SIMULACIÓN ATOMÍSTICA DEL COMPORTAMIENTO A FRACTURA DE MATERIALES NANOCRISTALINOS

A. Luque, J. Aldazabal, J. Gil Sevillano

Centro de Estudios e Investigaciones Técnicas de Gipuzkoa (CEIT) y TECNUN (Campus Tecnológico de la Universidad de Navarra) Paseo Manuel de Lardizábal 15, 200018 San Sebastián

Resumen. Este trabajo es una primera aproximación a la simulación del comportamiento a fractura de materiales nanocristalinos utilizando técnicas de dinámica molecular y el *embedded-atom method*. La microestructura estudiada se ha generado mediante la colocación de redes bidimensionales de átomos en celdas de Voronoi de tamaño nanométrico generadas a partir de puntos situados aleatoriamente. Cada una de estas celdas corresponde a un grano de una cierta orientación cristalográfica. Se utilizan condiciones de contorno periódicas para minimizar los efectos de borde asociados a los pequeños volúmenes simulados. En los ejemplos mostrados se estudia el comportamiento elástico, plástico y a fractura de una muestra con grietas periódicas cargadas en modo I. La simulación corresponde a átomos de cobre. El fallo del material se produce por extensión de las grietas por emisión de dislocaciones desde la punta y, en los últimos estadios, por clivaje y ruptura de cuellos por deslizamiento cristalográfico sin intervención de dislocaciones.

Abstract. This work presents a fracture simulation of a nanocrystaline material using the *embedded-atom method*. The microstructures studied are generated filling Voronoi cells with perfect lattices of copper atoms. Each cell corresponds to a grain and its lattice is randomly oriented. Simulated volumes are very small and periodical microstructures are used for minimize boundary artefacts. Three regions of the mechanical behaviour are observed: elastic loading, plastic zone formation and material failure. The quasi-stable crack propagation is mainly due to crack extension from crack tip dislocation emission. Failure of the neck at its last stage, involving a small number of atoms, displays clivage and dislocation-less crystallographic slip.

1. INTRODUCCIÓN

Actualmente, el estudio de las propiedades mecánicas de los materiales nanoestructurados suscita gran interés tecnológico. En muchos casos el estudio de dichos materiales 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 los materiales a nivel atómico. Para realizar dichas simulaciones se considera un conjunto de átomos individuales, que interaccionan entre sí mediante unos potenciales predeterminados. Conociendo las posiciones de los átomos y los potenciales existentes entre ellos, se puede calcular numéricamente la trayectoria que seguirán a lo largo del tiempo, cuando al conjunto se imponen ciertas solicitaciones exteriores.

En la actualidad, el número máximo de átomos empleados en una misma simulación alcanza los mil millones [1] pero, para trabajar con semejante cantidad de átomos, el tiempo y la memoria necesarias son inmensas.

El presente trabajo simula el comportamiento a tracción de una pequeña "muestra" de cobre, tanto elástica como plásticamente, y hasta su fractura completa.

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 dentro de un sólido está sometido a dos tipos de potenciales diferentes. Un potencial debido a la interacción de los electrones de un átomo con los de sus átomos vecinos y otro que ejerce cada átomo sobre todos los demás. La energía total de un átomo viene dada por la ecuación (1).

$$E_{tot} = \frac{1}{2}\sum_{i \neq j} V(r_{ij}) + \sum_{i} F(\overline{\rho}_i) \qquad (1)$$

El primer término de dicha ecuación se denomina *pair potential*, y es el causante de que un átomo sufra la atracción o repulsión de sus vecinos, según éstos se sitúen más lejos o más cerca que la distancia de equilibrio. El segundo potencial de la expresión es el denominado *embedding potential*, y es el encargado de reproducir la fuerza que aparece entre los átomos de la

red cuando éstos se acercan entre sí y sus orbitales electrónicos se solapan. Finalmente, $\overline{\rho}_i$ representa la función de densidad electrónica total que sufre cada átomo, y su expresión viene dada por la ecuación (2):

$$\overline{\rho}_i = \sum_{j \neq i} \rho(r_{ij}) \qquad (2)$$

Es decir, los valores del *embedding potential* son función de la densidad electrónica total para cada átomo. Para conocer la aportación de cada átomo, en términos de densidad electrónica, a sus vecinos se recurre a valores tabulados.

Tanto el *pair potential* como el *embedding potential* pueden obtenerse mediante ajustes empíricos [4] o simulaciones de tipo *ab-initio* [5].

Conociendo el potencial al cual está sometido cada átomo es sencillo calcular la fuerza que actuará sobre el. Una vez conocida esta fuerza, y sabiendo la masa de cada átomo, se pueden calcular las trayectoria que éstos seguirán, sin más que integrar las ecuaciones de movimiento del sistema [6]. La integración numérica de dichas ecuaciones requiere incrementos de tiempo extremadamente pequeños (del orden de los picosegundos). Esto limita el empleo del *embedded atom method* a simulaciones de tiempos muy cortos.

El trabajo aquí presentado considera que la temperatura del sistema es de 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.

Así mismo, para simplificar el problema, se presentan los resultados de simulaciones bidimensionales. El empleo de microestructuras 2D acelera notablemente la ejecución de las simulaciones.

Todos los potenciales recogidos en la bibliografía corresponden a microestructuras tridimensionales, por lo que deberían de ser modificados antes de ser empleados en simulaciones 2D. Los resultados de nuestras simulaciones, por lo tanto, tienen únicamente valor pedagógico.

3. TRATAMIENTO DE LOS POTENCIALES

Las simulaciones aquí presentadas han sido realizadas empleando potenciales para cobre [7]. Para poder emplear estos potenciales obtenidos de la bibliografía en simulaciones bidimensionales, como primera aproximación, se ha supuesto como única restricción que las distancias de equilibrio de los átomos en una red perfecta sean iguales tanto en 3D como en 2D.

La posición de equilibrio viene dada por el mínimo en la energía de un átomo. El mínimo que se obtiene empleando únicamente el *pair potential*, y sin realizar ninguna corrección, es el mismo para 2D que para 3D, por lo que no es necesario modificar los valores obtenidos de la bibliografía. La Fig. 1 muestra es aspecto que presenta el *pair potential* para el Cu.

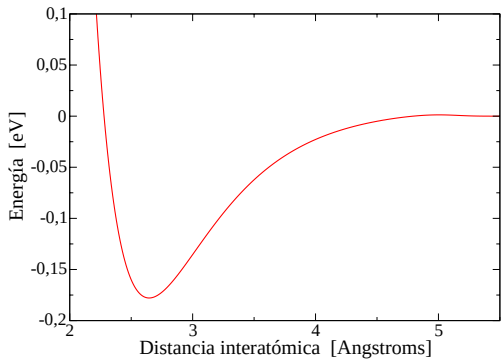


Fig. 1. Aspecto que presenta el *pair potential* del cobre, empleando datos tabulados en la bibliografía.

Si también se considera el *embedding potential* sin modificar, la distancia de equilibrio entre átomos de una red perfecta variaría. Este resultado es lógico, ya que, en 2D, el número de vecinos es menor que en el caso 3D. Para corregir esta variación se requiere una modificación de la aportación de densidad electrónica de cada átomo. Dicha corrección hará que, para una misma distancia interatómica, la densidad electrónica de cada átomo sea mayor, como se puede apreciar en la Fig. 2.

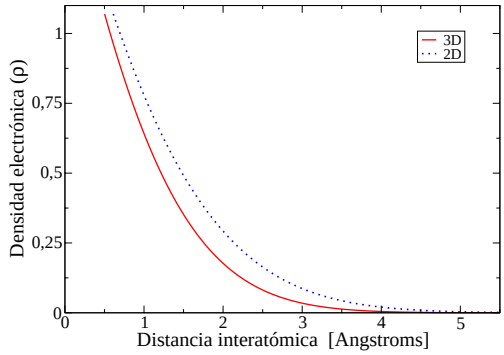


Fig. 2. Densidad electrónica obtenida de la bibliografía y corregida para su utilización en simulaciones bidimensionales.

4. MICROESTRUCTURAS INICIALES

Las microestructuras simuladas poseen alrededor de 2500 átomos en su interior, y su tamaño es de 12.5 nm por lado.

Los diferentes cristales presentes en la microestructura se han generado colocando tres semillas al azar y realizando posteriormente una teselación de Voronoi del toda la microestructura [8]. Cada una de las celdas de Voronoi obtenidas se ha rellenado con átomos

dispuestos formando una red compacta y adjudicando una orientación aleatoria a cada celda.

En el caso 2D, y a causa de la alta simetría de la red compacta (red hexagonal), la máxima desorientación que puede aparecer entre dos granos es de 30º. Este fenómeno es responsable de que aparezcan numerosas juntas de grano de bajo ángulo al generar microestructuras bidimensionales, resueltas mediante dislocaciones cuña (las únicas que pueden darse en 2D).

En este trabajo, las microestructuras y redes cristalinas generadas son periódicas en las dos direcciones, para poder minimizar los efectos del borde de las simulaciones [9]. Así mismo, los cálculos de los potenciales también consideran que las microestructuras son periódicas e incluso permiten pasar átomos de un lado de la microestructura al lado opuesto.

Una vez generadas las microestructuras se han realizado unas entallas elipsoidales a mitad de la altura, para que se produzca una concentración de tensiones. La relación entre semiejes de las entallas es de 5 a 1 y el semieje mayor ocupa 1/4 de la muestra. Por las condiciones de contorno, se está ensayando una muestra con grietas espaciadas regularmente.

Una vez generada la microestructura y practicada la entalla, el sistema es sometido a una relajación inicial para eliminar las tensiones que pudieran aparecer en las juntas de grano, en los puntos triples o en las superficies de la entalla. Esta relajación se realiza aplicando varias etapas de movimiento de todos los átomos hacia sus posiciones de equilibrio. La Fig. 3 muestra el aspecto de la microestructura inicial (a) y tras la relajación (b). Comparando estas figuras se puede apreciar que el movimiento de los átomos se produce principalmente en las juntas de grano. Durante la relajación las juntas grano de muy bajo ángulo tienden a desaparecer. Sin embargo, en la estructura quedan atrapados defectos intragranulares en forma de huecos y dislocaciones.

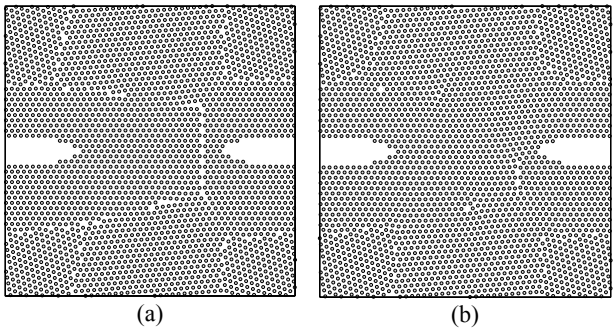


Fig.3. Aspecto de la microestructura generada inicialmente (a), y tras la etapa de relajación (b).

Así mismo, debido a la existencia de juntas de grano y a la periodicidad de la microestructura, es necesario introducir pequeños cambios en el tamaño del dominio generado inicialmente para relajar las tensiones "macroscópicas" que puedan aparecer.

5. TRACCIÓN DE LAS MICROESTRUCTURAS

En el ejemplo que se presenta, se han mantenido tres caras del dominio fijas y se ha impuesto un desplazamiento a la cuarta. Tras imponer este desplazamiento, el sistema deja de estar en equilibrio y, por lo tanto, será necesario mover los átomos hacia posiciones más estables, haciendo que la microestructura se relaje. Una vez relajada, se procede a calcular la presión que los átomos ejercen sobre las caras del dominio [10], para posteriormente volver a desplazar la cara móvil. Conociendo los desplazamiento de las caras del dominio y las presiones en las mismas, se puede calcular la curva tensión-deformación de la microestructura.

Un desplazamiento de la cara móvil muy grande en cada etapa puede llegar a producir inestabilidades en la simulación, mientras que un movimiento muy lento implica tiempos de cálculo muy grandes. Para optimizar este movimiento, se han realizado numerosas simulaciones, que han exigido más de 1200 horas de procesador (utilizando procesadores Pentium III a 1GHz).

El incremento de desplazamiento óptimo de la cara móvil de la microestructura estudiada ha sido de 0.0000125 nm por etapa. Con estos desplazamientos, para alcanzar una deformación total del 1% es necesario pasar por 10000 configuraciones de equilibrio.

6. RESULTADOS

Una vez generada y relajada la microestructura inicial, se ha deformado hasta alcanzar la rotura, para lo que han sido necesarias 150000 etapas de tracción. La Fig. 4 muestra la curva tensión-deformación obtenida de la simulación.

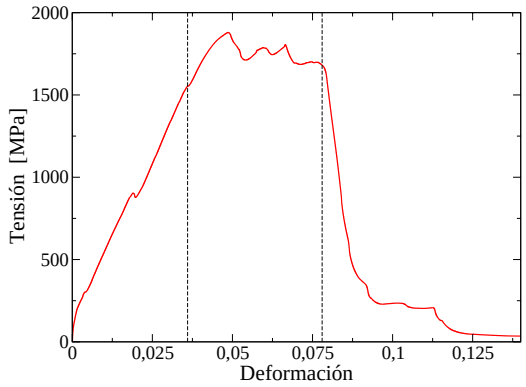


Fig. 4. Curva tensión-deformación obtenida de la simulación.

En la curva tensión-deformación se pueden distinguir tres zonas. Una primera zona elástica lineal (salvo un par de sucesos de acomodación), una segunda zona plástica, relativamente estable, en la que no hay incremento de la tensión, y finalmente una zona donde la carga cae rápidamente. A continuación se va a proceder a la explicación de los fenómenos observados en cada uno de estos comportamientos. Es importante tener en cuenta que la microestructura simulada es muy pequeña, y que el deslizamiento de una única dislocación puede influir apreciablemente en la curva tensión-deformación.

6.1 Comportamiento elástico-lineal

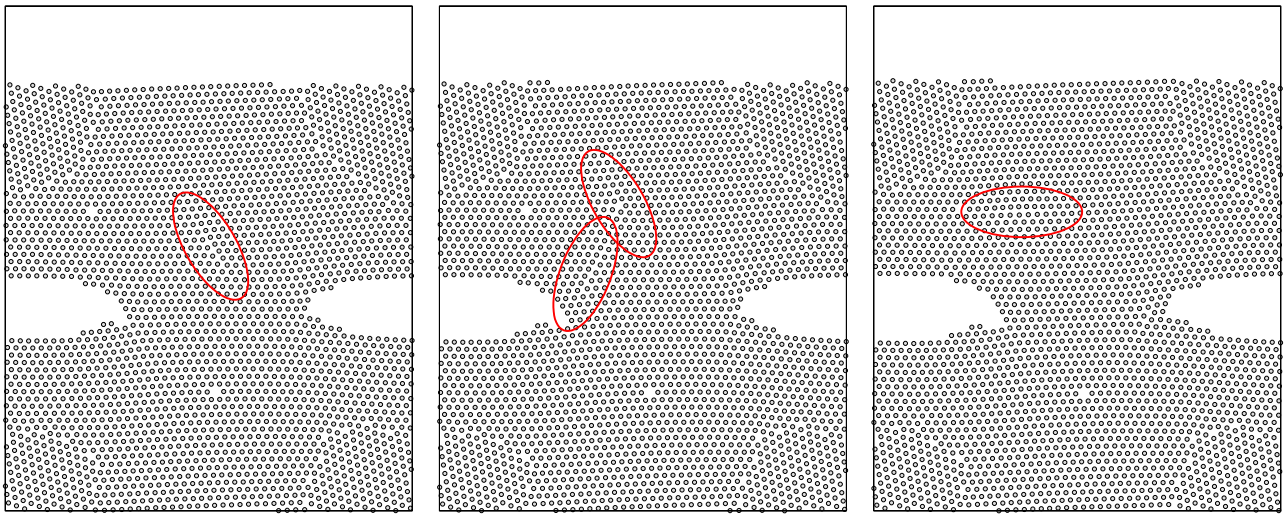
En las primeras etapas de la simulación, la respuesta del material no es absolutamente lineal, ya que se produce el reacomodo de algunas juntas de grano, con condiciones próximas a la inestabilidad.

El pequeño salto que se produce en la curva σ–ε al alcanzar una deformación próxima al 2% se debe a que una dislocación ha alcanzado la superficie libre, lo que ha relajado tensiones (caída en la curva).

Durante el resto de la zona elástica lineal no se observa ni movimiento de dislocaciones ni generación de las mismas. El módulo elástico aparente observado es de aproximadamente 50 GPa. El módulo medido en otras simulaciones similares sin entallas es de 97 GPa.

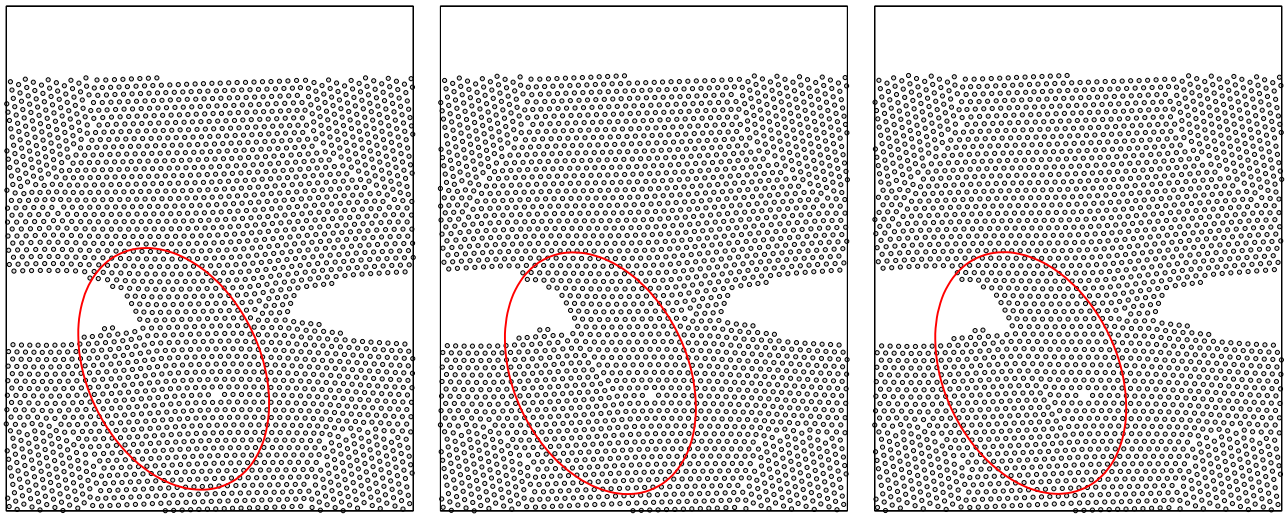
6.2 Comportamiento plástico

El comportamiento plástico comienza con una deformación de 3.6% y con una carga de unos 1.5 GPa.



σ=1.84 GPa ε=0.046 σ=2.07 GPa ε=0.050 σ=1.98 GPa ε=0.055

Fig. 5. Movimiento e interacción entre dislocaciones.



σ=2.00 GPa ε=0.062 σ=2.03 GPa ε=0.067 σ=1.98 GPa ε=0.068

Fig.6. Emisión de dislocaciones en la punta de la entalla

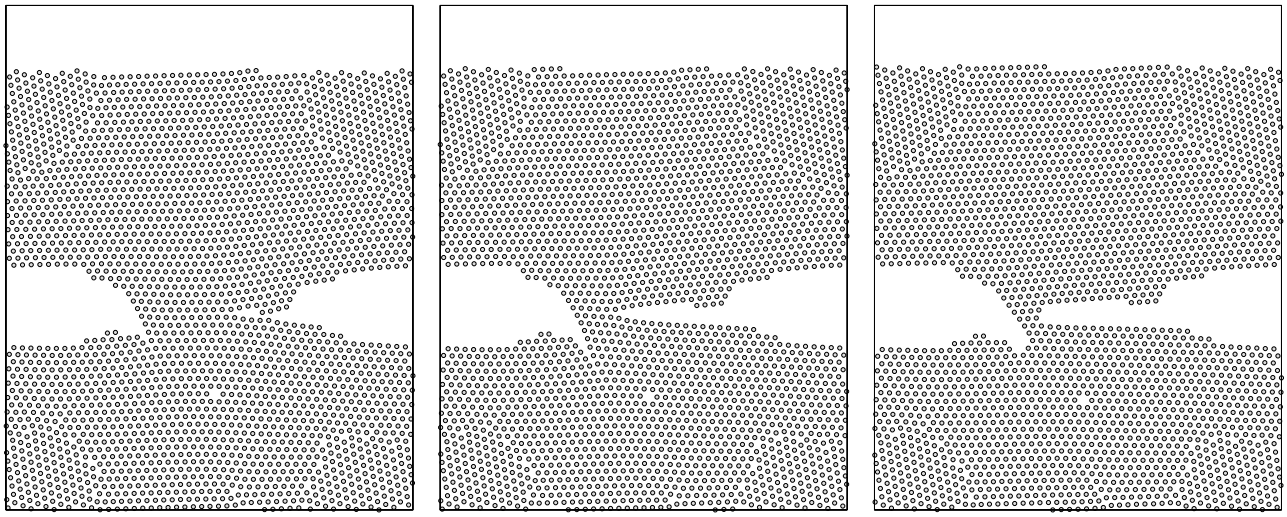


Fig.7. Fallo por clivaje del material.

En esta etapa se aprecia claramente el movimiento de dislocaciones del sistema, e incluso la interacción entre ellas. La Fig. 5 muestra tres momentos de la simulación, donde se aprecia el movimiento de una dislocación y reacción de ésta con una segunda de otro sistema, que resulta en una dislocación del tercer sistema.

En las últimas etapas de este comportamiento plástico (Fig. 6) se aprecia la emisión de dislocaciones desde la punta de la grieta.

6.3 Comportamiento a fractura

Al alcanzar una deformación del 8%, la carga que soporta el material cae rápidamente. La causa de esta caída de tensión es la ruptura por clivaje desde la punta de la grieta. La Fig. 7 muestra una secuencia de los instantes finales de la simulación, donde se aprecia la fractura por clivaje del material.

Tras dicha fractura, el material soporta una pequeña carga, ya que la grieta no ha seccionado totalmente el ligamento, que ocupa unos pocos átomos. La separación final ocurre por ruptura mediante deslizamiento cristalográfico sin dislocaciones en ese ligamento.

7. CONCLUSIONES

Las simulaciones efectuadas, pese a corresponder a microestructuras 2D, muestran resultados plausibles sobre el comportamiento y los mecanismos actuantes a nivel atómico.

Se han observado tres zonas claramente diferenciadas en la curva σ–ε, que corresponden a tres tipos mecanismos responsables de la deformación del material. Tras una primera carga elástica, se desarrolla plasticidad a partir de la punta de las grietas, mediante movimiento de dislocaciones preexistentes y generación de nuevas dislocaciones desde la punta. Las juntas de grano actúan como sumideros de las dislocaciones. En simulaciones similares no mostradas en este artículo, se ha observado con profusión la rotación de los nanogranos por deslizamiento sobre sus juntas.

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen tanto al Prof. J.M. Martínez-Esnaola como al personal del servicio de informática del Campus Tecnológico de la Universidad de Navarra (TECNUN), y en especial a su director, Enrique Reina, la colaboración prestada y el tiempo de cálculo cedido para la realización de las simulaciones mostradas.

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, pp.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, pp.6443-6453, (1984).

[4] Voter A.F., Chen S.P., "High temperature ordered intermetallic alloys", MRS Symposia Proceesings No. 82, pp.175, (1987).

[5] Mishin Y., Farkas D., Mehl M.J., Papaconstantopoulos D.A., "Interatomic potentials for

monoatomic metals from experimental data and ab initio calculations", Phys. Rev. B, 59, pp.3393-3406, (1999).

[6] Raabe, D., "Computational Materials Science", Ed. Wiley-VCH, pp.101-102, (1998).

[7] 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).

[8] Frost, H.J., Thompson, C.V., "The effect of nucleation conditions on the topology and geometry of two-dimensional grain structures", Acta metal., 35, pp.529-540, (1987).

[9] Allen, M.P., Tildesley, D.J., "Computer Simulation of Liquids", Ed. Oxford University Press, pp.24-32, (1987).

[10] Ercolessi, F. "A molecular dynamics primer", Spring College in Computational Physics, ICTP, Trieste, pp.24-25, Junio 1997.