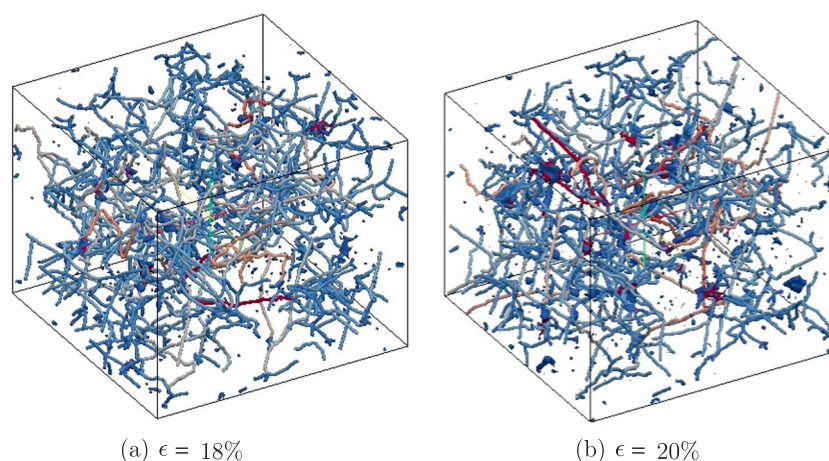
**Fig. 6.** Dislocation velocity  $v_D$  as a function of the stress, normalized with the Peierls Nabarro stress as in [24]; comparison of current results with earlier studies [56,24].



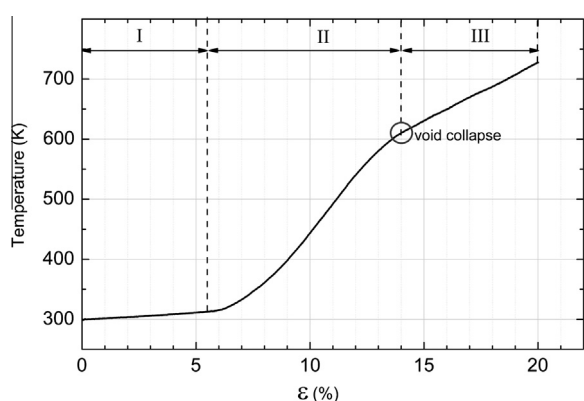
**Fig. 7.** Dislocation density calculated using different methods as a function of strain. Four computational methods shown: Common Neighbor Analysis (CNA); dislocation extraction algorithm (DXA); geometrically-necessary dislocations (GNDs). There is reasonable agreement among the three procedures (CNA, DXA, and GND). Mobile dislocation densities estimated from plastic heating, assuming two velocities. Mobile dislocations are only a small fraction ( $\sim 0.1$ ) of total dislocation density.



**Fig. 8.** Snapshot at 12% strain. Comparison of (a) a conventional atomistic visualization using CNA filtering and (b) a geometric line visualization of the dislocations provided by the DXA. In addition to extracting the dislocation line network, the DXA analysis also produces a geometric representation of non-dislocation defects, such as void surfaces.



**Fig. 9.** Snapshots using DXA for 18% and 20% strain. Dislocation density saturates at the full collapse of voids (14%).



**Fig. 10.** Temperature evolution showing the three distinctive stages mentioned in the text. Stage I – elastic compression heating, Stage II – plastic heating due to dislocation emission and void collapse, Stage III – plastic heating due to interaction of high density dislocation forest.

Higginbotham et al. [64] for a material with a well defined compliance, and with a single dislocation dipole subjected to rapid shear strain. The results of Higginbotham et al. [64] were for a set of conditions not entirely met in our study, therefore, we emphasize that

the methodology as applied here only provides a rough approximation for the mobile dislocations.

To account for the variable dislocation velocities mentioned before, and considering as a first approximation that screw segments are immobile, the calculation was performed for dislocation velocities with a lower value of 600 m/s and an upper value of 1200 m/s. Fig. 7 shows the mobile dislocation densities obtained for the two dislocation velocities chosen. At this point, it must be emphasized that only the dislocation edge components were used in the current study and, due to their limited mobility, screw components were regarded as immobile and resulting from the advance of the edge components as slip progress.

The length of each shear loop can be roughly estimated by considering that it is composed of three parts, as shown in Fig. 11. The collapse of the voids is enabled by the movement of the edge component of the dislocation loops. In bcc metals, the edge dislocations have a much higher mobility than screw dislocations. The edge dislocation front has a length  $L_2 = \pi r / 2\sqrt{2}$ , where  $r$  is the void radius, being this a first approximation as shown in Fig. 11. The length of the screw components increases from  $L_1 = 0$  to  $L_1 \sim 10.5$  nm as the loop expands. The fraction of mobile dislocations,  $f$  can be approximately expressed as:

$$f = \frac{L_2}{2L_1 + L_2} \quad (16)$$

It decreases from  $f=1$  to 0.15 as a first generation of loops leaves the surface and impinges on the opposing voids. As expected from the snapshots of the dislocation evolution, when dislocation activity starts, the total density and the mobile density are similar, but the rapid formation of junctions leads to a decrease in mobile dislocations with respect to the total number of dislocations, with a difference of one order of magnitude at 10% strain.

### 3.7. Geometrically necessary dislocations

Assuming that the complex interaction of dislocations from different voids can be neglected, the total dislocation length around a collapsing void can be estimated by means of Ashby's concept of geometrically necessary dislocations (GNDs) [65–67]. This can be done in an approximate manner by assuming that the dislocation loops transport matter into the voids [19]. In agreement with Tang et al. [24] and Marian et al. [21,22], loops remain attached to void surfaces during uniaxial compression [68].

Fig. 3 shows that typically, eight dislocation loops are initially nucleated on each void. Subsequently, other loops are also created as the void shrinking proceeds. The length of each dislocation loop

can be roughly estimated by considering that it is composed of three parts, as shown in Fig. 11. Therefore, for every emission  $i$ , the total length of the eight loops can be taken as,

$$\Delta L_t^i = 8(2L_1^i + L_2^i) \quad (17)$$

where  $L_1$  is the length of the lateral screw component of each loop and the edge component,  $L_2$ , is considered as defined in the previous section. The configuration is schematically shown in Fig. 11; we assume that each loop expands a distance equal to half the distance between its source and a neighboring void in the vicinity. We also assume, that once these loops reach the loops coming from the neighboring voids, the applied strain is accommodated by a new emission of a loop set. Therefore, the total dislocation length accumulating in the vicinity of the voids is,

$$L_{total}^i = L_{total}^{i-1} + \Delta L_t^i \quad (18)$$

The dislocation contribution for each generation stage (emission and propagation of eight loops) is taken into account by Eq. 17, bearing in mind that the loop front gradually decreases in size as the void radius is decreased. The formation of these eight loops is assumed to shrink the void by a volume  $\Delta V_i$  for every emission  $i$  (Fig. 11)

$$\Delta V^i \approx -2\sqrt{2}\pi(r_{i-1})^2 b \quad (19)$$

then the remaining void volume is

$$V^i = V^{i-1} - \Delta V^i \quad (20)$$

Reestablishing sphericity of voids, the resulting void radius,  $r_i$ , after an emission is:

$$r_i = \sqrt[3]{\left(\frac{3}{4\pi}\right)V^i} \quad (21)$$

The strain is computed considering that the decrease in volume due to the shrinking of the ten voids is accommodated by the decrease in the vertical dimension,  $a_3$ , in accordance to the uniaxial strain conditions:

$$V_{sample}^i = V_{sample}^{i-1} - 10\Delta V^i = a_1 a_2 a_3^i \quad (22)$$

where  $a_1 = a_2 = 33.03$  nm and  $a_3$  decreases in accordance to the shrinkage of the voids,

$$a_3^i = \frac{V_{sample}^i}{a_1 a_2} \quad (23)$$

The corresponding strain increment  $\Delta \epsilon^i$  is:

$$\Delta \epsilon^i = \frac{a_3^{i-1} - a_3^i}{a_3^{i-1}} \quad (24)$$

This calculation is repeated for eight emission generations and the corresponding results are presented in Table 3. The strain increments were subsequently added, so that,

$$\epsilon^i = \Delta \epsilon^i + \epsilon^{i-1} \quad (25)$$

where in the case of  $i = 1$ ,  $\epsilon^{i-1} = \epsilon^0 = 0.055$ , the strain at the onset of plasticity. Table 3 shows that, after eight generation/emission/propagation steps, the void volume gets reduced to only ten percent of the initial volume.

For simplicity, the work-hardened volume will be considered as the spherical volume limited by the radius  $R$  (Fig. 11) and the radius of the void,  $r_i$ , therefore it is equal to

$$V_{wh}^i = \frac{4}{3}\pi(R^3 - r_i^3) \quad (26)$$

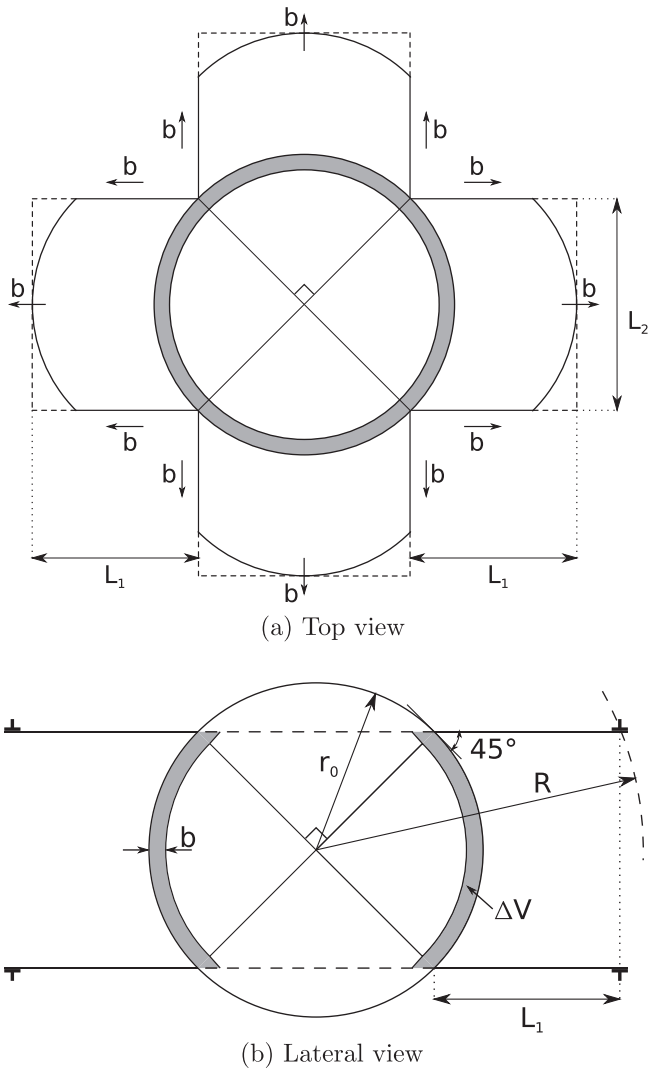


Fig. 11. Top in-plane and lateral schematic representation of the reduction in volume produced by emission of loops, as treated in the geometrically necessary dislocations model.

**Table 3**  
Summary of results for the computation of geometrically-necessary dislocations.

| Emission no. | $\Delta V$ (nm <sup>3</sup> ) | $V^i$ (nm <sup>3</sup> ) | $r_i$ (nm) | $V_{wh}$ (nm <sup>3</sup> ) | $L_{total}$ (nm) | Strain (%) | $\rho_{gnd}$ (10 <sup>16</sup> m <sup>-2</sup> ) |
|--------------|-------------------------------|--------------------------|------------|-----------------------------|------------------|------------|--|
| 0            | –                             | 142.5                    | 3.24       | –                           | –                | 5.5        | 0  |
| 1            | –26.7                         | 115.8                    | 3.02       | 9087                        | 112.8            | 6.2        | 1.2  |
| 2            | –23.2                         | 92.6                     | 2.8        | 9111                        | 223.2            | 6.9        | 2.4  |
| 3            | –19.9                         | 75.6                     | 2.58       | 9130                        | 332.1            | 7.4        | 3.6  |
| 4            | –16.9                         | 58.7                     | 2.41       | 9144                        | 438.9            | 7.9        | 4.8  |
| 5            | –14.8                         | 43.9                     | 2.19       | 9158                        | 544.4            | 8.3        | 5.9  |
| 6            | –12.2                         | 31.8                     | 1.96       | 9171                        | 647.7            | 8.65       | 7.0  |
| 7            | –9.8                          | 22                       | 1.74       | 9180                        | 749.2            | 8.9        | 8.1  |
| 8            | –7.7                          | 14.3                     | 1.5        | 9188                        | 848.7            | 9.1        | 9.2  |

The dislocation density is finally defined as the ratio of Eqs. (18) and (26).

$$\rho_{GND}^i = \frac{L_{total}^i}{V_{wh}^i} \quad (27)$$

The results of Table 3 are plotted in Fig. 7 for comparison (data points marked with star). It is important to note that this model for GNDs accounts for the successive loop generation needed to accommodate the increasing applied strain. Beyond 10% strain the dislocation forest is too complex to be analyzed with this model.

#### 4. Conclusions

The uniaxial compressive deformation of a porous Ta single crystal with nanometer sized voids (radii  $\sim 3.3$  nm) was modeled by molecular dynamics and analytical methods. This scenario can be achieved by shock loading of nanofoams, re-shocking samples with incipient spall, or re-irradiating samples with high power lasers. The principal results are:

- Plasticity initiates at a lower applied stress and strain than the values reported for a single void [24]. This is in accordance with the stress amplification model of Wu and Markenscoff [43].
- Calculation of the resolved shear stress for all bcc slip systems was performed for a uniaxial strain state and using the stiffness matrix obtained from the potential used [29]. At the onset of plasticity,  $\epsilon \sim 5\%$ , the shear stress reaches the critical level for the nucleation of dislocation loops. The analysis predicts eight systems with equal shear stress for  $\{110\}$   $\langle 111 \rangle$  slip, in agreement with MD results.
- The nanovoid surfaces act as effective sources for dislocations, that nucleate and evolve during the plastic deformation process, rendering strain accommodation by twinning unnecessary. The lack of twinning in our simulations, which reach a maximum pressure of  $\sim 53$  GPa, is consistent with a recent study for a 55 GPa shock of (001) single crystal Ta showing a twinning fraction below few % [53]. Moreover, for a single void, neither [22] nor [24,25] observe twinning for uniaxial compression along the [001] direction, and the void-void interactions do not seem to affect this situation.
- Dislocation velocities were calculated by tracking the advance of their edge component, prior to strong loop-loop interaction. All the calculated velocities are subsonic, and in the range of 600–1200 m/s. Very good agreement was found with the linear extrapolation of the results by Deo et al. [56].
- Dislocation configurations were obtained by the DXA analysis method [40] and compared with an approximate method using CNA.
- Dislocation densities obtained ( $10^{16}$ – $10^{17}$  m<sup>-2</sup>) are comparable to densities in simulations of shock loading in fcc metals at similar strain rates [11,58]. The dislocation densities we find

in our simulations are similar to the predictions of the MTS model, which predicts a saturation dislocation density of  $\sim 10^{16}$ /m<sup>2</sup> at a strain rate of  $10^9$ /s [69]. Moreover, our calculations are also in agreement with experimental results for deformation of Ta at high strain rates [51,70–72], indicating that simulations at relatively short time scales can provide clues to the microstructure of recovered samples for bcc metals.

- The temperature evolution obtained was expressed in terms of the generation and movement of the dislocations and was quantitatively used for estimating the mobile dislocation density which was found to be a fraction of the total density.
- The concept of geometrically necessary dislocations [65–67] was used to estimate the total dislocation length around a collapsing void, leading to a density of geometrically necessary dislocations consistent with dislocation densities estimated by the CNA and DXA estimations.
- Unlike recent porous compaction models [73,74] in which the process of compaction and plasticity are separated and considered to act serially, with compaction occurs first and plasticity later, this study shows that both processes occur in a coupled manner. Therefore, simulations like the ones presented here can be used to help parametrize more advanced compaction models, and current porosity models [75,76] have to be used with care when applied to nanoscale porosity.

Detailed understanding of plasticity in porous metals can lead to the design of materials tailored for specific applications. The work presented here provides an initial study useful for the development of porous compaction model.

#### Acknowledgements

C.J.R. thanks support from a PFDT scholarship and by UC Laboratories Research Program 12-LR-239079. The help of M. Ribero Vairo in preparation of images and C.-H. Lu on RSS calculations is gratefully acknowledged. E.M.B. thanks support from grant PICT2009-0092 and SeCTyP-UNCuyo. Y.T. and M.A.M. thank the UC Research Laboratories Grant 09-LR-118456. Discussions with X. Markenscoff and V. Lubarda are kindly acknowledged.

#### References

- [1] J. Biener, A.M. Hodge, A.V. Hamza, L.M. Hsiung, J.H. Satcher, *J. Appl. Phys.* 97 (2) (2005) 024301.
- [2] L. Gibson, M. Ashby, B. Harley, *Cellular Materials in Nature and Medicine*, Cambridge University Press, 2010.
- [3] E.M. Bringa, J.D. Monk, A. Caro, A. Misra, L. Zepeda-Ruiz, M. Duchaineau, F. Abraham, M. Nastasi, S.T. Picraux, Y.Q. Wang, D. Farkas, *Nano Lett.* 12 (7) (2012) 3351–3355.
- [4] E. Fu, M. Caro, L. Zepeda-Ruiz, Y. Wang, K. Baldwin, E. Bringa, M. Nastasi, A. Caro, *Appl. Phys. Lett.* 101 (19) (2012) 191607.
- [5] J.R. Greer, W.C. Oliver, W.D. Nix, *Acta Mater.* 53 (6) (2005) 1821–1830.
- [6] W.D. Nix, J.R. Greer, G. Feng, E.T. Lilleodden, *Thin Solid Films* 515 (6) (2007) 3152–3157.
- [7] J.-Y. Kim, D. Jang, J.R. Greer, *Acta Mater.* 58 (7) (2010) 2355–2363.



- [8] D. Reisman, W. Wolfer, A. Elsholz, M. Furnish, *J. Appl. Phys.* 93 (11) (2003) 8952–8957.
- [9] M. Meyers, L. Murr, K. Staudhammer, *Shock-Wave and High-Strain-Rate Phenomena in Materials*, Marcel Dekker, New York, 1992, p.
- [10] P. Erhart, E. Bringa, M. Kumar, K. Albe, *Phys. Rev. B* 72 (5) (2005) 052104.
- [11] B. Cao, E.M. Bringa, M.A. Meyers, *Metallurg. Mater. Trans. A* 38 (11) (2007) 2681–2688.
- [12] H. Jarmakani, E. Bringa, P. Erhart, B. Remington, Y. Wang, N. Vo, M. Meyers, *Acta Mater.* 56 (19) (2008) 5584–5604.
- [13] J. Cuq-Lelandais, M. Boustie, L. Soulard, L. Berthe, J. Bontaz-Carion, T. de Ressaiguier, *AIP Conf. Proc.* (2012) 1167–1170.
- [14] J.-P. Cuq-Lelandais, M. Boustie, L. Soulard, L. Berthe, T. De Ressaiguier, P. Combis, J. Bontaz-Carion, E. Lescoute, Study of spallation by sub-picosecond laser driven shocks in metals, in: *EPJ Web of Conferences*, vol. 10, EDP Sciences, 2010, p. 00014.
- [15] B.C. Tappan, S.A. Steiner, E.P. Luther, *Angewandte Chem. Int. Ed.* 49 (27) (2010) 4544–4565.
- [16] T. Hatano, *Phys. Rev. Lett.* 92 (1) (2004) 015503.
- [17] E. Seppälä, J. Belak, R. Rudd, *Phys. Rev. Lett.* 93 (24) (2004) 245503.
- [18] E. Seppälä, J. Belak, R. Rudd, *Phys. Rev. B* 71 (6) (2005) 064112.
- [19] S. Traiviratana, E.M. Bringa, D.J. Benson, M.A. Meyers, *Acta Mater.* 56 (15) (2008) 3874–3886.
- [20] E.M. Bringa, S. Traiviratana, M.A. Meyers, *Acta Mater.* 58 (13) (2010) 4458–4477.
- [21] J. Marian, W. Cai, V.V. Bulatov, *Nature Mater.* 3 (3) (2004) 158–163.
- [22] J. Marian, J. Knap, M. Ortiz, *Acta Mater.* 53 (10) (2005) 2893–2900.
- [23] R.E. Rudd, *Philos. Mag.* 89 (34–36) (2009) 3133–3161.
- [24] Y. Tang, E.M. Bringa, B.A. Remington, M.A. Meyers, *Acta Mater.* 59 (4) (2011) 1354–1372.
- [25] Y. Tang, E.M. Bringa, M.A. Meyers, *Acta Mater.* 60 (12) (2012) 4856–4865.
- [26] C. Ruestes, E. Bringa, A. Stukowski, J. Rodriguez Nieva, G. Bertolino, Y. Tang, M. Meyers, *Scripta Mater.* 68 (10) (2013) 817–820.
- [27] D. Farkas, A. Caro, E. Bringa, D. Crowson, *Acta Mater.* 61 (9) (2013) 3249–3256.
- [28] S. Plimpton, *J. Comput. Phys.* 117 (1) (1995) 1–19.
- [29] X.D. Dai, Y. Kong, J.H. Li, B.X. Liu, *J. Phys.: Condensed Mat.* 18 (19) (2006) 4527–4542.
- [30] A. Higginbotham, M.J. Suggit, E.M. Bringa, P. Erhart, J.A. Hawreliak, G. Mogni, N. Park, B.A. Remington, J.S. Wark, *Phys. Rev. B* 88 (2013) 104105.
- [31] Y. Tang, E.M. Bringa, M.A. Meyers, *Mater. Sci. Eng.: A* 580 (0) (2013) 414–426.
- [32] R. Zhang, J. Wang, I. Beyerlein, T. Germann, *Phil. Mag. Lett.* 91 (12) (2011) 731–740.
- [33] R. Ravelo, T. Germann, O. Guerrero, Q. An, B. Holian, *Phys. Rev. B* 88 (13) (2013) 134101.
- [34] G. Kimminau, P. Erhart, E.M. Bringa, B. Remington, J.S. Wark, *Phys. Rev. B* 81 (9) (2010) 092102.
- [35] C. Lu, B. Remington, B. Maddox, B. Kad, H. Park, S. Prsbrey, M. Meyers, *Acta Mater.* 60 (19) (2012) 6601–6620.
- [36] H. Jarmakani, B. Maddox, C. Wei, D. Kalantar, M. Meyers, *Acta Mater.* 58 (14) (2010) 4604–4628.
- [37] D. Kalantar, G. Collins, J. Colvin, J. Eggert, J. Hawreliak, H. Lorenzana, M. Meyers, R. Minich, K. Rosolankova, M. Schneider, J. Stölken, J. Wark, *Int. J. Impact Eng.* 33 (1–12) (2006) 343–352.
- [38] H. Tsuzuki, P.S. Branicio, J.P. Rino, *Comput. Phys. Commun.* 177 (6) (2007) 518–523.
- [39] A. Stukowski, V.V. Bulatov, A. Arsenlis, *Model. Simul. Mater. Sci. Eng.* 20 (8) (2012) 085007.
- [40] A. Stukowski, K. Albe, *Model. Simul. Mater. Sci. Eng.* 18 (8) (2010) 085001.
- [41] W. Humphrey, A. Dalke, K. Schulten, *J. Mol. Graph.* 14 (1) (1996) 33–38.
- [42] A. Henderson, *ParaView Guide, A Parallel Visualization Application*, Kitware Inc., 2007.
- [43] L. Wu, X. Markenscoff, *J. Elasticity* 44 (2) (1996) 131–144.
- [44] B. Cao, D.H. Lassila, C. Huang, Y. Xu, M.A. Meyers, *Mater. Sci. Eng.: A* 527 (3) (2010) 424–434.
- [45] J.F. Nye, *Physical Properties of Crystals: Their Representation by Tensors and Matrices*, first ed., Clarendon Press, Oxford University Press, Oxford [Oxfordshire], New York, 1984.
- [46] V. Vitek, M. Mrovec, R. Gröger, J. Bassani, V. Racherla, L. Yin, *Mater. Sci. Eng.: A* 387 (2004) 138–142.
- [47] R. Gröger, V. Racherla, J. Bassani, V. Vitek, *Acta Mater.* 56 (19) (2008) 5412–5425.
- [48] J. Bassani, V. Racherla, *Prog. Mater. Sci.* 56 (6) (2011) 852–863.
- [49] M. Duesbery, V. Vitek, *Acta Mater.* 46 (5) (1998) 1481–1492.
- [50] P. Sherwood, F. Guiu, H.-C. Kim, P.L. Pratt, *Can. J. Phys.* 45 (2) (1967) 1075–1089.
- [51] L. Murr, M. Meyers, C.-S. Niou, Y. Chen, S. Pappu, C. Kennedy, *Acta Mater.* 45 (1) (1997) 157–175.
- [52] D. Tramontina, C. Ruestes, T. Y. E. Bringa, *Comput. Mater. Sci.* (submitted for publication).
- [53] J.N. Florando, N.R. Barton, B.S. El-Dasher, J.M. McNaney, M. Kumar, *J. Appl. Phys.* 113 (8) (2013) 083522.
- [54] D. Tramontina, P. Erhart, T. Germann, J. Hawreliak, A. Higginbotham, N. Park, R. Ravelo, A. Stukowski, M. Suggit, Y. Tang, et al., *High Energy Density Phys.* 10 (2014) 9–15.
- [55] L.P. Davila, P. Erhart, E.M. Bringa, M.A. Meyers, V.A. Lubarda, M.S. Schneider, R. Becker, M. Kumar, *Appl. Phys. Lett.* 86 (16) (2005) 161902.
- [56] C. Deo, D. Srolovitz, W. Cai, V. Bulatov, *J. Mech. Phys. Solids* 53 (6) (2005) 1223–1247.
- [57] Z. Jin, H. Gao, P. Gumbsch, *Phys. Rev. B* 77 (9) (2008) 94303.
- [58] E.M. Bringa, K. Rosolankova, R.E. Rudd, B.A. Remington, J.S. Wark, M. Duchaineau, D.H. Kalantar, J. Hawreliak, J. Belak, *Nature Mater.* 5 (10) (2006) 805–809.
- [59] M.A. Shehadeh, E.M. Bringa, H.M. Zbib, J.M. McNaney, B.A. Remington, *Appl. Phys. Lett.* 89 (17) (2006) 171918.
- [60] E. Orowan, *Proc. Phys. Soc.* 52 (1) (1940) 8–22.
- [61] H. Quinney, G. Taylor, *Proc. Roy. Soc. Lond. Ser. A – Math. Phys. Sci.* 163 (913) (1937) 157–181.
- [62] J. Hodowany, G. Ravichandran, A. Rosakis, P. Rosakis, *Exp. Mech.* 40 (2) (2000) 113–123.
- [63] D. Rittel, A. Kidane, M. Alkhader, A. Venkert, P. Landau, G. Ravichandran, *Acta Mater.* 60 (9) (2012) 3719–3728.
- [64] A. Higginbotham, E.M. Bringa, J. Marian, N. Park, M. Suggit, J.S. Wark, *J. Appl. Phys.* 109 (6) (2011) 063530.
- [65] M.F. Ashby, S.H. Gelles, L.E. Tanner, *Philos. Mag.* 19 (160) (1969) 757–771.
- [66] M.F. Ashby, L. Johnson, *Philos. Mag.* 20 (167) (1969) 1009–1022.
- [67] M.F. Ashby, *Philos. Mag.* 21 (170) (1970) 399–424.
- [68] E. Bringa, V. Lubarda, M. Meyers, *Scripta Mater.* 63 (1) (2010) 148–150.
- [69] N.R. Barton, J.V. Bernier, R. Becker, A. Arsenlis, R. Cavallo, J. Marian, M. Rhee, H.-S. Park, B.A. Remington, R.T. Olson, *J. Appl. Phys.* 109 (7) (2011) 073501.
- [70] L.L. Hsiung, *J. Phys.: Condensed Matter* 22 (38) (2010) 385702.
- [71] W. Wasserbäch, *Mater. Sci. Eng.* 96 (1987) 167–183.
- [72] S. Nemat-Nasser, J.B. Isaacs, M. Liu, *Acta Mater.* 46 (4) (1998) 1307–1325.
- [73] K. Wünnemann, G. Collins, H. Melosh, *Icarus* 180 (2) (2006) 514–527.
- [74] G. Collins, H. Melosh, K. Wünnemann, *Int. J. Impact Eng.* 38 (6) (2011) 434–439.
- [75] A.L. Gurson, Continuum theory of ductile rupture by void nucleation and growth. Part i. Yield criteria and flow rules for porous ductile media, *Tech. Rep., Brown Univ., Providence, RI (USA), Div. of Engineering*, 1975.
- [76] J. Wen, Y. Huang, K. Hwang, C. Liu, M. Li, *Int. J. Plast.* 21 (2) (2005) 381–395.



# Orientation-dependent response of defective Tantalum single crystals



Diego Tramontina<sup>a,b,c</sup>, Carlos Ruestes<sup>a,b</sup>, Yizhe Tang<sup>d</sup>, Eduardo Bringa<sup>b,e,\*</sup>

<sup>a</sup> Agencia Nacional de Promoción Científica y Tecnológica, CABA, C1054AAH, Argentina

<sup>b</sup> Instituto de Ciencias Básicas, Universidad Nacional de Cuyo, Mendoza, M5502JMA, Argentina

<sup>c</sup> Instituto de Bioingeniería, Universidad de Mendoza, Mendoza, M5502BZG, Argentina

<sup>d</sup> Johns Hopkins University, Baltimore, MD 21218, USA

<sup>e</sup> Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas, CABA, C1033AAJ, Argentina

## ARTICLE INFO

### Article history:

Received 29 January 2014

Received in revised form 27 March 2014

Accepted 30 March 2014

Available online 4 May 2014

### Keywords:

Molecular dynamics

Tantalum

Plasticity

Nanovoids

## ABSTRACT

Defective Tantalum monocrystals are expected to display a particularly rich behavior when stressed along different directions. Using molecular dynamics simulations, we model Ta monocrystals containing a single spherical void of different sizes, under uniaxial compression, for two empirical potentials. Differences on the yield point, dislocation generation and plastic heating are observed depending on the void size and stress direction, as distinct slip systems are activated, resulting in a variety of dislocation structures and mobilities.

© 2014 Elsevier B.V. All rights reserved.

## 1. Introduction

Defects like dislocations, impurities, vacancies, etc., control metal plasticity, and determine applicability limits for technological applications. Voids, i.e. vacancy clusters, are ubiquitous in metals and they can arise during the manufacturing process [1,2], mechanical loading [3], or radiation damage [4,5]. Regarding mechanical loading, void nucleation is often considered the first stage of ductile fracture, and there are many studies focusing on void nucleation and growth at the nanoscale, specially for Face-Centered-Cubic (FCC) metals [6–12]. There is much less work focused on compression of nanovoids [4,13,14]. Atomistic simulations of FCC metals are carried out often partly due to large number of reliable empirical potentials for such metals [15]. Building accurate interatomic potentials for Body-Centered Cubic (BCC) metals is typically more challenging [16,17], but there is an increasing amount of work on voids in BCC metals [18–22]. Nevertheless, a large number of questions about the behavior of nanovoids under compression remain unanswered. New, detailed atomistic studies are needed in order to build reliable constitutive models which work at the nanoscale.

The mechanical behavior of materials with porosity has been treated with continuum-level constitutive model for decades, with

the model by Gurson [23] leading to several improved and related models [24]. In general, these models do not take into account crystallographic orientation nor the effect of void size, with some notable exceptions [25–29]. Recent work by Bathia et al. [30] tries to improve on this for FCC Al monocrystals loaded along different directions and including voids.

In this study we also consider monocrystals but with BCC structure. Tantalum was chosen as a model BCC metal because of its technological relevance, and because it does not have thermodynamic phase transitions up to fairly high pressures and temperatures [16], unlike Iron [31]. Two different interatomic potentials are considered: the Extended Finnis–Sinclair (EFS) potential by Dai et al. [32], and the Embedded Atom Model (EAM) potential by Ravelo et al. [17]. Both potentials are of the EAM type, but we decided to call them in the above manner to be consistent with the style used by the scientific community and provide more clarity to the text. Ta monocrystals with a single void are subject to a compressive uniaxial load along the principal crystallographic directions, as an initial stage to study polycrystalline samples. Void size was systematically varied to obtain size-dependent yielding stress and compare to existing models.

## 2. Materials and methods

The simulations were performed using the molecular dynamics code LAMMPS [33]. Cubic single crystal samples with sides from 33 to 46 nm were generated with periodic boundary conditions along

\* Corresponding author at: Instituto de Ciencias Básicas, Universidad Nacional de Cuyo, Mendoza, M5502JMA, Argentina. Tel.: +54 92616796262.

E-mail address: [ebringa@yahoo.com](mailto:ebringa@yahoo.com) (E. Bringa).

URL: <http://sites.google.com/site/simafweb/>.

all directions. A spherical void with a radius  $r_v$  between 1.5 and 8 nm was introduced at the center of each sample, with the number of atoms between  $2 \times 10^6$  and  $6 \times 10^6$  to maintain the sample porosity below 2%. Atomic positions were relaxed using a conjugate gradient, and then were thermalized at 300 K for a few ps.

The use of nanovoids as effective dislocation sources has been extensively documented [13,19,20,34–40].

Homogeneous uniaxial compressive loading was applied to the samples, at a strain rate of  $10^9 \text{ s}^{-1}$ . Atomistic simulations, where the integration time step typically is 1 fs, are limited to high strain rate loading. Such high strain rate is appropriate to study materials under shock waves, but it might also help understanding cases where other long-time scale events, like many thermally activated processes, could be neglected.

In order to study the effect of crystal orientation on plasticity mechanisms, loading was applied along the three principal crystallographic orientations, namely  $\langle 100 \rangle$ ,  $\langle 110 \rangle$  and  $\langle 111 \rangle$ . All simulations were carried out within the micro-canonical ensemble, monitoring the temperature evolution during the simulation to detect plastic heating. Dislocations emitted from a single void reached the periodic boundaries 1–3% strain after the initial nucleation. Larger strains are representative of a periodic array of closely spaced voids.

In order to evaluate possible changes in mechanical behavior due to different interatomic potentials, an Embedded Atom Model (EAM) potential for Ta by Ravelo et al. [17], was compared to the Extended Finnis–Sinclair (EFS) potential developed by Dai et al. [32]. Both potentials were fitted to high pressure results, as required for this study, but the EFS potential displays an artificial thermodynamic phase transition at  $\sim 70 \text{ GPa}$  [17]. The stress in our study is always well below that transition.

Visual analysis and rendering was carried out using Ovito [41] and VMD [42]. The Crystal Analysis Tool (CAT) developed by Stukowski et al. [43] was used to calculate dislocation densities, and detect other defects like vacancies and twins.

Since the material studied here is a single crystal of cubic BCC structure, for every potential the elastic behavior is described by the corresponding elastic constants,  $C_{11}$ ,  $C_{12}$  and  $C_{44}$ . Several relationships between the elastic constants can be defined as follows:

The bulk modulus  $B$ , is defined as:

$$B = \frac{C_{11} + 2C_{12}}{3} \quad (1)$$

The Reuss-averaged shear modulus,  $G_{\text{Reuss}}$ , is defined as

$$G_{\text{Reuss}} = \frac{5(C_{11} - C_{12})C_{44}}{4C_{44} + 3(C_{11} - C_{12})} \quad (2)$$

The Voigt-averaged shear modulus,  $G_{\text{Voigt}}$ , is defined as

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

The averaged shear modulus,  $G$ , is defined as the arithmetic mean over the Voigt-averaged and Reuss-averaged shear moduli

$$G = \frac{1}{2}(G_{\text{Voigt}} + G_{\text{Reuss}}) \quad (4)$$

Poisson's ratio,  $\nu$ , is defined as

$$\nu = \frac{3B - 2G}{2(G + 3B)} \quad (5)$$

Based on these quantities, we can define the Elastic modulus,  $E$ , as

$$E = 2G(\nu + 1) \quad (6)$$

While these calculations are very important for materials science in general, they fail to evidence the anisotropic behavior

suggested by the stiffness matrix. Therefore, we define  $X$ , the elastic anisotropy, as

$$X = \frac{2C_{44}}{C_{11} - C_{12}} \quad (7)$$

Finally, based on Meyers and Chawla [44], we can extract the orientation dependent elastic modulus by means of the following set of equations:

$$\frac{1}{E_{100}} = \frac{C_{11} + C_{12}}{(C_{11} + 2C_{12})(C_{11} - C_{12})} \quad (8)$$

$$\frac{1}{E_{110}} = \frac{C_{11}}{2(C_{11} + C_{12})(C_{11} - C_{12})} + \frac{1}{8C_{44}} \quad (9)$$

$$\frac{1}{E_{111}} = \frac{C_{11} + 2C_{12} + C_{44}}{3(C_{11} + 2C_{12})C_{44}} \quad (10)$$

The results for Eqs. (1)–(10) are summarized in Table 1. It must be noted that the EFS potential shows elastic moduli somewhat larger than the EAM potential, and more in agreement with experiments ( $C_{11} = 264 \text{ GPa}$ ,  $C_{12} = 160 \text{ GPa}$  and  $C_{44} = 82 \text{ GPa}$ ) [45].

Orowan [46] expressed the plastic strain rate  $\dot{\gamma}_p$ , in terms of dislocations density  $\rho$ , and mean dislocation velocity  $\bar{v}$ , as:

$$\dot{\gamma}_p = b\rho_m\bar{v} \quad (11)$$

where  $b$  is the Burgers vector. Swegle and Grady [47] considered a modified equation particularly useful for high strain rate loading,

$$\dot{\gamma}_p = \frac{d\rho}{dt} b\bar{l} \quad (12)$$

where  $\bar{l}$  is the average distance new dislocations move.

The temperature rise associated with plastic deformation can be expressed in a simplified fashion as:

$$\frac{dT}{dt} = \frac{\beta}{C} \tau(t) \dot{\gamma}_p \quad (13)$$

where  $C$  is the specific heat capacity,  $\tau(t)$  is the time dependent shear stress, and  $\beta$  is an empirical parameter that represents the fraction of plastic work dissipated as heat [48].

### 3. Results

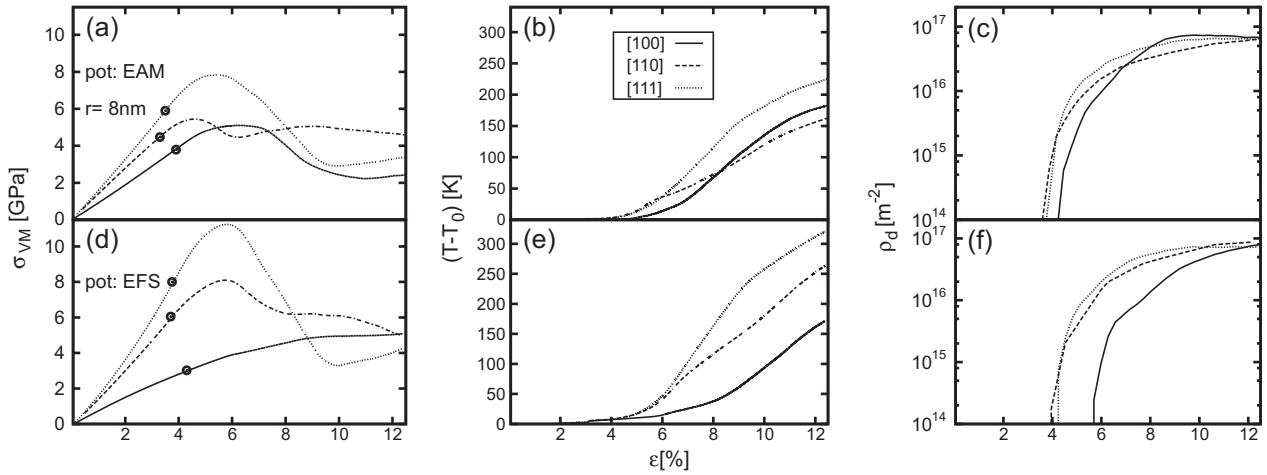
Fig. 1(a and d) shows the stress–strain curves for the each load direction and both potentials. As expected after the calculations shown in Table 1, the elastic behavior shown for each potential and each loading direction differs according to the orientation dependent elastic moduli. For instance, for  $[100]$  loading, the corresponding elastic modulus is higher for the EAM potential, while the EFS potential gives a higher modulus for  $[100]$  and  $[110]$  loading. This explains the different slopes in Fig. 1(a and d).

The large stress variation amongst the different crystalline directions in Fig. 1(a and d) is mostly due to elastic anisotropy. If we use  $S_{VM}/E_{hkl}$ , taking into account possible pressure induced

**Table 1**

Elastic constants and bulk properties calculated with Eqs.(1)–(10) for the EAM and EFS interatomic potentials at zero pressure. Experimental values for the elastic constants and the resulting calculated variables are also given ( $C_{11} = 264 \text{ GPa}$ ,  $C_{12} = 160 \text{ GPa}$  and  $C_{44} = 82 \text{ GPa}$ ) [45].

| Quantity                 | EFS   | EAM   | Quantity        | EFS   | EAM   |
|--------------------------|-------|-------|-----------------|-------|-------|
| $C_{11}$ (GPa)           | 203.8 | 262.6 | $\nu$           | 0.325 | 0.345 |
| $C_{12}$ (GPa)           | 143.5 | 160.7 | $E$ (GPa)       | 180   | 181   |
| $C_{44}$ (GPa)           | 91.3  | 81.8  | $X$             | 2.09  | 1.66  |
| $B$ (GPa)                | 172.6 | 194.6 | $E_{100}$ (GPa) | 120   | 140   |
| $G_{\text{Reuss}}$ (GPa) | 63.5  | 65.8  | $E_{110}$ (GPa) | 204   | 191   |
| $G_{\text{Voigt}}$ (GPa) | 72.2  | 69.5  | $E_{111}$ (GPa) | 231   | 215   |
| $G$ (GPa)                | 67.9  | 67.2  |                 |       |       |



**Fig. 1.** Loading of a void with  $r_v = 8$  nm, for an initial box size of  $(32 \times 32 \times 32)$  nm<sup>3</sup>. Different loading directions as indicated in boxed label. *First row*, EAM potential [17]; *second row*, EFS potential [32]. *First col.*: Stress–strain curves, using von Mises stress. Plastic yielding  $\sigma_y$  is indicated with dots. *Second col.*: Temperature change,  $T - T_0$ ,  $T_0 = 300$  K; there is a large temperature increase due mostly to plastic heating for strains above plastic yielding. *Third col.*: Dislocation density, reaching similar saturation density independently of loading direction or interatomic potential.

**Table 2**

EFS: Resolved shear stresses on the 12 slip systems corresponding to families of  $\{110\}$  slip planes and 12 slip systems for families of  $\{112\}$  slip planes; for uniaxial strain compression along  $[001]$ .

| Slip plane | RSS (GPa)            | Slip systems   |
|------------|----------------------|--|
| $\{110\}$  | $35.6 \epsilon_{33}$ | $(011)[11\bar{1}]$ $(011)[\bar{1}11]$ $(01\bar{1})[111]$ $(01\bar{1})[\bar{1}11]$<br>$(101)[11\bar{1}]$ $(101)[\bar{1}11]$ $(10\bar{1})[111]$ $(10\bar{1})[\bar{1}11]$                                     |
|            | 0                    | $(110)[1\bar{1}\bar{1}]$ $(110)[1\bar{1}1]$ $(1\bar{1}0)[111]$ $(1\bar{1}0)[\bar{1}11]$  |
| $\{112\}$  | $41.1 \epsilon_{33}$ | $(112)[11\bar{1}]$ $(112)[\bar{1}11]$ $(1\bar{1}2)[1\bar{1}\bar{1}]$ $(1\bar{1}2)[111]$  |
|            | $20.6 \epsilon_{33}$ | $(1\bar{2}1)[111]$ $(\bar{2}11)[111]$ $(211)[\bar{1}11]$ $(2\bar{1}1)[\bar{1}\bar{1}\bar{1}]$<br>$(21\bar{1})[1\bar{1}\bar{1}]$ $(\bar{2}1\bar{1})[1\bar{1}\bar{1}]$ $(\bar{1}21)[111]$ $(2\bar{1}1)[111]$ |

modifications in  $E_{hkl}$ , the resulting spread is less than 1% amongst different directions.

Detailed calculations of the Resolved Shear Stress (RSS) for uniaxial compression along  $[001]$  are shown in Tables 2–5. The highest RSS corresponds to four  $\{112\}\langle 111 \rangle$  planes ( $41.1\epsilon$  for EFS and  $47.8\epsilon$  for EAM). The second highest RSS corresponds to eight  $\{123\}\langle 111 \rangle$  planes ( $40.4\epsilon$  for EFS and  $46.9\epsilon$  for EAM). The third highest RSS corresponds to eight  $\{011\}\langle 111 \rangle$  planes ( $35.6\epsilon$  for EFS and  $41.4\epsilon$  for EAM).

The RSS calculations suggest on which planes the first slip will be activated, but do not include possible dynamic effects just before nucleations, and they are not strictly valid once plasticity begins. The RSS calculation for the single crystal would also be affected when a void is included in the sample, because local stress and slip at the void surface would be affected by other factors like local curvature and the presence of surface steps. In addition, there are several studies for BCC metals indicating that non-Schmid effects could be important [49]. Despite all these limitations, in our simulations for  $[001]$  loading, we do observe that the first active slip plane belongs to the  $\{112\}\langle 111 \rangle$  family, in agreement with highest calculated RSS. In addition, although  $\{123\}\langle 111 \rangle$  slip has only slightly lower RSS than  $\{112\}\langle 111 \rangle$  slip, we do not observe activation of these systems during loading of voids.

Simulations for  $[001]$  loading presented here are consistent with previous results from Tang et al. and his analytical model [39]. The highest yield stress is found for the  $[111]$ -strained sample, followed by the  $[110]$  and  $[100]$ -strained samples. This follows from the elastic moduli in Table 1 and the fact that, for a given void radius and potential, samples yield at roughly the same strain, with the  $[110]$ -strained sample yielding at a slightly lower

**Table 3**

EFS: Resolved shear stresses on the 24 slip systems corresponding to the family of  $\{123\}$  slip planes; for uniaxial strain compression along  $[100]$ .

| Slip plane | RSS (GPa)            | Slip systems  |
|------------|----------------------|---|
| $\{123\}$  | $40.4 \epsilon_{33}$ | $(123)[1\bar{1}\bar{1}]$ $(\bar{1}23)[\bar{1}1\bar{1}]$ $(1\bar{2}3)[1\bar{1}\bar{1}]$ $(12\bar{3})[111]$<br>$(213)[1\bar{1}\bar{1}]$ $(\bar{2}13)[\bar{1}1\bar{1}]$ $(2\bar{1}3)[\bar{1}11]$ $(21\bar{3})[111]$  |
|            | $26.9 \epsilon_{33}$ | $(312)[\bar{1}11]$ $(\bar{3}12)[111]$ $(3\bar{1}2)[1\bar{1}\bar{1}]$ $(31\bar{2})[111]$   |
|            | $13.5 \epsilon_{33}$ | $(132)[1\bar{1}\bar{1}]$ $(\bar{1}32)[\bar{1}1\bar{1}]$ $(1\bar{3}2)[111]$ $(13\bar{2})[\bar{1}11]$<br>$(231)[1\bar{1}\bar{1}]$ $(\bar{2}31)[\bar{1}1\bar{1}]$ $(2\bar{3}1)[111]$ $(23\bar{1})[\bar{1}11]$<br>$(321)[\bar{1}11]$ $(\bar{3}21)[111]$ $(3\bar{2}1)[1\bar{1}\bar{1}]$ $(32\bar{1})[111]$ |

**Table 4**

EAM: Resolved shear stresses on the 12 slip systems corresponding to families of  $\{110\}$  slip planes and 12 slip systems for families of  $\{112\}$  slip planes; for uniaxial strain compression along  $[100]$ .

| Slip plane | RSS (GPa)            | Slip systems   |
|------------|----------------------|--|
| $\{110\}$  | $41.4 \epsilon_{33}$ | $(011)[1\bar{1}\bar{1}]$ $(011)[\bar{1}11]$ $(01\bar{1})[111]$ $(01\bar{1})[\bar{1}11]$<br>$(101)[11\bar{1}]$ $(101)[\bar{1}11]$ $(10\bar{1})[111]$ $(10\bar{1})[\bar{1}11]$                         |
|            | 0                    | $(110)[1\bar{1}\bar{1}]$ $(110)[1\bar{1}1]$ $(1\bar{1}0)[111]$ $(1\bar{1}0)[\bar{1}11]$  |
| $\{112\}$  | $47.8 \epsilon_{33}$ | $(112)[11\bar{1}]$ $(112)[\bar{1}11]$ $(1\bar{1}2)[1\bar{1}\bar{1}]$ $(1\bar{1}2)[111]$  |
|            | $23.9 \epsilon_{33}$ | $(1\bar{2}1)[111]$ $(\bar{2}11)[111]$ $(211)[\bar{1}11]$ $(2\bar{1}1)[1\bar{1}\bar{1}]$<br>$(21\bar{1})[1\bar{1}\bar{1}]$ $(\bar{2}1\bar{1})[1\bar{1}\bar{1}]$ $(\bar{1}21)[111]$ $(2\bar{1}1)[111]$ |

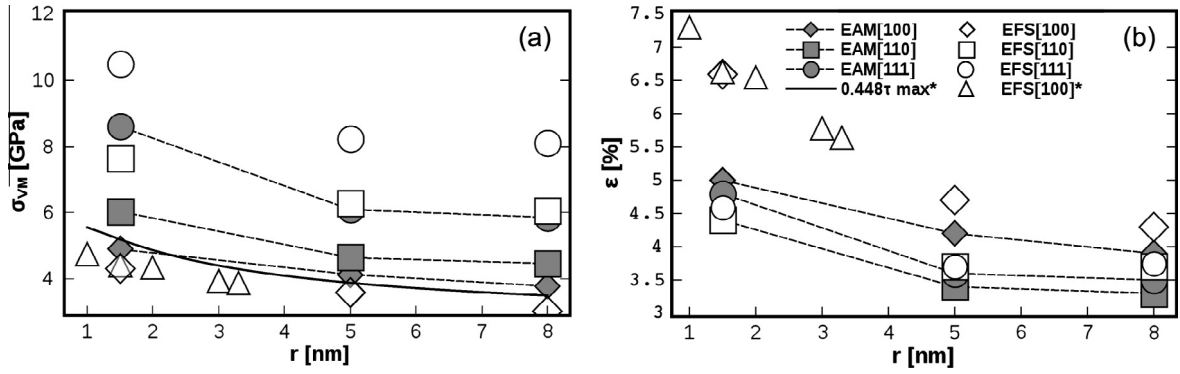
**Table 5**

EAM: Resolved shear stresses on the 24 slip systems corresponding to the family of  $\{123\}$  slip planes; for uniaxial strain compression along  $[100]$ .

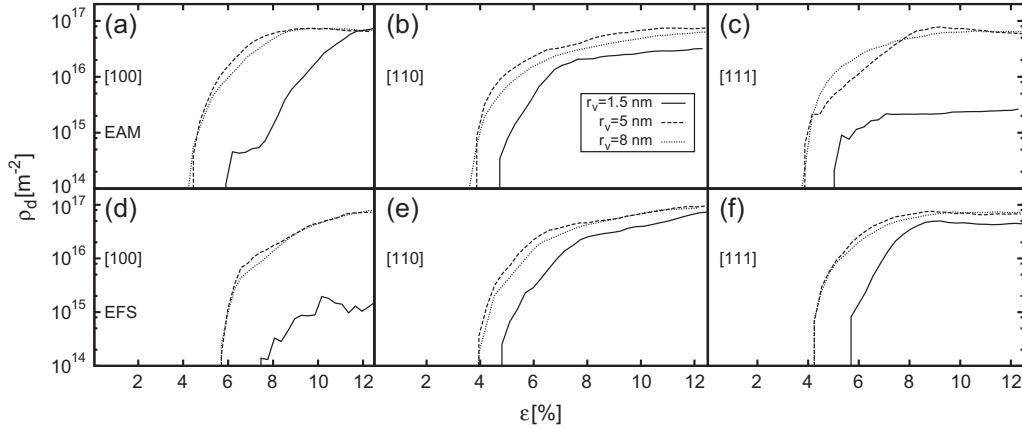
| Slip plane | RSS (GPa)            | Slip systems  |
|------------|----------------------|---|
| $\{123\}$  | $46.9 \epsilon_{33}$ | $(123)[1\bar{1}\bar{1}]$ $(\bar{1}23)[\bar{1}1\bar{1}]$ $(1\bar{2}3)[1\bar{1}\bar{1}]$ $(12\bar{3})[111]$<br>$(213)[1\bar{1}\bar{1}]$ $(\bar{2}13)[\bar{1}1\bar{1}]$ $(2\bar{1}3)[\bar{1}11]$ $(21\bar{3})[111]$  |
|            | $31.3 \epsilon_{33}$ | $(312)[\bar{1}11]$ $(\bar{3}12)[111]$ $(3\bar{1}2)[1\bar{1}\bar{1}]$ $(31\bar{2})[111]$   |
|            | $15.6 \epsilon_{33}$ | $(132)[1\bar{1}\bar{1}]$ $(\bar{1}32)[\bar{1}1\bar{1}]$ $(1\bar{3}2)[111]$ $(13\bar{2})[\bar{1}11]$<br>$(231)[1\bar{1}\bar{1}]$ $(\bar{2}31)[\bar{1}1\bar{1}]$ $(2\bar{3}1)[111]$ $(23\bar{1})[\bar{1}11]$<br>$(321)[\bar{1}11]$ $(\bar{3}21)[111]$ $(3\bar{2}1)[1\bar{1}\bar{1}]$ $(32\bar{1})[111]$ |

strain than the other directions. This comparison can be seen in Fig. 2(a and b). According to these results, monocrystalline Ta behavior is not only dependent on the size of existing imperfections [38], but also on the applied stress direction, as expected [26].

In general, a higher strain is needed in order to initiate plasticity when strained along the  $[100]$  direction, due to the much smaller  $E_{100}$  modulus. For the smallest void size ( $\sim 1.5$  nm, a large



**Fig. 2.** (a) von Mises yield stress as a function of void radius for the principal BCC slip directions. Results for EAM potential [17] and EFS potential [32] are shown. Previous MD simulations from Tang et al. [39], along with their analytical model (both with an asterisk in the label caption), show good agreement with our results. (b) Dislocation nucleation strain as a function of void radius. Only EAM data are connected with lines as a guide to the eye.



**Fig. 3.** Dislocation density as a function of strain for different void sizes. First row: EAM potential. Second row: EFS potential. As expected, dislocation emission from the smallest void requires the largest strain. Almost the same dislocation density is reached at large strains for all cases, with the exception of the smallest void for the EAM potential, [111] loading; and EFS potential, [100] loading.

difference is obtained between the yield stress values from EFS and EAM, reaching a maximum difference of ( $\Delta\epsilon \approx 2.0\%$ ) for the [100] stress direction. The dependency of the yield stress and yield strain on the chosen potential decreases with void radius, but this does not guarantee similarities in the resulting microstructure at higher strains.

Prior to the onset of plasticity, temperature increases only slightly during the elastic stage due to  $PdV$  work. After this point, stress softening occurs, along with a more pronounced temperature increase due to the large increase in dislocation density.

The general scenario of plasticity evolution can be analyzed with the aid of Eqs. (12) and (13). In the simulations presented here the applied strain rate would be accommodated by a rapid generation of dislocations in the defect-free crystal outside the void. This plastic strain rate, related to Eq. (12), would lead to an steep increase in temperature through Eq. (13). Immediately after plastic yielding, the total dislocation density would increase by the generation of new dislocations, which then move relatively independent of each other. At higher strains dislocations would start to form junctions and eventually reach a saturation value, with the mean dislocation velocity dropping rapidly [50]. However, a small fraction of dislocations would still move and, according to Eqs. (11) and (12), lead to further temperature increase, but at a lower rate.

As displayed in Fig. 1, this scenario is somewhat confirmed in our simulations. Immediately after plastic yielding there is no large stress relaxation nor temperature increase, since dislocation motion is nearly negligible at this very early plastic stage. The next






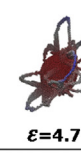









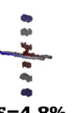
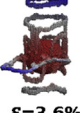


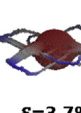

stage involves motion of those nucleated dislocations together with nucleation of new ones, leading to shear stress drop and increased plastic heating. Finally, the huge dislocation density generates many dislocation junctions slowing down dislocation motion and reducing the plastic heating rate, accompanied by a leveling-off in the shear stress.

The large  $\sigma_y$  for [111] loading leads to an immense dislocation burst, which then leads to the largest temperature increase and shear stress drop. The opposite case is [001] loading, where  $\sigma_y$  is the smallest and dislocation nucleation starts at a larger strain, leading to a much smaller heating rate, and a small shear stress drop for the EAM potential and no shear stress drop for the EFS potential. [011] loading sits generally in between. The cross-over between the [001] and [011] for plastic heating, has the expected counterpart in the respective dislocation densities.

Note that the shear stress at large strains is about 4 GPa for all directions and for both potentials, and that this is likely related to a Taylor-like relationship between stress and dislocation density, since dislocation density saturates to about  $6.5 \times 10^{16} \text{ m}^{-2}$  for all loading directions and both potentials. A Taylor relationship for forest dislocation hardening would be given by:

$$\sigma = \beta G b \rho^{1/2} \quad (14)$$

where we can use for  $Ta$   $b = 0.286 \text{ nm}$ ,  $G \approx 67.5 \text{ GPa}$  from Table 1.  $\beta$  is a parameter of order unity which depends on dislocation interactions, and that was taken as 0.4 within the MTS model

|   | EAM   |   |   | EFS   |  |   |
|---|---|---|---|---|--|---|
|   | r=1.5nm   | r=5nm   | r=8nm   | r=1.5nm   | r=5nm  | r=8nm   |
| <b>[100]</b><br> | <br>$\epsilon=5\%$   | <br>$\epsilon=4.2\%$ | <br>$\epsilon=3.9\%$ | <br>$\epsilon=6.6\%$ | <br>$\epsilon=4.7\%$ | <br>$\epsilon=4.3\%$ |
| <b>[110]</b><br> | <br>$\epsilon=4.4\%$ | <br>$\epsilon=3.4\%$ | <br>$\epsilon=3.3\%$ | <br>$\epsilon=4.4\%$ | <br>$\epsilon=3.7\%$ | <br>$\epsilon=3.7\%$ |
| <b>[111]</b><br> | <br>$\epsilon=4.8\%$ | <br>$\epsilon=3.6\%$ | <br>$\epsilon=3.5\%$ | <br>$\epsilon=4.6\%$ | <br>$\epsilon=3.7\%$ | <br>$\epsilon=3.7\%$ |

**Fig. 4.** Snapshots of the defect structures for several uniaxial stress directions, using the EAM [17] and the EFS [32] interatomic potentials. Axes are shown for each case, while the yellow arrow indicates stress direction. Coloring indicates distance from void center, with blue being further away. (For interpretation of the references to color in this figure legend, the reader is referred to the web version of this article.)

[51]. Taking a somewhat larger but still reasonable value of  $\beta \approx 0.8$  gives  $\sigma \approx 4$  GPa, in agreement with our MD simulations.

The high dislocation densities observed in our simulations, reaching nearly  $\rho_d = 10^{17} \text{ m}^{-2}$ , are in the upper limit of the expected values for highly work-hardened metals ( $10^{15} - 10^{17} \text{ m}^{-2}$ ). High strain rate deformation is likely to produce such high dislocation densities, as shown by Nemat-Nasser et al. [52] reporting  $\rho_d = 10^{17} \text{ m}^{-2}$  for polycrystalline Ta, and Hsiung [53] reporting  $\rho_d = 10^{16} \text{ m}^{-2}$  for Ta under explosive-driven shocks of up to 30 GPa.

The dislocation density evolution for all simulations is observed in Fig. 3. The  $r_v = 1.5$  nm void, loaded along [001] displays an initial dislocation density rise, followed by a plateau because after the first loop is nucleated, no other dislocation nucleates or moves.

As noted above, dislocation density saturates to a value of  $\sim 6.5 \times 10^{16} \text{ m}^{-2}$  in all cases, except [001] and [111] loading of the  $r_v = 1.5$  nm void, where it reaches a much lower value. Neglecting the particular case of a tiny void, one would agree with the MTS model [51], where a saturation dislocation density which depends on strain rate is considered, with a strain rate of  $10^9 \text{ s}^{-1}$  resulting in  $\rho_{sat} \approx 2.5 \times 10^{16} \text{ m}^{-2}$ , extremely close to our MD result.

A recent extension of the MTS includes twin-dislocation interaction [54]. It was argued that a much rapid dislocation multiplication, possibly 100 times faster for [001] loading than for [011] loading, would lead to much less twinning for [001] loading than for [011] loading, as observed in recovered samples [54]. For the particular cases simulated here, i.e. samples with a void as a dislocation source, nearly the same dislocation multiplication rates are observed for [001] and [011] loading. This might point out to the need for direction-dependent twin nucleation and growth mechanisms instead of such huge differences in dislocation production rates.

Despite dislocation densities being similar for loading along different directions, resulting microstructures are different, as shown in Fig. 4. For the smallest void size studied, the spread in yield stress was larger, and structures are particularly different amongst different loading directions.

In our simulations, shear loops nucleate at ledges provided by the void surfaces, as discussed by Tang et al. [38]. For [001] loading

the first slip system to become active agrees with the prediction of maximum RSS from Tables 3 and 5. As plasticity develops, the tendency of screw dislocations to cross-slip among slip systems sharing the same Burgers vector and close RSS, helps in the production of the complex structures presented, where it is clear that multiple slip systems are activated.

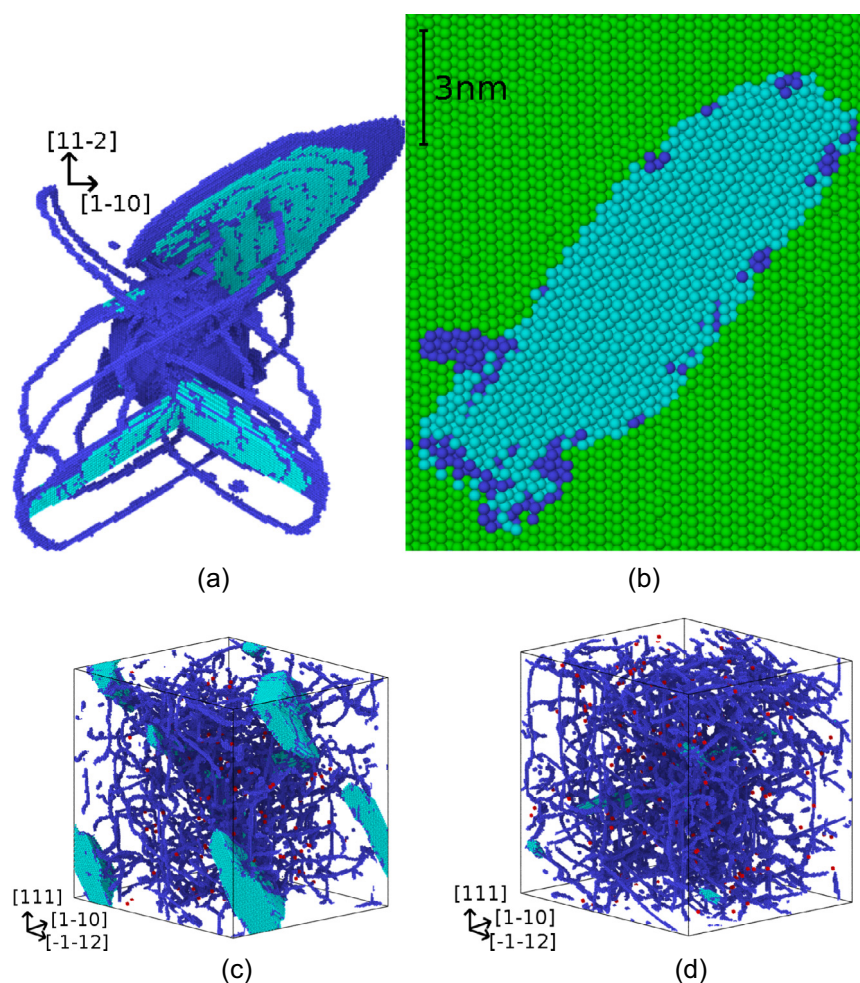
When comparing the interatomic potentials at the same void sizes, loop emission gets delayed for EFS when compared to EAM. This was seen in the stress strain curves, particularly for [100] loading.

Dislocation structures from uniaxial compression along [100] have been extensively explained by Tang et al. [38] using the EFS [32] potential, and has been reproduced in this document with good agreement.

If the sample is compressed along the [110] direction, preferential slipping over the  $\{112\}\langle 111 \rangle$  is observed. Loops move along four  $\langle 111 \rangle$  directions to the stress, as can be seen in Fig. 4. Each structure shows the expected [38] mixed dislocation loops, with the screw portions parallel to the displacement vector and the edge components at the front.

If the sample is compressed along the [111] direction, emission of prismatic loops is observed for voids with  $r_v = 1.5$  nm and 5 nm. Hagelaar et al. [55] showed an extremely similar microstructure in simulations of nanoindentation in W, for an indenter with a radius of 4 nm. Stress states should be roughly similar for the case of nanoindentation and for the cases presented here.

Planar structures seen in several panels of Fig. 4 are  $\{112\}\langle 111 \rangle$  twins, as expected from compression of BCC metals and discussed by Tang et al. [38]. Twinning is shown in detail for [011] loading, and  $r_v = 8$  nm, in Fig. 5. The initial stages of twinning follow the mechanism shown in [38]. Note also the straight shear loop bending near the tip due to cross-slip of the screw components. Fig. 5 also shows a close-up of a twin, indicating the relevant planes. Fig. 5(c and d) shows that twinning is much more prominent for the EAM potential than for the EFS potential. We note that the EAM potential by Ravelo et al. [17] was specifically fitted taking into account the twin activation threshold for Ta under high pressure and high strain rate conditions. In both cases a dislocation forest can be observed, justifying the use of a Taylor approximation to estimate flow stress.



**Fig. 5.** Loading of a void with  $r_v = 8 \text{ nm}$ , for an initial box size of  $(32 \times 32 \times 32 \text{ nm})^3$ , along  $[011]$ . Only defective atoms are shown. Teal: twinned atoms; blue: dislocation lines; red: vacancies. (a) EAM potential, at 12.3% strain. On top left, note cross-slip of screw segments, bending the tip of the shear loop still attached to the void surface. (b) EAM potential: zoom of a region of the sample showing a twin at 12.3% strain. The view is perpendicular to the  $(11\bar{2})$  plane. Normal BCC atoms are also shown in green. (c) EAM potential, at 12.3% strain. Twin fraction is  $\sim 6.3\%$ , and  $\rho \approx 6 \times 10^{16} \text{ m}^{-2}$ . (d) EFS potential at 12.3% strain. Twin fraction is  $\sim 0.3\%$ , and  $\rho \approx 7.5 \times 10^{16} \text{ m}^{-2}$ . The void has disappeared well before 12.3% strain for both potentials, leaving behind a dense dislocation forest. (For interpretation of the references to color in this figure legend, the reader is referred to the web version of this article.)

#### 4. Summary and conclusions

Uniaxial compressive loading of Ta single crystals with a single spherical void of radius  $r_v = 1.5, 5$  and  $8 \text{ nm}$ , was carried out along  $[001]$ ,  $[011]$  and  $[111]$  directions, using two different empirical potentials: an Embedded Atom Method (EAM) potential [17], and the Extended Finnis–Sinclair (EFS) potential [32]. As expected, our results show that the elastic loading region depends on the corresponding elastic moduli and that plasticity initiation at the void surface depends strongly on void size and loading direction, with smaller voids leading to larger plastic thresholds.

When comparing the two potentials, we found the same trends with void size and loading orientation but large differences in nucleation stress (up to  $\sim 2 \text{ GPa}$ ) and strain (up to  $\sim 2\%$ ); the spread in the nucleation stress and strain for different loading directions is somewhat smaller for the EAM potential.

Dislocation structure does depend on void size but systematic analysis of plastic activity showed that slip systems activated for each loading direction were the same for both potentials, and that slip activation can be explained by the relevant Schmid factors.

The temperature increase associated with plastic heating differs for different loading directions, while dislocation densities are nearly the same, for strains well above plastic initiation.

Dislocation generation and multiplication was also found to be similar for different loading directions.

The study from Bathia et al. [30] on Al crystals with porosity showed that atomistic simulations can inform continuum yield models for multiscale applications. Advanced constitutive models must include effect of the porosity size distribution, and crystal anisotropy [56]. Our findings emphasize the fact that nanoscale defects have to be treated with care when incorporated into continuum models. As an example, thermodynamic state variables like temperature cannot be accurately estimated with models specifying only stress–strain state and neglecting dislocation source sizes and loading details controlling the early stages of plasticity.

#### Acknowledgements

This research was funded by the ANPCyT project PICT2008–1325 and grant 06/M035 from SecTyP–U.N.Cuyo. We thank R. Ravelo for providing us the EAM potential table prior to its publication.

#### References

- [1] C.C. Peng, C.K. Chung, B.H. Wu, M.H. Weng, C.C. Huang, J.F. Lin, Surf. Coat. Tech. 205 (19) (2011) 4672–4682, <http://dx.doi.org/10.1016/j.surfcoat.2011.04.032>.

- [2] R. Nakamura, T. Shudo, A. Hirata, M. Ishimaru, H. Nakajima, *Scripta Mater.* 64 (2) (2011) 197–200, <http://dx.doi.org/10.1016/j.scriptamat.2010.09.043>.
- [3] S.D. Antolovich, R.W. Armstrong, *Prog. Mater. Sci.* 59 (2014) 1–160, <http://dx.doi.org/10.1016/j.pmatsci.2013.06.001>.
- [4] D.B. Reisman, W.G. Wolfer, A. Elsholz, M.D. Furnish, *J. Appl. Phys.* 93 (11) (2003) 8952, <http://dx.doi.org/10.1063/1.1571969>.
- [5] M. Lambrecht, E. Meslin, L. Malerba, M. Hernandez-Mayoral, F. Bergner, P. Pareige, B. Radigue, A. Almazouzi, *J. Nucl. Mater.* 406 (1) (2010) 84–89, <http://dx.doi.org/10.1016/j.jnucmat.2010.05.020>.
- [6] M.A. Meyers, C. Taylor Aimone, *Prog. Mater. Sci.* 28 (1) (1983) 1–96, [http://dx.doi.org/10.1016/0079-6425\(83\)90003-8](http://dx.doi.org/10.1016/0079-6425(83)90003-8).
- [7] V. Lubarda, M. Schneider, D. Kalantar, B. Remington, M. Meyers, *Acta Mater.* 52 (6) (2004) 1397–1408, <http://dx.doi.org/10.1016/j.actamat.2003.11.022>.
- [8] E. Seppala, J. Belak, R. Rudd, *Phys. Rev. B* 69(13), <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.69.134101>.
- [9] J. Marian, J. Knap, M. Ortiz, *Acta Mater.* 53 (10) (2005) 2893–2900, <http://dx.doi.org/10.1016/j.actamat.2005.02.046>.
- [10] S. Traiviratana, E.M. Bringa, D.J. Benson, M.A. Meyers, *Acta Mater.* 56 (15) (2008) 3874–3886, <http://dx.doi.org/10.1016/j.actamat.2008.03.047>.
- [11] R.W. Armstrong, S.M. Walley, *Int. Mater. Rev.* 53 (3) (2008) 105–128, <http://dx.doi.org/10.1179/174328008X277795>.
- [12] E.M. Bringa, S. Traiviratana, M.A. Meyers, *Acta Mater.* 58 (13) (2010) 4458–4477, <http://dx.doi.org/10.1016/j.actamat.2010.04.043>.
- [13] L.P. Davila, P. Erhart, E.M. Bringa, M.A. Meyers, V.A. Lubarda, M.S. Schneider, R. Becker, M. Kumar, *Appl. Phys. Lett.* 86 (16) (2005) 161902, <http://dx.doi.org/10.1063/1.1906307>.
- [14] A.S. Pohjonen, F. Djurabekova, K. Nordlund, A. Kuronen, S.P. Fitzgerald, *J. Appl. Phys.* 110 (2) (2011) 023509, <http://dx.doi.org/10.1063/1.3606582>.
- [15] H.W. Sheng, M.J. Kramer, A. Cadien, T. Fujita, M.W. Chen, *Phys. Rev. B* 83(13), <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.83.134118>.
- [16] L. Burakovskiy, S.P. Chen, D.L. Preston, A.B. Belonoshko, A. Rosengren, A.S. Mikhaylushkin, S.I. Simak, J.A. Moriarty, *Phys. Rev. Lett.* 104 (25), <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevLett.104.255702>.
- [17] R. Ravelo, T.C. Germann, O. Guerrero, Q. An, B.L. Holian, *Phys. Rev. B* 88(13), <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.88.134101>.
- [18] R.E. Rudd, J.F. Belak, *Comput. Mater. Sci.* 24 (1–2) (2002) 148–153, [http://dx.doi.org/10.1016/S0927-0256\(02\)00181-7](http://dx.doi.org/10.1016/S0927-0256(02)00181-7).
- [19] R.E. Rudd, *Phylos. Mag.* 89 (34–36) (2009) 3133–3161, <http://dx.doi.org/10.1080/14786430903222529>.
- [20] J. Marian, J. Knap, G. Campbell, *Acta Mater.* 56 (10) (2008) 2389–2399, <http://dx.doi.org/10.1016/j.actamat.2008.01.050>.
- [21] R. Groger, A. Bailey, V. Vitek, *Acta Mater.* 56 (19) (2008) 5401–5411, <http://dx.doi.org/10.1016/j.actamat.2008.07.018>.
- [22] S. Xu, Z. Hao, Y. Su, Y. Yu, Q. Wan, W. Hu, *Comput. Mater. Sci.* 50 (8) (2011) 2411–2421, <http://dx.doi.org/10.1016/j.commatsci.2011.03.019>.
- [23] A.L. Gurson, *J. Eng. Mater. Tech.* 99 (1) (1977) 2, <http://dx.doi.org/10.1115/1.3443401>.
- [24] G. Collins, H. Melosh, K. Wunnemann, *Int. J. Impact. Eng.* 38 (6) (2011) 434–439, <http://dx.doi.org/10.1016/j.ijimpeng.2010.10.013>.
- [25] D. Ahn, P. Sofronis, R. Minich, *J. Mech. Phys. Solids* 54 (4) (2006) 735–755, <http://dx.doi.org/10.1016/j.jmps.2005.10.011>.
- [26] V.A. Lubarda, *Int. J. Plast.* 27 (2) (2011) 181–200, <http://dx.doi.org/10.1016/j.jiplas.2010.04.005>.
- [27] S. Zhang, J. Zhou, L. Wang, Y. Wang, S. Dong, *Mater. Sci. Eng.: A* 582 (2013) 29–35, <http://dx.doi.org/10.1016/j.msea.2013.06.017>.
- [28] L.D. Nguyen, D.H. Warner, *Phys. Rev. Lett.* 108(3), <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevLett.108.035501>.
- [29] J. Segurado, J. Llorca, *Acta Mater.* 57 (5) (2009) 1427–1436, <http://dx.doi.org/10.1016/j.actamat.2008.11.031>.
- [30] M.A. Bhatia, K.N. Solanki, A. Moitra, M.A. Tschopp, *Metall. Mater. Trans. A* 44 (2) (2012) 617–626, <http://dx.doi.org/10.1007/s11661-012-1082-z>.
- [31] K. Kadau, *Science* 296 (5573) (2002) 1681–1684, <http://dx.doi.org/10.1126/science.1070375>.
- [32] X.D. Dai, Y. Kong, J.H. Li, B.X. Liu, *J. Phys. Cond. Mater.* 18 (19) (2006) 4527–4542, <http://dx.doi.org/10.1088/0953-8984/18/19/008>.
- [33] S. Plimpton, *J. Comp. Phys.* 117 (1) (1995) 1–19, <http://dx.doi.org/10.1006/jcph.1995.1039>.
- [34] P. Erhart, E.M. Bringa, M. Kumar, K. Albe, *Phys. Rev. B* 72(5), <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.72.052104>.
- [35] A. Kubota, M.-J. Caturla, S. Payne, T. Diaz de la Rubia, J. Latkowski, *J. Nucl. Mater.* 307–311 (2002) 891–894, [http://dx.doi.org/10.1016/S0022-3115\(02\)01008-5](http://dx.doi.org/10.1016/S0022-3115(02)01008-5).
- [36] A. Kubota, D.B. Reisman, W.G. Wolfer, *Appl. Phys. Lett.* 88 (24) (2006) 241924, <http://dx.doi.org/10.1063/1.2210799>.
- [37] R.E. Rudd, A.J. Comley, J. Hawreliak, B. Maddox, H.-S. Park, B.A. Remington, *AIP Cong. Proc.* (2012) 1379–1382, <http://dx.doi.org/10.1063/1.3686538>.
- [38] Y. Tang, E.M. Bringa, B.A. Remington, M.A. Meyers, *Acta Mater.* 59 (4) (2011) 1354–1372, <http://dx.doi.org/10.1016/j.actamat.2010.11.001>.
- [39] Y. Tang, E.M. Bringa, M.A. Meyers, *Acta Mater.* 60 (12) (2012) 4856–4865, <http://dx.doi.org/10.1016/j.actamat.2012.05.030>.
- [40] C. Ruestes, E. Bringa, A. Stukowski, J. Rodriguez Nieva, G. Bertolino, Y. Tang, M. Meyers, *Scripta Mater.* 68 (10) (2013) 817–820, <http://dx.doi.org/10.1016/j.scriptamat.2013.01.035>.
- [41] A. Stukowski, *Model. Sim. Mater. Sci. Eng.* 18 (1) (2010) 015012, <http://dx.doi.org/10.1088/0965-0393/18/1/015012>.
- [42] W. Humphrey, A. Dalke, K. Schulten, *J. Mol. Graph.* 14 (1) (1996) 33–38, [http://dx.doi.org/10.1016/0263-7855\(96\)00018-5](http://dx.doi.org/10.1016/0263-7855(96)00018-5).
- [43] A. Stukowski, A. Arsenlis, *Model. Sim. Mater. Sci. Eng.* 20 (3) (2012) 035012, <http://dx.doi.org/10.1088/0965-0393/20/3/035012>.
- [44] M.A. Meyers, K.K. Chawla, *Mechanical Behavior of Materials*, Cambridge University Press, Cambridge; New York, 2009.
- [45] W.L. Stewart, J.M. Roberts, N.G. Alexandropolous, K. Salama, *J. Appl. Phys.* 48 (1) (1977) 75, <http://dx.doi.org/10.1063/1.323327>.
- [46] E. Orowan, *Proc. Phys. Soc.* 52 (1) (1940) 8–22, <http://dx.doi.org/10.1088/0959-5309/52/1/303>.
- [47] J.W. Swegle, D.E. Grady, *J. Appl. Phys.* 58 (2) (1985) 692, <http://dx.doi.org/10.1063/1.336184>.
- [48] H. Quinney, G.I. Taylor, *Proc. R. Soc. Lond.* 163 (913) (1937) 157–181, <http://dx.doi.org/10.1098/rspa.1937.0217>.
- [49] V. Vitek, *Prog. Mater. Sci.* 56 (6) (2011) 577–585, <http://dx.doi.org/10.1016/j.pmatsci.2011.01.002>.
- [50] E.M. Bringa, K. Rosolankova, R.E. Rudd, B.A. Remington, J.S. Wark, M. Duchaineau, D.H. Kalantar, J. Hawreliak, J. Belak, *Nat. Mat.* 5 (10) (2006) 805–809, <http://dx.doi.org/10.1038/nmat1735>.
- [51] N.R. Barton, J.V. Bernier, R. Becker, A. Arsenlis, R. Cavallo, J. Marian, M. Rhee, H.-S. Park, B.A. Remington, R.T. Olson, *J. Appl. Phys.* 109 (7) (2011) 073501, <http://dx.doi.org/10.1063/1.3553718>.
- [52] S. Nemat-Nasser, J.B. Isaacs, M. Liu, *Acta Mater.* 46 (4) (1998) 1307–1325, [http://dx.doi.org/10.1016/S1359-6454\(97\)00746-5](http://dx.doi.org/10.1016/S1359-6454(97)00746-5).
- [53] L.L. Hsiung, *J. Phys. Cond. Mater.* 22 (38) (2010) 385702, <http://dx.doi.org/10.1088/0953-8984/22/38/385702>.
- [54] J.N. Florando, N.R. Barton, B.S. El-Dasher, J.M. McNaney, M. Kumar, *J. Appl. Phys.* 113 (8) (2013) 083522, <http://dx.doi.org/10.1063/1.4792227>.
- [55] J. Hagelaar, E. Bitzek, C. Flipse, P. Gumbsch, *Phys. Rev. B* 73 (4), <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.73.045425>.
- [56] V.A. Lubarda, *Int. J. Solid Struct.* 48 (5) (2011) 648–660, <http://dx.doi.org/10.1016/j.ijsolstr.2010.11.006>.





# Atomistic simulation of the mechanical properties of nanoporous gold

J.F. Rodriguez-Nieva<sup>a,1</sup>, C.J. Ruestes<sup>b,c</sup>, Y. Tang<sup>d</sup>, E.M. Bringa<sup>b,c,\*</sup>

<sup>a</sup> Instituto Balseiro, Universidad Nacional de Cuyo, 8400 Bariloche, Argentina

<sup>b</sup> Facultad de Ciencias Exactas y Naturales, Universidad Nacional de Cuyo, 5500 Mendoza, Argentina

<sup>c</sup> CONICET, Mendoza 5500, Argentina

<sup>d</sup> Shanghai Institute of Applied Mathematics and Mechanics, Shanghai University, Shanghai 200072, China

Received 22 February 2014; received in revised form 31 May 2014; accepted 17 July 2014

## Abstract

We study the mechanical behavior of nanoporous gold under uniaxial compression and strain rates in the range of  $10^7$ – $10^9$  s<sup>-1</sup> using molecular dynamics simulations. We consider the low-porosity regime (porosity of ~5%), which is characterized by several stages of plastic deformation. At the onset of plasticity, pores act as if isolated by emitting “shear” dislocation loops. At higher deformations, the mechanical response is determined by the interactions between dislocations in the dense dislocation forest, leading to strain hardening. Increasing the strain rate results in an increasing flow stress ranging from 0.4 to 0.7 GPa within the range of applied strain rates. The von Mises stress  $\sigma_{VM}$  in the hardening regime features two possible power-law dependencies as a function of dislocation density  $\rho_d$ : in the initial stages of plastic deformation we obtained  $\sigma_{VM} \propto \rho_d^2$ , but changes to Taylor hardening  $\sigma_{VM} \propto \rho_d^{1/2}$  at higher dislocation densities. The velocity of dislocations is estimated to be ~60% of the speed of sound in the early stages of plastic deformation, but later decreases dramatically due to dislocation–dislocation and dislocation–pore interactions. The unloading of the complex dislocation and stacking fault network leads to the production of vacancies. As a result, we propose that the vacancy clusters observed experimentally in recovered samples and attributed to “dislocation-free” plasticity are instead due to the aggregation of those vacancies left behind during recovery. © 2014 Acta Materialia Inc. Published by Elsevier Ltd. All rights reserved.

**Keywords:** Molecular dynamics (MD); Plastic deformation; Nanoporous; Nanovoid collapse; Dislocation dynamics

## 1. Introduction

The mechanical behavior of nanomaterials can be significantly superior to the behavior of conventional materials in several important ways. For instance, the reduction of the grain size in polycrystals results both in ultrastrong materials [1,2] and increased radiation resistance [3]. Alternatively, the addition of nanoscale defects such as nanotwins [4] can substantially increase ductility without affecting strength. Nanoporous materials [5] are a different class of nanostructured materials which feature a large variety of

properties that can be exploited in different fields of science and engineering. Their reduced weight but enhanced strength and ductility are of great interest in aerospace and automotive applications, while their high surface-to-volume ratio makes them ideal for catalysis or energy storage [6]. Additionally, the radiation resistance of nanofoams can potentially be enhanced because nanopores may act as efficient sinks for radiation-induced defects [7]. New pathways to design more efficient nuclear fuels may be implemented with nanopores, considering that conventional fuels typically become open-cell foams with relative densities of 70% due to the insolubility of fission gases in the matrix.

Most of the current experiments studying mechanical properties of metallic nanofoams involve nanoindentation and quasistatic deformation [5,8,9]. However, some

\* Corresponding author at: Facultad de Ciencias Exactas y Naturales, Universidad Nacional de Cuyo, 5500 Mendoza, Argentina.

E-mail address: [ebringa@yahoo.com](mailto:ebringa@yahoo.com) (E.M. Bringa).

<sup>1</sup> Current address: Massachusetts Institute of Technology, Cambridge, MA 02139, USA.

potential applications, such as impact shields, require understanding the behavior at high strain rates. Such experiments typically include in situ diagnostics limited to wave velocity or stress profiles, showing delays related to pore collapse [10,11]. The increasing availability of high-intensity, ultrafast X-ray sources opens the possibility for novel studies by looking at in situ plastic deformation [12–14], but we are not aware of such experiments in nanoporous materials to date. We also note that porosity makes the preparation of pre- or post-loaded (recovered) samples for electron microscopy very challenging.

The role of continuum and atomistic simulations is crucial both to help understand and plan future experiments and to access regimes that are currently inaccessible experimentally. The validity of continuum models that include porosity [15,16] at the nanoscale is, however, not yet clear. In Gurson's original model [15], the yield criteria is void-size independent and is only a function of porosity. This is in disagreement with more detailed atomistic simulations of void growth in both face-centered cubic (fcc) [17,18] and body-centered cubic (bcc) [19] metals, which showed that yielding in the nanoscale regime strongly depends on void size. The modified Gurson model [16] incorporates a Taylor dislocation model to account for the void-size effect on yielding, but its validity still needs to be examined for nanoporosity.

Atomistic simulations play a twofold role. Not only can they provide unique insights of the processes occurring at the nanoscale, but they can also help produce new constitutive models valid at the microscale for large length-scale simulations, as demonstrated in Ref. [17]. In particular, molecular dynamics (MD) simulations allow study of the time-evolution of a large number of atoms using empirical potentials in order to obtain detailed information about deformation, stress, temperature, etc. Consequently, MD simulations are ideal for the study of nanoscale defects such as nanopores.

Relatively few studies of nanoporous materials using MD are available. Erhart et al. [11] studied the compression of nanoporous Cu and Al, with porosities of up to 20%. Nanoporous foams with porosities larger than 50% (similar to the ones obtained by dealloying) have been studied by Crowson et al. [20,21], Gyulassi et al. [22], and Kolluri and Demkowicz [23]. Other recent simulations of high-porosity gold nanofoams also find several remarkable features, such as expansion under tension [24]. Studies of void interactions and coalescence of nanoporous silica glass under hydrostatic tension were performed by Chen et al. [25]. Additionally, the deformation and growth of voids has been studied in several papers [17–19,26], yet it is still debated whether such growth is due to dislocation nucleation [26].

In the present work we study the mechanical behavior of nanoporous gold under high strain rates and uniaxial compression, and builds on previous work on plastic deformation induced by a single void in fcc materials [27,28] and a recent brief study for nanoporous bcc tantalum [29]. Here, we consider a regime characterized by relatively small

porosity ( $\sim 5\%$ ) so that pores and their interactions mainly determine the mechanical response. Such low porosities are found in samples with radiation damage [10] or in the early stages of plastic failure, as in samples with pre-spall [11]. Our regime is different from previous high-porosity simulations [20–23] in which the mechanical response is qualitatively described as the collapse or fracture of nanopillars in a reticular type of structure, as described below.

The outline of the paper is as follows: in Section 2, we provide a general qualitative description of the different regimes of the mechanical response of a nanoporous solid. In Section 3, we describe the details of the MD simulation. In Section 4, we present the results of the simulations, and discuss the activation mechanism of plastic deformation, dislocation dynamics, strain-rate effects, and comparison with experimental results. In Section 5 we present a summary of the results and the conclusions.

## 2. Porosity regimes in the mechanical behavior of nanoporous materials

A nanoporous material can be qualitatively described by its mean pore radius  $r$  and the mean inter-pore distance  $d$ . It is important to note that the mechanical response will be intrinsically different depending on the level of porosity, or more quantitatively, on  $d/r$ . We identify four possible scenarios for the mechanical response:

- (i) Perfect crystal ( $r \rightarrow 0$ ): in this case there are no favorable points for the production of dislocations, which are produced by homogeneous nucleation [30].
- (ii) Isolated pores ( $d/r \gg 10$ ): this regime was studied for different systems, both for traction as well as compression [27,31–33]. In Ref. [28] it was found that vacancy clusters with up to  $\sim 10$  vacancies behave similarly to the perfect crystal case at high strain rates. For a larger pore size, the flow stress decreases as  $\sigma_Y \propto r^{-1}$  at the nanoscale, reaching a nearly constant value for microscopic radii.
- (iii) Interacting pores ( $2 < d/r < 10$ ): in this regime, the initiation of plastic deformation occurs similarly to the isolated pore case, but with a slightly lowered yield stress due to the long-range stress field of the pores. The important difference with regime (ii) is that dislocations from one pore interact strongly with the dislocations from other pores when they travel a distance equal to  $\sim (d/2 - r)$ , leading to a second stage of plastic deformation which is characterized by dislocation reactions and formation of dislocation junctions.
- (iv) Low-density materials (nanofoams,  $d/r \approx 2$ ): in this case, the filaments behave as nanopillars and the dislocation nucleation and evolution is heavily dependent on their size and structure [34]. There are many simulations of nanopillars [5,34,35], but the mechanical behavior of nanofoams will be greatly influenced by nanopillar junctions and possible pre-existing defects [24], especially if there are grains which can lead to grain-boundary sliding.

These scenarios would apply to nanoporous solids independently of atomic structure details. In this work, we focus on scenario (iii) for an fcc crystal, which although sharing some qualitative features with the mechanical response of a bcc crystal [29], differs significantly in the resulting microstructure, as discussed in the following sections. We also explore other aspects of the dislocation activity, including mobile dislocation estimates.

### 3. Simulation details

We consider a cubic gold single crystal (fcc structure with lattice parameter  $a_0 = 0.408$  nm) containing spherical pores of radius  $10 a_0$ . The pores are distributed randomly without superposition, as shown in Fig. 1. The sample used was of size  $100a_0 \times 100a_0 \times 100a_0$ , with 10 pores and a total of 3.8 million atoms. The minimum void-to-void distance is  $d_{\min} = 11.8$  nm (filament of size 3.6 nm), while the average distance is  $d \sim 17.7$  nm. We used the embedded atom method (EAM) potential for Au [36,37], which has been already used for simulations of nanofoams [21,23]. The initial temperature of the sample was of 10 K, with periodic boundary conditions in every direction to model an infinite solid. The low initial temperature is chosen to simplify defect detection, but simulations at room temperature show the same features.

Uniaxial strain deformation was applied in the [001] direction, leaving all other directions without deformation. We used a wide range of strain rates, from  $10^7$  to  $10^9$  s<sup>-1</sup>. These strain rates and strain modes are representative of shock experiments [38], where strain in the direction perpendicular to loading can be neglected during the early stages of deformation.

In the following, we quantify shear stress using the von Mises stress, defined as:

$$\sigma_{\text{VM}} = \sqrt{\frac{3}{2} s_{ij} s_{ij}}, \quad s_{ij} = \sigma_{ij} - \sigma_{kk} \delta_{ij} / 3, \quad (1)$$

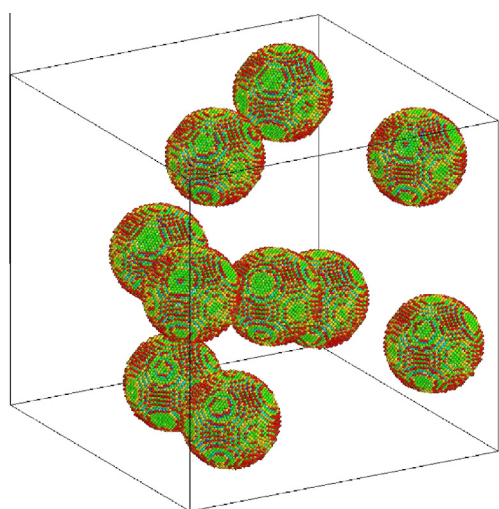


Fig. 1. Nanoporous sample used in the simulations. Only atoms located at the surface of the pores are visible.

where the stress tensor  $\sigma_{ij}$  is obtained from the MD simulations.

## 4. Results

### 4.1. Activation mechanism for plastic deformation

Useful insights about the mechanical response of nanofoams can be obtained if the evolution of a system with an isolated pore is compared with the evolution of a system with multiple pores. We consider the response of each case at a strain rate of  $10^9$  s<sup>-1</sup> in the [001] direction. The stress–strain curves are plotted in Fig. 2(a), where the case of a defect-free crystal is also included for comparison. In the perfect crystal case, there is no emission of dislocations from pre-existing defects. Adding a void into the sample results in the material yielding due to dislocation emission from that void. If the number of dislocation sources (voids) is increased, the material can yield at an even lower stress.

Nucleation occurs at a strain of 2.5% and a von Mises stress of 0.6 and 0.5 GPa for the single void and 10 void sample, respectively, as shown in Fig. 2(a). The similar yield strain between both cases is an indication that pores behave almost independently when plastic deformation begins. The stress level required for dislocation nucleation in gold is lower than for bcc crystals (3–4 GPa for Ta [29]) due to the much higher lattice resistance of the bcc structure (higher shear modulus, higher generalized stacking fault energies).

The Gibson–Ashby formalism for yielding in open-cell foams can be used for low-density nanoporous Au by considering a size-dependent strength of the nanopillars in the foam [24,39]. In our case, such formalism is not valid given the high density (small porosity) of the sample.

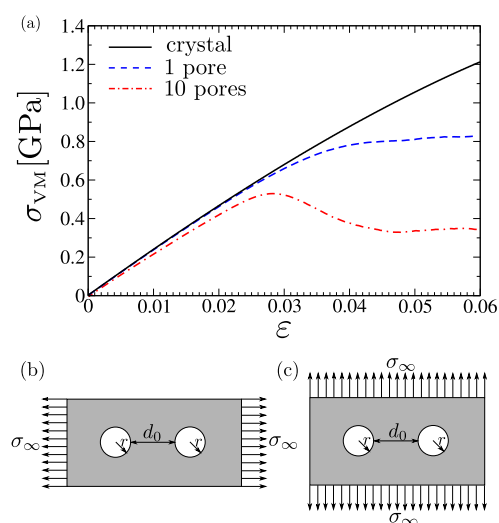


Fig. 2. (a) Stress–strain curves for three samples with: no pores, a single pore and 10 pores. Geometry of the 2-D Wu–Markenscoff model for the stress amplification due to two holes of equal radius  $r$  and separated by a distance  $d_0$ , and under a stress field  $\sigma_\infty$  (b) parallel or (c) perpendicular to the intervoid direction.

Alternatively, an estimation of the singular stress amplification due to two neighboring voids can be calculated with the aid of the Wu–Markenscoff model [40]. This 2-D model considers the singular stress amplification between two holes of equal radius and, despite being a 2-D analysis, it allows a first-order estimate of the stress amplification. The simplest formulation for uniaxial loading considering two neighboring holes yields a maximum stress amplification:

$$\sigma_{\max} \approx \left[ \frac{1.94}{\sqrt{d_0/2r}} \mp \frac{\sqrt{2}}{2\sqrt{d_0/2r}} \right] \sigma_{\infty}, \quad (2)$$

where  $\sigma_{\infty}$  is the stress at an infinite distance from the holes,  $r$  is the hole radius, and  $d_0 = d - 2r$  is the distance between the edges of the holes. The minus sign corresponds to the hole centers aligned with the axis of loading (Fig. 2(b)) and the plus sign corresponds to the perpendicular alignment (Fig. 2(c)). Here, we set  $d_0 \sim 10.0$  nm and  $r \sim 4.0$  nm, and obtain  $\sigma_{\max} \sim 1.1\sigma_{\infty}$  for longitudinal tension and  $\sigma_{\max} \sim 2.4\sigma_{\infty}$  for transverse tension. In the case of a set of voids randomly distributed within the sample, we can assume that the amplification falls in between. The ratio between the (remote) dislocation nucleating stresses for the single void  $\sigma_{1v}$  and the 10 void configuration  $\sigma_{10v}$  obtained from the MD simulations (Fig. 2) is given by

$$\frac{\sigma_{1v}}{\sigma_{10v}} = \frac{0.6 \text{ GPa}}{0.5 \text{ GPa}} \sim 1.2, \quad (3)$$

and is consistent with the Wu–Markenscoff model. Thus, the relatively small distance between voids amplifies the local stress and decreases the far-field stress required for dislocation loop emission.

#### 4.2. Dislocation evolution

In order to quantify plastic activity, we applied the centrosymmetry parameter (csp) [41] filter to obtain the dislocation densities. We first extract the atoms from partial dislocations using filter values of  $4.0 < \text{csp} < 6.5$ . The dislocation density was then calculated as in previous work [13,42]

$$\rho_d = Ns/(AV), \quad (4)$$

where  $N$  is the number of atoms in the dislocations according to the csp filter,  $s$  is the distance between those atoms ( $s \sim a_0$ ) and  $V$  is the volume of the sample. The parameter  $A$  takes into account how many atoms are in the dislocation core according to the filter used [42]. Since the csp gives two planes of atoms for a single partial dislocation, then  $A = 2$ . The dislocation densities for the samples with 1 and 10 voids are shown in Fig. 3. Initially, the sample with 10 voids has a dislocation density an order of magnitude higher than the single void sample. This serves as an additional confirmation that voids behave independently at the initiation of plastic deformation. At higher strains, however, this difference is no longer observed due to the

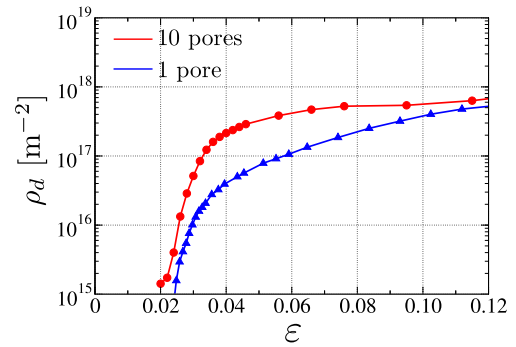


Fig. 3. The dislocation density  $\rho_d$  as a function of strain  $\varepsilon$  for a sample with a single pore, and a sample with 10 pores.

fact that the simulation box is completely filled with dislocations accommodating the same external strain.

The evolution of dislocations is shown in Figs. 4 and 5 for an isolated pore and for multiple random pores, respectively. In the single-pore sample, dislocations are able to move independently for longer times due to the lack of obstacles. In the sample with multiple voids, dislocations evolve in a similar fashion at the beginning of plastic deformation, but quickly start to interact with other dislocations and pores.

Dislocation emission from individual voids happens as described in detail for fcc Cu [13,17,43]: incomplete shear

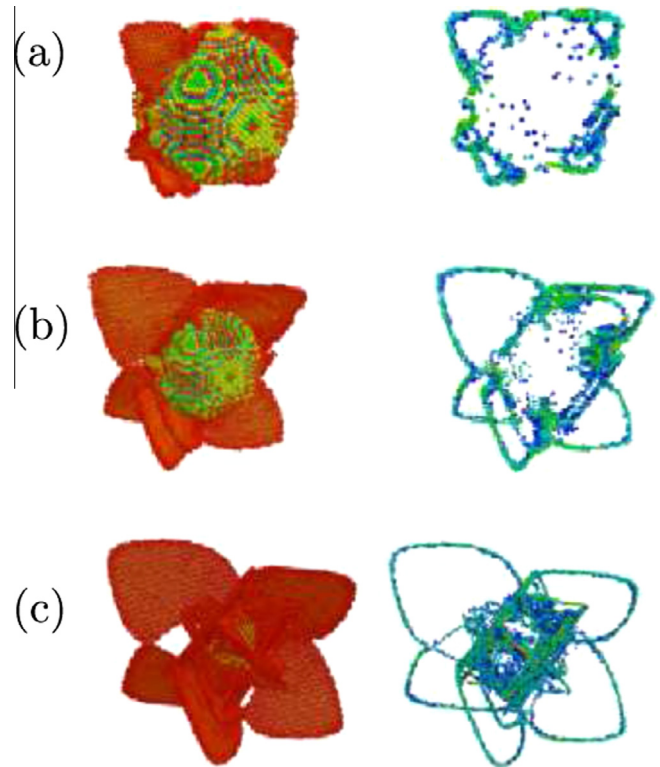


Fig. 4. Creation of dislocations from a single pore of radius 4 nm in a gold crystal: (a)  $\varepsilon = 2.5\%$ , (b)  $\varepsilon = 2.8\%$ , (c)  $\varepsilon = 3.3\%$  for two different ranges of the centrosymmetry parameter (csp), to show stacking faults and surfaces (left column), or partial dislocations (right column).

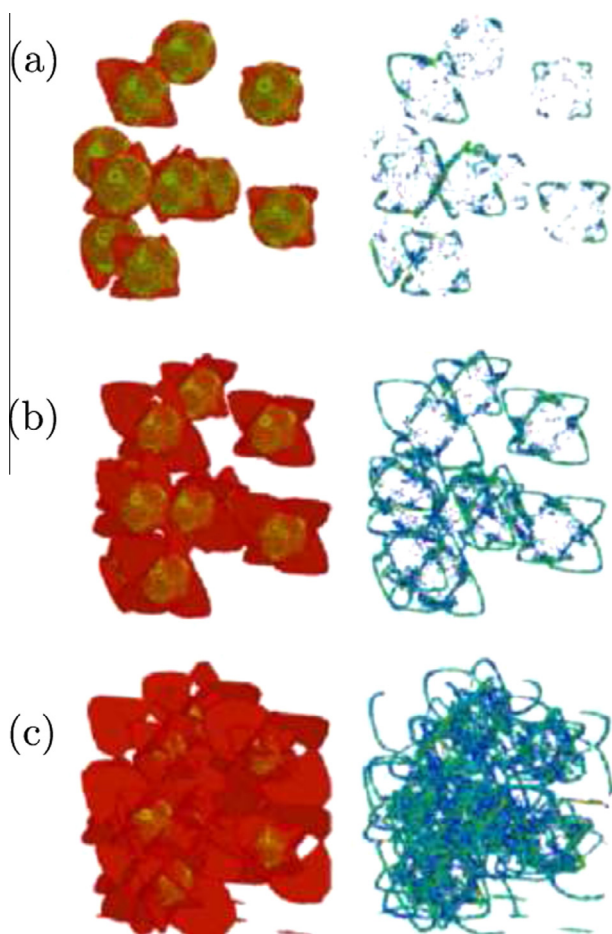


Fig. 5. Creation of dislocations from multiple 4 nm pores: (a)  $\varepsilon = 2.5\%$ , (b)  $\varepsilon = 2.8\%$ , (c)  $\varepsilon = 3.3\%$  for two different ranges of csp, to show stacking faults and surfaces (left column), or partial dislocations (right column). Before the dislocations begin to interact, the behavior is qualitatively similar to that of Fig. 4.

loops, consisting of partial dislocations ahead of stacking faults (SFs), are emitted on all four  $\{111\}$  planes, and remain attached to the void surfaces in order to allow the voids to collapse [44,45]. At large strains, the box contains a forest of partial dislocations, together with few full dislocations (leading and trailing partial dislocations with a stacking fault between them). This is in contrast with bcc nanoporous solids, where there are neither partial dislocations nor stacking faults, but a forest consisting mostly of screw dislocations [29].

We applied the Dislocation eXtraction Algorithm (DXA) [46] to the sample with 10 voids at different strains. The DXA analysis on the nucleated dislocations at 2.5% strain reveals that all of them are Shockley partials, with their Burgers vectors as expected for fcc materials [17]. These partials are typically leading partials bounding an intrinsic stacking fault, with stacking sequence ABCA-CABC, in all available  $\{111\}$  planes. The DXA analysis on the dislocations at 3.3% strain reveals multiple dislocation junctions: 77% of dislocations are Shockley partials, 13% are stair-rod dislocations due to dislocation junctions

[17,47], and less than 1% are perfect fcc dislocations (with a SF ribbon separating two partial dislocations). The remaining  $\sim 9\%$  of dislocations could not be identified as standard fcc dislocations likely due to immense local strains which makes a Burgers circuit construction difficult. Fig. 6 shows a snapshot analyzed with DXA. In agreement with previous studies for a single void in fcc metals [17,47], prismatic loop formation is not observed [44,45].

Due to the low SF energy of Au, samples might readily twin [48,49]. We do not observe twinning in our simulations, but it might occur at longer times or for dislocation sources different from the voids used here.

Plastic activity leads to pore collapse in relatively short time scales, indicating qualitatively similar behavior to what has been shown for Cu crystals [17]. In our simulations for a strain rate of  $10^9 \text{ s}^{-1}$ , void volume has been reduced by 80% at 6% strain, with total void closure by 7% strain. Pore collapse can be related to the density of geometrically necessary dislocations (GNDs) needed to transport vacancies away from the voids. Using the same model as Traiviratana et al. [17], we can assume an extension of the plastic regions around the voids equal to half the distance among voids,  $d/2$ , and use  $k = d/2r = 8.8/4.0 = 2.2$ , where  $k$  is the extension ratio of the loop from its original value. This gives a GND density of  $3.5 \times 10^{16} / \text{m}^2$ . The strain at which the plastic zones extend nearly halfway towards neighboring voids occurs at 3% (Fig. 5 snapshots). At this point, the dislocation densities are  $\sim 10^{17} / \text{m}^2$ , which is somewhat larger than the analytical estimate above. Therefore, the dislocation density we find is sufficient to cause pore collapse without contributions from diffusive processes.

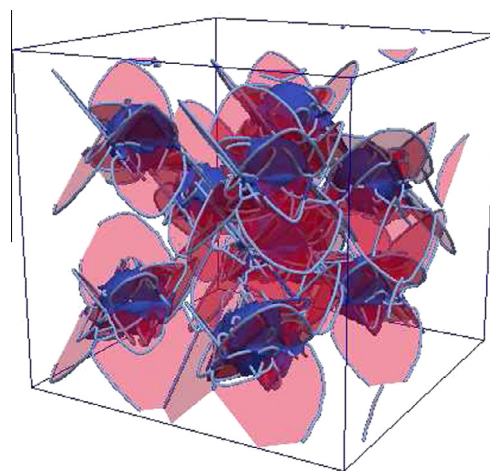


Fig. 6. The Dislocation eXtraction Algorithm (DXA) [46] analysis on the dislocations at 3.3% strain for the sample with 10 pores reveals that most dislocations are partials (thick blue lines), bounding intrinsic stacking faults (translucent pink surfaces). Void surfaces are indicated in blue. (For interpretation of the references to colour in this figure legend, the reader is referred to the web version of this article.)

### 4.3. Velocity of dislocations

Several studies have focused on dislocation dynamics in copper [50,51], aluminium, nickel and Al–Mg alloys [52] as well as dislocation drag and inertia in nickel [53,54]. The behavior of dislocations with shear stress is complex and we do not intend to reproduce these detailed studies on dislocation velocities. However, using our results we can determine the dislocation speed  $v_d$  in Au as a function of stress as:

$$v_d = \frac{d}{2\Delta\varepsilon} \frac{d\varepsilon}{dt}, \quad (5)$$

where  $\Delta\varepsilon = \varepsilon_{\text{hard}} - \varepsilon_{\text{pl}}$ , with  $\varepsilon_{\text{pl}}$  is the strain where plastic deformation begins and  $\varepsilon_{\text{hard}}$  is the deformation at which hardening begins. For  $\Delta\varepsilon$ , we use values at different strain rates and we take an average stress in the plateau of plastic deformation (see Fig. 9 below). The velocity  $v_d$  of the dislocations as a function of the von Mises stress is plotted in Fig. 7, and shows a velocity approximately linear with tension as is usually assumed in the viscous phonon drag regime [52], where  $v_d = (b/B)\sigma$ , and  $B$  is the drag coefficient. We obtain  $B \sim 1.5 \times 10^{-4}$  Pa s, which has similar values to the ones obtained in simulations of other fcc metals [50,52]. These velocities calculated above are effective velocities for the whole sample.

Alternatively, by tracking the coordinates of the dislocations in the simulations, we can also obtain dislocation velocities. We observe an initial velocity of  $\sim 2$  km s<sup>-1</sup>, which is close to the Rayleigh speed in Au and near the maximum velocity for subsonic dislocations. In this case, the leading partial dislocations would move faster than a full dislocation where the trailing partial would provide additional drag forces. After a short time, dislocation velocities decrease about one order of magnitude given that they form a network with multiple sessile junctions. Plastic heating increases the temperature of the sample by  $\sim 100$  K. This is enough to increase dislocation mobility [54], but would not modify greatly the nucleation stress of dislocations from surfaces of voids [55].

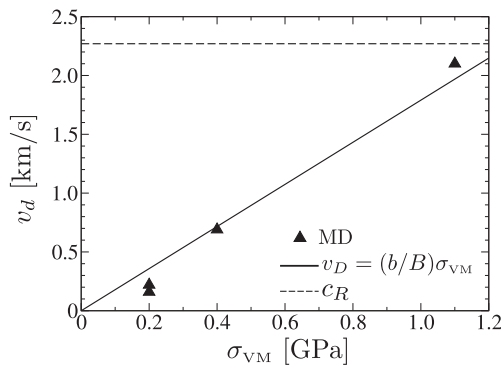


Fig. 7. Velocity of the dislocations as a function of the von Mises stress for the sample with 10 voids. Here,  $b$  denotes Burgers vector,  $c_R$  is the Rayleigh velocity, and  $B$  is the drag coefficient [50,52].

### 4.4. Mobile dislocation density

The amount of plastic work is an important quantity to be evaluated in our nanoporous sample. The kinematic relationship between the plastic strain rate (in terms of the mobile dislocation density  $\rho_M$ ) and the mean distance traveled by a dislocation is given by [56]

$$\dot{\varepsilon} = bv\rho_M, \quad (6)$$

where  $b$  is the Burgers vector ( $b = a/2\sqrt{2} = 0.288$  nm at room conditions,  $a$  being the Au lattice constant) and  $v$  is the average dislocation velocity.

Recently, Higginbotham et al. [57] found that plastic heating can be described accurately by simple equations even at very high strain rates, provided the stress and temperature history are known. Based on Ref. [57], the temperature rise  $dT$  associated with plastic deformation is:

$$dT = \frac{\beta}{C} \sigma d\varepsilon, \quad (7)$$

where  $C$  is the heat capacity,  $\sigma(t)$  is the time-dependent shear stress, and  $\beta$  is an empirical parameter that represents the fraction of rate of plastic work dissipated as heat [58]. Taking the time derivative of Eq. (7) and inserting into Eq. (6), we then obtain:

$$\rho_M = \frac{C\rho}{\sigma(t)\beta b\bar{v}} \frac{dT}{dt}. \quad (8)$$

Eq. (8) can also be derived [57] for a material with a well-defined compliance, and with a single dislocation dipole subjected to rapid shear strain. The results of Higginbotham et al. were obtained for a set of conditions not entirely met in our study, and therefore we emphasize that the methodology as applied here only provides a rough approximation for the mobile dislocations.

Fig. 8 shows the mobile dislocation density results, using an average dislocation velocity of 2 km s<sup>-1</sup>. As expected from the snapshots in Fig. 5, the total density and the mobile density are close to each other at the initiation of plastic activity. However, the rapid formation of junctions leads to a decrease in mobile dislocations with respect to the total number of dislocations, with a difference of over

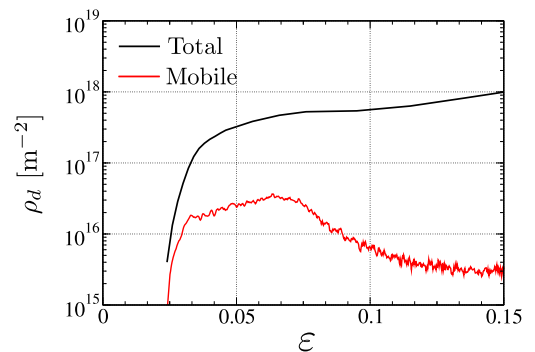


Fig. 8. Mobile and total dislocation densities as a function of strain, using the model of Higginbotham [57].

one order of magnitude at large strains. This is also consistent with previous results [13,42], which showed that mobile dislocations are diminished once large dislocation densities are produced by homogeneous nucleation, resulting in the formation of dislocation junctions.

#### 4.5. Strain-rate effects and the hardening regime

Using non-equilibrium atomistic simulations, we are limited to high-strain-rate behavior. As shown in Fig. 9, increasing the strain rate results in a higher yield strain and yield stress because the material has less time to generate dislocations and relax the high stresses involved. It can be seen that the sensitivity of the results with strain rate is relatively small, as already shown for a single void in fcc Cu [17].

At strain rates much lower than the ones studied here, thermally activated processes will compete with the processes described in this work, including thermally activated climb and cross-slip, possibly leading to different final microstructures. Due to the limitations of MD it is difficult to reach lower strain rates and compare to constitutive models which include strain-rate dependence like the Hoge–Mukherjee (HM) [59], Steinberg–Lund [60] and Preston–Tonks–Wallace (PTW) [61] models. One way to test some aspects of these models would be to run our simulations at different temperatures, but this is beyond the scope of the present paper.

The dislocation density for Au never decreases during loading in our simulations (Fig. 10). For Ta, instead, MD simulations show a decrease in the dislocation density [29]. Such a decrease occurs because screw dislocations in bcc metals have compact cores that can cross-slip easily and react with other screw dislocations in order to annihilate. In fcc metals, on the contrary, even full dislocations still have extended cores (stacking fault bound by two partials) and the cross-slip of a screw dislocation needs an additional activation energy. Thus, accumulation of partial dislocations will continue until saturation.

The von Mises stress  $\sigma_{VM}$  in the hardening regime features two different power law dependencies as a function of dislocation density  $\rho_d$  (Fig. 11). In the initial stages of

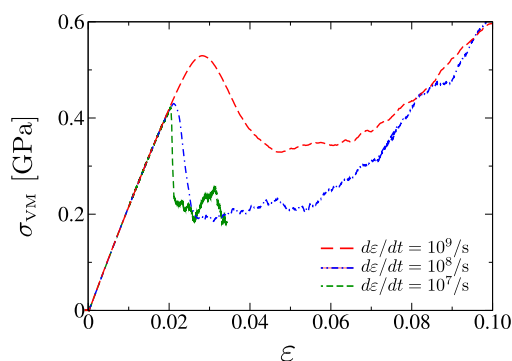


Fig. 9. Stress–strain curves for strain rates of  $d\epsilon/dt = 10^7, 10^8, 10^9 \text{ s}^{-1}$ .

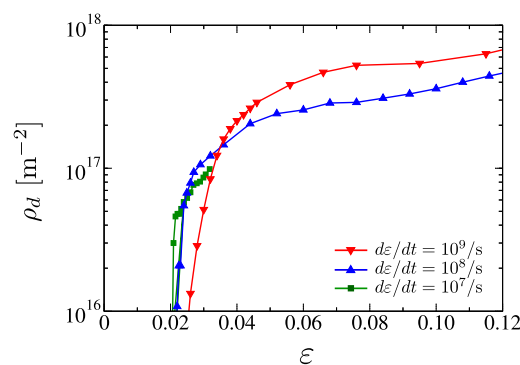


Fig. 10. Dislocation density  $\rho_d$  as a function of strain  $\epsilon$  for strain rates of  $d\epsilon/dt = 10^7, 10^8, 10^9 \text{ s}^{-1}$ .

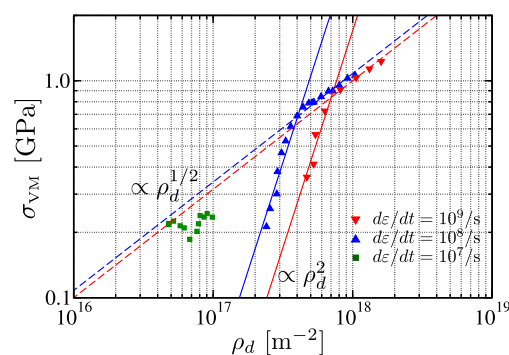


Fig. 11. The von Mises stress as a function of dislocation density  $\rho_d$  for different strain rates. For the cases of  $d\epsilon/dt = 10^8$  and  $10^9 \text{ s}^{-1}$ , a power law of  $\rho_d^2$  is calculated at the onset of plastic deformation, but it changes to Taylor hardening  $\rho_d^{1/2}$  once the dislocation forest develops.

plastic deformation, the power law is  $\sigma_{VM} \propto \rho_d^2$ , but later becomes  $\sigma_{VM} \propto \rho_d^{1/2}$  as in the classic Taylor hardening [62] regime. However, the prefactor in the resulting Taylor hardening regime is slightly different. The often-used prefactor is given by  $\alpha Gb \sim 4 \text{ Pa m}$ , where  $\alpha$  is a material-dependent factor ( $\alpha \sim 0.5$ ) and  $G$  is the shear modulus, while our simulations yield a pre-factor of  $1.5 \text{ Pa m}$ . We note that, in the initial stages of plasticity, Taylor hardening is not expected, given that there is not a well-developed dislocation forest. However, Fig. 5 shows a dense forest already present at a 3% strain.

#### 4.6. Connection to experiments

Kiritani and coworkers [63] have studied experimentally the deformation of Au at high strain rates, up to  $10^6 \text{ s}^{-1}$ , and found dislocation densities of  $\sim 2 \times 10^{14} \text{ m}^{-2}$  in recovered samples. We are not aware of any other experimental work in Au analyzing dislocation densities at higher strain rates like the ones used here. Dynamic X-ray diffraction can provide a way to measure how fast the plastic relaxation is and to estimate dislocation densities during loading [13]. Dislocation densities are expected to increase with strain rate, and the density in recovered samples of fcc metals is expected to decrease by a factor of  $10\text{--}10^3$  compared

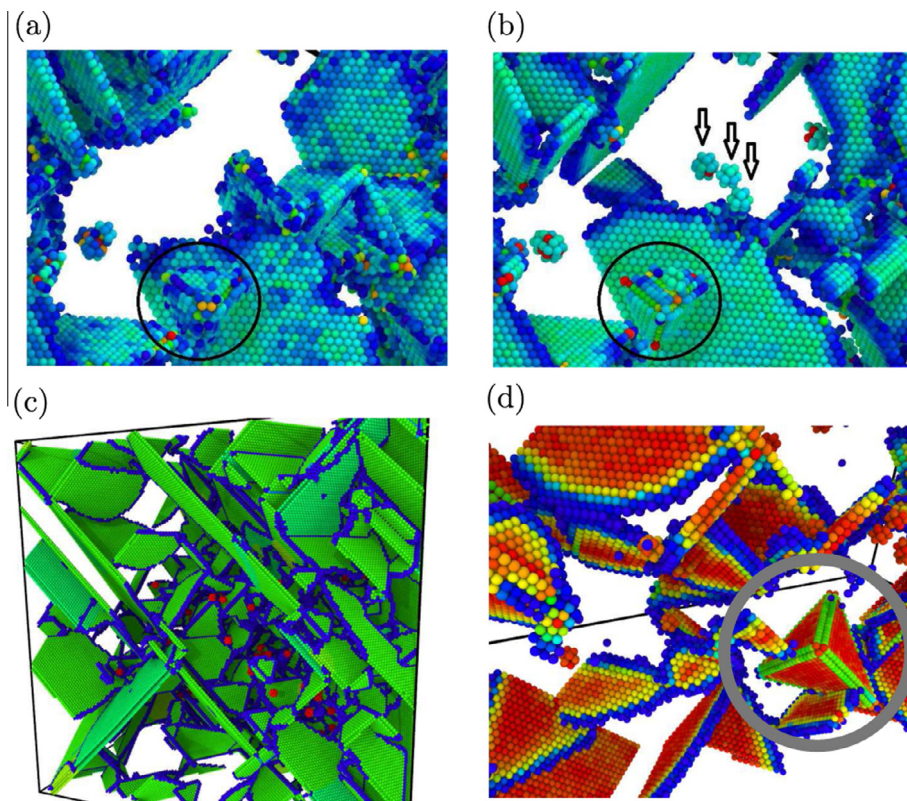


Fig. 12. (a) Pre-annealing and (b) post-annealing snapshots showing vacancy formation. Here, what seems to be the retraction of a partial dislocation leads to the formation of three vacancies, indicated with arrows. This mechanism is repeated throughout the sample. Non-hollow stacking fault tetrahedra (SFTs) survive the annealing process. (c) Vacancies (red dots) resulting from dislocation motion and reactions, which are present at the end of the relaxation of our sample, will likely lead to the formation of SFTs, as observed experimentally in Au samples recovered after high-strain-rate deformation [63]. (d) Intersection of SFs leads to a SFT. However, inside the SFT there are perfect fcc atoms, without vacancies, unlike what is usually observed in radiation damage, where there is a vacancy cluster in the core of the SFT [66,67]. Color is proportional to the centrosymmetry parameter with different color scales to emphasize certain defects. (For interpretation of the references to colour in this figure legend, the reader is referred to the web version of this article.)

with the density during loading [64]. Since we obtain densities of  $\sim 10^{17} \text{ m}^{-2}$  during loading at  $10^8 \text{ s}^{-1}$ , a value of  $\sim 10^{14} \text{ m}^{-2}$  could be expected in recovered samples at lower strain-rate loading.

Tawara et al. [63] also suggested that dislocation-free plasticity and the generation of large number of vacancy clusters might play a role in the deformation of Au at high strain rates. In our simulations of single-crystal Au under compression we do not observe any of those effects. On the contrary, dislocation plasticity plays the main role in the deformation of Au.

In order to roughly mimic long-term thermal recovery, both thermal cycling and a zero-pressure barostat were applied to the sample after unloading. The sample was heated with a temperature ramp lasting 10 ps, until it reached 700 K. It was kept at high temperature, well below the melting temperature, for 10 ps, and then the temperature was ramped down to 10 K over 10 ps. This final configuration was analyzed to identify the recovered microstructure shown in Fig. 12. We observe a large decrease in full and partial dislocation densities, together with nearly one order of magnitude decrease in the SF density. This decrease is accompanied by the formation of

multiple vacancies and vacancy clusters, as shown in Fig. 12(a) and (b) (from 51 individual vacancies prior to recovery to 251 after recovery). These vacancies will likely diffuse and join at long time scales, leading to SF tetrahedra (SFTs) [65], as observed by Tawara et al. [63] (see Fig. 12(c) and (d)). Therefore, we propose that the immense concentration of SFTs observed experimentally in recovered samples is likely a result of the fast unloading and not of dislocation-free plasticity during loading. Future multiscale studies including vacancy cluster diffusion might be able to shed light into this issue.

## 5. Conclusions

We performed MD simulations of nanoporous gold under high strain rates, similar to those achieved with explosives and high-power lasers (the results should be similar for other fcc materials with low stacking fault energy). The mechanical behavior of the nanofoam is significantly different from the behavior of materials with macroscopic porosity, where plastic yielding is typically assumed to be independent of pore size [15]. At the onset of plastic deformation, we found a behavior in which pores behave as if



they were isolated from each other. At higher deformations, due to the close proximity between pores, dislocations from different sources start to interact.

The values of yield stress from the simulations were found to be comparable to the ones found in the literature for gold nanofoams [68] using nanoindentation. The flow stress increased with strain rate within the range 0.4–0.7 GPa. The shear stress in the hardening regime has a power-law dependence with dislocation density: in the initial stages of plastic deformation the power is 2, and for higher densities the power is 0.5, as in the Taylor hardening regime.

The velocity of the dislocations was found to be elevated (60% of the speed of sound), but is reduced dramatically due to dislocation interactions once the dislocation forest develops. Dislocation densities during loading might be accessible to experiments, and we calculated the total dislocation densities without distinguishing mobile dislocations from sessile dislocations. Total densities ( $\sim 10^{17} \text{ m}^{-2}$ ) were significantly higher than densities found in recovered samples. This is not unexpected, and it has been already discussed for shock-loading simulations [64]. We also proposed a simple estimate of mobile dislocation densities, and found them to be one order of magnitude lower than the total dislocation density. During the unloading process, the dislocation and stacking fault densities were reduced notably, leaving behind a large number of vacancy clusters. The vacancy clusters can form larger clusters which can collapse into SFTs, as observed by Kiritani and co-workers [63].

The lack of length scales in the current formulation of most continuum models dealing with porosity [15,16] renders the validity of such models questionable for their application to nanostructured materials. This study raises two issues which might be useful for the continuum scale community: (a) the often-used Taylor hardening, used for instance in the modified Gurson model [16], might not be valid for dislocation hardening originating from nanoscale porosity; and (b) the application of scale-free continuum models for nanostructured materials [15,16] is of doubtful validity and should be contrasted with results obtained from atomistic simulations and experiments. In particular, atomistic simulations provide unique insights in the understanding of plastic deformation of nanoporous materials, shedding light on phenomena such as nano-enhanced strength and ductility. Future constitutive models with porosity have to include not only a density-dependent yielding, but yielding which depends on pore size, pore distribution and strain rate.

## Acknowledgments

J.F.R.N. thanks support from a scholarship from the Comisión Nacional de Energía Atómica (CNEA). E.M.B and C.J.R. acknowledge support from PICT-PRH-0092 and a SeCTyP, UN Cuyo Grant.

## References

- [1] Meyers M, Mishra A, Benson D. *Prog Mater Sci* 2006;51:427.
- [2] Bringa EM, Caro A, Wang Y, Victoria M, McNaney JM, Remington BA, et al. *Science* 2005;309:1838.
- [3] Samaras M, Derlet PM, Van Swygenhoven H, Victoria M. *Phys Rev Lett* 2002;88:125505.
- [4] Lu L, Shen Y, Chen X, Qian L, Lu K. *Science* 2004;304:422.
- [5] Biener J, Hodge AM, Hayes JR, Volkert CA, Zepeda-Ruiz LA, Hamza AV, et al. *Nano Lett* 2006;6:2379.
- [6] Sayle TXT, Ngoepe PE, Sayle DC. *ACS Nano* 2009;3:3308.
- [7] Bringa EM, Monk JD, Caro A, Misra A, Zepeda-Ruiz L, Duchaineau M, et al. *Nano Lett* 2012;12:3351.
- [8] Lee D, Wei X, Chen X, Zhao M, Jun S, Hone J, et al. *Scr Mater* 2007;56:437.
- [9] Weissmüller J, Newman RC, Jin HJ, Hodge AM, Kysar JW. *MRS Bull* 2009;34:577.
- [10] Reisman DB, Wolfer WG, Elsholz A, Furnish MD. *J Appl Phys* 2003;93:8952.
- [11] Erhart P, Bringa EM, Kumar M, Albe K. *Phys Rev B* 2005;72:052104.
- [12] Edwards J, Lorenz KT, Remington BA, Pollaine S, Colvin J, Braun D, et al. *Phys Rev Lett* 2004;92:075002.
- [13] Bringa EM, Rosolankova K, Rudd RE, Remington BA, Wark JS, Duchaineau M, et al. *Nat Mater* 2006;5:805.
- [14] Jarmakani H, Bringa E, Erhart P, Remington B, Wang Y, Vo N, et al. *Acta Mater* 2008;56:5584.
- [15] Gurson AL. *J Eng Mater Tech* 1977;99:2.
- [16] Wen J, Huang Y, Hwang K, Liu C, Li M. *Int J Plasticity* 2005;21:381.
- [17] Traiviratana S, Bringa EM, Benson DJ, Meyers MA. *Acta Mater* 2008;56:3874.
- [18] Bhatia M, Solanki K, Moitra A, Tschopp M. *Metall Mater Trans A* 2013;44:617.
- [19] Tang Y, Bringa EM, Meyers MA. *Acta Mater* 2012;60:4856.
- [20] Crowson DA, Farkas D, Corcoran SG. *Scr Mater* 2007;56:919.
- [21] Crowson DA, Farkas D, Corcoran SG. *Scr Mater* 2009;61:497.
- [22] Gyulassy A, Duchaineau M, Natarajan V, Pascucci V, Bringa EM, Higginbotham A, et al. *IEEE Trans Visual Comput Graphics* 2007;13:1432.
- [23] Kolluri K, Demkowicz MJ. *Acta Mater* 2011;59:7645.
- [24] Farkas D, Caro A, Bringa E, Crowson D. *Acta Mater* 2013;61:3249.
- [25] Chen YC, Lu Z, Nomura Ki, Wang W, Kalia RK, Nakano A, et al. *Phys Rev Lett* 2007;99:155506.
- [26] Nguyen LD, Warner DH. *Phys Rev Lett* 2012;108:035501.
- [27] Seppälä ET, Belak J, Rudd RE. *Phys Rev Lett* 2004;93:245503.
- [28] Bringa EM, Traiviratana S, Meyers MA. *Acta Mater* 2010;58:4458.
- [29] Ruestes C, Bringa E, Stukowski A, Rodriguez-Nieva J, Bertolino G, Tang Y, Meyers M. *Scr Mater* 2013;68:817.
- [30] Kimminau G, Erhart P, Bringa EM, Remington B, Wark JS. *Phys Rev B* 2010;81:092102.
- [31] Lubarda V, Schneider M, Kalantar D, Remington B, Meyers M. *Acta Mater* 2004;52:1397.
- [32] Davila LP, Erhart P, Bringa EM, Meyers MA, Lubarda VA, Schneider MS, et al. *Appl Phys Lett* 2005;86:161902.
- [33] Marian J, Knap J, Campbell G. *Acta Mater* 2008;56:2389.
- [34] Weinberger CR, Cai W. *J Mater Chem* 2012;22:3277.
- [35] Zepeda-Ruiz LA, Sadigh B, Biener J, Hodge AM, Hamza AV. *Appl Phys Lett* 2007;91:101907.
- [36] Daw MS, Baskes MI. *Phys Rev B* 1984;29:6443.
- [37] Foiles SM, Baskes MI, Daw MS. *Phys Rev B* 1986;33:7983.
- [38] Crowhurst JC, Armstrong MR, Knight KB, Zaug JM, Behymer EM. *Phys Rev Lett* 2011;107:144302.
- [39] Biener J, Hodge AM, Hamza AV. *Appl Phys Lett* 2005;87:121908.
- [40] Wu L, Markenscoff X. *J Elast* 1996;44:131.
- [41] Kelchner CL, Plimpton SJ, Hamilton JC. *Phys Rev B* 1998;58:11085.
- [42] Shehadeh MA, Bringa EM, Zbib HM, McNaney JM, Remington BA. *Appl Phys Lett* 2006;89:171918.

- [43] Germann T, Holian B, Lomdahl P, Tanguy D, Mareschal M, Ravelo R. *Metall Mater Trans A* 2004;35:2609.
- [44] Bulatov VV, Wolfer WG, Kumar M. *Scr Mater* 2010;63:144.
- [45] Bringa E, Lubarda V, Meyers M. *Scr Mater* 2010;63:148.
- [46] Stukowski A, Albe K. *Model Simul Mater Sci Eng* 2010;18:085001.
- [47] Marian J, Knap J, Ortiz M. *Phys Rev Lett* 2004;93:165503.
- [48] Grace F, Inman M. *Metallography* 1970;3:89.
- [49] Murr L. *Thin Solid Films* 1969;4:389.
- [50] Mordehai D, Kelson I, Makov G. *Phys Rev B* 2006;74:184115.
- [51] Tsuzuki H, Branicio PS, Rino JP. *Appl Phys Lett* 2008;92:191909.
- [52] Olmsted DL, Jr LGH, Curtin WA, Clifton RJ. *Model Simul Mater Sci Eng* 2005;13:371.
- [53] Bitzek E, Gumbsch P. *Mater Sci Eng: A* 2004;387-389:11.
- [54] Bitzek E, Gumbsch P. *Mater Sci Eng: A* 2005;400-401:40.
- [55] Hatano T. *Phys Rev Lett* 2004;93:085501.
- [56] Orowan E. *Proc Phys Soc* 1940;52:8.
- [57] Higginbotham A, Bringa EM, Marian J, Park N, Suggit M, Wark JS. *J Appl Phys* 2011;109:063530.
- [58] Quinney H, Taylor G. *Proc R Soc London* 1937;163:157.
- [59] Hoge K, Mukherjee A. *J Mater Sci* 1977;12:1666.
- [60] Steinberg DJ, Lund CM. *J Appl Phys* 1989;65:1528.
- [61] Preston DL, Tonks DL, Wallace DC. *J Appl Phys* 2003;93:211.
- [62] Meyers MA, Chawla KK. *Mechanical behavior of materials*. Englewood Cliffs, NJ: Prentice-Hall; 1998.
- [63] Tawara T, Matsukawa Y, Kiritani M. *Mater Sci Eng: A* 2003;350:70.
- [64] Cao B, Bringa EM, Meyers MA. *Metall Mater Trans A* 2007;38:2681.
- [65] Uberuaga BP, Hoagland RG, Voter AF, Valone SM. *Phys Rev Lett* 2007;99:135501.
- [66] Wirth B, Bulatov V, de la Rubia TD. *J Nucl Mater* 2000;283-287:773.
- [67] Osetsky Y, Bacon D. *Nucl Instrum Methods B* 2001;180:85.
- [68] Biener J, Hodge AM, Hamza AV, Hsiung LM, Joe H Satcher J. *J Appl Phys* 2005;97:024301.

# Publicaciones complementarias

Como resultado de una estadía en el exterior con el grupo del Prof. M.A. Meyers y producto también de las colaboraciones establecidas con otros investigadores, se produjeron las siguientes publicaciones complementarias, ordenadas por orden de contribución del estudiante.

Estas publicaciones complementarias se encuentran relacionadas con la tesis en el siguiente sentido; la nanoindentación con indentador esférico produce un estado tensional que puede considerarse comparable con el de un poro esférico. Los mecanismos de plasticidad asociados a cada caso han probado ser comparables en todas las publicaciones.

1. Probing the character of ultra-fast dislocations **Scientific Reports - Submitted**, 2014
2. Atomistic simulation of tantalum nanoindentation: Effects of indenter diameter, penetration velocity, and interatomic potentials on defect mechanisms and evolution. **Materials Science and Engineering: A**, **613**, 390-403., 2014
3. Comparative simulation study of the structure of the plastic zone produced by nanoindentation. **Journal of the Mechanics and Physics of Solids**, **75**, 58-75., 2015
4. Impact studies with peridynamics. **Mecánica Computacional, Volume XXXI. Number 11. Multiscale Modeling of Materials.**, 2012
5. Plastic deformation in nanoindentation of tantalum: A new mechanism for prismatic loop formation. **Acta Materialia**, **78**, 378-393., 2014
6. Nanoindentation and nanoscratching of iron: Atomistic simulation of dislocation generation and reactions. **Computational Materials Science**, **90**, 232-240., 2014
7. Polycrystalline iron under compression: Plasticity and phase transitions. **Physical Review B**, **86(14)**, 144111., 2012

8. Shock waves in polycrystalline iron: Plasticity and phase transitions. **Physical Review B**, 89(14), 140102., 2014
9. Crater formation by nanoparticle impact: contributions of gas, melt and plastic flow. **New Journal of Physics**, 14(8), 083016., 2012

## Probing the character of ultra-fast dislocations

C.J. Ruestes<sup>a,b</sup>, E.M. Bringa<sup>b,c</sup>, R.E. Rudd<sup>d</sup>, B.A. Remington<sup>d</sup>, M.A. Meyers<sup>a</sup>

<sup>a</sup> *University of California, San Diego, La Jolla, CA 92093, USA*

<sup>b</sup> *Facultad de Ciencias Exactas y Naturales, Univ. Nac. de Cuyo, Mendoza 5500, Argentina*

<sup>c</sup> *CONICET, Mendoza 5500, Argentina*

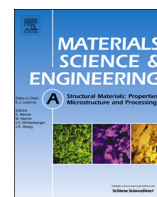
<sup>d</sup> *Lawrence Livermore National Laboratory, Livermore, CA 94550, USA*

**Keywords:** dislocation velocity, supersonic dislocations, shock-compression, molecular dynamics.

Plasticity is often controlled by dislocation motion, which was first measured for low pressure, low strain rate conditions decades ago. However, many applications require knowledge of dislocation motion at high stress conditions where the data are sparse, and come from indirect measurements dominated by the effect of dislocation density rather than velocity. Here we make predictions based on atomistic simulations that form the basis for a new approach to measure dislocation velocities directly at extreme conditions using three steps: create prismatic dislocation loops in a near-surface region using nanoindentation, drive the dislocations with a shockwave, and use electron microscopy to determine how far the dislocations moved and thus their velocity at extreme stress and strain rate conditions. We report on atomistic simulations of tantalum that make detailed predictions of dislocation flow, and find that the approach is feasible and can uncover an exciting range of phenomena, such as transonic dislocations and a novel form of loop stretching. The simulated configuration may be suitable for a new class of experiments to probe average dislocation velocity at very high applied shear stress.

The motion of defects in the crystal lattice is essential to our understanding of material strength and plastic deformation. Across a broad range of conditions, dislocations make the most important contribution. Dislocations move in response to shear stress, and for a given density of dislocations, the faster they move, the higher the strain rate is. The dislocation motion is essential, but our understanding of that motion is remarkably incomplete under extreme conditions. The collected information is sparse, and from indirect measurements like perturbation of growth in Rayleigh-Taylor experiments [1], or lateral lattice relaxation measured with x-ray diffraction [2-4]. These experiments are dominated by the effect of dislocation density rather than velocity. At low stresses, a variety of tools is available to study the motion of dislocations: etch pits [5], *in-situ* transmission electron microscopy (TEM) [6], inelastic acoustic response [7], and computer modeling [8]. Atomistic computer models provide tremendous detail about dislocation flow mechanisms. At high stresses, dislocations move so rapidly that no experimental technique has been available to study them directly. Computer modeling has made predictions of transonic dislocation motion [9], extraordinary debris generation [10], and homogeneous nucleation [11], but these enticing predictions have not been tested directly.

Molecular dynamics (MD) simulations have already been used to simulate the motion of a single “straight” dislocation at high stresses [9,10], but here we study dislocation-loop motion at high stress, and qualitatively new mechanisms arise. In this Letter we emphasize transonic dislocations, i.e., dislocations that move faster than the shear wave velocity. From the late 1940s until the late 1960s, it was assumed that dislocations were not able to move above the shear wave velocity because linear elasticity theory predicts the need of an infinite energy to move at such velocity [12]. Supersonic dislocations would move with velocities above the longitudinal sound velocity  $C_L$ , and transonic dislocations would move with velocities above the transverse sound



# Atomistic simulation of tantalum nanoindentation: Effects of indenter diameter, penetration velocity, and interatomic potentials on defect mechanisms and evolution

C.J. Ruestes<sup>a,b,h,\*</sup>, A. Stukowski<sup>c</sup>, Y. Tang<sup>d</sup>, D.R. Tramontina<sup>b</sup>, P. Erhart<sup>e</sup>, B.A. Remington<sup>f</sup>, H.M. Urbassek<sup>g</sup>, M.A. Meyers<sup>a</sup>, E.M. Bringa<sup>b,h</sup>

<sup>a</sup> Department of Mechanical and Aerospace Engineering, University of California, San Diego, La Jolla, CA 92093, USA

<sup>b</sup> Facultad de Ciencias Exactas y Naturales, Univ. Nac. de Cuyo, Mendoza 5500, Argentina

<sup>c</sup> Technische Universität Darmstadt, Darmstadt 64287, Germany

<sup>d</sup> Shanghai Institute of Applied Mathematics and Mechanics, Shanghai University, Shanghai 200072, China

<sup>e</sup> Chalmers University of Technology, Department of Applied Physics, Gothenburg 41296, Sweden

<sup>f</sup> Lawrence Livermore National Lab, Livermore, CA 94550, USA

<sup>g</sup> Physics Department and Research Center OPTIMAS, University of Kaiserslautern, Kaiserslautern 67663, Germany

<sup>h</sup> CONICET, Mendoza 5500, Argentina

## ARTICLE INFO

### Article history:

Received 20 June 2014

Received in revised form

1 July 2014

Accepted 2 July 2014

Available online 11 July 2014

### Keywords:

MD simulation

Tantalum

Nanoindentation

Plasticity

Twinning

## ABSTRACT

Nanoindentation simulations are a helpful complement to experiments. There is a dearth of nanoindentation simulations for bcc metals, partly due to the lack of computationally efficient and reliable interatomic potentials at large strains. We carry out indentation simulations for bcc tantalum using three different interatomic potentials and present the defect mechanisms responsible for the creation and expansion of the plastic deformation zone: twins are initially formed, giving rise to shear loop expansion and the formation of sequential prismatic loops. The calculated elastic constants as function of pressure as well as stacking fault energy surfaces explain the significant differences found in the defect structures generated for the three potentials investigated in this study. The simulations enable the quantification of total dislocation length and twinning fraction. The indenter velocity is varied and, as expected, the penetration depth for the first pop-in (defect emission) event shows a strain rate sensitivity  $m$  in the range of 0.037–0.055. The effect of indenter diameter on the first pop-in is discussed. A new intrinsic length-scale model is presented based on the profile of the residual indentation and geometrically necessary dislocation theory.

© 2014 Elsevier B.V. All rights reserved.

## 1. Introduction

Nanoindentation is an experimental technique of ever increasing importance, both in research and technology. It is not only used to gather information about the elastic modulus and hardness of a material [1,2] but also provides insights into cracking mechanisms [3], fracture toughness [4], strain-hardening [5], phase transformations [6], creep [7], and the mechanical response of superhard thin films [8]. The technique is particularly useful but not limited to thin films and surface layers. The combination of the modern experimental testing method with the Oliver–Pharr [9] analysis has led to a widespread utilization of nanoindentation testing.

\* Corresponding author at: Facultad de Ciencias Exactas y Naturales, Universidad Nacional de Cuyo, Mendoza M5502JMA, Argentina. Tel.: +54 261 4236003; fax: +54 261 4236003.

E-mail address: [cjruestes@hotmail.com](mailto:cjruestes@hotmail.com) (C.J. Ruestes).

<http://dx.doi.org/10.1016/j.msea.2014.07.001>

0921-5093/© 2014 Elsevier B.V. All rights reserved.

Since the seminal contribution by Kelchner et al. [10], molecular dynamics (MD) simulations have been extensively applied to study plasticity mechanisms during indentation processes, mainly on fcc (face centered cubic) metals [11–22]. Contributions to the study in bcc (body centered cubic) metals are, however, rare [23–25], primarily because of the scarcity, up to recently, of robust potentials. Hagelaar et al. [25] investigated the nanoindentation of tungsten using a Finnis–Sinclair (FS) potential, focusing on small penetration depths. Naveen et al. [23] studied dislocation activation from different slip systems in Fe and Fe–Cr, using a composition-dependent embedded atom model (CDEAM) potential by Caro et al. [26]. Alcalá et al. [24] recently studied Ta using the Embedded Atom Method (EAM) potential by Li et al. [27], reporting nucleation of planar defects, including stacking faults and twins. Empirical potential development is complex [28], and part of the reason for the relative scarcity of nanoindentation simulation results on bcc metals is the lack of potentials which are both computationally efficient and reliable at high strains [29]. Nanoindentation simulations in particular might



# Comparative simulation study of the structure of the plastic zone produced by nanoindentation



Yu Gao<sup>a</sup>, Carlos J. Ruestes<sup>b</sup>, Diego R. Tramontina<sup>b,c</sup>, Herbert M. Urbassek<sup>a,\*</sup>

<sup>a</sup> *Fachbereich Physik und Forschungszentrum OPTIMAS, Universität Kaiserslautern, Erwin-Schrödinger-Straße, D-67663 Kaiserslautern, Germany*

<sup>b</sup> *Facultad de Ciencias Exactas y Naturales, Universidad Nacional de Cuyo, Mendoza M5502JMA, Argentina*

<sup>c</sup> *Instituto de Bioingeniería, Universidad de Mendoza, Mendoza M5502BZG, Argentina*

## ARTICLE INFO

### Article history:

Received 22 July 2014

Received in revised form

28 October 2014

Accepted 7 November 2014

Available online 13 November 2014

### Keywords:

Molecular dynamics

Nanoindentation

Dislocations

Plasticity

Dislocation density

Plastic zone

Pile-up

## ABSTRACT

Using molecular-dynamics simulation, we study nanoindentation in fcc (Cu and Al) and bcc (Fe and Ta) metals by a spherical indenter and investigate the size of the plastic zone generated. We find that while it does not strongly depend on crystal structure, surface orientation, and indentation parameters, the extent of the plastic zone is substantially larger before the retraction of the indenter. After retraction, the results are in good agreement with available published data. Plasticity develops by the generation, propagation and reaction of dislocations; they fall into two groups, those that adhere to the indentation pit, and those that have been emitted either into the substrate interior or glide along the surface. The total length of the dislocation network generated roughly follows available geometrical estimates; results for individual surface orientations may, however, differ quite strongly. The radial distribution of the dislocations attached to the indentation pit is computed; as a rule it shows a maximum at some depth below the indentation pit.

© 2014 Elsevier Ltd. All rights reserved.

## 1. Introduction

Indentation constitutes a prototypical example where the creation of plasticity can be studied (Tabor, 1951; Johnson, 1985; Fischer-Cripps, 2004). Consider for concreteness a spherical indenter of radius  $R$  which is pushed into the surface to a depth  $d$ . For small depths  $d$ , the deformation of the surface is purely elastic. With increasing  $d$ , the pressure generated in the substrate rises, until it surpasses the yield strength of the material and dislocations nucleate. This occurs inside the material at some distance from the indenter. The generated dislocations move away from the indenter due to the strong stress gradient produced. The region filled with dislocations is known as the *plastic zone*; the determination of its size and properties is the topic of this paper.

Besides fundamental interest in the properties of the plasticity generated, the dislocations contained in it influence the properties of the material. In particular they lead to work hardening of the material; its magnitude depends on the dislocation density in the plastic zone and thus of its size. This effect is well known in the literature as the *indentation size effect* (Nix and Gao, 1998); the indentation hardness measured in an indentation experiment depends on the indentation depth. The determination of the dislocation density in the plastic zone is a key input parameter to quantify this hardening (Nix and Gao, 1998).

\* Corresponding author.

E-mail address: [urbassek@rhrk.uni-kl.de](mailto:urbassek@rhrk.uni-kl.de) (H.M. Urbassek).

URL: <http://www.physik.uni-kl.de/urbassek/> (H.M. Urbassek).

## IMPACT STUDIES WITH PERIDYNAMICS

**Carlos J. Ruestes<sup>a</sup>, Diego R. Tramontina<sup>a</sup> and Eduardo M. Bringa<sup>a,b</sup>**

<sup>a</sup>*Instituto de Ciencias Básicas, Universidad Nacional de Cuyo, Parque Gral. San Martín,  
5500 Mendoza, Argentina, [cjruestes@gmail.com](mailto:cjruestes@gmail.com), [diego.tramontina@gmail.com](mailto:diego.tramontina@gmail.com), [ebringa@yahoo.com](mailto:ebringa@yahoo.com),  
<https://sites.google.com/site/simafweb/home>*

<sup>b</sup>*CONICET, 5500 Mendoza, Argentina*

**Keywords:** Peridynamics, Fragmentation, Impact, Cluster collisions.

**Abstract.** Several impact and fragmentation scenarios were studied using peridynamics, including impact on thin discs, taking into consideration the stiffness of the impactors and its influence on the fragmentation pattern. The promising peridynamics theory allows bypassing the mathematical singularity that a fracture represents within the classical theory of continuum mechanics, conditioned to the constitutive models available for such a problem. In our tests, the prototype microelastic brittle model was used, and the influence of the constitutive model parameters on discs and spheres fragmentation was studied. Collision and fragmentation of spherical clusters are compared to similar results using atomistic and granular models.





# Plastic deformation in nanoindentation of tantalum: A new mechanism for prismatic loop formation

T.P. Remington<sup>a</sup>, C.J. Ruestes<sup>b</sup>, E.M. Bringa<sup>b,c</sup>, B.A. Remington<sup>d</sup>, C.H. Lu<sup>a</sup>, B. Kad<sup>a</sup>,  
M.A. Meyers<sup>a,\*</sup>

<sup>a</sup> University of California, San Diego, La Jolla, CA 92093, USA

<sup>b</sup> Instituto de Ciencias Básicas, Universidad Nacional de Cuyo, Mendoza 5500, Argentina

<sup>c</sup> CONICET, Mendoza 5500, Argentina

<sup>d</sup> Lawrence Livermore National Laboratory, Livermore, CA 94550, USA

Received 26 September 2013; received in revised form 23 June 2014; accepted 25 June 2014

## Abstract

The mechanisms of deformation under a nanoindentation in tantalum, chosen as a model body-centered cubic (bcc) metal, are identified and quantified. Molecular dynamics (MD) simulations and indentation experiments are conducted for [100], [110] and [111] normals to surface orientations. The simulated plastic deformation proceeds by the formation of nanotwins, which rapidly evolve into shear dislocation loops. It is shown through a dislocation analysis that an elementary twin (three layers) is energetically favorable for a diameter below  $\sim 7$  nm, at which point a shear loop comprising a perfect dislocation is formed. MD simulations show that shear loops expand into the material by the advancement of their edge components. Simultaneously with this advancement, screw components of the loop cross-slip and generate a cylindrical surface. When opposite segments approach, they eventually cancel by virtue of the attraction between them, forming a quasi-circular prismatic loop composed of edge dislocation segments. This “lasso”-like mechanism by which a shear loop transitions to a prismatic loop is identified for both [001] and [111] indentations. The prismatic loops advance into the material along  $\langle 111 \rangle$  directions, transporting material away from the nucleation site. Analytical calculations supplement MD and experimental observations, and provide a framework for the improved understanding of the evolution of plastic deformation under a nanoindenter. Dislocation densities under the indenter are estimated experimentally ( $\sim 1.2 \times 10^{15} \text{ m}^{-2}$ ), by MD ( $\sim 7 \times 10^{15} \text{ m}^{-2}$ ) and through an analytical calculation ( $2.6\text{--}19 \times 10^{15} \text{ m}^{-2}$ ). Considering the assumptions and simplifications, this agreement is considered satisfactory. MD simulations also show expected changes in pile-up symmetry after unloading, compatible with crystal plasticity.

© 2014 Acta Materialia Inc. Published by Elsevier Ltd. All rights reserved.

**Keywords:** Nanoindentation; Molecular dynamics; Dislocations; Shear loops; Prismatic loops

## 1. Introduction

The origins of hardness testing can be traced back to the 19th century [1–3]. This simple method to evaluate the strength of metals has been immensely successful, principally because of its simplicity and quasi-non-destructive nature. The number obtained, the “hardness”, represents

the resistance of the material to penetration, a reasonable measure of compressive strength under lateral confinement. Portable units to measure the hardness are available, and hardness measurement is also very useful as a research tool, providing a ranking of materials. The plastic deformation under the indenter is highly heterogeneous, and attempts to correlate the numbers obtained with fundamental materials parameters often fall short [4]. Nevertheless, the simple Tabor [5] relationship between yield stress and hardness ( $\sigma_y = H/3$ ) is often used, in spite of its limitations.

\* Corresponding author.

E-mail address: [mameyers@ucsd.edu](mailto:mameyers@ucsd.edu) (M.A. Meyers).



# Nanoindentation and nanoscratching of iron: Atomistic simulation of dislocation generation and reactions



Yu Gao<sup>a</sup>, Carlos J. Ruestes<sup>b</sup>, Herbert M. Urbassek<sup>a,\*</sup>

<sup>a</sup> Physics Department and Research Center OPTIMAS, University Kaiserslautern, Erwin-Schrödinger-Straße, D-67663 Kaiserslautern, Germany

<sup>b</sup> Instituto de Ciencias Básicas, Universidad Nacional de Cuyo, Mendoza 5500, Argentina

## ARTICLE INFO

### Article history:

Received 5 January 2014

Received in revised form 3 April 2014

Accepted 5 April 2014

### Keywords:

Molecular dynamics

Nanoindentation

Nanoscratching

Iron

Dislocations

Plasticity

Twinning

## ABSTRACT

Using molecular-dynamics simulation, we study nanoindentation and scratching in an Fe (100) surface. We find an indentation hardness of 20 GPa in good agreement with experiment and previous simulations. The length of the dislocations generated and the volume of the plastic zone follow a simple model based on the dislocations necessary to remove the material from the indentation zone, the so-called geometrically necessary dislocations. The dislocation density stays approximately constant. Both  $\mathbf{b} = \frac{1}{2}\langle 111 \rangle$  and  $\mathbf{b} = \langle 100 \rangle$  dislocations contribute to the plastic zone. During scratching, we observe a distinct re-organization of the dislocation network; the reaction of  $\mathbf{b} = \frac{1}{2}\langle 111 \rangle$  to  $\mathbf{b} = \langle 100 \rangle$  dislocations plays an important role. After longer scratching the dislocations in the middle of the scratch groove react and the dislocation density there is strongly reduced; all further dislocation activity occurs at the scratch front. Deformation twinning is observed both in the indentation and in the scratch stage. Both normal and lateral scratch hardness decrease with depth, while the friction coefficient shows a strong increase.

© 2014 Elsevier B.V. All rights reserved.

## 1. Introduction

Nanoindentation constitutes a standard technique for the analysis of the mechanical properties of materials [1,2]. It immediately provides information on the elastic properties of the substrate and on its hardness. Nowadays computer simulation based on the molecular-dynamics method is able to provide detailed information on the processes occurring under nanoindentation; when applied to single crystals, it gives results in good agreement with experiment [3,4]. In addition, due to the versatility of computer simulation, the influence of materials properties on the indentation can readily be investigated [5,6]. The process of scratching – sometimes denoted as ‘ploughing’ [7] – where an indented tip is moved parallel to the surface, constitutes a comparatively simple scenario, in which the lateral mechanic response of a substrate is tested; such experiments provide information on the friction coefficient and thus on a tribological quantity of prime importance [8].

When applied to elemental materials, both nanoindentation [9–18] and nanoscratching [7,19–24] simulations have mostly been performed for fcc metals such as Cu, Al or Au. Simulations of indentation in bcc metals are more rare – despite a considerable body of

experimental data [25] – and include work on W [26], Ta [27,28] and Fe [4,29–32]; for nanoscratching only Fe substrates appear to have been simulated [7,33].

Previous simulation results describe the atomistic processes occurring in bcc metals during plastic deformation initiated by the indentation process. Smith et al. [30] describe the defect generation and pile-up of atoms during nanoindentation of Fe single crystals. Hagelaar et al. [26] characterize the formation and destruction of nanoindentation contacts of a W tip in W. Biener et al. [27] investigate defect nucleation under nanoindentation in Ta; this work is continued by Alcalá et al. [28] who focus on dislocation and planar-defect formation. Lu et al. [4] show that simulated nanoindentation results in Fe are in good agreement with experimental data. Mulliah et al. [7] discuss in detail friction coefficients obtained for nanoscratching an Fe surface and find a strong depth dependence.

Of particular interest in the field of nanoindentation is the so-called indentation size effect: the indentation hardness has been found to depend on the relevant length scale, which is primarily defined by the indentation depth. This effect is both found in experiment and simulation and has been reviewed by Durst et al. [34]. Our work contributes to the understanding of this effect in that we extend it also to nanoscratching.

In this paper we study indentation and scratching for a prototypical bcc material,  $\alpha$ -Fe. We focus on the characterization of

\* Corresponding author. Tel.: +49 631 205 3022; fax: +49 631 205 3907.

E-mail address: [urbassek@hrk.uni-kl.de](mailto:urbassek@hrk.uni-kl.de) (H.M. Urbassek).

URL: <http://www.physik.uni-kl.de/urbassek/> (H.M. Urbassek).



## Crater formation by nanoparticle impact: contributions of gas, melt and plastic flow

Christian Anders<sup>1</sup>, Gerolf Ziegenhain<sup>1</sup>, Carlos J Ruestes<sup>2</sup>,  
Eduardo M Bringa<sup>2,3</sup> and Herbert M Urbassek<sup>1,4</sup>

<sup>1</sup> Fachbereich Physik und Forschungszentrum OPTIMAS, Universität  
Kaiserslautern, Erwin-Schrödinger-Straße, D-67663 Kaiserslautern, Germany

<sup>2</sup> Instituto de Ciencias Básicas, Universidad Nacional de Cuyo, Mendoza 5500,  
Argentina

<sup>3</sup> CONICET, Mendoza 5500, Argentina

E-mail: [urbassek@rhrk.uni-kl.de](mailto:urbassek@rhrk.uni-kl.de)

*New Journal of Physics* **14** (2012) 083016 (15pp)


Received 12 March 2012

Published 16 August 2012

Online at <http://www.njp.org/>

doi:10.1088/1367-2630/14/8/083016

**Abstract.** The processes underlying crater formation by energetic nanoparticle impact are investigated using molecular dynamics simulations. Both metallic and van-der-Waals-bonded targets are studied. We find a transition from crater formation by melt flow at small impact energies to an evaporation (gas flow) mechanism at higher energies. The transition occurs gradually at impact energies per atom of a few tens of the cohesive energy of the target. van-der-Waals-bonded solids do not exhibit the melt flow cratering regime, in agreement with the narrow liquid zone in their phase diagram. We find that the size of the target region heated above the critical temperature roughly corresponds to the crater volume. The transition shows up most clearly in the increase of the volume of ejected material relative to the crater volume. Finally, we demonstrate the punching of dislocations below the crater for high-velocity impact into ductile targets, leading to a contribution of plastic flow to the crater volume.

 Online supplementary data available from [stacks.iop.org/NJP/14/083016/mmedia](http://stacks.iop.org/NJP/14/083016/mmedia)

<sup>4</sup> Author to whom any correspondence should be addressed.

# Agradecimientos

A mis papás les agradezco la vida, el esfuerzo, y todo eso que recién comienzo a comprender ahora, habiendo abierto las puertas de la paternidad. A mi hermano le agradezco que se haya dedicado a los deportes y el comercio, y así le permitió a este tesista de menor coeficiente intelectual, brillar un poco en algo. A mis amigos de la secundaria, Pepe, Gustavo y Nicolás, por ser mis amigos conociendo una y cada una de mis miserias.

A Eduardo Bringa por darme una oportunidad y compartir generosamente sus contactos en el exterior. A Graciela Bertolino por la libertad que me ha dado en cada una de mis estadías en el Instituto, la contención y sobretodo los valiosos consejos. A mis compañeros de estudio del IB, especialmente a Sergio Soria, Juan Basbus, Sebastian Di Toma y Guillermina Amica. Al Dr. Alfredo Tolley por la asistencia en el uso del microscopio de transmisión. A mis compañeros de oficina en Mendoza, Diego, Dalía, Emmanuel, por la paciencia, el enriquecimiento y el compartir cosas más allá de las tareas becarias.

A la Mgr. Margarita Ruda, revisora de esta tesis, por la lectura detallada y los cambios surgidos de la misma.

A Melisa, por toda la responsabilidad que le cabe en este camino, toda la paciencia que me ha tenido y en resumidas cuentas, su amor.

