



Relación estructura–propiedad en vidrios metálicos

Tesis
entregada a la
Universidad de Chile
en cumplimiento parcial de los requisitos
para optar al grado de
Doctor en Ciencias con mención en Física
Facultad de Ciencias

por

Matías Fernando Sepúlveda Macías

Octubre, 2018

Directores de Tesis: **Dr. Gonzalo Gutiérrez Gallardo**
Dr. Fernando Lund Plantat

FACULTAD DE CIENCIAS
UNIVERSIDAD DE CHILE

INFORME DE APROBACIÓN
TESIS DE DOCTORADO

Se informa a la Escuela de Postgrado de la Facultad de Ciencias que la Tesis de Doctorado presentada por el candidato

Matías Fernando Sepúlveda Macías

ha sido aprobada por la Comisión de Evaluación de la Tesis como requisito para optar al grado de Doctor en Ciencias con mención en Física, en el examen de Defensa de Tesis rendido el día 27 de Septiembre de 2018.

Directores de Tesis

Dr. Gonzalo Gutiérrez

Dr. Fernando Lund

Comisión de Evaluación de la Tesis

Dr. Eduardo Bringa

Dr. Alvaro Núñez

Dr. Ricardo Ramirez

A mi padre Manuel y mi hija Antonia

BIOGRAFÍA



Nací en Buin, Santiago el 12 de Agosto de 1990. Ingresé al programa de Licenciatura en Ciencias con mención en Física en la Universidad de Chile en 2009. El año 2012! realicé la unidad de investigación titulada “simulación computacional de vidrios metálicos” bajo la supervisión del Dr. Gonzalo Gutiérrez, la cual despertó en mi el interés en este tipo de materiales. Desde entonces, el estudio de vidrios metálicos consumió la mayor parte del final de mi Licenciatura y motivo por el cual decidí ingresar al programa de Doctorado en Física el año 2014. Junto al desarrollo en la investigación científica, he tenido un constante interés en ayudar a los diversos cursos que se realizan en el departamento de Física de la Facultad de Ciencias de la Universidad de Chile, contando a la fecha con 13 ayudantías desde Introducción a la Mecánica hasta Mecánica Cuántica.

AGRADECIMIENTOS

Este trabajo fue posible gracias al constante apoyo y compañía de muchas personas. Para comenzar agradezco a mis padres. A mi papá Manuel, que a pesar de su temprano fallecimiento, siempre fue un motor de ejemplo a seguir, espero que estes donde estes sientas este trabajo como parte tuyo. A mi madre Doris, por absolutamente todo lo que me entregas, tus cariños y retos, por protegerme, guiarme y acompañarme en este camino. A mi hija Antonia, por lejos ser lo más grande de este mundo, por ser mi luz y mi vida entera. A mi pareja y futura madre del pequeño Salvador, Maribel, por el aguante y soporte que has sido para mi desde que te conocí. A mi gran amigo Cristopher por estar siempre apoyando, compartiendo noches de escritura conmigo, los torneos de cartas Pokémon, gracias por permitirme formar parte de tu vida. A mi familia, cada uno de ustedes son parte fundamental de mis alegrías y tristezas, de mis victorias y derrotas, a los Díaz–Macías, Macías–Zenteno, Macías–Alvarado, Macías–Gutiérrez, Macías–Cáceres gracias infinitas. Sin duda alguna a Jeannette Arevalo, mi amiga, confidente y mi tía, por alojarme en momentos difíciles, por obligarme a comer, vivir, sentir. Por aquellas noches de larga conversación y esas largas noches de llanto y risa. A los Echeverría–Arevalo, Pino–Echeverría, al Paul/kiko, mi tía Evelyn.

Parte importante de mi vida y el desarrollo de esta tesis fue posible gracias a mis amigos/primos, la Naty mi hermanita de la vida y el corazón, el pelao, el juaco, martín, gabriel, el namek!, son la mejor amistad que podría tener. A mi hermano Daniel, el porongo, siempre apoyando y acompañando en todo, por los partidos del Cacique en tu casa, por las idas al templo. A mi hermano Gonxi por soportarme en mis peores días, en mis mayores alegrías y tristezas.

A mis compañeros de licenciatura, a Renzo por el duro camino que recorrimos juntos en la carrera, al Carlos y Raul por aparecer en ese camino, formar parte

de nuestro grupo y seguir hasta hoy con esta linda amistad. A ti Maricarmen, por aparecer en mi vida y apoyarme y aguantarme. A todos los que formaron parte de mi crecimiento como persona y profesional, Fernando Vera, Jaime Clark, Larry, la Vicky, la Norma.

Agradezco profundamente a mi segunda (o primera) casa, el departamento de Física DFC, a todos los profesores que tuve en la Licenciatura-Doctorado, por sus consejos, educación y compromiso con la Ciencia. A mi director de tesis Gonzalo Gutiérrez por ser un grán apoyo, por preocuparse por mi, mi carrera y mi vida personal. Por toda la enseñanza que me transmitió, sin duda alguna un gran científico, una gran persona y un gran colega. A mi co director Fernando Lund, en primer lugar por aceptar ser parte de este desafío y en segundo lugar por su constante interés en el desarrollo de este trabajo. A Albaret Tristan por recibirme dos meses en Lyon–Francia para apoyar la investigación de esta tesis. Finalmente agradezco a CONICYT por el financiamiento de los estudios de Doctorado Nacional 2014.

Para todos y cada uno de las personas que forma parte de mi vida. Gracias por ser parte de este largo y entretenido proceso.

Índice general

1. Introducción	1
1.1. Vidrios metálicos	2
2. Simulaciones computacionales	10
2.1. Dinámica molecular	10
2.2. Potencial interatómico	12
2.3. Cálculo de propiedades macroscópicas	13
2.3.1. Tensor de esfuerzos	13
2.3.2. Deformación de Von Mises	14
3. Teoría de Elasticidad , Mecánica del Continuo e Inclusiones de Eshelby	16
3.1. Introducción a teoría de elasticidad	17
3.2. El problema de la inclusión de Eshelby	20
3.2.1. Planteamiento del problema	20
3.2.2. Las funciones $\varphi(\vec{r})$ y $\psi(\vec{r})$	25
3.2.3. Inclusión esférica en un medio isotrópico	27
3.2.4. Inclusión circular en un medio isotrópico	28
3.2.5. Solución del campo de desplazamiento constreñido	30

4. Bandas de corte y la respuesta mecánica de nanohilos de vidrio metálico	37
4.1. Introducción	38
4.2. Metodología	40
4.3. Resultados y análisis	44
4.3.1. Tracción del nanohilo prístino	44
4.3.2. Estructura a nivel atómico como función de la deformación.	46
4.4. Tracción en un nanohilo con precipitado	56
4.4.1. Tamaño del precipitado y activación de zonas de transformación de corte	59
4.5. Conclusiones	65
5. Relación estructura–propiedad en el vidrio metálico $\text{Cu}_{50}\text{Zr}_{50}$	68
5.1. Introducción	68
5.2. Preparación del sistema y la deformación de cizalle	70
5.2.1. Desplazamiento no afín	72
5.2.2. Descriptores	73
5.3. Prueba de conceptos	75
5.3.1. Efecto de la temperatura	75
5.3.2. Influencia del tamaño de la muestra	80
5.4. Descripción local y global del $\text{Cu}_{50}\text{Zr}_{50}$ sometido a deformación de cizalle	83
5.4.1. Descripción local	85
5.4.2. Descripción local: Método de grano grueso	85
5.4.3. Descripción global: $\mathcal{R}_{\text{na}}^2$ y L5FS	87
5.5. Conclusiones	91

6. Modelo teórico del mecanismo de deformación de vidrios metálicos	94
6.1. Introducción	95
6.2. Modelo basado en la teoría de Eshelby	96
6.2.1. Tensor de esfuerzo	98
6.3. Simulación computacional para la obtención de eventos plásticos . . .	100
6.3.1. Identificación de eventos plásticos y obtención de módulos elásticos	102
6.3.2. Eventos plásticos: Desplazamiento no afín	104
6.3.3. Eventos plásticos: Energía potencial	107
6.3.4. Tamaño de los eventos plásticos para análisis de la energía . .	110
6.4. Ajuste del campo de desplazamiento mediante el modelo de inclusión de Eshelby	112
6.5. Ajuste de los campos de esfuerzo y deformación	114
6.6. Conclusiones	117
7. Conclusiones	119
7.1. Trabajo futuro	122
 Apéndices	 123
A. Termostatos	124
A.1. Termostatos	124
 B. Parámetro de von Mises	 126

RESUMEN

Los vidrios metálicos son materiales amorfos que representan uno de los materiales más estudiados hoy en día debido a sus excelentes propiedades y su promesa tecnológica para aplicaciones prácticas. Debido a su estructura atómica desordenada, los modelos basados en dislocaciones que controlan la deformación plástica en cristales no son aplicables y por tanto no existe un modelo capaz de explicar de forma eficaz la relación estructura–propiedad en vidrios metálicos. Dentro de este tema, la fractura frágil a temperatura ambiente es un problema sin resolver, haciendo imperativo tener un mayor entendimiento de la región elástica y plástica, con el objetivo de identificar el mecanismo detrás de esta transición y como se desarrolla (o inhibe) la plasticidad en estos materiales. Se ha planteado que la plasticidad se inicia por inhomogeneidades estructurales llamadas zonas de transformación de corte. Estas inhomogeneidades serían las responsables de generar volumen libre dentro del material e iniciar así la formación de las llamadas bandas de corte, que corresponden a defectos caracterizados por una estructura menos densa que la región del material sin deformación. En este campo se han desarrollado muchos estudios durante los últimos años, tanto experimentales como teóricos, con el objetivo de comprender el nacimiento y evolución de las bandas de corte. Una idea siempre presente es establecer una analogía de los fenómenos presentes en los vidrios metálicos con los defectos que ocurren en los cristales, por ejemplo, las dislocaciones. Sin embargo, ninguno de ellos ha sido concluyente. En esta tesis proponemos el estudio de la relación entre la estructura atómica y las propiedades mecánicas de vidrios metálicos. Abordamos este tema desde el punto de vista computacional y teórico, describiendo el comportamiento mecánico por medio de la teoría del continuo y el llamado problema de inclusión de Eshelby.

Se construyó un modelo teórico basado en inclusiones de Eshelby, capaz de explicar el comportamiento mecánico del vidrio metálico a través de la identificación de las zonas de transformación de corte como eventos plásticos modelados como un arreglo de inclusiones de Eshelby. Nuestro modelo teórico fue capaz de reproducir de manera exitosa la relación entre los campos de esfuerzo y deformación del material, donde fue posible obtener el módulo de cizalle y resistencia máxima a la deformación con errores inferiores al 4%. Así, las inclusiones de Eshelby entregan un sustento teórico a las zonas de transformación de corte y permiten caracterizar, a través del desplazamiento no afín, el comportamiento mecánico del vidrio metálico $\text{Cu}_{50}\text{Zr}_{50}$.

Esta tesis dio origen a las siguientes publicaciones:

- Onset of plasticity and its relation to atomic structure in CuZr metallic glass nanowire: A molecular dynamics study, M. Sepulveda-Macias, N. Amigo and G. Gutierrez, *Journal of alloy and compounds*: **655**, 357–363(2016).
- Martensitic transformation to monoclinic phase in bulk B2CuZr, N. Amigo, M. Sepulveda-Macias and G. Gutierrez, *Intermetallics*: **91**, 16–21 (2017).
- Tensile behavior of Cu50Zr50 metallic glass nanowire with a B2 crystalline precipitate, M. Sepulveda-Macias, N. Amigo and G. Gutierrez, *Physica B: Condensed Matter*: **531**, 64–69 (2017).
- Strain rate and temperature effect on Zr50Cu50 metallic glass under pure shear, M. Sepulveda-Macias, G. Gutierrez and F. Lund, *Journal of Physics: Conference Series*: **1043**, 012040 (2018).

Capítulo 1

Introducción

Los vidrios metálicos (o metallic glasses, MGs por sus siglas en inglés) se encuentran entre los materiales más estudiados en la actualidad, tanto desde el punto de vista experimental como teórico. Fue en 1960 cuando Pol Duwez, *et al.* [1], en el California Institute of Technology (Caltech), sintetizaron una aleación metálica de $\text{Au}_{80}\text{Si}_{20}$. Para la obtención de esta aleación fue necesario enfriar el material desde el líquido a una tasa de enfriamiento del orden de un millón de grados Celsius por segundo, con el objetivo de “congelar” los átomos en sus posiciones actuales y evitar así la cristalización del sistema. Debido a que los vidrios metálicos son compuestos sólidos, se tiende a pensar que estos pueden poseer algún tipo de estructura cristalina propia de los metales que los constituyen, sin embargo, los MGs no tienen tal orden, mas bien poseen una estructura atómica desordenada, que no sigue ningún patrón estrictamente repetitivo y es por ello que en la actualidad se les llama materiales amorfos o vidrios. Al respecto, para evitar ambigüedades, haremos la distinción entre ambos conceptos a partir de la definición dada en el libro “Bulk metallic glasses” de C. Suryanarayana y A. Inoue [2],

*“Un **vidrio** es cualquier sólido no cristalino que se obtiene a partir de un enfriamiento continuo desde el estado líquido, mientras que un **sólido amorfo** es cualquier*

material no cristalino que se obtiene por cualquier otro método, excepto el de enfriamiento continuo desde el estado líquido”

1.1. Vidrios metálicos

Los vidrios metálicos son aleaciones metálicas que tienen una estructura amorfa, y debido a eso, poseen propiedades únicas. Representan los materiales más estudiados, tanto desde el punto de vista experimental como teórico, debido a su promesa tecnológica para aplicaciones prácticas y la importancia científica que tiene la comprensión de la vitrificación de estos materiales [2]. Tienen una alta resistencia a la deformación y se ven como un metal: opaco, gris, brillante y liso. Los materiales como los MGs tienen propiedades de alto interés ingenieril, debido a propiedades tales como su alta resistencia a la deformación y resistencia a la corrosión, alta permeabilidad magnética, muy baja coercitividad e incluso son resistentes al daño por radiación [3–8]. Debido a sus excelentes propiedades mecánicas, físicas y químicas, los MGs tienen un gran potencial para aplicaciones estructurales y funcionales [9–12].

Al igual que los metales cristalinos, los vidrios metálicos conducen el calor y la electricidad, pero son mucho más resistentes mecánicamente pudiendo soportar grandes esfuerzos sin doblarse o abollarse, lo cual los convierte en materiales atractivos para la fabricación de bisturís, dispositivos electrónicos, tornillos, entre otros. Al subir la temperatura unos cientos de grados Celsius pueden deformarse fácilmente y al momento de enfriarlos recuperan sus propiedades mecánicas [2, 13], esto permite moldearlos en formas complejas en un solo paso.

Todas las propiedades mencionadas anteriormente provienen de su particular estructura atómica. La mayoría de los metales se presentan en la naturaleza como sólidos cristalinos, lo que significa que los átomos están alineados ordenadamente en

un patrón repetitivo que se extiende por todo el material. Si se calienta un sólido cristalino lo suficiente y se funde, los átomos se moverán libremente y de forma aleatoria para posteriormente, al enfriarlos, reorganizarse restableciendo el cristal. Sin embargo, al enfriar un metal fundido extremadamente rápido, los átomos no podrán encontrar su lugar de nuevo, en consecuencia el material es sólido pero con una estructura caótica, amorfa e interna de un líquido: esto es lo que se conoce como un vidrio metálico. Esta estructura amorfa otorga beneficios pero también debilidades. Por ejemplo, con la ausencia de bordes de grano se evitan los puntos débiles donde la mayoría de los metales son susceptibles a la corrosión o a la falla estructural ante una sollicitación externa. Por otro lado, al no presentar planos de deslizamientos ni dislocaciones, el material se hace muy frágil.

Los MGs tienen una resistencia máxima a la deformación σ_y mucho mayor y un límite elástico ϵ_y mayor (en ambos casos, más de un orden de magnitud) con respecto a su contraparte cristalina, donde si observamos la figura 1, podremos notar su comparación con polímeros, acero e incluso aleaciones de titanio, siendo los polímeros quienes comparten con los MGs un alto límite elástico mas no así su resistencia a la deformación. Estas propiedades se piensa que surgen como una consecuencia de la diferencia en los mecanismos de deformación y fractura entre un vidrio metálico y las aleaciones cristalinas. Además, se ha demostrado que estos valores para σ_y y ϵ_y , aunque son altos, en realidad no corresponden al límite ideal para MGs, donde utilizando muestras de MGs de tamaños en el orden del submicrón, Tian *et al.* [14,15] mostraron que estos valores pueden ser aproximadamente dos veces más altos que los valores observados en muestras de vidrios metálicos a gran escala (Bulk Metallic Glasses, BMGs por sus siglas en inglés).

Variadas son las formas de obtener vidrios metálicos de forma experimental, aquí

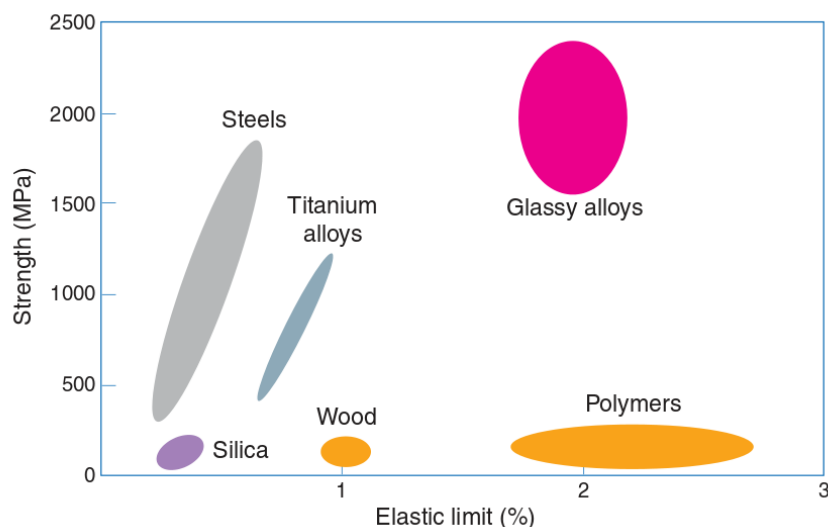


Figura 1: Propiedades mecánicas de vidrios metálicos comparados con otros materiales utilizados en la ingeniería. Imagen extraída desde [14].

describiremos brevemente la solidificación rápida, desde el material fundido, a tasas de enfriamiento cercanas a los $10^6 \text{ K}\cdot\text{s}^{-1}$. En este método se emplea la técnica de hilado por fusión que se presenta en la figura 2. Para obtener el vidrio metálico, es necesario arrojar el líquido a alta presión sobre una rueda giratoria a alta velocidad, que se enfría internamente. Con este método, solo es posible obtener MGs con un espesor limitado a unas pocas decenas de micrómetros. Las condiciones de enfriado ultra rápido, necesarias para la obtención de MGs, pueden ser relajadas si se mezclan varios metales de tamaños atómicos muy diferentes entre ellos, lo que les impide cristalizar fácilmente [13]. De esta manera, no es necesario enfriarlos rápidamente para obtener un vidrio metálico y por otro lado el material resultante puede ser más grueso, centímetros en lugar de micrómetros. Estos materiales se conocen como vidrios metálicos a gran escala, BMGs. La evolución del espesor en la fabricación de BMGs durante los últimos años se muestra en la figura 3. Es bien sabido que los BMGs, además de la alta resistencia a la tensión y una deformación elástica hasta

un límite de aproximadamente 2% (por ejemplo, en el caso de MGs en base a cobre y zirconio, el límite elástico puede ser aproximadamente 2 GPa con un límite de deformación elástica uniaxial del 2%), muestran muy poca ductilidad a temperatura ambiente [14].

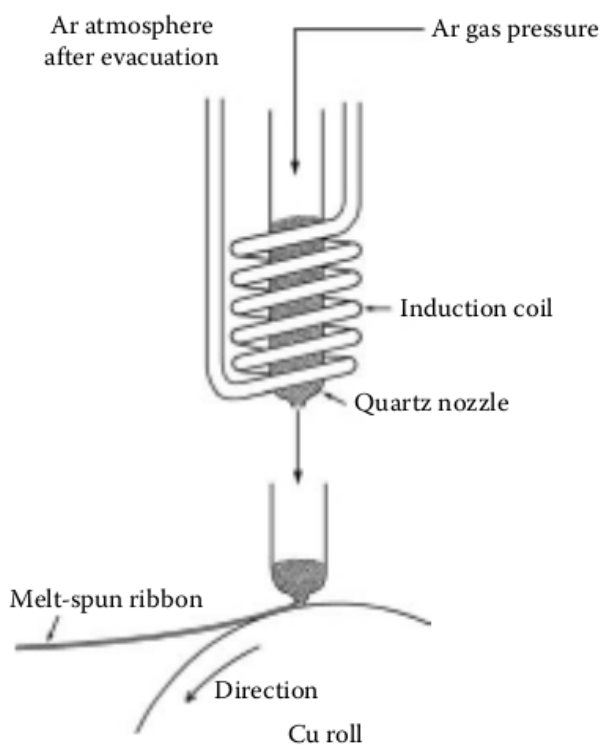


Figura 2: Diagrama de la técnica de hilado por fusión: imagen extraída desde [2].

A pesar de todas las propiedades mencionadas en los párrafos anteriores, los metales amorfos carecen de ductilidad ante una sollicitación mecánica externa a temperatura ambiente, siendo este uno de los principales problemas que impiden las aplicaciones prácticas de este tipo de materiales [16]. Es bien sabido que el mecanismo general de deformación plástica de los metales cristalinos está mediado principalmente por la nucleación y la propagación de dislocaciones, así como por el deslizamiento de bordes de grano como se ha mostrado en estudios experimentales y computacio-

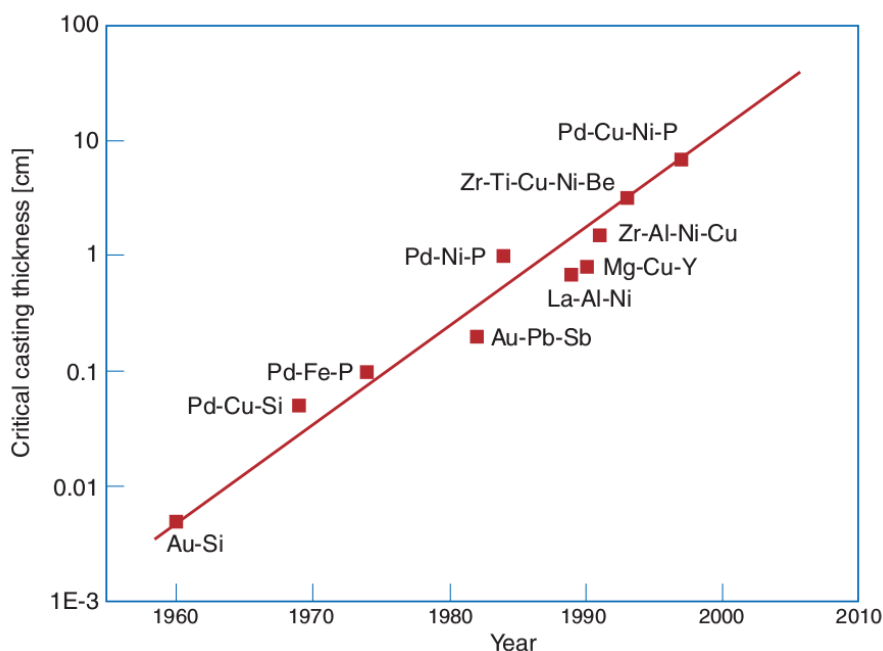


Figura 3: Desarrollo en la elaboración de vidrios metálicos durante los últimos años en función de su espesor. Figura tomada de [4].

nales [17–19]. En vidrios metálicos, por su parte, el comportamiento en el régimen plástico es bastante diferente con respecto al comportamiento en cristales y la falta en entendimiento respecto de la relación entre su estructura a escala atómica y sus propiedades macroscópicas sigue siendo una de las barreras que ha obstaculizado las posibilidades de morigerar su fragilidad y así encontrar potenciales aplicaciones [20]. Algunos autores, como Langer y colaboradores, han planteado que la plasticidad se inicia debido a la existencia de inhomogeneidades estructurales y dinámicas llamadas zonas de transformación de corte (Shear Transformation Zones, STZs por sus siglas en inglés) [21]. Estas zonas conducen a la generación de volumen libre y a la nucleación de bandas de corte (Shear Bands, SBs por sus siglas en inglés), que se caracterizan por una estructura menos densa que el resto de la muestra, que llamaremos la matriz de vidrio [22–25]. Durante los últimos años se han llevado a cabo

diversos estudios para comprender el nacimiento y nucleación de estas bandas de corte [26–29]. En este sentido, se ha estudiado la estabilidad, estructura y evolución de las bandas de corte y la inclusión de fases cristalinas en la matriz de vidrio, entre otras investigaciones.

La falta de plasticidad en vidrios metálicos los vuelve propensos a fallas catastróficas ante un esfuerzo externo, lo que dificulta el estudio experimental preciso de algunos temas fundamentales en este tipo de materiales, como el mecanismo de deformación y la dinámica de la deformación plástica. Los avances a nivel computacional y experimental no han sido suficientes aún para establecer de manera clara un mecanismo capaz de explicar la plasticidad en MGs. Algunos autores han planteado que la energía elástica almacenada en sistemas de tamaño milimétrico, sujetas a esfuerzo, es lo suficientemente grande como para nuclear rápidamente una SB catastrófica, ocasionando la ruptura del vidrio metálico [30,31]. Esto se traduce en que los MGs no son dúctiles. Por otro lado, si se disminuye el volumen de la muestra, la energía elástica almacenada disminuye más rápidamente que la energía del área asociada con la cizalladura localizada, ralentizando el proceso de formación de bandas y haciéndolo menos violento, evitando así una falla catastrófica del material. Por lo tanto, desde la evidencia en experimentos, así como en simulaciones computacionales, se observa ductilidad en MGs de tamaño submicrónico [32,33].

En esta tesis se ha simulado el vidrio metálico binario $\text{Cu}_{50}\text{Zr}_{50}$. Esta configuración ha sido ampliamente estudiada en forma experimental durante las últimas décadas debido a la facilidad para formar compuestos amorfos en un amplio rango de composiciones [34]. Estas aleaciones exhiben muy buenas propiedades mecánicas tales como su alta resistencia a la deformación y su alto límite elástico, entre otras [2]. Desde el punto de vista de simulaciones computacionales, los vidrios metáli-

cos binarios de Cu–Zr han sido ampliamente estudiados, tanto su estructura a corto alcance [35], sus propiedades estructurales y dinámicas [36] e incluso la respuesta estructural ante una sollicitación externa y su posible relación con las bandas de corte [37]. No obstante, los ladrillos fundamentales que causan el nacimiento y evolución de bandas de corte, los métodos para controlar la formación y evolución de estas, y un modelo teórico que de explicación al comportamiento de las zonas de transformación de corte son hasta el día de hoy un desafío sin respuesta en la comunidad de vidrios metálicos.

En esta investigación proponemos el estudio sistemático de las propiedades mecánicas de compuestos binarios de vidrios metálicos. Específicamente, en primer lugar proponemos estudiar el nacimiento y evolución de las zonas de transformación de corte y su posterior transformación en bandas de corte y la relación entre estas inhomogeneidades con el material ante una deformación externa. En segundo lugar identificar posibles diagnósticos estructurales que permitan dar una explicación cuantitativa de la estructura del vidrio metálico y en tercer lugar la elaboración de un modelo teórico, basado en herramientas de la teoría de los medios continuos, capaz de explicar el comportamiento mecánico del vidrio metálico $\text{Cu}_{50}\text{Zr}_{50}$. Esta tesis se organiza de la siguiente manera: en el capítulo 2 presentamos la técnica principal utilizada durante la tesis, que consiste al modelamiento de vidrios metálicos a través de la técnica de dinámica molecular. Se describen los programas utilizados, la forma en que se simulan las pruebas de tracción, compresión y cizalle, y la obtención de propiedades mecánicas que se utilizarán en capítulos posteriores. En el capítulo 3 se presenta el núcleo teórico de esta tesis, que consiste en la implementación de la teoría del continuo, a través del problema Eshelby. Se obtendrá la solución del campo de desplazamientos utilizando el modelo de Eshelby, así como los tensores implicados

en la obtención de propiedades mecánicas, principalmente los tensores de esfuerzo y deformación. Además, se describirá brevemente la teoría de la elasticidad, que es fundamental para comprender la relación entre la estructura atómica y las propiedades mecánicas de los vidrios metálicos. El capítulo 4 muestra los resultados iniciales para validar e investigar el vidrio metálico desde la dinámica molecular, las metodologías implementadas para la obtención de MGs desde el líquido y la obtención de propiedades mecánicas a través de instrumentos computacionales. Este capítulo está basado principalmente en las propiedades mecánicas y la descripción e inicio de la formación de bandas de corte y su relación con la estructura a nivel atómico.

Los capítulos 5 y 6 constituyen un conjunto de simulación computacional con elementos de la teoría del continuo. En el capítulo 5 pasamos a una nueva metodología para estudiar el comportamiento mecánico del vidrio metálico $\text{Cu}_{50}\text{Zr}_{50}$ que no está ampliamente discutida en la literatura y por tanto se tiene que desarrollar las pruebas para validar esta nueva metodología. Así realizamos pruebas de temperatura y tamaño para estudiar la influencia que tienen estos parámetros sobre el comportamiento mecánico del vidrio metálico. Se estudian diversos descriptores locales y globales para entender el nacimiento y evolución de bandas de corte. El capítulo 6 constituye los principales avances teóricos de la tesis donde proponemos un modelo teórico basado en la teoría de medios continuos para explicar el mecanismo de deformación de vidrios metálicos. Estudiamos la posible relación entre las zonas de transformación de corte con los eventos plásticos y su conexión con la teoría de Eshelby popularmente conocida como problema de inclusión de Eshelby. Finalmente se emplean simulaciones computacionales para alimentar el modelo teórico planteado en esta tesis.

Capítulo 2

Simulaciones computacionales

Las simulaciones computacionales se han convertido en una herramienta poderosa para resolver ecuaciones complicadas que modelan el comportamiento de los sistemas físicos. Su utilidad e importancia se debe al hecho de que nos permiten investigar sistemas muy complejos de estudiar en forma analítica o que son muy costosos a nivel experimental, donde hay parámetros que son difíciles de controlar. En el campo de la ciencia de materiales existen diferentes tipos de simulaciones por computadora. En esta tesis nos enfocamos en el estudio a través de simulaciones de dinámica molecular clásica. En este capítulo describiremos en que consiste ella y las principales herramientas que se emplearán en las simulaciones de esta tesis. Se realizará una breve descripción de la técnica de dinámica molecular, la elección del potencial interatómico, controladores de temperatura y presión, así como la obtención de propiedades mecánicas a partir de esta técnica.

2.1. Dinámica molecular

La dinámica molecular (DM) es un método que nos permite conocer las trayectorias de las partículas, en un cierto instante de tiempo, a través de resolver de forma

numérica las ecuaciones de movimiento de Newton,

$$m_j \frac{d^2 \mathbf{r}_j}{dt^2} = - \sum_{i \neq j}^N \nabla U_{i,j} . \quad (2.1)$$

donde m_j corresponde a la masa de cierta partícula j , \mathbf{r}_j su vector posición, N el número total de partículas en el sistema y $U_{i,j}$ representa al potencial de interacción atómico. La dinámica molecular representa una excelente herramienta utilizada ampliamente en los últimos años, de manera acorde al desarrollo de los computadores [38–40]. Ésta técnica permite calcular las posiciones de los átomos y calcular sus propiedades, como por ejemplo la distribución radial de los átomos, su coordinación atómica y sus propiedades mecánicas, sin tener las limitantes existentes experimentalmente a nivel microscópico. Muchas de las propiedades que se pueden obtener desde el cálculo de dinámica molecular se logran gracias a la implementación de la mecánica estadística, relacionando las posiciones y velocidades de los átomos, calculadas a través de DM, a propiedades macroscópicas como la energía, temperatura y presión. Es importante notar que la ecuación (2.1) escrita en el formalismo Hamiltoniano define un conjunto de $6N$ ecuaciones diferenciales acopladas de primer orden, manteniendo constante la energía total, el número de átomos y el volumen, definiendo así la colectividad microcanónica. Para resolver las ecuaciones descritas por (2.1) es necesario recurrir a algoritmos de integración numérica, donde uno ampliamente utilizado es el algoritmo de Velocity Verlet [41]. Este algoritmo permite obtener las posiciones y velocidades de cada átomo con un bajo costo computacional, donde las posiciones, $\vec{\mathbf{r}}(t)$, y velocidades, $\vec{\mathbf{v}}(t)$, se obtienen a partir de

$$\vec{\mathbf{r}}(t + \Delta t) = \vec{\mathbf{r}}(t) + \Delta t \vec{\mathbf{v}}(t) + \frac{1}{2} (\Delta t)^2 \vec{\mathbf{a}}(t) \quad (2.2)$$

$$\vec{\mathbf{v}}(t + \Delta t) = \vec{\mathbf{v}}(t) + \frac{1}{2} [\vec{\mathbf{a}}(t) + \vec{\mathbf{a}}(t + \Delta t)] \Delta t . \quad (2.3)$$

donde Δt es el tiempo de integración. En algunas simulaciones de DM a veces es necesario mantener la temperatura del sistema constante con el fin de calcular ciertas propiedades macroscópicas. Para esto se han ideado diferentes termostatos, tales como el escalamiento de velocidades, el termostato de Langevin y el termostato de Nosé–Hoover, entre otros [38, 40]. Cada uno de estos métodos ya está firmemente establecido en la literatura y en la práctica diaria, y sus detalles pueden ser encontrados en textos estándar como *Computer Simulation of Liquids* [38] y *Understanding Molecular Simulation* [40]. En el apéndice hacemos un resumen de algunos de ellos.

2.2. Potencial interatómico

Para realizar simulaciones de dinámica molecular, es necesario adoptar un potencial interatómico adecuado. Este es un aspecto crucial de la simulación, pues como sabemos, la física de un sistema depende de las fuerzas entre sus componentes. En este caso, se trata de la fuerza interatómica entre Cu–Cu, Cu–Zr y Zr–Zr. En el desarrollo de esta tesis, adoptamos el potencial del átomo embebido (embedded–atom method potential, EAM de sus siglas en inglés) ampliamente utilizado en simulaciones de DM de sistemas metálicos, como el cobre o el zirconio, entre otros. En este caso la energía potencial total del sistema se obtiene a partir de

$$U(r_{ij}) = F_{\alpha} \left(\sum_{j \neq i} \rho_{\beta}(r_{ij}) \right) + \frac{1}{2} \sum_{j \neq i} \phi_{\alpha\beta}(r_{ij}), \quad (2.4)$$

donde F es la energía del átomo embebido (embedded atom energy), la cual es función de la densidad electrónica ρ y r_{ij} es la distancia entre los átomos i y j . En el segundo término, ϕ representa al potencial de interacción de pares, mientras que α y β representan el elemento atómico. Para todas nuestras simulaciones hemos adoptado el potencial EAM propuesto por Mendeleev *et al.* [42, 43] y aquel propuesto

por Cheng *et al.* [13], ambos ampliamente utilizados para simular el vidrio metálico Cu-Zr y la fase cristalina B2-CuZr.

2.3. Cálculo de propiedades macroscópicas

La técnica de dinámica molecular, como fue mencionado anteriormente, nos entrega la posición y la velocidad de cada partícula del sistema en cada instante de tiempo. Empleando las técnicas tradicionales de la mecánica estadística podemos pasar de esta información microscópica a la obtención de cantidades macroscópicas que nos permitan conectar la dinámica molecular con el experimento a través de la termodinámica. Denotemos por A el valor instantáneo de un cierto observable, donde el promedio de esta cantidad está dado por

$$\langle A \rangle_{\text{obs}} = \langle A \rangle_t = \frac{1}{\tau_{\text{obs}}} \sum_{\tau=1}^{\tau_{\text{obs}}} A(\tau). \quad (2.5)$$

donde τ representa un tiempo discreto, pasos de dinámica molecular, y τ_{obs} son los pasos totales de la simulación. Suponiendo que el sistema es ergódico, podemos asociar directamente este promedio con el promedio usual sobre la colectividad de la mecánica estadística $\langle \dots \rangle_{\text{ens}}$, siendo posible establecer la igualdad $\langle A \rangle_{\text{obs}} = \langle A \rangle_t = \langle A \rangle_{\text{ens}}$.

2.3.1. Tensor de esfuerzos

Cuando un sistema está sujeto a una deformación externa $\bar{\bar{\epsilon}}$, es posible obtener el esfuerzo $\bar{\bar{\sigma}}$ en el sistema. Para esto, a nivel atómico, el tensor de esfuerzo calculado mediante el virial permite cuantificar el efecto de la deformación externa sobre el sistema para cada átomo. La expresión para las componentes del tensor de esfuerzos

a partir de las cantidades atómicas está dada por

$$\sigma_{\alpha\beta} = -\frac{1}{V} \sum_i \left(m_i v_i^\alpha v_i^\beta + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} r_{i,j}^\alpha F_{i,j}^\beta \right), \quad (2.6)$$

donde V es el volumen del sistema, m_i es la masa del átomo i mientras que α y β representan las componentes de las velocidades del átomo i , \vec{v}_i . Además, $r_{i,j}^\alpha$ corresponde a la componente α de la distancia entre el átomo i y el átomo j y $F_{i,j}^\beta$ la componente β de la fuerza entre esos átomos [44].

2.3.2. Deformación de Von Mises

Una herramienta computacional para caracterizar los cambios estructurales de un sistema ante una sollicitación externa de tensión, compresión o cizalle, es el invariante de deformación de Von Mises, o comúnmente conocido como deformación atómica local (local atomic shear strain), η^{Mises} , propuesta por Shimizu *et al.* [26]. Este parámetro se calcula mediante la comparación de dos configuraciones atómicas, una en el estado actual y otra de referencia, donde la deformación atómica local para el átomo i viene dada por

$$\eta_i^{\text{Mises}} = \sqrt{\eta_{yz}^2 + \eta_{xz}^2 + \eta_{xy}^2 + \frac{(\eta_{yy} - \eta_{zz})^2 + (\eta_{xx} - \eta_{zz})^2 + (\eta_{xx} - \eta_{yy})^2}{6}}, \quad (2.7)$$

donde $\eta_{\alpha\beta}$ son las componentes del tensor de deformación del átomo i . Este indicador resulta ser una buena medida de la deformación plástica local, permitiendo cuantificar la deformación plástica en vidrios metálicos a escala atómica.

Todas las simulaciones de esta tesis fueron realizadas utilizando dos códigos de dinámica molecular, el primero desarrollado en nuestro grupo de trabajo, llamado

LPMD (Las Palmeras Molecular Dynamics) [45], mientras que el segundo fue desarrollado por Plimpton *et al.* [46] y que lleva por nombre Large-scale Atomic/Molecular Massively Parallel Simulator, abreviado como LAMMPS. Las visualizaciones de las configuraciones como de los parámetros de interés mencionados anteriormente fueron posibles gracias al programa OVITO [47] y al programa AtomEye [48].

Capítulo 3

Teoría de Elasticidad , Mecánica del Continuo e Inclusiones de Eshelby

En este capítulo desarrollaremos los elementos teóricos utilizados durante la tesis para el cálculo de propiedades mecánicas así como los fundamentos esenciales para establecer un modelo teórico capaz de reproducir el comportamiento mecánico de un vidrio metálico ante una sollicitación externa. Para determinar propiedades mecánicas es necesario comprender los elementos básicos de la teoría de elasticidad: los tensores de esfuerzo, deformación y desplazamiento, que serán explicados detalladamente. Presentaremos, además, los puntos fundamentales de la mecánica de los medios continuos, desarrollando la teoría elaborada por John D. Eshelby en 1957 [49, 50] y que se refiere a un conjunto de problemas asociados a una inclusión elipsoidal elástica en un cuerpo elástico infinito. A partir de esta base se resolverá el problema de una inclusión cilíndrica en un sólido isotrópico y finito para determinar el campo de desplazamientos generados por la presencia de dicha inclusión.

3.1. Introducción a teoría de elasticidad

La respuesta mecánica de un cuerpo sólido, como un continuo, constituyen las bases de la teoría de elasticidad [51]. Consideremos un sólido bajo la acción de un conjunto de fuerzas. Esto trae como consecuencia la respuesta mecánica, en la forma de una deformación del cuerpo en cuestión, es decir, un cambio en su forma y volumen. Supongamos que la posición de referencia de cualquier punto del sólido está descrita por el vector posición $\vec{\mathbf{r}} = x\hat{x} + y\hat{y} + z\hat{z}$ en tres dimensiones. Para una partícula i su vector posición luego de sufrir cierta deformación será $\vec{\mathbf{r}}'$, lo que implica que su desplazamiento viene dado por un vector $\vec{\mathbf{u}}$ tal que sus componentes u_i vienen dadas por $u_i = x'_i - x_i$. Dicho vector se conoce como vector desplazamiento.

Cuando un sistema es deformado, la distancia entre átomos cambia. Si centramos nuestra atención en dos puntos cercanos cualquiera del sólido, su distancia estará determinada por $ds = \sqrt{dx_1^2 + dx_2^2 + dx_3^2}$. Ante una deformación externa estos puntos cambiarán tal que su distancia será $ds' = \sqrt{dx_1'^2 + dx_2'^2 + dx_3'^2}$, donde dx'_i será la distancia que separa ambos puntos, en cada coordenada, posterior a la deformación, es decir $dx'_i = dx_i + du_i$. Reemplazando el valor de dx'_i obtendremos $ds' = \sqrt{(dx_i + du_i)^2}$. Considerando que $du_i = \frac{\partial u_i}{\partial x_k} dx_k$, podemos escribir la distancia ds' como

$$\begin{aligned} ds' &= \sqrt{\left(dx_i + \frac{\partial u_i}{\partial x_k} dx_k\right)^2} \\ \Rightarrow ds'^2 &= \left(dx_i + \frac{\partial u_i}{\partial x_k} dx_k\right)^2 \\ \Rightarrow ds'^2 &= dx_i^2 + 2 \frac{\partial u_i}{\partial x_k} dx_i dx_k + \frac{\partial u_i}{\partial x_k} \frac{\partial u_i}{\partial x_l} dx_k dx_l, \end{aligned} \quad (3.1)$$

donde hemos utilizado el convenio de suma de Einstein sobre índices repetidos en

(3.1). Como $ds^2 = dx_i^2$, tenemos que (3.1) puede ser escrito como

$$\begin{aligned} ds'^2 - ds^2 &= 2 \frac{\partial u_i}{\partial x_k} dx_i dx_k + \frac{\partial u_i}{\partial x_k} \frac{\partial u_i}{\partial x_l} dx_k dx_l \\ &= 2 \left(\frac{1}{2} \frac{\partial u_i}{\partial x_k} + \frac{1}{2} \frac{\partial u_k}{\partial x_i} \right) dx_i dx_k + \frac{\partial u_i}{\partial x_k} \frac{\partial u_i}{\partial x_l} dx_k dx_l, \end{aligned} \quad (3.2)$$

donde hemos usado el hecho que al sumar sobre los índices i y k es posible escribir el segundo término en su forma simétrica. Luego, se tiene para la ecuación (3.2) que

$$ds'^2 - ds^2 = 2 \left(\frac{1}{2} \frac{\partial u_i}{\partial x_k} + \frac{1}{2} \frac{\partial u_k}{\partial x_i} + \frac{\partial u_l}{\partial x_k} \frac{\partial u_l}{\partial x_i} \right) dx_k dx_i. \quad (3.3)$$

Definimos el *tensor de deformación Lagrangiano*, ε_{ik} como

$$\varepsilon_{ik} = \frac{1}{2} \frac{\partial u_i}{\partial x_k} + \frac{1}{2} \frac{\partial u_k}{\partial x_i} + \frac{\partial u_l}{\partial x_k} \frac{\partial u_l}{\partial x_i}. \quad (3.4)$$

La última expresión en (3.4) se puede reformular tomando en consideración el efecto de pequeñas perturbaciones. Si consideramos esto, el último término en (3.4) se vuelve despreciable, llevando consigo a la definición usual del tensor de deformación,

$$\varepsilon_{ik} = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial u_i}{\partial x_k} + \frac{\partial u_k}{\partial x_i} \right). \quad (3.5)$$

Notemos que, por construcción, el tensor de deformación es simétrico, satisfaciendo la relación $\varepsilon_{ij} = \varepsilon_{ji}$.

En ausencia de una deformación externa, el sólido se encuentra en equilibrio mecánico. Si posteriormente el sistema se somete a una deformación, el sistema responderá ante esta deformación a través de una fuerza $\vec{\mathbf{F}}$ con el objetivo de restablecer el equilibrio. Llamaremos a estas fuerzas "esfuerzos internos", las cuales actúan sobre la superficie de un elemento de volumen dV y por tanto la fuerza resultante sobre este elemento de volumen será la integral de todas las fuerzas que actúan en el volumen dV . Así, para cada porción que constituye el material cada componente de la fuerza

integrada en el volumen, $\int F_i dV$, puede ser transformada en una integral sobre su superficie, lo que requiere que el vector F sea la divergencia de un tensor de orden dos, a saber

$$F_i = \frac{\partial \sigma_{ik}}{\partial x_k} . \quad (3.6)$$

Luego, la relación de la suma de las fuerza sobre cada elemento de volumen toma la forma

$$\int F_i dV = \int \frac{\partial \sigma_{ik}}{\partial x_k} dV = \oint \sigma_{ik} ds_k . \quad (3.7)$$

El tensor σ_{ik} , de orden 2, que aparece en (3.7) se conoce como *tensor de esfuerzo*. Las componentes σ_{ik} de este tensor corresponden a la i -ésima componente de la fuerza en un elemento de área perpendicular al eje x_k . La relación entre el tensor de esfuerzo, que denotaremos a través del símbolo $\bar{\sigma}$, y el tensor de deformación, $\bar{\varepsilon}$, está determinada por la ley de Hooke, donde se introduce el tensor de cuarto orden $\bar{\bar{\bar{C}}}$, llamado *tensor de rigidez* o *constante elástica del sólido*, estableciendo la relación conocida como la Ley de Hooke:

$$\sigma_{ij} = C_{ijkl} \varepsilon_{kl} . \quad (3.8)$$

Note que nuevamente hemos usado el convenio de suma sobre índices repetidos. Si consideramos el problema de un sólido isotrópico, el tensor de rigidez corresponde a

$$C_{ijkl} = \lambda \delta_{ij} \delta_{kl} + \mu (\delta_{ik} \delta_{jl} + \delta_{il} \delta_{jk}) , \quad (3.9)$$

donde de la expresión (3.9), λ y μ corresponden a las constantes de Lamé. μ se conoce usualmente como *módulo de cizalle*, mientras que λ está relacionado al *coeficiente de Poisson*, ν , a través de la relación

$$\lambda = \frac{2\mu\nu}{1-2\nu} . \quad (3.10)$$

Finalmente, para un sólido isotrópico, la relación entre esfuerzo y deformación en (3.8) se puede escribir con la ayuda de (3.9) como

$$\sigma_{ij} = \lambda \delta_{ij} \varepsilon_{kk} + 2\mu \varepsilon_{ij} . \quad (3.11)$$

3.2. El problema de la inclusión de Eshelby

En 1957 John Douglas Eshelby se planteó una pregunta, que cuando la desarrolló en sus artículos *The determination of the elastic field of an ellipsoidal inclusion, and related problems* [49] y *The elastic field outside an ellipsoidal inclusion* [50], significó los fundamentos de lo que ahora se conoce popularmente como “Teoría de Eshelby” o “problema de la inclusión de Eshelby”. J. Eshelby propuso una serie de soluciones para los tensores de esfuerzo y deformación en las cuales su relación está mediada por un tensor llamado *tensor de Eshelby*, descrito en términos de la geometría de objetos llamadas *inclusiones de Eshelby*. En esta sección presentamos el problema de Eshelby, la relación entre los esfuerzos y deformaciones a partir de esta técnica y las soluciones del tensor de Eshelby para inclusiones circulares en dos dimensiones, o cilíndricas para tres dimensiones.

3.2.1. Planteamiento del problema

En física del estado sólido cuando un material es solicitado con una fuerza o presión externa, el objeto en cuestión cambia a un estado en el cual presenta esfuerzos internos. En el caso de sólidos cristalinos, cuando existe una deformación sobre un material, este cambia su forma, haciendo efectiva esta a través de fenómenos como la expansión térmica, transformación martensítica o deposición en un sustrato. Es a partir de este fenómeno que Eshelby planteó la siguiente pregunta, cito [49]

A region (the ‘inclusion’) in an infinite homogeneous isotropic elastic medium undergoes a change of shape and size which, but for the constraint imposed by its surroundings (the ‘matrix’), would be an arbitrary homogeneous strain. What is the elastic state of the inclusion and matrix?

Traducida al castellano corresponde a “una región (la inclusión) en un medio infinito homogéneo e isotrópico, sufre un cambio de forma y tamaño que, salvo por la restricción impuesta por su entorno (la matriz), sería una deformación homogénea arbitraria. ¿Cuál es el estado elástico de la inclusión y de la matriz?” Esta pregunta

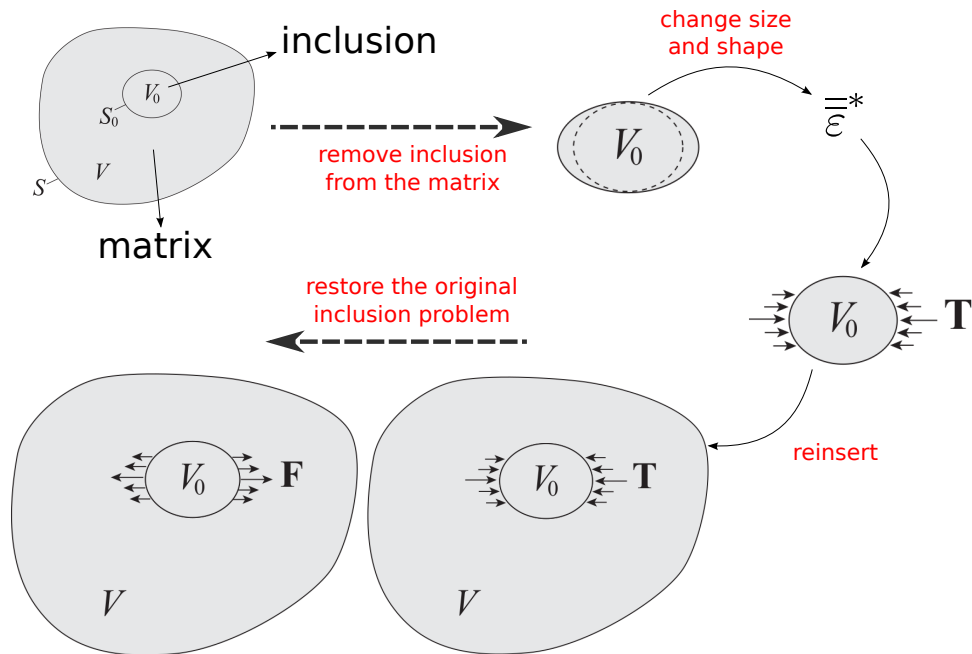


Figura 4: Secuencia de operaciones de corte y pegado utilizadas por Eshelby para determinar el campo elástico de una inclusión elipsoidal en presencia de una matriz. Las imágenes utilizadas en el diagrama provienen de [52]

hace emerger la naturaleza completa del problema de Eshelby, el cual es usado ampliamente en diferentes áreas científicas, como reología [53], geofísica [54] y física de estado sólido [55], por nombrar algunos. Para entender el problema vamos a comen-

zar considerando un sólido elástico y homogéneo de volumen V y superficie S . Para este sólido, el tensor de rigidez o tensor de constantes elásticas será aquel definido anteriormente con la relación (3.8). Una representación gráfica del material se muestra en la parte superior derecha de la figura 4. Eshelby mostró que la pregunta en el párrafo anterior puede ser resuelta planteando un experimento consistente en un conjunto de 4 “pasos virtuales” descritos a continuación:

1. Considere un sólido uniforme y remueva una porción de volumen V_0 y superficie S_0 . Esto genera una energía superficial en el elemento removido (llamado inclusión) y en el espacio dejado por este. Si se ignoran estas energías entonces la inclusión y el sólido restante no sufre deformación y por tanto el costo energético de este paso es nulo. Un ejemplo de este tipo de situación son las inhomogeneidades presentes en sólidos, como por ejemplo la transformación de fase martensítica o efectos de expansión térmica.
2. Debido a la naturaleza de la inclusión esta cambiará su volumen. Debido a que el actual volumen de la inclusión es en efecto su ideal, no existe esfuerzo dentro de esta. En definitiva, la inclusión experimenta una deformación “libre de esfuerzo” llamada popularmente como *eigenstrain* $\overline{\varepsilon}^*$. A esta deformación libre de esfuerzo la denominamos deformación intrínseca.
3. Aplique fuerzas en la superficie S_0 hasta que la inclusión vuelva a su tamaño original. La acción de estas fuerzas se traduce en una deformación elástica $\overline{\varepsilon}^*$ que cancela la deformación intrínseca de la inclusión. Así, en este paso se cumple que $\overline{\varepsilon}^{\text{el}} = -\overline{\varepsilon}^*$.
4. Reinserte la inclusión en el sólido, por tanto, remueva las fuerzas sobre la superficie aplicadas en el paso anterior. Debido al esfuerzo $\overline{\sigma}^*$ que resulta de la

ley de Hooke para el paso anterior, la inclusión liberará energía al aplicando una deformación en el sólido y especialmente cerca de la interfaz entre la inclusión y el resto del material. Como consecuencia, el sólido experimenta un desplazamiento $\vec{\mathbf{u}}^c(\vec{\mathbf{x}})$ que llamamos campo de desplazamiento constreñido en respuesta al esfuerzo de la inclusión.

Eshelby resolvió el problema del campo constreñido utilizando elementos de la teoría de elasticidad y funciones de Green [49, 56]. Así, implementó la función de Green definida como

$$G_{ij}(\vec{\mathbf{x}}, \vec{\mathbf{x}}') = \frac{1}{4\pi\mu} \frac{F_j}{|\vec{\mathbf{x}} - \vec{\mathbf{x}}'|} - \frac{1}{16\pi\mu(1-\nu)} F_l \frac{\partial^2}{\partial x_l \partial x_i} |\vec{\mathbf{x}} - \vec{\mathbf{x}}'|, \quad (3.12)$$

donde μ es el módulo de cizalle y ν el coeficiente de Poisson. De esta forma podemos escribir el campo de desplazamiento constreñido como

$$u_i^c(\vec{\mathbf{x}}) = \int_{S_0} dS_k \sigma_{jk}^* G_{ij}(\vec{\mathbf{x}}, \vec{\mathbf{x}}'). \quad (3.13)$$

Luego, podemos escribir el gradiente de este desplazamiento con el objeto de utilizar la relación (3.5), así tendremos

$$u_{i,j}^c(\vec{\mathbf{x}}) = \int_{S_0} dS_k \sigma_{lk}^* G_{il,j}(\vec{\mathbf{x}}, \vec{\mathbf{x}}'), \quad (3.14)$$

esto permite escribir el esfuerzo y deformación producidos por el campo de desplazamiento constreñido y en consecuencia, como fue descrito para los pasos previos, los campos para la matriz y la inclusión serán iguales para deformación y desplazamiento $\varepsilon_{ij} = \varepsilon_{ij}^c$ y $u_i = u_i^c$, mientras que el esfuerzo será $\sigma_{ij} = \sigma_{ij}^c$ y $\sigma_{ij} = \sigma_{ij}^c - \sigma_{ij}^* = C_{ijkl}(\varepsilon_{kl}^c - \varepsilon_{kl}^*)$ respectivamente.

Una vez descritos los pasos virtuales, es claro de las definiciones dadas hasta ahora, que la solución explícita de los campos de esfuerzo y deformación en todo el

sistema requiere que el campo de constreñimiento sea determinado dentro y fuera de la inclusión. Tomando en consideración la definición del campo de esfuerzo, dentro y fuera de la inclusión como función del campo constreñido, a saber,

$$\sigma_{ij} = \begin{cases} \sigma_{ij}^c & , \text{fuera de la inclusión,} \\ \sigma_{ij}^c - \sigma_{ij}^* & , \text{dentro de la inclusión,} \end{cases} \quad (3.15)$$

es posible notar que existe una discontinuidad del tensor $\bar{\sigma}$ en la superficie de la inclusión, no así para los campos $\bar{\mathbf{u}}$ y $\bar{\varepsilon}$. Para encontrar la solución de este problema se supone ε_{ij}^* conocido y además consideraremos que en los bordes externos del material los campos son nulos. Tomando en consideración la solución de $u_i^c(\vec{\mathbf{r}})$ en términos de funciones de Green, (3.13), como función de la fuerza externa por unidad de volumen ubicada en la superficie de la inclusión, $f_j(\vec{\mathbf{r}}')$, entonces podemos escribir el campo de desplazamiento constreñido como

$$u_i^c(\vec{\mathbf{r}}) = \iiint_{V'} G_{ij}(\vec{\mathbf{r}}, \vec{\mathbf{r}}') \cdot f_j(\vec{\mathbf{r}}') d^3\vec{\mathbf{r}}' , \quad (3.16)$$

con f_j

$$f_j(\vec{\mathbf{r}}') = C_{ijlm} \varepsilon_{lm}^* n_k \delta(S) , \quad (3.17)$$

tal que $\delta(S)$ es la delta de Dirac y n_k el vector normal en la dirección k . Con (3.16) y (3.17) es posible escribir $u_i^c(\vec{\mathbf{r}})$ como

$$u_i^c(\vec{\mathbf{r}}) = \oint_{r' \in S} G_{ij}(\vec{\mathbf{r}}, \vec{\mathbf{r}}') \cdot C_{ijlm} \varepsilon_{lm}^* n_k dS' \quad (3.18)$$

$$u_i^c(\vec{\mathbf{r}}) = \left[\iiint_{\vec{\mathbf{r}} \in V_0} G_{ij,k'} dV' \right] C_{ijlm} \varepsilon_{lm}^* , \quad (3.19)$$

definiendo el gradiente de G_{ij} a través de

$$G_{ij,k'} \equiv \frac{\partial G_{ij}}{\partial x'_k} . \quad (3.20)$$

Finalmente, usando la definición del tensor de deformación (3.5) y (3.19) obtenemos

$$\varepsilon_{in} = \frac{1}{2} C_{jklm} \varepsilon_{lm}^* \iiint_{V_0} (G_{ij,k'n} + G_{nj,k'i}) d^3 \mathbf{r}' \quad (3.21)$$

$$\varepsilon_{in} = S_{inlm}^{\text{esh}} \varepsilon_{lm}^* , \quad (3.22)$$

donde hemos introducido el tensor S_{inlm}^{esh} , el cual corresponde a un tensor de orden cuatro y definido por Eshelby es popularmente conocido como *tensor de Eshelby*. Debido a que este tensor relaciona dos tensores simétricos en (3.22), el tensor de Eshelby satisface las simetrías menores

$$S_{ijkl} = S_{jikl} = S_{ijlk} . \quad (3.23)$$

Aunque la definición del tensor de Eshelby $\equiv \equiv \equiv S$ es importante en cuanto a lo que representa, el principal resultado del trabajo presentado por Eshelby en 1957 corresponde a que para una inclusión elipsoidal en un sólido infinito homogéneo, el tensor de Eshelby S_{ijkl} es un tensor constante. Por lo tanto los campos de esfuerzo y deformación son uniformes.

3.2.2. Las funciones $\varphi(\vec{\mathbf{r}})$ y $\psi(\vec{\mathbf{r}})$

De modo de simplificar el cálculo, consideraremos el caso de un sólido homogéneo e isotrópico de modo tal que la función de Green $G_{ij}(\vec{\mathbf{r}}, \vec{\mathbf{r}}')$ toma la forma

$$G_{ij}(\vec{\mathbf{r}}, \vec{\mathbf{r}}') = \frac{1}{4\pi\mu} \left(\frac{\delta_{ij}}{\rho} - \frac{\rho_{,ij}}{4(\rho - \nu)} \right) , \quad (3.24)$$

donde ρ se define como $\rho \equiv |\vec{\mathbf{r}} - \vec{\mathbf{r}}'|$, μ corresponde al módulo de cizalle y ν al coeficiente de Poisson, descritos en la sección anterior. De la relación (3.17) y (3.24), $f_j(\vec{\mathbf{r}})$ vendrá dado por

$$f_j(\vec{\mathbf{r}}) = 2\mu \left(\varepsilon_{jl}^* + \frac{\nu}{1 - 2\nu} \varepsilon_{ll}^* \cdot \delta_{jk} \right) n_k , \quad (3.25)$$

donde δ_{jk} es la delta de Kronecker. Por lo tanto, recordando la relación para el campo de desplazamientos en (3.19), es posible expresar dicho campo en la forma

$$u_i^c(\vec{\mathbf{r}}) = -2\mu \left(\varepsilon_{jk}^* + \frac{\nu}{1-2\nu} \varepsilon_{ll}^* \delta_{jk} \right) \left[\iiint_{V_0} G_{ij} d^3\vec{\mathbf{r}}' \right]_{,k}. \quad (3.26)$$

Reemplazando la definición de la función de Green en (3.24), la integral en (3.26) se puede escribir como

$$\iiint_{V_0} G_{ij} d^3\vec{\mathbf{r}}' = \frac{1}{4\pi\mu} \iiint_{V_0} \left(\frac{\delta_{ij}}{\rho(\vec{\mathbf{r}} - \vec{\mathbf{r}}')} - \frac{\rho_{,ij}}{4(1-\nu)} \right) dV', \quad (3.27)$$

donde definiremos el potencial armónico $\varphi(\vec{\mathbf{r}})$ y el potencial biarmónico $\psi(\vec{\mathbf{r}})$

$$\varphi(\vec{\mathbf{r}}) \equiv \iiint_{V_0} \frac{d^3\vec{\mathbf{r}}'}{|\vec{\mathbf{r}} - \vec{\mathbf{r}}'|} \quad (3.28)$$

$$\psi(\vec{\mathbf{r}}) \equiv \iiint_{V_0} |\vec{\mathbf{r}} - \vec{\mathbf{r}}'| dV'. \quad (3.29)$$

Ambas funciones en (3.28) y (3.29) son características de la geometría de la inclusión y satisfacen las relaciones $\nabla^2\psi = 2\varphi$ y $\nabla^4\psi = 2\nabla^2\varphi$, donde ∇^2 corresponde al laplaciano, el cual depende de la geometría del problema. Luego, notando que

$$\iiint_{V_0} \frac{\rho_{,ij}}{4(1-\nu)} dV' = \psi_{,ij} \frac{1}{4(1-\nu)}, \quad (3.30)$$

es posible escribir el campo de desplazamiento (3.26) como

$$u_i^c(\vec{\mathbf{r}}) = \frac{-1}{2\pi} \varepsilon_{ik}^* \varphi_{,k}(\vec{\mathbf{r}}) - \frac{\nu}{4\pi(1-\nu)} \varepsilon_{ll}^* \cdot \varphi_{,i}(\vec{\mathbf{r}}) + \frac{\varepsilon_{jk}^*}{8\pi(1-\nu)} \psi_{,ijk}(\vec{\mathbf{r}}). \quad (3.31)$$

La ecuación (3.31) corresponde al campo de desplazamiento constreñido en un sólido isotrópico homogéneo en presencia de una inclusión elíptica. Ahora podemos expresar explícitamente la forma del campo de deformación a partir de las derivadas del campo de desplazamiento en (3.31), dando como resultado

$$\varepsilon_{ij}(\vec{\mathbf{r}}) = \frac{-1}{4\pi} (\varepsilon_{ik}^* \varphi_{,kj}(\vec{\mathbf{r}}) + \varepsilon_{jk}^* \varphi_{,ki}(\vec{\mathbf{r}})) - \frac{\nu}{4\pi(1-\nu)} \varepsilon_{ll}^* \varphi_{,ij}(\vec{\mathbf{r}}) + \frac{1}{8\pi(1-\nu)} \varepsilon_{mk}^* \psi_{,ijmk}(\vec{\mathbf{r}}). \quad (3.32)$$

Por último, la expresión para el tensor de esfuerzo σ_{ij} , dentro de la inclusión, y con la ayuda de (3.32) será

$$\sigma_{ij}^{\text{inc}} = 2\mu \left[S_{ijkl}^{\text{esh}} \varepsilon_{kl}^* - \varepsilon_{ij}^* + \frac{\nu}{1+2\nu} (S_{llkm}^{\text{esh}} \varepsilon_{km}^* - \varepsilon_{ll}^*) \delta_{ij} \right]. \quad (3.33)$$

Es importante notar que para el caso del esfuerzo fuera de la inclusión solo necesitamos remover los términos asociados a ε_{ij}^* y ε_{ll}^* . Debido a que las ecuaciones (3.31) y (3.32) están definidas en términos de las funciones $\varphi(\vec{\mathbf{r}})$ and $\psi(\vec{\mathbf{r}})$, es necesario definir la geometría a utilizar para encontrar su forma final y poder resolver de forma explícita los campos mecánicos en cuestión. En esta tesis describiremos las soluciones para la inclusión circular, correspondiente a un cilindro en tres dimensiones y el de una esférica.

3.2.3. Inclusión esférica en un medio isotrópico

Para el caso de una inclusión esférica, las funciones φ y ψ estarán determinadas por

$$\varphi(\vec{\mathbf{r}}) \equiv \iiint_{V_0} \frac{d^3\vec{\mathbf{r}}'}{|\vec{\mathbf{r}} - \vec{\mathbf{r}}'|} = \begin{cases} \frac{4}{3}\pi a^2 \left(\frac{3}{2} - \frac{r^2}{2a^2} \right) & ; r \leq a \\ \frac{4}{3}\pi \frac{a^3}{r} & ; r > a. \end{cases} \quad (3.34)$$

y

$$\psi(\vec{\mathbf{r}}) = \begin{cases} \frac{4}{3}\pi a^4 \left(\frac{3}{4} + \frac{r^2}{2a^2} - \frac{1}{20} \frac{r^4}{a^4} \right) & ; r \leq a \\ \frac{4}{3}\pi a^4 \left(\frac{1}{5} \frac{a}{r} + \frac{r}{a} \right) & ; r > a. \end{cases} \quad (3.35)$$

En el caso de una inclusión esférica, el tensor de Eshelby toma la forma [56]

$$S_{ijkl} = \frac{5\nu - 1}{15(1 - \nu)} \delta_{ij} \delta_{kl} + \frac{4 - 5\nu}{15(1 - \nu)} (\delta_{ik} \delta_{jl} + \delta_{il} \delta_{jk}). \quad (3.36)$$

Por tanto, la deformación dentro de la inclusión está dada por la relación (3.33).

Reemplazando (3.34), (3.35) y (3.36) obtenemos

$$\varepsilon_{ij}^{\text{inc}} = \frac{2(4 - 5\nu)}{15(1 - \nu)} \varepsilon_{ij}^* + \frac{5\nu - 1}{15(1 - \nu)} \varepsilon_{ll}^* \delta_{ij}. \quad (3.37)$$

La solución de los campos de esfuerzo y desplazamiento ha sido presentada por Albaret *et al.* en el artículo “Mapping between atomistic simulations and Eshelby inclusions in the shear deformation of an amorphous silicon model” [57], gracias al trabajo realizado por Bower en [58]. A partir de dicha solución se plantea una solución del tensor de esfuerzo fuera de la inclusión de la forma

$$\begin{aligned} \sigma_{ij}^{\text{out}} &= \frac{a^3}{2(1-\nu)R^3} \left[\frac{\sigma_{ij}^*}{15} \left(10(1-2\nu) + 6\frac{a^2}{R^2} \right) + \frac{\sigma_{ik}^*x_kx_j + \sigma_{jk}^*x_kx_i}{R^2} \left(2\nu - 2\frac{a^2}{R^2} \right) \right. \\ &+ \frac{\delta_{ij}\sigma_{kk}^*}{15} \left(3\frac{a^2}{R^2} - 5(1-2\nu) \right) + \frac{\delta_{ij}\sigma_{kl}^*x_kx_l}{R^2} \left((1-2\nu) - \frac{a^2}{R^2} \right) \\ &\left. - \frac{x_ix_j\sigma_{kl}^*x_kx_l}{R^4} \left(5 - 7\frac{a^2}{R^2} \right) + \frac{x_ix_j\sigma_{kk}^*}{R^2} \left(1 - \frac{a^2}{R^2} \right) \right]. \end{aligned} \quad (3.38)$$

donde se define el tensor de esfuerzo constreñido, σ_{ij}^* , a partir de la ley de Hooke, como

$$\sigma_{ij}^* = 2G \left[\varepsilon_{ij}^* + \nu\delta_{ij}\frac{\varepsilon_{kk}^*}{1-2\nu} \right], \quad (3.39)$$

mientras que el desplazamiento de las partículas, fuera de la inclusión, será

$$u_i = \frac{a^3}{4(1-\nu)G} \left[\frac{2(\sigma_{ik}^*x_k + \sigma_{kk}^*x_i)}{15R^5} (3a^2 - 5R^2) + \frac{\sigma_{jk}^*x_jx_kx_i}{R^7} (R^2 - a^2) + \frac{4(1-\nu)\sigma_{ik}^*x_k}{3R^3} \right]. \quad (3.40)$$

El procedimiento para la obtención de los resultados en (3.38) y (3.40) es bastante largo y en esta tesis nos concentraremos en resolver de forma detallada el caso de una inclusión circular en dos dimensiones, para esto reproduciremos los cálculos presentados por Dasgupta *et al.* [55].

3.2.4. Inclusión circular en un medio isotrópico

Resolveremos de manera detallada el campo de desplazamiento originado por una inclusión circular con una deformación intrínseca $\overline{\varepsilon}^*$. Como fue descrito en la sección 3.2.1, la relación entre $\overline{\varepsilon}^*$ y la deformación constreñida generada en el paso

4 del problema planteado por Eshelby, está dada por la relación

$$\varepsilon_{ij}^c = S_{ijkl} \varepsilon_{kl}^* . \quad (3.41)$$

Donde es importante hacer notar que los índices toman valores $i, j = 1, 2$, que corresponde al caso bi-dimensional. A partir de los resultados presentados en [49, 50], sabemos que el tensor de Eshelby y los campos de esfuerzo y deformación confinados dentro de una inclusión circular se vuelven independientes del espacio. En consecuencia, el tensor de Eshelby para una inclusión circular [52, 55] será

$$S_{ijkl} = \frac{4\nu - 1}{8(1 - \nu)} \delta_{ij} \delta_{kl} + \frac{3 - 4\nu}{8(1 - \nu)} (\delta_{il} \delta_{jk} + \delta_{jl} \delta_{ik}) , \quad (3.42)$$

donde ν corresponde al coeficiente de Poisson. Es importante notar que la forma del tensor de Eshelby corresponde a una inclusión cilíndrica en tres dimensiones bajo la acción de una deformación en el plano [52]. Ahora, si reemplazamos (3.42) en (3.41) tendremos

$$\varepsilon_{ij}^c = \left(\frac{4\nu - 1}{8(1 - \nu)} \delta_{ij} \delta_{kl} + \frac{3 - 4\nu}{8(1 - \nu)} (\delta_{il} \delta_{jk} + \delta_{jl} \delta_{ik}) \right) \varepsilon_{kl}^* \quad (3.43)$$

$$= \frac{4\nu - 1}{8(1 - \nu)} \delta_{ij} \varepsilon_{ll}^* + \frac{3 - 4\nu}{8(1 - \nu)} (\varepsilon_{ji}^* + \varepsilon_{ij}^*) , \quad (3.44)$$

si consideramos, a modo de simplificar los cálculos, un desplazamiento intrínseco de traza nula, $\varepsilon_{ii}^* = 0$, asociado a una deformación sin cambio de volumen del sistema, la expresión (3.44) se simplifica, obteniendo

$$\varepsilon_{ij}^c = \frac{3 - 4\nu}{4(1 - \nu)} \varepsilon_{ij}^* . \quad (3.45)$$

Considerando que la deformación homogénea, ε_{ij}^∞ , sobre el sistema actúa de manera global en la inclusión y en la matriz, podemos escribir los campos de esfuerzo, deformación y desplazamiento (esquematizados en el paso 4 del problema de Eshelby)

fuera de la inclusión como

$$\sigma_{ij}^{\text{mat}}(\vec{\mathbf{x}}) = \sigma_{ij}^c(\vec{\mathbf{x}}) + \sigma_{ij}^\infty \quad (3.46)$$

$$\varepsilon_{ij}^{\text{mat}}(\vec{\mathbf{x}}) = \varepsilon_{ij}^c(\vec{\mathbf{x}}) + \varepsilon_{ij}^\infty \quad (3.47)$$

$$u_i^{\text{mat}}(\vec{\mathbf{x}}) = u_i^c(\vec{\mathbf{x}}) + u_i^\infty, \quad (3.48)$$

donde dejamos explícita la dependencia de las coordenadas del sistema. Para determinar explícitamente el campo de desplazamiento (3.48) es necesario resolver la ecuación de Lamé–Navier

$$\frac{E}{2(1+\nu)(1-2\nu)} \frac{\partial^2 u_k^c}{\partial X_i \partial X_k} + \frac{E}{2(1+\nu)} \frac{\partial^2 u_i^c}{\partial X_j \partial X_j} = 0, \quad (3.49)$$

donde E corresponde al módulo de Young, que escrito en términos del coeficiente de Poisson, ν , y el módulo de cizalle, μ , toma la forma $E = 2\mu(1+\nu)$. Para asegurar la continuidad de los campos en cuestión se considerará que el constreñimiento dentro de la inclusión como condición de borde en la frontera de la inclusión para la solución de los campos en la matriz. Además, si $r \rightarrow \infty$ el desplazamiento constreñido se volverá nulo. Como las soluciones de la ecuación (3.49) satisfacen la ecuación biarmónica

$$\frac{\partial^4 u_i^c}{\partial X_j \partial X_j \partial X_l \partial X_l} = \nabla^2 \nabla^2 u_i^c = 0, \quad (3.50)$$

donde ∇^2 corresponde al laplaciano, vamos a resolver (3.50) de forma tal que dichas soluciones satisfacen la ecuación de Lamé–Navier (3.49).

3.2.5. Solución del campo de desplazamiento constreñido

Supongamos como solución de (3.50)

$$u_i^c = A \varepsilon_{ij}^* \frac{\partial \ln r}{\partial X_j} + B \varepsilon_{jk}^* \frac{\partial^3 \ln r}{\partial X_i \partial X_j \partial X_k} + C \varepsilon_{jk}^* \frac{\partial^3 (r^2 \ln r)}{\partial X_i \partial X_j \partial X_k}, \quad (3.51)$$

donde A , B y C son constantes a determinar y $r = |\vec{x}|$. Aquí X_i representa la componente i del vector posición en dos dimensiones. Como (3.51) satisface la relación (3.50), entonces debemos probar si es solución de la ecuación de Lamé–Navier, que en función del módulo de cizalle y el coeficiente de Poisson toma la forma

$$\frac{1}{1-2\nu} \frac{\partial^2 u_k^c}{\partial X_i \partial X_k} + \frac{\partial^2 u_i^c}{\partial X_j \partial X_j} = 0. \quad (3.52)$$

A partir de (3.51) nos será útil determinar las siguientes relaciones

$$\frac{\partial^2 (r^2 \ln r)}{\partial X_j \partial X_j} = \frac{\partial^2}{\partial X_1^2} (r^2 \ln r) + \frac{\partial^2}{\partial X_2^2} (r^2 \ln r), \quad (3.53)$$

$$\frac{\partial^2 (\ln r)}{\partial X_j \partial X_j} = \frac{\partial^2}{\partial X_1^2} (\ln r) + \frac{\partial^2}{\partial X_2^2} (\ln r), \quad (3.54)$$

donde $X_1 = x$ y $X_2 = y$ en coordenadas cartesianas. Notemos que

$$\frac{\partial r}{\partial X_i} = \frac{1}{2} (X_1^2 + X_2^2)^{-1/2} \cdot 2X_i = \frac{X_i}{r} \quad (3.55)$$

$$\frac{\partial \ln r}{\partial X_i} = \frac{1}{r} \frac{\partial r}{\partial X_i} = \frac{X_i}{r^2}, \quad (3.56)$$

así, reemplazando (3.56) y (3.55) en (3.53) tendremos,

$$\begin{aligned} \frac{\partial^2 (r^2 \ln r)}{\partial X_j \partial X_j} &= \frac{\partial}{\partial X_1} \left[2r \frac{\partial r}{\partial X_1} \ln r + r \frac{\partial r}{\partial X_1} \right] + \frac{\partial}{\partial X_2} \left[2r \frac{\partial r}{\partial X_2} \ln r + r \frac{\partial r}{\partial X_2} \right] \\ &= \frac{\partial}{\partial X_1} (2X_1 \ln r + X_1) + \frac{\partial}{\partial X_2} (2X_2 \ln r + X_2) \\ &= 4 \ln r + 2 + 2X_1 \frac{\partial \ln r}{\partial X_1} + 2X_2 \frac{\partial \ln r}{\partial X_2} \\ \Rightarrow \frac{\partial^2 (r^2 \ln r)}{\partial X_j \partial X_j} &= 4 \ln r + 4, \end{aligned} \quad (3.57)$$

mientras que para la relación (3.54)

$$\begin{aligned} \frac{\partial^2 (\ln r)}{\partial X_j \partial X_j} &= \frac{\partial}{\partial X_1} \left[\frac{1}{\sqrt{X_1^2 + X_2^2}} (X_1^2 + X_2^2)^{-1/2} \cdot 2X_1 \right] \\ &\quad + \frac{\partial}{\partial X_2} \left[\frac{1}{\sqrt{X_1^2 + X_2^2}} (X_1^2 + X_2^2)^{-1/2} \cdot 2X_2 \right] \\ \Rightarrow \frac{\partial^2 (\ln r)}{\partial X_j \partial X_j} &= \frac{-X_1^2 + X_2^2 + X_1^2 - X_2^2}{(X_1^2 + X_2^2)^2} = 0. \end{aligned} \quad (3.58)$$

Con las relaciones (3.57) y (3.58) las derivadas de la ecuación (3.52) serán

$$\begin{aligned}\frac{\partial^2 u_i^c}{\partial X_j \partial X_j} &= A \varepsilon_{il}^* \frac{\partial}{\partial X_l} \left(\frac{\partial^2}{\partial X_j \partial X_j} \ln r \right) + B \varepsilon_{lm}^* \frac{\partial^3}{\partial X_i \partial X_l \partial X_m} \left(\frac{\partial^2}{\partial X_j \partial X_j} \ln r \right) \\ &\quad + C \varepsilon_{lm}^* \frac{\partial^3}{\partial X_i \partial X_l \partial X_m} \left(\frac{\partial^2}{\partial X_j \partial X_j} r^2 \ln r \right) \\ \frac{\partial^2 u_i^c}{\partial X_j \partial X_j} &= 4C \varepsilon_{lm}^* \frac{\partial^3 \ln r}{\partial X_i \partial X_l \partial X_m},\end{aligned}\quad (3.59)$$

mientras que

$$\frac{\partial^2 u_k^c}{\partial X_i \partial X_k} = \frac{\partial}{\partial X_i} \left[A \varepsilon_{kl}^* \frac{\partial^2 \ln r}{\partial X_k \partial X_l} + C \varepsilon_{lm}^* \frac{\partial^2 (4 \ln r + 4)}{\partial X_l \partial X_m} \right]. \quad (3.60)$$

Bajo la acción del cambio de índice mudo $m = k$ y gracias a $\varepsilon_{ij}^* = \varepsilon_{ji}^*$, podemos reescribir la relación (3.60) como

$$\begin{aligned}\frac{\partial^2 u_k^c}{\partial X_i \partial X_k} &= A \varepsilon_{ml}^* \frac{\partial^3 \ln r}{\partial X_i \partial X_m \partial X_l} + C \varepsilon_{ml}^* \frac{\partial^3 (4 \ln r + 4)}{\partial X_i \partial X_l \partial X_m}, \\ &= A \varepsilon_{ml}^* \frac{\partial^3 \ln r}{\partial X_i \partial X_m \partial X_l} + 4C \varepsilon_{ml}^* \frac{\partial^3 \ln r}{\partial X_i \partial X_l \partial X_m}, \\ \frac{\partial^2 u_k^c}{\partial X_i \partial X_k} &= (A + 4C) \varepsilon_{ml}^* \frac{\partial^3 \ln r}{\partial X_i \partial X_m \partial X_l}.\end{aligned}\quad (3.61)$$

En consecuencia, podemos reemplazar las relaciones (3.59) y (3.61) en la ecuación de Lamé–Navier (3.52), así

$$\begin{aligned}\frac{A + 4C}{1 - 2\nu} \varepsilon_{ml}^* \frac{\partial^3 \ln r}{\partial X_i \partial X_m \partial X_l} + 4C \varepsilon_{lm}^* \frac{\partial^3 \ln r}{\partial X_i \partial X_l \partial X_m} &= 0, \\ \left[\frac{A + 8C(1 - \nu)}{1 - 2\nu} \right] \varepsilon_{ml}^* \frac{\partial^3 \ln r}{\partial X_i \partial X_m \partial X_l} &= 0,\end{aligned}\quad (3.62)$$

suponiendo soluciones no triviales, entonces tendremos

$$C = \frac{-A}{8(1 - \nu)}. \quad (3.63)$$

Recordando la solución planteada en (3.51), podemos reescribir u_i^c como

$$u_i^c = A \varepsilon_{ij}^* \frac{\partial \ln r}{\partial X_j} + B \varepsilon_{jk}^* \frac{\partial^3 \ln r}{\partial X_i \partial X_j \partial X_k} - \frac{A}{8(1 - \nu)} \varepsilon_{jk}^* \frac{\partial^3 (r^2 \ln r)}{\partial X_i \partial X_j \partial X_k}, \quad (3.64)$$

donde sólo falta calcular las derivadas que acompañan a los factores A y B . Encontramos la primera derivada de forma directa $\frac{\partial \ln r}{\partial X_j} = \frac{X_j}{r^2}$. Tomando en consideración que $\frac{\partial X_i}{\partial X_j} = \delta_{ij}$, podemos escribir la segunda derivada en (3.64) de la forma

$$\frac{\partial^3 \ln r}{\partial X_i \partial X_j \partial X_k} = \frac{\partial^2}{\partial X_i \partial X_j} \left(\frac{X_k}{r^2} \right) = \frac{\partial}{\partial X_i} \left[\frac{1}{r^4} \left(\delta_{kj} r^2 - X_k 2r \frac{\partial r}{\partial X_j} \right) \right]. \quad (3.65)$$

Aplicando la derivada sobre cada término del lado derecho de (3.66) y factorizando por $1/r^8$ se tiene

$$\begin{aligned} \frac{\partial^3 \ln r}{\partial X_i \partial X_j \partial X_k} &= \left\{ \left[2r \frac{\partial r}{\partial X_i} \delta_{jk} - 2\delta_{ik} r \frac{\partial r}{\partial X_j} - 2X_k \left(\frac{\partial r}{\partial X_i} \frac{\partial r}{\partial X_j} + r \frac{\partial^2 r}{\partial X_i \partial X_j} \right) \right] r^4 \right. \\ &\quad \left. - 4r^3 \frac{\partial r}{\partial X_i} \left(\delta_{jk} r^2 - 2X_k r \frac{\partial r}{\partial X_j} \right) \right\} \frac{1}{r^8}, \end{aligned} \quad (3.66)$$

como $\frac{\partial r}{\partial X_i} = \frac{X_i}{r}$, entonces la última expresión queda

$$\begin{aligned} \frac{\partial^3 \ln r}{\partial X_i \partial X_j \partial X_k} &= \left\{ \left[2X_i \delta_{jk} - 2X_j \delta_{ik} - 2X_k \left(\frac{X_i X_j}{r^2} + \frac{1}{r} \left(r \delta_{ji} - \frac{X_i X_j}{r} \right) \right) \right] r^4 \right. \\ &\quad \left. - 4r^4 X_i \delta_{jk} + 8r^2 X_i X_j X_k \right\} \frac{1}{r^8}, \\ &= \left\{ \left[2X_i \delta_{jk} - 2X_j \delta_{ik} - 2X_k \frac{X_i X_j X_k}{r^2} - 2X_k \delta_{ij} + \frac{X_i X_j X_k}{r^2} \right] r^4 \right. \\ &\quad \left. - 4r^4 X_i \delta_{jk} + 8r^2 X_i X_j X_k \right\} \frac{1}{r^8}, \\ &= \left[-2r^2 (X_i \delta_{jk} + X_j \delta_{ik} + X_k \delta_{ij}) + 8X_i X_j X_k \right] \frac{1}{r^6}. \end{aligned} \quad (3.67)$$

Ahora debemos calcular la tercera integral en (3.64), utilizando las mismas identidades que en la derivada anterior, tendremos

$$\begin{aligned} \frac{\partial^3 (r^2 \ln r)}{\partial X_i \partial X_j \partial X_k} &= \frac{\partial}{\partial X_i \partial X_j} \left[\frac{\partial r^2}{\partial X_k} \ln r + r^2 \frac{\partial \ln r}{\partial X_k} \right], \\ &= \frac{\partial}{\partial X_i} \left[2\delta_{jk} \ln r + 2X_k \frac{\partial \ln r}{\partial X_j} + \frac{\partial r^2}{\partial X_j} \frac{\partial \ln r}{\partial X_k} + r^2 \frac{\partial^2 \ln r}{\partial X_j \partial X_k} \right]. \end{aligned} \quad (3.68)$$

Aplicando la misma relación que escribimos anteriormente, $\frac{\partial \ln r}{\partial X_j} = \frac{X_j}{r^2}$, y reagrupando el segundo y tercer término de la derecha para (3.68), obtenemos

$$\begin{aligned} \frac{\partial^3(r^2 \ln r)}{\partial X_i \partial X_j \partial X_k} &= \frac{\partial}{\partial X_i} \left[2\delta_{jk} \ln r + 4X_k X_j \frac{1}{r^2} + r^2 \frac{\partial^2 \ln r}{\partial X_j \partial X_k} \right], \\ &= 2\delta_{jk} X_i \frac{1}{r^2} + 4\delta_{ij} X_k \frac{1}{r^2} + 4\delta_{ik} X_j \frac{1}{r^2} + 4X_j X_k \frac{\partial r^{-2}}{\partial X_i} \\ &+ 2X_i \frac{\partial^2 \ln r}{\partial X_j \partial X_k} + r^2 \frac{\partial^3 \ln r}{\partial X_i \partial X_j \partial X_k}. \end{aligned} \quad (3.69)$$

Siguiendo de modo recursivo con cada derivada del logaritmo, es posible agrupar términos de modo que

$$\begin{aligned} \frac{\partial^3(r^2 \ln r)}{\partial X_i \partial X_j \partial X_k} &= \frac{4}{r^2} (X_i \delta_{jk} + X_j \delta_{ik} + X_k \delta_{ij}) - 12X_i X_j X_k \frac{1}{r^4} \\ &+ \frac{1}{r^4} 8X_i X_j X_k - \frac{2}{r^2} (X_i \delta_{jk} + X_j \delta_{ik} + X_k \delta_{ij}) \\ \frac{\partial^3(r^2 \ln r)}{\partial X_i \partial X_j \partial X_k} &= \frac{2}{r^2} (X_i \delta_{jk} + X_j \delta_{ik} + X_k \delta_{ij}) - \frac{4}{r^4} X_i X_j X_k, \end{aligned} \quad (3.70)$$

Finalmente, reemplazamos (3.67) y (3.70) en (3.64), para obtener

$$\begin{aligned} u_i^c &= A\varepsilon_{ij}^* X_j \frac{1}{r^2} + B\varepsilon_{jk}^* [-2r^2 (X_i \delta_{jk} + X_j \delta_{ik} + X_k \delta_{ij}) + 8X_i X_j X_k] \frac{1}{r^6} \\ &- \frac{A}{8(1-\nu)} \varepsilon_{jk}^* [2r^2 (X_i \delta_{jk} + X_j \delta_{ik} + X_k \delta_{ij}) - 4X_i X_j X_k] \frac{1}{r^4} \\ &= A\varepsilon_{ij}^* X_j \frac{1}{r^2} - \left[\frac{2B}{r^4} + \frac{A}{4(1-\nu)r^2} \right] \varepsilon_{jk}^* (X_i \delta_{jk} + X_j \delta_{ik} + X_k \delta_{ij}) \\ &+ \left[\frac{8B}{r^6} + \frac{A}{2(1-\nu)r^4} \right] \varepsilon_{jk}^* X_i X_j X_k. \end{aligned} \quad (3.71)$$

Como mencionamos anteriormente, elegimos trabajar con una deformación intrínseca de traza nula, por tanto el segundo término en (3.71) se puede simplificar de modo que

$$u_i^c = \left[\frac{A}{r^2} - \frac{4B}{r^4} - \frac{A}{2(1-\nu)r^2} \right] \varepsilon_{ij}^* X_j + \left[\frac{8B}{r^6} + \frac{A}{2(1-\nu)r^4} \right] \varepsilon_{jk}^* X_i X_j X_k, \quad (3.72)$$

ahora bien, sabemos que en $r = a$, es decir en el borde de la inclusión de radio a , la ecuación (3.72) debe corresponder al campo de desplazamiento constreñido dentro de la inclusión, que con la ayuda de la ecuación (3.45) es $\frac{3-4\nu}{4(1-\nu)}\varepsilon_{ij}^*X_j$. Con esto, debemos notar que el segundo término en (3.72) debe ser nulo en el borde de la inclusión, lo que implica que

$$\left(\frac{8B}{r^6} + \frac{A}{2(1-\nu)r^4}\right)\Big|_{r=a} = 0, \quad (3.73)$$

y por tanto

$$B = -\frac{a^2A}{16(1-\nu)} \quad (3.74)$$

De este modo nuestro campo de desplazamiento constreñido u_i^c ahora sólo tiene la constante A por determinar. Si reescribimos u_i^c como

$$u_i^c = \left[2(1-2\nu) + \frac{a^2}{r^2}\right] \frac{A}{4r^2(1-\nu)}\varepsilon_{ij}^*X_j + \frac{A}{2r^4(1-\nu)} \left[1 - \frac{a^2}{r^2}\right] \varepsilon_{jkl}^*X_lX_k, \quad (3.75)$$

es claro que el coeficiente que acompaña al primer término en (3.75) debe ser igual al campo constreñido en la frontera de la inclusión, por tanto tendremos que

$$\frac{3-4\nu}{4(1-\nu)} = \frac{A}{4(1-\nu)a^2} (2(1-2\nu) + 1) = \frac{A(3-4\nu)}{4(1-\nu)a^2}, \quad (3.76)$$

concluyendo que $A = a^2$. En consecuencia, el campo de desplazamiento constreñido generado por una inclusión circular de radio a en un sólido elástico corresponde a

$$u_i^c(\vec{\mathbf{x}}) = \frac{1}{4(1-\nu)} \left(\frac{a}{r}\right)^2 \left[2(1-2\nu) + \frac{a^2}{r^2}\right] \varepsilon_{ij}^*X_j + \frac{1}{2(1-\nu)} \left(\frac{a}{r}\right)^2 \left[1 - \frac{a^2}{r^2}\right] \varepsilon_{jkl}^* \frac{X_lX_k}{r^2}. \quad (3.77)$$

La solución del campo de desplazamiento constreñido permite determinar, a partir de sus derivadas, el campo de deformaciones y a través de la ley de Hooke el campo de esfuerzo. Finalmente considerando los valores de estos campos, tenemos completamente definido los campos $\bar{\varepsilon}$, $\bar{\sigma}$ y $\bar{\mathbf{u}}(\vec{\mathbf{x}})$ para el exterior de la inclusión y dentro de ella.

Los resultados presentados en este capítulo serán de gran utilidad en los desarrollos teóricos utilizados en el capítulo 6, a modo de comprobar la efectividad del problema de Eshelby en la explicación del régimen plástico en vidrios metálicos.

Capítulo 4

Bandas de corte y la respuesta mecánica de nanohilos de vidrio metálico

En este capítulo¹ abordamos el problema del modelamiento computacional de vidrios metálicos para la obtención de las propiedades mecánicas y su posible relación con la estructura atómica del sistema en estudio. Estudiamos la evolución de la estructura atómica de un nanohilo de vidrio metálico $\text{Cu}_{50}\text{Zr}_{50}$ a una temperatura de 300 K, bajo la acción de una deformación externa. El sistema está compuesto por 1.008.000 átomos que interactúan a través del potencial EAM descrito en el capítulo 2. Para analizar la estructura atómica utilizaremos la teselación de Voronoi [61] y el desplazamiento atómico local para estudiar el nacimiento y propagación de bandas de corte. Luego, estudiamos el efecto de un precipitado de B2-CuZr en las propiedades mecánicas de nanohilos de vidrio metálico $\text{Cu}_{50}\text{Zr}_{50}$. Consideraremos cuatro muestras: tres con un precipitado de radios 2, 4 y 6 nm y una muestra libre de precipitado. Se realizarán pruebas de tracción uniaxial hasta un 25 % de deformación, estudiando el nacimiento de la plasticidad, evolución de bandas de corte y posibles

¹Este capítulo da origen a dos investigaciones publicadas en *Journal of Alloy and Compounds* [59] y en *Physica B: Condensed Matter* [60].

transformaciones de la fase cristalina.

4.1. Introducción

Como fue mencionado en la introducción de esta tesis, los vidrios metálicos (MGs) son materiales que a nivel experimental presentan un gran desafío debido a la dificultad de fabricarlos y en el costo de los metales que los constituyen. Por esta razón actualmente la dinámica molecular se ha convertido en una herramienta potente para el estudio a nivel atómico de los MGs, situación que va de la mano con el creciente desarrollo de potenciales interatómicos capaces de describir de manera eficaz el comportamiento de ciertos vidrios metálicos. Esto permite emplear la dinámica molecular para el estudio sistemático a nivel atómico de materiales, caracterizando su estructura a través de la función de distribución de pares, número de coordinación, sus propiedades mecánicas, entre otras [13]. Es así que el estudio a nivel atómico del mecanismo de deformación en el régimen elástico-plástico es actualmente objeto de una intensa investigación. Un aspecto importante se ha desarrollado en torno al entendimiento de la nucleación de las bandas de corte, así como establecer su correlación con los defectos conocidos en los cristales [14, 26–29].

Concentremos la atención en nanohilos, que son estructuras que tienen un ancho restringido a diez o menos nanómetros, tanto cristalinos como amorfos. Podemos notar que tienen una importancia creciente ya que juegan un papel clave en el desarrollo de nanodispositivos, desde la microelectrónica hasta la biomedicina y la electroquímica [62], por lo tanto, se hace necesario comprender el comportamiento mecánico y la forma en que difieren de su contraparte a gran escala. Desde un punto de vista básico, los nanohilos de vidrios metálicos son útiles para comprender como las propiedades del material cambian cuando el tamaño de la muestra disminuye. Particularmen-

te, los nanohilos de MGs presentan menos limitaciones que los nanohilos cristalinos para la preparación y aplicaciones prácticas [63]. Una situación particular de los nanohilos de MGs tiene relación con sus diferencias con los BMGs. Así, mientras que el talón de Aquiles de los BMGs es la ductilidad limitada y la fractura inmediata cuando se someten a una prueba mecánica [16], los nanohilos de MGs presentan un comportamiento mecánico mucho más rico y complejo [64].

En consecuencia, en este capítulo estudiamos de forma sistemática, utilizando dinámica molecular, la respuesta mecánica de nanohilos de vidrio metálico $\text{Cu}_{50}\text{Zr}_{50}$ y el proceso de formación de las zonas de transformación de corte para su posterior evolución a bandas de corte. Con esto, posteriormente estudiamos la estructura atómica que caracteriza a la matriz de vidrio y las bandas de corte, con el objetivo de correlacionar esta estructura con el comportamiento mecánico del material. Luego, introducimos precipitados cristalinos de estructura tipo B2 sobre nanohilos de $\text{Cu}_{50}\text{Zr}_{50}$. Esto corresponde a cobre en una configuración cristalina centrada en el cuerpo (BCC) a la que se le reemplaza el átomo central por circonio, como se muestra en la figura 6. Estudiamos el efecto de estos precipitados en la formación de las bandas de corte y sus propiedades mecánicas. Adicionalmente se estudia el efecto en el precipitado y posibles transformaciones (martensíticas) debido a la tracción externa. Así, este capítulo presenta el desarrollo de dos modelos computacionales para dar respuesta a las siguientes preguntas: ¿Cuál es la estructura interna de las bandas de corte? ¿Cuáles son los cambios en las propiedades mecánicas cuando se incluye una fase cristalina?

Se ha observado que los precipitados aumentan la ductilidad de los BMGs. La explicación dada por Albe *et al.* [29] para el $\text{Cu}_{64}\text{Zr}_{36}$ con precipitados de cobre es que los eventos plásticos comienzan en la interfaz entre el vidrio y los precipitados,

promoviendo así la formación de zonas de transformación de corte y actuando luego como sitios de nucleación para las bandas de corte. Además, al mismo tiempo que el BMG se deforma, el precipitado sufre deformación plástica. En el caso de los nanohilos de MGs, si se considera un precipitado B2–CuZr, ¿el precipitado sufre una transformación de fase martensítica como lo indica Sutrarak *et al.* [65]? Estas son algunas de las preguntas que contestaremos en este capítulo.

4.2. Metodología

La simulación de dinámica molecular de vidrios metálicos contempla diversos pasos que en nuestro caso son:

- i) la preparación de la muestra amorfa.
- ii) las condiciones del experimento computacional.
- iii) la ejecución del ensayo de tracción y sus resultados.

Estos pasos serán descritos en detalle para los dos tipos de muestra bajo estudio. Para estudiar el vidrio metálico $\text{Cu}_{50}\text{Zr}_{50}$ es importante elegir un potencial interatómico adecuado para describir con precisión las propiedades físicas. Aquí, adoptamos el potencial de átomo embebido (EAM) propuesto por Mendeleev *et al.* para el Cu–Zr [42] y uno posterior del año 2009 [43] que permite además describir la fase cristalina B2–CuZr [65, 66]. Ambos potenciales reproducen razonablemente bien el comportamiento mecánico del sistema y ha sido ampliamente utilizado y aceptados al estudiar los vidrios metálicos en base a Cu–Zr [27, 28, 67, 68].

Para la preparación de la muestra amorfa, $\text{Cu}_{50}\text{Zr}_{50}$, se emplea un procedimiento similar al utilizado por Wang *et al.* [69]. Primero creamos una configuración cristalina

de Cu–Zr con estructura tipo B2. Esta configuración inicial tiene dimensiones de $L_x \times L_y \times L_z = 90.72 \times 38.88 \times 38.88 \text{ \AA}^3$. A este sistema compuesto por 8064 átomos se le fija la temperatura y presión a 2000 K y 0 GPa respectivamente, se deja relajar el sistema durante 2 ns con condiciones de borde periódicas (CBP), y se utiliza la colectividad NPT [70] con un paso de tiempo de 1 fs. Luego, la muestra es enfriada hasta los 300 K usando el siguiente protocolo detallado a continuación: el primer paso consiste en reducir la temperatura en 25 K durante 2000 fs de tiempo usando el termostato de Berendsen y manteniendo la presión en 0 GPa con el barostato de Berendsen [71]. En el segundo paso el sistema es relajado durante 500000 fs usando la colectividad NPT y finalmente el tercer paso consiste en aplicar reiterativamente el paso uno y dos hasta obtener un sistema amorfo relajado a 300 K de temperatura y cero presión, estado que es logrado luego de 68 iteraciones. Así, la tasa de enfriamiento de nuestro sistema es de $5 \times 10^{10} \text{ K}\cdot\text{s}^{-1}$. Como resultado de los pasos previos, el sistema que se obtiene es un vidrio metálico $\text{Cu}_{50}\text{Zr}_{50}$ a 300 K de temperatura, el cual ahora replicaremos cinco veces en cada dirección, para generar un nanohilo de vidrio metálico más grande, dando un total de 1.008.000 de átomos con dimensiones finales de $L_x \times L_y \times L_z = 453.6 \times 194.4 \times 194.4 \text{ \AA}^3$. En este punto modificamos las condiciones de borde, imponiendo condiciones de borde libre (CBL) en las direcciones y y z , mientras que las CBP se mantienen en la dirección x . Este nuevo sistema se deja relajar por 100000 fs para garantizar una muestra bien equilibrada. De esta forma obtenemos la muestra inicial que se observa en la figura 5

Para la obtención de las configuraciones con presencia de precipitados, se introduce una inclusión cristalina B2–CuZr esférica de radios $r = 2, 4, 6 \text{ nm}$ en el centro del sistema. Esto se hace eliminando una esfera de radio $r + \Delta r$ de la matriz de vidrio, donde r es el radio del precipitado y donde se agrega un $\Delta r = 2.5 \text{ \AA}$ para evitar la

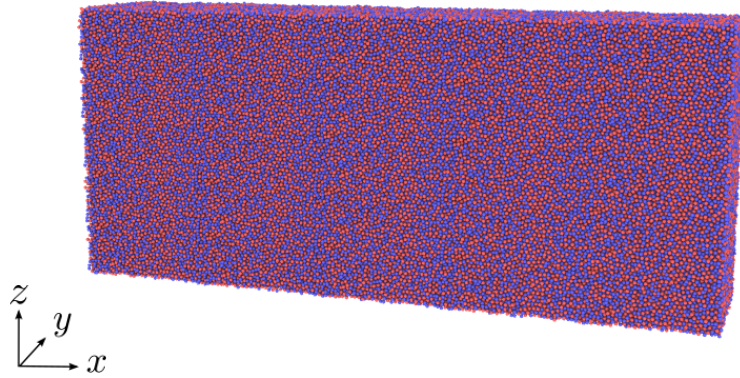


Figura 5: Vista de un corte transversal del nanohilo de vidrio metálico $\text{Cu}_{50}\text{Zr}_{50}$ luego del proceso de relajación.

superposición de átomos entre ambas fases. Luego, el precipitado con un radio r , es introducido en la matriz de vidrio, tal que la dirección $[100]$ se encuentre a lo largo de la dirección de tracción. La fracción de volumen de la fase cristalina con respecto al volumen del compuesto total es de $\sim 0.1\%$ a $\sim 5.2\%$. Esta nueva configuración se relaja por 100 ps en la colectividad NVT, a 300 K de temperatura, para garantizar una muestra bien equilibrada. El resultado de este procedimiento da origen a una nueva configuración que mostramos en la figura 6. Aquí, es posible ver un corte en el medio del sistema que muestra la interfaz entre el precipitado y la matriz de vidrio metálico después de la relajación. Al final de este proceso obtenemos 3 muestras adicionales a la descrita en el párrafo anterior, cada una con un precipitado en el centro con radios $r = 2, 4, 6$ nm. Distinguimos tres regiones en la figura 6: primero los átomos que están ordenados en la fase B2 (átomos en color crema y blanco), segundo, los átomos que se encuentran en la interfaz evidenciando una transición de la estructura cristalina a la amorfa, y finalmente en la tercera región observamos una fase completamente amorfa.

La ejecución del ensayo de tracción se realiza aplicando tensión sobre la direc-

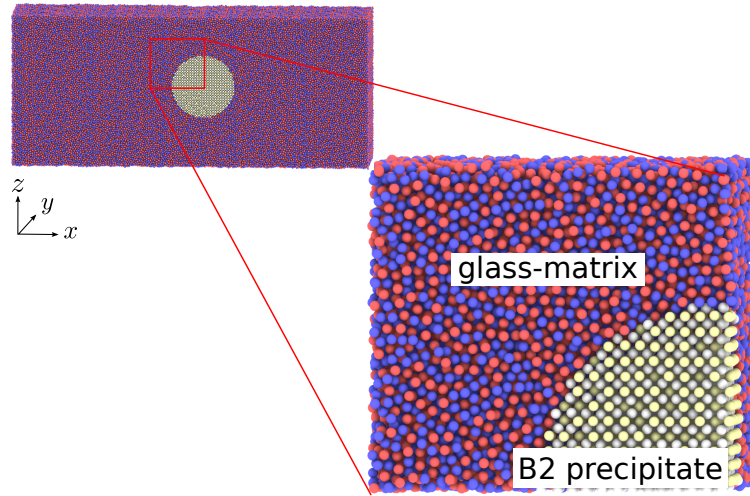


Figura 6: Vista de un corte transversal de la muestra, mostrando la interfase entre el precipitado y la matriz de vidrio metálico luego del proceso de relajación.

ción axial de los sistemas a una tasa de deformación fija de $5 \times 10^8 \text{s}^{-1}$. Para este propósito, se hace un escalado de las posiciones atómicas en cada paso de simulación, manteniendo constante la temperatura a 300 K durante todo el ensayo de tracción en la colectividad NVT para llegar a un valor final correspondiente a un $\varepsilon = 0.25$ de deformación de los vidrios metálicos.

El análisis de las simulaciones se realiza con varias herramientas de diagnóstico: para la curva esfuerzo–deformación evaluamos la componente σ_{xx} del tensor de esfuerzo, así como la componente axial del tensor de deformación, denotado como ε . Para cuantificar los cambios estructurales de la muestra a escala atómica utilizamos la función de distribución de pares (PDF) y el análisis de vecinos comunes (CNA). Para estudiar los cambios estructurales del material durante el ensayo de tracción utilizamos la deformación atómica local definida en el Capítulo 2, relación (2.7), donde identificamos las regiones con una deformación atómica local $\eta_i^{\text{Mises}} \leq 0.3$ como regiones pertenecientes a la matriz de vidrio, mientras que aquellas regiones donde

η_i^{Mises} es mayor o igual a 0.3 serán identificadas como regiones deformadas. Estas son las regiones que finalmente contienen a las bandas de corte que se generan a medida que se aplica la deformación en el sistema. Finalmente para estudiar la estructura a nivel atómico implementamos el análisis de poliedros de Voronoi, el cual es un método de teselación que consiste en dividir el espacio tridimensional en celdas centradas en cada átomo, de la misma forma en que se obtiene la celda primitiva Wigner–Seitz en física del estado sólido [72]. En nuestro caso le asociamos a cada átomo un índice de poliedro de Voronoi que se expresa como $\langle n_3, n_4, n_5, n_6 \rangle$, donde n_i indica el número de caras del poliedro de Voronoi. Por ejemplo, $n_3 = 4$ significa que el poliedro en cuestión tiene 4 caras triangulares. De esta forma, se describe la disposición y la simetría de los átomos alrededor del átomo central. Este análisis se lleva a cabo utilizando el programa Voro++, desarrollado por Rycroft [61], mientras que la visualización de bandas de corte se lleva a cabo utilizando el programa de OVITO [47].

4.3. Resultados y análisis

4.3.1. Tracción del nanohilo prístino

Hemos sometido al nanohilo prístino $\text{Cu}_{50}\text{Zr}_{50}$ a una prueba de tracción hasta el $\varepsilon = 0.25$. En la figura 7 se muestra la curva de esfuerzo–deformación. Es posible observar un comportamiento elástico hasta el 4% de deformación. Entre 4% y 6% se evidencia una zona de deformación homogénea, y luego del 6% se inicia la zona de deformación no homogénea. Además, es posible notar que en torno al 12% de tensión hay un punto de inflexión en la curva de esfuerzo–deformación. La resistencia máxima a la tensión y el límite elástico son 1.98 GPa y 1.14 GPa respectivamente.

Con el objetivo de estudiar la relación entre la estructura y la curva de esfuerzo–

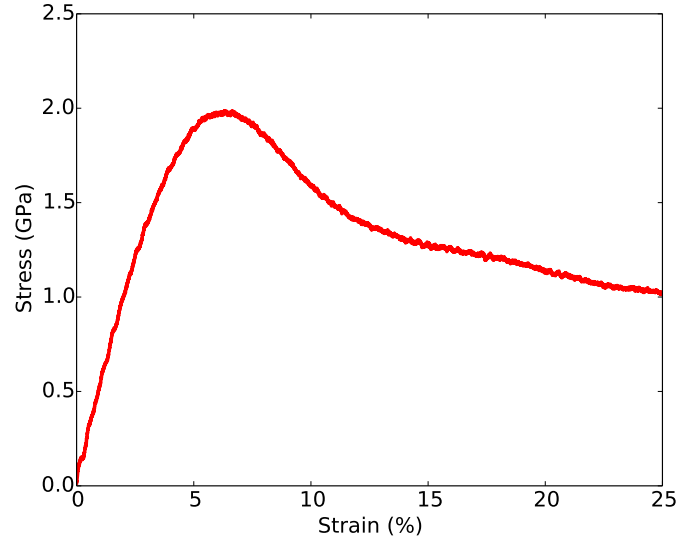


Figura 7: Curva de esfuerzo–deformación para el vidrio metálico $\text{Cu}_{50}\text{Zr}_{50}$ a 300 K de temperatura, bajo la acción de una tensión externa.

deformación, mostramos en la figura 8 imágenes de distintos estados de deformación del sistema, coloreando los átomos en los cuales la deformación atómica local es mayor que 0.3. Aquí mostramos un corte de la muestra en $z/2$ a lo largo del eje x , en cuatro estados de deformación del sistema. Del mismo modo la figura 9 muestra la misma situación, pero donde los átomos con una deformación atómica local menor que 0.3 han sido borrados. En la figura 8(a) presentamos el estado inicial del sistema, donde todos los átomos presentan un parámetro $\eta_i^{\text{Mises}} \leq 0.03$ marcado por movimientos atómicos en torno a su posición inicial, manteniendo este comportamiento hasta el 4% de deformación. Luego, hay átomos que comienzan a superar la barrera de $\eta_i^{\text{Mises}} \geq 0.3$, los cuales comienzan a aparecer en la superficie del material, como se puede apreciar en la figura 8(b) al 6% de deformación. Estos átomos se agrupan en la superficie formando zonas de transformación de corte, STZs, agrupándose de igual modo dentro del material, como se puede ver en la figura 9(b). A medida que

aumentamos la deformación del sistema las STZs comienzan a asentarse y a crecer, conectándose con sectores de alta deformación atómica local para formar la banda de corte, fenómeno visible en la figura 8(c). Esta banda de corte comienza a formarse a la izquierda de la muestra, estando ya visible en la figura 8(d) y figura 9(d), observándose ya el cuello donde eventualmente el material se fracturará.

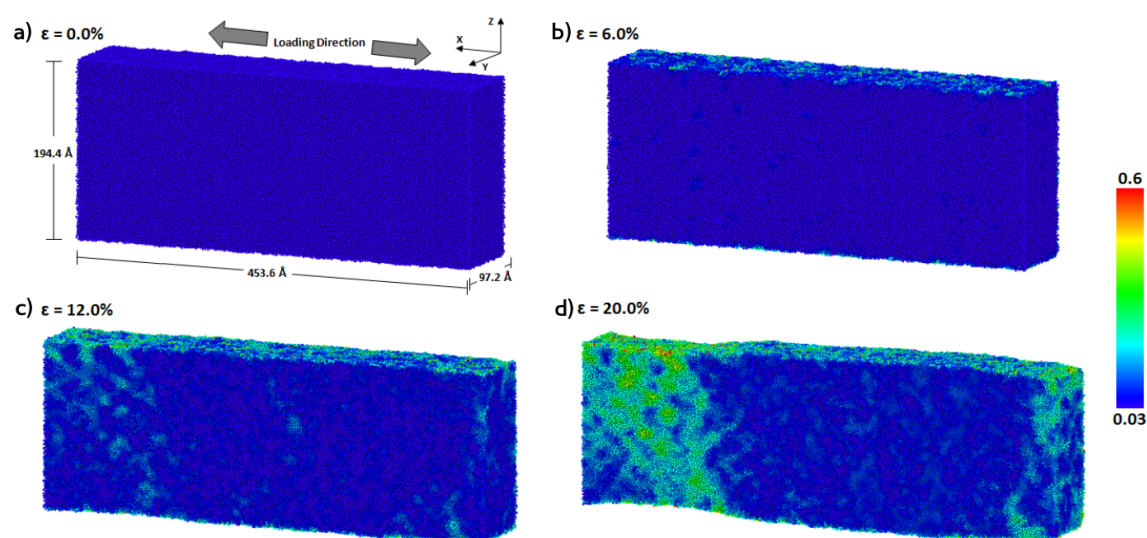


Figura 8: Sección transversal del $\text{Cu}_{50}\text{Zr}_{50}$ en cuatro puntos del ensayo de tracción. Los átomos están coloreados utilizando el desplazamiento atómico local.

4.3.2. Estructura a nivel atómico como función de la deformación.

Concentremos ahora en los puntos característicos de la curva de esfuerzo–deformación mencionados en el párrafo anterior para estudiar la estructura del material. La estructura de nivel atómico que subyace a los cambios sufridos por la

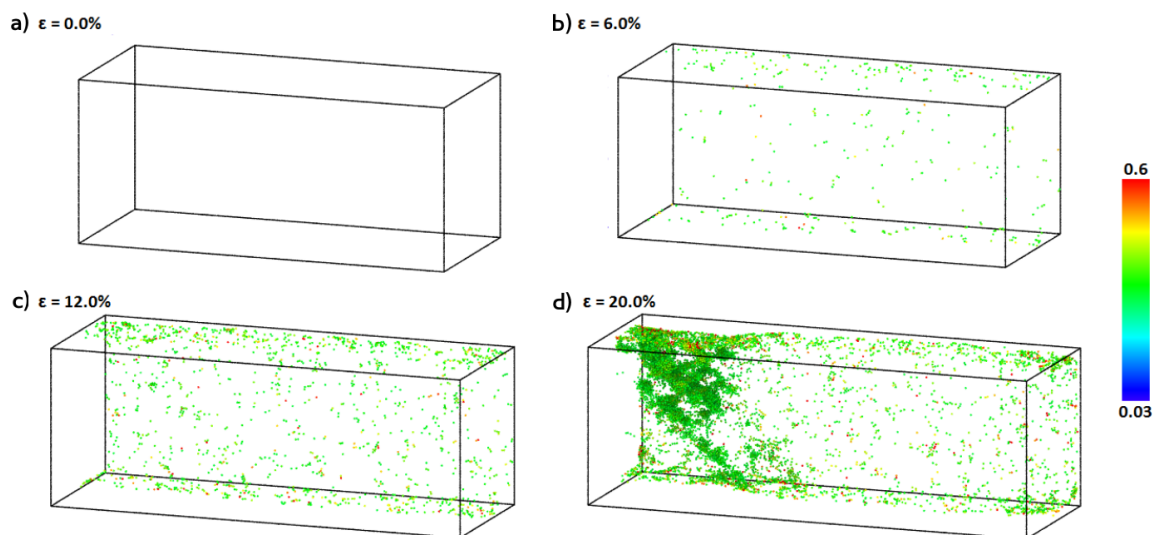


Figura 9: Sección transversal del nacimiento y evolución de la banda de corte. Sólo mostramos los átomos con un desplazamiento atómico local mayor que 0.3.

estructura nos permite tener una idea sobre el mecanismo de formación de las STZ y su evolución hasta convertirse en bandas de corte [13]. Este análisis lo realizamos identificando el orden de corto alcance (SRO, por sus siglas en inglés). Para ese propósito, utilizamos el análisis de Voronoi, una herramienta útil empleada en la investigación de MGs a nivel computacional. Analizamos dos aspectos de la evolución de los poliedros con respecto a la deformación. En primer lugar, estudiamos el cambio del número total de diferentes clases de poliedros, ordenados de acuerdo al número de caras. Por ejemplo a un 0% de tensión hay 34 clases diferentes de poliedros: la clase de 12 caras, la clase de 13 caras, hasta la clase de 47 caras. En segundo lugar, para cada clase hay diferentes tipos de poliedros según el tipo de caras que los componen, por ejemplo, en la clase de poliedros con 12 caras, hay un poliedro compuesto solo por caras pentagonales, con índices de Voronoi $\langle 0, 0, 12, 0 \rangle$; otro compuesto por caras cuadradas, pentagonales y hexagonales, con índices $\langle 0, 2, 8, 2 \rangle$; y otro tipo de

poliedros con sus respectivos índices de Voronoi.

La primera observación es que a medida que se aplica la tensión disminuye el número de clases de poliedros diferentes, desde 34 clases en el estado inicial del sistema hasta 27 clases en el punto de tensión máxima correspondiente al 25%. Estos resultados se muestran en la tabla 4.1, donde observamos que cerca del 6% de deformación, que es el máximo en la curva esfuerzo–deformación, ocurre una transición desde la clase de 12 caras a la clase de 13 caras. Más allá del 13% de deformación, donde la banda de corte ya está formada, la clase predominante es el poliedro de 13 caras, en particular el triskaidecaedro caracterizado por índices de Voronoi $\langle 0, 3, 6, 4 \rangle$.

Cuadro 4.1: Evolución de poliedros en toda la muestra como función de la deformación. La primera columna es el porcentaje de deformación; la segunda columna da el número de clases diferentes de poliedros y la tercera columna informa sobre las clases que predominan a esa deformación (la izquierda muestra la más predominante, la derecha la menos predominante).

ε	Clases de poliedros	Clases de poliedros predominantes
0 %	34	12 13 15 16 14 11
5 %	33	12 13 15 16 14 11
6 %	35	13 12 15 16 14 17
10 %	32	13 12 15 14 16 17
20 %	29	13 12 15 14 16 17
25 %	27	13 12 15 14 16 17

La figura 10 muestra dos histogramas de la población de las diferentes clases, tanto en la muestra completa como en la región con alta deformación. Aquí nos enfocamos en cuatro puntos de deformación característicos: la situación inicial, que es 0% de deformación; el 10% correspondiente a un régimen no homogéneo y finalmente 20% y 25% de deformación, que corresponden a la etapa en la que la banda de

corte está completamente formada (esta es precisamente la zona donde el material eventualmente se romperá). Podemos observar que en el caso de la muestra completa, figura 10(a), la distribución es bimodal para todas las deformaciones. Curiosamente, en el caso de los átomos en la región con alta deformación, que se muestran en la figura 10(b), a $\varepsilon = 0.10$ la distribución se vuelve unimodal, siendo bimodal para un porcentaje de deformación más bajo y más alto. Cabe señalar que al 10% de deformación, todas las clases tienen un comportamiento significativamente diferente en las regiones de alta deformación con respecto a todo el material. Por lo tanto, se puede interpretar que al 10 % hay un tipo de transición, que establece el comienzo de la formación de la banda de corte.

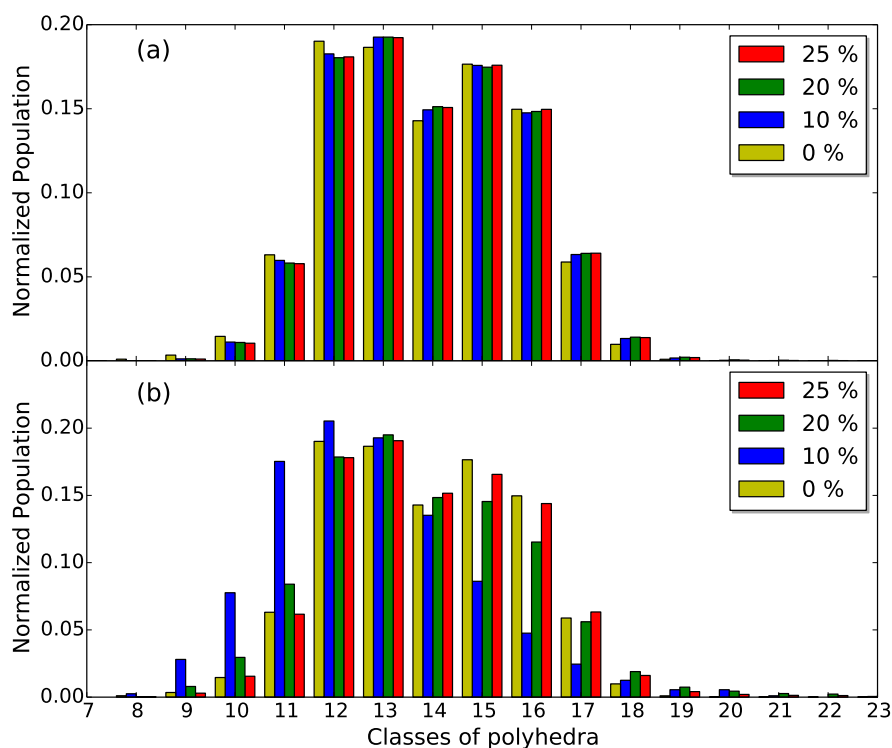


Figura 10: Población normalizada de clases de poliedros para distintos estados de deformación. En (a) mostramos la distribución para todo el material, mientras que en (b) mostramos la distribución para la región deformada.

Otro análisis revelador es observar los tipos de poliedros dentro de la misma clase. Centraremos nuestra atención en dos clases principales, los poliedros de 12 caras y los de 13 caras. Se ha planteado que los bloques básicos (como estructura de corto alcance) en los vidrios metálicos de Cu–Zr son los que pertenecen a estas clases [28], por lo que estudiaremos el comportamiento de tres poliedros característicos de esta clase: el icosaedro perfecto (FI), el icosaedro distorsionado (DI) y un tipo de triscaidecaedro (T). Respecto a ellos cabe destacar que el FI está representado por los índice de Voronoi $\langle 0, 0, 12, 0 \rangle$ y tiene 12 caras pentagonales. El icosaedro distorsionado tiene índices $\langle 0, 2, 8, 2 \rangle$, presentando 12 caras de las cuales no todas son pentágonos. Finalmente, el triscaidecaedro tiene índices de Voronoi $\langle 0, 3, 6, 4 \rangle$ y esta compuesto por un poliedro con 13 caras: 6 tetragonales, 3 pentagonales y 4 hexagonales. Estos poliedros se han utilizado en trabajos anteriores como un estimador de los cambios topológicos que se producen en los vidrios metálicos en base a Cu–Zr. Por ejemplo, la cantidad de icosaedros perfectos se caracterizan por una alta densidad de empaquetamiento [73] y una alta resistencia a la deformación [74], mientras que la deformación plástica en estos materiales implica la destrucción de este poliedro [75].

En la figura 11 mostramos los cambios de los poliedros de Voronoi con índices $\langle 0, 0, 12, 0 \rangle$, $\langle 0, 2, 8, 2 \rangle$ y $\langle 0, 3, 6, 4 \rangle$ a medida que aplicamos la deformación sobre el sistema. Observamos que para la clase de 12 caras hay tres regímenes: por debajo del 3% de deformación la cantidad de este poliedro se mantiene constante; luego, entre el 3% y 10%, la cantidad de este poliedro disminuye linealmente para posteriormente permanecer constante hasta el máximo de deformación del sistema. En el caso del poliedro T, se observa una leve disminución y a continuación, en torno al 5% de deformación aumenta hasta alcanzar más allá del 20% de tensión su valor inicial. En

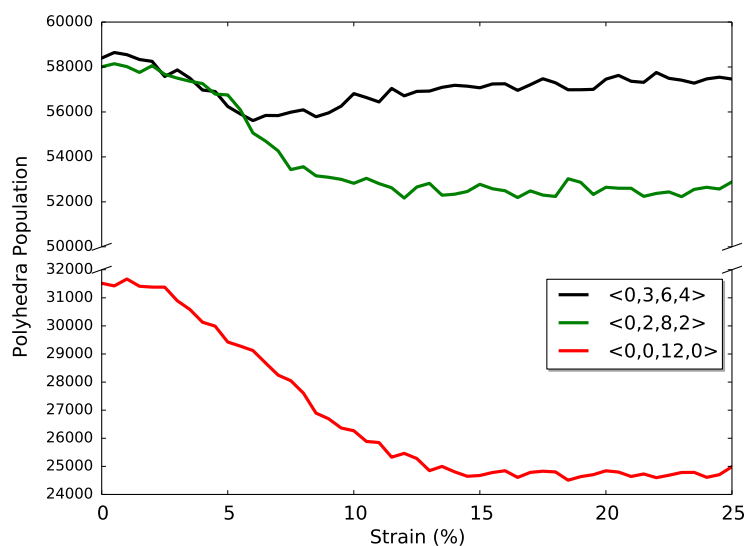


Figura 11: Evolución de los poliedros de Voronoi $\langle 0, 0, 12, 0 \rangle$, $\langle 0, 2, 8, 2 \rangle$ y $\langle 0, 3, 6, 4 \rangle$ a medida que aumenta la deformación del sistema. El análisis fue hecho sobre el total de la muestra.

cuanto al poliedro $\langle 0, 0, 12, 0 \rangle$, la disminución drástica después del 3% es consistente con el inicio de la región plástica observada en la curva esfuerzo–deformación (ver figura 7), en buen acuerdo con el hecho de que el FI se destruye cuando comienza la plasticidad [75].

Es interesante comparar nuestros resultados de evolución de poliedros con trabajos previos. Por ejemplo, en el trabajo de Cheng *et al.* [73], se investigó la correlación estructura–plasticidad mediante el seguimiento de la evolución de orden de corto alcance durante la deformación, identificando la características estructurales que son predominantes durante el inicio de la plasticidad. En dicho artículo se encuentra que para una muestra de $\text{Cu}_{64}\text{Zr}_{36}$ con CBP, la población completa de icosaedros perfectos, $\langle 0, 0, 12, 0 \rangle$, disminuye a medida que aumenta el flujo plástico, mientras que los otros tipos de poliedros predominantes solo cambian ligeramente o permanecen constantes. Esta es la misma tendencia que encontramos en nuestro caso, a

pesar de que nuestra prueba está hecha sobre un nanohilo. Por lo tanto, este tipo de comportamiento parece ser robusto.

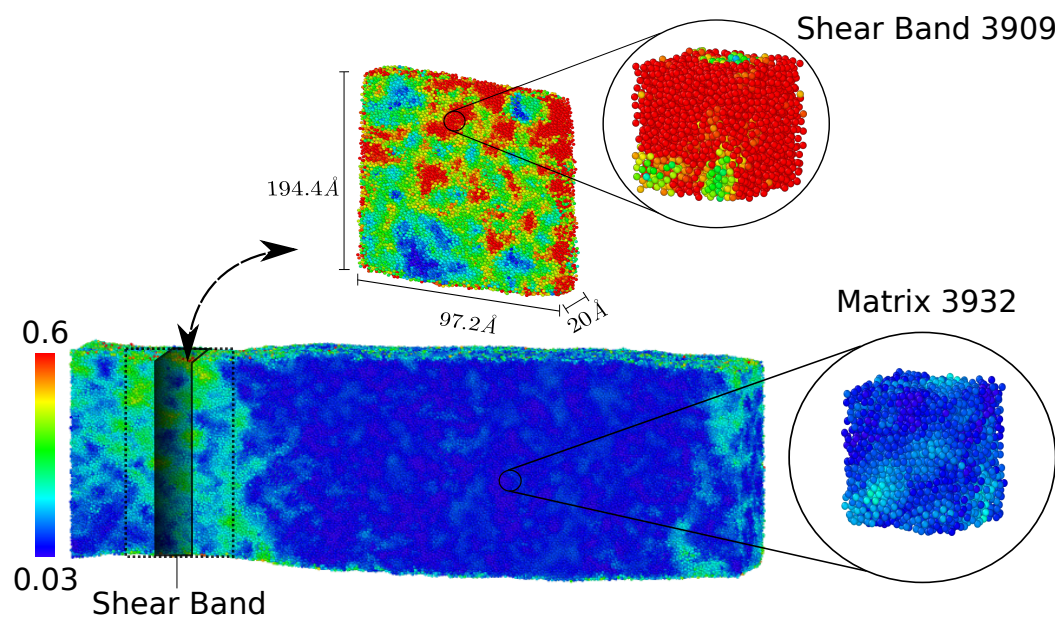


Figura 12: Procedimiento de obtención de muestras desde la banda de corte y de la matriz de vidrio. El sistema está coloreado de acuerdo a la deformación atómica local.

Con el fin de investigar más a fondo la estructura atómica de la banda de corte y la matriz, realizamos un análisis detallado y comparativo de ambas regiones. En la figura 12 se muestra el procedimiento a través del cual se obtuvieron las muestras. Primero, identificamos la banda de corte por inspección visual, la que está comprendida dentro de la región marcada por líneas punteadas de la figura 12. Luego, desde esa zona, extraemos un corte que contenga átomos con un largo desplazamiento atómico local (coloreado de rojo en la imagen), representada por la zona sombreada. De este corte, de un grosor de 20 Å, obtenemos un cubo de lado 4.1 Å, esto corresponde a

un sistema de 3909 átomos que estará, de aquí en adelante, etiquetado como “Shear Band 3909” (SB 3909). Como se puede ver de la figura 12, se sigue el mismo procedimiento para la matriz, lo que da como resultado una muestra con el mismo volumen, pero con 3932 átomos, etiquetada como “Matrix 3932” (MT 3932). Estas muestras se analizaron mediante tres diagnósticos estructurales: función de distribución de pares (PDF), análisis de ángulo de enlace (BAA) y análisis de Voronoi.

La figura 16 muestra la PDF para la muestra SB 3909 y MT 3932. En la figura 16(a) mostramos la PDF para el enlace Cu–Zr mientras que en (b) el enlace Cu–Cu. Se puede observar que ambos resultados son similares, presentando un segundo máximo con leves variaciones, característico de materiales amorfos. Los resultados para el BAA y análisis de Voronoi fueron resumidos en la tabla 4.2. Notemos que el BAA nos informa sobre el entorno local de las partículas utilizando el método de enlace de ángulo de Ackland–Jones [76] y asigna un tipo de estructura (FCC, BCC, HCP, etc.) a cada átomo.

A partir de la tabla 4.2 podemos observar que ambas configuraciones tienen los mismos resultados, donde las principales diferencias están en la cantidad de átomos con una configuración tipo BCC (cubica centrada en el cuerpo), donde para el caso de SB 3909 el porcentaje de átomos en esta configuración es 11.4%, llegando al 10.6% en el caso de MT 3932. Para el caso de análisis de Voronoi, para los tres poliedros incluidos en el estudio, todos presentan porcentajes similares en ambas muestras. En consecuencia, con estos resultados, aunque la región analizada para SB 3909 corresponde a una región con una alta deformación atómica local, el orden de corto alcance de los átomos que pertenecen a esta muestra es similar al de los átomos que viven en la muestra MT 3932, concluyendo que ambas estructuras son indistinguibles bajo la acción de los análisis estructurales detallados anteriormente.

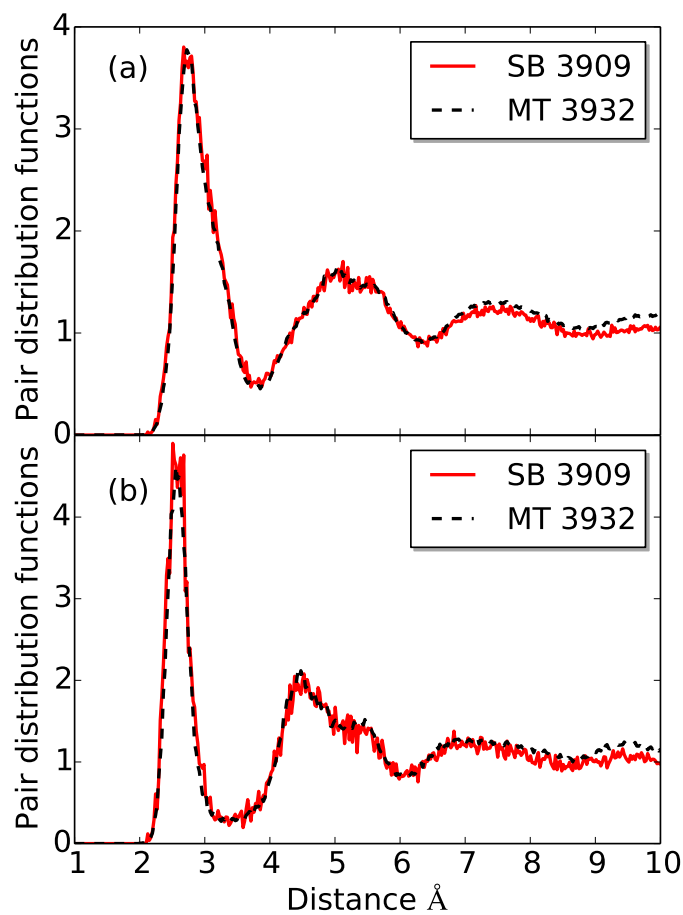


Figura 13: Función de distribución de pares para SB 3909 y para MT 3932. En (a) mostramos la PDF del Cu-Zr y en (b) para el Cu-Cu.

Esto origina, de manera natural, buscar en detalle donde están las diferencias entre ambas regiones, prestando atención al movimiento atómico de grupos de átomos a medida que aplicamos la deformación, la figura 14 da cuenta de este desarrollo. Mostramos, por tanto, los cambios que sufrieron grupos de átomos luego del 20% de deformación. La figura 14(a) muestra la situación para átomos de MT 3932, mientras que la figura 14(b), la situación de un grupo de átomos que pertenecen a SB 3909.

Podemos observar que luego del 20% de deformación, los átomos que pertenecen a la matriz practicamente conservan su entorno (marcado con color rojo), mientras que en el caso de los átomos de la banda de corte, la vecindad de este grupo de partículas cambia drásticamente. Interesantemente, esto no es indicativo de algun cambio mayor en la estructura local, como fue calculado y presentado en los parrafos anteriores para los análisis estructurales utilizados, evidenciando que los cambios estructurales que ocurren en la banda de corte no son capturados adecuadamente por diagnósticos estructurales locales como la PDF, BAA o incluso el análisis de Voronoi.

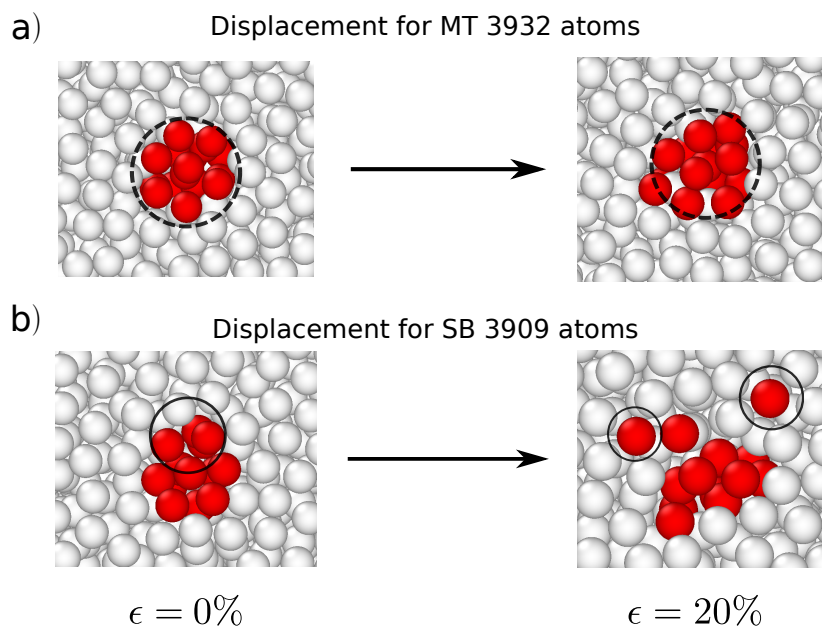


Figura 14: Cambios en grupos de átomos, marcados en rojo, luego del 20% de deformación. En (a) mostramos el caso de los átomos que pertenecen a la muestra MT 3932, y en (b) aquellos que corresponden a la configuración SB 3909.

Cuadro 4.2: Análisis de ángulo de enlace (BAA) y análisis de Voronoi para las muestras SB 3909 y MT 3932. FCC, HCP, BCC y ICO corresponden a Cubica centrada en las caras, cierre hexagonal, cubica centrada en el cuerpo y estructuras icosaédricas, respectivamente.

Propiedad	SB 3909	MT 3932
	%	%
BAA		
Otros	71.6	72.1
FCC	1.2	1.4
HCP	14.0	13.9
BCC	11.4	10.6
ICO	1.8	2.0
Voronoi		
$\langle 0, 2, 8, 2 \rangle$	4.2	4.2
$\langle 0, 3, 6, 4 \rangle$	4.2	4.7
$\langle 0, 0, 12, 0 \rangle$	1.8	2.0

4.4. Tracción en un nanohilo con precipitado

Hemos sometido a tracción los nanohilos de vidrio metálico con presencia de precipitados cristalinos hasta un $\varepsilon = 0.25$. Determinamos las curvas esfuerzo–deformación para estos tres sistemas y los comparamos con el caso libre de precipitado, el cual ya fue caracterizado en la sección previa [59]. En la figura 15 se muestran las curvas de esfuerzo–deformación. Todos los casos presentan un comportamiento elástico hasta el 4% de deformación, una zona de deformación homogénea entre 4% y 6%, para luego del 6% una zona de deformación no homogénea. Adicionalmente, calculamos el módulo de Young E y la resistencia máxima a la tensión σ_y , el cual se obtiene a partir del punto máximo del esfuerzo en la curva de esfuerzo–deformación. Estos resultados se encuentran resumidos en la tabla 4.3, donde en conjunto a la figura 15 notamos que la presencia del precipitado modifica ligeramente el módulo de Young de la matriz de vidrio, mientras que σ_y disminuye de acuerdo con el tamaño del preci-

pitado, situación visible desde el recuadro en la figura 15. El razonamiento detrás de este hecho es el siguiente: con un tamaño más grande, el área de la interfaz entre la fase B2–CuZr y la matriz de vidrio aumenta, generando mayor esfuerzo interno en la interfaz, promoviendo así el régimen plástico de la muestra por medio del nacimiento de zonas de transformación de corte en la interfaz.

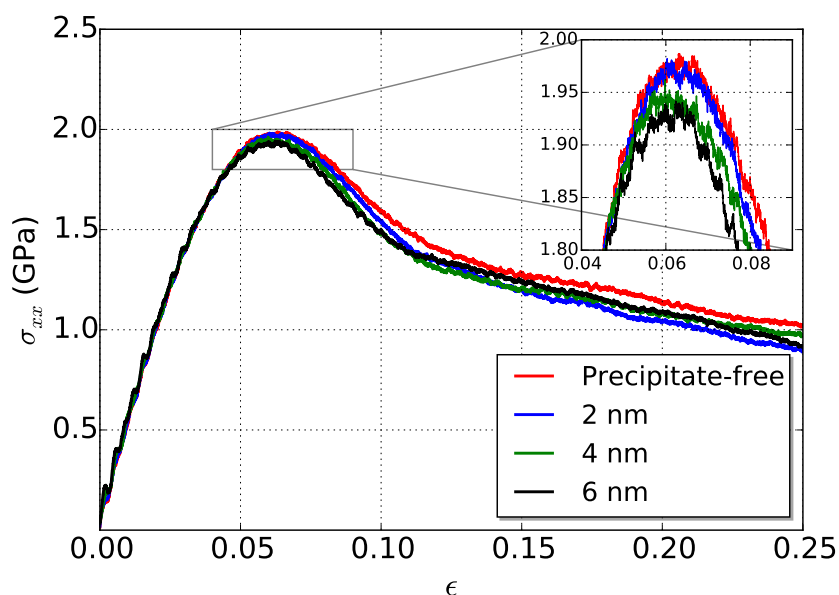


Figura 15: Curva de esfuerzo–deformación del $\text{Cu}_{50}\text{Zr}_{50}$ con precipitados cristalinos de fase B2 en una prueba de tracción. El recuadro muestra la disminución del límite elástico con el aumento del tamaño del precipitado.

Cuadro 4.3: Módulo de Young E y resistencia máxima a la tensión σ_y para el $\text{Cu}_{50}\text{Zr}_{50}$ con la presencia de un precipitado cristalino tipo B2.

r (nm)	E (GPa)	σ_y (GPa)
0	56.01	1.987
2	55.72	1.978
4	55.84	1.949
6	55.13	1.932

Para caracterizar la estructura del precipitado en nuestros casos calculamos la

función de distribución de pares (PDF), resultados que se muestran en la figura 16. Se puede observar que no se produce ningún cambio significativo, lo que nos forzó a caracterizar la muestra de manera adicional por medio del CNA, que confirma que no se produce transformación en el precipitado, como se muestra en la figura 16(d) a la figura 16(e). Con el objeto de poder dilucidar este fenómeno, analizamos la literatura asociada a esta situación. Estudios experimentales [77–79] sobre compuestos de vidrio metálicos basados en Cu–Zr con una fase B2, muestran una transformación de fase martensítica y pseudoelasticidad cuando la fracción de volumen de la fase B2 es del 40 – 80%. Curiosamente, estudios numéricos previos muestran, por un lado, que las bandas de corte nacen a partir de los precipitados, propagándose e impactando otros precipitados, iniciando la transformación de fase martensítica de la fase B2 [80]. Por otro lado, Brink *et al.* [81] analizaron el golpe de una banda de corte sobre un precipitado B2–CuZr, sin observar la transformación martensítica de la fase B2 y argumentando que el esfuerzo proporcionado por la banda de corte no es suficiente para iniciar la transformación de la fase cristalina. En nuestras simulaciones, como en el caso de Brink [81], tampoco observamos una transición martensítica, donde las razones son las siguientes: en primer lugar, las STZs se activan en la interfaz, concentrándose en la vecindad del precipitado, esto genera que la banda de corte no llegue a la fase cristalina. En segundo lugar, el esfuerzo generado en la interfaz no es suficiente para desencadenar la transformación martensítica de la fase cristalina, fenómeno respaldado por la figura 17 donde mostramos el esfuerzo en el precipitado de radio $r = 6$ nm, σ_I , debido a la prueba de tracción en toda la muestra. En este caso el esfuerzo máximo es ~ 2.0 GPa, muy por debajo los ~ 12 – 15 GPa necesarios para la transformación, indicada por Sutrakar *et al.* [65] y Amigo *et al.* [82]. Adicionalmente, el trabajo de Brink *et al.* [81] demostró que la energía de falla de apilamiento en el

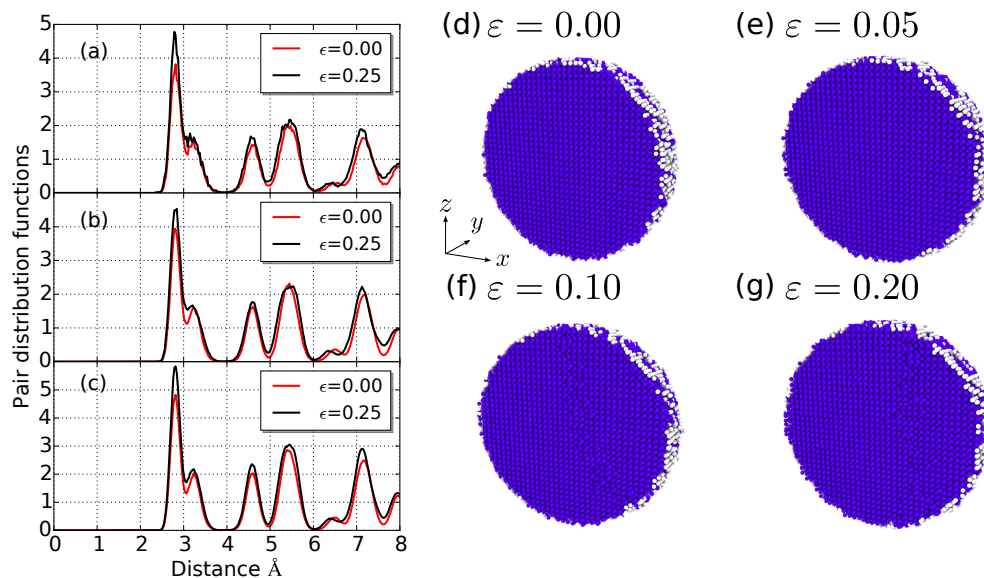


Figura 16: Función de distribución de pares de los átomos en la fase cristalina. En (a) mostramos la situación del precipitado de radio 2 nm, mientras que en (b) y (c) para los radios de 4 y 6 nm respectivamente. El panel de la derecha, desde (d) a (g) muestra el cálculo de CNA para el precipitado de 6 nm en diferentes puntos del ensayo de tracción

cobre está sobreestimada por el potencial de Mendeleev *et al.* [42]. Por lo tanto, la energía de falla de apilamiento del sistema B2–CuZr también podría sobreestimarse, lo que finalmente afecta el inicio de la transformación martensítica [83]. Es interesante observar que el módulo de Young es 49.17 GPa, más bajo que el de la matriz de vidrio, explicando la disminución del límite elástico en los compuestos, como se informa en la tabla 4.3.

4.4.1. Tamaño del precipitado y activación de zonas de transformación de corte

Hemos demostrado que el precipitado B2–CuZr no sufre transformación martensítica, sin embargo, como ya se ha discutido en la literatura, el límite elástico de la muestra completa disminuye ya que la interfaz entre el precipitado y la matriz de

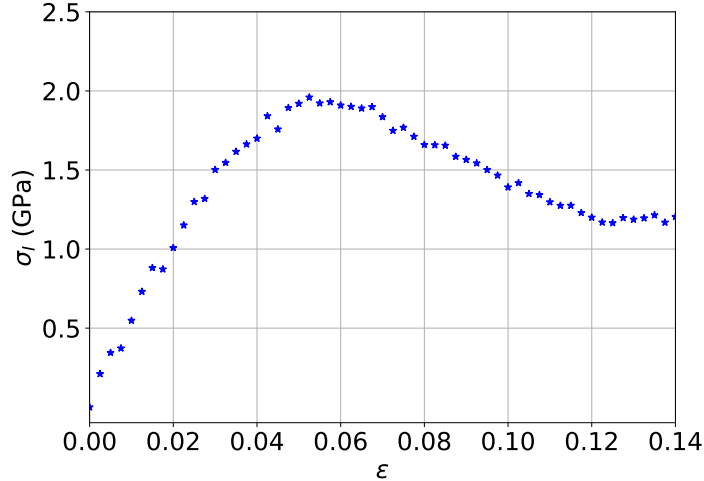


Figura 17: Esfuerzo, σ_I , del precipitado de radio $r = 6$ nm a medida que la muestra es deformada. El máximo de esfuerzo de ~ 2 GPa está por debajo del esfuerzo necesario para generar una transformación de fase martensítica.

vidrio promueve el nacimiento de STZs [29, 79]. En nuestro caso, también se observa que cuanto mayor es el tamaño del precipitado, menor es el límite elástico. Así, daremos una descripción a nivel atómico del papel del tamaño del precipitado tanto en la activación de las STZs como en el flujo plástico de las muestras.

En la figura 18, presentamos el proceso de activación de las STZs para los tres radios en estudio, y hemos incluido el caso libre de precipitados reportado en [59]. A partir de esta figura, es posible notar que al 6-12% de deformación, se observa que hay STZs que comienzan a fusionarse en la interfaz amorfa-cristalina. Este fenómeno aumenta para el precipitado de mayor tamaño, en buen acuerdo con las evidencias experimentales recientes, que revelan que la fase B2 promueve la densidad de los sitios de concentración de esfuerzo, sin embargo, en contraste con las observaciones de Wu [79], no se observa formación e interacción de las múltiples bandas de corte, debido a la ausencia de otros precipitados en la muestra. Un hecho a resaltar es

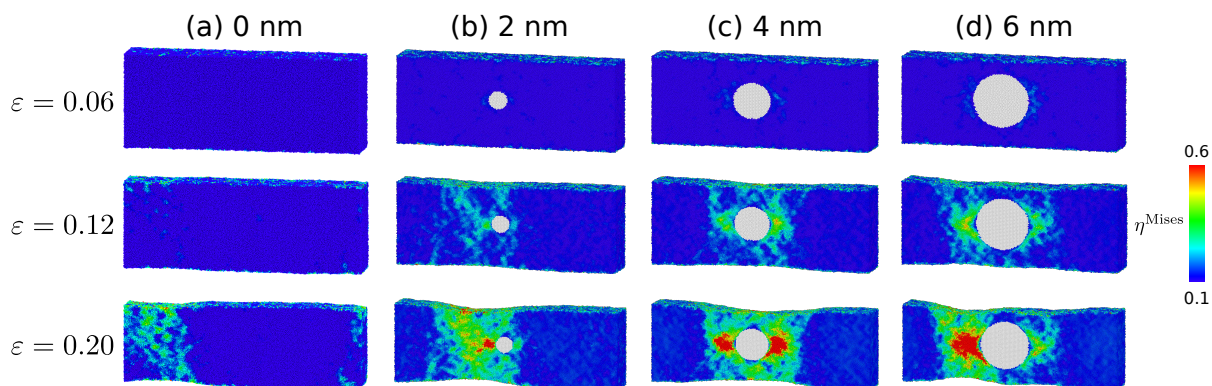


Figura 18: Imágenes del $\text{Cu}_{50}\text{Zr}_{50}$ en tres estados de deformación. De izquierda a derecha mostramos el caso libre de precipitado reportado en [59], y los casos con precipitado de radio 2, 4 y 6 nm respectivamente. Los átomos fueron coloreados utilizando la deformación atómica local, mientras que la inclusión se fijó de blanco.

que la formación de una banda de corte se retrasa para el caso de la muestra libre de precipitado, fenómeno visible en la figura 18(a). Se observa que la figura 18(b) tiene un comportamiento similar, mostrando la formación de banda de corte cerca del precipitado, mientras que en la figura 18(c) y (d) las STZs se concentran en la vecindad del precipitado, pero no se observa banda de corte localizada. En los cuatro casos, el flujo plástico está dominado por el estrechamiento que se produce en las muestras, situación que se ve claramente en la figura 18 al 20% de deformación. Finalmente, las zonas de alta deformación atómica local se concentran alrededor del precipitado, lo que eventualmente causa la falla de la muestra.

La figura 19 muestra en detalle los átomos que rodean el precipitado. Para nuestras simulaciones, los átomos con baja deformación atómica local (azul oscuro) tienden a aglomerarse en regiones de alta densidad con un diámetro de aproximadamente 1.5 – 3 nm, similares a las informadas en trabajos experimentales y de simulación recientes de Feng *et al.* [84]. Podemos notar que estas regiones están rodeadas por

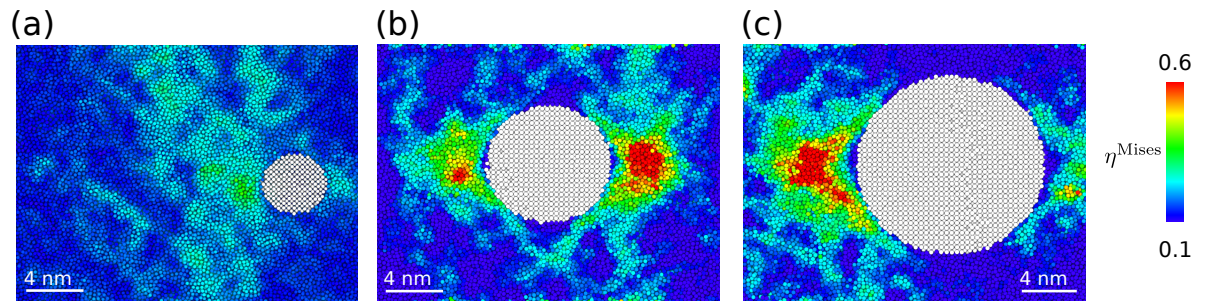


Figura 19: Imagen de la estructura del vidrio metálico en una deformación del 12%. En (a), (b) y (c) mostramos la situación de los precipitados cristalinos de radio 2, 4, 6 nm respectivamente.

átomos con alta deformación atómica local que están conectados espacialmente, formando una red interconectada, en la escala de 1 – 2 nm, que define una orden de mediano alcance [85, 86]. Feng *et al.* [84] muestran que ambas regiones son bastante diferentes: mientras que los átomos con bajo η^{Mises} son regiones densamente empaquetadas, existen otras regiones con un empaquetamiento deficiente que se interconectan zonas de baja densidad, donde las bandas de corte se propagan fácilmente a lo largo de estas regiones a medida que se aplica la deformación. En nuestro caso, la presencia de la fase cristalina cambia la distribución de estos grupos, ya que las regiones poco compactas crecen en la interfaz entre la fase amorfa y la fase cristalina, siendo esta la razón por la cual las STZs se agrupan en la interfaz entre la fase cristalina y la matriz de vidrio [79]. La figura 19 muestra que la presencia de fase cristalina aumenta la formación de aglomeraciones poco compactas que promueven la activación de más de una región con alta concentración de STZs, en contraste con el caso libre de precipitado [59]. Además, esto explica la disminución del límite elástico de las muestras a medida que aumenta el tamaño del precipitado. Esta imagen recuerda a un material policristalino [84], donde los granos corresponden a la región azul oscura, como se puede ver en la figura 19(b).

Para cuantificar la distribución de la deformación atómica local en una muestra durante la prueba de tracción, calculamos el parámetro “grado de localización de deformación”, definido por Cheng *et al.* [87] como $\psi = \sqrt{\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N (\eta_i^{\text{Mises}} - \eta_{\text{ave}}^{\text{Mises}})^2}$, donde $\eta_{\text{ave}}^{\text{Mises}}$ es el promedio de la deformación de Von Mises y N es el número de átomos. ψ se interpreta de la siguiente manera: un valor de ψ grande indica grandes fluctuaciones en la deformación atómica local y modos de deformación más localizados. Los resultados para el indicador ψ se muestran en la figura 20(a), donde graficamos este parámetro como función de la deformación, para las cuatro muestras en estudio. Se observa que todos los casos tienen los mismos valores de ψ hasta $\epsilon = 0.06$, y luego, ψ aumenta a medida que aumenta el tamaño del precipitado. Este fenómeno está en acuerdo con la figura 19, donde la deformación atómica local se distribuye homogéneamente en el caso con $r = 2$ nm (figura 19(a)), a diferencia del caso con $r = 6$ nm (figura 19(c)), donde la deformación atómica local está muy concentrada alrededor del precipitado. La figura 20(b) muestra el número de átomos con $\eta^{\text{Mises}} > 0.3$, donde queda en evidencia que la cantidad de átomos con una deformación atómica local mayor que 0.3 permanece constante en todas las muestras hasta $\epsilon = 0.10$. Sin embargo, al deformar aún más los sistemas, la cantidad de átomos con $\eta^{\text{Mises}} > 0.3$ es mayor cuando el precipitado es más grande, mostrando que un solo precipitado concentra la deformación en la muestra. Nótese que, en contraste con nuestros resultados, se ha informado previamente en la literatura que la fase B2–CuZr mejora la ductilidad de los MGs [77, 79, 80, 88], sin embargo, esos estudios consideran múltiples regiones compuestas por la fase B2, lugares donde estas fases se someten a una transformación martensítica y, al mismo tiempo, a la nucleación de varias bandas de corte en la interfase, mejorando la plasticidad del sistema. Dado que nuestras simulaciones tienen un solo precipitado, que además no

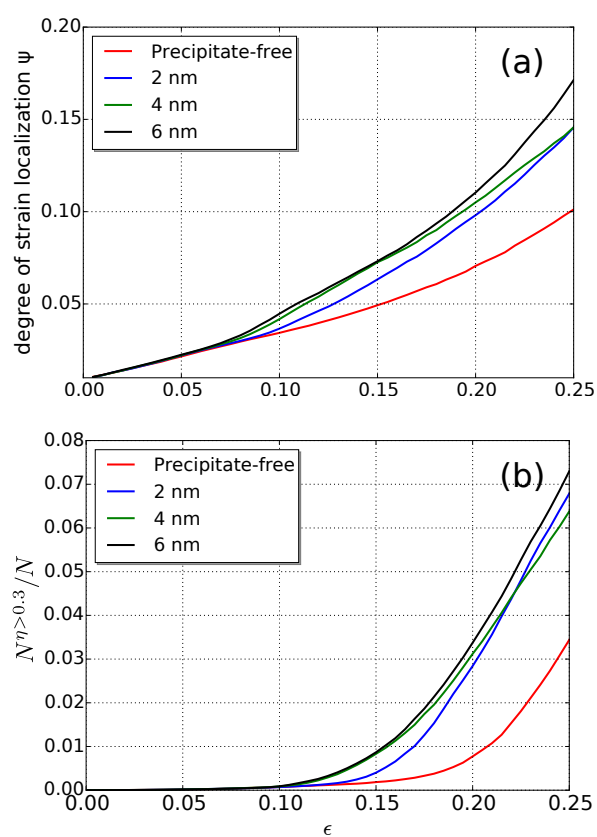


Figura 20: (a) Grado de localización de deformación. En (b) mostramos el número de átomos con $\eta^{\text{Mises}} > 0.3$

muestra transformación de fase martensítica, la situación tiene un efecto inverso, es decir, la banda de corte tiene valores más altos y está más localizada alrededor de la fase cristalina, lo que eventualmente podría causar la falla de el nanohilo.

4.5. Conclusiones

En este capítulo hemos presentado simulaciones computacionales de nanohilos de vidrio metálico, en primer lugar un compuesto de $\text{Cu}_{50}\text{Zr}_{50}$ y en segundo lugar una configuración de $\text{Cu}_{50}\text{Zr}_{50}$ con presencia de un precipitado cristalino tipo B2. Hemos descrito detalladamente la metodología para la obtención del amorfo como para la deformación externa aplicada, calculando así sus propiedades mecánicas y la estructura atómica a partir de variados diagnósticos presentes en la literatura.

En primer lugar hemos presentado una prueba de tracción sobre un nanohilo de vidrio metálico prístino Cu–Zr. Calculamos la curva de esfuerzo–deformación, la cual presenta un régimen elástico bajo el 4% de deformación, luego una deformación homogénea, para después dar paso a una deformación no homogénea a partir del 6% de tensión. A partir de la visualización de la simulación, podemos concluir que en la región de deformación homogénea el nanohilo está compuesto por STZs, que se conectan en torno al 10% de deformación y forman posteriormente la banda de corte. De acuerdo con nuestro análisis de distribución de poliedros de Voronio, el 10% de deformación es un valor crítico, que establece el comienzo de la formación de la banda de corte. Además, un estudio detallado a nivel atómico en las regiones con alta deformación atómica local y sin deformar reveló que aunque el desplazamiento de cada átomo con respecto a su entorno es muy diferente, el orden de corto alcance de ambas regiones es similar.

En segundo lugar, hemos presentado el efecto de un precipitado cristalino B2–

CuZr en nanohilos de vidrios metálicos $\text{Cu}_{50}\text{Zr}_{50}$ bajo la acción de un ensayo de tracción. De acuerdo con nuestros resultados, el límite elástico disminuye a medida que aumenta el tamaño del precipitado, esto debido a la mayor cantidad de átomos que tienen una alta deformación atómica local en la interfaz amorfo–cristalina, y por tanto, las zonas de transformación de corte aumentan sin observarse una banda de corte localizada para las muestras con un precipitado de radios de 4 y 6 nm. En cuanto al precipitado cristalino, no se observa transformación de fase martensítica en las tres muestras estudiadas, ya que las zonas de transformación de corte se concentran alrededor del precipitado, evitando la localización de una banda de corte. Además, el esfuerzo proporcionado por la prueba de tracción no es suficiente para iniciar la transformación martensítica de la fase B2, por lo tanto, nuestras muestras no presentan pseudoelasticidad. En estudios previos [29, 80] se observó que la presencia de múltiples precipitados promueven la nucleación de las bandas de corte en la interfaz amorfo–cristalina, donde estas bandas de corte crecen y se propagan, interactuando entre ellas y golpeando otros precipitados, sufriendo así una transformación de fase martensítica, lo que se traduce en una mejora de la plasticidad del sistema. En contraste, en este estudio hemos demostrado que la presencia de un solo precipitado tiene un efecto diferente: induce la aparición de STZs, que eventualmente se fusionan, formando una banda de corte que no se localiza en la muestra y en consecuencia la plasticidad está dominada por el estrechamiento del material.

En definitiva, podemos concluir que la simulación computacional es una herramienta útil en el modelamiento de vidrios metálicos, permitiendo el estudio de las bandas de corte y la influencia de defectos en ella. Adicionalmente, fue posible estudiar la estructura atómica de las bandas de corte y su relación con las propiedades mecánicas del material. Esto nos permite avanzar un paso en materia de dinámi-

ca molecular y formular un experimento controlado en dos dimensiones, a modo de simplificar y aislar los fenómenos que exhibe la banda de corte, donde además incorporaremos una deformación de cizalle. Con esto buscamos poder obtener una configuración de simulación computacional que nos permita cuantificar de mejor manera la fenomenología detrás de la deformación de vidrios metálicos, como mostraremos en el próximo capítulo.

Capítulo 5

Relación estructura–propiedad en el vidrio metálico $\text{Cu}_{50}\text{Zr}_{50}$

En el capítulo anterior hemos visto que la simulación computacional es una ayuda importante para el estudio de las propiedades mecánicas de vidrios metálicos y el análisis de la estructura atómica. Con el fin de tener mayor control en el proceso de formación de las bandas de corte, ideamos realizar simulaciones pero esta vez en una capa delgada bajo la acción de una deformación de cizalle. Ante esta nueva forma de realizar la deformación, aparece una nueva metodología que necesita ser estudiada en detalle. Por lo tanto, probaremos los efectos del control de la temperatura y el tamaño de las muestras en los resultados, así como evaluaremos indicadores que permitan entender de mejor forma el proceso de formación de las bandas de corte y su influencia en la deformación de los vidrios metálicos.

5.1. Introducción

A pesar que se conocen las propiedades mecánicas que exhiben los vidrios metálicos binarios de Cu–Zr y su potencial efecto en la ingeniería a través de dispositivos, los estudios sobre el comportamiento mecánico y su relación con la estructura atómica

no han podido ser dilucidados y son hasta el día de hoy objeto de intensa investigación. En particular, el desconocimiento de la naturaleza de los eventos plásticos, que corresponden a inhomogeneidades asociadas a las zonas de transformación de corte, su agrupación y las razones detrás de la formación de bandas de corte aún no permite establecer de forma clara el proceso de deformación plástica de los vidrios metálicos. En este sentido, a nivel de simulación computacional, ha sido posible establecer que el nacimiento de múltiples bandas de corte, inducidas por la presencia de una fase cristalina en la matriz de vidrio, evita la fractura frágil y da paso a la formación de un régimen plástico en el material [80]. Además se ha intensificado el estudio en la naturaleza de las zonas de transformación de corte y la interacción entre ellas para la formación de las bandas de corte.

Un avance interesante y significativo es el intento de relacionar los eventos plásticos con inhomogeneidades en la teoría de los medios continuos. A partir de la investigación de Dasgupta *et al.* y de Albaret *et al.*, quienes estudiaron el rol del desplazamiento no afín en el proceso de deformación del vidrio metálico, ha sido posible establecer una relación entre los eventos plásticos y el campo de desplazamientos a través de un conjunto de zonas de Eshelby [49,50] en vidrios tipo Lennard–Jones [55] y silicio amorfo [57]. A modo de introducirnos en el estudio de los conceptos trabajados en los artículos de Dasgupta y Albaret, se hace fundamental comprender el proceso de deformación de los vidrios metálicos desde el punto de vista del campo de desplazamientos. Para cumplir con esto es necesario tener un mayor control sobre la deformación que el que otorga la deformación por tracción implementada hasta ahora.

En este capítulo realizaremos pruebas de deformación de cizalle a modo de obtener un protocolo de simulación que nos permita tener mayor control sobre el campo

de desplazamientos en sus componentes afín y no afín. Para ello, consideraremos muestras delgadas, 2nm de espesor, con el fin de poder estudiar con mayor facilidad la evolución de bandas de corte a través de la agrupación de zonas de transformación de corte.

Este capítulo se divide en dos partes: primero estudiamos el método para efectuar la deformación de cizalle. Segundo, estudiamos la evolución y el crecimiento de bandas de corte con distintos descriptores. Así, explicaremos la nueva metodología implementada para realizar la prueba de cizalle. Luego, haremos una descripción de todos los parámetros utilizados en el capítulo y un nuevo parámetro introducido en esta tesis. A continuación, se realiza un estudio sistemático sobre la metodología implementada, estudiando el efecto de la temperatura en la formación de bandas de corte y la influencia del tamaño en las propiedades mecánicas. Finalmente, haremos una descripción local y global del $\text{Cu}_{50}\text{Zr}_{50}$ sometido a una deformación de cizalle.

5.2. Preparación del sistema y la deformación de cizalle

Estudiaremos el $\text{Cu}_{50}\text{Zr}_{50}$, a través de simulaciones de dinámica molecular, utilizando el potencial EAM propuesto por Cheng *et al.* [13]. Para la preparación de la muestra amorfa creamos una configuración cristalina de cobre en su estructura cristalina centrada en las caras (FCC). A esta configuración se le reemplaza el 50% de átomos de cobre por circonio en forma aleatoria, obteniendo una configuración de $\text{Cu}_{50}\text{Zr}_{50}$ cristalina. Al repetir este reemplazo de átomos en forma aleatoria 15 veces sobre la muestra inicial de cobre, obtendremos 15 configuraciones, 5 de ellas con un total de 145.000 partículas (etiquetados como “S”) con dimensiones de $40 \times 20 \times 2 \text{ nm}^3$ y 10 configuraciones con 580.800 partículas (etiquetados como “XL”) con dimensio-

nes $80 \times 40 \times 2 \text{ nm}^3$. Luego a las configuraciones S y XL se les fija la temperatura y presión a 2200 K y 0 GPa respectivamente, se deja relajar el sistema durante 100 ps con condiciones de borde periódicas utilizando la colectividad NPT. El metal fundido es posteriormente enfriado extremadamente rápido para bloquear la cristalización de las muestras, con una tasa de enfriado de $10^{12} \text{ K}\cdot\text{s}^{-1}$ hasta una temperatura final de 10 K. Aquí, en la colectividad NVE, dejamos evolucionar el sistema a 10 K durante 100 ps para asegurar una muestra bien equilibrada. Finalmente, minimizamos la energía potencial usando la versión del algoritmo de gradiente conjugada (CG) propuesta por Polak–Ribiere [89], implementada en el programa de dinámica molecular LAMMPS. El algoritmo CG realiza una minimización de la energía, a través de un ajuste iterativo de las coordenadas atómicas, hasta alcanzar cierto criterio, en nuestro caso, aplicamos cuatro ciclos de minimización más una relajación de celda:

- i) Aplicamos una minimización hasta que todas las fuerzas atómicas sean menores a $10^{-3} \text{ eV}/\text{Å}$.
- ii) Relajación de la celda de simulación a modo de fijar la presión a $\sim 1.5 \text{ bar}$ en las componentes hidrostáticas del tensor de presiones, mas una minimización idéntica al paso i).
- iii) Nueva relajación de la celda con el objetivo de controlar los elementos fuera de la diagonal del tensor de presiones mas la minimización descrita en el paso i).
- iv) Minimización final para asegurar que todas las fuerzas atómicas estén bajo $10^{-4} \text{ eV}/\text{Å}$.

Concluido estos pasos obtenemos configuraciones con una presión bajo los 0.5 MPa. En este punto, practicamos ensayos de cizalle a las 15 muestras. Este ensayo mecánico consiste en la deformación lateral de un cuerpo causada por un esfuerzo en que dos

planos paralelos se deslizan relativamente de tal manera que permanezcan paralelos a su plano de contacto. Para realizar un ensayo de deformación de cizalle (o deformación por cizalladura) via dinámica molecular, se modifican los vectores de la celda en sus componentes de corte. En nuestro caso, aplicamos una tasa de deformación de cizalle de $5 \times 10^8 \text{ s}^{-1}$. Al modificar los elementos de la celda de simulación, no modificamos el volumen de la muestra.

5.2.1. Desplazamiento no afín

La deformación de cizalle provoca que las posiciones de los átomos se modifiquen, desplazándose a una posición final compuesta por un movimiento afín o homogéneo y un movimiento no afín, como se muestra en la figura 21. La deformación afín es aquella en que las partículas se mueven uniformemente unas respecto de las otras y la deformación heterogénea o no afín es aquella en la que las partículas no se mueven uniformemente unas respecto de las otras y por tanto, representan un movimiento en el que una transformación afín inversa no podrá devolverlas a su posición inicial. En la figura mostramos la descomposición del desplazamiento resultante para un átomo (representado en rojo) de la configuración inicial con respecto a su posición final (círculo azul). En esta deformación φ representa el ángulo de deformación, cuya relación con γ es tal que cumple $\gamma = \tan \varphi$. Para obtener este desplazamiento no afín (abreviado como NA), consideramos las posiciones iniciales de los átomos (esto es, para $\gamma = 0.00$) como (x_0, y_0, z_0) , y las posiciones actuales como (x_i, y_i, z_i) . Llamamos al desplazamiento afín como (x_{af}, y_{af}, z_{af}) . Luego, el desplazamiento no afín será definido como

$$x_{na} = x_i - x_{af} , \quad (5.1)$$

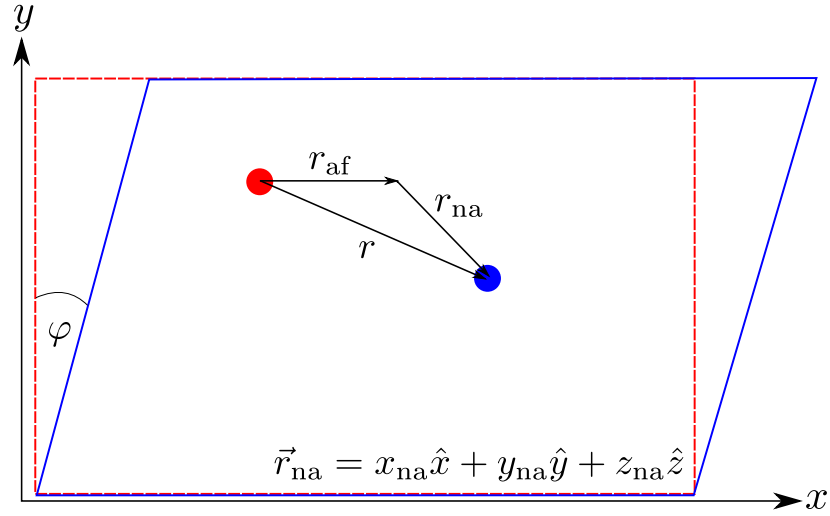


Figura 21: Descomposición del desplazamiento de los átomos ante una deformación de cizalle. El círculo rojo representa una partícula en la condición inicial, mientras que el círculo azul representa a la misma partícula una vez aplicada la deformación al sistema.

donde x_{af} viene dado por

$$x_{af} = \frac{v}{h}y_it + x_0 . \quad (5.2)$$

Aquí, h corresponde a la dimensión y del sistema ($y = 19.8$ nm) y v es la velocidad que resulta de la tasa de deformación a través de la fórmula $\dot{\gamma} = v/h$. Además para las coordenadas y y z se tiene que $y_{na} = y_i - y_0$ y $z_{na} = z_i - z_0$ respectivamente.

5.2.2. Descriptores

En este capítulo implementamos diferentes diagnósticos para describir la deformación, algunos ya utilizados en la literatura. Uno de ellos es el parámetro de *grado de localización de deformación*, definido por Cheng *et al.* [87] como

$$\psi = \sqrt{\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N (\eta_i^{\text{Mises}} - \eta_{\text{ave}}^{\text{Mises}})^2} , \quad (5.3)$$

donde $\eta_{\text{ave}}^{\text{Mises}}$ corresponde al valor promedio del parámetro de von Mises del sistema total y N el número total de átomos del sistema. El parámetro ψ evalúa la desviación de la distribución de deformación del comportamiento homogéneo, es decir, un valor grande de ψ indica mayores fluctuaciones en el valor total del parámetro de von Mises y modos de deformación más localizados. En esta línea, es posible calcular la fracción de átomos con un parámetro de von Mises mayor a 0.3 (número que ha sido etiquetado como aquellos átomos que forman la banda de corte [87]), sobre el número total de átomos del sistema N como función de la deformación, el cual está etiquetado de aquí en adelante como $N^{\eta > 0.3}/N$.

Desde el punto de vista de la estructura atómica, para correlacionar los cambios en el desplazamiento no afín con el empaquetamiento de la estructura atómica, cuantificamos la estructura a través del análisis de Voronoi [90], donde identificamos cada átomo con sus índices de Voronoi $\langle n_3, n_4, n_5, n_6 \rangle$ como fue descrito en el capítulo 4. Con estos índices de Voronoi es posible definir la simetría pentagonal local (L5FS) definida por Hu *et al.* [91] como la fracción de pentágonos en cada poliedro sobre el número total de caras que lo constituyen, esto es

$$\text{L5FS} = n_5 / \sum_i n_i . \quad (5.4)$$

Este indicador permite conocer la estabilidad de las estructuras en MGs [92, 93].

Finalmente introducimos el propio desplazamiento no afín como un indicador. Para ello, promediamos el módulo del desplazamiento no afín, que llamaremos de ahora en adelante $\mathcal{R}_{\text{na}}^2$, por el número de partículas en la red como

$$\mathcal{R}_{\text{na}}^2 = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N |\vec{r}_{\text{na}}^i|^2 , \quad (5.5)$$

donde \vec{r}_{na}^i corresponde al vector desplazamiento no afín de la partícula i .

5.3. Prueba de conceptos

A modo de probar una metodología que no está ampliamente discutida en la literatura, se hace necesario desarrollar las pruebas iniciales para validarla. Hemos fijado nuestra atención en dos parámetros: el efecto de la temperatura en el mecanismo de deformación del vidrio metálico y el efecto del tamaño de la muestra en las propiedades mecánicas bajo la acción de una deformación de cizalle.

5.3.1. Efecto de la temperatura

Un aspecto importante en la metodología es dilucidar el efecto del mecanismo computacional para el control de la temperatura en la formación de bandas de corte. Con ese objetivo estudiamos 5 sistemas diferentes con condiciones iniciales idénticas, salvo por el controlador de la temperatura. En un caso se mantiene la temperatura fija a 10 K con la implementación del termostato de Langevin [94], y lo comparamos con el caso de dejar la temperatura evolucionar libremente, manteniendo la energía constante, durante todo el ensayo de deformación de cizalle. Notemos que en este último caso, la temperatura, al 20 % de deformación, alcanzó los ~ 57 K.

Estos resultados son mostrados en la figura 22, donde hemos coloreado los átomos del panel izquierdo de acuerdo a su deformación atómica local, o parámetro de von Mises. Es posible observar que el sistema a temperatura fija presenta una distribución homogénea del parámetro de von Mises, mientras que el sistema con temperatura libre evidencia el crecimiento de una banda de corte robusta, señalada en rojo en la figura. Además, en el panel derecho de la figura 22, mostramos los resultados de la curva de esfuerzo–deformación para ambos casos, donde las líneas segmentadas representan a los sistemas con temperatura fija y las líneas sólidas a la curva de esfuerzo–deformación en el caso de temperatura libre. Aquí es posible notar que el

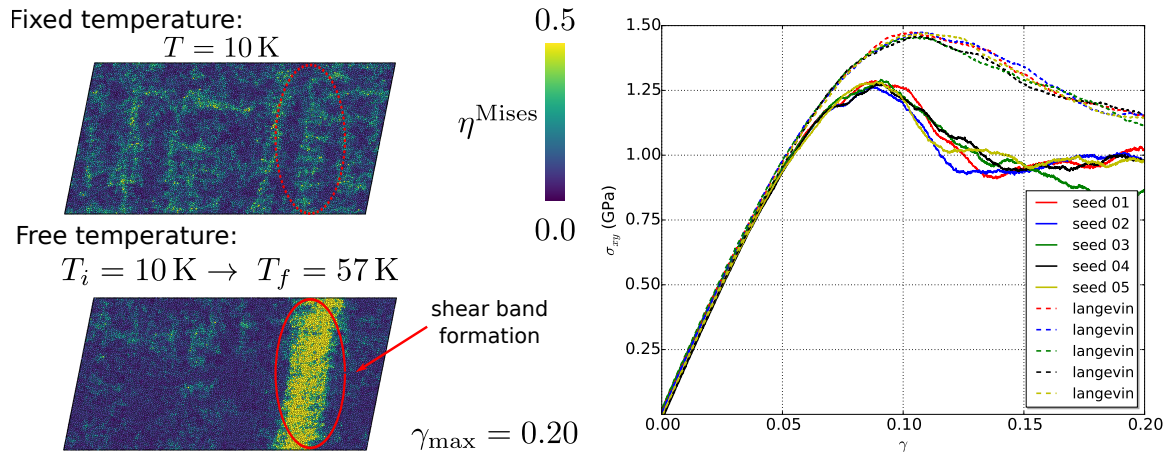


Figura 22: En el panel izquierdo mostramos el efecto del termostato de Langevin durante una prueba de deformación via cizalle, mientras que el panel derecho muestra la curva de esfuerzo–deformación en ambos casos. Las líneas segmentadas representan el caso de temperatura fija, mientras que las líneas sólidas muestran el sistema con temperatura libre.

régimen elástico es el mismo en ambos casos, hasta el 5% de deformación, donde los sistemas a temperatura fija presentan un valor mayor en el punto máximo de esfuerzo (1.49 GPa) con respecto a su similar con temperatura libre, donde el punto máximo del esfuerzo llega a los ~ 1.25 GPa. En ambos grupos el módulo de cizalle es de $G \sim 20$ GPa, mientras que la resistencia máxima a la deformación es de ~ 1.3 GPa. A modo comparativo hemos tomado los cálculos de dinámica molecular realizados por Ogata *et al.* [95], donde consideran un sistema de 524.288 átomos a una temperatura de 0.1 K en ciclos de cizalle y relajación, obteniendo un módulo de cizalle de $G \sim 27$ GPa y una resistencia máxima a la deformación de ~ 1.5 GPa, mostrando nuestros resultados, un buen acuerdo con los presentados por Ogata. Es importante señalar que el régimen plástico del sistema con temperatura libre presenta fluctuaciones entre diferentes configuraciones consideradas (en la figura 22 fueron etiquetadas como “seed”, de semilla), siendo las fluctuaciones más representativas las de la curva sólida verde (seed 03). En consecuencia, mantener la temperatura

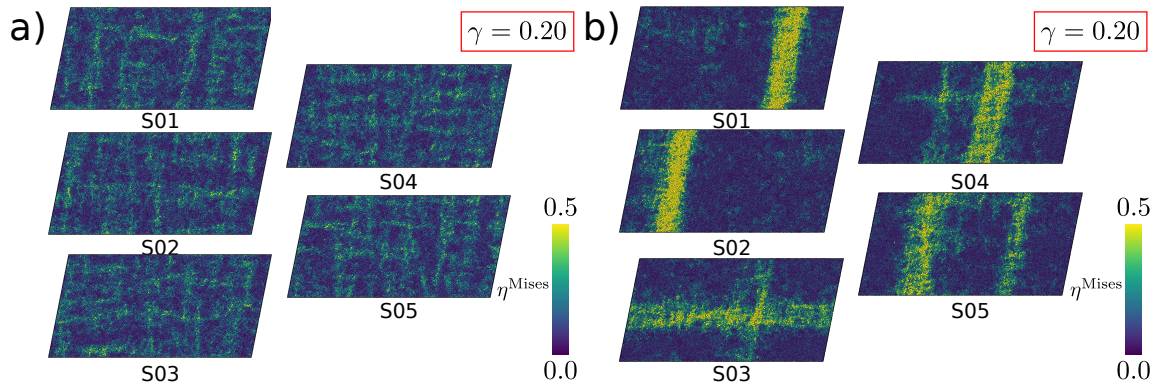


Figura 23: Concentración del parámetro de von Mises al $\gamma = 0.20$ para el vidrio metálico. Presentamos en (a) los sistemas a temperatura fija y en (b) la situación a temperatura libre.

constante a 10 K mediante el método de Langevin inhibe el proceso de formación de bandas de corte, generando mayores fluctuaciones en el régimen plástico, siendo evidente al momento de calcular la curva de esfuerzo–deformación.

Analicemos ahora como es el nacimiento de la banda de corte en ambos casos. En la figura 23 se muestran imágenes de ambos casos para $\gamma = 0.20$. En la figura 23(a), se puede observar que para los sistemas a temperatura fija el parámetro de von Mises está distribuido homogéneamente. Situación diferente es la que se presenta para los sistemas sin controlador de temperatura, figura 23(b), donde se observa la formación de bandas de corte, vertical y horizontal. Una situación que emerge desde la figura 23(b) son las múltiples bandas de corte que aparecen para las configuraciones etiquetadas como S03 y S04, fenómeno que no es posible evidenciar desde la curva de esfuerzo–deformación, por ejemplo a través de sus propiedades mecánicas o las diferencias entre ambas curvas (ver en figura 22 las curvas verdes y amarillas). Para obtener más información de este fenómeno en relación con la curva de esfuerzo–deformación, utilizaremos el diagnóstico ψ , mostrado en la figura 24, donde es posible identificar tres comportamientos: en primer lugar, los sistemas con tempe-

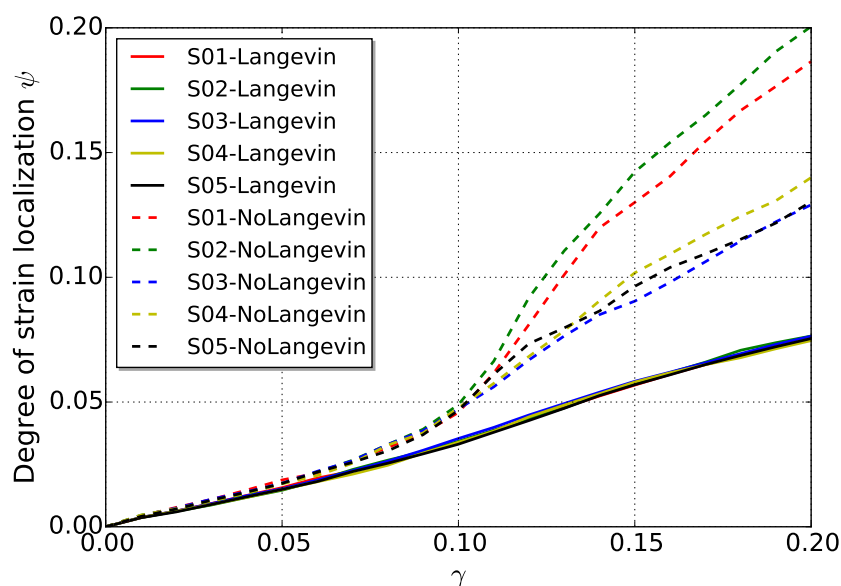


Figura 24: Grado de localización de deformación para los sistemas a temperatura fija (líneas sólidas) y el sistema a temperatura libre (líneas segmentadas).

ratura fija presentan una evolución casi lineal del parámetro ψ , lo que se traduce en una transición suave entre los regímenes elástico y plástico, fenómeno que es posible evidenciar a partir de la figura 23, donde observamos una distribución homogénea de la deformación atómica local en la muestra. En segundo lugar, para los sistemas donde la temperatura evoluciona libremente (líneas segmentadas en figura 24), se puede observar que hay dos tipos de comportamientos: primero, todas las curvas presentan un comportamiento similar hasta $\gamma = 0.11$, punto donde las curvas roja y verde cambian de pendiente. Este instante de deformación está marcado, desde la dinámica molecular, como el punto en que las zonas de transformación de corte comienzan a agruparse hasta la formación de la banda de corte. Segundo, en la figura 24 se observa que existen 3 curvas cuyas pendientes no cambian drásticamente (curvas negra, amarilla y azul), donde si concentramos nuestra atención en la curva azul identifi-

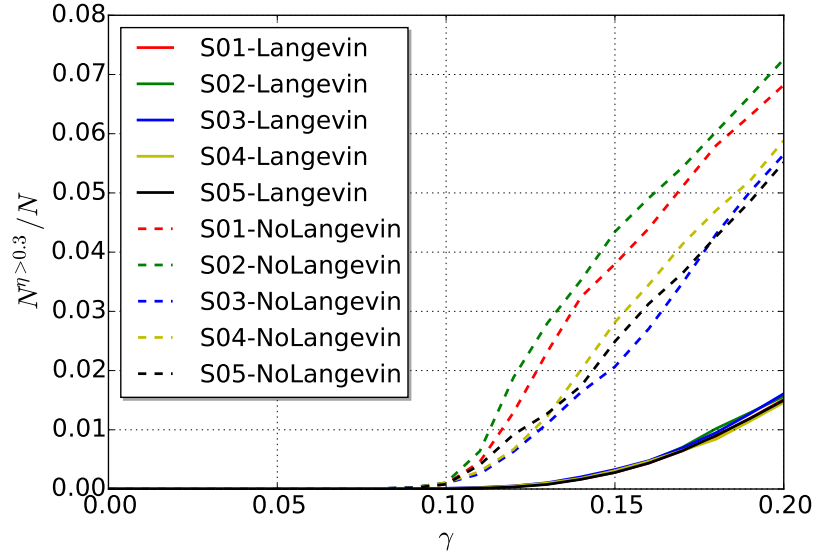


Figura 25: Fracción de átomos con $\eta^{\text{Mises}} > 0.3$ sobre el número total de átomos del sistema, como función de la deformación en el sistema. A modo comparativo ilustramos en líneas sólidas la situación de los sistemas a temperatura fija.

camos dos puntos importantes: el primero en el primer cambio de curvatura en la gráfica al $\gamma = 0.11$, marcado por la unión de dos bandas de corte que evolucionan en el sistema sin alcanzar la superficie del material, y el segundo al $\gamma \sim 0.13$ donde ambas bandas de corte están completamente desarrolladas. Este comportamiento es análogo en el caso de las curvas amarilla y negra, concluyendo así que el parámetro ψ es un buen indicador del proceso de formación de bandas de corte, permitiendo identificar, en conjunto con la visualización, el punto en que las bandas de corte se desarrollan y evolucionan como función de la deformación aplicada sobre el sistema.

De igual forma que con el parámetro ψ , estudiamos la fracción de átomos con un parámetro de von Mises mayor a 0.3 (número que ha sido etiquetado como aquellos átomos que forman la banda de corte [87]), sobre el número total de átomos del sistema N como función de la deformación. Estos resultados los mostramos en la

figura 25, donde es posible observar que esta fracción de átomos crece luego del $\gamma = 0.10$, presentando comportamientos diferentes para los sistemas a temperatura fija y libre. Con respecto a los sistemas a temperatura libre, podemos distinguir dos comportamientos (misma situación que para el parámetro ψ): en aquellos sistemas que presentan solo una banda de corte (ver figura 23), la fracción de átomos con un parámetro de von Mises sobre 0.3 aumenta rápidamente en comparación a aquellos sistemas que presentan dos bandas de corte, como es el caso de las curvas amarilla, negra y azul en la figura 25, donde el cambio de pendiente de la función no es tan acelerada. Interesantemente, los átomos con $\eta^{\text{Mises}} > 0.3$ solo alcanzan la superficie del material (en su espesor, z) cuando $\gamma \sim 0.10$, siendo este punto el que marca la formación de la banda de corte. De igual manera que con el parámetro ψ , la fracción de átomos que estudiamos permite conocer el proceso de formación y evolución de bandas de corte, sin embargo, no fue posible encontrar una correlación de estos con el límite elástico o el módulo de cizalle de cada sistema. A partir de los estudios sobre las configuraciones a temperatura libre y fija a través del método de Langevin, adoptaremos los sistemas con temperatura libre como objetos de estudio de aquí en adelante.

5.3.2. Influencia del tamaño de la muestra

Con el objetivo de investigar si nuestra descripción del problema depende o no del tamaño de la muestra, decidimos realizar nuevas simulaciones bajo las mismas condiciones descritas para los sistemas pequeños de 145.200 partículas, que llamaremos S (del inglés small). Las nuevas muestras de tamaño $80 \times 40 \times 2 \text{ nm}^3$ y con 580.800 partículas, que llamamos XL, son sometidas a una deformación de cizalle a una tasa de deformación idéntica al caso de las muestras S y calculamos la curva de

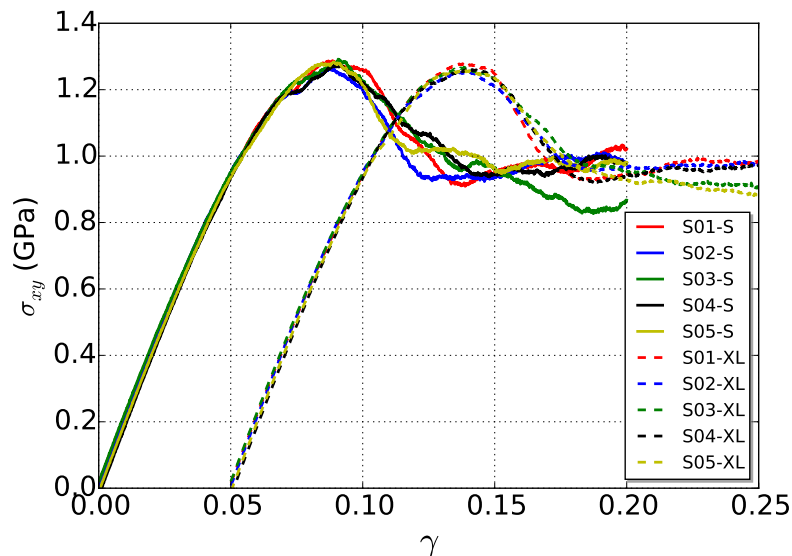


Figura 26: Curva de esfuerzo–deformación de $Zr_{50}Cu_{50}$ para las muestras XL. A modo de comparación hemos incluido las curvas para las muestras S. Hemos desplazado manualmente las curvas para XL en 0.05 a modo de dejar en manifiesto las diferencias o similitudes entre ambos grupos.

esfuerzo–deformación, el parámetro de von Mises y los parámetros ψ y $\eta^{\text{Mises}>0.3}/N$. Los cálculos de la curva de esfuerzo–deformación son mostrados en la figura 26, donde es posible notar que el tamaño de la muestra no influye en el módulo de cizalle o el límite elástico, sin embargo, luego del punto máximo en la curva, la precisión con que se obtiene el esfuerzo en el sistema es mejor que en el caso de las muestras pequeñas, debido a la mayor cantidad de partículas en las muestras XL. Este fenómeno es visible a partir del $\gamma \sim 0.12$ en la figura 26. El mismo efecto es visible a partir del cálculo del parámetro ψ y la fracción normalizada de átomos con una deformación atómica local mayor que 0.3, resultados que mostramos en las figuras 27 y figura 28 respectivamente.

Finalmente, a modo de obtener mejor estadística para los estudios posteriores, hemos considerado cinco muestras adicionales, generando así, para el total de mues-

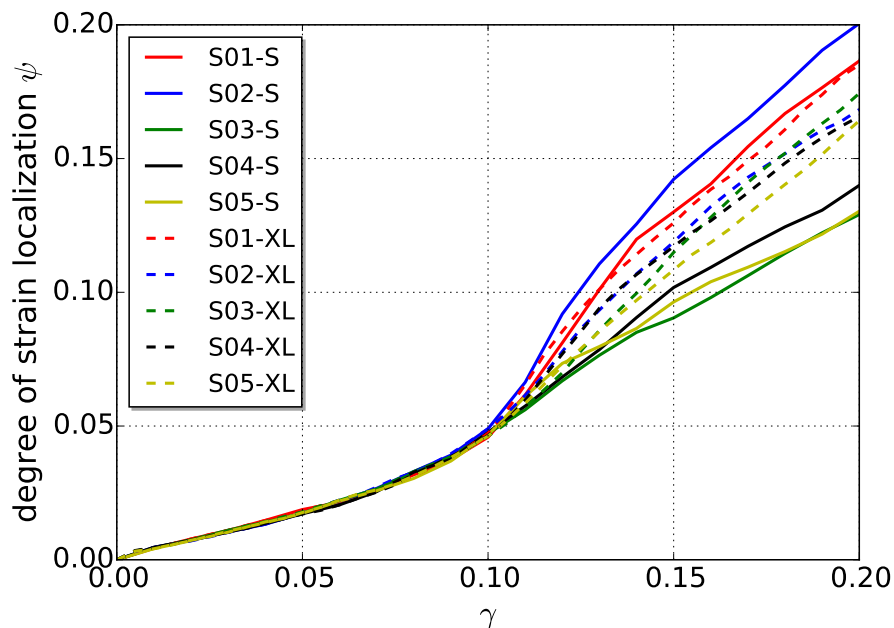


Figura 27: Grado de localización de deformación para las muestras S y XL.

tras, la figura 29 que muestra la deformación atómica local a una deformación de $\gamma = 0.20$, mientras que la curva de esfuerzo–deformación de cada muestra se grafican en la figura 30. De estas figuras es posible visualizar las distintas bandas de corte presentes para las 10 configuraciones, donde es posible identificar bandas de corte horizontales y verticales, como para la muestra S05 en la figura 29, o sistemas donde solo aparecen bandas de corte verticales, como las muestras S06 y S01, por nombrar algunas. A pesar de la heterogeneidad en la formación de las bandas de corte, las propiedades mecánicas de nuestros sistemas son similares, donde el régimen elástico es esencialmente el mismo en las 10 muestras (ver figura 30) presentando diferencias claras en la resistencia máxima a la deformación para la muestra S06, cuyo valor alcanza los ~ 1.21 GPa con una diferencia del 5% con respecto al promedio de las 9 muestras restantes. En definitiva, los 10 sistemas dan origen a un fenómeno robusto

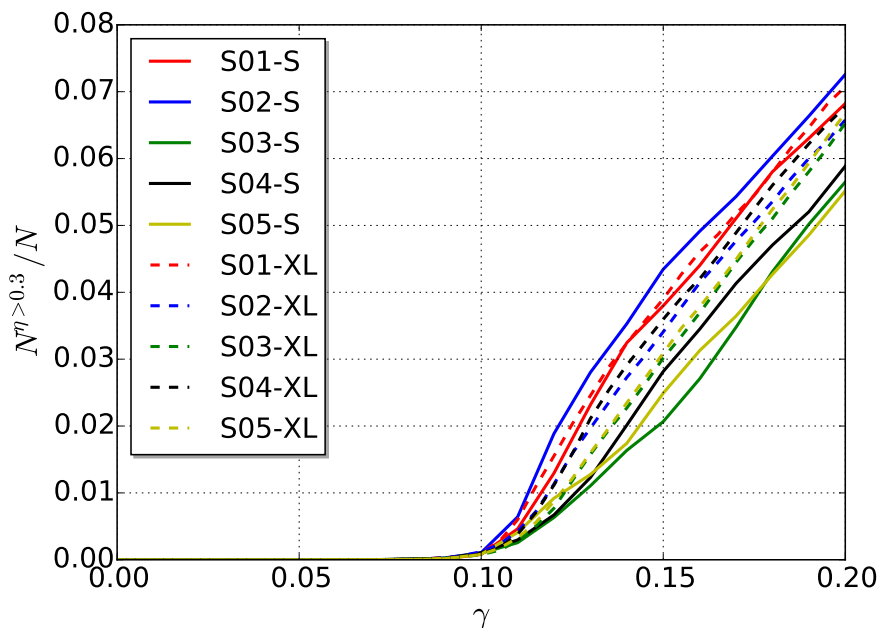


Figura 28: Fracción normalizada de átomos con deformación atómica local mayor que 0.3 para las muestras S y XL.

donde se forma una banda de corte horizontal, vertical o un cruce entre ambas. A pesar de las diversas bandas de corte y su orientación, las propiedades mecánicas no se ven afectadas.

5.4. Descripción local y global del $\text{Cu}_{50}\text{Zr}_{50}$ sometido a deformación de cizalle

Una vez aclarada la nueva metodología, vamos a estudiar de ahora en adelante todos los ensayos de cizalle con temperatura libre. En esta sección nos concentramos en probar cuales son los mejores descriptores que dan cuenta de los fenómenos plásticos a partir de la transformación no afín. Esencialmente dividimos los descriptores en dos tipos, los que describen lo que ocurre a nivel microscópico los llamamos descriptores locales, mientras que los descriptores globales serán aquellos en que se toma un

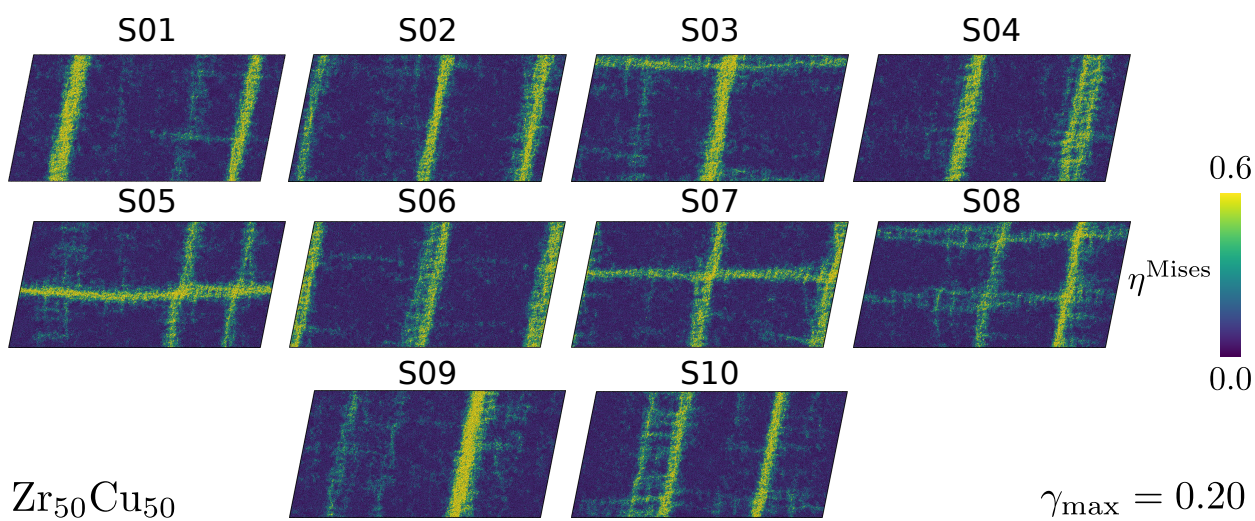


Figura 29: Imagen de los sistemas XL a una deformación de $\gamma = 0.20$. Coloreamos los átomos de acuerdo a su deformación atómica local.

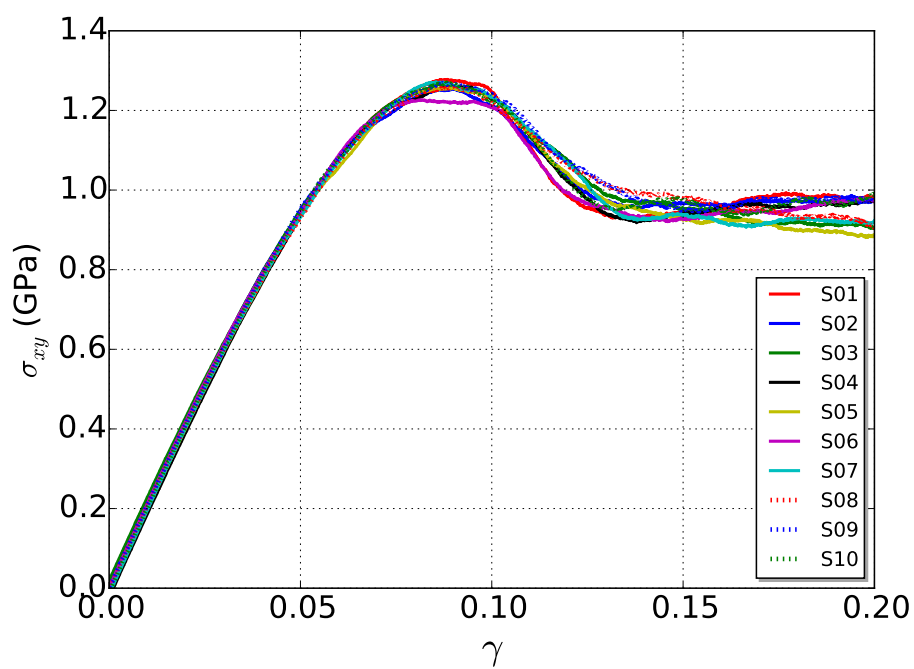


Figura 30: Curva de esfuerzo–deformación para los 10 sistemas XL.

promedio sobre toda la muestra, analizando las propiedades macroscópicamente.

5.4.1. Descripción local

La figura 31 muestra el desplazamiento no afín de las configuraciones estudiadas en la sección previa, S y XL, donde podemos ver que la muestra XL presenta un comportamiento de vórtice, como ha sido reportado recientemente en vidrios metálicos, de tamaño $46 \times 5 \times 106 \text{ nm}^3$, en base a Zr-Cu [96]. En el caso de las muestras S el desplazamiento no afín se distribuye de forma homogénea en toda la muestra. Como ha sido mencionado previamente por Şopu, la formación de vortice es una característica común en deformaciones de cizalle para materiales granulares [97]. Allí reportan que las regiones con comportamiento tipo vórtice rodean la banda de corte, donde los centros del vortice están asociados a unidades de icosaedros perfectos, mientras que el entorno del vortice está poblado por icosaedros distorsionados con un bajo nivel de empaquetamiento, representando lugares donde la deformación se acumula para formar la banda de corte. En contraste a la situación de las muestras XL, en las configuraciones S, ver panel izquierdo de la figura 31, no hay formación de vortices en el campo de desplazamiento, lo que podría explicar la ausencia de bandas de corte. En definitiva, no fue posible obtener resultados cuantitativos del vector desplazamiento no afín, mostrado en la figura 31, hasta donde pudimos explorar en esta tesis.

5.4.2. Descripción local: Método de grano grueso

Si bien el vector desplazamiento no afín muestra cierta naturaleza tipo vortice y permite un análisis, nos proponemos explorar las posibilidades de encontrar un descriptor capaz de capturar de mejor manera este fenómeno. Para ello ensayamos

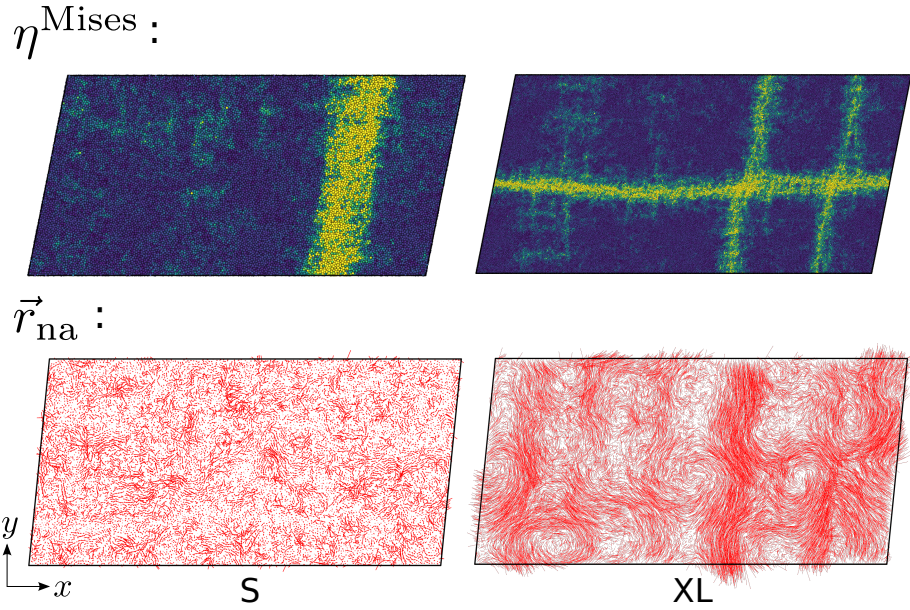


Figura 31: Corte de 1 \AA en la dirección de z muestra el desplazamiento no afín de las partículas de los sistemas S y XL, a una deformación de $\gamma = 0.10$. A modo comparativo mostramos en la parte superior su parámetro de von Mises.

un método de grano grueso para magnificar los fenómenos que pudiesen surgir del desplazamiento no afín de cada configuración XL en estudio. Para este propósito, preparamos las muestras en cuadrículas de 4 nm^2 y promediamos sobre su cuadrícula el módulo del desplazamiento no afín, que definimos como $\mathcal{R}_{\text{na}}^2$. El resultado para la muestra XL S07 se muestra en la figura 32, donde se presentan cinco puntos de la deformación, cuatro de ellos corresponden a instantes previos a la formación de la banda de corte y uno al estado final de la simulación $\gamma_{\text{max}} = 0.20$ donde la banda de corte está formada. Es posible observar que para $\gamma = 0.08$ hay una región blanca, con alta concentración de $\mathcal{R}_{\text{na}}^2$ que marca el posible lugar donde se formará la banda de corte; previo a este punto no es claro este fenómeno para el sistema mostrado en la figura 32. Una evidencia importante fue la obtenida para la muestra XL S06, mostrado en la figura 33, donde a una deformación de $\gamma = 0.04$ es posible observar

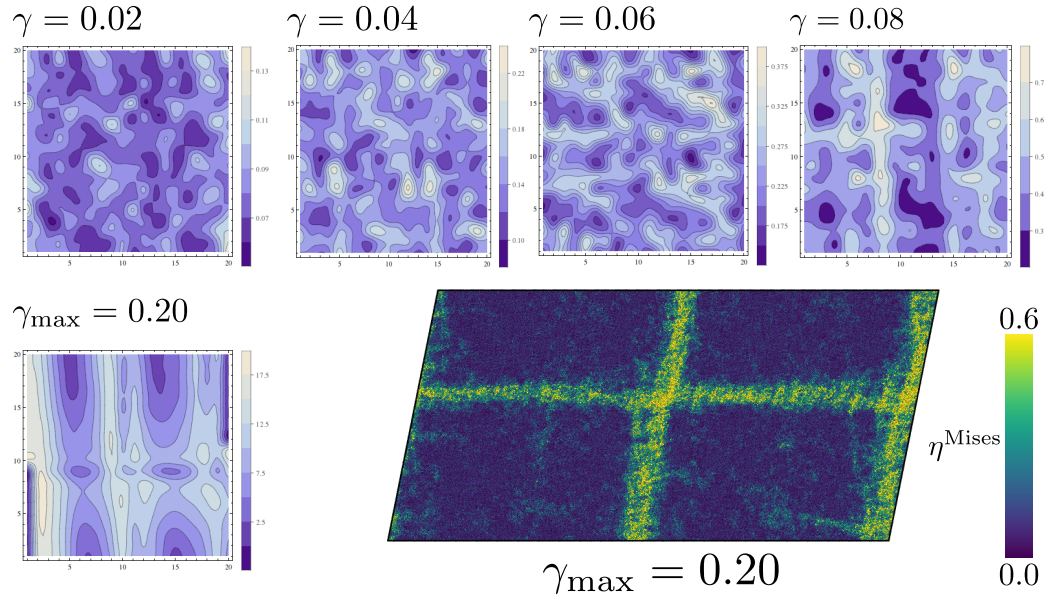


Figura 32: Método de grano grueso aplicado para el parámetro $\mathcal{R}_{\text{na}}^2$ en la muestra XL S07 en distintos puntos de la deformación γ . A modo comparativo mostramos además el parámetro von Mises atómico en el punto de deformación máximo $\gamma_{\max} = 0.20$.

el lugar donde la banda de corte se formará, siendo esta una evidencia predictiva del lugar donde se agruparán las STZs para formar la banda de corte. Misma situación fue evidenciada para la muestra XL S03, sin embargo, este comportamiento no es robusto en las otras muestras bajo estudio. No obstante, el camino de elegir el desplazamiento no afín como un descriptor de las bandas de corte parece ser el correcto.

5.4.3. Descripción global: $\mathcal{R}_{\text{na}}^2$ y L5FS

Para continuar el estudio del rol del desplazamiento no afín en el mecanismo de deformación de los vidrios metálicos en base a Cu–Zr, calculamos el parámetro $\mathcal{R}_{\text{na}}^2$ para toda la muestra como función de la deformación macroscópica, mostrado en la figura 34 para las diez muestras bajo estudio. A partir de este cálculo, luego de una deformación del $\gamma = 0.10$ notamos que $\mathcal{R}_{\text{na}}^2$ sufre un cambio de pendiente brusco a

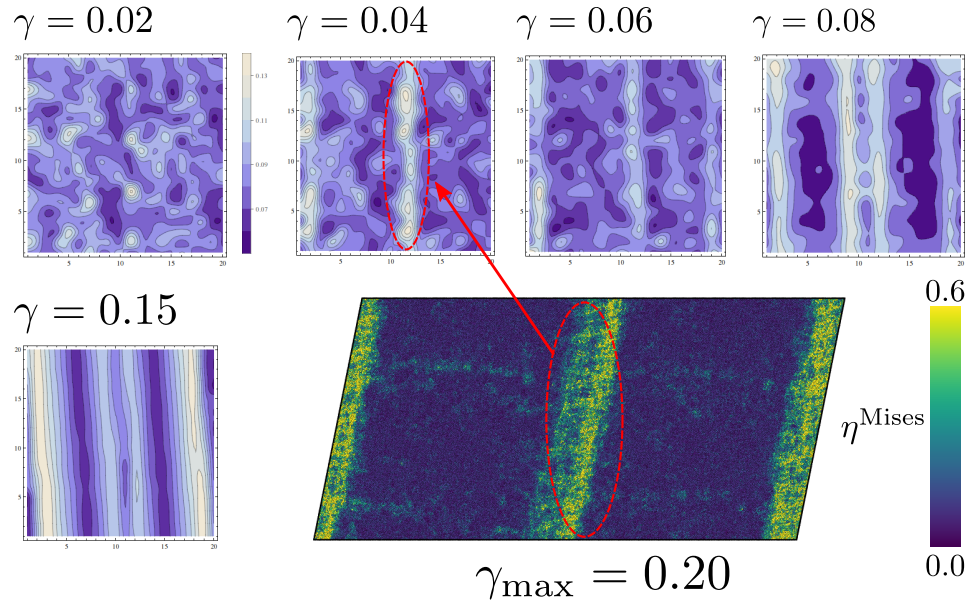


Figura 33: Método de grano grueso aplicado para el parámetro \mathcal{R}_{na}^2 en la muestra XL S06 en distintos puntos de la deformación γ . A modo comparativo mostramos además el parámetro von Mises atómico en el punto de deformación máximo $\gamma_{max} = 0.20$.

partir de $\gamma = 0.10$, en comparación a la región comprendida entre $0.00 < \gamma < 0.10$, marcado como el punto en que las STZs se agrupan para formar la banda de corte.

En la literatura se han incorporado distintos predictores que tratan de relacionar las mediciones macroscópicas con la estructura local. Esto fue abordado en el capítulo 4 donde mostramos que el análisis de Voronoi permite avanzar en clasificar, de algún modo, los ladrillos fundamentales de los vidrios metálicos. Dada la importancia de la simetría pentagonal, buscaremos una correlación entre este parámetro y la deformación. Concentraremos nuestra atención en los átomos que experimentan una alta deformación atómica local, donde identificaremos aquellos átomos que luego de la formación de la banda de corte, experimenten $\eta^{Mises} \geq 0.2$, llamados “átomos trazados” y los compararemos con los átomos que viven en la vecindad de los átomos trazados, que llamaremos “átomos adyacentes”, de forma acorde a como

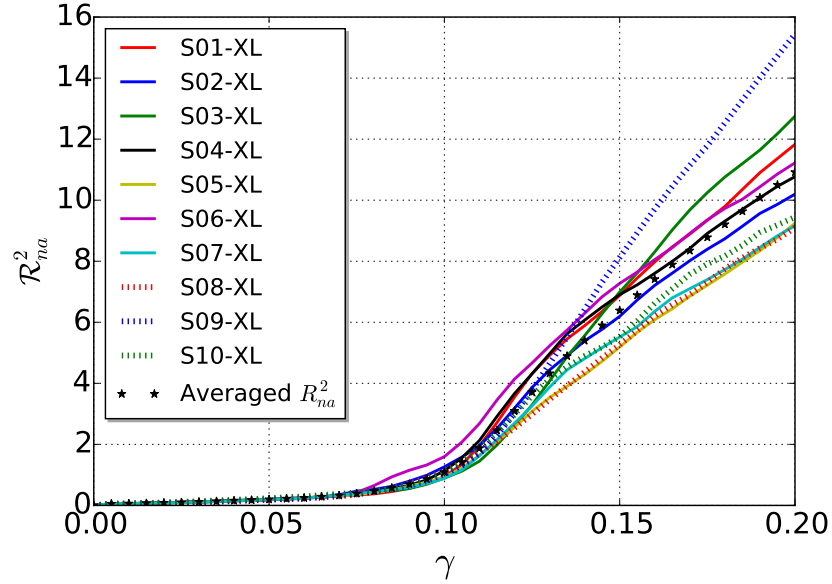


Figura 34: \mathcal{R}_{na}^2 como función de la deformación macroscópica γ para todas las muestras XL bajo estudio, incluyendo además el promedio sobre todas las muestras.

fueron descritos en [93]. Los resultados, para la muestra XL S03, se presentan en la figura 35, donde los átomos trazados muestran un cambio de pendiente luego de una deformación de $\gamma = 0.10$, lo cual está correlacionado con la formación de la banda de corte y el aumento en el campo de desplazamiento no afín, \mathcal{R}_{na}^2 . La gran diferencia entre ambos grupos de átomos es un indicador claro de la localización de la banda de corte presente en todas nuestras muestras. Con el fin de aclarar la estructura local de la banda de corte, enfocaremos nuestra atención en los átomos trazados y, como indicativo de la estructura local, calcularemos la simetría pentagonal local, L5FS, para esos átomos. Los resultados de L5FS para los átomos trazados durante los ensayos de deformación por cizalle se presentan en la figura 36.

Los resultados de la figura 36 sugieren que la estructura pentagonal de los átomos trazados disminuye durante la formación de la banda de corte, para luego estabilizar-

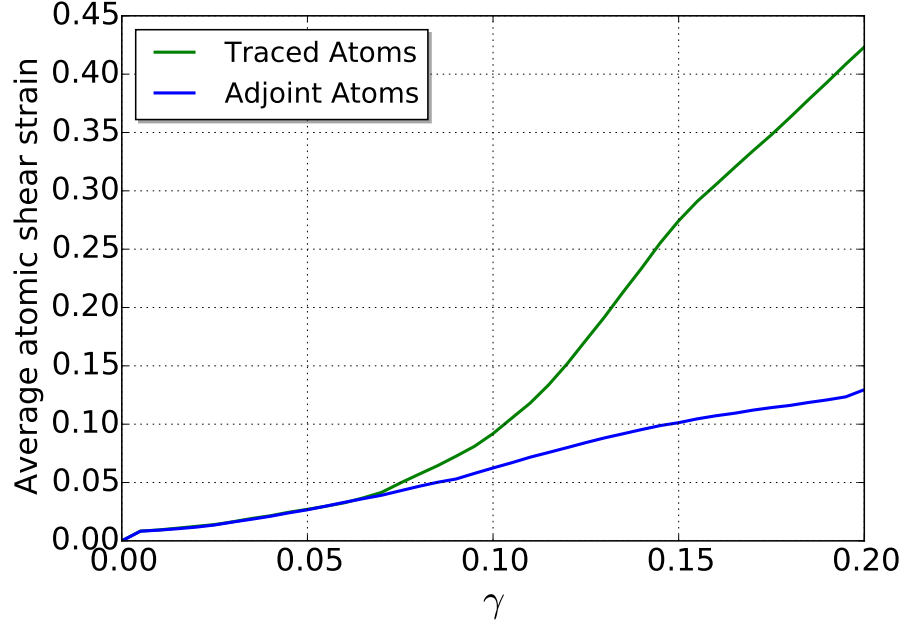


Figura 35: Esfuerzo medio de cizalle atómico para los átomos trazados, definidos como aquellos que experimentaron una deformación atómica local superior a 0.2 después de la formación de bandas de corte. Los átomos adyacentes representan la vecindad de los átomos trazados identificados después de la formación de la banda de corte.

se, mientras que desde el punto de vista del campo de desplazamiento, el parámetro $\mathcal{R}_{\text{na}}^2$ muestra un incremento en la movilidad de los átomos durante la formación de la banda de corte. Con estos resultados, trazamos en la misma figura la simetría pentagonal de los átomos trazados, la derivada del parámetro $\mathcal{R}_{\text{na}}^2$ y el módulo del desplazamiento no afín, resultados que presentamos en la figura 37(a),(b) y (c) respectivamente. Es posible identificar un máximo en $\gamma = 0.12$ para la figura 37(b), concordante con el punto mínimo del parámetro L5FS, punto que en la curva de esfuerzo–deformación de la figura 26 está caracterizado por la estabilización del tensor de esfuerzo. Concluimos que el descriptor introducido en esta tesis, $\mathcal{R}_{\text{na}}^2$, es un muy buen descriptor del nacimiento de la banda de corte, demostrando que el des-

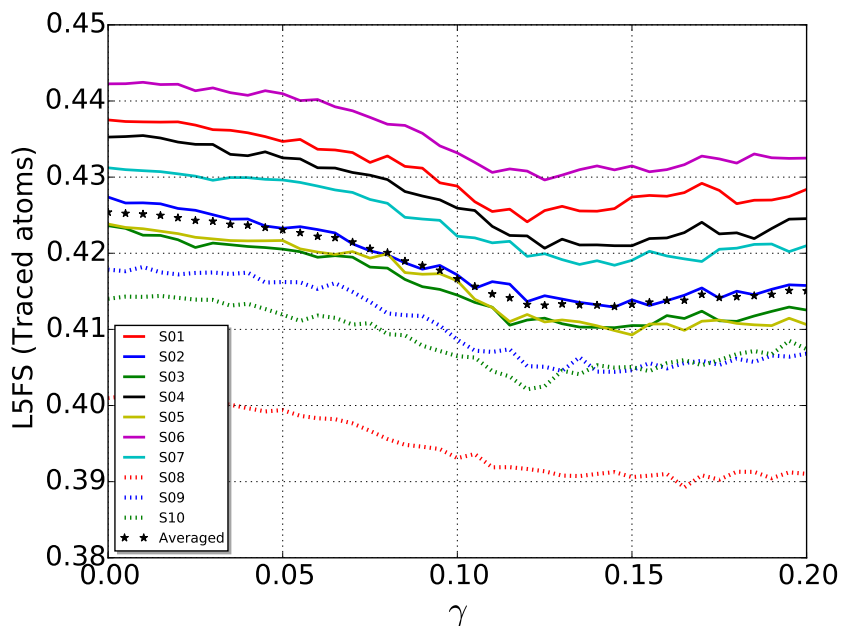


Figura 36: Simetría local pentagonal para los átomos trazados de las muestras XL durante la deformación de cizalle.

plazamiento no afín juega un papel fundamental en el mecanismo de deformación y por tanto, cualquier modelo que trate de explicar la formación y evolución de las bandas de corte, debe considerar el papel que juega la transformación no afín.

5.5. Conclusiones

En este capítulo presentamos simulaciones de dinámica molecular clásica sobre muestras del vidrio metálico $\text{Cu}_{50}\text{Zr}_{50}$ sometidas a una deformación de cizalle. Aquí hemos considerado muestras de 2 nm de espesor y por tanto realizamos un estudio sistemático de cual es el mejor montaje, poniendo atención en el tipo de termostato a utilizar, el tamaño de la muestra y el proceso de formación de bandas de corte para estas nuevas configuraciones. Con respecto a la implementación del termostato, mantener la temperatura constante con el método de Langevin produce una distribución

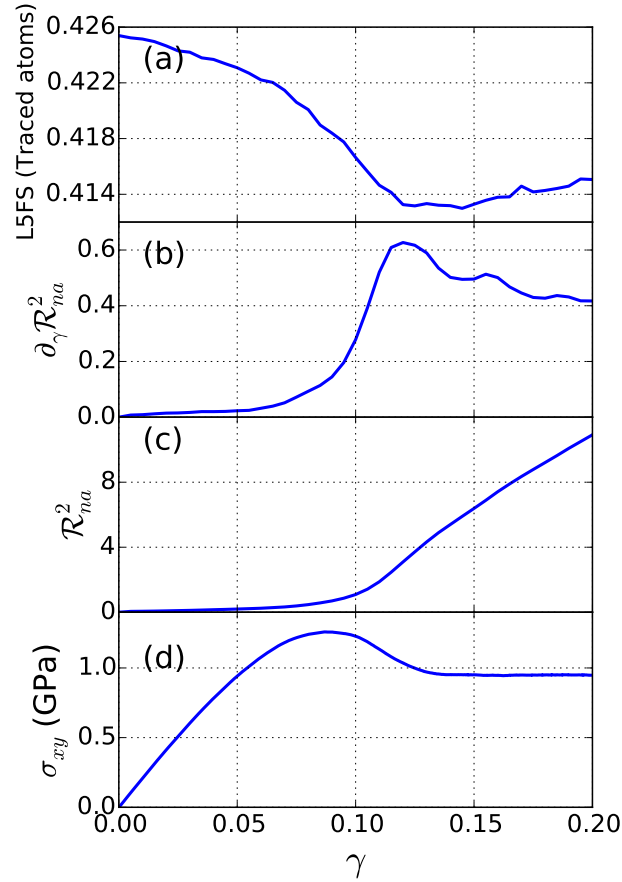


Figura 37: Indicadores estructurales como función de la deformación externa para los ensayos de cizalle. En (a) mostramos la simetría pentagonal local, (b) la derivada con respecto a la deformación de \mathcal{R}_{na}^2 , en (c) el módulo del desplazamiento no afín y en (d) la curva de esfuerzo–deformación.

homogénea de la deformación en el sistema. Así, de los resultados mostrados en la figura 22, extraemos que no es conveniente mantener la temperatura constante y por tanto dejamos libre la temperatura de los sistemas. Del total de muestras etiquetadas por XL es posible concluir que estas presentan una mejor estadística con respecto a las muestras S, así las 10 muestras XL presentan un fenómeno robusto con respecto a la formación de bandas de corte: se forma una banda de corte horizontal, una banda de corte vertical o una combinación entre una vertical y una horizontal. Hasta

este punto consideraremos las 10 muestras XL, dejamos evolucionar libremente la temperatura del sistema.

A continuación, presentamos diversos descriptores con el objetivo de estudiar en forma sistemática la relación que tienen con el proceso de formación de bandas de corte. Respecto a la descripción local no fue posible establecer una conexión con el nacimiento de bandas de corte, si bien el método de grano grueso no fue conclusiva, este presenta elementos interesantes con respecto a la distribución del desplazamiento no afín en la muestra. Ambos descriptores no permiten seguir explorando más. Con respecto a la descripción global, el desplazamiento no afín como descriptor introducido en este trabajo es un muy buen descriptor del nacimiento de las bandas de corte, jugando un papel fundamental en su formación. Se comprueba que la formación de la banda de corte destruye los poliedros con simetría pentagonal, reforzando la hipótesis de otros autores en el sentido que la simetría pentagonal, por tener un alto grado de empaquetamiento, presentaría alta resistencia a la deformación.

Así, de la descripción global de los vidrios metálicos $\text{Cu}_{50}\text{Zr}_{50}$ sometidos a una deformación de cizalle, es posible concluir que cualquier teoría que trate de explicar las bandas de corte desde su nacimiento a su evolución, debe considerar el papel que juega la transformación no afín.

Capítulo 6

Modelo teórico del mecanismo de deformación de vidrios metálicos

La necesidad de explicar teóricamente el comportamiento mecánico de los vidrios metálicos ha llamado la atención de la comunidad científica. Esto comenzó con el trabajo pionero de Argon [98] y Spaepen [99], quienes propusieron que las unidades de deformación elementales en un sólido amorfo sometido a una deformación de cizalle consistían en reordenamientos locales irreversibles que involucran a un grupo pequeño de átomos, descritos bajo la teoría del volumen libre. Estas unidades elementales se estudiaron desde el punto de vista teórico y computacional en el trabajo de Langer y colaboradores [21], llamando a estos reordenamientos “zonas de transformación de corte” (STZs) ampliando así la comprensión de estos objetos con modelos constitutivos de la mecánica y la reología de materiales amorfos. Desde el punto de vista computacional, hay varios intentos para elucidar el papel de las STZs en el mecanismo de deformación de sistemas amorfos [96, 100], sin embargo, hasta el día de hoy este tema es de intensa discusión.

6.1. Introducción

Como hemos descrito en el transcurso de esta tesis, los vidrios metálicos presentan zonas de transformación de corte que luego de un cierto umbral se agrupan para formar bandas de corte. Las simulaciones realizadas nos sugieren que estas STZs están asociadas con los eventos plásticos y son susceptibles de interpretarlas en un marco de una teoría del continuo. Esa teoría del continuo para el caso de un sólido con presencia de inhomogeneidades fue descrita por Eshelby en 1960, y es conocido como el problema de inclusión de Eshelby. La ventaja de tener una teoría del continuo es que nos permite entender con mayor profundidad la fenomenología del problema a tratar, y ponerla en un marco conceptual que da posibilidades de poder predecir o conectar los fenómenos con otras áreas de la física. La teoría presentada por Eshelby ha sido traída, con cierto éxito, al marco de materiales amorfos fundamentalmente por Procaccia *et al.* [55] y Tanguy *et al.* [101]. Ellos han podido relacionar eventos que ocurren en amorfos tipo Lennard–Jones y silicio amorfo respectivamente, con una teoría del continuo.

Aquí nos concentramos en la tarea de ver la aplicación de la teoría de Eshelby a vidrios metálicos. En primer lugar presentamos los aspectos de la teoría del continuo aplicada a materiales amorfos y que fue previamente desarrollada en forma general en el capítulo 3, para conectarla con los eventos plásticos. En segundo lugar, necesitamos identificar estos eventos plásticos en la simulación computacional, lo que nos permitirá obtener los parámetros que van a ir en el modelo teórico. En el lenguaje de la teoría del continuo los eventos plásticos tienen relación directa con las inclusiones de Eshelby. Estos parámetros ajustables del modelo se pueden obtener ya sea de un experimento o de la simulación computacional de amorfos y en esta

tesis los obtendremos de las simulaciones computacionales. Este capítulo se distribuye de la siguiente manera: primero presentamos el modelo basado en la teoría de Eshelby aplicado a vidrios metálicos. En segundo lugar, presentamos la simulación para la obtención de los eventos plásticos. En tercer lugar, mostramos los resultados del campo de desplazamiento para el modelo y la simulación. En cuarto lugar, la obtención de los tensores de esfuerzo y deformación para el cálculo de la curva de esfuerzo–deformación y finalmente presentamos las conclusiones.

6.2. Modelo basado en la teoría de Eshelby

La teoría de Eshelby permite conocer los campos de desplazamiento, esfuerzo y deformación para un sólido en el cual existe un conjunto de inhomogeneidades llamadas inclusiones de Eshelby. Por otro lado, en vidrios metálicos se han descrito ciertas regiones inhomogéneas llamadas zonas de transformación de corte (STZs) que al agruparse forman bandas de corte. La naturaleza de las zonas de transformación de corte y su evolución ha sido materia de intensa investigación, donde en esta tesis las simulaciones en el capítulo 5 nos sugieren que estas STZs están asociadas con los eventos plásticos y por tanto son susceptibles de interpretarlas en un marco de una teoría del continuo que incluya la teoría de Eshelby.

Teniendo esto en consideración, aquí presentamos un modelo teórico basado en inclusiones de Eshelby y que a través de los eventos plásticos dará fundamento a las zonas de transformación de corte existentes en vidrios metálicos. El modelo está basado en el cálculo del campo de desplazamiento producto de la presencia de un conjunto de inclusiones cilíndricas en un sólido finito e isotrópico. Como fue descrito en el capítulo 3, sección 3.2.1, la presencia de una inclusión de radio a , con una deformación intrínseca $\bar{\bar{\epsilon}}^*$, genera en la matriz de vidrio una deformación de transfor-

mación representada por el tensor de deformación constreñido $\overline{\overline{\varepsilon^c}}$. La relación entre el tensor $\overline{\overline{\varepsilon^c}}$ y la deformación intrínseca ε_{ij}^* viene dada por

$$\varepsilon_{\alpha\beta}^c = S_{\alpha\beta\gamma\delta} \varepsilon_{\gamma\delta}^* , \quad (6.1)$$

donde el tensor de Eshelby $\overline{\overline{S}}$. Para nuestro modelo, la deformación corresponde al de una inclusión cilíndrica bajo la acción de una deformación en el plano xy . Las componentes de este tensor, en función del coeficiente de Poisson ν , son

$$S_{\alpha\beta\gamma\delta} = \frac{4\nu - 1}{8(1 - \nu)} \delta_{\alpha\beta} \delta_{\gamma\delta} + \frac{3 - 4\nu}{8(1 - \nu)} (\delta_{\alpha\delta} \delta_{\beta\gamma} + \delta_{\beta\delta} \delta_{\alpha\gamma}) . \quad (6.2)$$

Así, de la relación (6.1) y la forma de las componentes del tensor de Eshelby (6.2) es posible obtener la deformación constreñida del sistema como

$$\varepsilon_{\alpha\beta}^c = \left[\frac{4\nu - 1}{8(1 - \nu)} \delta_{\alpha\beta} \delta_{\gamma\delta} + \frac{3 - 4\nu}{8(1 - \nu)} (\delta_{\alpha\delta} \delta_{\beta\gamma} + \delta_{\beta\delta} \delta_{\alpha\gamma}) \right] \varepsilon_{\gamma\delta}^* , \quad (6.3)$$

donde en esta relación el término $\varepsilon_{\gamma\delta}^*$ está directamente relacionado con el esfuerzo intrínseco mediante la ley de Hooke

$$\sigma_{\alpha\beta}^* = C_{\alpha\beta\gamma\delta} \varepsilon_{\gamma\delta}^* . \quad (6.4)$$

Considerando el tensor de rigidez $\overline{\overline{C}}$, para el caso de un medio elástico e isotrópico (ecuación (3.9), capítulo 3), podemos expresar (6.4) como

$$\sigma_{\alpha\beta}^* = 2\mu \varepsilon_{\alpha\beta}^* + \lambda \varepsilon_{\eta\eta}^* \delta_{\alpha\beta} , \quad (6.5)$$

donde μ y λ corresponden a los parámetros de Lamé, que en función del módulo de cizalle G y el coeficiente de Poisson ν nos llevan a la expresión final para el tensor de esfuerzo intrínseco $\overline{\overline{\sigma^*}}$, cuyas componentes quedan

$$\sigma_{\alpha\beta}^* = 2G \left[\varepsilon_{\alpha\beta}^* + \nu \delta_{\alpha\beta} \frac{\varepsilon_{\eta\eta}^*}{(1 - 2\nu)} \right] . \quad (6.6)$$

Para el caso del campo de desplazamiento $\vec{\mathbf{u}}$ producido por la inclusión cilíndrica, consideramos la solución desarrollada en el capítulo 3, sección 3.2.4, ecuación (3.77), donde las componentes α del campo de desplazamiento para dos dimensiones vienen dadas por

$$u_\alpha = \frac{1}{4(1-\nu)} \left(\frac{a^2}{r^2} \right) \left[2(1-2\nu) + \left(\frac{a^2}{r^2} \right) \right] \varepsilon_{\alpha\beta}^* X_\beta + \frac{1}{2(1-\nu)} \left(\frac{a^2}{r^2} \right) \left[1 - \left(\frac{a^2}{r^2} \right) \right] \varepsilon_{\beta\gamma}^* \frac{X_\alpha X_\beta X_\gamma}{r^2}. \quad (6.7)$$

6.2.1. Tensor de esfuerzo

Cada inclusión de Eshelby tendrá un efecto sobre el tensor de esfuerzo del material y por tanto se hace necesario conocer su contribución. Para obtener una expresión del tensor de esfuerzo $\bar{\bar{\sigma}}$, comenzamos considerando las variaciones en el tensor de deformación $\delta_i \bar{\bar{\varepsilon}}$ entre dos pasos sucesivos de cizalle¹, la cual se puede expresar como una descomposición de la parte elástica más la parte plástica. Así, tendremos

$$\delta_i \varepsilon_{xy} = \delta_i \varepsilon_{xy}^{\text{el}} + \delta_i \varepsilon_{xy}^{\text{pl}}. \quad (6.8)$$

Tomando en consideración que la relación entre el esfuerzo y la deformación en la región elástica está asociada al módulo de cizalle G , tendremos que las variaciones del esfuerzo, debido a la deformación externa, γ_i , que se aplica sobre el sistema corresponden a

$$\delta_i \sigma_{xy} = 2G(\gamma_i) \delta_i \varepsilon_{xy}^{\text{el}}, \quad (6.9)$$

donde es importante notar la dependencia de γ_i del módulo de cizalle, G . Por tanto, de (6.8) y (6.9) es posible obtener la descomposición del esfuerzo a través de la

¹En este capítulo implementamos deformación de cizalle cuasiestática, así podemos obtener las diferencias del tensor de esfuerzo entre dos pasos sucesivos. Este procedimiento se describirá detalladamente en la sección 6.3

relación

$$\begin{aligned}\delta_i \sigma_{xy} &= 2G(\gamma_i) \delta_i \varepsilon_{xy} - 2G(\gamma_i) \delta_i \varepsilon_{xy}^{\text{pl}} \\ &= \delta_i \sigma_{xy}^* - \delta_i \sigma_{xy}^{\text{pl}} .\end{aligned}\quad (6.10)$$

Debido a que el término σ_{xy}^* representa el esfuerzo en ausencia de plasticidad, lo obtendremos a partir de la variación del esfuerzo de la forma

$$\delta_i \sigma_{xy}^* = \sigma_{xy}(\gamma_i) - \sigma_{xy}^{\text{rev}}(\gamma_{i-1}) , \quad (6.11)$$

donde $\sigma_{xy}^{\text{rev}}(\gamma_{i-1})$ corresponde al esfuerzo medido en el instante de deformación previo a γ_i . Así, σ_{xy}^{pl} se deduce desde la diferencia en (6.10) de las cantidades σ_{xy}^* y σ_{xy} para el paso γ_i , comparable con el esfuerzo plástico debido a la presencia de las inclusiones de Eshelby.

La contribución de una sola inclusión de Eshelby “ e ” al esfuerzo del sistema $\delta \sigma_{xy}^{\text{pl,esh}}(e)$, viene dada por el promedio del campo de esfuerzo dentro y fuera la inclusión. Teniendo en cuenta que el campo de esfuerzo dentro de la inclusión es constante, la contribución de la inclusión e al esfuerzo plástico será

$$\delta \sigma_{xy}^{\text{pl,esh}}(e) = -\frac{V_{\text{esh}}(e)}{V_{\text{cell}}} \sigma_{xy}^{\text{in}}(e) , \quad (6.12)$$

donde $V_{\text{esh}}(e)$ es el volumen de la inclusión cilíndrica e y V_{cell} el volumen de la celda de simulación. En el capítulo 3 mostramos que la relación entre los tensores de esfuerzo y deformación dentro de la inclusión está descrita por $\sigma_{xy}^{\text{in}}(e) = -2G(\gamma_i) (\varepsilon_{xy}^*(e) - \varepsilon_{xy}^{\text{in}}(e))$ lo que nos permite escribir (6.12) en la forma

$$\delta \sigma_{xy}^{\text{pl,esh}}(e) = \frac{2G(\gamma_i) V_{\text{esh}}(e)}{V_{\text{cell}}} (\varepsilon_{xy}^*(e) - \varepsilon_{xy}^{\text{in}}(e)) . \quad (6.13)$$

Hasta ahora (6.13) representa la contribución al esfuerzo plástico de una inclusión de Eshelby en un medio infinito. Para un volumen finito con condiciones de borde

periódicas la contribución a la deformación de cizalle debido a la presencia de N inclusiones será

$$\varepsilon_{xy}^{\text{esh,tot}} = \sum_{e=1}^N \frac{V_{\text{esh}}(e)}{V_{\text{cell}}} \varepsilon_{xy}^{\text{in}}(e). \quad (6.14)$$

Si se impone una deformación total nula sobre el volumen finito, introducimos el factor $-\varepsilon_{xy}^{\text{esh,tot}}$ a modo de recuperar las variaciones a la deformación compatibles con las condiciones de borde periódicas. Como consecuencia, de las relaciones (6.13) y (6.14) la caída en el esfuerzo debida a la presencia de una sola inclusión será

$$\delta\sigma_{xy}^{\text{pl,esh+bc}}(e) = \frac{2G(\gamma_i)V_{\text{esh}}(e)}{V_{\text{cell}}} \varepsilon_{xy}^*(e). \quad (6.15)$$

Finalmente, para probar la precisión cuantitativa de la contribución σ_{xy}^{pl} al campo de esfuerzo escribimos el esfuerzo total sobre la muestra debido a la presencia de un conjunto de inclusiones de Eshelby. Esta cantidad será la diferencia entre la contribución elástica y la contribución a la deformación plástica de todas las inclusiones, luego

$$\sigma_{xy}^{\text{mod}}(\gamma_i) = \sum_{j=0}^{i-1} \delta_j \sigma_{xy}^* - \sum_{j=0}^{i-1} \delta_j \sigma_{xy}^{\text{pl,esh+bc}}. \quad (6.16)$$

6.3. Simulación computacional para la obtención de eventos plásticos

Una vez presentado el modelo se hace necesario probarlo desde el punto de vista experimental o con simulaciones. Aquí, como fue mencionado en la introducción, debemos recordar que el objetivo principal es la caracterización teórica de las STZs a través de eventos plásticos descritos mediante la implementación de la teoría de Eshelby. Por lo tanto, el punto crucial es la identificación de los eventos plásticos en vidrios metálicos. A continuación presentamos las simulaciones computacionales

que hemos ideado y que nos permiten obtener los parámetros necesarios para alimentar el modelo teórico planteado. Para poder identificar los eventos plásticos en la simulación continuaremos con el modelo de una muestra delgada (descrito en el capítulo 5, sección 5.2) ante una deformación de cizalle. Así, lo que obtendremos de estas simulaciones nos va a permitir presentar los eventos plásticos y las energías involucradas en cada evento.

Para identificar los eventos plásticos y poder monitorear su crecimiento y evolución, es necesario conocer el campo de desplazamiento del vidrio metálico sometido a la deformación de cizalle. En este estudio consideramos una deformación de cizalle cuasiestática ², lo que nos permite tener control sobre el campo de desplazamiento producto de la deformación en cada instante de la simulación. Así, las muestras de vidrio metálico $\text{Cu}_{50}\text{Zr}_{50}$ son sometidas a una serie de pasos de deformación de cizalle con una deformación en cada paso de $\delta\gamma_{xy} = 10^{-3}$. Esta deformación se obtiene aplicando $\delta\gamma_{xy}$ a los vectores de la celda, en la componente xy , asegurando una deformación homogénea de cizalle en la celda periódica, dejando los vectores de la celda a lo largo de la dirección z sin cambio. Cada paso de aumento de deformación $\delta\gamma_{xy}$ es seguido por una minimización sobre las fuerzas entre átomos, garantizando que esta esté bajo los 10^{-4} eV/Å. Como consecuencia, obtenemos una serie de configuraciones en equilibrio con una deformación final que luego de 100 pasos de simulación corresponde a $\gamma_{\text{total}} = 0.10$. El esfuerzo $\delta_i\sigma_{xy}$ en (6.10) lo obtenemos en forma directa desde la dinámica molecular como la diferencia entre el esfuerzo en los pasos γ_i y γ_{i+1} . Como resultado de la deformación de cizalle, se obtiene una relación entre el esfuerzo y deformación que presentamos en la figura 38

²ciclos de minimización mas deformación de cizalle descritos en la subsección 6.3.1

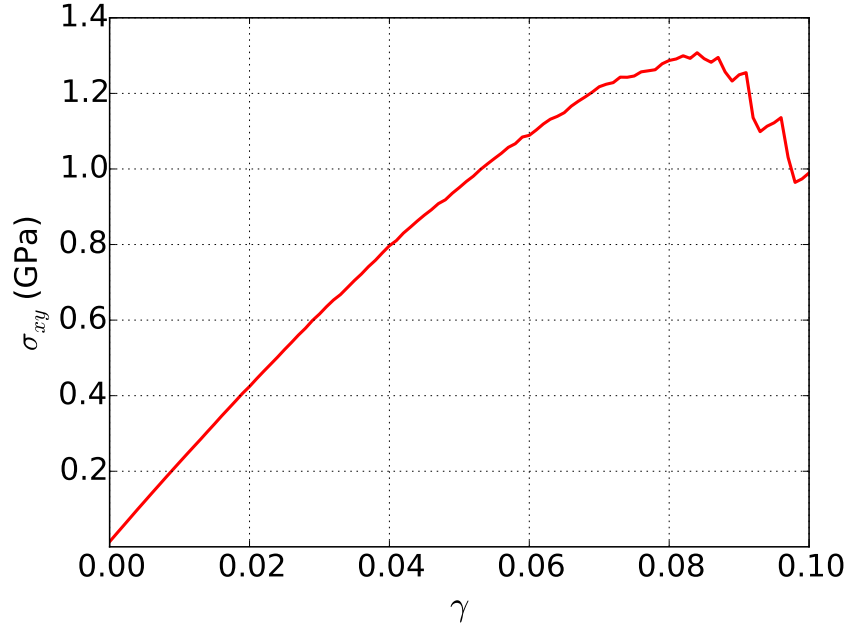


Figura 38: Curva de esfuerzo–deformación a volumen constante bajo la acción de una deformación de cizalle cuasistática.

6.3.1. Identificación de eventos plásticos y obtención de módulos elásticos

Para identificar los eventos plásticos desde la simulación computacional, utilizamos un método implementado por Fusco *et al.* [101], el cual consiste en obtener configuraciones inversas para cada configuración minimizada a una deformación γ_i . Este proceso está esquematizado en la figura 39, el cual consiste en 4 pasos bien definidos:

1. Tomamos la configuración en γ_i , para aplicar sobre ella una deformación $\delta\gamma_{xy}$.
2. Se minimizan todas las componentes del vector fuerza para todos los átomos del sistema, de modo que sean menores a 10^{-3} eV/Å.
3. La configuración que se encuentra en γ_{i+1} es sometida a una deformación in-

versa $-\delta\gamma_{xy}$.

4. Se aplica una nueva minimización idéntica al punto 2, para así obtener una nueva configuración con una deformación γ_i .
5. Para el siguiente paso de deformación aplique los 4 pasos previos a la configuración γ_{i+1} proveniente del paso 3.

Como resultado de aplicar estos 4 pasos, obtenemos las configuraciones de referencia e inversa correspondientes a cada instante de deformación γ_i . Este procedimiento nos permite determinar cuales son los instantes de deformación en que existen regiones con una deformación plástica (irreversible), comparando las posiciones de la configuración de referencia e inversa para cada paso de deformación $\delta\gamma_i$. Así, si no ocurre un evento plástico entre las configuraciones de referencia e inversa, las posiciones de los átomos $\vec{\mathbf{r}}^{\text{ini}}$ para la muestra de referencia, y $\vec{\mathbf{r}}^{\text{rev}}$ para la configuración inversa, serán idénticas. Del mismo modo, si existe diferencia entre ambas configuraciones entonces usaremos esta diferencia como un indicador del evento plástico.

Otro punto importante para establecer la relación entre el modelo teórico y la simulación computacional, es la obtención de los módulos elásticos a partir de esta última. Así, para calcular el módulo de cizalle en cada paso γ_i sobre toda la muestra consideraremos $G(\gamma_i) = G_i = \frac{1}{\delta\gamma_{xy}}(\sigma_{xy}(\gamma_i) - \sigma_{xy}^{\text{rev}}(\gamma_{i-1}))$, donde $\sigma_{xy}^{\text{rev}}(\gamma_{i-1})$ corresponde al esfuerzo en la configuración inversa. Para obtener el coeficiente de Poisson necesitamos el módulo de cizalle y el módulo de compresibilidad K , por lo que para este último sometemos a las muestras a pequeñas deformaciones $\delta\gamma_{xy} = 10^{-4}$. Así, utilizando una interpolación lineal entre esfuerzo y deformación obtenemos el valor de K . Finalmente, a través de la relación $\nu = \frac{3K-2G}{2(3K+G)}$ obtenemos el coeficiente de

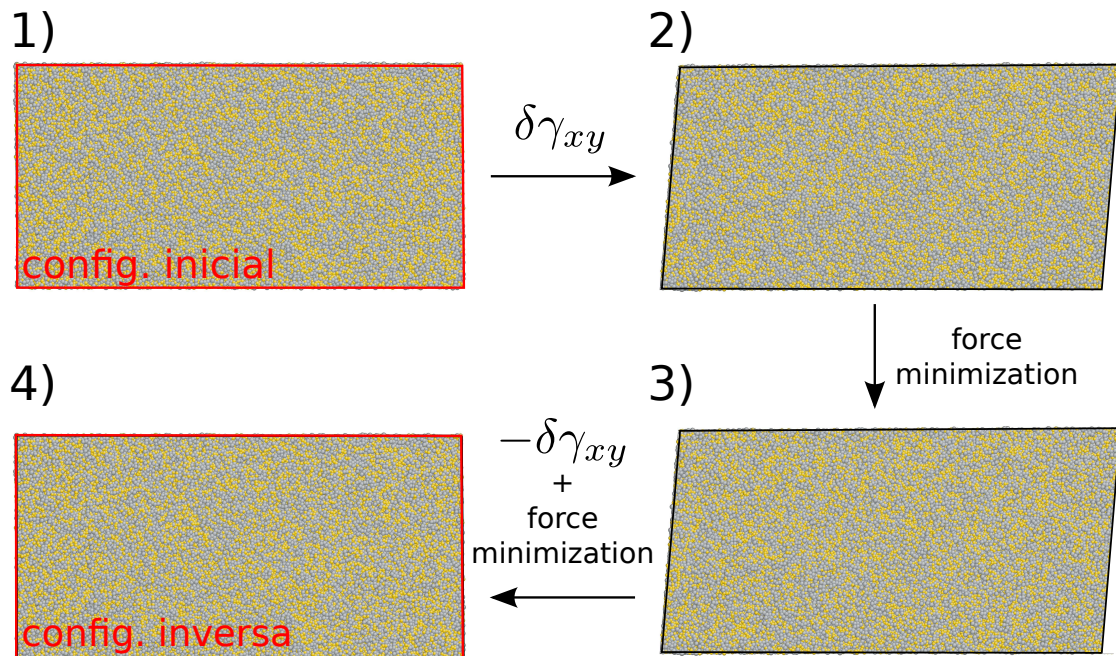


Figura 39: Diagrama que muestra los pasos de obtención de las configuraciones inversa

Poisson. Los resultados de estos parámetros se muestran en la figura 40. Como observamos, tanto G como ν varían con γ .

Una vez establecidos los procedimientos para la entrega de parámetros al modelo, concentramos nuestra atención en la identificación de los eventos plásticos a través de la técnica de dinámica molecular. Aquí vamos a identificar los eventos plásticos por dos métodos alternativos pero complementarios.

6.3.2. Eventos plásticos: Desplazamiento no afín

En primer lugar utilizamos el desplazamiento no afín como un identificador de la deformación plástica del vidrio metálico. Calcularemos para cada átomo en la configuración γ_i el cuadrado del desplazamiento no afín $|\vec{\mathbf{r}}_{\text{na}}|^2$ y seleccionaremos a aquellos átomos que sufran un alto desplazamiento no afín. Para esto utilizamos dos

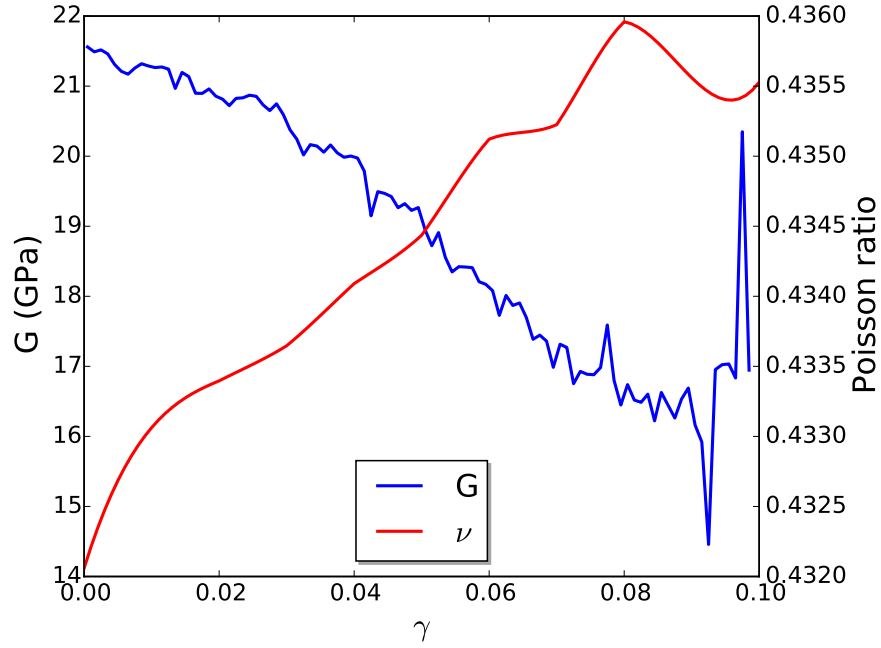


Figura 40: Módulo de cizalle, G , y coeficiente de Poisson, ν , como función de la deformación.

criterios para la selección de átomos: el primero corresponde a calcular el desplazamiento no afín promedio sobre todos los átomos de la muestra $|\bar{\mathbf{r}}|^2_{\text{ave}}$ y seleccionar aquellos átomos que cumplan con $|\bar{\mathbf{r}}_{\text{na}}|^2 \geq |\bar{\mathbf{r}}|^2_{\text{ave}} + 2\sigma_{|\bar{\mathbf{r}}|^2}^2$, donde $\sigma_{|\bar{\mathbf{r}}|^2}$ corresponde a la desviación estándar para el módulo del desplazamiento no afín. Posteriormente aplicamos el segundo criterio, el cual sólo considera aquellos átomos que cumplan $|\bar{\mathbf{r}}_{\text{na}}|^2 \geq 0.0025 \text{ \AA}^2$. Estos criterios nos permiten identificar los átomos que sufren un alto desplazamiento no afín. Estos átomos serán candidatos a ser el punto del espacio en el cual nace y evoluciona un evento plástico.

Para estudiar la evolución de los puntos como posibles candidatos a eventos decidimos determinar su actividad plástica, la cual definimos como la cantidad de desplazamiento no afín de cada átomo seleccionado i_a y que representamos como $\text{PE}(i_a)$. Luego, representamos la cantidad $\text{PE}(i_a)$ como un campo continuo $\text{PE}(r)$

utilizando el método de grano grueso descrito en [57, 102]. Para ello, definimos una función gaussiana asociada al campo continuo $PE(r)$,

$$PE(r) = \sum_{i_a} PE(i_a) \left[\frac{1}{(\pi\omega^2)^{3/2}} \exp\left(-\frac{|r - r_{i_a}|^2}{\omega^2}\right) \right], \quad (6.17)$$

donde ω es el ancho característico de la Gaussiana cuyo valor es de ~ 3.8 Å y que corresponde a la distancia a primeros vecinos para el caso del vidrio metálico $Cu_{50}Zr_{50}$. Los máximos locales de $PE(r)$ son sometidos a un análisis topológico en que se divide la muestra en una cuadrícula 3D de $100 \times 100 \times 100$ y se identifica la intensidad de los máximos a través de sumar la actividad plástica de todos los átomos que viven en la vecindad del máximo local. Esto se realiza definiendo una región sobre la cual sumar la actividad plástica, a esta región la llamamos cuenca [103] y está definida como una región del espacio atravesada por todas las rutas a lo largo de la dirección del gradiente $\vec{\nabla}PE(r)$ que terminan en el mismo máximo local de $PE(r)$. Así, definiremos un *atractor* como los máximos de cada cuenca. Como consecuencia del procedimiento anterior, obtenemos un número definido de atractores para cada paso de deformación γ_i .

Identificaremos los atractores que tienen una intensidad plástica no despreciable, evitando así un análisis sobre un gran número de atractores. Debido a la precisión numérica entre las configuraciones de referencia e inversa, se tiene que para pequeñas deformaciones se generan una gran cantidad de atractores, haciendo necesario establecer un umbral para considerar cuándo un atractor tendrá o no sentido físico. En consecuencia, aplicamos dos criterios previamente probados en [57, 101]: el primer criterio está relacionado con el campo de deformación no afín para pequeñas deformaciones y que conducen a un gran número de atractores no significativos que deben ser removidos del análisis. Para esto ordenaremos la lista de atractores según

su intensidad, para luego descartar sistemáticamente los atractores con menor intensidad hasta que la diferencia entre los dos últimos sea mayor de 10^{-6} Å. El segundo criterio incluye en la lista de atractores a todos aquellos que están en un radio menor a 3.8 Å de un átomo que experimenta un desplazamiento no afín mayor a 0.01 Å. Después de aplicar estos dos criterios etiquetamos a los atractores resultantes como nuestros eventos plásticos. La evolución del número total de eventos plásticos como función de la deformación se muestra en la figura 41.

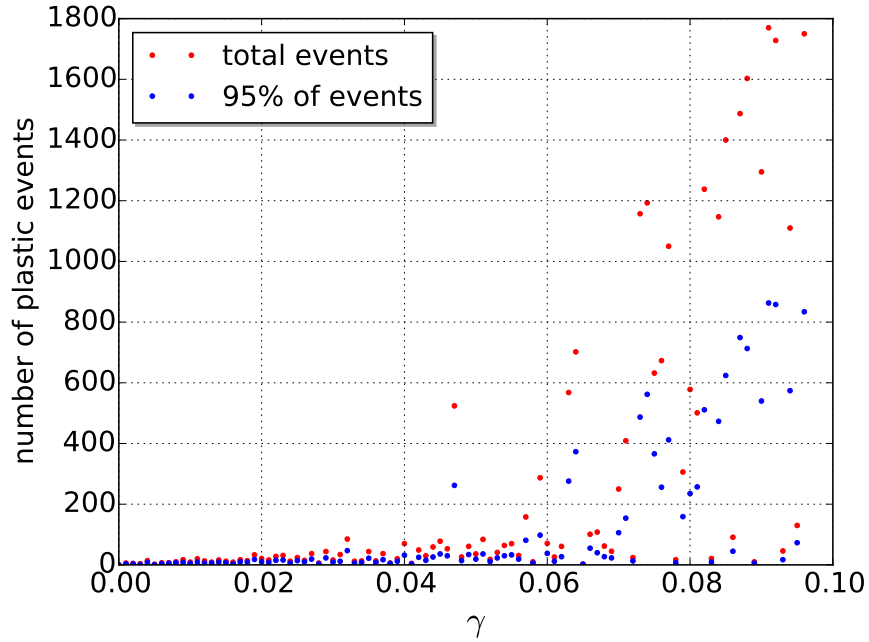


Figura 41: Distribución de eventos plásticos como función de la deformación macroscópica γ . Los puntos rojos representan en número total de eventos, mientras que los puntos azules corresponden a los eventos filtrados a través de los dos criterios descritos.

6.3.3. Eventos plásticos: Energía potencial

Además de utilizar el desplazamiento no afín como identificador de eventos plásticos en el vidrio metálico debido a una deformación de cizalle, nos proponemos utili-

zar la energía potencial del sistema proveniente del potencial interatómico para este propósito. A modo de cuantificar los cambios entre las configuraciones de referencia e inversa descritas en la subsección 6.3.1, figura 39, definiremos la actividad plástica en términos de la energía potencial en el átomo i_a como

$$\text{PE}(i_a) = \sum_{i_a}^{N-1} \sum_{j \neq i_a} \left\{ \frac{1}{4} [\varphi_j^{i_a, \text{rev}} - \varphi_j^{i_a, \text{ini}}]^2 + [E_m(\rho^{\text{ini}}) - E_m(\rho^{\text{ini}} - \rho_j^{i_a, \text{ini}} + \rho_j^{i_a, \text{rev}})]^2 \right\}^{1/2}, \quad (6.18)$$

donde en (6.18) la segunda suma barre todos los primeros vecinos del átomo i_a . E_m corresponde a la función de energía embebida para la densidad ρ en el átomo i_a debido al átomo vecino j , ρ^{ini} es la función de densidad sumada sobre todos los átomos en el sistema, mientras que $\varphi_j^{i_a, \text{ini}(\text{rev})}$ representa el potencial de interacción de pares entre el átomo i_a con sus primeros vecinos. Notemos que si no ocurre ningún evento plástico, entonces (6.18) será cero dentro de cierta precisión numérica, ya que $\rho_j^{i_a, \text{ini}} = \rho_j^{i_a, \text{rev}}$ y como consecuencia, $\text{PE}(i_a) = 0$. Por lo tanto, este será nuestro candidato a evento plástico para el análisis de la energía.

A continuación aplicamos el mismo método de grano grueso descrito en la subsección 6.3.2 para la actividad plástica $\text{PE}(i_a)$, donde en este caso consideraremos que un atractor será un evento plástico si cumple con los siguientes dos criterios: a) descartamos sistemáticamente los eventos de baja intensidad plástica. Para esto, calculamos la diferencia en la intensidad entre eventos sucesivos hasta que la diferencia entre ellos sea mayor que 0.03 eV. b) sólo consideramos como un candidato a evento plástico a los puntos del espacio que están cerca de los átomos que experimentan un desplazamiento no afín mayor a 0.01 Å. Recordemos que sometemos a la intensidad plástica $\text{PE}(i_a)$ a un análisis topológico, por tanto al aplicar los dos criterios ya tendremos identificados los atractores asociados a eventos plásticos. Una

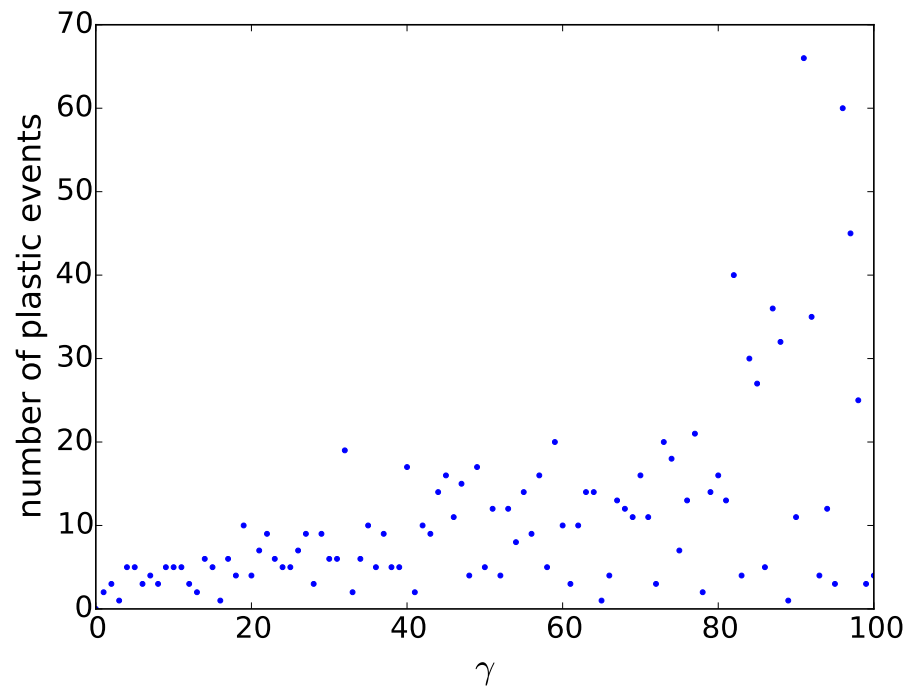


Figura 42: Distribución de los eventos plásticos calculados a través de la energía como función de la deformación macroscópica γ .

vez que se satisfacen estos dos criterios obtenemos ~ 286 eventos. Sin embargo para optimizar el tiempo de cálculo, solo conservamos los eventos plásticos con intensidad superior a 0.5 eV, lo que equivale a considerar el 95% del total de la intensidad plástica $PE(r)$. La figura 42 muestra el comportamiento de los eventos plásticos a medida que aumenta la deformación externa sobre el sistema.

A modo comparativo podemos señalar que ambos métodos para la obtención de eventos plásticos entregan una información relevante con respecto a la banda de corte. La mayoría de los eventos plásticos está relacionado con la formación de la banda de corte, donde la intensidad plástica del material está altamente concentrada dentro de la banda. Por otro lado, considerando la figura 41 para el desplazamiento no afín y figura 42 para la energía, podemos destacar la eficacia del método mediante la energía potencial comparado con el desplazamiento no afín basados en el tiempo efectivo de cálculo computacional, además el análisis sobre la energía entrega considerablemente menos eventos plásticos comparado con el desplazamiento no afín. Finalmente, debido a la construcción del modelo computacional, no es posible establecer el tamaño de los eventos plásticos para el desplazamiento no afín, razón por la cual fijamos el radio de estos $r_{\text{inc}} = a = 5 \text{ \AA}$. Sin embargo, el cálculo de la energía nos permite determinar el radio para cada evento plástico, procedimiento que describimos a continuación.

6.3.4. Tamaño de los eventos plásticos para análisis de la energía

Una vez identificado los eventos plásticos, podemos determinar el radio de estos eventos desde la función $PE(r)$. Para esto, integramos la función $PE(r)$ sobre la cuenca asociada a su atractor. Para obtener el tamaño del evento plástico, ajustaremos

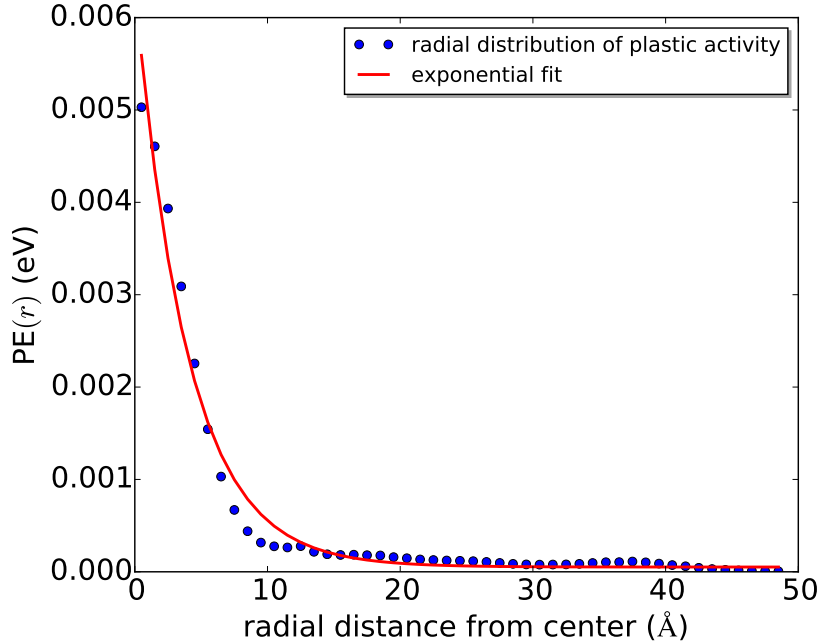


Figura 43: Tamaño del evento plástico de mayor intensidad, correspondiente a una deformación $\gamma = 0.06$. La curva roja corresponde al ajuste exponencial.

la función $PE(r)$ a través de una función exponencial, definida como

$$f(r) = a + b \exp\left(-\frac{r}{\lambda}\right), \quad (6.19)$$

donde λ será el tamaño característico del evento plástico. Debido a que el objetivo de este ajuste es obtener un valor estimado del tamaño de los eventos plásticos en cada paso de deformación γ_i , no es necesario que la expresión (6.19) represente de manera exacta a la distribución $PE(r)$. Así, luego de evaluar los eventos para cada paso de deformación γ_i , calculamos el promedio del tamaño de los eventos plásticos sobre toda la muestra, obteniendo un radio $r_{\text{inc}} \sim 5 \text{ \AA}$. En la figura 43 mostramos a modo de ejemplo la situación del evento plástico de mayor intensidad para una deformación de $\gamma = 0.06$. Notemos que a medida que nos aproximamos a la formación de la banda

de corte, es posible identificar eventos cuyo tamaño es cercano al $r_{\text{inc}} \sim 10 \text{ \AA}$, sin embargo, consideraremos un radio fijo para todos los eventos plásticos durante el proceso de deformación. Así, consideraremos $r_{\text{inc}} = 5 \text{ \AA}$ y $r_{\text{inc}} = 7 \text{ \AA}$.

6.4. Ajuste del campo de desplazamiento mediante el modelo de inclusión de Eshelby

Con la obtención del tamaño de los eventos plásticos, tenemos todos los elementos que se entregan al modelo teórico para la obtención los campos de esfuerzo, deformación y desplazamiento. En otras palabras hemos identificado los eventos plásticos a través del desplazamiento afín y la energía del sistema. Luego, asociamos esos eventos plásticos a inclusiones de Eshelby y a partir de los parámetros de la simulación ajustamos los campos de esfuerzo, deformación y desplazamiento. A continuación, haremos uso de la relación (6.7) para modelar el campo de desplazamiento fuera de la inclusión para el conjunto de eventos plásticos que se muestran en la figura 42.

Para realizar el ajuste, mantenemos fijo el radio de las inclusiones de Eshelby al valor $r_{\text{inc}} = 5 \text{ \AA}$. Luego adoptamos la metodología presentada por Albaret *et al.* [57] y definimos una función f asociada a la comparación entre el desplazamiento real y el desplazamiento producto del conjunto de inclusiones de Eshelby. Así, esta función será minimizada en cada iteración del ajuste. En nuestro caso expresamos f como la diferencia entre el desplazamiento de los átomos fuera de la inclusión y la contribución al campo de desplazamiento u_i (a partir de (6.7)) de las N inclusiones de Eshelby. Es importante notar que la contribución al campo de desplazamiento de las N inclusiones depende a su vez del tensor de deformación intrínseco $\overline{\overline{\varepsilon^*}}(e)$. Luego,

la expresión de f corresponde a

$$f = \sum_{i_a=1}^{N^{\text{out}}} \sum_i \frac{1}{2} \left| d_{i,i_a} - \sum_{e=1}^N u_i \left(\vec{\mathbf{r}}_{i_a}^{\text{curr}} - \vec{\mathbf{r}}_{i_c(e)}^{\text{curr}}, \overline{\varepsilon^*}(e) \right) \right|^2, \quad (6.20)$$

donde i_a corresponde al índice de los átomos que están fuera de las inclusiones, cuya cantidad está etiquetada como N^{out} . d_{i,i_a} corresponde al desplazamiento de los átomos i_a en la dirección i . A su vez, $\vec{\mathbf{r}}_{i_a}^{\text{curr}}$ corresponde al vector posición del átomo i_a en la configuración de referencia y $r_{i_c(e)}^{\text{curr}}$ es el vector posición asociado al evento plástico $i_c(e)$ en la configuración de referencia.

En cada paso de ajuste de la función f utilizamos el campo de deformación intrínseco $\varepsilon_{\alpha\beta}^*(e)$ para las N inclusiones como parámetro. El resultado del campo de desplazamiento de la simulación computacional y el del modelo teórico de inclusiones de Eshelby se presenta en la figura 44. En ella mostramos la intensidad del desplazamiento no afín para a) la simulación computacional del vidrio metálico y en b) el ajuste con inclusiones de Eshelby cilíndricas. Adicionalmente, en c) mostramos las inclusiones de Eshelby del problema.

De la figura 44 es posible concluir que existe un muy buen acuerdo entre el campo de desplazamiento producido por un arreglo de inclusiones de Eshelby cilíndricas (de radio $r_{\text{esh}} = 5 \text{ \AA}$) con respecto al campo de desplazamiento de la simulación computacional. Además, si volcamos nuestra atención al capítulo 5, figura 23(b) (muestra S01), el lugar donde se desarrolla la banda de corte coincide con la región en que se localizan las inclusiones. Así, la localización de las inclusiones de Eshelby cumple un rol similar al de las STZs que se agrupan y evolucionan hasta formar la banda de corte en vidrios metálicos.

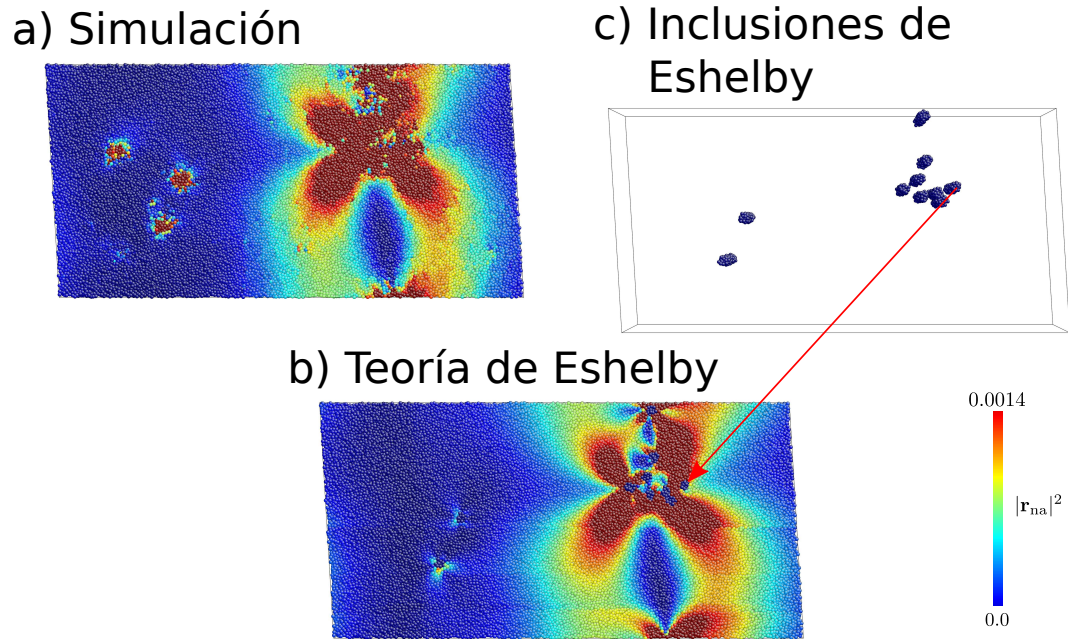


Figura 44: Vista frontal del campo de desplazamiento no afín para $\gamma = 0.06$. En (a) mostramos la situación del campo de desplazamiento real de la muestra. (b) muestra el campo de desplazamiento producido por un conjunto de inclusiones de Eshelby con un radio de $r_{\text{esh}} = 5 \text{ \AA}$ y en (c) se muestran solo las inclusiones de Eshelby.

6.5. Ajuste de los campos de esfuerzo y deformación

En esta sección nos proponemos obtener la curva de esfuerzo–deformación del modelo teórico de inclusiones de Eshelby. En definitiva, haremos una comparación entre resultados provenientes de la teoría del continuo con resultados numéricos atomísticos. Así, gracias a la relación (6.16) es posible obtener la curva de esfuerzo y deformación debida a un conjunto de inclusiones de Eshelby. El resultado para los dos radios considerandos en este estudio se presentan en la figura 45.

Para ambos tamaños en estudio, la región elástica presenta un muy buen acuerdo

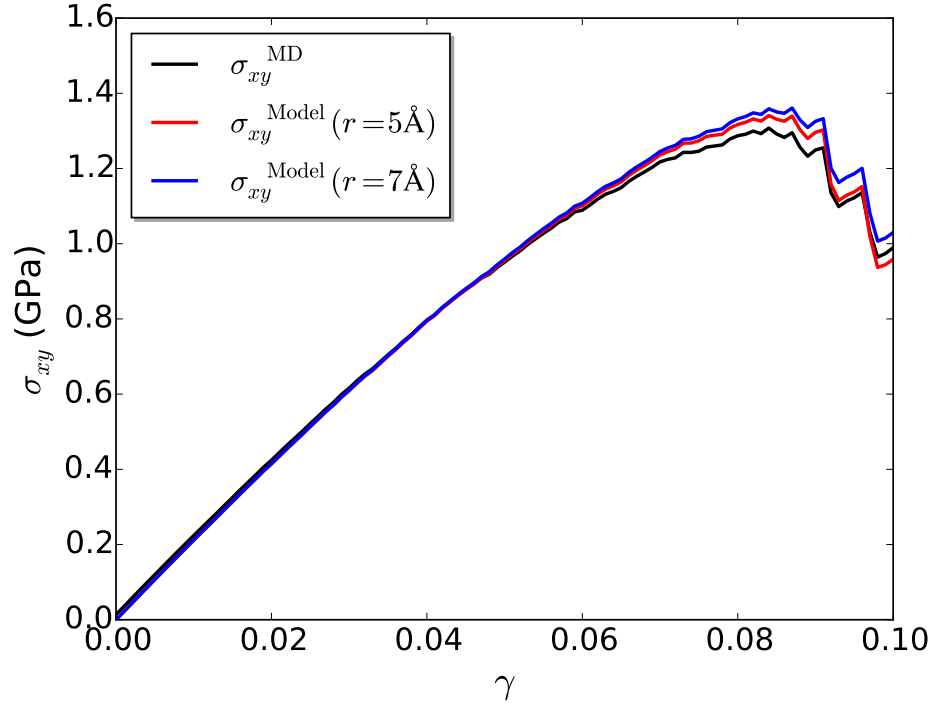


Figura 45: Relación entre esfuerzo y deformación para los dos radios de inclusión de Eshelby considerados.

con respecto a la curva obtenida por medio de la simulación computacional. Por ejemplo, el módulo de cizalle calculado mediante el modelo de Eshelby es de $G = 20.21$ GPa para $r_{\text{inc}} = 5 \text{ \AA}$ y $G = 21.22$ GPa para $r_{\text{inc}} = 7 \text{ \AA}$, mientras que el resultado de la dinámica molecular corresponde a $G = 20.86$ GPa, presentando una diferencia del ajuste de Eshelby con respecto a la simulación de un 3.11% y 1.72% respectivamente. Por otro lado, las diferencias en la región entre $\gamma = 0.08$ y $\gamma = 0.09$ en la figura 45 pueden ser atribuidas al hecho que corresponden a la región donde la banda de corte comienza a formarse, y por tanto, la actividad plástica favorece la aparición de una gran cantidad de atractores que no necesariamente están asociados a un evento plástico. Finalmente considerar eventos plásticos de mayor tamaño puede generar una superposición de eventos plásticos e implicar posibles errores en el ajuste

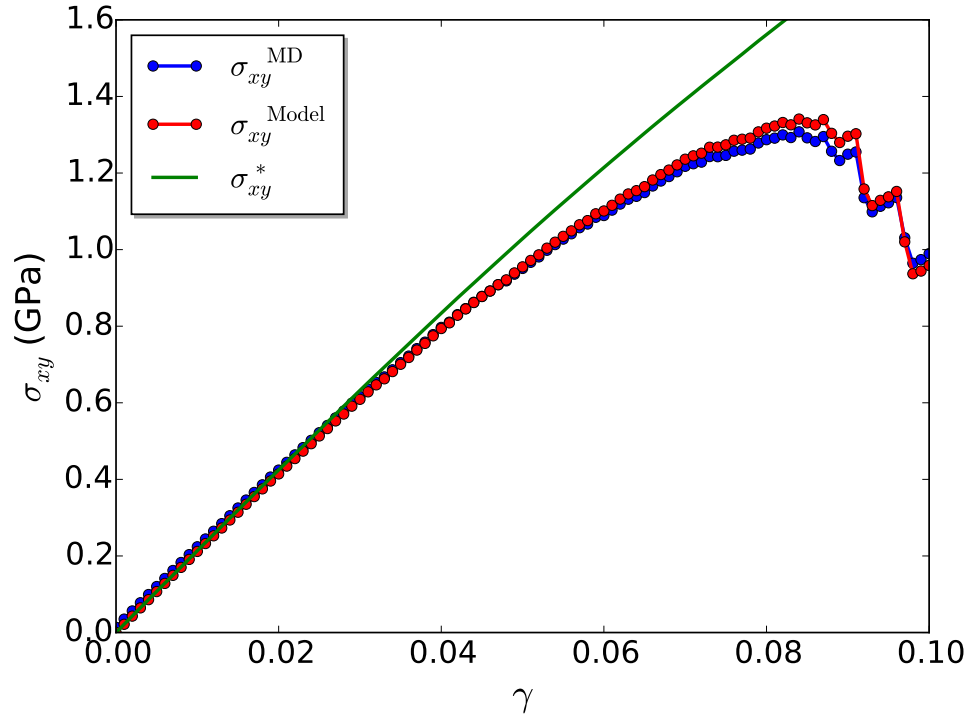


Figura 46: Curva de esfuerzo–deformación para el modelo de inclusión de Eshelby con $r_{\text{inc}} = 5 \text{ \AA}$, representado en la curva roja, comparado con los resultados de dinámica molecular en la curva azul. El esfuerzo elástico extrapolado σ_{xy}^* se muestra en la curva verde.

teórico.

Finalmente en la figura 46 mostramos el resultado del ajuste de Eshelby concentrandonos en el caso de inclusiones con un radio de 5 \AA . Aquí, la curva roja fue obtenida con el modelo teórico, considerando constantes elásticas que dependen de la deformación externa γ_i como fue mostrado en la figura 40 de la subsección 6.3.1. El error asociado al modelo con respecto a la simulación computacional no supera el 3%, mostrando que el modelo teórico planteado como solución de los campos de esfuerzo, deformación y desplazamiento, es completamente adecuado al momento de describir el comportamiento mecánico de los vidrios metálicos en base a Cu–Zr. Cer-

cano al punto de esfuerzo máximo ambas curvas se separan debido a la formación de la banda de corte, donde la mayor diferencia entre ambas es cercano al $\gamma = 0.087$ con un 4 % de error, volviendo luego de esta deformación a mostrar un buen acuerdo entre ambas curvas.

Finalmente, podemos concluir que el modelo de inclusión de Eshelby planteado en esta tesis es capaz de describir de buena manera el nacimiento y evolución de los eventos plásticos que surgen como respuesta a una deformación externa. Del mismo modo, ya que es posible asociar las inclusiones de Eshelby con los eventos plásticos en la muestra, se tiene una descripción teórica de las zonas de transformación de corte que están directamente relacionadas como los eventos plásticos en vidrios metálicos.

6.6. Conclusiones

En este capítulo presentamos un modelo teórico del comportamiento mecánico en términos de la relación entre el esfuerzo y la deformación, para un vidrio metálico $\text{Cu}_{50}\text{Zr}_{50}$. Para probar el modelo necesitamos ciertos parámetros ajustables de la teoría, que obtuvimos desde la simulación computacional. Para este fin, empleamos un protocolo de deformación de cizalle cuasiestático sobre una muestra delgada de 2 nm de espesor para luego emplear dos identificadores de la deformación plástica: el desplazamiento no afín y la energía potencial de cada átomo. A partir de esta identificación es posible definir los eventos plásticos del sistema para todo instante del ensayo de cizalle y correlacionar estos eventos con inclusiones de Eshelby cilíndricas distribuidas en el sólido. Así, a través de la simulación obtenemos los parámetros necesarios para ajustar el campo de desplazamiento no afín y los tensores de esfuerzo y deformación del sistema.

Los resultados de este capítulo permiten establecer un buen acuerdo entre el

modelo teórico basado en inclusiones de Eshelby con el mecanismo de deformación de cizalle del vidrio metálico $\text{Cu}_{50}\text{Zr}_{50}$ por medio de simulación computacional. Los eventos plásticos aparecen tempranamente en el sistema y se desarrollan hasta agruparse en el instante de deformación $\gamma = 0.09$, punto coincidente con la formación de la banda de corte. El campo de desplazamiento teórico esta en buen acuerdo con el de la simulación, mientras que el módulo de cizalle y la resistencia máxima a la deformación presentan diferencias cercanas al $3\% \sim 4\%$ para instantes tempranos de la deformación mientras que durante el proceso de formación de la banda de corte el error no supera el 4% .

Como fue posible estudiar en los capítulos previos de esta tesis, sabemos que las zonas de transformación de corte están asociadas con los eventos plásticos y por tanto son susceptibles de interpretarlas en el marco de la teoría del continuo presentada en este capítulo. Así, confirmamos que las zonas de transformación de corte están directamente relacionadas con las inclusiones de Eshelby y por tanto nuestro modelo da fundamento teórico a las STZs en los vidrios metálicos.

Capítulo 7

Conclusiones

Durante los últimos años la investigación de los vidrios metálicos se ha concentrado en describir de manera precisa los fenómenos a escala atómica producto de someter el sistema a una deformación externa. Principalmente la relación entre la estructura atómica de estos materiales y sus propiedades mecánicas ha sido tema de intensa investigación. Desde el nacimiento del concepto de zonas de transformación de corte se ha buscado establecer una relación entre estas zonas con el proceso de formación de bandas de corte y la fragilidad de los vidrios metálicos. En esta tesis proponemos un estudio sistemático del vidrio metálico $\text{Cu}_{50}\text{Zr}_{50}$ desde el punto de vista de la simulación computacional y desde la teoría.

Primero, se considera un estudio de la respuesta mecánica de vidrios metálicos bajo una prueba de tracción, concentrando nuestra atención en el nacimiento y evolución de las zonas de transformación de corte hasta la formación de bandas de corte. Estas bandas de corte se estudiaron utilizando la teselación de Voronoi para obtener las principales estructuras que corresponden a la banda de corte y la matriz de vidrio. A partir de este trabajo a nivel atómico encontramos que las regiones que sufren un alto grado de deformación y aquellas que no sufren deformación tienen un orden de corto alcance similar. Con respecto al nacimiento y evolución de bandas de

corte concluimos que nacen en la superficie desarrollando una única banda de corte. Además estudiamos el efecto de introducir una fase cristalina en la matriz de vidrio, obteniendo que la fase cristalina favorece la formación de bandas de corte desde la interfaz entre la fase cristalina y la amorfa. En esta primera instancia no fue posible encontrar de forma cuantitativa la relación entre las zonas de transformación de corte con la estructura del vidrio metálico.

Luego, con el fin de estudiar posibles diagnósticos estructurales que permitan dar una explicación cuantitativa de la estructura, construimos una muestra delgada de 2 nm de espesor del vidrio metálico $\text{Cu}_{50}\text{Zr}_{50}$, bajo la acción de una deformación de cizalle, para controlar así las zonas de transformación de corte y limitar su evolución a dos dimensiones. Con el objetivo de desarrollar una metodología para el estudio de este nuevo sistema sometemos dicha configuración a diversas pruebas iniciales como estudiar el efecto de la temperatura y tamaño. Ya validada la metodología, proponemos el desplazamiento no afín como un nuevo descriptor estructural que permite capturar de mejor forma el nacimiento de la banda de corte en la muestra a medida que se somete a una deformación de cizalle. Demostramos que el desplazamiento no afín juega un papel importante en la localización de la banda de corte, donde esta última destruye la simetría pentagonal de los átomos, reforzando la hipótesis de otros autores en el sentido de que la simetría pentagonal es un ladrillo fundamental de la resistencia a la deformación de los vidrios metálicos. Por tanto, cualquier teoría que trate de explicar las bandas de corte o su formación debe considerar el papel que juega la transformación no afín (y tal vez la simetría pentagonal).

Finalmente, implementamos un modelo teórico utilizando la teoría de medios continuos para describir el comportamiento atomístico de los eventos plásticos en vidrios metálicos. A partir de los resultados previos, tomamos en consideración el

desplazamiento no afín como un elemento fundamental al momento de plantear un modelo teórico. Como necesitamos conocer la evolución de las zonas de transformación de corte, que corresponden a inhomogeneidades en la matriz amorfa y que están asociadas con los eventos plásticos, estas STZs son susceptibles de interpretarlas en un marco de una teoría del continuo. Esta teoría para el caso de un sólido con presencia de inhomogeneidades fue planteada por Eshelby y es conocida como el problema de inclusión de Eshelby. Así, desarrollamos un modelo teórico basado en el problema de inclusión de Eshelby para estudiar los eventos plásticos a través de un arreglo de inclusiones de Eshelby. Para probar nuestro modelo teórico implementamos una simulación computacional de dinámica molecular para entregar parámetros ajustables a este. Dentro de los resultados se cuenta con un campo de desplazamiento no afín ajustado desde la teoría que muestra muy buen acuerdo con los resultados computacionales. Los campos de esfuerzo y deformación teóricos permiten obtener el módulo de cizalle y resistencia máxima a la deformación con un error del 4% al momento de la formación de la banda de corte, mientras que en el régimen elástico la solución teórica presenta un error del 2% con respecto a la simulación computacional. Esto confirma que esta técnica describe bastante bien la naturaleza de la respuesta mecánica de los vidrios metálicos, permitiendo obtener un modelo teórico para explicar los eventos plásticos, asociados a las zonas de transformación de corte y cuyo sustento teórico está basado en un modelo basado en el problema de inclusión de Eshelby.

En definitiva en esta tesis hemos aprendido que los vidrios metálicos son materiales cuya investigación es compleja. La respuesta mecánica de estos materiales puede ser estudiada con diversos diagnósticos estructurales o dinámicos, dentro de los cuales el desplazamiento no afín es fundamental. Teóricamente es posible esta-

blecer un modelo basado en la teoría de medios continuos para explicar los eventos plásticos de los vidrios metálicos, generando muy buenos resultados con respecto a las simulaciones computacionales.

7.1. Trabajo futuro

La investigación de vidrios metálicos sigue siendo un área de interés e investigación en estos días. Desde esta tesis, es importante continuar con la relación entre el modelo propuesto para inclusiones de Eshelby y la respuesta mecánica de los vidrios metálicos. De forma directa, es necesario estudiar los distintos tamaños de inclusiones tomando en cuenta los tamaños de los eventos plásticos de mayor intensidad cuando se somete la muestra a una deformación de cizalle. Además, la geometría de la inclusión pudiese afectar el ajuste del campo de desplazamiento no afín y como consecuencia la relación entre el esfuerzo y deformación.

Cabe destacar que un tema de interés es ampliar el modelo a otras propiedades. En este sentido se puede estudiar la propagación de modos acústicos en vidrios metálicos a partir del modelo de inclusión de Eshelby. Por otro lado, la estabilidad e interacción entre inclusiones de Eshelby es un asunto que debe ser atendido para comprender su evolución hasta la formación de bandas de corte.

Apéndices

Apéndice A

Termostatos

A.1. Termostatos

Para controlar la temperatura de un sistema de dinámica molecular se emplean diversos termostatos. Aquí describiremos algunos de ellos. El primero representa la forma más simple de controlar la temperatura de un sistema, a través de la multiplicación de las velocidades en cada paso de simulación por un factor $\lambda = \sqrt{T_0/T(t)}$, donde $T(t)$ es la temperatura actual calculada a partir de la energía cinética y T_0 es la temperatura deseada. En el termostato de Langevin [94], se modela la interacción entre partículas y un baño térmico, implementando este algoritmo a través del cálculo de la fuerza en cada átomo como

$$F = F_c + F_f + F_r, \quad (\text{A.1})$$

donde F_c es la fuerza que se obtiene a partir del potencial interatómico, F_f la fuerza de fricción y F_r es la fuerza debida a los átomos del baño térmico a una temperatura T . Las últimas dos expresiones vienen dadas por

$$F_f = -\frac{m}{\gamma}v, \quad (\text{A.2})$$

$$F_r = \alpha\sqrt{\frac{k_B T m}{\gamma \Delta t}}, \quad (\text{A.3})$$

donde m es la masa de la partícula, γ es el factor de amortiguamiento y v la velocidad de la partícula. En el caso de F_r en (A.3), k_B es la constante de Boltzmann, T la temperatura objetivo y Δt es el paso de tiempo.

En el caso del termostato de Nosé–Hoover, podemos obtener las ecuaciones de movimiento desde el Lagrangiano, a través de las ecuaciones de Euler–Lagrange, que conducen al conjunto de ecuaciones descritas por (2.1). En estas condiciones, los átomos existen en una colectividad canónica, donde el número de partículas, el volumen y la temperatura son constantes. Aquí, la forma de mantener constante la temperatura proviene de resolver las ecuaciones de movimiento del Lagrangiano extendido

$$\mathcal{L} = \sum_i \frac{1}{2} m_i s^2 \mathbf{v}_i^2 - U_{i,j} + \frac{1}{2} Q \left(\frac{ds}{dt} \right)^2 - g k_B T \ln s, \quad (\text{A.4})$$

donde consideramos el baño térmico como una parte integral del sistema mediante la adición de una variable artificial s . Aquí el parámetro Q representa la intensidad de la interacción entre el reservorio y el sistema real, $U_{i,j}$ representa el potencial interatómico y g es el número de grados de libertad de momentum independientes del sistema. Los dos primeros términos en (A.4) representan el sistema real, mientras que los dos últimos de la parte derecha representan la interacción entre el reservorio y el sistema real. Aplicando las ecuaciones de Euler–Lagrange a (A.4), se obtienen las ecuaciones de movimiento que fueron escritas por Hoover [104] como

$$\frac{d \ln s}{dt} = \gamma \quad (\text{A.5})$$

$$\frac{d\gamma}{dt} = \frac{1}{Q} \left(\sum_{i=1}^N \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m_i} - g k_B T \right), \quad (\text{A.6})$$

es importante tener en cuenta que $\mathbf{p}_i = |\vec{p}_i|$. La ecuación (A.6) representa la tasa de cambio del factor γ como función de la diferencia entre la temperatura instantánea, T_{dm} , definida como

Apéndice B

Parámetro de von Mises

El parámetro de von Mises o llamado deformación atómica local es una herramienta útil al momento de estudiar las deformaciones en vidrios metálicos. Para su obtención el primer paso consiste en buscar una transformación afín local \mathbf{J}_i , tal que

$$\{\mathbf{d}_{ji}^0\} \rightarrow \{\mathbf{d}_{ji}\} \quad , \forall j \in N_i^0 \quad , \quad (\text{B.1})$$

donde \mathbf{d} son los vectores que definen la distancia entre el átomo i y cada vecino j . Aquí el sobreíndice 0 etiqueta a la configuración de referencia y N_i^0 es el número de vecinos del átomo i en la configuración de referencia. Luego, se busca \mathbf{J}_i que minimice la función \mathcal{E}

$$\mathcal{E} = \sum_{j \in N_i^0} |\mathbf{d}_{ji}^0 \mathbf{J}_i - \mathbf{d}_{ji}|^2 \quad , \quad (\text{B.2})$$

determinando así el valor de \mathbf{J}_i

$$\mathbf{J}_i = \left(\sum_{j \in N_i^0} \mathbf{d}_{ji}^{0T} \mathbf{d}_{ji}^0 \right)^{-1} \left(\sum_{j \in N_i^0} \mathbf{d}_{ji}^{0T} \mathbf{d}_{ji} \right) \quad . \quad (\text{B.3})$$

Una vez encontrado \mathbf{J}_i , la matriz de deformación Lagrangiana se puede calcular como

$$\eta_i = \frac{1}{2} (\mathbf{J}_i \mathbf{J}_i^T - \mathbf{I}) \quad , \quad (\text{B.4})$$

donde se define la invariante de deformación local para el átomo i como

Bibliografía

- [1] Klement Jun., W., Willens, R. H. & Duwez, P. Non-crystalline structure in solidified gold-silicon alloys. *Nature* **187**, 869 EP – (1960).
- [2] Suryanarayana, C. & Inoue, A. *Bulk metallic glasses* (CRC Press, 2011).
- [3] Johnson, W. L. Bulk metallic glasses a new engineering material. *Current Opinion in Solid State and Materials Science* **1**, 383 – 386 (1996).
- [4] Telford, M. The case for bulk metallic glass. *Materials Today* **7**, 36 – 43 (2004).
- [5] Wang, W., Dong, C. & Shek, C. Bulk metallic glasses. *Materials Science and Engineering: R: Reports* **44**, 45 – 89 (2004).
- [6] Breu, F., Guggenbichler, S. & Wollmann, J. Bulk metallic glasses. *Vasa* **37**, 502–504 (2008).
- [7] Greer, A. L. Metallic glasses on the threshold. *Materials Today* **12**, 14 – 22 (2009).
- [8] Zhong, L., Wang, J., Sheng, H., Zhang, Z. & Mao, S. X. Formation of monatomic metallic glasses through ultrafast liquid quenching. *Nature* **512**, 177–180 (2014).

- [9] Hofmann, D. C. *et al.* Designing metallic glass matrix composites with high toughness and tensile ductility. *Nature* **451**, 1085–1089 (2008).
- [10] Launey, M. E., Hofmann, D. C., Johnson, W. L. & Ritchie, R. O. Solution to the problem of the poor cyclic fatigue resistance of bulk metallic glasses. *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* **106**, 4986–4991 (2009).
- [11] Wang, W. H. Bulk metallic glasses with functional physical properties. *Advanced Materials* **21**, 4524–4544 (2009).
- [12] Ketov, S. V. *et al.* Rejuvenation of metallic glasses by non-affine thermal strain. *Nature* **524**, 200–203 (2015).
- [13] Cheng, Y. & Ma, E. Atomic-level structure and structure–property relationship in metallic glasses. *Progress in Materials Science* **56**, 379 – 473 (2011).
- [14] Tian, L. *et al.* Approaching the ideal elastic limit of metallic glasses. *Nature Communications* **3**, 609 (2012).
- [15] Zhao, P., Li, J. & Wang, Y. Extended defects, ideal strength and actual strengths of finite-sized metallic glasses. *Acta Materialia* **73**, 149 – 166 (2014).
- [16] Editorial. Crystallizing glassy issues. *Nat. Mater.* **14**, 541–541 (2015).
- [17] Kelchner, C. L., Plimpton, S. J. & Hamilton, J. C. Dislocation nucleation and defect structure during surface indentation. *Phys. Rev. B* **58**, 11085–11088 (1998).
- [18] Oh, S. H., Legros, M., Kiener, D. & Dehm, G. In situ observation of dislocation nucleation and escape in a submicrometre aluminium single crystal. *Nat Mater* **8**, 95–100 (2009).

- [19] Stukowski, A. & Albe, K. Extracting dislocations and non-dislocation crystal defects from atomistic simulation data. *Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering* **18**, 085001 (2010).
- [20] Ma, E. Tuning order in disorder. *Nat. Mater.* **14**, 547–552 (2015).
- [21] Falk, M. L. & Langer, J. S. Dynamics of viscoplastic deformation in amorphous solids. *Phys. Rev. E* **57**, 7192–7205 (1998).
- [22] Pampillo, C. Localized shear deformation in a glassy metal. *Scripta Metallurgica* **6**, 915 – 917 (1972).
- [23] Jiang, W., Pinkerton, F. & Atzmon, M. Mechanical behavior of shear bands and the effect of their relaxation in a rolled amorphous al-based alloy. *Acta Materialia* **53**, 3469 – 3477 (2005).
- [24] Wright, W. J., Hufnagel, T. C. & Nix, W. D. Free volume coalescence and void formation in shear bands in metallic glass. *Journal of Applied Physics* **93**, 1432–1437 (2003).
- [25] Li, Q.-K. & Li, M. Atomic scale characterization of shear bands in an amorphous metal. *Applied Physics Letters* **88**, – (2006).
- [26] Shimizu, F., Ogata, S. & Li, J. Theory of Shear Banding in Metallic Glasses and Molecular Dynamics Calculations. *Materials Transactions* **48**, 2923 – 2927 (2007).
- [27] Ritter, Y., Şopu, D., Gleiter, H. & Albe, K. Structure, stability and mechanical properties of internal interfaces in cu64zr36 nanoglasses studied by {MD} simulations. *Acta Materialia* **59**, 6588 – 6593 (2011).

- [28] Ritter, Y. & Albe, K. Chemical and topological order in shear bands of cu₆₄zr₃₆ and cu₃₆zr₆₄ glasses. *Journal of Applied Physics* **111**, – (2012).
- [29] Albe, K., Ritter, Y. & Şopu, D. Enhancing the plasticity of metallic glasses: Shear band formation, nanocomposites and nanoglasses investigated by molecular dynamics simulations. *Mechanics of Materials* **67**, 94 – 103 (2013).
- [30] Pampillo, C. & Chen, H. Comprehensive plastic deformation of a bulk metallic glass. *Materials Science and Engineering* **13**, 181 – 188 (1974).
- [31] Schuh, C. A., Hufnagel, T. C. & Ramamurty, U. Mechanical behavior of amorphous alloys. *Acta Materialia* **55**, 4067 – 4109 (2007).
- [32] Wachter, J., Gutiérrez, G., Zúñiga, A. & Palma, R. Buckling of cu–zr-based metallic glasses nanowires: molecular dynamics study of surface effects. *Journal of Materials Science* **49**, 8051–8056 (2014).
- [33] Shan, Z. W. *et al.* Plastic flow and failure resistance of metallic glass: Insight from in situ compression of nanopillars. *Phys. Rev. B* **77**, 155419 (2008).
- [34] Ray, R., Giessen, B. & Grant, N. New non-crystalline phases in splat cooled transition metal alloys. *Scripta Metallurgica* **2**, 357 – 359 (1968).
- [35] Mattern, N. *et al.* Short-range order of cuzr metallic glasses. *Journal of Alloys and Compounds* **485**, 163 – 169 (2009).
- [36] Mattern, N. *et al.* Structural behavior of cuzr_{100x} metallic glass (x=3570). *Journal of Non-Crystalline Solids* **354**, 1054 – 1060 (2008).
- [37] Şopu, D., Stukowski, A., Stoica, M. & Scudino, S. Atomic-level processes of shear band nucleation in metallic glasses. *Phys. Rev. Lett.* **119**, 195503 (2017).

- [38] Allen, M. P. & Tildesley, D. J. *Computer Simulation of Liquids* (Clarendon Press, New York, NY, USA, 1989).
- [39] Gutiérrez, G. *Elementos de simulación computacional: Dinámica molecular y método de monte carlo* (2001).
- [40] Frenkel, D. & Smit, B. In Frenkel, D. & Smit, B. (eds.) *Understanding Molecular Simulation (Second Edition)*, 321 – 387 (Academic Press, San Diego, 2002), second edition edn.
- [41] Swope, W. C., Andersen, H. C., Berens, P. H. & Wilson, K. R. A computer simulation method for the calculation of equilibrium constants for the formation of physical clusters of molecules: Application to small water clusters. *The Journal of Chemical Physics* **76**, 637–649 (1982).
- [42] Mendeleev, M. I., Sordelet, D. J. & Kramer, M. J. Using atomistic computer simulations to analyze x-ray diffraction data from metallic glasses. *Journal of Applied Physics* **102**, – (2007).
- [43] Mendeleev, M. I. *et al.* Development of suitable interatomic potentials for simulation of liquid and amorphous cu-zr alloys. *Philosophical Magazine* **89**, 967–987 (2009).
- [44] Tadmor, E. B. & Miller, R. E. *Modeling materials: Continuum, atomistic and multiscale technique* (Cambridge University Press, first edition, 2012).
- [45] Davis, S., Loyola, C., González, F. & Peralta, J. Las palmeras molecular dynamics: A flexible and modular molecular dynamics code. *Computer Physics Communications* **181**, 2126 – 2139 (2010).

- [46] Plimpton, S. Fast parallel algorithms for short-range molecular dynamics. *Journal of Computational Physics* **117**, 1 – 19 (1995).
- [47] Stukowski, A. Visualization and analysis of atomistic simulation data with ovito the open visualization tool. *Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering* **18**, 015012 (2010).
- [48] Li, J. Atomeye: an efficient atomistic configuration viewer. *Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering* **11**, 173 (2003).
- [49] Eshelby, J. D. The determination of the elastic field of an ellipsoidal inclusion, and related problems. *Proceedings of the Royal Society of London A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences* **241**, 376–396 (1957).
- [50] Eshelby, J. D. The elastic field outside an ellipsoidal inclusion. *Proceedings of the Royal Society of London A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences* **252**, 561–569 (1959).
- [51] Lifshitz, E., Kosevich, A. & Pitaevskii, L. Chapter i - fundamental equations. In *Theory of Elasticity (Third Edition)*, 1 – 37 (Butterworth-Heinemann, Oxford, 1986), third edition edn.
- [52] C. Weinberger, W. C. & Barnett, D. *Lecture Notes – Elasticity of Microscopic Structures* (2005).
- [53] Jiang, D. Viscous inclusions in anisotropic materials: Theoretical development and perspective applications. *Tectonophysics* **693**, 116 – 142 (2016).

- [54] Backus, G. & Mulcahy, M. Moment tensors and other phenomenological descriptions of seismic sources. continuous displacements. *Geophysical Journal International* **46**, 341–361 (1976).
- [55] Dasgupta, R., Hentschel, H. G. E. & Procaccia, I. Microscopic mechanism of shear bands in amorphous solids. *Physical Review Letters* **109**, 1–4 (2012).
- [56] Eshelby, J. D. Elastic inclusions and inhomogeneities. *Progress in Solid Mechanics* (ed. I. N. Sneddon and R. Hill) **2**, 89–140 (North-Holland, Amsterdam, 1961).
- [57] Albaret, T., Tanguy, A., Boioli, F. & Rodney, D. Mapping between atomistic simulations and eshelby inclusions in the shear deformation of an amorphous silicon model. *Phys. Rev. E* **93**, 053002 (2016).
- [58] Bower, A. F. Applied mechanics of solids ((CRC Press, Boca Raton, FL, 2010)).
- [59] Sepúlveda-Macías, M., Amigo, N. & Gutiérrez, G. Onset of plasticity and its relation to atomic structure in cuzr metallic glass nanowire: A molecular dynamics study. *Journal of Alloys and Compounds* **655**, 357 – 363 (2016).
- [60] Sepulveda-Macias, M., Amigo, N. & Gutierrez, G. Tensile behavior of cu50zr50 metallic glass nanowire with a b2 crystalline precipitate. *Physica B: Condensed Matter* **531**, 64 – 69 (2018).
- [61] Rycroft, C. H. Voro++: A three-dimensional voronoi cell library in c++. *Chaos: An Interdisciplinary Journal of Nonlinear Science* **19**, – (2009).

- [62] Wang, S., Shan, Z. & Huang, H. The mechanical properties of nanowires. *Advanced Science* **4**, 1600332–n/a (2017).
- [63] Zhang, Q., Li, Q.-K. & Li, M. Chemical segregation in metallic glass nanowires. *The Journal of Chemical Physics* **141**, 194701 (2014).
- [64] Nakayama, K. S. *et al.* Metallic glass nanowire. *Nano Letters* **8**, 516–519 (2008).
- [65] Sutrakar, V. K. & Mahapatra, D. R. Stress-induced martensitic phase transformation in cu₂zr nanowires. *Materials Letters* **63**, 1289 – 1292 (2009).
- [66] Cheng, Q., Wu, H. A., Wang, Y. & Wang, X. X. Pseudoelasticity of cu₂zr nanowires via stress-induced martensitic phase transformations. *Applied Physics Letters* **95**, – (2009).
- [67] Li, M., Wang, C. Z., Hao, S. G., Kramer, M. J. & Ho, K. M. Structural heterogeneity and medium-range order in zrxcu_{100-x} metallic glasses. *Phys. Rev. B* **80**, 184201 (2009).
- [68] Peng, H. L., Li, M. Z., Wang, W. H., Wang, C.-Z. & Ho, K. M. Effect of local structures and atomic packing on glass forming ability in cu₂zr_{100-x} metallic glasses. *Applied Physics Letters* **96**, – (2010).
- [69] Wang, C. & Wong, C. Structural properties of zrxcu₉₀al₁₀ metallic glasses investigated by molecular dynamics simulations. *Journal of Alloys and Compounds* **510**, 107 – 113 (2012).
- [70] Melchionna, S., Ciccotti, G. & Lee Holian, B. Hoover npt dynamics for systems varying in shape and size. *Molecular Physics* **78**, 533–544 (1993).

- [71] Berendsen, H. J. C., Postma, J. P. M., van Gunsteren, W. F., DiNola, A. & Haak, J. R. Molecular dynamics with coupling to an external bath. *The Journal of Chemical Physics* **81**, 3684–3690 (1984).
- [72] Ashcroft, N. & Mermin, N. *Solid State Physics* (Saunders College, Philadelphia, 1976).
- [73] Cheng, Y., Cao, A., Sheng, H. & Ma, E. Local order influences initiation of plastic flow in metallic glass: Effects of alloy composition and sample cooling history. *Acta Materialia* **56** (2008).
- [74] Lee, J.-C. *et al.* Origin of the plasticity in bulk amorphous alloys. *Journal of Materials Research* **22**, 3087–3097 (2007).
- [75] Lee, S.-C., Huh, M.-Y., Kim, H.-J. & Lee, J.-C. Extraordinary plasticity of an amorphous alloy based on atomistic-scale phase separation. *Materials Science and Engineering: A* **485** (2008).
- [76] Ackland, G. J. & Jones, A. P. Applications of local crystal structure measures in experiment and simulation. *Phys. Rev. B* **73**, 054104 (2006).
- [77] Song, K. *et al.* Triple yielding and deformation mechanisms in metastable cu_{47.5}zr_{47.5}al₅ composites. *Acta Materialia* **60**, 6000 – 6012 (2012).
- [78] Song, K. K. *et al.* Correlation between the microstructures and the deformation mechanisms of cu-zr-based bulk metallic glass composites. *AIP Advances* **3**, 012116 (2013).

- [79] Wu, F., Chan, K., Chen, S., Jiang, S. & Wang, G. ZrCu-based bulk metallic glass composites with large strain-hardening capability. *Materials Science and Engineering: A* **636**, 502 – 506 (2015).
- [80] Şopu, D., Stoica, M. & Eckert, J. Deformation behavior of metallic glass composites reinforced with shape memory nanowires studied via molecular dynamics simulations. *Applied Physics Letters* **106**, 211902 (2015).
- [81] Brink, T., Peterlechner, M., Rösner, H., Albe, K. & Wilde, G. Influence of crystalline nanoprecipitates on shear-band propagation in Cu-Zr-based metallic glasses. *Physical Review Applied* **5**, 054005 (2016).
- [82] Amigo, N., Sepulveda-Macias, M. & Gutierrez, G. Martensitic transformation to monoclinic phase in bulk b2CuZr. *Intermetallics* **91**, 16 – 21 (2017).
- [83] Wu, Y. *et al.* Ductilizing bulk metallic glass composite by tailoring stacking fault energy. *Phys. Rev. Lett.* **109**, 245506 (2012).
- [84] Feng, S. *et al.* Structural feature of Cu₆₄Zr₃₆ metallic glass on nanoscale: Densely-packed clusters with loosely-packed surroundings. *Scripta Materialia* **115**, 57 – 61 (2016).
- [85] Sheng, H. W., Luo, W. K., Alamgir, F. M., Bai, J. M. & Ma, E. Atomic packing and short-to-medium-range order in metallic glasses. *Nature* **439**, 419–425 (2006).
- [86] Hirata, A. *et al.* Direct observation of local atomic order in a metallic glass. *Nat Mater* **10**, 28–33 (2011).

- [87] Cheng, Q., Wu, H. A., Wang, Y. & Wang, X. X. Pseudoelasticity of cu–zr nanowires via stress-induced martensitic phase transformations. *Applied Physics Letters* **95**, – (2009).
- [88] Sun, Y., Wei, B., Wang, Y., Li, W. & Shek, C. Enhanced plasticity of zr-based bulk metallic glass matrix composite with ductile reinforcement. *Journal of Materials Research* **20**, 2386–2390 (2005).
- [89] Yuan, G., Wei, Z. & Li, G. A modified polak–ribière–polyak conjugate gradient algorithm for nonsmooth convex programs. *Journal of Computational and Applied Mathematics* **255**, 86 – 96 (2014).
- [90] Jónsson, H. & Andersen, H. C. Icosahedral ordering in the lennard-jones liquid and glass. *Phys. Rev. Lett.* **60**, 2295–2298 (1988).
- [91] Hu, Y. C., Li, F. X., Li, M. Z., Bai, H. Y. & Wang, W. H. Five-fold symmetry as indicator of dynamic arrest in metallic glass-forming liquids. *Nature Communications* **6**, 8310 EP – (2015).
- [92] Wang, Z., Sun, B. A., Bai, H. Y. & Wang, W. H. Evolution of hidden localized flow during glass-to-liquid transition in metallic glass. *Nature Communications* **5**, 5823 EP – (2014).
- [93] Tian, Z.-L., Wang, Y.-J., Chen, Y. & Dai, L.-H. Strain gradient drives shear banding in metallic glasses. *Phys. Rev. B* **96**, 094103 (2017).
- [94] Langevin, P. Sur la théorie du mouvement brownien. *Comptes Rendus de l' Académie des Sciences* **146**, 530–532 (1908).

- [95] Ogata, S., Shimizu, F., Li, J., Wakeda, M. & Shibutani, Y. Atomistic simulation of shear localization in cu–zr bulk metallic glass. *Intermetallics* **14**, 1033 – 1037 (2006).
- [96] Şopu, D., Stukowski, A., Stoica, M. & Scudino, S. Atomic-level processes of shear band nucleation in metallic glasses. *Phys. Rev. Lett.* **119**, 195503 (2017).
- [97] Padbidri, J. M., Hansen, C. M., Mesarovic, S. D. & Muhunthan, B. Length scale for transmission of rotations in dense granular materials. *Journal of Applied Mechanics* **79**, 031011–031019 (2012).
- [98] Argon, A. Plastic deformation in metallic glasses. *Acta Metallurgica* **27**, 47 – 58 (1979).
- [99] Spaepen, F. A microscopic mechanism for steady state inhomogeneous flow in metallic glasses. *Acta Metallurgica* **25**, 407 – 415 (1977).
- [100] Scudino, S. & Şopu, D. Strain distribution across an individual shear band in real and simulated metallic glasses. *Nano Letters* **18**, 1221–1227 (2018).
- [101] Fusco, C., Albaret, T. & Tanguy, A. Role of local order in the small-scale plasticity of model amorphous materials. *Phys. Rev. E* **82**, 066116 (2010).
- [102] Goldenberg, C. & Goldhirsch, I. Small and large scale granular statics. *Granular Matter* **6**, 87–96 (2004).
- [103] Bader, R. F. W. A quantum theory of molecular structure and its applications. *Chemical Reviews* **91**, 893–928 (1991).
- [104] Hoover, W. G. Canonical dynamics: Equilibrium phase-space distributions. *Phys. Rev. A* **31**, 1695–1697 (1985).