



UNIVERSIDAD DE CHILE  
FACULTAD DE CIENCIAS FÍSICAS Y MATEMÁTICAS  
DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA MECÁNICA

**ESTUDIO DE LA INFLUENCIA DEL TAMAÑO DE CRISTALITA SOBRE EL  
LÍMITE DE FLUENCIA DEL COBRE**

MEMORIA PARA OPTAR AL TÍTULO DE INGENIERO CIVIL MECÁNICO

**VAYRON EDUARDO MAC-LEAN FUENTEALBA**

PROFESOR GUÍA:  
RODRIGO PALMA HILLERNS

MIEMBROS DE LA COMISIÓN:  
ALI AKBARI FAKHRABADI  
AQUILES SEPULVEDA OSSES

SANTIAGO DE CHILE  
2021

RESUMEN DEL TRABAJO DE TÍTULO PARA OPTAR  
AL TÍTULO INGENIERO CIVIL MECÁNICO  
POR: VAYRON EDUARDO MAC-LEAN FUENTEALBA  
FECHA: 2021  
PROF. GUÍA: RODRIGO PALMA HILLERNS

## **ESTUDIO DE LA INFLUENCIA DEL TAMAÑO DE CRISTALITA SOBRE EL LÍMITE DE FLUENCIA DEL COBRE**

El objetivo de este estudio de revisión bibliográfica es relacionar la influencia del tamaño nanométrico de cristalita con el límite de fluencia.

Se revisan los distintos estudios y modelos propuestos en torno a la relación entre tamaño de cristalita y límite de fluencia, en orden cronológico. Entre los muchos modelos propuestos, varios de ellos mantienen semejanzas en los principios que los fundamentan.

La incorporación de las simulaciones dinámicas moleculares, ha permitido estudiar tamaños promedio de grano muy pequeños, que resultan difíciles de estudiar en la realidad, debido a la complejidad de obtener muestras grandes y libre de fallas.

En general, los estudios sugieren un incremento en el límite de fluencia a medida que se reduce el tamaño de cristalita, hasta un tamaño crítico comprendido entre 10 y 25 nm. Para tamaños menores al tamaño crítico, se presenta una disminución del límite de fluencia. Este cambio se atribuye a un cambio de comportamiento en el mecanismo de deformación dominante, desde deslizamientos de dislocaciones intragranulares, hacia deslizamientos en los bordes de grano.

*Esto se lo dedico a mi familia,  
Los Fuentealba,*

*Son lo mejor que tengo*

# Agradecimientos

Siento que ha sido un camino largo hasta este momento, muchos recuerdos y emociones pasan por dentro de mí. La verdad es que la vida pasa rápido y muchas cosas van cambiando, personas van y vienen, pero ahora que escribo y miro para atrás me siento inmensamente feliz.

Quiero primero que todo, agradecer a mi mamá, sin su apoyo e inspiración no podría estar escribiendo hoy día, siempre has estado cuando te he necesitado, te amo y te admiro. Agradecer a mi familia, que siempre está en las buenas y en las malas, hemos crecido mucho juntos y han sido fundamentales en mi vida, me encanta que ustedes sean mi familia.

Agradecer a scout, que ha sido gran parte de mi formación valórica, donde aprendí a ser un mejor ser humano y donde conocí a muchos de mis amigos más antiguos, son un gran pilar en mi vida; A los Diablos, donde he aprendido muchos valores y disciplina, además de que lo importante es la amistad, he conocido grandes amigos y han sido gran parte de mi paso por la U; A mis amigos y amigas de mecánica, que han hecho siempre muy agradable el estar en la carrera, conocí aquí a muy buenas personas y estoy feliz por eso de haber elegido esta especialidad; A mi Lunita que aunque no pudo ver el final de esta carrera, siempre estuvo para sacarme una sonrisa y subirme el ánimo; A la Kira que alegraba mis días mientras escribía este trabajo y al club Universidad de Chile que me dio el corazón para escribirlo.

# Tabla de Contenido

<b>1. Introducción</b>	<b>1</b>
<b>2. Objetivos</b>	<b>2</b>
2.1. Objetivo general . . . . .	2
2.2. Objetivos específicos . . . . .	2
<b>3. Alcances</b>	<b>3</b>
<b>4. Antecedentes preliminares</b>	<b>4</b>
4.1. Cristalitas . . . . .	4
4.2. Grano . . . . .	4
4.3. Dislocaciones . . . . .	5
4.4. Límite de grano . . . . .	6
4.5. Modelos teóricos . . . . .	7
4.5.1. Relación de Hall-Petch . . . . .	8
4.5.2. Hall-Petch Inverso y tamaño de grano crítico . . . . .	9
4.5.3. Modelo basado en el creep de Coble . . . . .	10
4.5.4. Deslizamiento de borde de grano . . . . .	13
4.5.5. Relación con la viscosidad . . . . .	13
4.5.6. Región intercrystalina y juntas triples. . . . .	15
4.5.7. Expresión generalizada para el esfuerzo de fluencia . . . . .	17
4.6. Difracción de rayos X (DRX) . . . . .	18
4.6.1. Ley de Bragg . . . . .	19
4.6.2. Difractómetro . . . . .	19
4.6.3. Interpretación ensayo de DRX . . . . .	20
4.6.4. Método de Scherrer . . . . .	20
4.6.5. Método de Williamson-Hall . . . . .	21
4.6.6. Método de Warren-Aberbach . . . . .	21
4.7. Microscopio electrónico de transmisión (TEM) . . . . .	22
4.8. Porosidad . . . . .	23
4.9. Relación entre dureza y esfuerzo de fluencia . . . . .	24
4.10. Esfuerzo de flujo . . . . .	25
4.11. Granos bimodales . . . . .	26
<b>5. Estudios con muestras físicas</b>	<b>27</b>
5.1. Validez de la relación de Hall Petch en materiales nanocrystalinos; Chokshi (1989) . . . . .	27

5.2.	Comportamiento mecánico en cobre y paladio nanocristalino; Nieman (1991)	28
5.3.	Estudio de la dependencia del límite de fluencia en el tamaño de grano del cobre, para un amplio rango de tamaños de grano; Gerstman (1994) . . . . .	30
5.4.	Comportamiento elástico y bajo tracción del cobre y paladio nanocristalinos; Sanders (1997) . . . . .	32
5.5.	Límite de fluencia bajo compresión en cobre y paladio nanocristalinos; Youngdahl (1997) . . . . .	34
5.6.	Fabricación de grandes materiales nanoestructurados desde nanopolvos metálicos: estructura y comportamiento mecánico; Champion (2000) . . . . .	36
5.7.	Propiedades mecánicas del cobre y níquel nanocristalinos; Siow (2003) . . . . .	38
5.8.	Influencia del tamaño de grano en el esfuerzo de fluencia en compresión del cobre; Uribe (2017) . . . . .	39
<b>6.</b>	<b>Simulación molecular dinámica</b>	<b>41</b>
6.1.	Dinámica molecular en cobre nanocristalino . . . . .	41
6.2.	Efecto de la velocidad de deformación . . . . .	49
6.3.	Transición a deslizamiento por bordes de grano . . . . .	51
<b>7.</b>	<b>Discusión</b>	<b>55</b>
<b>8.</b>	<b>Conclusiones</b>	<b>57</b>
	<b>Bibliografía</b>	<b>58</b>

# Índice de Tablas

4.1.	Parámetros utilizados por curvas de coble creep en cobre. [10] . . . . .	13
5.1.	Tabla resumen resultados de dureza obtenidos por Chokshi para el cobre; elaboración propia. . . . .	28
5.2.	Tabla resumen resultados obtenidos por Nieman para el cobre puro, ensayo de tensión; cada muestra nanocrystalina es identificada con un número; elaboración propia. . . . .	30
5.3.	Tabla resumen resultados de límites de fluencia obtenidos por Sanders et al. para el cobre puro, a partir de mediciones de dureza y la relación de Tabor $\sigma_y \approx H_v/3$ ; elaboración propia. . . . .	33
5.4.	Tabla resumen resultados de límites de fluencia obtenidos por Sanders et al. para el cobre, ensayos de tensión. [11] . . . . .	34
5.5.	Tabla resumen límites de fluencia obtenidos por Youngdahl, para dos muestras nanocrystalinas de cobre puro. [20] . . . . .	35
5.6.	Tabla resumen resultados obtenidos por Champion, para el cobre puro, ensayo de compresión. Se muestra el diámetro promedio de grano, límite de fluencia, tensión de rotura y elongación. [21] . . . . .	37
5.7.	Tabla resumen resultados de límites de fluencia obtenidos por F. Uribe para el cobre puro, a partir de ensayos de compresión. [17] . . . . .	39
6.1.	Esfuerzo de fluencia para el cobre según tamaño de grano, datos obtenidos de Schiotz et al. 1999. [24] . . . . .	42
6.2.	Esfuerzo de fluencia según tamaño de grano, datos obtenidos de Rida et al. 2017. [28] . . . . .	49

# Índice de Ilustraciones

4.1.	Esquema sobre la diferencia entre tamaño de cristalita y tamaño de grano; elaboración propia. . . . .	5
4.2.	Dislocación de borde y tornillo. . . . .	5
4.3.	HRTEM de una muestra de Ni obtenida por electrodeposición y con tamaño de grano $\approx 30$ nm, contiene una dislocación mixta en forma de círculo (loop). [1]	6
4.4.	Cu obtenido a través de criomolienda, muestra la presencia de una dislocación tipo macla (twin). [2] . . . . .	6
4.5.	Esquema de un límite de grano y plano de deslizamiento. [3] . . . . .	7
4.6.	Se distinguen 3 tipos de regímenes: Hall-Petch, transición y quiebre. [4] . . . .	8
4.7.	La línea roja representa la relación de Hall-Petch; puntos blancos corresponden a ensayos de tensión o compresión; puntos negros a datos obtenidos desde ensayo de dureza. [7] . . . . .	9
4.8.	Resultados obtenidos por Chokshi, para Cu y Pd, dan cuenta de una pendiente negativa para la dureza Vickers. [9] . . . . .	10
4.9.	Modelo combinado entre Hall-Petch y creep de Coble. La línea punteada denota el tamaño crítico $d^*$ donde se da la transición entre ambos comportamientos. [10]	11
4.10.	Gráfico normalizado del esfuerzo como función de la variable $\xi^{-1/2}$ , para distintos valores del parámetro p. [10] . . . . .	12
4.11.	Esfuerzos de fluencia en el cobre puro. [10] . . . . .	12
4.12.	Esquema deslizamiento en borde de grano. a) posición inicial. b) posición final. [12] . . . . .	13
4.13.	Representación del plano de deslizamiento en un policristal. [12] . . . . .	14
4.14.	Comparación onda sinusoidal ideal y disminuida. [13] . . . . .	15
4.15.	Banda de corte formada en una muestra de cobre puro. [14] . . . . .	15
4.16.	Forma de granos tetradecaedricos dentro de un material. . . . .	16
4.17.	Aumento de la región intercrystalina y de las juntas triples al disminuir el tamaño de grano; ejes en escala logarítmica. [15] . . . . .	16
4.18.	Posibles formas del esfuerzo de fluencia, según modelo propuesto por Pande y Cooper, al variar el tamaño promedio del grano. [16] . . . . .	18
4.19.	Difracción de rayos X por planos atómicos A-A' y B-B'. [3] . . . . .	18
4.20.	Esquema de un difractómetro de rayos X. [3] . . . . .	19
4.21.	Representación del aporte de distintos efectos cristalinos a los máximos de difracción. [17] . . . . .	20
4.22.	Esquema de los componentes de un microscopio electrónico de transmisión. .	23
4.23.	Gran ángulo entre dos granos de una muestra de cobre; imagen obtenida por HRTEM. [2] . . . . .	23



4.24.	Gráfico densidad v/s presión de compactación para muestras de cobre nanocristalino. [18]	24
4.25.	Gráfico dureza Vickers ( $H_v$ ) v/s densidad de la muestra. [18]	24
4.26.	Curva esfuerzo-deformación comparativa entre cobre microcristalino y cobre nanocristalino. [4]	25
4.27.	Esquema funcionamiento grano bimodal; la falla atraviesa granos finos, pero se detiene en granos gruesos. [16]	26
5.1.	Resultados obtenidos por Chokshi, para Cu y Pd, dan cuenta de una pendiente negativa, en un gráfico de dureza versus raíz del inverso del tamaño de grano. [9]	28
5.2.	Comparación entre tamaños de cristalita [nm] obtenidos por distintos métodos y deformación promedio de las muestras. [14]	29
5.3.	Esfuerzos de fluencia para el cobre puro, obtenidos con ensayos de tracción. [14]	29
5.4.	Identificación de muestras, técnica de producción y tratamiento térmico. [19]	31
5.5.	A la izquierda, se muestra el rango completo de resultados; a la derecha, se muestran los datos de la serie P. [19]	31
5.6.	Resultados obtenidos por Sanders, para Cu [11].	32
5.7.	Gráfico esfuerzo deformación de ambas muestras de cobre. [20]	35
5.8.	Comparación límite de fluencia obtenido por compresión con límites de fluencia obtenidos por medición de dureza ( $(H_v/3 \approx \sigma_y)$ ; círculos) y tensión (triángulos), la línea representa la relación de Hall-Petch extrapolada. [20]	36
5.9.	Resultados obtenidos por Champion, para Cu microcristalino y nanocristalino, $\dot{\epsilon} = 10^{-4} s^{-1}$ . [21]	37
5.10.	Recopilación de datos de fluencia del cobre por Siow, se muestran distintos autores [22].	38
5.11.	Gráfico aporte al esfuerzo de fluencia según tamaño promedio de grano, datos obtenidos por Uribe, en muestras de cobre puro sometidas a ensayo de compresión. [17]	39
5.12.	Resultados (en rojo) del esfuerzo de fluencia en ensayos de compresión, obtenidos por F. Uribe en 2017, para muestras de Cu [17]; superpuestos en los datos de Masumura et al. [10]	40
6.1.	Curvas de esfuerzo deformación obtenidas por simulación molecular dinámica. [24]	42
6.2.	Se muestran los resultados para el esfuerzo de flujo (izquierda; evaluado al 8% de deformación) y límite de fluencia (derecha) del cobre; simulaciones a 300°K y 0°K. [24] Nótese que la escala del eje vertical es distinta para cada gráfico.	43
6.3.	Curvas de esfuerzo deformación obtenida por simulaciones con diferentes tamaños promedio de grano, para el cobre. Se muestra el esfuerzo de flujo promedio. Resultados obtenidos por Schiotz. [25]	44
6.4.	Datos de esfuerzo de fluencia, obtenidos a partir de los estudios realizados por Schiotz, en 2003. [25]	44
6.5.	Simulaciones realizadas por Spearot, se muestra la curva esfuerzo-deformación obtenida. [26]	45
6.6.	Datos de esfuerzo de fluencia, obtenidos a partir de los estudios realizados por Spearot, en 2009. gráfico elaboración propia. [26]	45
6.7.	Gráfico de esfuerzo de flujo versus tamaño de grano, se distinguen 3 zonas separadas por color. [27]	46

6.8.	Esfuerzo de flujo versus tamaño de grano, para muestras con diferentes formas de grano. [27] . . . . .	47
6.9.	muestra de cobre nanocristalina con $d \approx 8,91nm$ , obtenida por medio del método de enfriamiento en fusión. Los átomos azules están en perfecta posición FCC. [28]	48
6.10.	Gráfico esfuerzo-deformación y esfuerzo de flujo promedio según tamaño de grano. [28] . . . . .	48
6.11.	Datos de esfuerzo de fluencia, obtenidos a partir de los estudios realizados por Rida, en 2017. [28] . . . . .	49
6.12.	Efecto de la variación de la velocidad de deformación a $300\text{ }^\circ\text{K}$ y $d \approx 300nm$ ; las dos simulaciones con menor velocidad de deformación se detuvieron al 4% de deformación. [24] . . . . .	50
6.13.	Comparación entre simulaciones, los cuadrados blancos tienen una velocidad de deformación 10 veces menor que la de los puntos negros. [29] . . . . .	51
6.14.	Muestra de níquel con $d \approx 12\text{ nm}$ , deformada a una velocidad de $3 \cdot 10^7[s^{-1}]$ , hasta una deformación de 1.4%. [30] . . . . .	52
6.15.	Desplazamiento de átomos en muestra de cobre con $d \approx 8\text{ nm}$ , a distintas deformaciones. [30] . . . . .	52
6.16.	Muestra de cobre $d \approx 8\text{ nm}$ al 3,2% de deformación, vista auxiliar, plano Y-Z. [30] . . . . .	53
6.17.	Desplazamiento de los átomos en muestra de cobre con $d \approx 5\text{ nm}$ y deformación de 3,2%. [30] . . . . .	54

# Capítulo 1

## Introducción

Por muchos años se creyó conocer bastante sobre la relación entre el límite de fluencia y el tamaño de grano, dada la coherencia entre la relación de Hall-Petch y los datos experimentales para tamaños de grano micrométricos; sin embargo, con el desarrollo de los materiales nanométricos, se observó que en ellos no se cumplía la relación de Hall-Petch y se elaboraron diversas teorías para explicar este comportamiento anormal.

En los últimos 30 años, distintos modelos teóricos han tratado de dar explicación a las propiedades de estos nanometales. Este trabajo de título se centrará en el comportamiento del cobre y se analizarán críticamente los modelos vigentes que relacionan el límite de fluencia con el tamaño de grano nanométrico.

Existen muchos estudios realizados bajo diferentes condiciones, por lo cual, se dificulta comparar estudios distintos, muchas variables se deben tomar en cuenta, una de ellas es la densidad de dislocaciones, la cual contribuye sobre el límite de fluencia y es experimentalmente difícil mantener constante al variar el tamaño de grano. Además, la porosidad tiene una alta influencia en los resultados de límite de fluencia. También, se tiene una gran diferencia en el límite de fluencia de muestras sometidas a ensayos de tracción o compresión.

A pesar de estas dificultades, con el desarrollo en los últimos años de las simulaciones dinámicas moleculares, se ha podido estudiar de mejor manera el comportamiento del cobre en tamaños de grano bajo 50 nm, permitiéndose una mejor comprensión de los mecanismos de deformación involucrados.

En este trabajo de título se analizarán las tendencias que muestran los resultados de distintos autores, se esclarecerán ciertos resultados controversiales y se intentará dar una explicación razonable a comportamientos anormales que se han encontrado con el tiempo.

# Capítulo 2

## Objetivos

### 2.1. Objetivo general

Estudiar a través de una revisión bibliográfica, la influencia del tamaño de cristalita sobre el límite de fluencia del cobre, por medio de la revisión y análisis de información presente en publicaciones científicas y memorias de la Universidad de Chile.

### 2.2. Objetivos específicos

- Analizar críticamente el efecto de la variación del tamaño de cristalita en el límite de fluencia del cobre en base a modelos existentes y datos presentes en memorias y publicaciones.
- Identificar y explicar los mecanismos de deformación predominantes en el cobre según el tamaño cristalita.
- Analizar cuáles modelos se ajustan mejor para el cobre y con qué parámetros.

# Capítulo 3

## Alcances

- Este trabajo es de revisión bibliográfica y se limita a ser teórico; basado en publicaciones científicas, trabajos de título y tesis realizadas en la Universidad de Chile.
- Las condiciones de los ensayos corresponden a las indicadas por cada autor.

# Capítulo 4

## Antecedentes preliminares

A continuación, se procede a explicar los conceptos más relevantes para entender este trabajo de título:

### 4.1. Cristalitas

La cristalita corresponde a la mínima unidad cristalina coherentemente ordenada, se puede decir que esta es la unidad básica en la cual se ordenan los cristales. También se le llama cristalita al tamaño de un solo cristal, en forma de polvo. Comúnmente se obtiene el tamaño de cristalita de una muestra a partir de difracción de rayos X (DRX).

### 4.2. Grano

Un grano, es una porción de material formada por cristalitas y con un borde del mismo material en común, puede ser monocristalino, o sea, compuesto de una sola cristalita y por ende una sola orientación, o puede estar compuesto de 2 o más cristalitas y ser un grano policristalino; las cristalitas dentro de un grano pueden tener pequeñas desviaciones entre si debido a dislocaciones de línea o puntuales.

De acuerdo a lo anterior, el tamaño de grano es mayor o igual que el tamaño de cristalita; en nanometales, aumenta la probabilidad de que los granos estén compuestos de una sola cristalita, como es posible ver en la figura 4.1, por lo que algunos autores toman este supuesto y no distinguen entre tamaño de grano o cristalita. Para obtener el tamaño de grano promedio de una muestra se utiliza microscopia electrónica de barrido (por sus siglas en inglés, SEM) o microscopia electrónica de transmisión (por sus siglas en inglés, TEM) o en su versión de alta definición HRTEM.

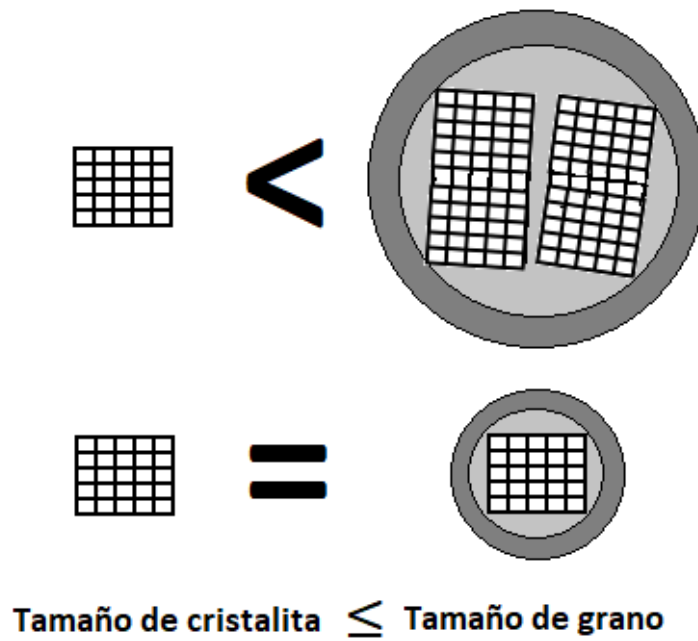


Figura 4.1: Esquema sobre la diferencia entre tamaño de cristalita y tamaño de grano; elaboración propia.

### 4.3. Dislocaciones

Una dislocación es un defecto proveniente de la solidificación, deformación plástica o esfuerzos producidos por el enfriamiento rápido de un material. Los dos tipos básicos de dislocaciones son las de cuña y las helicoidales a continuación se muestra un ejemplo de estas dislocaciones en la figura 4.2.

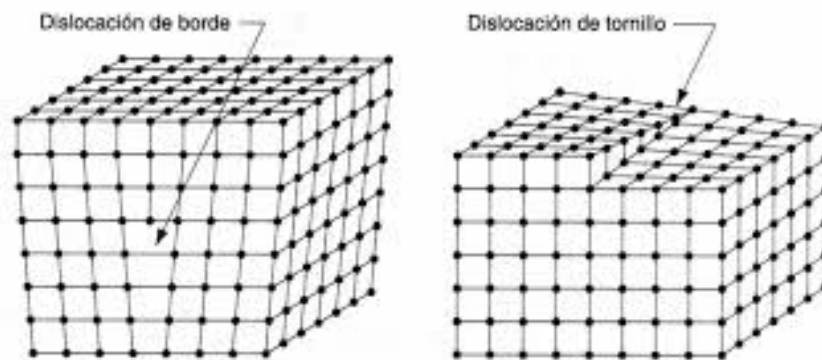


Figura 4.2: Dislocación de borde y tornillo.

En muestras nanocristalinas se ha encontrado también presencia de maclas (twins en inglés; granos simétricos con respecto a un plano) y presencia de dislocaciones mixtas en círculo (loops en inglés), en la figura 4.3, se observa la presencia de estas dislocaciones en una

muestra de Ni, obtenida por electrodeposición y con tamaño de grano  $\approx 30$  nm. En la figura 4.4 se observa una muestra de Cu obtenida por criomolienda, que tiene la presencia de un paso de macla (stepped-twin), este paso está señalado por las flechas negras que lo apuntan. La zona donde está presente el paso está formada por cristales altamente incoherentes.

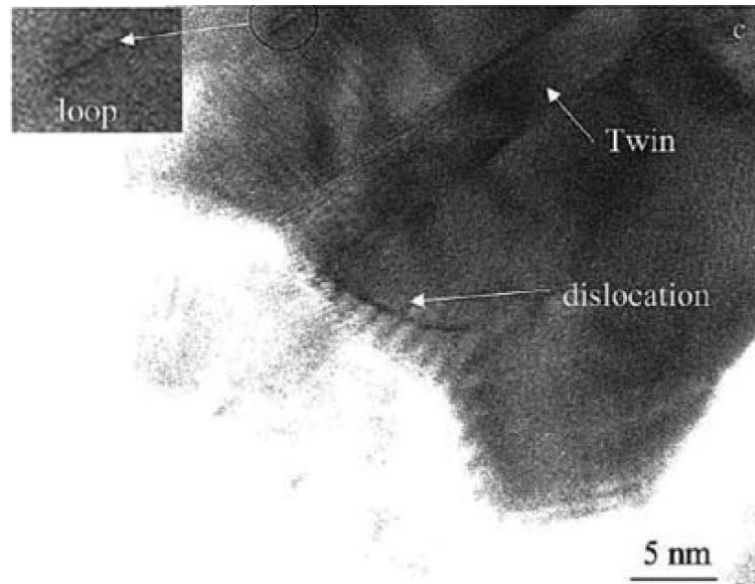


Figura 4.3: HRTEM de una muestra de Ni obtenida por electrodeposición y con tamaño de grano  $\approx 30$  nm, contiene una dislocación mixta en forma de círculo (loop). [1]

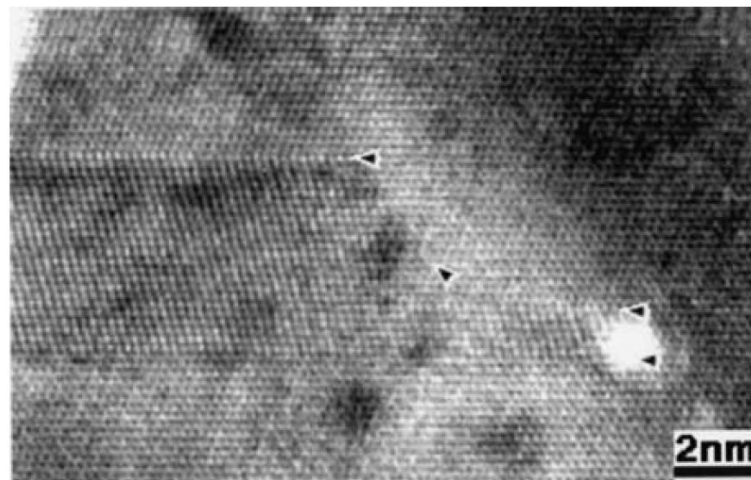


Figura 4.4: Cu obtenido a través de criomolienda, muestra la presencia de una dislocación tipo macla (twin). [2]

#### 4.4. Límite de grano

En metales policristalinos, como el caso del cobre, se tiene un conjunto de granos contiguos, los cuales tienen diferentes orientaciones cristalográficas y, por lo tanto, un límite de



grano en común, el cual corresponde a una zona distorsionada, tal como se aprecia en la figura 4.5. Además, es posible identificar en el grano A de la figura, que existen dos cristalitas bajo el plano de deslizamiento del grano A, producidas por una dislocación.

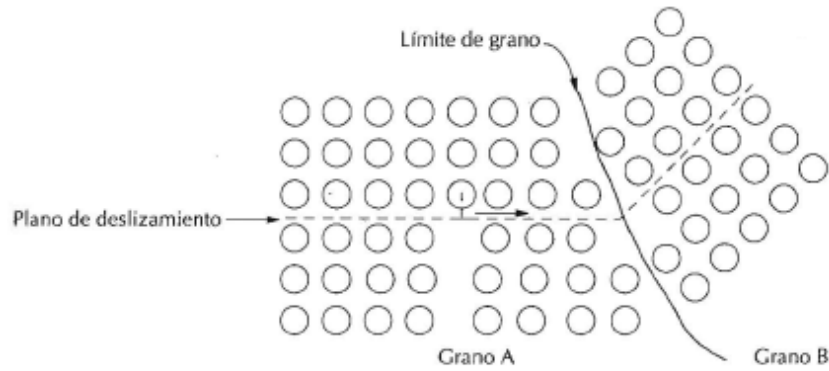


Figura 4.5: Esquema de un límite de grano y plano de deslizamiento. [3]

Los bordes de grano actúan como barreras contra el desplazamiento de dislocaciones, las dislocaciones se apilan a lo largo de los planos de deslizamiento. A mayores esfuerzos aplicados sobre el material, mayor es la cantidad de dislocaciones apiladas sobre el borde de grano. El esfuerzo de corte en la punta de la pila de dislocaciones puede llegar a ser lo suficientemente grande para activar fuentes de emisión de dislocaciones en el grano contiguo a través del borde de grano.

Dependiendo de la temperatura, velocidad de deformación y pureza, los bordes de grano pueden fortalecer o debilitar un material. A temperaturas menores a la mitad de la temperatura de fusión y velocidades altas de deformación (tal que se anule el efecto de la restauración), los bordes de grano aumentan la tasa de endurecimiento por deformación y, por lo tanto, la resistencia mecánica del material. En cambio, a altas temperaturas y bajas velocidades de deformación (creep) la deformación se localiza en los límites de grano, por lo que se debilita el material.

## 4.5. Modelos teóricos

En la presente sección se explican los modelos más relevantes para el límite de fluencia según el tamaño del grano; se distinguen 3 regímenes como se observa en la figura 4.6; el primero, el régimen de Hall-Petch, que abarca desde tamaños de grano grueso hasta tamaños de cristalitas de 100 nm; el segundo, llamado régimen de transición, donde la pendiente de Hall-Petch decrece, comprende desde los 100 nm hasta aproximadamente los 25-10 nm, llamado tamaño crítico; El tercero, con tamaños de grano por debajo del tamaño crítico, donde el límite de fluencia disminuye en conjunto a la disminución del tamaño de grano. [4]

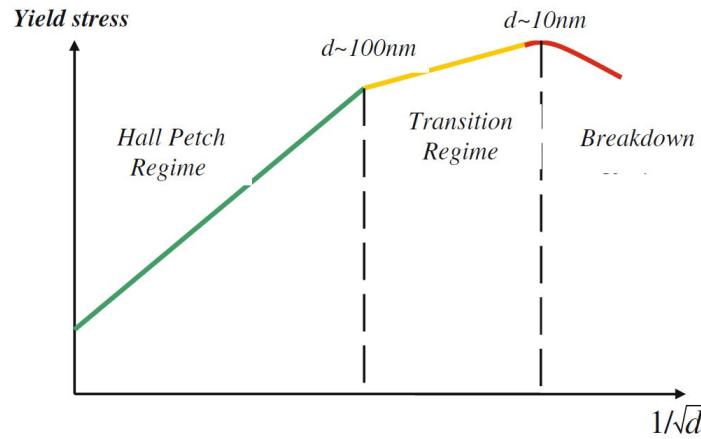


Figura 4.6: Se distinguen 3 tipos de regímenes: Hall-Petch, transición y quiebre. [4]

#### 4.5.1. Relación de Hall-Petch

En la década de 1950, Hall [5] y Petch [6], demostraron empíricamente la relación entre el límite de fluencia y el tamaño de grano, de acuerdo a la ecuación 4.1:

$$\sigma_y = \sigma_o + kd^{-1/2} \quad (4.1)$$

Donde  $\sigma_y$  es el esfuerzo de fluencia;  $\sigma_o$  es el esfuerzo de fricción necesario para mover dislocaciones individuales;  $k$  es una constante dependiente del material, también conocida como pendiente de Hall-Petch;  $d$  es el tamaño promedio de grano.

Este modelo se basa en el concepto de apilación de dislocaciones en un borde de grano: Los bordes de grano actúan como anclajes que fijan las dislocaciones, por lo cual, a menor tamaño de grano, las dislocaciones tienen una mayor restricción de movimiento, este impedimento genera un material más duro y resistente.

La comprobación de esta ecuación se vuelve de especial interés al acercarse a escala nanométrica, pues predice grandes esfuerzos de fluencia para estos materiales, sin embargo, en la realidad se tiene que esta relación se mantiene hasta  $1 \mu m$ ; entre  $1 \mu m$  y  $30 \text{ nm}$  disminuye la pendiente de Hall-Petch y se desvía del exponente  $-1/2$ ; para tamaños de grano menores a  $30 \text{ nm}$  la relación de Hall-Petch no se mantiene, es esta la zona que genera mayor controversia, sobre si el esfuerzo de fluencia se incrementa, se mantiene, o disminuye.

En 2016 y debido a los 60 años de la relación de Hall-Petch, Cordero, Knight y Schuh, realizaron un estudio recopilando vasta información de distintos metales puros, entre ellos el cobre.

El resultado de este trabajo se puede observar en la figura 4.7, donde la línea roja representa la mejor adaptación de la ecuación de Hall-Petch al Cobre, con valores de  $\sigma_o = 40 [MPa]$

y  $k = 110[MPa\sqrt{\mu m}]$  [7]; los puntos blancos corresponden a ensayos de tensión o compresión; los puntos negros a ensayos de dureza, los cuales han sido divididos por un factor de 3 (Relación de Tabor); sin embargo, se ha demostrado que este factor varía entre 2 y 9 [8].

Tomando en consideración los puntos blancos, la relación de Hall-Petch se cumple hasta  $d \approx 50nm$ .

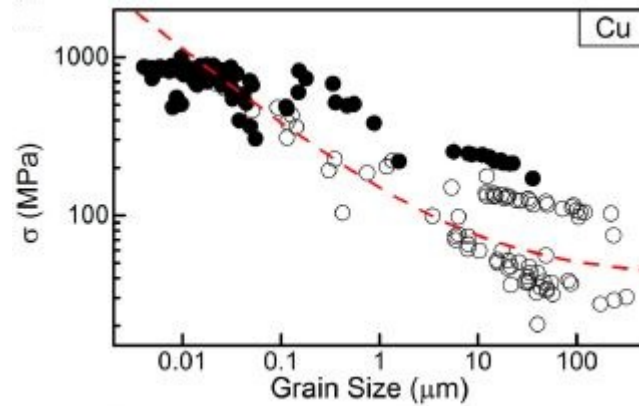


Figura 4.7: La línea roja representa la relación de Hall-Petch; puntos blancos corresponden a ensayos de tensión o compresión; puntos negros a datos obtenidos desde ensayo de dureza. [7]

#### 4.5.2. Hall-Petch Inverso y tamaño de grano crítico

En 1989, Chokshi, Rosen, Karch y Gleiter, estudiaron la relación de Hall-Petch en Paladio y Cobre, con el objetivo de comprobar su validez en el rango nanocrystalino; con sus resultados se obtuvo una pendiente negativa para la dureza Vickers, como se puede ver en la figura 4.8. La explicación que se da en este estudio, está relacionada con el creep de un acero al cromo-molibdeno, que a 875 °K y a temperaturas superiores presenta una pendiente de Hall-Petch también negativa. Este creep a su vez, es atribuido a un deslizamiento en los bordes de grano.

La corriente de modelos que asumen una disminución del límite de fluencia pasado cierto tamaño de grano crítico ( $d^*$ ), llaman a este fenómeno el efecto de Hall-Petch inverso.

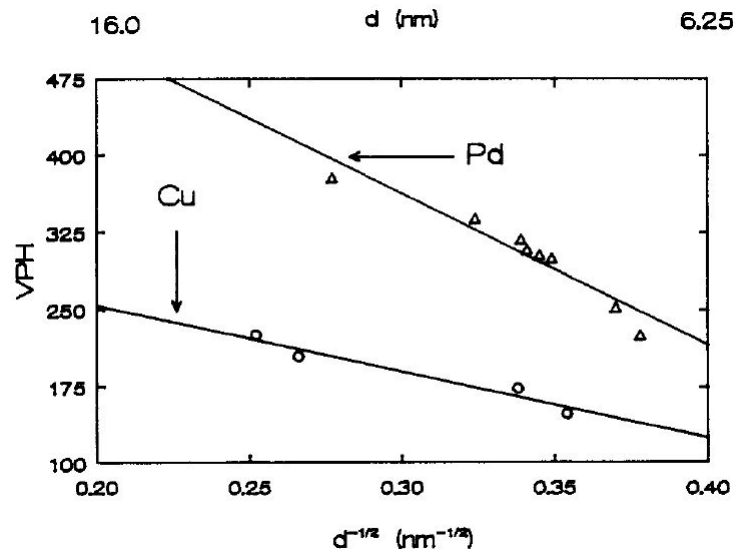


Figura 4.8: Resultados obtenidos por Chokshi, para Cu y Pd, dan cuenta de una pendiente negativa para la dureza Vickers. [9]

A continuación, se presentan los modelos relevantes, que surgieron a partir de esta investigación:

### 4.5.3. Modelo basado en el creep de Coble

En 1998; tomando el trabajo de Chokshi; los autores Masumura, Hazzledine y Pande [10], propusieron un modelo para el límite del esfuerzo de fluencia de granos ultrafinos, basado en el creep de Coble, pero incorporando un término adicional llamado “umbral de fluencia”, el cual toma importancia para granos en el rango nanométrico. Para tamaño de grano grueso se utiliza la relación de Hall-Petch.

El modelo contempla los siguientes supuestos:

1. Los policristales con tamaño de grano relativamente grande, obedecen la relación clásica de Hall-Petch.
2. El efecto del creep de Coble está activo para granos muy pequeños y que la relación del límite de fluencia viene dada por  $\sigma_y = \frac{A}{d} + \frac{B}{d^2}$  donde  $\frac{A}{d}$  es el término correspondiente al umbral de fluencia incorporado en este modelo.
3. El volumen de los granos está distribuido de manera lognormal.
4. Finalmente, se asume que existe un tamaño crítico  $d^*$ , en el cual se cambia del mecanismo clásico de Hall-Petch a creep de Coble.

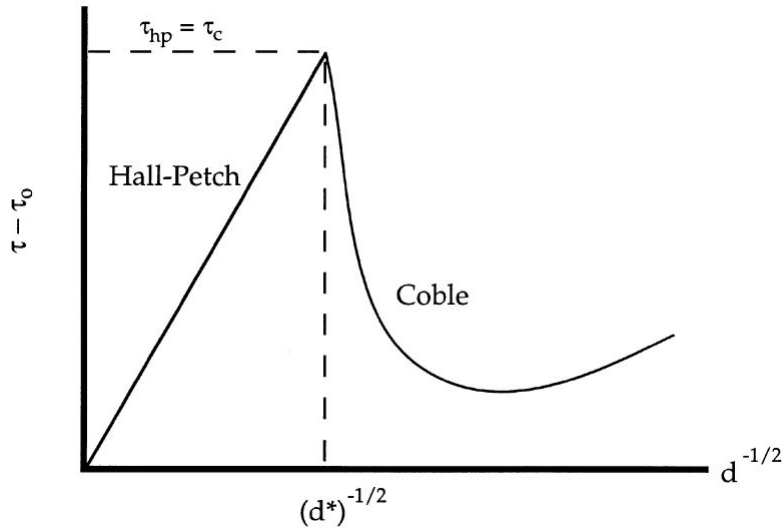


Figura 4.9: Modelo combinado entre Hall-Petch y creep de Coble. La línea punteada denota el tamaño crítico  $d^*$  donde se da la transición entre ambos comportamientos. [10]

Ambos comportamientos se relacionan en el tamaño crítico  $d^*$ . En el tamaño de grano crítico ocurre que se iguala el esfuerzo de Hall-Petch con el de creep de Coble ( $\sigma_{hp} = \sigma_{cc}$ ); de esta igualdad se obtiene el parámetro  $p$ , que representa la proporción de umbral de fluencia  $[A/d^*]$  con respecto al creep de Coble  $[B(d^*)^3]$  evaluado en el tamaño crítico:

$$p = \frac{A/d^*}{B(d^*)^3} \quad (4.2)$$

Así mismo, el parámetro  $\sigma$  representa el ancho de la distribución lognormal de los tamaños de grano.

Para cada  $p$  y  $\sigma$ , se tiene una curva que representa los datos obtenidos de forma experimental. La figura 4.10 muestra cómo se ajusta la curva para  $\sigma = 1$  y distintos valores de  $p$  en un gráfico de Hall-Petch, el tamaño de grano se relaciona a través de la variable  $\xi = (d/d^*)$  y el esfuerzo se encuentra normalizado como  $2(\sigma - \sigma_o)/[k(d^*)^{-1/2}]$ .

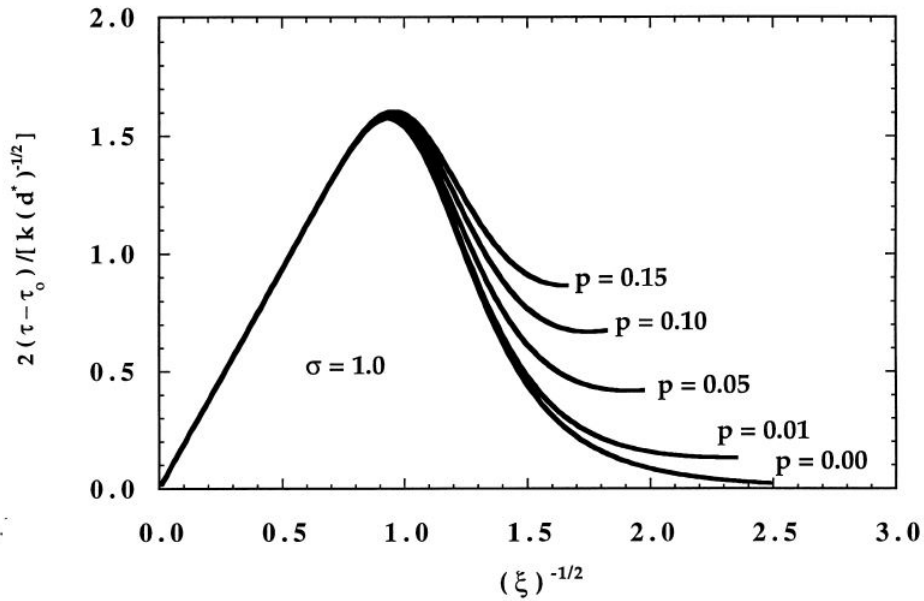


Figura 4.10: Gráfico normalizado del esfuerzo como función de la variable  $\xi^{-1/2}$ , para distintos valores del parámetro  $p$ . [10]

En la figura 4.11 se muestran datos del esfuerzo de fluencia obtenidos por distintos autores y recopilados en el trabajo de Masumura [10]; cada curva se construye en base a los parámetros descritos en la tabla 4.1; La primera, "Present Analysis (1)", se ajusta a los datos obtenidos por Sanders [11]; la segunda, "Present Analysis (2)", se ajusta mejor a los datos de Chokshi [9]. Los datos de estos autores corresponden a ensayos de dureza, relacionados con el esfuerzo de fluencia a través de la fórmula de Tabor ( $H_v/3 \approx \sigma_y$ ), la cual no tiene una verdadera validez al comparar la relación entre la dureza y el límite de fluencia [8].

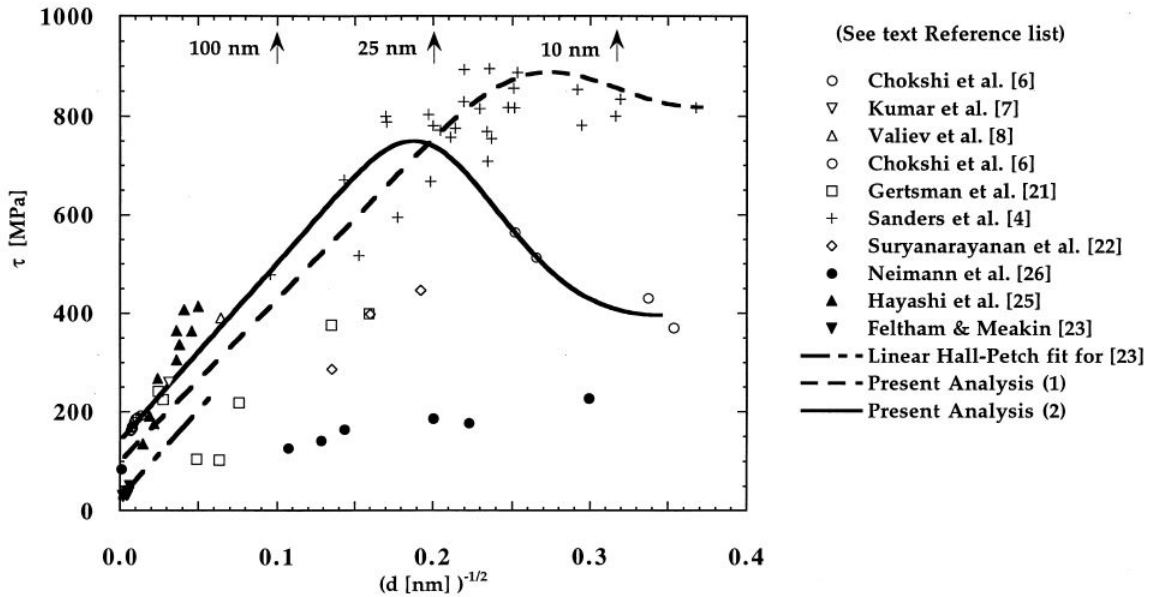


Figura 4.11: Esfuerzos de fluencia en el cobre puro. [10]

Tabla 4.1: Parámetros utilizados por curvas de coble creep en cobre. [10]

	$k[MPa\sqrt{nm}]$	$\tau_o[MPa]$	$d^*[nm]$	$\sigma$	$p$
Present Analysis (1)	3288	100	14	1.0	0.45
Present Analysis (2)	3858	141	26	1.0	0.1

#### 4.5.4. Deslizamiento de borde de grano

Mientras se reduce el diámetro promedio de grano  $d$ , menos dislocaciones pueden moverse libremente en un grano, en consecuencia, el esfuerzo sobre el grano contiguo es menor. Sin embargo, existe otro mecanismo de deslizamiento, en el cual, los granos deslizan por sus bordes y juntas triples, a este fenómeno se le llama deslizamiento de borde de grano (Grain Boundary Sliding). En la figura 4.12 se muestra como ocurre el deslizamiento de grano en una red cristalina ideal [12].

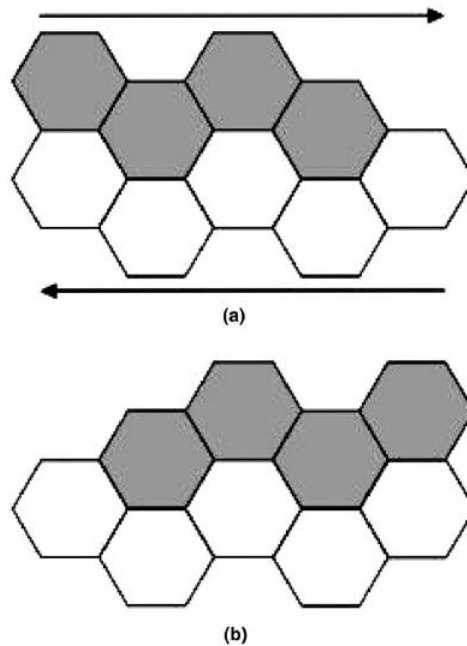


Figura 4.12: Esquema deslizamiento en borde de grano. a) posición inicial. b) posición final. [12]

#### 4.5.5. Relación con la viscosidad

Esta idea fue mejorada por Zener, quien introdujo el concepto de flujo viscoso en bordes de grano, conocido como "sliding path" (camino deslizante), este concepto está representado en las figuras 4.13 (a) y (b). Consiste en representar el esfuerzo de corte con un término plástico y otro viscoso, como se muestra en la ecuación 4.3.

$$\tau_a = \tau_p + (\eta_i + \eta_D)\dot{\gamma} \quad (4.3)$$

Donde  $\tau_p$  corresponde a un término por deformación plástica;  $\eta_i$  es la viscosidad intrínseca del borde de grano;  $\eta_D$  un componente difusional de la acomodación de los granos;  $\dot{\gamma}$  es la velocidad de deformación en corte.

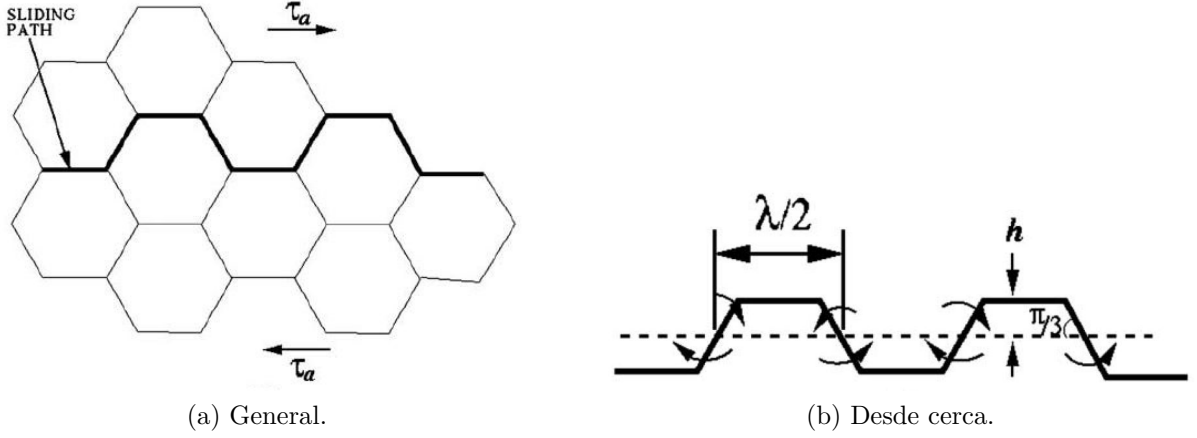


Figura 4.13: Representación del plano de deslizamiento en un policristal. [12]

Más tarde, en 1971, Raj y Ashby [13], asumieron que la acomodación de los átomos se daba por difusión y que el deslizamiento de granos se daba en un camino sinusoidal, como es posible ver en la figura 4.14 (a), obteniendo una expresión para la tasa de deslizamiento,  $\dot{u}$ ,

$$\dot{u} = \frac{2\tau_a \Omega \lambda}{\pi k T h^2} D_v \left( 1 + \frac{\pi \delta D_B}{\lambda D_v} \right) \quad (4.4)$$

Donde  $\lambda$  corresponde a la longitud de onda;  $h$  a la amplitud de onda;  $\Omega$  al volumen atómico;  $\delta$  es el espesor del borde de grano;  $D_v$  y  $D_B$  son los coeficientes de difusión para el volumen y borde de grano, respectivamente.

Esta expresión se puede reducir, en el caso de temperaturas menores a la mitad ambiente, ya que la difusividad de los bordes de grano ( $D_B$ ) es mucho mayor a su difusividad volumétrica ( $D_v$ ), simplificando términos se obtiene:

$$\dot{u} \approx \frac{2\tau_a \Omega \delta D_B}{k T} \left( \frac{1}{h^2} \right) \quad (4.5)$$

Finalmente, asumiendo que cada capa de borde de grano generara igual tasa de deslizamiento y que la amplitud de la onda sinusoidal  $h$ , es  $d/4$ , se tiene:

$$\dot{\gamma} = \frac{\dot{u}}{2h} = \frac{64\tau_a \Omega \delta D_B}{k T} \left( \frac{1}{d^3} \right) \quad (4.6)$$

Para una amplitud y tamaño de grano constantes, se tiene la expresión:



$$\dot{\gamma} = \left( \frac{1}{\eta_e} \right) \tau_a \quad (4.7)$$

Donde  $\eta_e$  corresponde a la viscosidad efectiva. La ecuación 4.7 es la de un fluido newtoniano viscoso, que por su origen y dependencia en  $h$ , sugiere que las concentraciones de esfuerzos se localizan donde  $h$  disminuye.

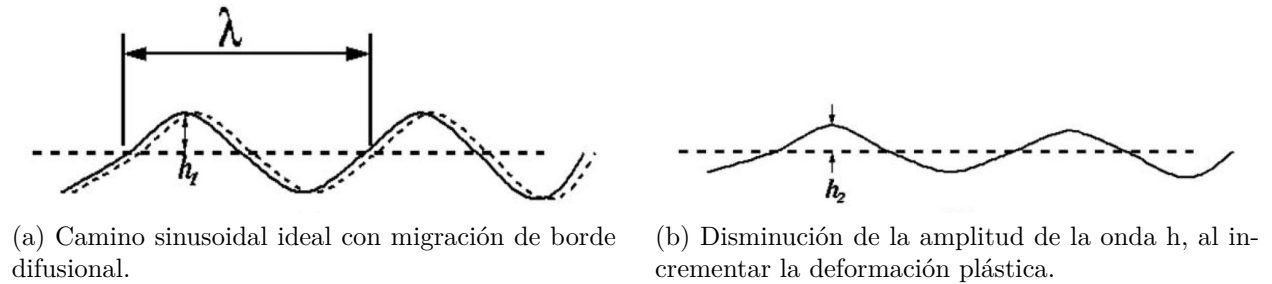


Figura 4.14: Comparación onda sinusoidal ideal y disminuida. [13]

En materiales nanocristalinos, esto queda de manifiesto al observar localizaciones de esfuerzos en forma de bandas de corte[12], una banda de corte en el cobre puro es la que se muestra en la figura 4.15, imagen obtenida por Nieman[14] en una de sus muestras.

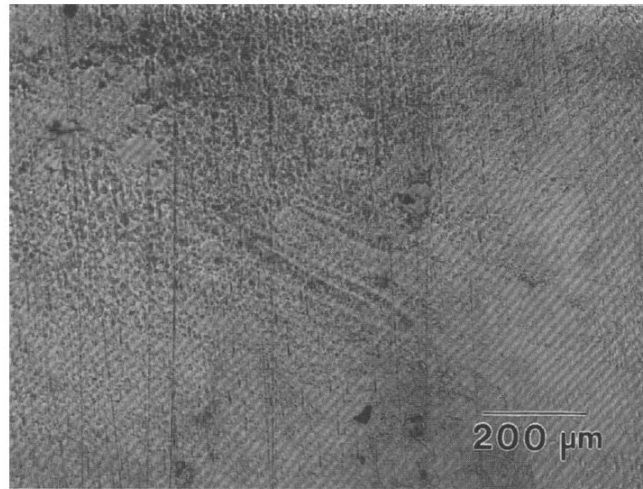


Figura 4.15: Banda de corte formada en una muestra de cobre puro. [14]

#### 4.5.6. Región intercrystalina y juntas triples.

Asumiendo los granos con la forma de un tetradecaedro (14 lados, ver figura 4.16), Suryanarayana en 1994, estimó el incremento de la región intercrystalina al reducirse el tamaño promedio de grano, como es posible ver en la figura 4.17, compuesta de bordes de grano y de juntas triples; a medida que se reduce el diámetro promedio del grano, el borde de grano

alcanza una meseta en su fracción de volumen, mientras que las juntas triples adquieren mayor importancia a partir de  $\approx 20$  nm. El decaimiento del esfuerzo de fluencia en esta zona se asocia a una mayor fluidez de la zona intercrystalina, debido al aumento de juntas triples y por consiguiente una mayor difusividad. [15]

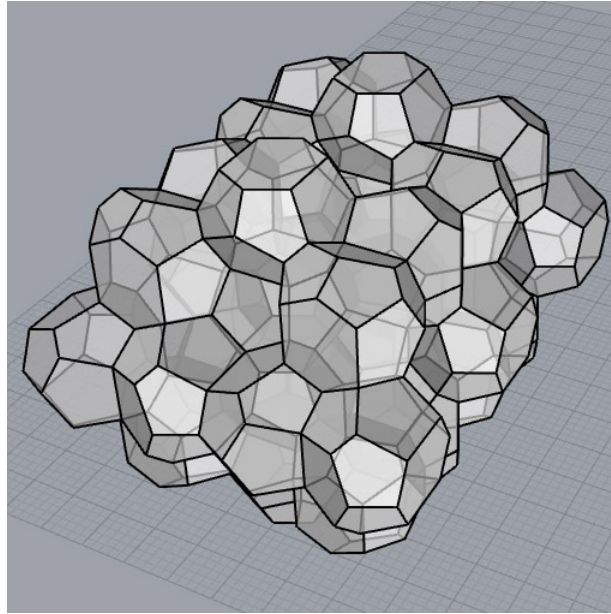


Figura 4.16: Forma de granos tetradecaedricos dentro de un material.

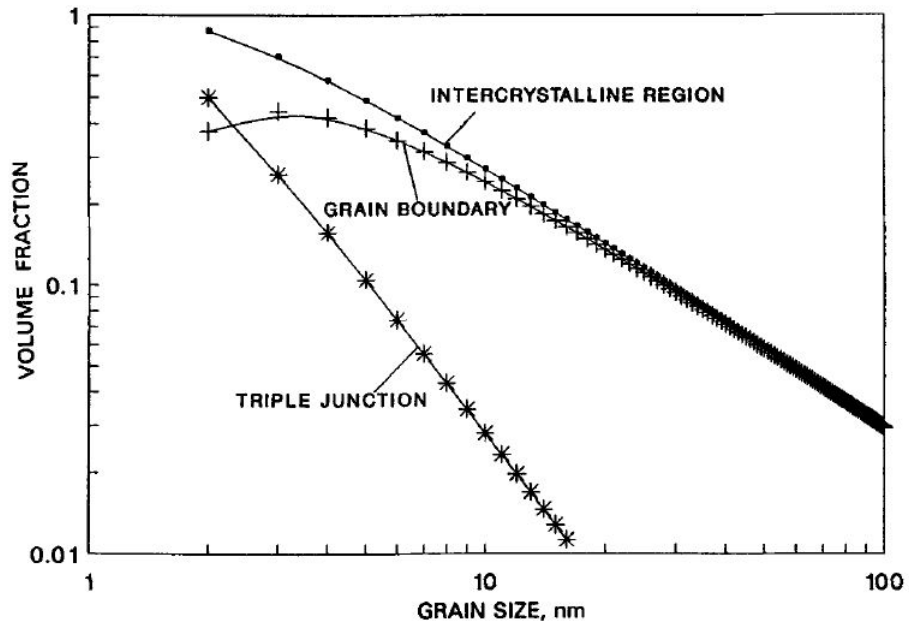


Figura 4.17: Aumento de la región intercrystalina y de las juntas triples al disminuir el tamaño de grano; ejes en escala logarítmica. [15]

### 4.5.7. Expresión generalizada para el esfuerzo de fluencia

En 2009, Pande y Cooper [16] tomaron como base los trabajos anteriores de Masamura [10], agregando nuevos términos, como se puede ver en la ecuación 4.8.

$$\sigma_y = \sigma_0 + kd^{-1/2} + k_1 + \frac{B_0}{d} + Bd^3 \quad (4.8)$$

Estos términos, se vuelven más o menos activos dependiendo del mecanismo predominante; así, si el creep de Coble esta mayormente activo, los últimos dos términos ( $\frac{B_0}{d}$  y  $Bd^3$ ) serán dominantes, si por el contrario, domina el mecanismo de dislocaciones en borde de grano, los términos dominantes serán  $kd^{-1/2}$  y  $k_1$ .

Una expresión más simple, tomando en cuenta la distribución de tamaños de grano, desarrollada por Pande y Cooper [16], define el esfuerzo ya normalizado como:

$$\sigma_{norm} = \zeta - M_1\zeta^6 \exp[-4M_2(\ln(\zeta))^2] \quad (4.9)$$

Donde  $\sigma_{norm} = \frac{\sigma - \sigma_0}{k(d_p)^{1/2}}$ ;  $\zeta = \frac{\bar{d}}{d_p}$ .

Del hecho de que la curva debe tener un máximo en torno a  $d^*$ , se obtiene  $M_2 \approx 1$  y una expresión para  $M_1$ :

$$M_1 = \frac{K}{6}(d^*)^{5/2} \quad (4.10)$$

En la figura 4.18, se observan 3 posibles curvas de esfuerzo de fluencia en función del tamaño de grano; al variar  $M_2$  en valores cercanos a 1.

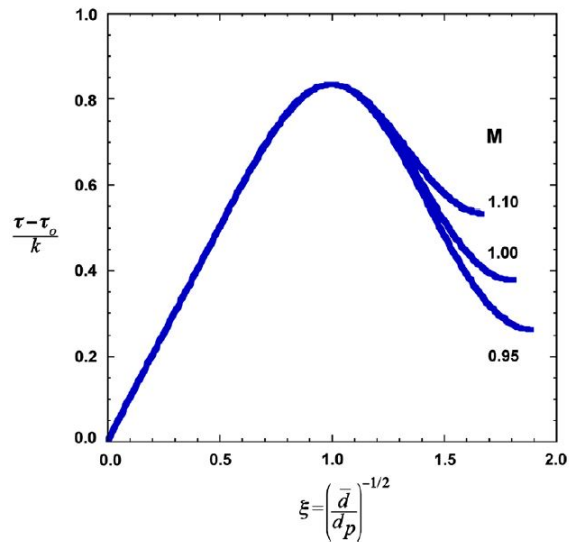


Figura 4.18: Posibles formas del esfuerzo de fluencia, según modelo propuesto por Pande y Cooper, al variar el tamaño promedio del grano. [16]

## 4.6. Difracción de rayos X (DRX)

Los rayos X son radiación electromagnética de elevada energía y corta longitud de onda. La difracción de rayos X consistente en la interferencia constructiva de haces incidentes sobre una muestra cristalina, esta interacción constructiva se debe a que los planos cristalográficos difractan el haz de igual manera, quedando los haces resultantes en fase, como se puede ver en la figura 4.19.

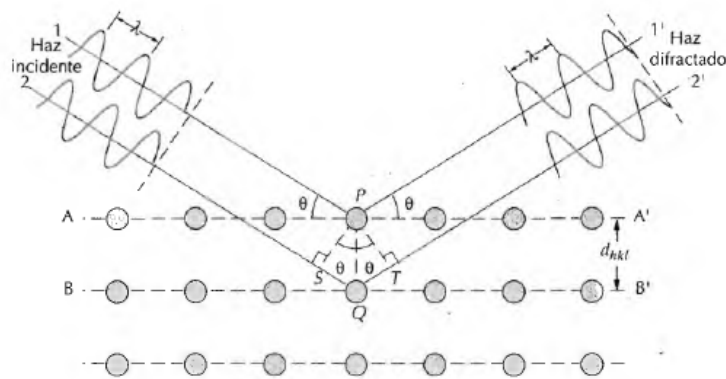


Figura 4.19: Difracción de rayos X por planos atómicos A-A' y B-B'. [3]

### 4.6.1. Ley de Bragg

Para que dos planos paralelos como lo son A-A' y B-B' (por lo tanto, mismos índices de Miller y separados por una distancia interplanar  $d_{hkl}$ ), tengan interferencia constructiva debe ocurrir que la diferencia de recorrido entre el haz 1 y 2 debe equivaler a “n” veces la longitud de onda, siendo “n” un número entero; de esta condición surge la Ley de Bragg.

$$n\lambda = 2d_{hkl}\text{sen}(\theta) \quad (4.11)$$

Donde la distancia interplanar  $d_{hkl}$  se calcula como:

$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} \quad (4.12)$$

Donde a es el parámetro de red (longitud de la arista de una celda unitaria) y h, k y l corresponden a los índices de Miller.

### 4.6.2. Difractómetro

El difractómetro es un aparato utilizado para determinar los ángulos en que ocurre difracción, captando la intensidad de los haces resultantes y plasmándolo en un diagrama de difracción, en el cual los máximos representan cada plano cristalino.

Una muestra S, en forma de lámina plana, se coloca de modo que gire alrededor de un eje O, en el punto T se genera un haz monocromático de rayos X y la intensidad de los haces difractados se detectan con el contador C, como es posible ver en la figura 4.20.

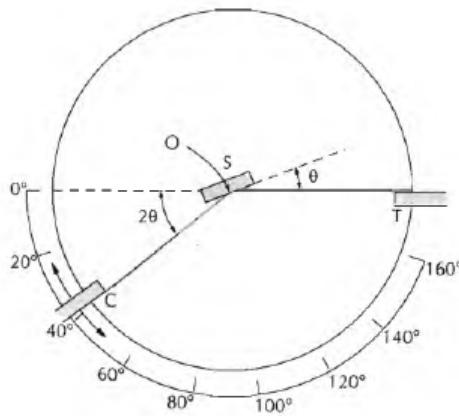


Figura 4.20: Esquema de un difractómetro de rayos X. [3]

### 4.6.3. Interpretación ensayo de DRX

Cada máximo representa un plano de difracción, o sea, un ángulo que obedece la ley de Bragg. Mientras más grande sea el tamaño de cristalita, el máximo será más nítido, en cambio, si el tamaño de cristalita es menor, se tendrá que la difracción será borrosa, por lo cual, el ancho de banda a media altura (FWHM, por sus siglas en ingles), será más ancho, lo que indica un menor tamaño de cristalita, por esto, el ancho de banda a media altura es inversamente proporcional al tamaño de cristalita.[4]

Además del tamaño de cristalita existen otras variables que intervienen en el ensayo de difracción, tales como el efecto instrumental y la microdeformación de la muestra, que corresponde a pequeños desplazamientos de las celdas unitarias respecto a sus posiciones originales debido a deformaciones en la red; en la figura 4.21 se muestra una representación de esta situación. Es posible cuantificar cada efecto por separado mediante software, el cual elimina el ruido base e identifica los máximos de difracción.

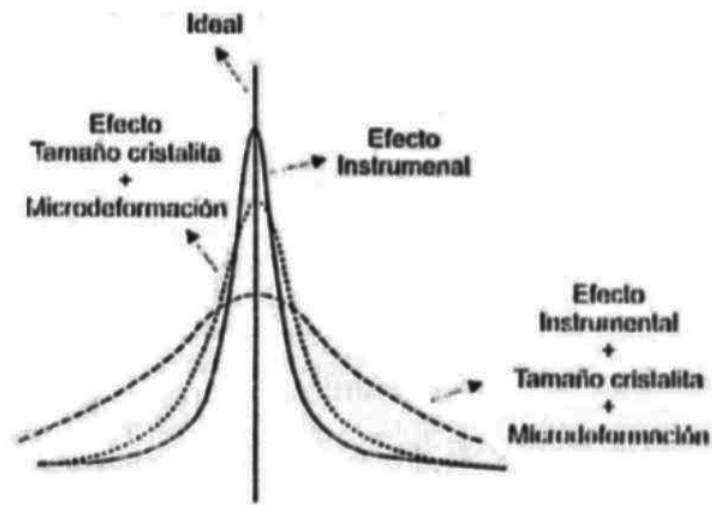


Figura 4.21: Representación del aporte de distintos efectos cristalinos a los máximos de difracción. [17]

### 4.6.4. Método de Scherrer

En 1918, Scherrer descubrió que la anchura de los máximos a media altura varía inversamente con el tamaño del cristal, a través de la relación:

$$\beta = \frac{K \cdot \lambda}{L \cdot \cos(\theta)} \quad (4.13)$$

Donde  $\lambda$  corresponde a la longitud de onda de los rayos X; K a la constante de Scherrer; L a la longitud del cristal;  $\theta$  al ángulo de Bragg;  $\beta$  el ancho del máximo a mediana altura; este método se utiliza para cristales en forma de polvo.

Si se considera una distribución Lorentziana para los máximos del difractograma, el ensanchamiento producto del error instrumental se relaciona con el ancho observado mediante:

$$\beta_{obs} = \beta_{inst} + \beta \quad (4.14)$$

Donde  $\beta_{obs}$  corresponde al ancho observado,  $\beta_{inst}$  al ensanchamiento debido a la instrumentación y  $\beta$  es el ensanchamiento producto del tamaño de cristalita y la microdeformación.

#### 4.6.5. Método de Williamson-Hall

El método de Williamson-Hall entrega un valor para el tamaño de cristalita y para la microdeformación, usando la relación:

$$\beta \cos(\theta) = \frac{K \cdot \lambda}{L} + 4\epsilon \sin(\theta) \quad (4.15)$$

Donde  $\beta$  es el ensanchamiento producto del tamaño de cristalita y microdeformación;  $\theta$  corresponde al ángulo de Bragg;  $\lambda$  corresponde a la longitud de onda de los rayos X;  $L$  es el tamaño de cristalita;  $K$  es una constante geométrica;  $\epsilon$  corresponde a la microdeformación.

Realizando una regresión lineal con el método de los mínimos cuadrados a las variables  $\beta \cos(\theta)$  y  $4\epsilon \sin(\theta)$ , mediante la pendiente de esta recta se obtiene la microdeformación, en tanto, que el corte con el eje Y entrega el valor de  $\frac{K \cdot \lambda}{L}$ , de donde se determina el tamaño de cristalita.

#### 4.6.6. Método de Warren-Averbach

El método de Warren-Averbach se basa en la transformada de Fourier para determinar las contribuciones del tamaño promedio de cristalita en la superficie y la microdeformación, de esta manera el perfil de difracción puede escribirse como:

$$f(s) = \sum_{-\infty}^{+\infty} \left( A(n) \cdot \cos \left( 2\pi L \left( \frac{s - s_o}{\lambda} \right) \right) + B(n) \cdot \text{sen} \left( 2\pi L \left( \frac{s - s_o}{\lambda} \right) \right) \right) \quad (4.16)$$

Los términos  $A(n)$  y  $B(n)$  se denominan coeficientes de Fourier y pueden ser obtenidos a través de la transformada de Fourier, según las expresiones 4.17 y 4.18, donde  $p$  es el período de la función:

$$A(n) = \frac{1}{p} \int_{-p/2}^{p/2} f(s) \cos \left( \frac{2\pi n x}{p} \right) dx \quad (4.17)$$

$$B(n) = \frac{1}{p} \int_{-p/2}^{p/2} f(s) \operatorname{sen} \left( \frac{2\pi n x}{p} \right) dx \quad (4.18)$$

El coeficiente  $A(n)$  es el relevante para este método, ya que se relaciona con la microdeformación y el tamaño de cristalita. El perfil de un máximo puede representarse por una serie de Fourier, cuyos coeficientes son el producto de dos términos uno de tamaño  $A^s(n)$  (independiente del orden de reflexión) y otro de distorsión  $A^d(n)$  (dependiente del orden de reflexión):

$$A(n) = A^s(n) \cdot A^d(n) \quad (4.19)$$

se verifica que:

$$\ln A(n) = \ln A^s(n) - 2\pi^2 l^2 n^2 < \epsilon_L^2 > \quad (4.20)$$

Esta ecuación es la base para el cálculo del tamaño de los dominios y de las distorsiones. Dado que  $\ln A(n)$  es función del orden de reflexión  $l$ , si se dispone al menos de dos órdenes de una reflexión (por ejemplo: 111 y 222) los valores de  $A^s(n)$  y de  $< \epsilon_L^2 >$  pueden determinarse a partir de la representación gráfica de  $\ln A(n)$  vs  $l^2$ .

## 4.7. Microscopio electrónico de transmisión (TEM)

Un microscopio electrónico de transmisión (TEM, por sus siglas en inglés) es un microscopio que utiliza un haz de electrones para atravesar una muestra, por lo general muy fina; de la interacción entre los electrones y el objeto se forma una imagen, la cual, es amplificada y mostrada en una pantalla fluorescente, pudiendo aumentar la muestra hasta un millón de veces. En la figura 4.22, se muestran las partes de un microscopio electrónico de transmisión.

También existen técnicas para obtener imágenes de alta definición (HRTEM, por sus siglas en inglés), utilizando el microscopio electrónico de transmisión, en las cuales se utilizan correctores para corregir la aberración cromática y esférica. Así se puede llegar a escalas nanométricas muy pequeñas como la que se muestra en la figura 4.23, donde se ve una muestra de cobre obtenida por criomolienda, la cual tiene un gran ángulo de borde de grano.



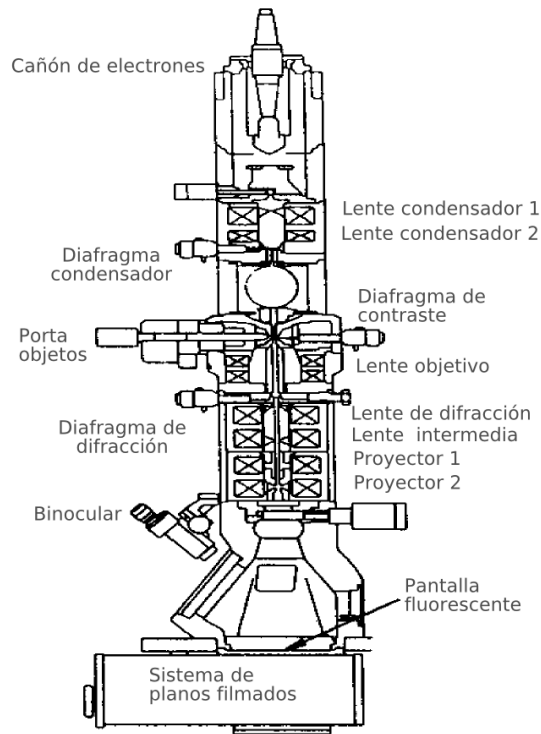


Figura 4.22: Esquema de los componentes de un microscopio electrónico de transmisión.

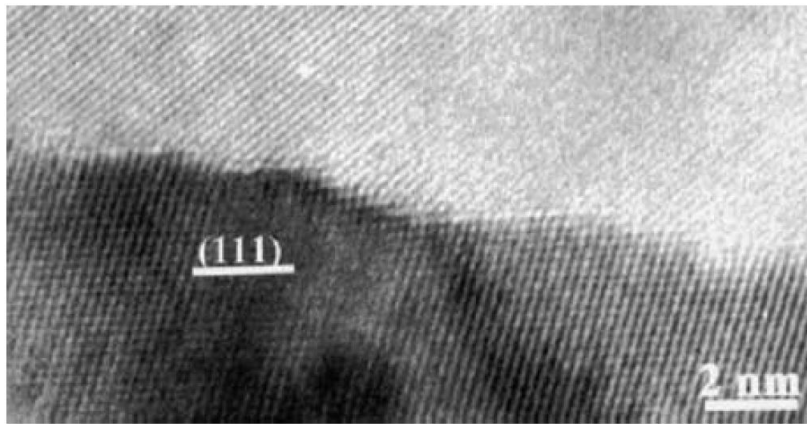


Figura 4.23: Gran ángulo entre dos granos de una muestra de cobre; imagen obtenida por HRTEM. [2]

## 4.8. Porosidad

La porosidad es un factor importante al momento de comparar estudios, pues esta puede llevar a fallas prematuras de las muestras en diferentes tipos de ensayos. En el año 2000, Sun [18] realizó un estudio en muestras grandes de cobre nanocristalino, en particular, muestras tipo disco de 10 mm de diámetro, obtenidas a partir de polvos de cobre con tamaños de

crystalita de 20 nm y compactados en caliente a  $0.315 T_f$  (423°K) y a presiones entre 1 y 3,5 [GPa]. Los resultados obtenidos se muestran en las figuras 4.24 y 4.25. En la primera, se aprecia un aumento de la densidad de la muestra al aumentar la presión de compactación; en la segunda, se observa un aumento de la dureza Vickers, al aumentar la densidad de la muestra utilizada en el ensayo.

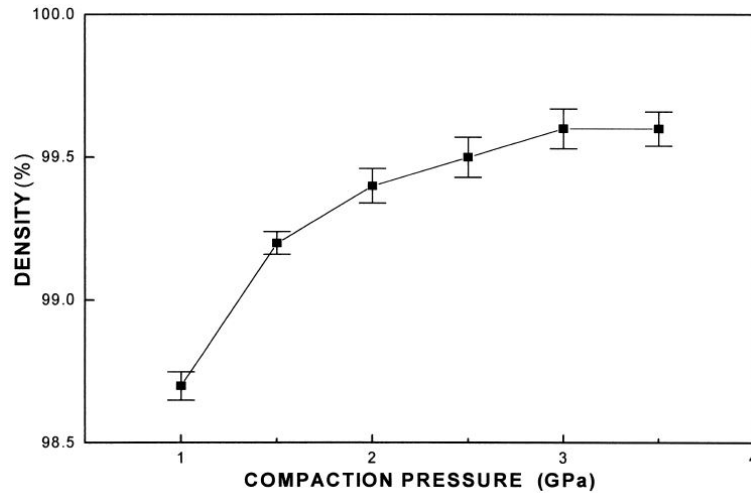


Figura 4.24: Gráfico densidad v/s presión de compactación para muestras de cobre nanocrystalino. [18]

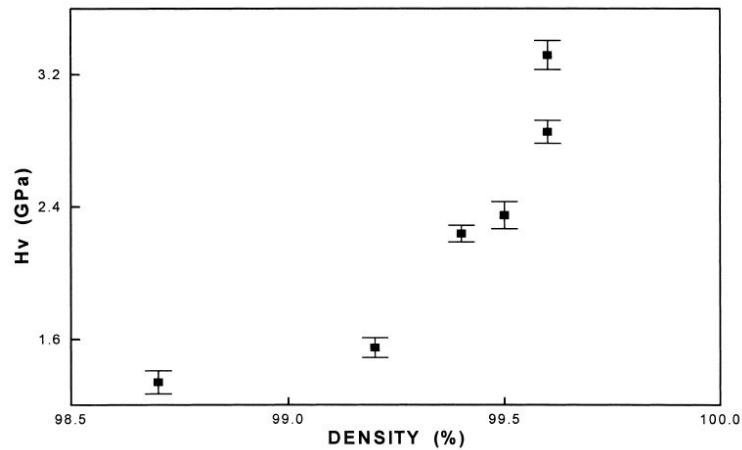


Figura 4.25: Gráfico dureza Vickers ( $H_v$ ) v/s densidad de la muestra. [18]

## 4.9. Relación entre dureza y esfuerzo de fluencia

Pande y Cooper también se encargaron de tratar de establecer una relación entre las mediciones de dureza y el esfuerzo de fluencia, ya que muchos autores correlacionan el tercio de la dureza a una aproximación del esfuerzo de fluencia (relación que viene de una prueba

en material NiP, la cual no tiene relación con el cobre), en sus resultados, se muestra que no existe una relación lineal ni no lineal para correlacionar estas dos propiedades en el cobre; sin embargo, existe cierta justificación, dado que para el acero existe una relación lineal entre la dureza y el esfuerzo de fluencia en muchas de sus aleaciones.[16]

Para determinar la relación entre esfuerzo de fluencia y dureza en el Ni y Cu; se realizó un trabajo relacionando más de 200 muestras nanocristalinas; los resultados para el cobre mostraron factores entre 2 y 9 para la fórmula de Tabor, no pudiendo establecer un único factor que se ajuste a las muestras de cobre; resultado parecido se obtuvo para el níquel, no pudiendo ser asignado un factor único al muestreo. [8]

## 4.10. Esfuerzo de flujo

En varios estudios se hace mención al llamado esfuerzo de flujo, este esfuerzo aparece en materiales nanocristalinos dado a que los mecanismos de deformación a esta escala cambian y por ende su comportamiento. Como es posible ver en la figura 4.26 el cobre microcristalino muestra endurecimiento por la actividad de dislocaciones, mientras que el cobre nanocristalino muestra un comportamiento que es calificado muchas veces de deformación plástica perfecta o cuasi perfecta, ya que mantiene un esfuerzo relativamente constante, el cual es el denominado esfuerzo de flujo, algunos autores indican el porcentaje de estiramiento al que toman sus datos de esfuerzo de flujo.

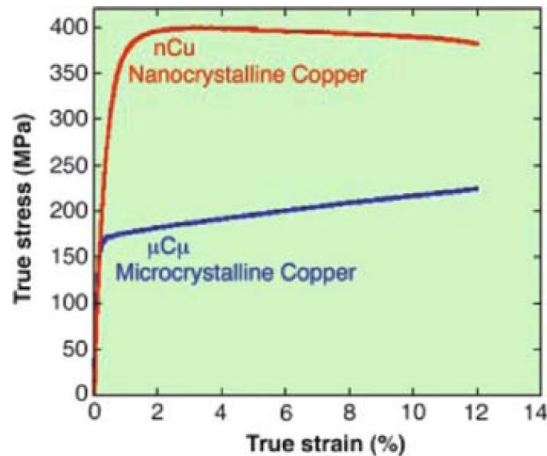


Figura 4.26: Curva esfuerzo-deformación comparativa entre cobre microcristalino y cobre nanocristalino. [4]

La gran mayoría de los autores que trabaja con simulaciones dinámicas moleculares, utiliza el esfuerzo de flujo, ya que este esfuerzo muestra el comportamiento que tiene la muestra bajo deformación y es posible analizar, a través de su cambio de pendiente, modificaciones en los mecanismos de deformación.

## 4.11. Granos bimodales

En la mayoría de los casos, los metales tienen un aumento del esfuerzo de fluencia a medida que se disminuye el tamaño promedio de grano, acompañado de reducción en la ductilidad. Para mejorar esta propiedad en materiales nanocrystalinos, se sugiere una distribución bimodal de los tamaños promedio de grano, donde, los granos finos aumentan la resistencia a la tracción de la muestra, mientras que los granos gruesos aportan a la ductilidad del material.

En la figura 4.27 se muestra un esquema de un material con tamaños de grano distribuidos de manera bimodal, donde la falla se propaga por los bordes de grano finos, pero se detiene su avance al toparse con granos gruesos. Wang, logró muestras bimodales, las cuales muestran mejoras con respecto a límites de fluencia y a la vez mayor ductilidad que las muestras puramente nanocrystalinas de grano fino. [16]

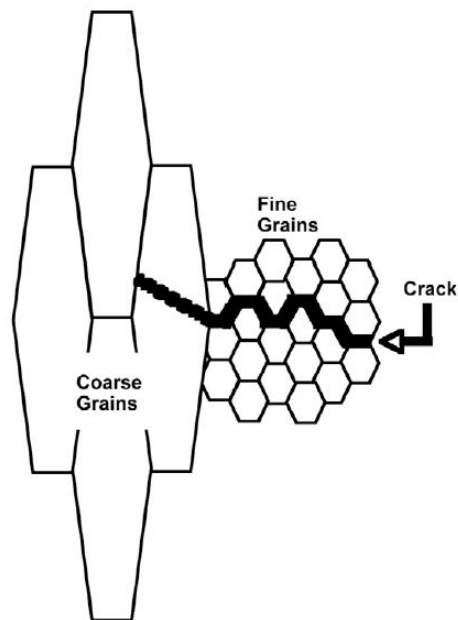


Figura 4.27: Esquema funcionamiento grano bimodal; la falla atraviesa granos finos, pero se detiene en granos gruesos. [16]

# Capítulo 5

## Estudios con muestras físicas

En el presente capítulo se presentan estudios realizados por diferentes autores sobre muestras reales; al medir el tamaño de grano por difracción de rayos X (DRX), se obtiene el tamaño de cristalita, que es el mínimo dominio coherente ordenado entre cristales. En cambio, un grano corresponde a una zona dentro del material con la misma orientación, por lo que un grano puede contener 1 o más cristalitas. A pesar de esto, diversos autores no distinguen entre tamaño de grano y cristalita; en el presente trabajo, el tamaño de cristalita se aproxima al tamaño de grano.

### 5.1. Validez de la relación de Hall Petch en materiales nanocristalinos; Chokshi (1989)

En 1989, Chokshi, Rosen, Karch y Gleiter [9], realizaron un estudio con el fin de validar la ecuación de Hall-Petch en materiales nanocristalinos, para esto utilizaron dos materiales, cobre y paladio. Los aspectos más relevantes de este estudio son:

- Se preparan polvos por Inert Gas Condensation (IGC) y se compactan a 5000 [MPa] produciéndose muestras con tamaños de cristal entre 5 a 10 nm. Recocidos posteriores permiten el crecimiento de los cristales, obteniéndose muestras de distintos tamaños. No se hace alusión a la pureza del cobre.
- Mediante microscopia de transmisión electrónica y dispersión neutrónica de ángulo pequeño se determina que la distribución de tamaño de granos es log-normal.
- El tamaño promedio de grano de cada muestra se mide mediante dispersión de rayos X de ángulo reducido (SAXS) y se confirma con dispersión de rayos X de ángulo amplio (WAXS). Ambos estudios complementarios llevan a tamaños de cristalita similares en las muestras.
- Las mediciones de dureza se llevan a cabo con un equipo de microdureza marca Leitz, con penetrador piramidal de diamante Vickers con una carga de 0,2 [kg]. Los datos corresponden a dureza Vickers (VPH).

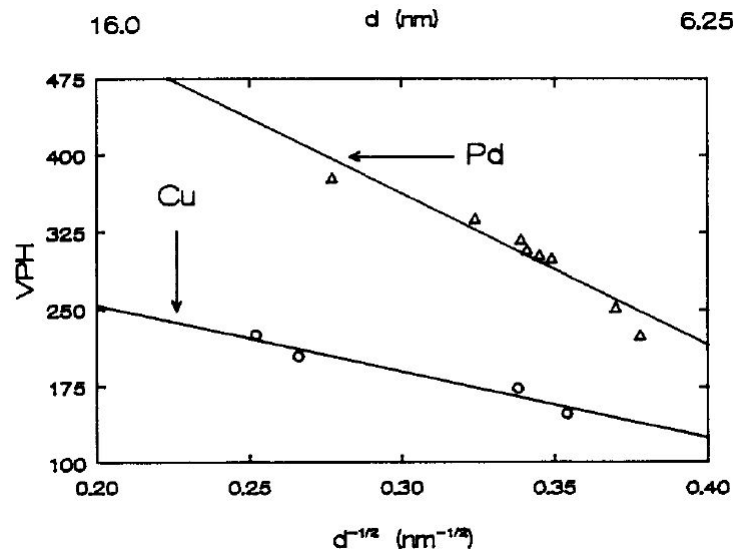


Figura 5.1: Resultados obtenidos por Chokshi, para Cu y Pd, dan cuenta de una pendiente negativa, en un gráfico de dureza versus raíz del inverso del tamaño de grano. [9]

Tabla 5.1: Tabla resumen resultados de dureza obtenidos por Chokshi para el cobre; elaboración propia.

Muestra	$d[nm]$	$VPH$
1	15,9	225
2	14,1	203,3
3	8,7	175
4	8	146,7

Conclusiones relevantes de este estudio:

- Primer estudio que indica un decrecimiento de la dureza, al disminuir el tamaño promedio de grano a temperatura ambiente, para Cu y Pd.
- Posibilidad de creep a temperatura ambiente, en materiales nanocristalinos.

## 5.2. Comportamiento mecánico en cobre y paladio nanocristalino; Nieman (1991)

En 1991, Nieman y Weertman [14], motivados por los resultados de Chokshi en 1989, decidieron obtener sus propios resultados para el Cobre y el Paladio. Además de estudiar la existencia de creep a temperatura ambiente como propone Chokshi [9]. Los aspectos más relevantes de este estudio son:

- A partir de materiales de alta pureza (99,99%), se preparan polvos por Inert Gas Condensation (IGC) y se compactan a 1400 [MPa], durante 3 minutos.

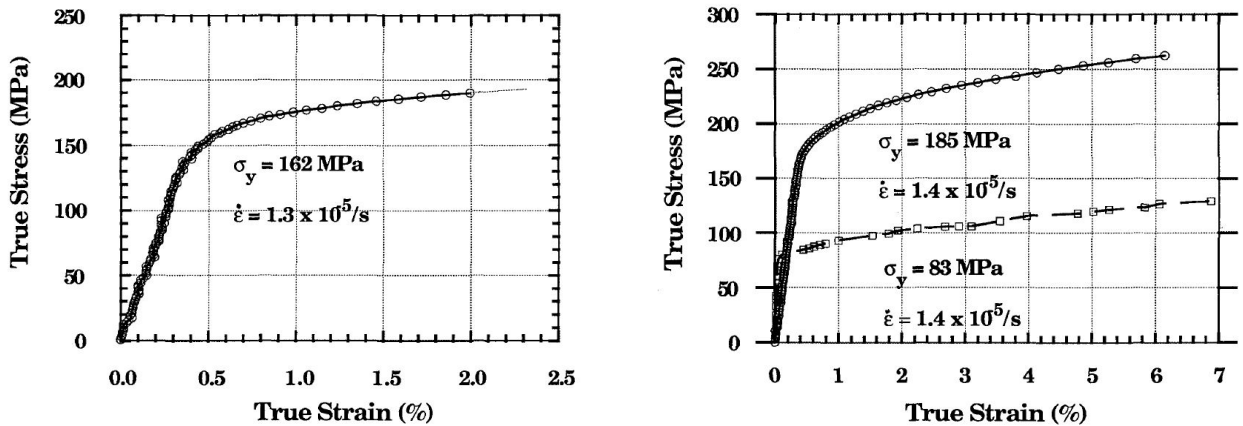
- Se utiliza difracción de rayos X en conjunto con el método de Scherrer y el método Warren-Averbach, sobre los máximos 111 y 222, para determinar los tamaños de cristalita de las muestras.
- Densidades de muestras entre 97-72 %, estas densidades no corresponden directamente a las densidades de las muestras utilizadas en los ensayos sobre el límite de fluencia.
- Los datos obtenidos corresponden a ensayos de tracción.

Sample	Scherrer	Single-peak		Double-peak	$(\epsilon_{10}^{2})^{1/2}$ ( $\times 10^{-3}$ )
		111 peak	200 peak		
Cu1103	60	50			0.2
Cu1104 <sup>a</sup>	65	33		25	4.0

<sup>a</sup>111–222 peaks used for double peak estimate.

Figura 5.2: Comparación entre tamaños de cristalita [nm] obtenidos por distintos métodos y deformación promedio de las muestras. [14]

En la figura 5.3, se muestran los esfuerzos de fluencia de dos muestras de cobre nanocristalinas; en (b) se incluye una comparación con una muestra de cobre microcristalino ( $50\mu m$ ), la cual tiene un esfuerzo de fluencia menor (83 [MPa]). Estos datos se resumen en la tabla 5.2.



(a) Curva esfuerzo-deformación;  $\dot{\epsilon} = 1,3 \cdot 10^5$ ;  $d = 50nm$ .

(b) Curva superior,  $\dot{\epsilon} = 1,4 \cdot 10^5$ ,  $d = 25nm$ ; Curva inferior,  $\dot{\epsilon} = 1,4 \cdot 10^5$ ,  $d = 50\mu m$ ;

Figura 5.3: Esfuerzos de fluencia para el cobre puro, obtenidos con ensayos de tracción. [14]

Tabla 5.2: Tabla resumen resultados obtenidos por Nieman para el cobre puro, ensayo de tensión; cada muestra nanocristalina es identificada con un número; elaboración propia.

Nombre muestra	$d[nm]$	$\sigma_y[MPa]$
$\mu$ Cu	50000	83
nCu1103	50	162
nCu1104	25	185

Conclusiones relevantes de este estudio:

- No se encontró evidencia de aumento de creep difusional en las muestras nanocristalinas de cobre a temperatura ambiente, en comparación a las muestras de grano grueso ( $50\mu m$ ). En su lugar, muestran el comportamiento típico de los materiales a temperatura ambiente; creep logarítmico.
- El límite de fluencia del cobre nanocristalino es sustancialmente mayor al de grano grueso.
- Falta de conocimiento detallado de los mecanismos envueltos en el incremento del límite de fluencia del cobre. Hasta el momento, la restricción en la actividad de las dislocaciones (generación y movimiento), debido al pequeño tamaño de los granos, se asume como el principal factor de aumento en el límite de fluencia en las muestras.

### 5.3. Estudio de la dependencia del límite de fluencia en el tamaño de grano del cobre, para un amplio rango de tamaños de grano; Gerstman (1994)

En 1994, Gertsman, Hoffmann, Gleiter y Birringer [19], realizaron un estudio de la influencia del tamaño de grano en el límite de fluencia del cobre, para un amplio rango de tamaños de grano, los aspectos más importantes de este estudio son:

- Para este estudio se ocuparon 3 tipos de muestras: P, S y N.
- Las muestras tipo P, se fabrican a partir de una barra de cobre (99,99 %) de grano grueso de 2 mm de diámetro, laminada a temperatura ambiente hasta un espesor de 0,2 mm, posteriormente se cortan las muestras y son revenidas por 30 minutos a temperaturas de 300, 400, 500 y 600°C. Se determina el tamaño de grano a partir de microscopio óptico y el método de intercepción lineal.
- Las muestras de cobre (99,98 %) tipo S, se deforman severamente por torsión y luego se revienen para disminuir esfuerzos internos remanentes. El tamaño de grano de estas muestras se determina utilizando microscopía de transmisión electrónica.
- Las muestras tipo N, se fabrican con polvos preparados por inert gas condensation (IGC) a partir de cobre puro (99,99 %), los polvos se compactan a una presión de 1000



[MPa], formando una muestra de 8 mm de diámetro y 0,3 mm de espesor; se utiliza difracción de rayos X, microscopia de transmisión electrónica y dispersión de rayos X de ángulo amplio (WAXS) para estimar el tamaño de grano, no se especifican los métodos utilizados.

- El límite de fluencia de las muestras se obtiene a través de una prueba de doblado de disco miniatura (MDBT).

Specimen identification	Production technique and treatment	Relative density	Average grain diameter ( $\mu\text{m}$ )
N1	Inert-gas condensation	0.93	0.027
N2	Inert-gas condensation	0.96	0.040
N3	Inert-gas condensation	0.97	0.055
N4	Inert-gas condensation pressing at 400°C × 12 h	0.94	1.5
S1	Severe deformation + annealing at 150°C for 30 min	1.0	0.17
S2	Severe deformation + annealing at 220°C for 30 min	1.0	1.25
P1	Rolling + annealing at 300°C × 30 min	1.0	12
P2	Rolling + annealing at 400°C × 30 min	1.0	15
P3	Rolling + annealing at 500°C × 30 min	1.0	65
P4	Rolling + annealing at 550°C × 30 min	1.0	106
P5	Rolling + annealing at 600°C × 30 min	1.0	178

Figura 5.4: Identificación de muestras, técnica de producción y tratamiento térmico. [19]

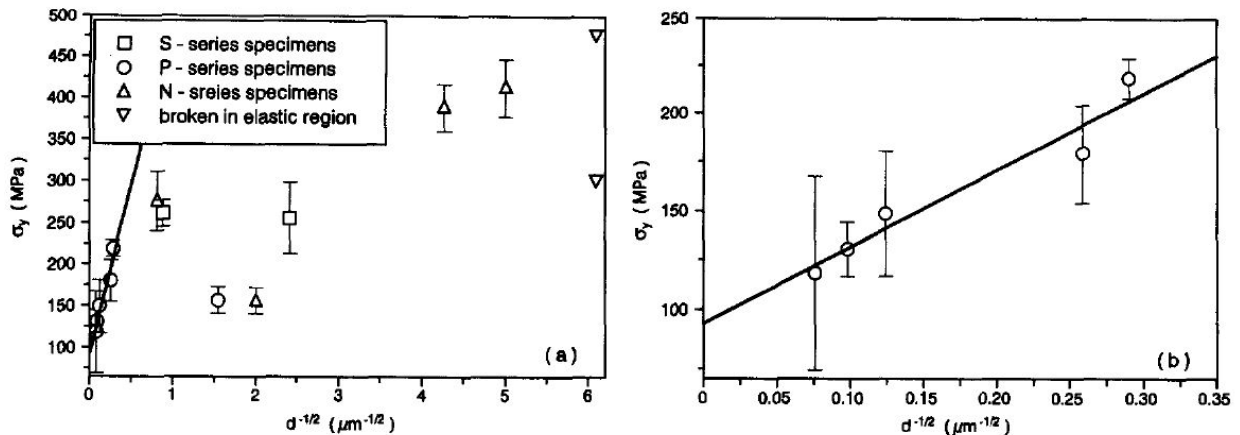


Figura 5.5: A la izquierda, se muestra el rango completo de resultados; a la derecha, se muestran los datos de la serie P. [19]

Conclusiones relevantes de este estudio:

- La relación de Hall-Petch se cumple localmente, pero se deja de seguir esta relación si se utiliza un amplio rango de tamaños de grano.
- Los resultados obtenidos sugieren un cambio gradual en el mecanismo de deformación al reducir el tamaño de grano, lo cual resulta en desviaciones de la relación de Hall-Petch.

- La mayoría de las muestras sometidas a MDBT se deformaron plásticamente, bajo esfuerzos de tracción.

## 5.4. Comportamiento elástico y bajo tracción del cobre y paladio nanocristalinos; Sanders (1997)

En 1997, Sanders, Eastman y Weertman [11], realizaron estudios sobre las propiedades del cobre y el paladio. Los aspectos más relevantes de este estudio son:

- Las muestras se fabrican a partir de polvos de cobre (>99,99%) preparados por Inert Gas Condensation (IGC), se compactan a 1400 [MPa], durante 10 min.
- Las muestras tienen forma de disco, miden 9 mm de diámetro y 0,4 a 1 mm de espesor.
- El tamaño de cristalita de cada muestra, se obtiene mediante difracción de rayos X en los peaks 111 y 222 usando el método de Warren-Averbach.
- Las muestras sometidas a ensayos de tracción se mecanizaron por electro-descarga.
- Sanders incluye datos sobre dureza, los cuales asocia con valores del límite de fluencia dividiendo el valor de dureza por 3. ( $\sigma_y \approx H_v/3$ ).

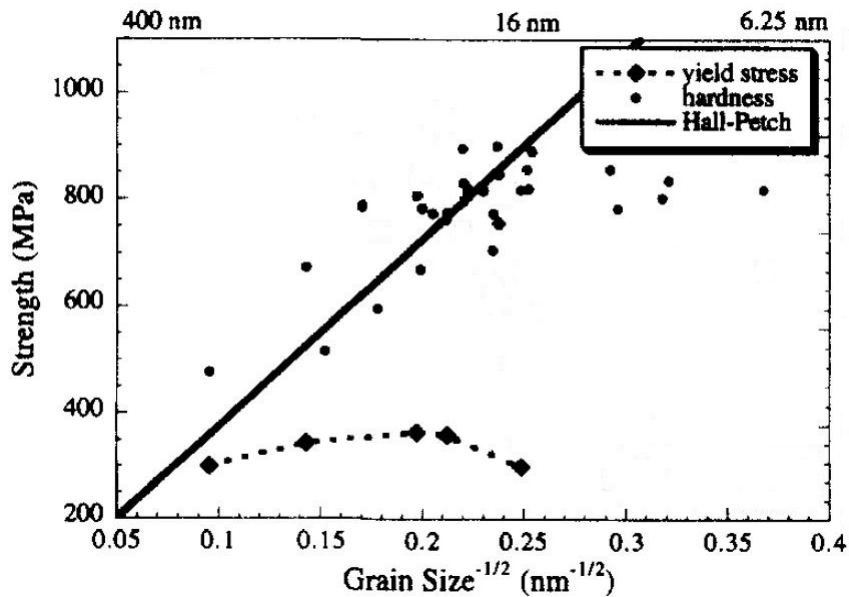


Figura 5.6: Resultados obtenidos por Sanders, para Cu [11].

Los datos obtenidos por Sanders et al. [11] se resumen en dos tablas: la primera, tabla 5.3 se muestran los datos de esfuerzos de fluencia obtenidos por ensayos de dureza, aproximados a  $H_v/3$ , la validez de esta relación (formula de Tabor) ha sido refutada por Pande [16] y Brooks [8]. La segunda, tabla 5.4, corresponde a los datos obtenidos en ensayos de tracción;

se indica la temperatura de compactación en caliente de los polvos para sintetizarlos, en particular, en la muestra de 16 nm se utilizó una temperatura de compactación menor para disminuir el crecimiento de grano.

Tabla 5.3: Tabla resumen resultados de límites de fluencia obtenidos por Sanders et al. para el cobre puro, a partir de mediciones de dureza y la relación de Tabor  $\sigma_y \approx H_v/3$ ; elaboración propia.

Muestra	$d[nm]$	$\sigma_y[MPa]$
1	110,80	475
2	48,70	670
3	42,87	513,33
4	34,20	780
5	31,56	590
6	25,52	804
7	25,15	665,22
8	24,85	782,6
9	23,73	767,39
10	22,18	758,7
11	22,05	769,57
12	20,55	890
13	20,23	815,56
14	18,90	811,11
15	18,15	702,22
16	18,06	768,89
17	17,71	895,56
18	17,62	750
19	17,53	842,22
20	16,23	813,33
21	15,74	852,22
22	15,67	815,56
23	15,49	887,78
24	11,75	850
25	11,38	777,78
26	9,89	795,56
27	9,68	831,11
28	7,35	813,33

Tabla 5.4: Tabla resumen resultados de límites de fluencia obtenidos por Sanders et al. para el cobre, ensayos de tensión. [11]

Muestra	$d[nm]$	$\sigma_y[MPa]$	$T_{comp}^{\circ}C$	Densidad
1	20000	250	-	100 %
2	110	300	150	99,4 %
3	49	345	150	99,1 %
4	26	365	150	99,0 %
5	22	360	180	98,9 %
6	16	300	69	98,6 %

Conclusiones relevantes de este estudio:

- Aunque las muestras de cobre nanocristalino tienen un alto límite de fluencia, es menor que el obtenido por dureza o al extrapolar la relación de Hall-Petch hasta tamaño nanométrico.
- Como se tratan de ensayos de tensión, la existencia de poros podría llevar a una falla prematura por concentración de esfuerzos, comparado a los ensayos por compresión o dureza.

## 5.5. Límite de fluencia bajo compresión en cobre y paladio nanocristalinos; Youngdahl (1997)

En 1997, Youngdahl, Sanders, Eastman y Weertman [20], realizan ensayos compresivos sobre cobre y paladio. En este estudio:

- Las muestras se preparan a partir de polvos de cobre preparados con la técnica inert gas condensation (IGC), se compactan a  $106^{\circ}C$  y 1400 [MPa]. Obteniéndose discos de 9 mm de diámetro y 4 mm de espesor.
- El tamaño cristalita de cada muestra, se obtiene mediante difracción de rayos X, se utiliza el método de Warren-Averbach sobre los máximos de los planos 111 y 222.

Se tienen dos muestras de similar tamaño de cristalita (19 y 20 nm), cada muestra se somete a un ensayo de compresión; las curvas esfuerzo-deformación se muestran en la figura 5.7. Las propiedades de las muestras, así como los resultados de los ensayos se detallan en la tabla 5.5.

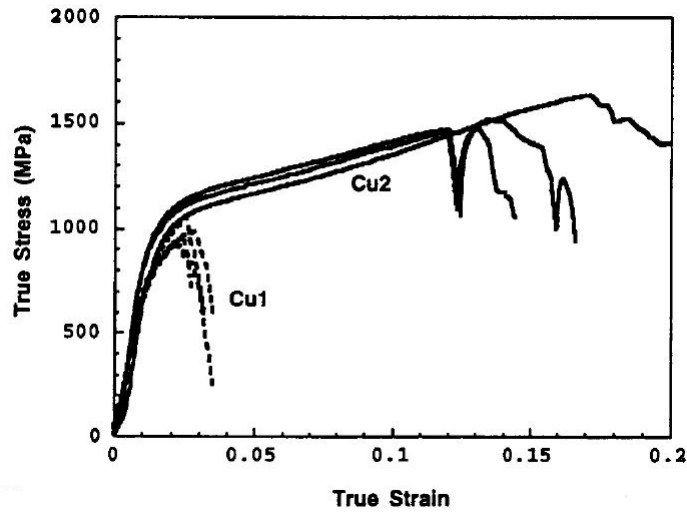


Figura 5.7: Gráfico esfuerzo deformación de ambas muestras de cobre. [20]

Tabla 5.5: Tabla resumen límites de fluencia obtenidos por Youngdahl, para dos muestras nanocristalinas de cobre puro. [20]

Muestra	d [nm]	Densidad [%]	$\sigma_{y,comp}[MPa]$	$\sigma_{y,H_v/3}[MPa]$
<i>Cu1</i>	19	92,5	650	770
<i>Cu2</i>	20	98,4	850	870

Se compara el límite de fluencia en compresión, de la muestra más densa, con otros datos de límite de fluencia (figura 5.8).

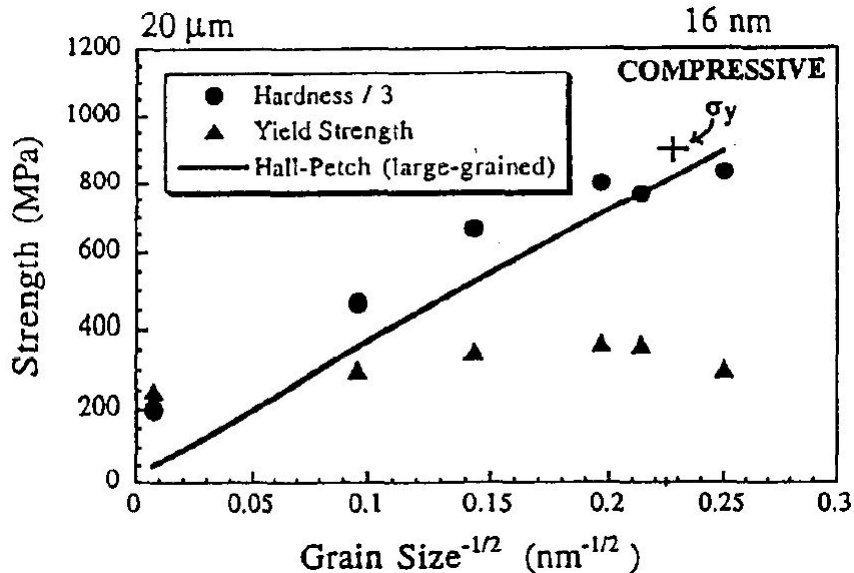


Figura 5.8: Comparación límite de fluencia obtenido por compresión con límites de fluencia obtenidos por medición de dureza ( $(H_v/3 \approx \sigma_y)$ ; círculos) y tensión (triángulos), la línea representa la relación de Hall-Petch extrapolada. [20]

Conclusiones relevantes de este estudio:

- El límite de fluencia en compresión para el cobre altamente denso es del orden de 1000 [MPa].
- El límite de fluencia en cobre nanocristalino es altamente dependiente de la porosidad, con una notable caída de  $\sigma_y$  al bajar 1-3% la densidad de la muestra.
- Bajo compresión, el límite de fluencia del cobre con 98% de densidad y tamaño de cristalita de 20 nm se ajusta a la extrapolación de la curva de Hall-Petch.
- Las muestras de cobre que bajo esfuerzos de tensión son quebradizas, se pueden comprimir extensamente antes de la falla.

## 5.6. Fabricación de grandes materiales nanoestructurados desde nanopulvos metálicos: estructura y comportamiento mecánico; Champion (2000)

En el año 2000, Champion, Guérin-Mailly, Bonnentien y Langlois [21], compararon muestras de cobre microcristalino y nanocristalino. Los antecedentes más relevantes de este estudio se muestran a continuación:

- Se preparan muestras con polvos de cobre (95% p/p de  $Cu$  y 5% p/p de  $Cu_2O$ ) obtenidos por Inert Gas Condensation (IGC), se compactan a 400 [MPa] en frío y se calientan hasta 230 °C con gas hidrógeno, alcanzándose el 90% de densidad, a través de extrusión hidrostática de la muestra se consigue 100% densidad.

- El tamaño de cristalita está distribuido de manera log-normal y se obtiene a través de difracción de rayos X (DRX), se utiliza el método de Williamson-Hall y el de Halger-Wagner; sin especificar sobre que planos cristalográficos se utilizan los métodos.
- Las muestras tienen un largo de 5 mm y un diámetro de 4 mm.
- Las muestras se someten a ensayos de compresión.

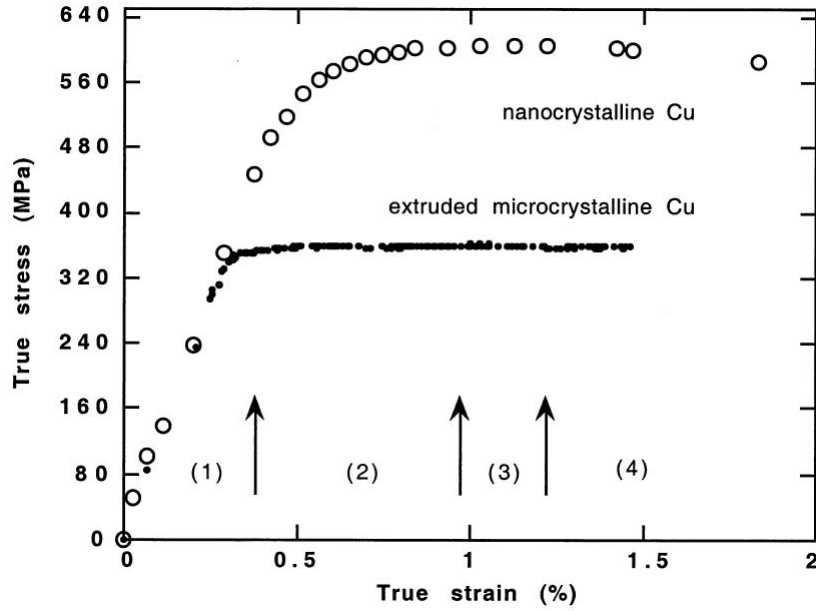


Figura 5.9: Resultados obtenidos por Champion, para Cu microcristalino y nanocristalino,  $\dot{\epsilon} = 10^{-4} s^{-1}$ . [21]

Tabla 5.6: Tabla resumen resultados obtenidos por Champion, para el cobre puro, ensayo de compresión. Se muestra el diámetro promedio de grano, límite de fluencia, tensión de rotura y elongación. [21]

Muestra	d [nm]	$\sigma_y$ [MPa]	$\sigma_{UCS}$ [MPa]	Elongación (%)
$\mu Cu$	50000	340	360	15
$nCu$	60	470	605	18 (sin fisuras)

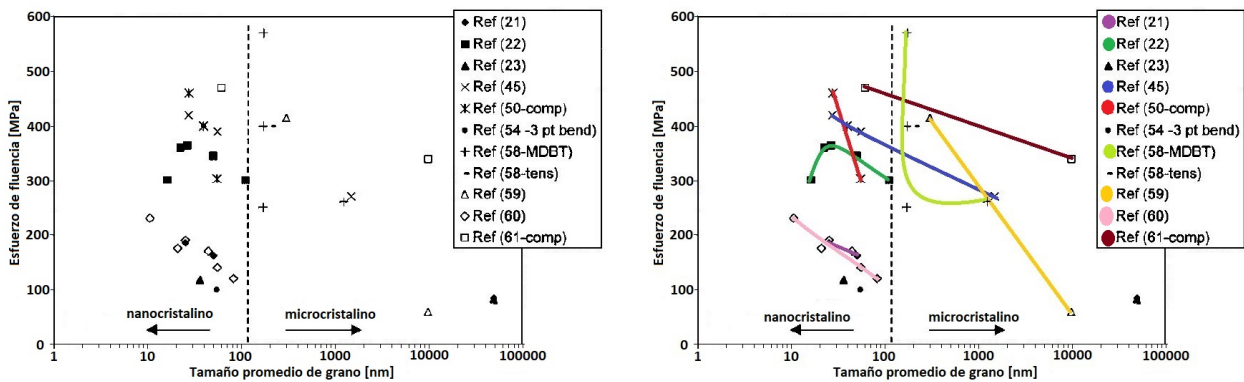
Conclusiones relevantes de este estudio [21]:

- La muestra nanocristalina tiene una alta elongación, se pudo llegar hasta 18% debido a que era el máximo alcanzable con el instrumento de medición, no evidencio muestras de fisuras. Se sugiere este comportamiento debido a la estructura nanocristalina.
- Dislocaciones solo son detectadas en granos sobre 100 nm.
- El crecimiento de grano al extruir las muestras es bajo, desde 50 a 60 nm.

## 5.7. Propiedades mecánicas del cobre y níquel nanocristalinos; Siow (2003)

Este trabajo se basó en una recopilación de datos de diferentes autores, entre estos, datos sobre el límite de fluencia a distintos tamaños de grano; las muestras están fabricadas bajo distintos métodos de producción y las mediciones, realizadas en distintos tipos de ensayos. Analizar el conjunto de datos (figura 5.10 (a)), puede llevar a confusión, pues se visualiza una nube de datos.

Se utiliza el trabajo de cada autor por separado, ya que estos han sido realizados bajo distintas condiciones. Los datos separados por color para cada autor se muestran en la figura 5.10 (b). Se observa una tendencia general a aumentar el límite de fluencia al disminuir el tamaño de grano, salvo algunas excepciones.



(a) Gráfico esfuerzo en función del tamaño promedio de grano.

(b) Separado por autor.

Figura 5.10: Recopilación de datos de fluencia del cobre por Siow, se muestran distintos autores [22].

Conclusiones relevantes de este estudio:

- Todos los esfuerzos deben ser puestos en entender la deformación plástica y fractura de los nanomateriales, sin este conocimiento es difícil llevar los nanomateriales a la industria convencional
- Previamente, el mayor problema para caracterizar los mecanismos de deformación de los materiales nanocristalinos ha sido la falta de muestras lo suficientemente grandes y libre de defectos para los estudios. También existe falta de precisión en los modelos de deformación mecánica. El modelamiento dinámico computacional y de elemento finito, será de utilidad para revelar más información en las áreas mencionadas anteriormente.
- Futuras investigaciones en materiales nanocristalinos deben estar enfocadas en métodos de producción de mejores muestras, para minimizar el impacto de otros factores en los estudios.



## 5.8. Influencia del tamaño de grano en el esfuerzo de fluencia en compresión del cobre; Uribe (2017)

En este trabajo, Uribe [17] manufactura muestras de cobre puro a partir de polvos micrométricos con una pureza de 99%, estos pasan por un tiempo de molienda de 10 horas como mínimo, resultando polvos de tamaños de cristalita nanométricos, ratificados según difracción de rayos X de los polvos. Se compactan a 600 [MPa] dentro de una vaina de cobre y se extruyen en caliente a través de una matriz a 700°C de temperatura.

Para medir el tamaño de cristalita se utiliza difracción de rayos X y el método de Williamson-Hall, sin especificar los planos cristalográficos utilizados. Para confirmar el orden de magnitud se utiliza en conjunto un microscopio electrónico de barrido (SEM).

Se realizan ensayos compresivos sobre las muestras con una velocidad de deformación de 5 [mm/min], en una máquina de ensayos SWICK. Los resultados obtenidos se muestran en la tabla 5.7 y en la figura 5.11.

Tabla 5.7: Tabla resumen resultados de límites de fluencia obtenidos por F. Uribe para el cobre puro, a partir de ensayos de compresión. [17]

Muestra	$d$ [nm]	$\sigma_y$ [MPa]
1	98	312
2	108	307
3	122	280
4	167	211
5	204	165

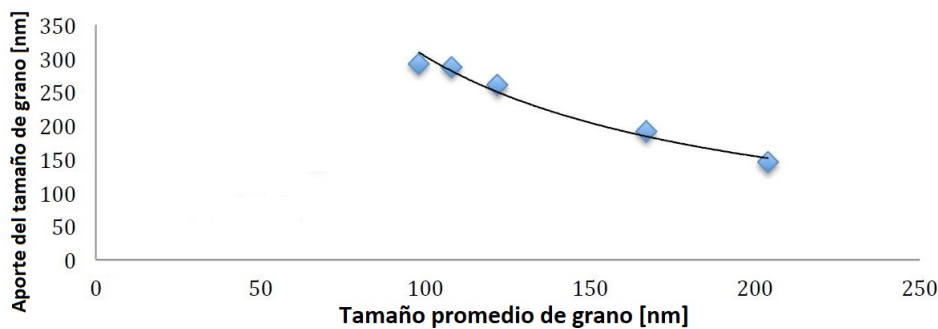


Figura 5.11: Gráfico aporte al esfuerzo de fluencia según tamaño promedio de grano, datos obtenidos por Uribe, en muestras de cobre puro sometidas a ensayo de compresión. [17]

Uribe concluye a través de una regresión exponencial, que sus datos se ajustan a la curva  $\sigma_y = 26909 \cdot d^{-0.974}$ , la cual es semejante a la propuesta por Masumura para la zona de transición [10]:

$$\sigma_y = \sigma_0 + F \cdot \frac{Gb}{d} \quad (5.1)$$

Donde  $G=45[\text{GPa}]$  es el módulo de elasticidad en corte para el cobre;  $b=0,256\text{nm}$  es el vector de Burgers para el cobre;  $\sigma_0=20[\text{MPa}]$  es el esfuerzo de fricción;  $F$  es un factor a determinar.

El autor relaciona sus datos con un factor  $F$  de 2,6 en la ecuación de Masumura para la zona de transición, de esta manera, la relación obtenida por Uribe es:

$$\sigma_y = 20[\text{MPa}] + \frac{26909}{d}[\text{MPa} \cdot \text{nm}] \quad (5.2)$$

En la figura 5.12 se comparan con los obtenidos y recopilados por Masumura

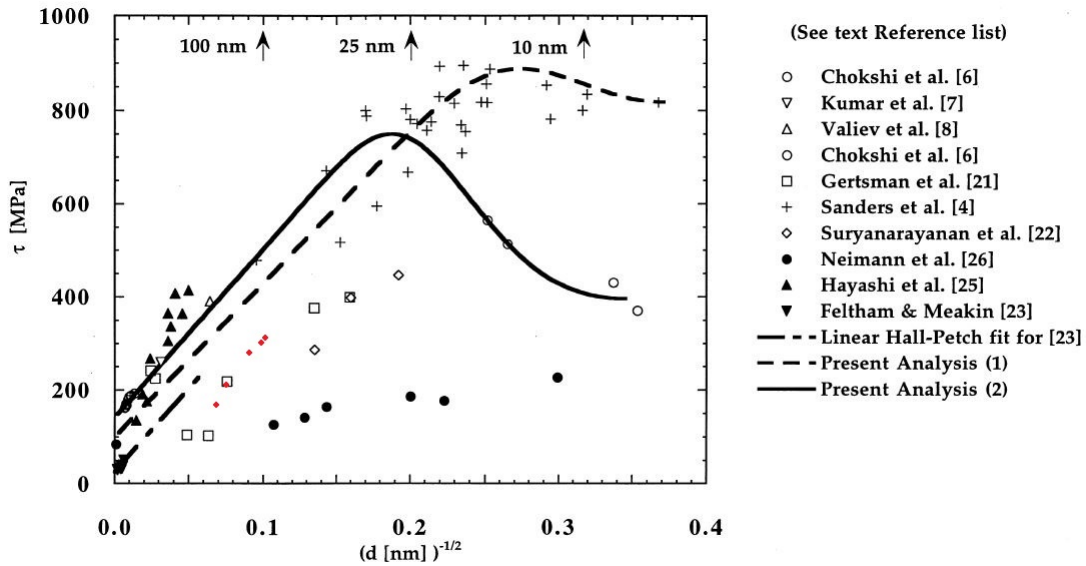


Figura 5.12: Resultados (en rojo) del esfuerzo de fluencia en ensayos de compresión, obtenidos por F. Uribe en 2017, para muestras de Cu [17]; superpuestos en los datos de Masumura et al. [10]

# Capítulo 6

## Simulación molecular dinámica

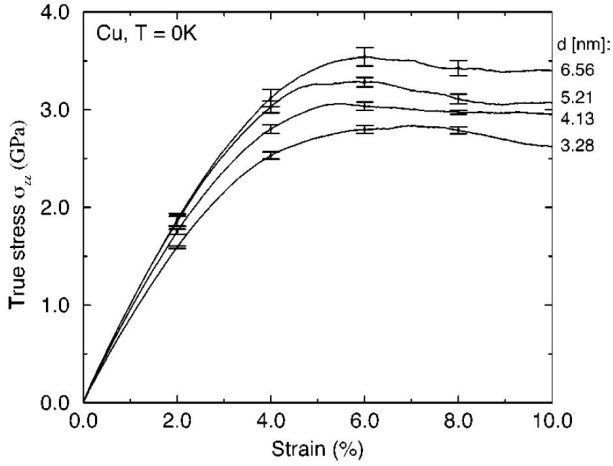
Debido a la alta complejidad para fabricar muestras, con tamaño de grano bajo 50 nm y sin defectos de fabricación que afecten sus propiedades mecánicas, es que a fines de los años 90', se empiezan a utilizar simulaciones atómicas, para comprender el comportamiento de los materiales nanocristalinos.

Este tipo de simulaciones permite utilizar muestras computacionales ideales, sin fallas físicas. Para la construcción de estas muestras, se utiliza la construcción de Voronoi [23], la cual genera una distribución lognormal de los átomos.

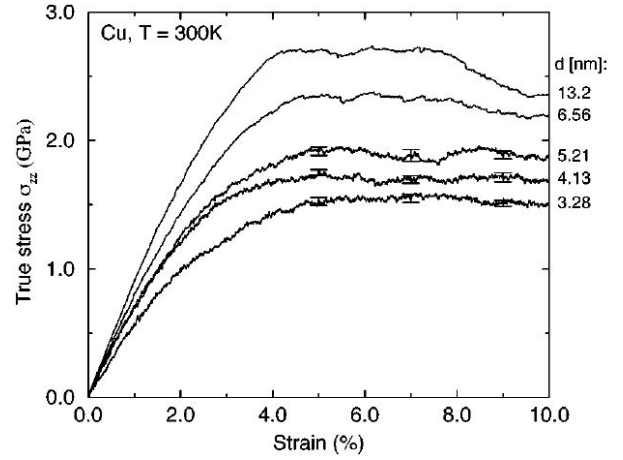
### 6.1. Dinámica molecular en cobre nanocristalino

Uno de los primeros en utilizar este tipo de simulaciones fue Schiotz [24] en 1999; para obtener muestras realistas, se utilizó el conocimiento de la nanoestructura creada a partir de inert gas condensation (IGC); al analizar las muestras, los granos parecen ser equiaxiales y separados por delgados bordes de grano, sin dislocaciones. La distribución de los granos es lognormal.

Simulando 4 muestras de cobre de distinto tamaño de grano a 0°K y 5 muestras a 300°K como se puede observar en la figura 6.1; los esfuerzos de fluencia se muestran en detalle en la tabla 6.1.



(a) Curvas esfuerzo deformación para 4 tamaños de grano distintos a 0°K; cada curva corresponde al promedio de 7 simulaciones;  $\dot{\epsilon} = 5 \cdot 10^8 s^{-1}$ .



(b) Curvas esfuerzo deformación para 5 tamaños de grano distintos a 300°K; cada curva corresponde al promedio de 4 simulaciones,  $\dot{\epsilon} = 5 \cdot 10^8 s^{-1}$ .

Figura 6.1: Curvas de esfuerzo deformación obtenidas por simulación molecular dinámica. [24]

Tabla 6.1: Esfuerzo de fluencia para el cobre según tamaño de grano, datos obtenidos de Schiotz et al. 1999. [24]

Tamaño de grano [nm]	$\sigma_y$ a 0°K [MPa]	$\sigma_y$ a 300°K [MPa]
3,28	1275,8	926
4,13	1448,5	852,4
5,21	1515,2	1072,1
6,56	1557,6	1679,7
13,2	-	1613

En la figura 6.2 se puede observar una pendiente negativa en el límite de fluencia y en el esfuerzo de flujo (8% de deformación) al disminuir el tamaño de grano, tanto a 0°K como a 300°K. Estos resultados alentaron la teoría de un efecto inverso de Hall-Petch y la existencia de un máximo más resistente para un tamaño de grano crítico.

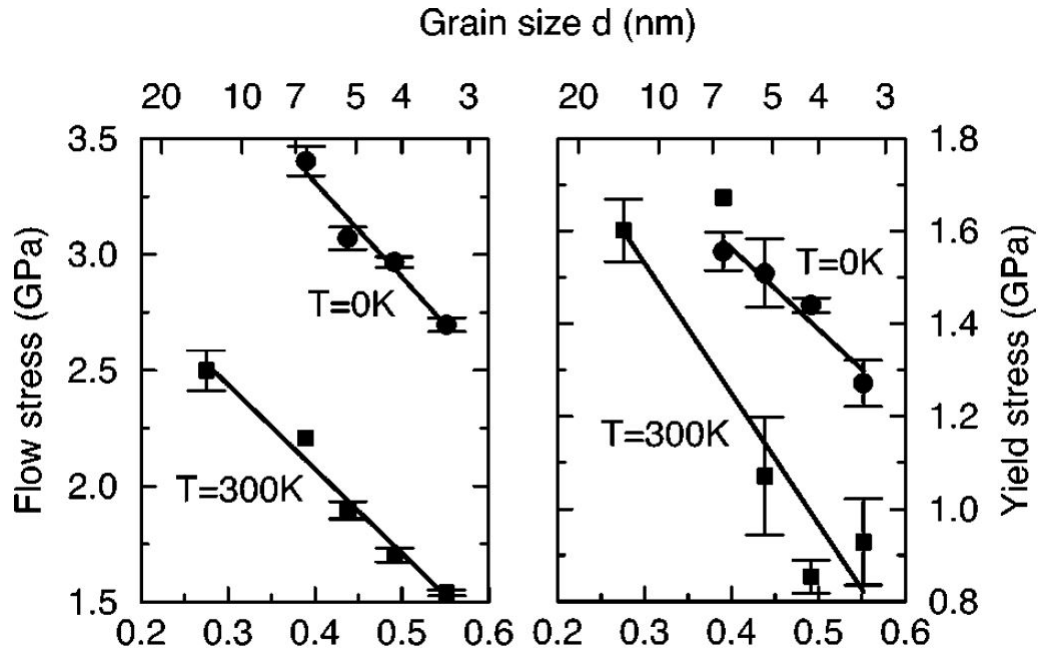


Figura 6.2: Se muestran los resultados para el esfuerzo de flujo (izquierda; evaluado al 8% de deformación) y límite de fluencia (derecha) del cobre; simulaciones a 300°K y 0°K. [24] Nótese que la escala del eje vertical es distinta para cada gráfico.

Posteriormente, en 2003, en un nuevo estudio realizado por Schiotz [25], esta vez, para un mayor rango de tamaños de grano (48,6 a 4,7 nm), se observa que posterior al límite de fluencia, el esfuerzo continua en aumento y luego disminuye levemente manteniendo una meseta, como se observa en la figura 6.3A; al esfuerzo promedio evaluado al 7-10% de deformación se le llamo esfuerzo de flujo, el cual se gráfica en la figura 6.3B. Nótese que ambas escalas son distintas.

Este máximo que aparece en el esfuerzo de flujo en la figura 6.3B, supone el tamaño de grano donde ocurre el cruce entre dos mecanismos de deformación, movimiento de dislocaciones intragranular y deslizamiento por borde de grano.

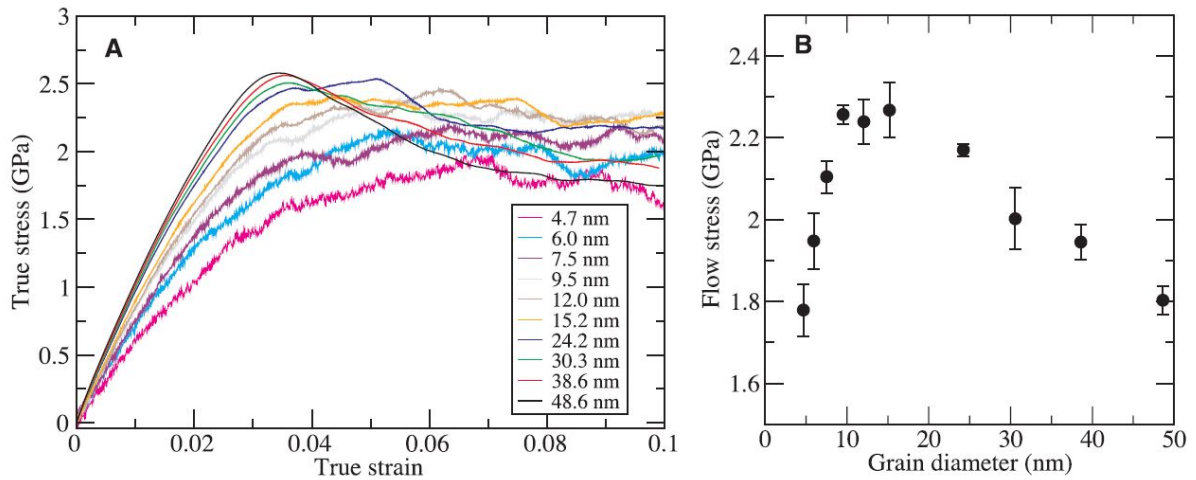
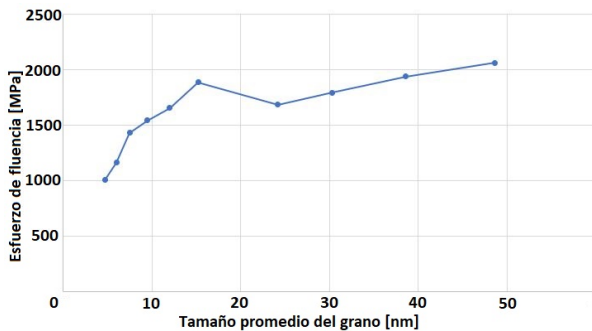


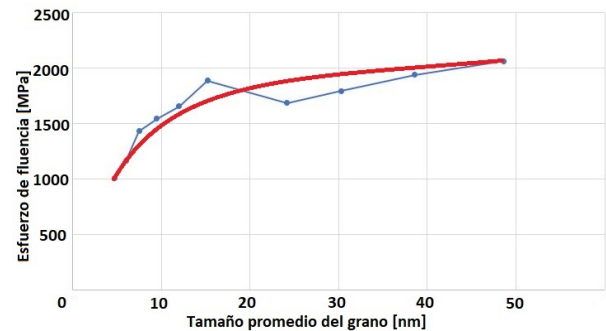
Figura 6.3: Curvas de esfuerzo deformación obtenida por simulaciones con diferentes tamaños promedio de grano, para el cobre. Se muestra el esfuerzo de flujo promedio. Resultados obtenidos por Schiotz. [25]

A partir de los datos exhibidos en la figura 6.3A, se determina el límite de fluencia de cada muestra a través del método gráfico, trazando una paralela a la curva de esfuerzo-deformación desde 0,2 % de deformación. Los resultados obtenidos se muestran en detalle en la figura 6.4A, una curva de ajuste de los datos obtenidos es visible en la figura 6.4B.

Se observa en la figura 6.4, que existe una meseta para el límite de fluencia comprendida entre 48,6 y 15,2 nm, a tamaños de grano menores, el límite de fluencia disminuye con cada reducción de tamaño de grano.



(a) Datos de fluencia según diámetro promedio de grano.



(b) Curva de ajuste a los datos.

Figura 6.4: Datos de esfuerzo de fluencia, obtenidos a partir de los estudios realizados por Schiotz, en 2003. [25]

En 2009, Spearot [26] realizó a través de simulaciones moleculares dinámicas, un análisis para el esfuerzo de flujo y fluencia del cobre, para distintos tamaños de grano desde 7,5 a 45 nm. El esfuerzo de flujo permite percibir el cambio en el mecanismo de deformación [26], así como se observa en la figura 6.5(b), existe un máximo en torno a 15 nm, desde este tamaño

de grano hacia abajo se consideran dominantes los mecanismos de deformación en los bordes de grano. Aunque, también se puede presentar el mecanismo de apilación por dislocaciones bajo este tamaño de grano crítico.

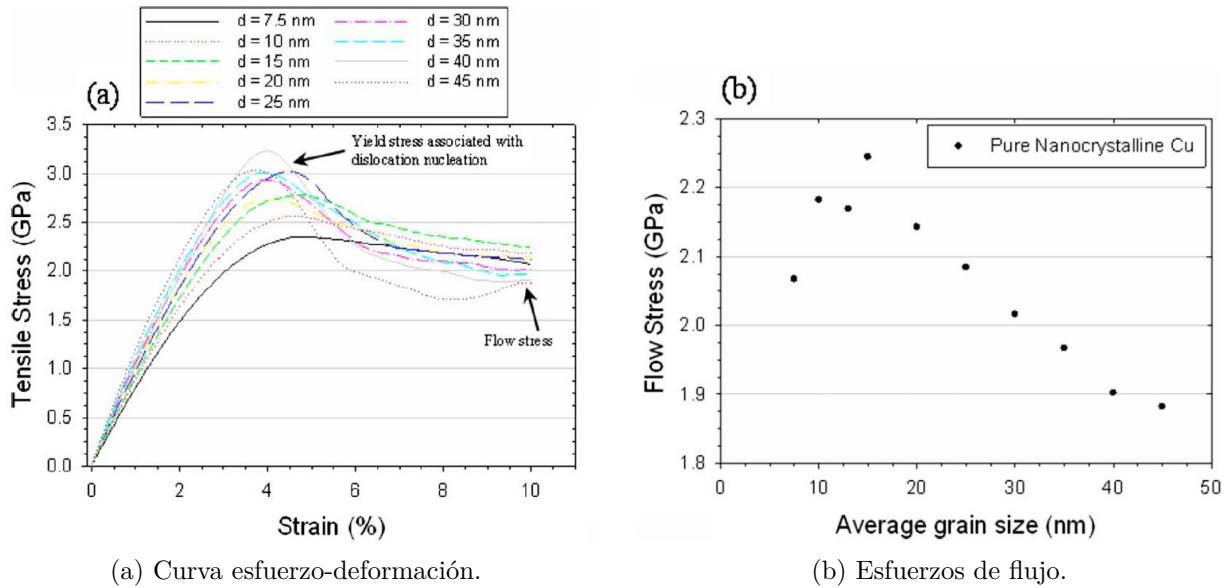


Figura 6.5: Simulaciones realizadas por Spearot, se muestra la curva esfuerzo-deformación obtenida. [26]

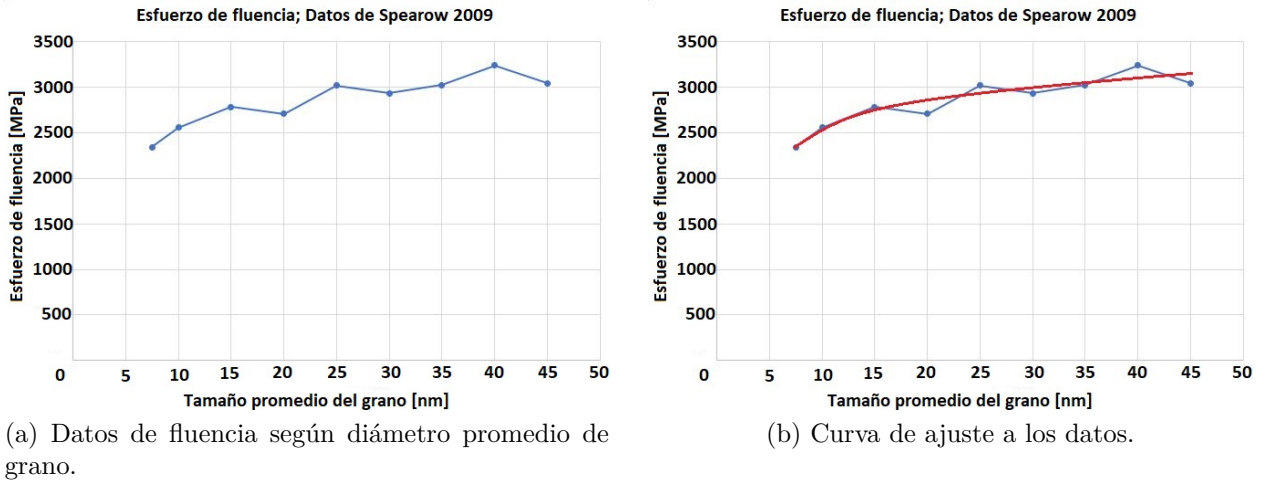


Figura 6.6: Datos de esfuerzo de fluencia, obtenidos a partir de los estudios realizados por Spearot, en 2009. gráfico elaboración propia. [26]

De la figura 6.6(b), se observa un continuo decrecimiento en lo que sería el límite de fluencia, el autor lo define como el máximo obtenido en las curvas de esfuerzo deformación, que representa la emisión parcial de dislocaciones, en un sistema originalmente necesitado de dislocaciones. [26]

En 2014, Zhou [27], estudio la influencia de la forma y el tamaño de grano en los mecanismos de deformación del cobre nanocrystalino. Para el esfuerzo de flujo (promedio del esfuerzo

entre 12 y 20% de deformación), se observan 3 zonas; la primera, para  $d \approx 20-53$  nm, en la cual se tiene una relación de Hall-Petch, se aprecia la aparición de maclas y dislocaciones extendidas; la segunda, para  $d \approx 8-20$  nm, además de la aparición de maclas, aparece el proceso inverso, desmaclado, como mecanismo de deformación competente, la pendiente decrece en esta zona; la tercera, bajo  $d \approx 8$  nm, donde la deformación ocurre mayormente en los bordes de grano, se observa rotación de granos, para reacomodar los esfuerzos producidos por el deslizamiento en bordes de grano, no se observa la aparición de maclas para estas muestras (ver figura 6.7).

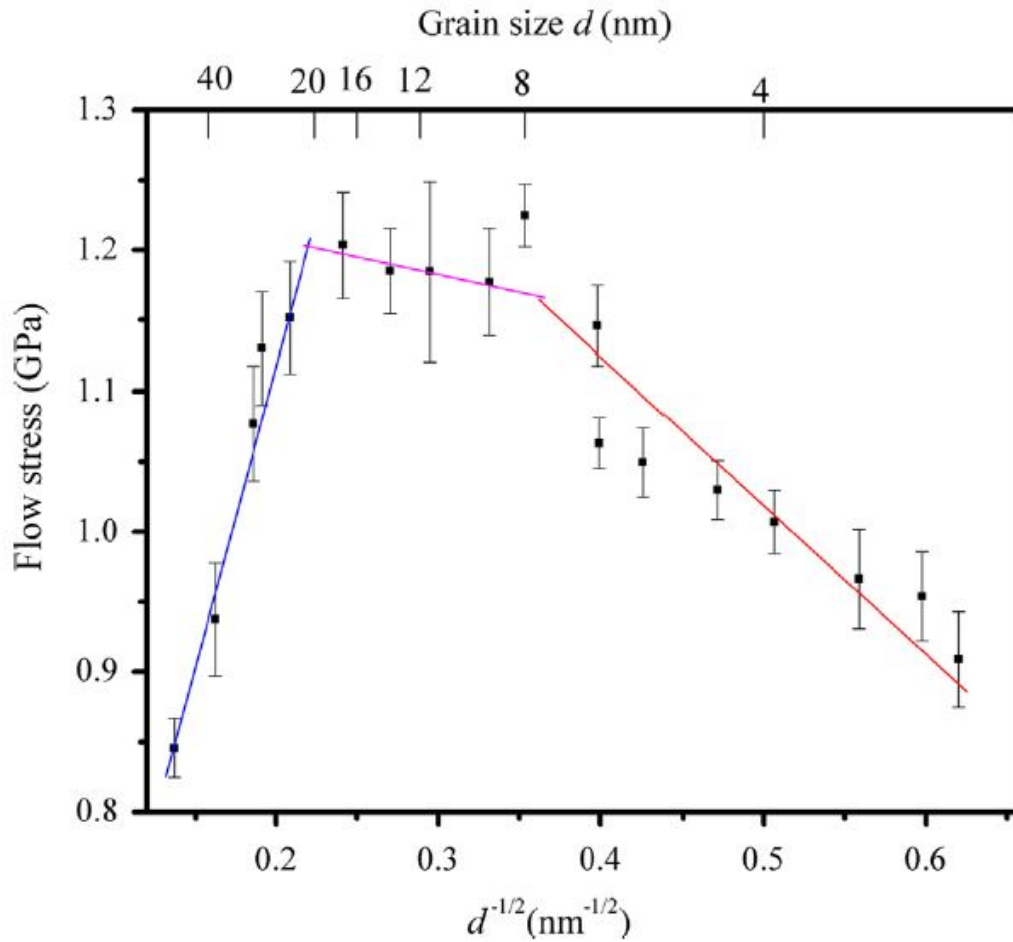


Figura 6.7: Gráfico de esfuerzo de flujo versus tamaño de grano, se distinguen 3 zonas separadas por color. [27]

Una conclusión relevante, al analizar granos esféricos y granos cilindros, fue que el esfuerzo de flujo, como es posible apreciar en la figura 6.8, no tiene correlación con la forma de los granos, indicando que para distintas formas de grano el mecanismo de deformación es el mismo. [27]



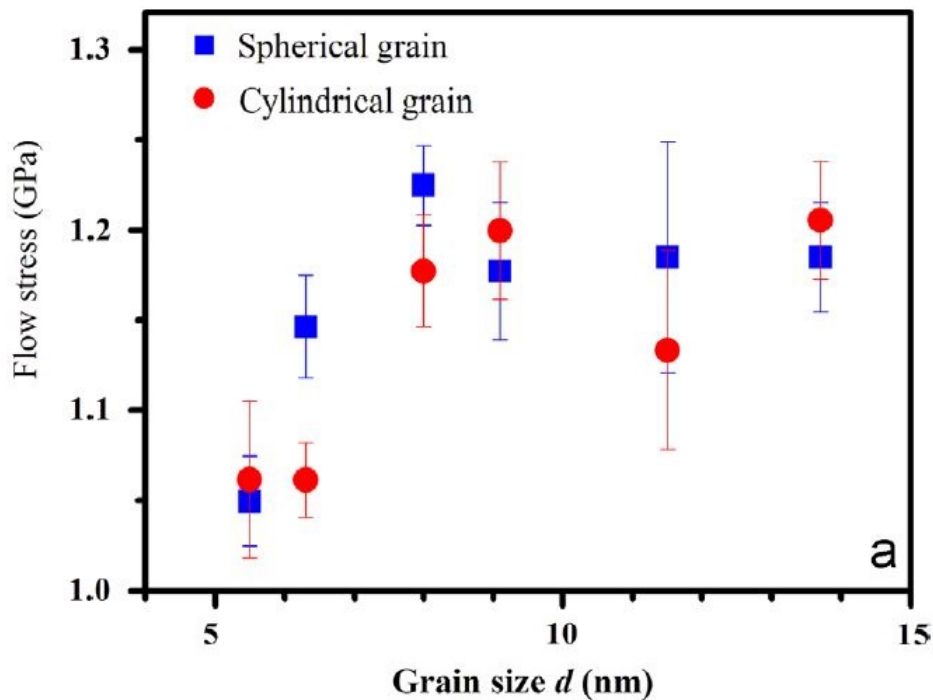


Figura 6.8: Esfuerzo de flujo versus tamaño de grano, para muestras con diferentes formas de grano. [27]

Un estudio realizado mediante simulación dinámica, por Rida [28] en 2017, da cuenta del efecto del tamaño de grano en las propiedades mecánicas del cobre nanocristalino. Las muestras son formadas a través del método de enfriamiento en fusión, el cual, consiste en calentar a  $2000^{\circ}\text{K}$  una muestra de cobre monocristalino y luego está es enfriada hasta una temperatura de  $300^{\circ}\text{K}$ , generándose una muestra policristalina, en la figura 6.9 es posible observar una muestra generada de esta manera, con tamaño de grano  $\approx 8,91$  nm. Para caracterizar la muestra se utiliza el parámetro centro simétrico (por sus siglas en inglés, CSP), el cual, aumenta si se distorsiona la red que rodea al átomo, así un átomo perfectamente ordenado tiene un CSP de 0.

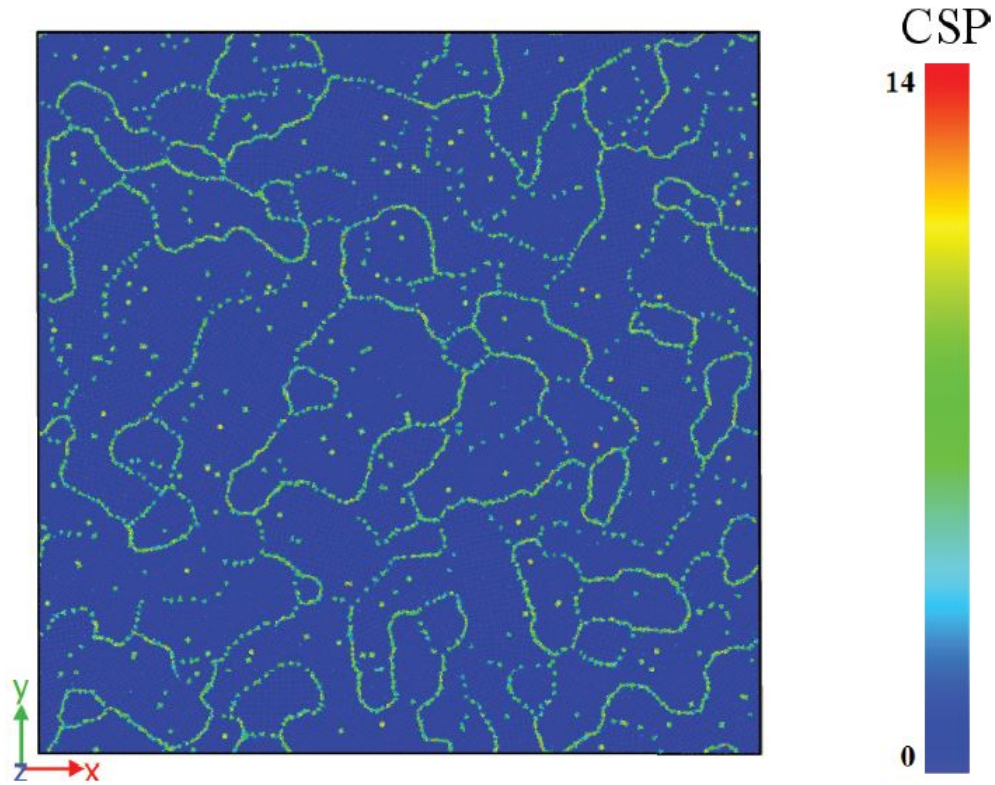


Figura 6.9: muestra de cobre nanocristalina con  $d \approx 8,91nm$ , obtenida por medio del método de enfriamiento en fusión. Los átomos azules están en perfecta posición FCC. [28]

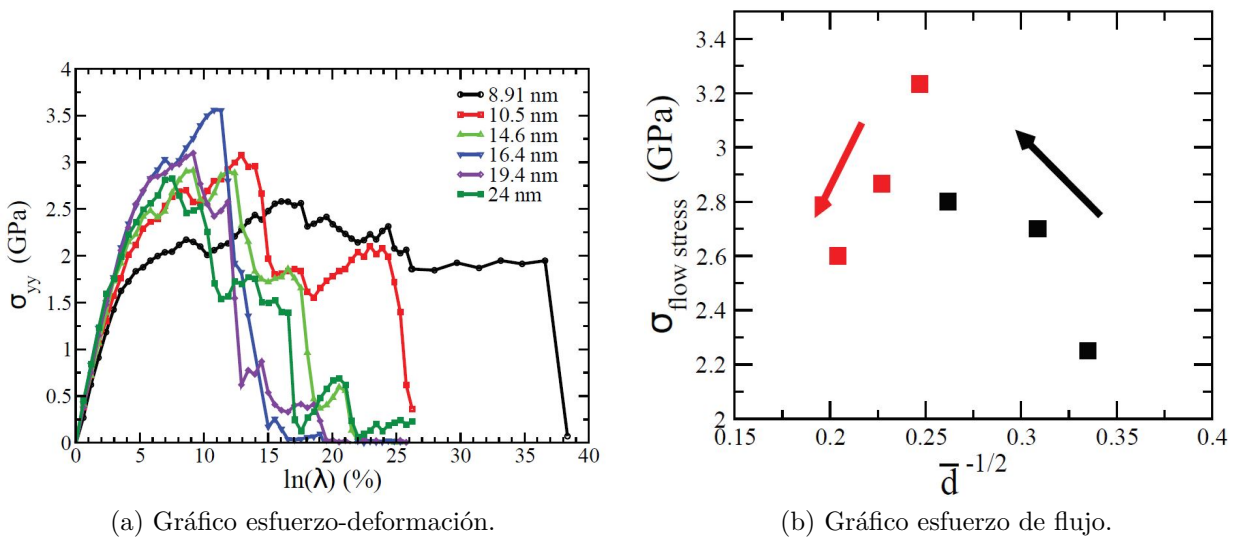
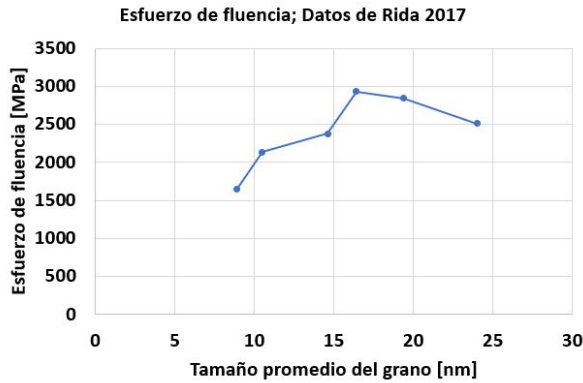


Figura 6.10: Gráfico esfuerzo-deformación y esfuerzo de flujo promedio según tamaño de grano. [28]

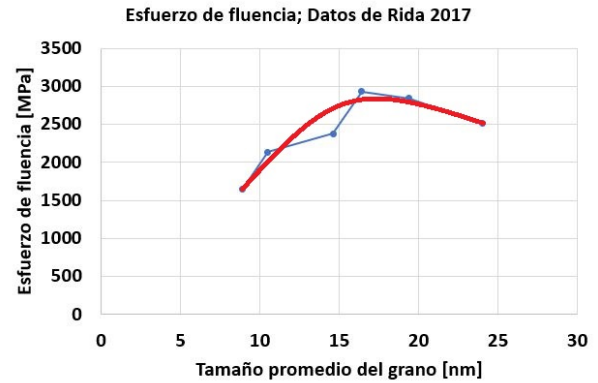
A partir de la figura 6.10 (a), se calcula el esfuerzo de fluencia utilizando el método gráfico, trazando una paralela a 0,2% de deformación hasta cortar con la curva, los datos obtenidos se muestran en la figura 6.11 y en la tabla 6.2.

Tabla 6.2: Esfuerzo de fluencia según tamaño de grano, datos obtenidos de Rida et al. 2017. [28]

Tamaño de grano [nm]	Esfuerzo de fluencia [MPa]
24	2513
19,4	2842
16,4	2933
14,6	2375
10,5	2133
8,91	1650



(a) Datos de fluencia según diámetro promedio de grano.



(b) Curva de ajuste a los datos.

Figura 6.11: Datos de esfuerzo de fluencia, obtenidos a partir de los estudios realizados por Rida, en 2017. [28]

Conclusiones relevantes presentes en este estudio:

- Las simulaciones dinámicas moleculares son una gran herramienta para estudiar el comportamiento de los nanomateriales, además, el método de enfriamiento en fusión ha demostrado generar muestras realistas que incluyen dislocaciones y vacancias de los materiales reales.
- Para tamaños de grano menores a 16 nm se tiene una relación de Hall-Petch inversa implicando una transición hacia deslizamientos de borde de grano.
- Para tamaños de grano sobre 16 nm se tiene una relación de Hall-Petch. Se distingue una transición entre 16 y 20 nm.

## 6.2. Efecto de la velocidad de deformación

El efecto de la velocidad de deformación  $\left(\frac{d\epsilon}{dt}\right)$  de la muestra sobre el límite de fluencia, es un aspecto importante a considerar, por dos motivos; primero, al reducir la velocidad de deformación de la muestra, la cantidad de recursos computacionales necesarios para recrear

una simulación aumenta y por ende también el tiempo de cada simulación; segundo, variar la velocidad de deformación tiene un efecto en la curva de esfuerzo-deformación.

Schiotz [24] en 1999, estudio la influencia de distintas velocidades de deformación en una muestra de cobre con grano ultra fino ( $d \approx 300nm$ ), en la figura 6.12 se puede observar una fuerte dependencia de la curva esfuerzo-deformación para velocidades de deformación sobre  $1 \cdot 10^9 s^{-1}$ , bajo este valor, la dependencia de la curva esfuerzo-deformación es menor.

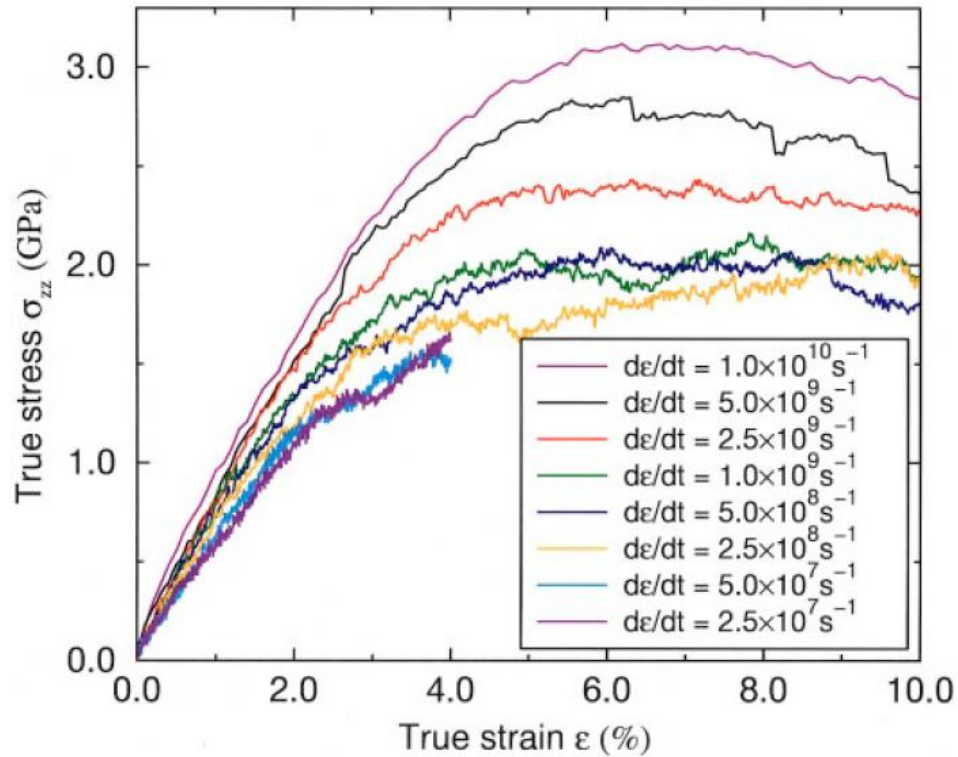


Figura 6.12: Efecto de la variación de la velocidad de deformación a  $300^\circ K$  y  $d \approx 300nm$ ; las dos simulaciones con menor velocidad de deformación se detuvieron al 4% de deformación. [24]

Schiotz [29] en 2004, realizando simulaciones a una velocidad de deformación 10 veces menor que las realizadas en 2003, obtuvo una reducción de 15% en el esfuerzo de flujo de las muestras a mismo tamaño de grano, como es posible ver en la figura 6.13.

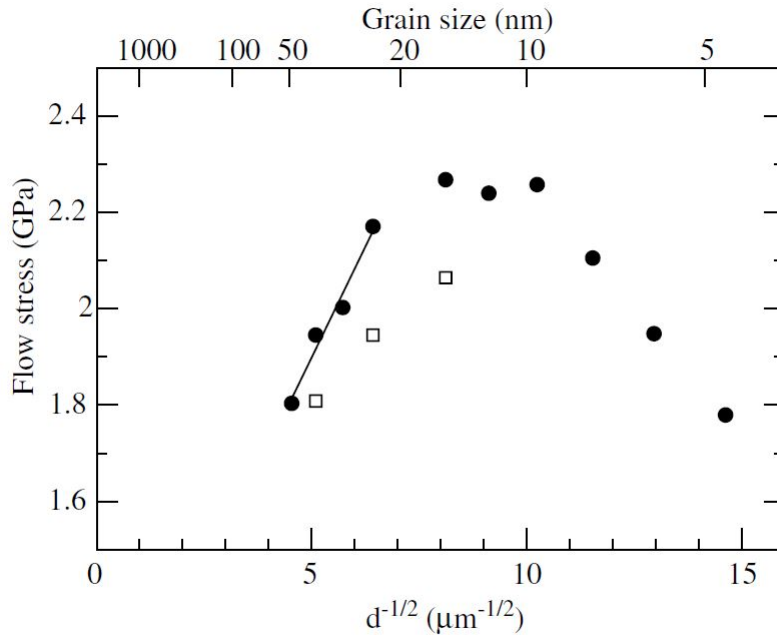


Figura 6.13: Comparación entre simulaciones, los cuadrados blancos tienen una velocidad de deformación 10 veces menor que la de los puntos negros. [29]

### 6.3. Transición a deslizamiento por bordes de grano

Varios autores sostienen que existe una transición desde la apilación de dislocaciones hacia el deslizamiento por borde de grano, a medida que se disminuye el tamaño de grano. Esto se basa en que, a tamaños de grano de pocos nanómetros, la proporción de átomos presentes en la región intercrystalina es mayor, por lo que los mecanismos de deformación presentes en esta zona toman una mayor relevancia a escala global.

Swygenhoven [30, 31, 32, 33] desarrolló en profundidad este tema, a través de simulaciones dinámicas molecular en metales FCC (cobre y níquel), enfocándose en el lugar de aparición de dislocaciones, con muestras de tamaños de grano en el rango 3-12 nm.

Como se puede ver en la figura 6.14, donde los puntos grises, representan átomos ordenados en FCC (zona intragranular); puntos verdes, representan átomos coordinados (bordes de grano); puntos azules, representan átomos no coordinados (bordes de grano); puntos rojos, corresponden a átomos ordenados en planos HCP, por lo tanto, corresponden a fallas de apilamiento. Se aprecia tanto un plano de deslizamiento dentro de un borde de grano, en la zona inferior de la imagen (línea roja) y además es posible observar líneas y puntos rojos en los bordes de grano, observándose, por lo tanto, ambos mecanismos de deformación.

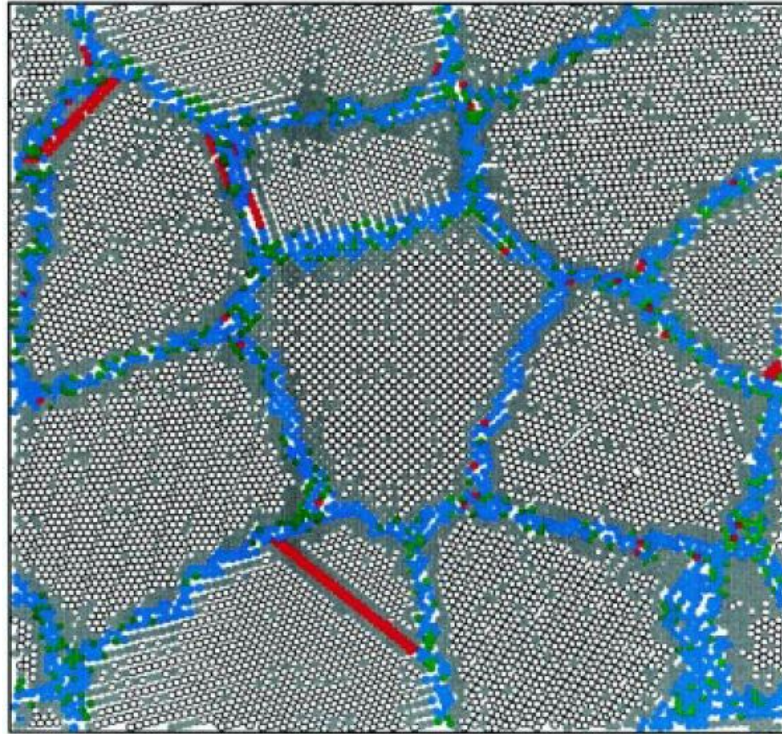


Figura 6.14: Muestra de níquel con  $d \approx 12$  nm, deformada a una velocidad de  $3 \cdot 10^7 [s^{-1}]$ , hasta una deformación de 1.4%. [30]

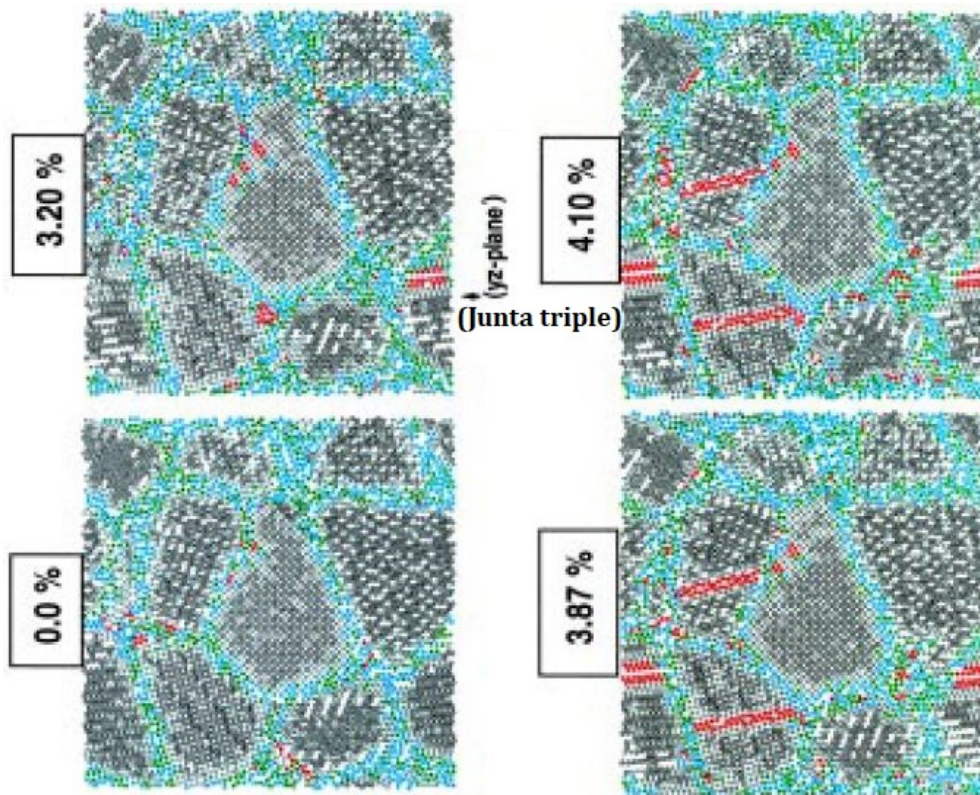


Figura 6.15: Desplazamiento de átomos en muestra de cobre con  $d \approx 8$  nm, a distintas deformaciones. [30]

Las muestras inician casi libre de defectos (ver figura 6.15 al 0% de deformación), luego al 3,2% de deformación se observa la aparición de una dislocación en una junta triple, en la figura 6.16 se observa el plano Y-Z de esta junta triple, donde inicia la deformación. Al continuar deformando la muestra se observa la aparición de fallas de apilamiento al interior de los granos, así como actividad de dislocaciones en los bordes de grano.

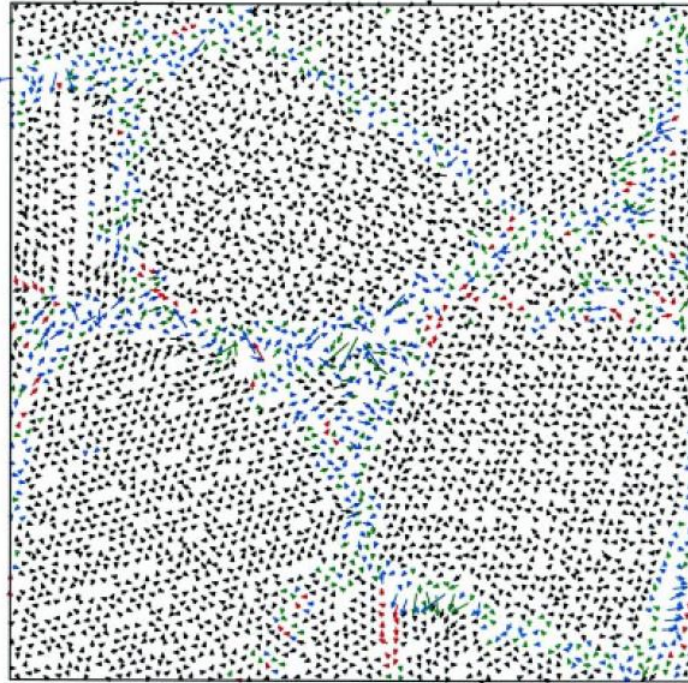


Figura 6.16: Muestra de cobre  $d \approx 8$  nm al 3,2% de deformación, vista auxiliar, plano Y-Z. [30]

Bajo los 12 nm para el níquel, no se encontraron fallas de planos de deslizamientos. De manera similar para el cobre bajo 8 nm tampoco se aprecian fallas de este tipo, como es posible ver en la figura 6.17, para el cobre de tamaño de grano promedio 5 nm y 3,2% de deformación, se muestra una deformación en torno a los bordes de grano, sin actividad de dislocaciones dentro del grano.

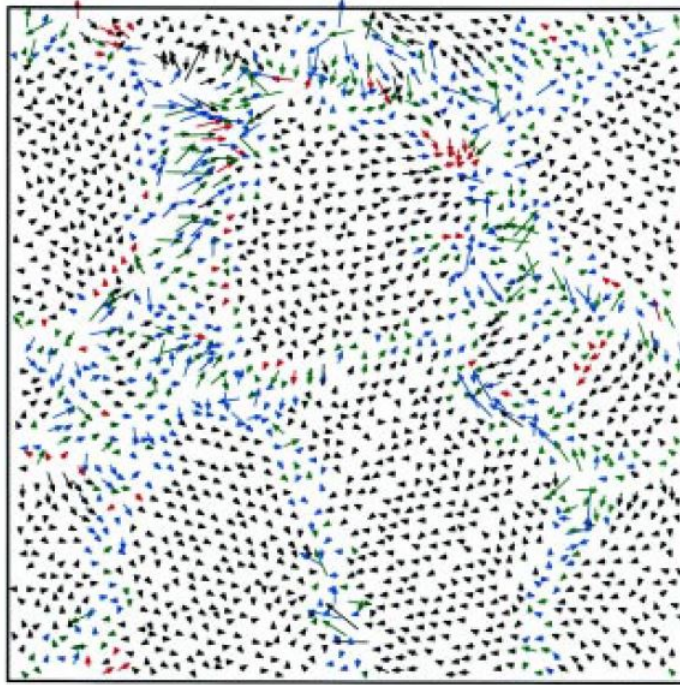


Figura 6.17: Desplazamiento de los átomos en muestra de cobre con  $d \approx 5$  nm y deformación de 3,2%. [30]

Entre las conclusiones más relevantes obtenidas por Swygenhoven [30, 31], se encuentra que existe un cambio de mecanismo de deformación a medida que disminuye el tamaño promedio de grano[32], activándose el deslizamiento por borde de grano y siendo este el principal mecanismo de inicio en la deformación, especialmente en las juntas triples. Además, existe una importante actividad atómica discreta. [33]



# Capítulo 7

## Discusión

La relación de Hall-Petch, predice acertadamente el comportamiento del límite de fluencia del cobre, en el rango nanométrico; esta relación se cuestionó por primera vez en 1989 por Chokshi [9]], quien mostró que al disminuir el tamaño de grano, disminuía el límite de fluencia, en el rango nanométrico. Esto en muestras de cobre con tamaños de cristalita nanométricos. Estos resultados se asociaron en principio a deformación producida por Coble creep.

El primer modelo en incluir el Coble creep, fue el modelo de Masumura [10], el que considera un cruce entre el mecanismo de apilación de dislocaciones y Coble creep, además de un tamaño de grano crítico donde el límite de fluencia es máximo. Este modelo fue posteriormente generalizado por Pande [16].

Al comparar muestras de cobre de tamaño micrométrico versus nanométrico, se ve un aumento en el límite de fluencia de las muestras nanométricas (Nieman [14] y Champion [21]); en el rango nanométrico, se reporta un aumento del límite de fluencia al disminuir el tamaño de grano pero con una desviación de la relación de Hall-Petch (Nieman [14], Gerstman [19], Siow [22], Uribe [17]) y un aumento del límite de fluencia con un máximo en torno a 22-26 nm, correspondiente a datos de tracción (Sanders [11]).

El efecto de porosidad en las muestras genera una disminución en el límite de fluencia (Youngdahl [20]); en ensayos de tracción el efecto de la porosidad se incrementa, a su vez, una baja presión de compactación al momento de fabricar muestras a partir de polvos conlleva a mayor porosidad (Sun [18]).

Datos obtenidos a partir de simulaciones dinámicas computacionales han permitido en los últimos años analizar de mejor manera el comportamiento del cobre, a partir del esfuerzo de flujo. Se reporta un aumento del esfuerzo de flujo al disminuir el tamaño de grano, hasta el tamaño de grano crítico, donde se da un cambio de pendiente en torno a 9-15 nm [25]; 15 nm [26]; 20 nm [27]; 16,4 nm [28]. A menores tamaños de grano se da una sustancial disminución del esfuerzo de flujo [24, 27, 28]. Este cambio de comportamiento en el esfuerzo de flujo se explicaría debido a un cambio en el mecanismo de deformación imperante.

Los datos de límite de fluencia entregados por estas simulaciones muestran resultados dispares, mientras que Spearot [26] muestra una pequeña y constante tendencia a la baja mientras disminuye el tamaño de grano; Rida [28] muestra un alza con la disminución del

tamaño de grano, hasta un tamaño de grano crítico de 16,4 nm y en concordancia con el límite de flujo, al continuar reduciendo el tamaño de grano, el límite de fluencia baja abruptamente. Por otra parte, Schiotz [25] muestra que al disminuir el tamaño de grano existe una curva de bañera entre 48,6 y 12 nm; bajo este rango se muestra una fuerte disminución del límite de fluencia.

El esfuerzo que se obtiene aumenta con el aumento de la velocidad de deformación a la que se somete; simulaciones por sobre  $\dot{\epsilon} = 1 \cdot 10^9 [s^{-1}]$  se ven altamente afectadas por este parámetro, aumentando considerablemente el esfuerzo obtenido en la simulación, mientras que por debajo de este límite la diferencia es menor pero no despreciable; Schiotz demostró que al disminuir la velocidad de deformación desde  $\dot{\epsilon} = 5 \cdot 10^8 [s^{-1}]$  a  $5 \cdot 10^7 [s^{-1}]$ , el esfuerzo de flujo también disminuye, mostrando una disminución entre 7,7% y 9,3%.

Por medio de simulación dinámica molecular se ha estudiado el cambio en el mecanismo de deformación de los materiales FCC; en el caso del cobre, se tiene deformación por dislocaciones intragranulares, pero al disminuir el tamaño de grano a  $d \approx 8$  nm se aprecia una transición hacia deslizamiento por borde de grano y absorción y emisión de dislocaciones en bordes de grano, con un especial énfasis en las juntas triples, donde se inicia la deformación principalmente por deslizamiento en bordes de grano. [30, 31, 32, 33]

# Capítulo 8

## Conclusiones

Existen 3 regímenes de comportamiento distinto del límite de fluencia versus el tamaño de grano; el primer régimen, que abarca hasta tamaños de grano de  $\approx 100$  nm, donde los datos se ajustan a la relación de Hall-Petch; el segundo régimen, donde el límite de fluencia continua en aumento pero no según la relación de Hall-Petch, se extiende hasta el tamaño de grano crítico, donde se alcanza un máximo en el límite de fluencia; el tercer régimen, bajo el tamaño de grano crítico, donde el valor del esfuerzo de fluencia disminuye.

Hay una falta de estudios que abarquen un gran rango de tamaños de cristalita, por este motivo se recurre a comparar estudios de diferentes autores, los cuales, tienen distintos métodos de fabricación y tipos de ensayos, sin embargo, existen similitudes y tendencias similares de las muestras. Al reducir el tamaño de grano, se observa un aumento del límite de fluencia hasta un tamaño de grano crítico, entre 10 y 25 nm, presentando un máximo y posteriormente una rápida disminución del límite de fluencia.

Los estudios realizados a través de simulación computacional dinámica, han sido claves en los últimos años para comprender los mecanismos de deformación presentes en materiales FCC. Las simulaciones muestran que efectivamente existe un tamaño de grano crítico, en torno a  $d \approx 15-20$  nm, a partir del cual, hay un solapamiento entre apilamiento por dislocaciones y deslizamiento en borde de grano. Esto es coherente con lo observado en los estudios de Schiotz [25], Van Swygenhoven [31], Spearot [26], Zhou [27] y Rida [28]. Al reducir el tamaño de grano, aumenta la región intercrystalina y a su vez, las juntas triples [15], en las cuales se inicia el proceso de deformación, explicando el cambio en el mecanismo de deformación predominante [31].

# Bibliografía

- [1] K.S. Kumar, S. Suresh, M.F. Chisholm, J.A. Horton, and P. Wang. *Deformation of electrodeposited nanocrystalline nickel. Acta Materialia*, 51:387–405, 2003.
- [2] X.Z. Liao, J.Y. Huang, Y.T. Zhu, F. Zhou, and E.J. Lavernia. *Nanostructures and deformation mechanisms in a cryogenically ball-milled Al–Mg alloy. Philosophical magazine*, 83(26):3065–3075, 2003.
- [3] W.D. Callister. *Ciencia e Ingeniería de los Materiales*. Reverté, Barcelona, 2013.
- [4] M. Cherkaoui and L. Capolungo. *Atomistic and Continuum Modeling of Nanocrystalline Materials, Deformation Mechanisms and Scale Transition*. Springer, New York, 2009.
- [5] E.O. Hall. *The deformation and ageing of mild steel: III discussion of results. Proc. Phys. Soc., Sect. B*, 64:747, 1951.
- [6] N.J. Petch. *The cleavage strength of polycrystals. J. Iron Steel Institute*, 174:25–28, 1953.
- [7] Z.C. Cordero, B.E. Knight, and C.A. Schuh. *Six decades of the Hall-Petch effect - a survey of grain-size strengthening studies on pure metals. Progress in Materials Science*, 61(8):493–512, 2016.
- [8] I. Brooks, P. Lin, G.D. Hibbard G. Palumbo, and U. Erb. *Analysis of hardness-tensile strength relationships for electroformed nanocrystalline materials. Materials Science and Engineering*, 491:412–419, 2008.
- [9] A.H. Chokshi, A. Rosen, J. Karch, and H. Gleiter. *On the validity of the hall-petch relationship in nanocrystalline materials. Scripta Metallurgica*, 23(10):1679–1684, 1989.
- [10] R.A. Masumura, P.M. Hazzledine, and C.S. Pande. *Yield stress of fine grained materials. Acta materialia*, 46(13):4527–4534, 1998.
- [11] P.G. Sanders, J.A. Eastman, and J.R. Weertman. *Elastic and tensile behaviour of nanocrystalline copper and palladium. Acta materialia*, 45(10):4019–4025, 1997.
- [12] M.A. Meyers, A. Mishra, and D.J. Benson. *Mechanical properties of nanocrystalline materials. Progress in Materials Science*, 51:427–556, 2005.
- [13] R.Raj and M.F. Ashby. *On grain boundary sliding and diffusional creep. Metallurgical transactions*, 2:1113–1127, 1971.
- [14] G.W. Nieman and J.R. Weertman. *Mechanical behavior of nanocrystalline Cu and Pd. Journal of Materials Research*, 6(5):1012–1027, 1991.
- [15] C. Suryanarayana. *Structure and properties of nanocrystalline materials. Bulletin of Materials Science*, 17(4):307–346, 1994.

- [16] C. Pande and K. Cooper. *Nanomechanics of Hall-Petch relationship in nanocrystalline materials. Progress in Materials Science*, 54:689–706, 2009.
- [17] Felipe Uribe. *Influencia del tamaño de grano en el límite de fluencia en compresión del cobre. Trabajo de título de Ing. Civil Mecánica, departamento de ingeniería mecánica. Universidad de Chile, Santiago de Chile*, 2017.
- [18] Xiangcheng Sun, R. Reglero, Xiukui Sun, and M. Jose. Yacaman. *Microhardness of bulk and higher density nanocrystalline copper obtained by hot compaction. Materials Chemistry and Physics*, 63:82–87, 2000.
- [19] V.Y. Gerstman, M. Hoffmann, H. Gleiter, and R. Birringer. *The study of grain size dependence of yield stress of copper for a wide grain size range. Acta Metallurgica*, 42(10):3539–3544, 1994.
- [20] C.J. Youngdahl and P.G. Sanders. *Compressive yield strengths of nanocrystalline Cu and Pd. Scripta Materialia*, 37(6):809–813, 1997.
- [21] Y. Champion, S. Guérin-Mailly, J.L. Bonnentien, and P. Langlois. *Fabrication of bulk nanostructured materials from metallic nanopowders: structure and mechanical behaviour. Scripta Materialia*, 44:1609–1613, 2000.
- [22] K. Siow, A. Tay, and P. Oruganti. *Mechanical properties of nanocrystalline copper. Materials Science and Technology*, 20:285–294, 2003.
- [23] G.Z. Voronoi. *Recherches sur les paralléloèdres primitifs. Journal für die reine und angewandte Mathematik*, 134:198–287, 1908.
- [24] J. Schiotz, T. Vegge, F.D. Di Tolla, and K.W. Jacobsen. *Atomic-scale simulations of the mechanical deformation of nanocrystalline metals. Physical review*, 60(17):11971–11983, 1999.
- [25] J. Schiotz and K.W. Jacobsen. *A maximum in the strength of nanocrystalline copper. Science*, 301:1357–1359, 2003.
- [26] D.E. Spearot and D.L. McDowell. *Atomistic modeling on grain boundaries and dislocation processes in metallic polycrystalline materials. Journal of Engineering Materials and Technology*, 131(041204):1–9, 2009.
- [27] K. Zhou, B. Liu, Y. Yao, and K. Zhong. *Effects of grain size and shape on mechanical properties of nanocrystalline copper investigated by molecular dynamics. Materials science and engineering*, 615:92–97, 2014.
- [28] A. Rida, A. Makke, E. Rouhaud, and M. Micoulaut. *Influence of grain size on the mechanical properties of nano-crystalline copper; insights from molecular dynamics simulation. American institute of Physics*, 1896(160012):1–5, 2017.
- [29] J. Schiotz, T. Vegge, F.D. Di Tolla, and K.W. Jacobsen. *Atomic-scale modeling of plastic deformation of nanocrystalline copper. Scripta Materialia*, 51:837–841, 2004.
- [30] H. Van Swygenhoven, M. Spaczer, and A. Caro. *Microscopic description of plasticity in computer generated metallic nanophase samples: a comparison between Cu and Ni. Acta Materialia*, 47(10):3117–3126, 1999.
- [31] H. Van Swygenhoven, M. Spaczer, A. Caro, and D. Farkas. *Competing plastic deforma-*

*tion mechanisms in nanophase metals. Physical review*, 60(1):22–25, 1999.

- [32] H. Van Swygenhoven, A. Caro, and D. Farkas. *A molecular dynamics study of polycrystalline fcc metals at the nanoscale: grain boundary structure and its influence on plastic deformation. Materials science and engineering*, 309-310:440–444, 2001.
- [33] H. Van Swygenhoven and P.M. Derlet. *Grain-boundary sliding in nanocrystalline fcc metals. Physical review*, 64(224105):1–9, 2001.