

CÁLCULO DE LA TENACIDAD DE MATERIALES NANOCRISTALINOS A PARTIR DE SIMULACIONES ATOMÍSTICAS

A. Luque, J. Aldazabal, J.M. Martínez-Esnaola

CEIT—Centro de Estudios e Investigaciones Técnicas de Gipuzkoa y
Escuela Superior de Ingenieros—Tecnun, Universidad de Navarra
Paseo Manuel Lardizábal 15, 20018 San Sebastián

Resumen. Este trabajo es una segunda aproximación a la simulación del comportamiento a fractura de materiales nanocristalinos, utilizando técnicas de dinámica molecular y el *embedded-atom method* (EAM). Las microestructuras estudiadas fueron obtenidas mediante la técnica de Voronoi y presentan un distinto número de granos. Se emplean condiciones de contorno periódicas para minimizar los efectos de borde. La simulación corresponde a átomos de cobre. Además de observar el comportamiento mecánico de las microestructuras, y compararlo con trabajos anteriores, se ha prestado atención a la fractura y se ha calculado la tenacidad del material en modo I.

Abstract. This work is a second approach to the fracture simulation of nanocrystalline materials, using molecular dynamics techniques and the *embedded-atom method* (EAM). The studied microstructures were obtained through the Voronoi technique, and present a different number of grains. Periodic-boundary conditions are also employed, in order to minimize the boundary effects. The simulations correspond to copper atoms. The mechanical behaviour of the microstructures has been analysed and compared with previous works. Special attention has been paid to fracture and mode-I toughness.

1. INTRODUCCIÓN

Actualmente, el estudio de las propiedades mecánicas de los materiales nanoestructurados suscita gran interés tecnológico. En muchos casos, sin embargo, el estudio se realiza de forma teórica o mediante simulaciones numéricas.

Gracias a la potencia de cálculo alcanzada por los ordenadores actuales, es posible simular el comportamiento mecánico de estos materiales a un nivel atómico. Para ello, se considera un conjunto de átomos individuales, de los que se conocen sus posiciones y los potenciales que los relacionan. A partir de ellos e imponiendo unas ciertas sollicitaciones exteriores, se pueden calcular numéricamente las trayectorias que seguirán a lo largo del tiempo.

Hoy en día, el número máximo de átomos de una misma simulación alcanza los mil millones [1], pero trabajar con dicha cantidad de átomos tiene unas necesidades de tiempo y memoria inmensas.

El presente trabajo analiza el comportamiento hasta la fractura de unas pequeñas muestras de cobre, de aproximadamente 10.000 átomos, y proporciona valores de su tenacidad en modo I.

2. MÉTODO DE SIMULACIÓN

El método empleado para las simulaciones ha sido el *embedded-atom method* (EAM) [2, 3]. Este método considera que cada átomo de un sólido es una “impureza” colocada en una posición de la red formada por el resto de átomos del sólido. Bajo esta perspectiva, el átomo está sometido a dos tipos de interacción: una debida a los propios átomos vecinos, y otra debida a los electrones de éstos. Así, la energía total de un átomo viene dada por

$$E_i = \frac{1}{2} \sum_{j \neq i} V(r_{ij}) + F(\rho_{ti}) \quad (1)$$

El primer término de dicha ecuación es el denominado *pair potential*, y representa la interacción entre un átomo y sus vecinos. El segundo término es el conocido como *embedding potential*, y representa la interacción entre los orbitales electrónicos de los átomos del sistema. Finalmente, ρ_{ti} es un parámetro adimensional que representa la densidad electrónica total en la posición del átomo normalizada respecto a su valor en el equilibrio, y cuya expresión aparece en la ecuación (2).

$$\rho_{ti} = \sum_{j \neq i} \rho(r_{ij}) \quad (2)$$

donde $\rho(r_{ij})$ está relacionada con la contribución de cada átomo a la densidad electrónica.

Para conocer la aportación de cada átomo, tanto en términos de densidad electrónica correspondiente al *embedding potential*, como en términos de *pair potential*, se recurre a los valores tabulados para el caso del cobre [4].

Hay que tener en cuenta, sin embargo, que las simulaciones que aquí se presentarán serán en 2D. Por ello, se ha procedido a adaptar los potenciales del cobre con el fin de que la distancia de equilibrio de los átomos en 2D y 3D coincida [5]. Por ello, los valores del *pair potential* (Figura 1) no se ven alterados, porque dependen justamente de la distancia entre los átomos.

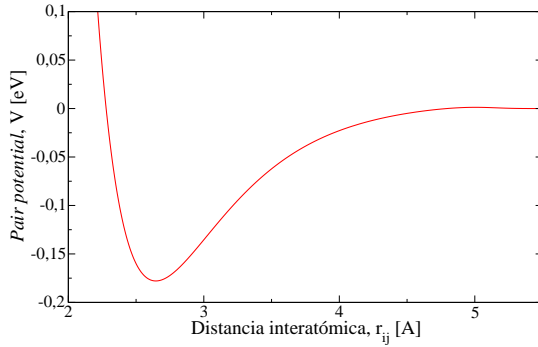


Figura 1: Aspecto que presenta el *pair potential* del cobre, empleando datos tabulados en la bibliografía [4].

No ocurre lo mismo, sin embargo, con el *embedding potential*, cuyos valores dependen no sólo de la distancia interatómica, a través de ρ , sino también del número de vecinos, que es menor en 2D que en 3D. La corrección hará que, para una misma distancia, la densidad electrónica que aporte cada átomo sea mayor, como se puede apreciar en la figura 2.

Conociendo los potenciales que relacionan los átomos, se pueden calcular las fuerzas que actuarán entre ellos y, a partir de éstas y la masa de los átomos, se pueden conocer las trayectorias que seguirán, sin más que integrar las ecuaciones de movimiento [6]. Dicha integración ha de ser numérica, requiriendo para ello incrementos de tiempo muy pequeños ($\Delta t \sim 1$ ps), lo cual limita el EAM a simulaciones de tiempos muy cortos.

Este trabajo considera que la temperatura del sistema es 0 K. En estas condiciones, el movimiento de los átomos hacia el equilibrio se realiza de forma cuasi-estática, deteniendo el movimiento de todos los átomos tras cada etapa de integración.

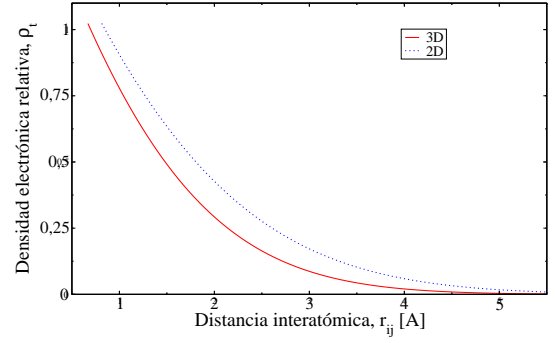


Figura 2: Densidad electrónica obtenida de la bibliografía [4] y corregida para simulaciones bidimensionales [5].

3. PROCESOS DE GENERACIÓN, RELAJACIÓN Y TRACCIÓN

Las 5 microestructuras aquí analizadas fueron generadas empleando la técnica de la teselación de Voronoi [7], que consiste en colocar en el sistema un número determinado de semillas (particularmente, 1, 4, 8, 16 y 32), y rellenar, a continuación, cada una de las celdas de Voronoi con átomos de cobre, siguiendo una orientación aleatoria y formando una red bidimensional compacta.

En este trabajo, tanto en el proceso de generación, como en la relajación y tracción posteriores de las microestructuras, éstas se han considerado periódicas en las dos direcciones, para poder minimizar los efectos de borde de las simulaciones [8].

Una vez generadas las microestructuras, todas de $250 \times 250 \text{ \AA}^2$, se ha procedido a la introducción de una entalla elipsoidal ($2a = 75 \text{ \AA}$, $2b = 15 \text{ \AA}$) a mitad de la altura, con el fin de producir una concentración de las tensiones. Por las condiciones de contorno impuestas, se están simulando muestras con entallas regularmente espaciadas.

A continuación, se realiza un proceso de relajación de tensiones en las microestructuras, a fin de reducir las tensiones internas, aparecidas durante la generación de las microestructuras y acumuladas en fronteras de grano y puntos triples, y de que se minimice la energía del sistema.

Por último, se ha procedido a la tracción de las microestructuras. Para ello, se han mantenido fijos tres lados del dominio, mientras que al cuarto se le ha impuesto un desplazamiento constante en cada etapa de tracción, que, en este trabajo, es de 10^{-4} \AA .

Manteniendo el concepto de simulación cuasi-estática, después de cada etapa de tracción, se deja a los átomos moverse hacia sus posiciones de equilibrio y, por tanto, relajarse. En ese momento, se calcula la pre-

si3n de los 1tomos sobre las paredes del dominio [9]. Conociendo el desplazamiento del lado m3vil y la presi3n en el mismo, se puede obtener la curva $\sigma - \epsilon$ de las microestructuras.

4. RESULTADOS

4.1. Comportamiento mec1nico

Antes de presentar los resultados propiamente dichos, en la tabla 1 se ofrecen las caracter1sticas generales de la microestructuras simuladas. En ella, ℓ_x es el tama1o en x del dominio, \bar{D} , el tama1o medio de grano y ℓ_z , el espaciado medio entre 1tomos del contorno, y que se supondr1 igual al tama1o en z de la l1mina bidimensional simulada.

Tabla 1: Caracter1sticas generales de las microestructuras simuladas.

N3. granos	ℓ_x [1]]	\bar{D} [1]]	ℓ_z [1]]
1	246,7	∞	2,3232
4	246,3	69,5	2,2536
8	245,7	49,0	2,2920
16	243,7	34,4	2,3065
32	241,8	24,1	2,3571

Las simulaciones realizadas para este trabajo muestran un comportamiento mec1nico de las muestras similar al descrito en trabajos anteriores [10]. As1, las muestras pasan primero por un comportamiento el1stico-lineal, con valores de m3dulo el1stico E similares al referenciado en bibliograf1a, de 124 GPa [11], como se puede ver en la tabla 2.

Tabla 2: Valores del m3dulo el1stico registrado en la zona el1stico-lineal.

\bar{D} [1]]	$E_{0,1\%}$ [GPa]
∞	112
69,5	118
49,0	151
34,4	114
24,1	96

Una vez abandonado el r3gimen el1stico, se observa un comportamiento pl1stico de las muestras, caracterizado por la emisi3n, el movimiento y la interacci3n de dislocaciones (como se puede observar en la figura 3) y el movimiento de juntas de grano.

Finalmente, las microestructuras entran en una etapa de fractura, que se muestra de dos formar distintas que, sin embargo, no aparecen aisladamente, sino a la vez (como se puede apreciar en la figura 4 y se ha confrontado en la bibliograf1a [12]):

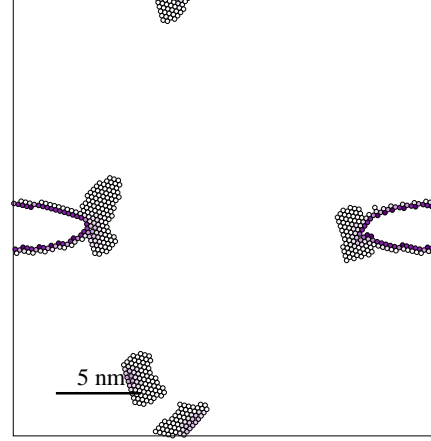


Figura 3: Emisi3n y movimiento de dislocaciones en la muestra monocristalina.

- una fractura transgranular, en la que la grieta crece por clivaje a lo largo de una direcci3n compacta dentro del grano
- y una fractura intergranular, en la que la grieta crece por coalescencia de nanocavidades por delante de la punta de la grieta

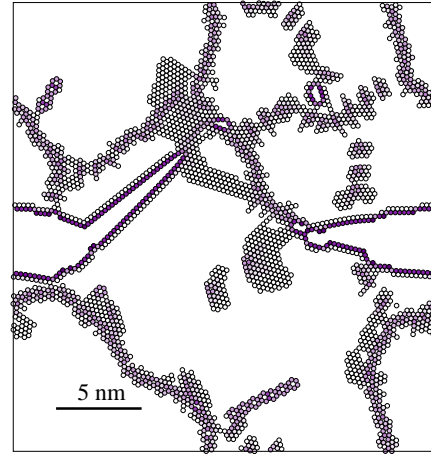


Figura 4: Fractura en un modo combinado transgranular (izquierda) e intergranular (derecha), en la muestra de 8 granos.

Por 1ltimo, las gr1ficas de tensi3n-deformaci3n de las 5 microestructuras simuladas pueden observarse en la figura 5.

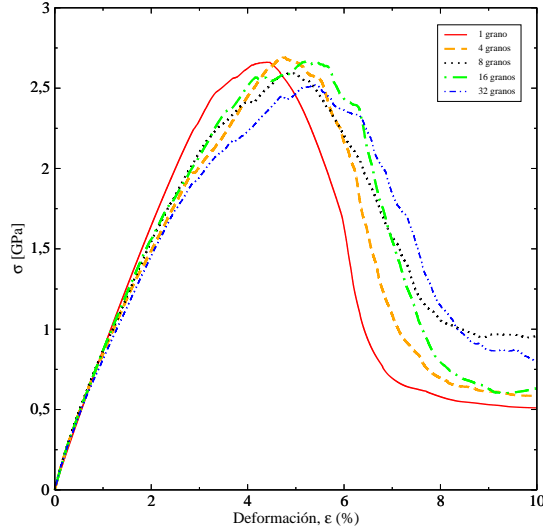


Figura 5: Curvas $\sigma - \epsilon$ obtenidas a partir de las simulaciones y que muestran las zonas elástica, plástica y de fractura.

4.2. Aproximación energética a la tenacidad

Mientras tiene lugar la tracción, las microestructuras ven aumentar su energía, almacenada como energía elástica (aumento de la distancia interatómica) y energía plástica (emisión y movimiento de dislocaciones). Sin embargo, en un determinado instante, comienza la fractura catastrófica de la muestra, que tiene lugar con la propagación inestable de la grieta presente y con la condición dada por la siguiente ecuación [13]:

$$\delta W \geq \delta U + G_c \delta A \quad (3)$$

donde W es el trabajo externo aplicado al sistema, U la energía interna del mismo, G_c la velocidad crítica de liberación de energía y A el tamaño de la grieta.

Es decir: la propagación de la grieta ($\delta A > 0$) ocurre con una devolución de energía. En el caso del presente trabajo, esto ocurre sin realizar ningún trabajo externo ($\delta W = 0$), con lo que, para que ocurra lo anterior, tiene que tener lugar una disminución de la energía interna ($\delta U < 0$).

Con esto, el valor de G_c puede calcularse mediante la expresión:

$$G_c = -\frac{\delta(U - W)}{\delta A} = -\frac{1}{\ell_z} \frac{\delta U}{\delta a} \quad (4)$$

donde ℓ_z es el espaciado medio entre átomos y a , la longitud de la grieta.

Finalmente, se puede establecer la conocida relación, dada por la ecuación (5), entre G_c y K_{Ic} , el factor

de intensidad de tensiones crítico:

$$K_{Ic} = \sqrt{\frac{G_c E}{1 - \nu^2}} \quad (5)$$

donde K_{Ic} corresponde a la tenacidad, E al módulo elástico y ν al coeficiente de Poisson del material.

En la tabla 3 se muestran los valores de la tenacidad del cobre, obtenidos según la aproximación energética, junto con la estimación del error cometido por la imprecisión en la determinación de la longitud de grieta, tomando E como 124 GPa y ν como 0,343 [14].

Tabla 3: Valores de tenacidad para el cobre, según el análisis energético.

\bar{D} [Å]	$G_c^{(4)}$ [J/m ²]	$K_{Ic}^{(5)}$ [kPa√m]
∞	$1,97 \pm 0,19$	526 ± 26
69,5	$2,27 \pm 0,33$	564 ± 41
49,0	$2,72 \pm 0,23$	619 ± 26
34,4	$2,020 \pm 0,060$	$534,0 \pm 8,0$
24,1	$4,29 \pm 0,47$	776 ± 42

4.3. Aproximación tensional a la tenacidad

La propagación inestable de la grieta tiene lugar cuando, en un material sujeto a una cierta tensión, esa grieta alcanza un tamaño crítico $a_c(\sigma)$. O alternativamente, cuando, en un material que contiene una grieta de un cierto tamaño, se alcanza un valor crítico de tensión $\sigma_c(a)$. Por tanto, se deduce de ello que existe una combinación crítica de tensión y longitud de grieta para la cual la fractura catastrófica comienza. Sin embargo, ha de cumplirse, además, la condición dada por la ecuación (3).

Considerando la geometría de la grieta de las microestructuras simuladas, esto es, una grieta infinitamente repetida horizontalmente, el factor de intensidad de tensiones crítico viene dado por la siguiente ecuación [15]:

$$K_{Ic} = \sigma_c \sqrt{\pi a_c} \sqrt{\frac{\ell_x}{\pi a_c} \tan \frac{\pi a_c}{\ell_x}} \quad (6)$$

donde K_{Ic} es la tenacidad del material en modo I y ℓ_x la anchura del dominio.

En la tabla 4 se muestran los valores de la tenacidad del cobre, obtenidos en el presente trabajo, según una aproximación basada en tensiones, junto con la estimación del error cometido por la imprecisión en la determinación de la longitud de grieta.

Tabla 4: Valores de tenacidad para el cobre, según el análisis tensional.

\bar{D} [Å]	$K_{Ic}^{(6)}$ [kPa \sqrt{m}]
∞	457 ± 37
69,5	656 ± 81
49,0	404 ± 28
34,4	750 ± 110
24,1	622 ± 73

5. CONCLUSIONES

Las simulaciones efectuadas, pese a corresponder a microestructuras 2D, muestran resultados plausibles sobre el comportamiento mecánico del cobre a nivel atómico, así como sobre los valores de tenacidad medidos.

Como en anteriores trabajos, las simulaciones predicen correctamente tres zonas claramente diferenciadas en la curva tensión-deformación: zona elástica, zona plástica y zona de fractura.

El análisis de la etapa de fractura muestra la combinación de dos mecanismos de fractura (transgranular e intergranular), cuya importancia relativa varía según el tamaño medio de los granos del material.

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen al Departamento de Educación, Universidades e Investigación del Gobierno Vasco y al Ministerio de Ciencia y Tecnología (MCyT) la financiación parcial de este trabajo, a través de los proyectos de investigación EX2002-6 y MAT2003-04314, respectivamente. Uno de los autores, A. Luque, agradece asimismo a la Fundación de Centros Tecnológicos – Iñaki Goenaga la beca concedida para la realización de la tesis doctoral.

REFERENCIAS

- [1] Bulatov V., “Crystal plasticity from defect dynamics”, NATO Advanced Study Institute, Fréjus, Francia, 2-13 Septiembre 2002.
- [2] Daw M.S., Baskes M.I., “Semiempirical, Quantum Mechanical Calculation of Hydrogen Embrittlement in Metals”, Phys. Rev. Lett., 50, 1285-1288 (1983).
- [3] Daw M.S., Baskes M.I., “Embedded-atom method: Derivation and application to impurities, surfaces, and other defects in metals”, Phys. Rev. B, 29, 6443-6453 (1984).
- [4] Mishin Y., Farkas D., Mehl M.J., Papaconstantopoulos D.A., “Structural stability and lattice defects in copper: Ab initio, tight-binding, and embedded-atom calculations”, Phys. Rev. B, 63, 224106, (2001).
- [5] Luque A., “Simulación atómica del comportamiento a fractura de materiales nanocristalinos”, Proyecto Fin de Carrera, pp. 22-23, Tecnun - Escuela Superior de Ingenieros, Universidad de Navarra, Donostia-San Sebastián (2003).
- [6] Raabe D., “Computational Materials Science”, Wiley-VCH, pp. 101-102 (1998).
- [7] Torquato S., “Random Heterogeneous Materials: Microstructure and macroscopic properties”, Springer, pp. 189-192 (2002).
- [8] Allen M.P., Tildesley D.J., “Computer Simulation of Liquids”, Oxford University Press, pp. 24-32 (1987).
- [9] Ercolessi F., “A molecular dynamics primer”, Spring College in Computational Physics, ICTP, Trieste, pp. 24-25, Junio 1997.
- [10] Luque A., Aldazabal J., Gil Sevillano J., “Simulación atómica del comportamiento a fractura de materiales nanocristalinos”, Anales de Mecánica de la Fractura, 20, 107-112 (2003).
- [11] Ashby M.F., Jones D.H.R., “Engineering Materials 1: An introduction to the Properties and Applications”, Butterworth-Heinemann, p. 31 (1995).
- [12] Van Swygenhoven H., Derlet P.M., Hasnaoui A., “Atomistic Modeling of Strength of Nanocrystalline Metals”, Advanced Engineering Materials, 5, 345-350 (2003).
- [13] Ashby M.F., Jones D.H.R., “Engineering Materials 1: An introduction to the Properties and Applications”, Butterworth-Heinemann, pp. 121-122 (1995).
- [14] “Material information: Copper”, Goodfellow, <http://www.goodfellow.com> (Online Agosto 2003).
- [15] Anderson T.L., “Fracture Mechanics: Fundamentals and applications”, CRC Press, pp. 47-48, (1995).