



TESIS DOCTORAL

*Efectos de la adhesión en ensayos de
indentación a escala atómica de metales
FCC: una aproximación desde la dinámica
molecular*

Autora:

Soledad González Tortuero

Directores:

Jesús Rodríguez Pérez

Miguel Ángel Garrido Maneiro

Programa de Doctorado en Tecnologías Industriales: Química, Ambiental,
Energética, Electrónica, Mecánica y de los Materiales

Escuela Internacional de Doctorado

2023

“Anyone who has never made a mistake has never tried anything new”

Albert Einstein

AGRADECIMIENTOS

Antes de comenzar con este trabajo, me gustaría dedicar unas palabras en estos breves párrafos a todas las personas que han hecho posible el desarrollo de esta tesis, después de esta etapa de cinco años, qué menos que agradecer todo el apoyo recibido.

En primer lugar, mi más sincero agradecimiento a mis directores Jesús y Miguel Ángel. Desde luego, todo este trabajo no habría sido posible sin vuestra tutela constante y vuestro punto de vista crítico. Sin embargo, lo que más debo agradecer es el apoyo que me habéis brindado durante todo este tiempo y vuestra paciencia casi infinita.

Gracias a ti Miguel por todas las horas que hemos compartido con los códigos de LAMMPS y con los procesos iterativos para encontrar soluciones aplicables de los modelos en

nuestros datos, pero, sobre todo, gracias por enseñarme la importancia de sistematizar el análisis de los datos y encontrar formas alternativas de resolver los problemas.

Gracias Jesús por ofrecer siempre una visión más completa durante todo este trabajo, por plantear cuestiones que ni siquiera había considerado y, sobre todo, por la paciencia que has tenido explicándome una y mil veces todas las dudas que no llegaba a entender (a veces durante más tiempo del que me gustaría admitir).

Siguiendo con este agradecimiento, cómo no mencionar a todo el grupo de Durabilidad e Integridad Mecánica de Materiales Estructurales de la URJC, por vuestro acogimiento y por hacer del trabajo un sitio tan agradable. A Alicia, Claudio, Pedro, Teresa y Álvaro en especial por haber contribuido en mi formación en esta universidad desde que comencé el Grado en Ingeniería de Tecnologías Industriales... ¡Menudo camino!

Gracias, en concreto, a Álvaro, director de TFG y de TFM, por animarme a continuar con esta etapa, incluso teniendo más esperanzas que yo en muchos momentos. Y gracias por ofrecerme tu ayuda cuando no sabía ni por dónde empezar a programar un código en Matlab o ni funcionaba y no sabía el porqué.

En particular, dentro de este grupo, me gustaría agradecerle a Rocío, Alberto, Mario y David, mi autodenominado “eje del mal” favorito. Indudablemente estos años a vuestro lado han sido significativamente más divertidos y los malos momentos mucho más llevaderos.

A David por ser el mejor compañero de prácticas posible (no son pocas las horas compartidas en los laboratorios), siempre es una maravilla trabajar con alguien que hace las cosas tan fáciles.

A Mario, por estar siempre disponible y por ayudar en todo lo que puedes, eres hasta el momento la persona más concienzuda que he conocido. Ahora me toca a mi desearte todo el ánimo posible como lo has hecho tú con nosotros.

A ti Alberto, muchísimas gracias por estar siempre para todas y cada una de las cosas que se me pasan por la cabeza, a veces importantes y otras muchas no tanto. Mil gracias por ayudarme siempre que lo he necesitado con cualquier tema (desde códigos o problemas de mecánica hasta el ruido raro que hacía mi coche), por escucharme y por todo el apoyo que he recibido por tu parte.

Y, por supuesto, gracias una y un millón de veces, Rocío. No tengo palabras para expresarte todo lo que valoro todo el tiempo que me has dedicado, toda la preocupación y tu apoyo constante, en forma de llamada o mensaje cada vez que estaba más agobiada de lo que debía,

con el único objetivo de sacarme una sonrisa. Espero poder seguir compartiendo todos esos momentos de risas, charlas y cafés contigo.

Por supuesto, gracias a toda mi familia: a mis padres Carmen y Enrique; a mis hermanos Quique, Ana y Santi; y a mi tía Susi, sin vuestro apoyo incondicional todo esto no hubiese sido posible. Y, aunque ya no estén, a los abuelos Carmen y Clemente, los pilares de la familia y que tantísimo me animaron siempre a seguir.

A mi familia elegida, Helena, Silvia, Javi y Paloma, que desde que empecé el grado siempre habéis tenido palabras de ánimo cuando eran necesarias y todo el tiempo del mundo para escucharme. Por confiar en mi incluso más que yo la mayoría de las veces y porque bajo la frase “no sé lo que estás haciendo, pero tú puedes con todo” una parte de todo esto es gracias a vosotros. Helena, mi hermana postiza, gracias por estar siempre ahí, siempre dispuesta a escucharme, soportarme, celebrar y discutir conmigo a partes iguales después de tantos años, prácticamente desde 1993.

Gracias a ti también, Jaime, que comenzaste siendo un compañero en el grado y te has convertido en uno de mis amigos más imprescindibles. Ni qué decir de todo el ánimo recibido sobre todo en esta última fase.

A mis “chicas de colme” Miryam, Almu, Ali, Rocío y Deme, gracias por todos los momentos compartidos en estos últimos años y por siempre estar pendientes, animándome a seguir y a mejorar constantemente.

Por último, pero no menos importante, todo mi agradecimiento a todas las personas que con una simple pregunta o frase han demostrado interés, siento mucho si en estas líneas no os he mencionado de manera explícita.

ÍNDICE

Resumen	xiii
Abstract.....	xvii
Acrónimos y símbolos.....	xxi
1. Planteamiento del problema	1
2. Estado del arte.....	5
2.1. Modelos de contacto basados en el continuo.....	7
2.1.1. Contacto elástico sin adhesión: teoría de contacto de Hertz	7
2.1.2. Contacto elástico con adhesión: modelos JKR, DMT y Maugis	10
2.1.3. Otros modelos de contacto	20
2.2. Tratamiento del contacto a escala atómica: indentación entre dos sólidos.....	25
2.2.1. La técnica de nanoindentación.....	25
2.2.2. Singularidades de la indentación a escala atómica.....	29
2.3. Herramientas de simulación atomística: dinámica molecular	34
2.3.1. Fundamentos de la dinámica molecular	37
2.3.2. Programas de simulación por dinámica molecular	45
2.3.3. Aplicaciones de la dinámica molecular a los ensayos de indentación a escala atómica.....	47
3. Objetivos	55
4. Metodología.....	57
4.1. Simulación de un ensayo de indentación por dinámica molecular	58
4.1.1. Definición del problema.....	58
4.1.2. Equilibrio y proceso de indentación	60
4.1.3. Potenciales de los materiales metálicos.....	61
4.1.4. Potencial para el indentador	65
4.1.5. Potenciales de interacción	66
4.2. Sistemas simulados.....	67

4.2.1.	Indentador esférico deformable con adhesión.....	67
4.2.2.	Indentador esférico deformable sin adhesión.....	70
4.2.3.	Indentador esférico rígido con adhesión.....	71
4.3.	Procedimiento de obtención de los resultados.....	73
4.3.1.	Descripción del procedimiento de cálculo.....	73
4.3.2.	Algoritmo iterativo del modelo de Maugis sobre la simulación por dinámica molecular.....	75
4.3.3.	Determinación del radio de contacto.....	78
5.	Resultados.....	81
5.1.	Validación de los potenciales.....	82
5.2.	Influencia de la velocidad de indentación.....	86
5.3.	Curvas fuerza-desplazamiento, módulos elásticos y energías de adhesión.....	88
5.3.1.	Aluminio-diamante.....	90
5.3.2.	Oro-diamante.....	91
5.3.3.	Platino-diamante.....	93
5.3.4.	Plata-diamante.....	94
5.3.5.	Cobre-diamante.....	96
5.3.6.	Níquel-diamante.....	97
5.3.7.	Paladio-diamante.....	99
5.3.8.	Plomo-diamante.....	100
5.3.9.	Cobre-níquel-diamante.....	101
5.4.	Evolución del radio de contacto durante la descarga.....	102
5.4.1.	Aluminio-diamante.....	102
5.4.2.	Oro-diamante.....	104
5.4.3.	Platino-diamante.....	107
5.4.4.	Plata-diamante.....	108
5.4.5.	Cobre-diamante.....	110
5.4.6.	Níquel-diamante.....	112

5.5. Influencia del radio del indentador y de la profundidad de penetración en el proceso de indentación	114
5.5.1. Oro-diamante.....	114
5.5.2. Níquel-diamante.....	117
6. Discusión	121
6.1. Curvas fuerza-desplazamiento, módulos elásticos y energías de adhesión.....	122
6.2. Radio de contacto de las simulaciones de DM.....	132
6.3. Influencia del radio del indentador y de la profundidad de penetración	132
7. Conclusiones	137
8. Trabajo futuro	141
Bibliografía	143
Lista de figuras.....	159
Lista de tablas.....	163
Anexos	167
Anexo 1: Código de LAMMPS de una indentación esférica con un indentador deformable con adhesión	168
Anexo 2: Código de LAMMPS de una indentación esférica con un indentador rígido con adhesión.....	172

RESUMEN

La miniaturización de los componentes y dispositivos se ha desarrollado fuertemente en las últimas décadas, debido a la mejora de los procesos de fabricación y a las ventajas de la reducción de la escala en ciertos ámbitos de aplicación. En esta reducción de la escala, han tenido un gran auge los micro y nanosistemas electromecánicos (MEMS y NEMS), con presencia creciente en diversos sectores como el industrial, el médico, el farmacéutico, de defensa, etc. Los NEMS y MEMS se caracterizan por abarcar desde los nanómetros hasta los pocos micrómetros.

La caracterización a escalas tan reducidas, como la escala atómica, se ha convertido en uno de los temas de investigación con más proyección dentro del área de la nanomecánica. La razón fundamental se debe a que, en estas escalas, la relación entre el área de la superficie y el volumen de las muestras es muy elevada, haciendo que ciertos fenómenos, como el de adhesión, cobren una especial relevancia en procesos de interacción entre sólidos.

Cuando se trata de obtener propiedades de materiales a pequeña escala o sobre un volumen muy pequeño de muestra, la técnica de indentación instrumentada se presenta como una

alternativa viable. Aunque esta técnica se fundamenta en los ensayos de medida de dureza tradicional, la posibilidad de tener un registro continuo de la fuerza y del desplazamiento durante el proceso de penetración de un indentador con geometría conocida evita la necesidad de medir la huella residual. Esto permite caracterizar un material independientemente de la escala a la que se realice el ensayo con tal de disponer de un registro continuo de fuerza-desplazamiento.

A partir de este registro continuo de fuerza-desplazamiento y haciendo uso de la mecánica del contacto, basada en el continuo, se pueden extraer propiedades como el módulo elástico. El primer modelo de contacto entre dos cuerpos elásticos fue propuesto por Heinrich Hertz 1882.

Las teorías más empleadas que consideran la adhesión en el contacto son el modelo de Johnson, Kendall y Roberts (JKR), y el modelo de Derjaguin, Muller y Toporov (DMT). Ambos modelos son capaces de describir el efecto de la adhesión en el contacto entre superficies a través de expresiones cerradas. La aproximación JKR es adecuada para indentaciones con indentadores de radio grande, cuando la energía de adhesión es elevada y sobre materiales con bajo módulo elástico. Por el contrario, la aproximación DMT es más precisa cuando se consideran sólidos rígidos con baja energía de adhesión. Fuera de estas condiciones la aplicación de estos dos modelos produce unos errores en la estimación de las propiedades mecánicas de hasta el 25%. Es necesario, por consiguiente, garantizar que se cumplen dichas condiciones para dar por válidas las predicciones de estos dos modelos. Por ello, resulta recomendable aplicar un modelo de contacto adhesivo que sea capaz de transitar entre los dos casos límite anteriores. Dicho modelo es el propuesto por Maugis en el año 1992, en el que supone que la fuerza de interacción molecular actúa dentro de una zona anular en el extremo del área de contacto.

En este trabajo se ha planteado como objetivo el estudio del efecto de la adhesión a escala atómica a través de ensayos de indentación. Derivado de este objetivo inicial, se han determinado las propiedades mecánicas de metales con estructura cúbica centrada en las caras (FCC) y las propiedades de interacción entre el indentador y el material.

Para la consecución de este objetivo, se ha planteado una serie de simulaciones numéricas por dinámica molecular (DM) de indentación esférica sobre aluminio, oro, plata, cobre, níquel y platino. Se han analizado tres sistemas: indentador deformable con adhesión, indentador deformable sin adhesión e indentador rígido con adhesión. Para todos ellos se ha considerado un indentador de diamante, caracterizado por enlaces C-C de carácter covalente.

Para cada sistema se han obtenido los correspondientes registros de fuerza-desplazamiento generados durante un ciclo de carga y descarga. Se ha desarrollado un proceso iterativo de aplicación del modelo aproximado de Maugis sobre las curvas fuerza-desplazamiento de DM, que han permitido estimar el módulo elástico del material y la energía de adhesión del sistema indentador-muestra. Además, se ha generado un procedimiento de cálculo que proporciona la evolución del radio de contacto durante el proceso de descarga.

Todo ello, ha permitido realizar un análisis detallado del proceso de indentación a escala atómica y desarrollar metodologías de cálculo que permitan estimar propiedades a través de estos ensayos.

Del análisis de las curvas fuerza-desplazamiento obtenidas de los ensayos numéricos de indentación, considerando el indentador rígido o deformable, no se han observado diferencias significativas. Este resultado es consistente con la elevada rigidez del indentador seleccionado para simular estos ensayos.

Sin embargo, las diferencias son significativas cuando se comparan los registros fuerza-desplazamiento entre los sistemas con adhesión y sin adhesión. Se ha podido constatar que, en aquellos contactos en los que la relación entre la energía de adhesión y el módulo elástico (ω/E) es elevada, las curvas fuerza-desplazamiento se caracterizan por presentar un ciclo de histéresis entre la rama de carga y de descarga. Por el contrario, si el valor de ω/E es pequeño, ambos ciclos son coincidentes. Además, los valores de fuerza de atracción entre las superficies de ambos sólidos pueden llegar a constituir el 50% de los registros de fuerza de la indentación.

Dada la importancia de los fenómenos de adhesión en estos sistemas a escala, los resultados proporcionados por las simulaciones en las que se tiene en cuenta dicho efecto, han sido analizados mediante la aplicación de modelos basados en el continuo. Las predicciones dadas por los modelos JKR y DMT no han sido lo suficientemente precisas como para describir el contacto entre diamante y metal FCC. Así, en el caso de la aplicación del modelo DMT, se obtuvieron errores de hasta el 10% en la estimación de la energía de adhesión. En el caso del modelo de contacto JKR, estos errores aumentaron hasta casi el 30%.

Por esta razón, en este trabajo se ha desarrollado un procedimiento iterativo que permite la aplicación de un modelo aproximado de Maugis sobre la rama de descarga de los ensayos numéricos de indentación. Este procedimiento ha permitido obtener valores más precisos del módulo elástico del metal indentado, así como estimaciones más fiables de la energía de adhesión.

Aprovechando la versatilidad que proporcionan las simulaciones numéricas, se han realizado simulaciones en las que se ha aumentado el radio del indentador o se ha incrementado la profundidad de penetración. Se ha podido observar que, al aumentar el radio del indentador, el comportamiento del sistema se acerca más a un modelo de contacto tipo JKR. Sin embargo, la tendencia obtenida con la profundidad de penetración no ha sido tan clara puesto que su efecto era contrarrestado por el incremento en el tamaño de la indentación.

Finalmente, a partir de los resultados obtenidos de todas las simulaciones, se han establecido tendencias de carácter empírico entre parámetros característicos del contacto, a priori desconocidos, y magnitudes que podrían ser extraídas de un ensayo experimental. Con estas relaciones sería posible aplicar la metodología propuesta en este trabajo a partir, únicamente, de datos experimentales de ensayos de indentación.

En definitiva, del trabajo realizado en esta tesis doctoral se puede concluir que el efecto de la adhesión a escala atómica no es despreciable en los procesos en los que estén implicados materiales metálicos FCC. Además, la aplicación de los modelos de contacto basados en el continuo debe hacerse con precaución, debido a los efectos de escala. No obstante, la aplicación del modelo de contacto de Maugis, mediante el procedimiento desarrollado en esta tesis permite la determinación del módulo elástico y la energía de adhesión, sin asumir un comportamiento previo del material.

ABSTRACT

The miniaturization of components and devices has been strongly developed in last decades, due to the improvement of manufacturing processes and the advantages of scale reduction in certain areas of application. In this reduction of scale, micro and nanoelectromechanical systems (MEMS and NEMS) have had a great rise, increasingly used in different fields such as industrial, medical, pharmaceutical, defense, etc. NEMS and MEMS are characterized by ranging from nanometers to a few micrometers.

Characterization at scales as small as the atomic scale has become one of the most promising research topics within the area of nanomechanics. The fundamental reason is that, at these

scales, the relationship between the surface area and the volume of the samples is very high, making certain phenomena, such as adhesion, gain special relevance in interaction between solids.

Regarding the obtention of material properties on a small scale or from a very small sample volume, the instrumented indentation technique presents itself as a viable alternative. Although this technique is based on traditional hardness measurement tests, the possibility of having a continuous record of force and displacement during the penetration process of an indenter with known geometry allows avoiding the need to measure the residual imprint. This enables the characterization of a material regardless of the scale at which the test is performed, as long as a continuous force-displacement curve is available.

From this continuous force-displacement record and using contact theory, based on the continuum model, properties such as the elastic modulus can be extracted. The first model of contact between two elastic bodies was proposed by Heinrich Hertz in 1882.

The most used theories that consider adhesion in contact are the Johnson, Kendall and Roberts (JKR) model, and the Derjaguin, Muller and Toporov (DMT) model. Both models can describe the effect of adhesion in the contact between surfaces through closed expressions. Thus, the JKR approach is valid for indentations with high-radius indenters when the adhesion energy is high and on materials with low elastic modulus. On the other hand, the DMT approach is accurate when considering rigid solids with low adhesion energy. Outside of these conditions, applying these two models results in errors in the estimation of mechanical properties of up to 25%. Therefore, it is necessary to ensure that these conditions are met to validate the predictions of these models. For this reason, it is recommended to apply an adhesive contact model that can transition between two limiting cases. This model was proposed by Maugis in 1992, in which it assumes that the force of molecular interaction acts within an annular zone at the end of the contact area.

The objective of this work has been to study the effect of atomic-scale adhesion through indentation tests. Derived from this initial objective, the mechanical properties of selected face-centered cubic (FCC) metals and the interaction properties between the indenter and the material have been determined.

To achieve this objective, a series of numerical simulations by molecular dynamics (MD) of spherical indentation on aluminium, gold, silver, copper, nickel and platinum have been proposed. Three systems have been analysed: deformable indenter with adhesion, deformable indenter without adhesion and rigid indenter with adhesion. For all of them, a diamond indenter has been considered, characterized by covalent C-C bonds.

For each system, the corresponding force-displacement records generated during a loading cycle followed by another unloading cycle have been obtained. An iterative process of applying the approximate Maugis model to the DM force-displacement curves has been developed, which has allowed the estimation of the elastic modulus of the material and the adhesion energy of the indenter-sample system. Furthermore, a calculation procedure has been generated that provides the evolution of the contact radius during the discharge cycle.

All of this has allowed for a detailed analysis of the atomic-scale indentation process and the development of calculation methodologies that enable the estimation of properties through these tests.

From the analysis of the force-displacement curves obtained from the numerical indentation tests considering the rigid or deformable indenter, no significant differences have been observed. This result is consistent with the high rigidity of the indenter selected to simulate these tests.

However, the differences are significant when the force-displacement records are compared between systems with adhesion and without adhesion. It has been confirmed that in those contacts in which the relationship between the adhesion energy and the elastic modulus (ω/E) is high, the force-displacement curves are characterized by presenting a hysteresis cycle between the load and download tension branches. On the other hand, if the value of ω/E is small, both cycles are coincident. Furthermore, the attractive force values between the surfaces of both solids can constitute 50% of the indentation force records.

Given the importance of adhesion phenomena in these scale systems, the results provided by simulations that take this effect into account have been analyzed using continuum-based models. The predictions given by the JKR and DMT models have not been accurate enough to describe the contact between diamond and FCC metal. Thus, in the case of the application of the DMT model, errors of up to 10% were obtained in the estimation of the adhesion energy. In the case of the JKR contact model, these errors increased to almost 30%.

For this reason, in this work an iterative procedure has been developed that allows the application of an approximate Maugis model on the discharge branch of numerical indentation tests. This procedure has allowed obtaining more accurate values of the elastic modulus of the indented metal, as well as reliable estimates of the adhesion energy.

Taking advantage of the versatility provided by numerical simulations, simulations have been conducted in which the radius of the indenter has been increased and where the penetration depth has been increased. It has been observed that, by increasing the radius of the indenter, the behaviour of the system is closer to a JKR type contact model. However,

the trend obtained with the depth of penetration has not been so clear since its effect was counteracted by the increase in the size of the indentation.

Finally, based on the results obtained from all the simulations, empirical trends have been established between characteristic parameters of the contact, in advance unknown, and magnitudes that could be extracted from an experimental test. With these relationships it would be possible to apply the methodology proposed in this work based solely on experimental data from indentation tests.

In short, from the work carried out in this doctoral thesis it can be concluded that the effect of adhesion at the atomic scale is not negligible in processes in which FCC metallic materials are involved. Furthermore, the application of continuum-based contact models should be done with caution due to scale effects. However, the application of the Maugis contact model, through the procedure developed in this thesis, allows the determination of the elastic modulus and the adhesion energy, without assuming in advance the behaviour of the material.

ACRÓNIMOS Y SÍMBOLOS

a	Radio de contacto
a_0	Radio de contacto cuando la fuerza es nula
AFM	Microscopio de fuerzas atómicas
Ag	Plata
Al	Aluminio
Au	Oro
B	Módulo de elasticidad volumétrico
b	Parámetro de red
BG	Borodich-Galanov
BIOMEMS	Microsistemas electromecánicos biológicos
BIONEMS	Nanosistemas electromecánicos biológicos
c	Radio cohesivo
C	Carbono
C_{ij}	Constante elástica
Cu	Cobre
COS	Carpick-Ogletree-Salmeron
DLC	Diamond Like a Carbon
DM	Dinámica molecular
DMT	Derjaguin-Muller-Toporov
e	error
\mathcal{E}	Energía
E	Módulo elástico
E^*	Módulo combinado o efectivo
EAM	Embedded Atom Method
ERMS	Error cuadrático medio
F	Fuerza
F_{adh}	Fuerza de adhesión
FCC	Estructura cúbica centrada en las caras
\mathcal{G}	Tasa de liberación de energía
G	Módulo de elasticidad transversal
GROMACS	Groningen Machine for Chemicals Simulations

GW	Greenwood-Williamson
H	Dureza del material
H_0	Dureza del material sin dislocaciones geoméricamente necesarias
\mathcal{H}	Hamiltoniano
h_0	Distancia de separación del potencial de Dugdale
JKR	Johnson-Kendall-Roberts
K	Constante elástica del material
LAMMPS	Large-scale Atomic/Molecular Massively Parallel Simulator
LB	Lorentz-Berthelot
LJ	Lennard-Jones
m	Masa
MEMS	Microsistemas electromecánicos
N	Número de átomos
NAMD	Not Another Molecular Dynamics
NEMS	Nanosistemas electromecánicos
Ni	Níquel
NPT	Ensamblaje isobárico-isotérmico
NVE	Ensamblaje microcanónico
NVT	Ensamblaje canónico
p	Momento lineal
p_m	Presión media en la región de contacto
Pb	Plomo
Pd	Paladio
PT	Piétrement-Troyon
Pt	Platino
Q	Constante de fuerza en el comando indent
R	Radio
\vec{r}	Vector de posición
R^*	Radio combinado o efectivo
S	Rigidez de contacto
s	Distancia de equilibrio del potencial de Lennard-Jones
SG	Savitzky-Golay
t	Tiempo

T	Temperatura
TEM	Microscopio electrónico de transmisión
U	Energía potencial
v	Velocidad
V	Volumen
z_0	Distancia de equilibrio interatómica
γ	Energía superficial
ε	Energía del pozo de potencial de Lennard-Jones
ε_{xx}	Deformación en la dirección X
ε_{yy}	Deformación en la dirección Y
ε_{zz}	Deformación en la dirección Z
δ	Desplazamiento
δ_a	Desplazamiento elástico
λ	Parámetro de Maugis
μ	Parámetro de Tabor
μVT	Ensamblaje gran canónico
ν	Coefficiente de Poisson
Γ	Rugosidad superficial
ρ	Densidad de energía
ρ_g	Densidad de dislocaciones geoméricamente necesarias
σ	Tensión
σ_0	Tensión superficial del potencial de Dugdale
Ψ	Función de onda
ω	Energía de adhesión

1. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

Los fenómenos tribológicos de adhesión, fricción y desgaste aparecen cuando dos sólidos entran en contacto. A medida que el tamaño de los dispositivos se reduce a micro y nanoescala, la relación superficie-volumen aumenta y las fuerzas de interacción superficial son dominantes (Van de Waals, electrostáticas, químicas...).

En los sistemas nanométricos, estas fuerzas superficiales son comparables con las fuerzas que impulsan el movimiento del dispositivo. Uno de los fenómenos característicos asociados a la presencia de fuerzas superficiales entre sólidos es la adhesión, que se puede definir como la fuerza o la energía necesaria para separar dos superficies que se encuentran en contacto. Por consiguiente, la adhesión se convierte en un fenómeno que tiene una influencia decisiva en la transmisión del movimiento entre dispositivos a escala micro y nanoescala, así como en el proceso de interacción entre ellos. Esta interacción es de carácter atómico y condiciona en gran medida la funcionalidad de estos dispositivos.

Pese a que la medida de la adhesión entre dos superficies puede resultar muy compleja, debido a diversos factores como la temperatura, la humedad, la rugosidad o la limpieza de las superficies, es posible estimar su valor a través de ensayos específicos y considerando los modelos de la mecánica del contacto.

Actualmente, uno de los ensayos más empleados para la caracterización de las propiedades mecánicas de los metales es la nanoindentación. Mediante la técnica de nanoindentación es posible determinar propiedades como el módulo de Young o la dureza, a escala micro y nanométrica. En estos ensayos, un indentador de geometría conocida se pone en contacto con la superficie del material cuyas propiedades se quieren determinar. Imponiendo un desplazamiento sobre el indentador, se obtiene un registro continuo de fuerza-desplazamiento que permite obtener las propiedades del material independientemente de la escala. Se trata, por lo tanto, de un ensayo versátil ya que puede emplearse cuando el volumen de material es limitado o para caracterizar capas delgadas o superficies. Se han desarrollado diferentes modelos basados en el medio continuo que son capaces de proporcionar las propiedades a partir del registro continuo de fuerza-desplazamiento, como el modelo elástico de Hertz o el modelo elasto-plástico propuesto por Oliver y Pharr. La validez de estos modelos ha sido ampliamente constatada a escala macroscópica, cuando el contacto indentador-superficie se produce entre materiales disimilares y donde el efecto de la adhesión es despreciable con relación a la magnitud de las sollicitaciones impuestas. Esto justifica que estos modelos no consideren la adhesión en sus ecuaciones.

Sin embargo, al reducir el sistema analizado hasta la escala atómica, la adhesión que se produce en el contacto cobra cada vez más relevancia, pudiendo incluso modificar las curvas obtenidas de fuerza-desplazamiento. Este hecho, implica la necesidad de aplicar modelos de contacto que sí consideren este efecto y que, combinados con los modelos de indentación, permitan interpretar de forma adecuada los resultados obtenidos.

Las teorías desarrolladas por Johnson, Kendall y Roberts (JKR) y Derjaguin, Muller y Toporov (DMT) del contacto con adhesión son modelos límite que proporcionan expresiones analíticas cerradas, mediante las que se pueden obtener las propiedades elásticas del material. Aunque estos modelos ya han sido empleados por algunos autores a escala atómica, a priori, el modelo adecuado para cada sistema en contacto es desconocido.

Esta incertidumbre limita la capacidad para realizar una caracterización mecánica precisa. Toda esta problemática ha experimentado un impulso significativo en estas últimas décadas debido al gran desarrollo de la nanotecnología. La nanotecnología engloba tanto el desarrollo de componentes a escala nanométrica como la investigación a esta escala.

Esta miniaturización de los componentes y elementos cada vez se encuentra más extendida en diferentes áreas como la industrial, la medicina, de defensa, etc. Cabe destacar entre todos los posibles elementos, el gran auge de los micro y nanosistemas electromecánicos (MEMS/NEMS). La elección de los materiales para fabricar estos componentes depende de las funciones que van a desarrollar durante su ciclo de vida útil. En particular, metales como el aluminio, el oro, el cobre, el platino o el níquel son de los más empleados debido a sus propiedades mecánicas y tribológicas.

Por este motivo, se hace necesario el estudio del fenómeno de la adhesión en la caracterización mecánica de metales a escala atómica. Esto permitiría realizar una correcta interpretación de los registros obtenidos en los ensayos de nanoindentación y obtener valores fiables de propiedades, como el módulo de Young o la energía de adhesión.

2. ESTADO DEL ARTE

La tendencia a la miniaturización en la tecnología ha dado lugar a continuos avances en los procesos de fabricación, hasta permitir el desarrollo de elementos, dispositivos y componentes de pocos micrómetros o nanómetros. Estos dispositivos se emplean en diversas áreas como la electromecánica, la informática, la medicina, la óptica, la automoción, la energía, etc. [1-6].

A escala micrométrica, el desarrollo de elementos a baja escala comenzó con los microsistemas electromecánicos (MEMS). El campo de los MEMS abarca tanto a los dispositivos o componentes, como a su fabricación [7,8].

A nivel industrial se pueden encontrar MEMS como sensores de presión, actuadores o cabezas de inyección, que permiten tener una mayor eficiencia y resolución frente a dispositivos de mayor tamaño [6,9]. En la industria química se suelen encontrar estos microsistemas en detectores de infrarrojos y sensores de gas. En el campo de la medicina y la industria farmacéutica, los MEMS biológicos o BIOMEMS han adquirido una gran importancia

en la medida de la presión sanguínea y en el análisis de las proteínas, del ARN, del ADN, implantes de retina, diagnósticos de cáncer, etc. [9,10].

A escalas aún menores, los nanosistemas electromecánicos (NEMS) basados en nanopartículas, nanotubos, nanofilms, nanoclusters, etc. se utilizan en el ámbito de la medicina y la industria farmacéutica para mejorar instrumentos médicos y ajustar diagnósticos terapéuticos y tratamientos clínicos [3,10].

En otros ámbitos de aplicación, como la industria de defensa, los NEMS contribuyen a desarrollos en nanoelectrónica, nanomateriales y nanorobótica [3].

En todas estas aplicaciones, el diseño de esos sistemas basados en MEMS y NEMS lleva asociado la necesidad del estudio de las propiedades mecánicas de los materiales utilizados a esta escala y de los fenómenos derivados del contacto entre estos componentes.

La elección de los materiales para la fabricación de MEMS y NEMS depende de las aplicaciones finales. Inicialmente, el desarrollo de los sistemas a microescala se basaba en capas delgadas y componentes de circuitos integrados de silicio [4]. Sin embargo, el desarrollo y la implantación de estos componentes y elementos en diversos campos ha favorecido el empleo de otros materiales más idóneos como polímeros, cerámicos o metales [4,8,9].

Los materiales metálicos ofrecen muchas posibilidades [9,11] por sus características como su mayor resistencia mecánica y su menor resistencia eléctrica, en comparación con el silicio. Entre los usos más habituales de los metales en MEMS y NEMS, destacan los componentes electrónicos, los recubrimientos o los componentes estructurales. Por ejemplo, el aluminio, el cobre o el oro se emplean en la fabricación de conectores y sistemas electrónicos dependiendo de las temperaturas y ambientes de operación. Por otro lado, metales como la plata, el platino o el paladio son utilizados en procesos electroquímicos. Otros metales como el níquel o el titanio se emplean en capas soldables o transductores [8].

Con el desarrollo de la nanotecnología, la investigación de los procesos asociados a esta escala se ha visto fuertemente impulsada. Así, la nanomecánica y la nanotribología han experimentado un gran auge, con el objetivo de caracterizar y comprender el comportamiento de los sistemas nanométricos, que asegure un buen funcionamiento durante su vida útil y garantice fiabilidad, durabilidad y sostenibilidad [1,3,12].

Es conocido que el comportamiento mecánico de los materiales es distinto a microescala que a escala macroscópica [5,13]. Esto se debe a diversos factores, pero uno de los más importantes es el aumento de la relación entre la superficie y el volumen del componente analizado [14]. A esta escala tan reducida, cobran especial relevancia ciertos fenómenos como

la adhesión [1,15], caracterizado por la interacción superficial de unas pocas capas de átomos que tiene lugar en el contacto entre los nanocomponentes.

Entre las técnicas experimentales para la determinación de las propiedades mecánicas de los materiales, destaca la técnica de nanoindentación. Esta herramienta experimental ha permitido realizar grandes avances en la caracterización de materiales a pequeña escala y mejorar la comprensión de los fenómenos asociados a la misma. Consiste en hacer que un indentador, de geometría conocida, entre en contacto con la superficie que se quiere analizar. Cuando el tamaño de la superficie de contacto es muy pequeño en relación con las dimensiones y escala del ensayo, pueden tener especial relevancia los fenómenos asociados a la interacción entre superficies, por lo que a pequeñas escalas se hace necesario combinar los modelos del contacto para incluir la interacción de superficies.

En el siguiente apartado, se introducen los principales modelos de contacto, resaltando su ámbito de aplicación y sus limitaciones.

2.1. Modelos de contacto basados en el continuo

La mecánica de contacto tiene sus orígenes a finales del siglo XIX, con los trabajos de Hertz y Boussinesq [16,17]. Estas teorías iniciales se desarrollaron con el objetivo de dar una solución al problema del contacto entre dos sólidos que se mantienen unidos mediante la aplicación de fuerzas. Están basadas en un comportamiento elástico y lineal entre dos sólidos.

A partir de estos modelos, ha surgido todo un campo de estudio sobre la problemática asociada al contacto entre sólidos a diferentes escalas, considerando diferentes efectos reales como la adhesión y la plasticidad.

La mecánica de contacto es un campo de estudio muy amplio, en esta sección solo se tratarán los modelos de contacto más relevantes para esta tesis doctoral.

2.1.1. Contacto elástico sin adhesión: teoría de contacto de Hertz

En 1882, Hertz planteó su conocida teoría del contacto, iniciando todo un campo de estudio asociado al problema de contacto entre sólidos. En esta teoría inicial, Hertz desarrolló la solución del problema de dos esferas elásticas de radios distintos R_1 y R_2 , que entran en contacto bajo la acción de una fuerza, F . Para ello, el modelo hertziano asume las siguientes hipótesis [16]:

- los sólidos que entran en contacto son elásticos y lineales, es decir, se cumple la ley de Hooke y la hipótesis de pequeñas deformaciones;
- el área que se forma en el contacto es circular y tiene unas dimensiones menores que las de los sólidos que entran en contacto;
- no existe rozamiento en la región de contacto entre ambos sólidos, de este modo, sólo se transmite una presión normal entre los mismos.

La solución hertziana permite establecer la relación existente entre la fuerza aplicada, F , el desplazamiento relativo entre los centros de las esferas, δ ; y el radio de contacto, a (Figura 1).

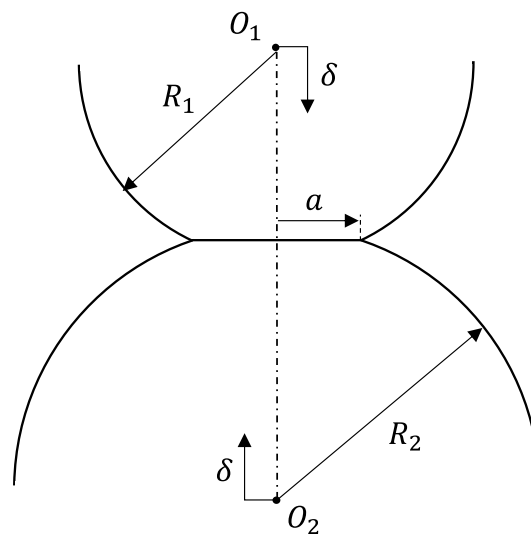


Figura 1: Esquema básico del contacto hertziano.

El radio de contacto, a , que se corresponde con el radio del área de contacto proyectada entre ambos sólidos se puede expresar según Hertz por la ecuación (1):

$$a = \left(\frac{FR^*}{K} \right)^{1/3} \quad (1)$$

donde R^* es el radio efectivo o radio combinado que es función del radio de los dos sólidos en contacto, y viene dado por la expresión (2):

$$R^* = \left[\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right]^{-1} \quad (2)$$

En la ecuación (2), el signo que afecta a las inversas de los radios es positivo si los centros de curvatura de ambos sólidos están en el lado opuesto respecto de la superficie de contacto. En caso contrario, el signo es negativo.

Por otra parte, el parámetro K contiene a la constante elástica del material y viene definido por la ecuación (3):

$$K = \frac{4}{3} E^* \quad (3)$$

siendo E^* el módulo elástico efectivo o módulo elástico combinado, que depende de los coeficientes de Poisson de la muestra y del indentador, ν y ν_i , y de los módulos elásticos de la muestra y del indentador, E y E_i , respectivamente, según la expresión (4):

$$E^* = \left[\frac{(1 - \nu^2)}{E} + \frac{(1 - \nu_i^2)}{E_i} \right]^{-1} \quad (4)$$

El caso particular en el que una de las dos esferas tiene un radio infinito, se corresponde con una indentación esférica sobre un semiespacio elástico, como se muestra de forma esquemática en la Figura 2. El indentador esférico de radio R_i , penetra sobre el semiespacio elástico bajo la acción de una fuerza normal, F , produciendo un desplazamiento δ .

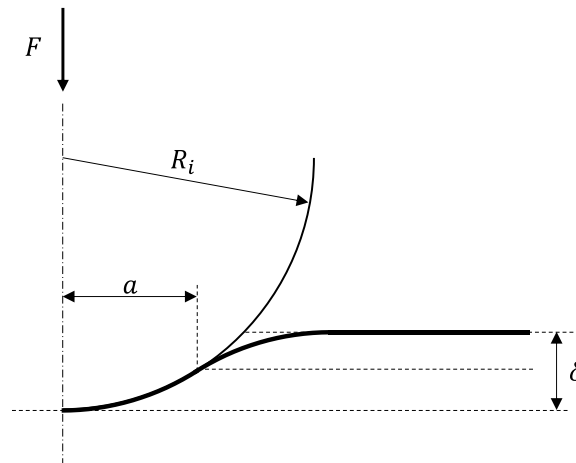


Figura 2: Representación esquemática del contacto de una esfera rígida sobre un plano elástico.

Además, el desplazamiento que sufre la superficie elástica en cada paso de la indentación se puede escribir en función del radio de contacto, según la expresión (5):

$$\delta = \frac{a^2}{R^*} \quad (5)$$

Hertz validó su teoría empleando un microscopio óptico, para medir los radios de contacto entre dos esferas de vidrio. Esta teoría, desarrollada en el siglo XIX, asume que los esfuerzos de tracción son nulos en la región de contacto. Es decir, no considera los efectos de adhesión entre los sólidos.

La presión media en el contacto, p_m , definida como la relación entre la fuerza aplicada y el área de contacto proyectada, puede escribirse usando las ecuaciones (1) y (5) como:

$$p_m = \frac{F}{\pi a^2} = \frac{K}{\pi} \left(\frac{a}{R^*} \right) = \frac{K}{\pi} \left(\frac{\delta}{R^*} \right)^{1/2} \quad (6)$$

Según esta ecuación, la presión media es función de la relación a/R^* , o bien δ/R^* . Las indentaciones esféricas que presentan el mismo valor para estas relaciones, se conocen como indentaciones geoméricamente similares y se caracterizan por proporcionar un mismo valor de presión media de contacto, lo cual resulta de especial interés para la estimación de la dureza en el caso del contacto elástico.

Los equipos experimentales suelen permitir la medida de fuerzas y desplazamientos. La relación entre F y δ puede obtenerse para el modelo de Hertz de la indentación esférica combinando las ecuaciones (1), (2), (3) y (5):

$$F = \frac{4}{3} E^* R^{*1/2} \delta^{3/2} \quad (7)$$

2.1.2. Contacto elástico con adhesión: modelos JKR, DMT y Maugis

Tras el primer modelo de contacto sin adhesión, la mecánica del contacto siguió su desarrollo teniendo en cuenta la adhesión entre sólidos, modificando así la teoría inicial planteada por Hertz.

Como es conocido, el comportamiento de cualquier gas, líquido o sólido viene determinado por las interacciones atómicas que rigen ese estado de la materia. Estas interacciones atómicas se pueden clasificar en fuertes y débiles, en función de la energía del enlace atómico. Las interacciones atómicas fuertes vienen dadas por:

- enlaces iónicos resultantes del traspaso de uno o más electrones de un átomo a otro;
- enlaces covalentes, como consecuencia de compartir electrones entre dos átomos;
- enlaces metálicos basados en una nube electrónica de electrones de la banda de conducción, que se mueven libremente entre átomos.

Por otro lado, las interacciones débiles se producen debido a:

- enlaces de hidrógeno que unen moléculas a través de átomos de hidrógeno pertenecientes a una de ellas;
- enlaces de Van Der Waals, propios de las interacciones electromagnéticas de dipolo-dipolo, que se producen entre átomos o moléculas que no tienen otros enlaces formados.

En líquidos y sólidos, la energía de cohesión está controlada por los enlaces atómicos. Para generar una nueva superficie, es necesario romper estos enlaces y cambiar así la configuración de los átomos que conforman dicha superficie.

Además de las fuerzas que mantienen la integridad de un medio pueden aparecer fuerzas de atracción entre las superficies de dos cuerpos próximos entre sí [18]. La adhesión es el término que identifica la fuerza o energía necesaria para separar dos cuerpos que están en contacto. Sin embargo, la determinación de un valor numérico que cuantifique la adhesión es una tarea compleja, debido a la existencia de numerosos factores influyentes [19], como la orientación cristalográfica de las superficies, la limpieza superficial, la temperatura, etc. [14].

Tener en cuenta los efectos de la adhesión, implica considerar tensiones de tracción dentro y fuera de la región de contacto, lo que da lugar a predicciones del área de contacto superiores a las del modelo de Hertz [18].

Bradley, en 1932, fue el primer autor en determinar el valor de la fuerza de adhesión entre una esfera rígida y un semiespacio rígido [20]. Dos años más tarde, Derjaguin obtuvo la misma expresión de la fuerza de adhesión para este problema [21], asumiendo que las interacciones entre los sólidos se reducen a las interacciones superficiales de los mismos. Así, la fuerza de superficies curvas es localmente la misma que se produce entre superficies planas e infinitas [12]. De esta forma, estos dos autores llegaron a la misma expresión de la fuerza de adhesión, F_{adh} , según la ecuación (8):

$$F_{adh} = 2\pi\omega R \quad (8)$$

siendo ω la energía de adhesión por unidad de área que se produce por la interacción superficial entre los sólidos que entran en contacto y R el radio de la esfera involucrada en el contacto.

Más tarde, en 1958, Johnson realizó una serie de estudios experimentales en los cuales hacía entrar en contacto dos superficies, con el objetivo de determinar la adhesión producida entre ambos. Sin embargo, no observó tal influencia salvo en materiales con muy poca rigidez como el indio o el plomo.

Posteriormente, Roberts y Kendall realizaron investigaciones sobre esferas de caucho y vidrio, respectivamente. En estos estudios, los autores analizaron la región de contacto que se producía al presionar una esfera sobre la otra. Demostraron que dicha región era mayor que la que predecía el modelo hertziano cuando las cargas aplicadas eran bajas, pero que a grandes cargas, las fuerzas de atracción no tenían apenas influencia y el modelo de Hertz era razonablemente preciso [22].

A partir de estos estudios previos, en 1971, Johnson, Kendall y Roberts plantearon su modelo de contacto (JKR) para dos esferas elásticas [22]. Este modelo de contacto elástico tiene en cuenta las tensiones de tracción dentro del área de contacto, aunque no considera las fuerzas de adhesión fuera del contacto entre los dos sólidos. En la Figura 3 se representa el contacto entre una esfera y un semiespacio elástico.

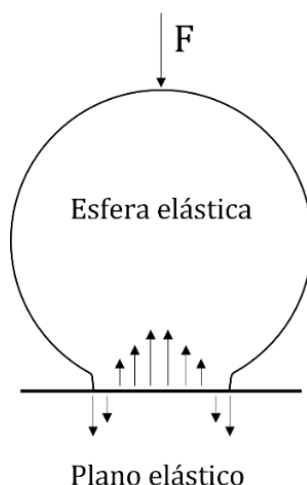


Figura 3: Esquema de la distribución de fuerzas atractivas y repulsivas según el modelo JKR.

El modelo de contacto JKR combina las expresiones del modelo de Hertz con el fenómeno de la adhesión, mediante un criterio energético, que se basa en establecer un balance entre el

trabajo realizado por la fuerza aplicada, F , la energía elástica almacenada y la energía de adhesión.

El modelo JKR permite determinar el radio de contacto y el desplazamiento según las expresiones (10) y (9), respectivamente:

$$a = \left[\frac{R}{K} \left(\sqrt{F_{adh}} + \sqrt{(F + F_{adh})^2} \right) \right]^{1/3} \quad (9)$$

$$\delta = \frac{a^2}{R} - \frac{4}{3} \sqrt{\frac{aF_{adh}}{RK}} \quad (10)$$

En estas expresiones el término F_{adh} , se corresponde con la fuerza de adhesión que se produce entre los sólidos que entran en contacto. Se puede determinar experimentalmente como la fuerza necesaria para separar ambos sólidos y en el modelo JKR viene dada por la siguiente expresión:

$$F_{adh} = \frac{3}{2} \pi \omega R \quad (11)$$

Johnson et al. validaron el modelo JKR con materiales con muy poca rigidez, como el caucho, concluyendo que el comportamiento de estos materiales se predecía de forma correcta con las expresiones desarrolladas. Sin embargo, los autores expusieron que esto no sucedía cuando aplicaban el modelo de contacto a materiales con una rigidez más elevada, como los metales, achacando esta discrepancia en los resultados a la rugosidad superficial, ya que las deformaciones que se producían entre metales eran muy pequeñas y estaban enmascaradas por este fenómeno [22].

De manera casi contemporánea, en 1975, Derjaguin, Muller y Toporov, desarrollaron su modelo de contacto (DMT) para determinar el comportamiento de dos esferas elásticas, a partir de los estudios previos que habían realizado estos mismos autores [23]. El modelo DMT establece que las fuerzas de adhesión actúan solamente fuera de la región de contacto y las fuerzas de repulsión son las responsables de la deformación [24]. En la Figura 4 se muestra el caso particular del contacto entre una esfera y un semiespacio elástico:

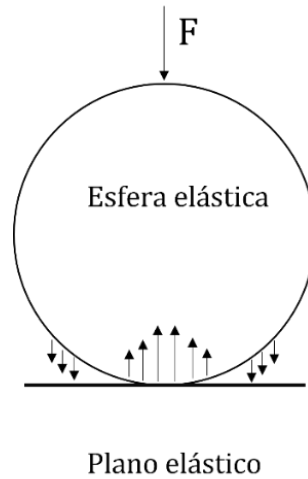


Figura 4: Esquema de la distribución de fuerzas atractivas y repulsivas según el modelo DMT.

El modelo DMT también asume las ecuaciones del modelo hertziano, pero considera la adhesión teniendo en cuenta la expresión (8), que ya había sido determinada. De esta forma, la relación entre el radio de contacto y el desplazamiento se puede describir según las ecuaciones (13) y (12):

$$a = \left[\frac{R}{K} (F + F_{adh}) \right]^{1/3} \quad (12)$$

$$\delta = \frac{a^2}{R} \quad (13)$$

Como se puede observar, las expresiones de los modelos JKR y DMT son modificaciones de las expresiones del contacto hertziano, que tienen en cuenta los fenómenos de adhesión y que hacen predicciones diferentes de los valores de fuerza de adhesión. En 1977, Tabor [25] propuso un parámetro, definido en la ecuación (14) para determinar la teoría más apropiada para cada contacto:

$$\mu = \left(\frac{R\omega^2}{(E^*)^2 z_0^3} \right)^{1/3} \quad (14)$$

donde z_0 es la distancia de equilibrio interatómico y el resto de las magnitudes han sido previamente definidas. El parámetro de Tabor se puede interpretar como la relación entre las deformaciones elásticas y el rango de acción de las fuerzas de adhesión [26].

Este planteamiento establece que los modelos de contacto DMT y JKR se corresponden con dos casos límite. Si los sólidos que entran en contacto son de baja rigidez, tienen grandes radios de curvatura y energías de adhesión elevadas, $\mu \rightarrow \infty$ y el modelo de contacto que describe mejor el problema sería el modelo JKR. Por el contrario, si los materiales son de elevada rigidez, con radios de curvatura pequeños y baja energía de adhesión, $\mu \rightarrow 0$ y el modelo más adecuado para describir esta interacción sería la teoría DMT [27,28].

Más tarde, en 1992, Maugis planteó un modelo de contacto basado en una ley de tipo Dugdale para la fuerza de adhesión [29]. De acuerdo con este modelo, la superficie es infinitamente rígida en compresión y la fuerza de tracción por unidad de área es constante y de valor σ_0 hasta que la separación alcanza un valor h_0 , a partir de la cual, la tensión de separación es nula. Los valores de σ_0 y h_0 se ajustan para que su producto coincida con la energía de adhesión por unidad de área ω . Esto se consigue, para un potencial LJ, eligiendo un valor de σ_0 para el que se cumple que $h_0 = 0.97z_0$. En la Figura 5 se representa la curva fuerza-separación para la modelo de Dugdale y se compara con la correspondiente a un modelo de Lennard-Jones, un potencial que se utiliza habitualmente para describir interacciones superficiales y que se describe en detalle en el apartado “2.3.1. Fundamentos de la dinámica molecular”.

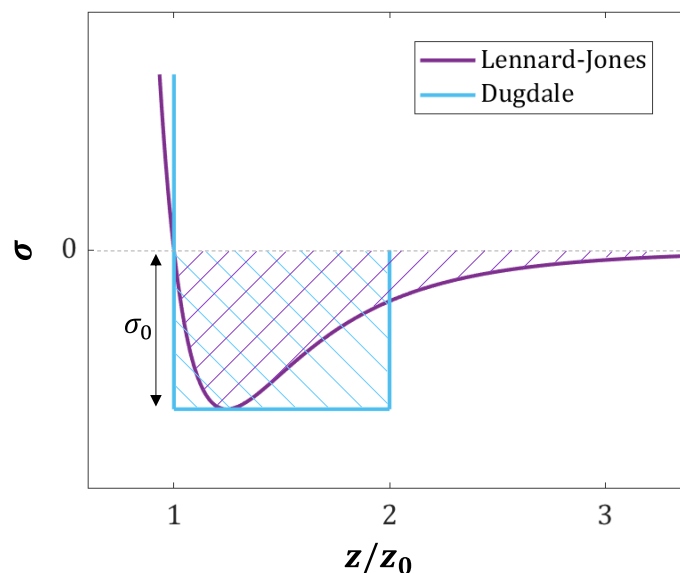


Figura 5: Modelo cohesivo de Dugdale y comparación con el modelo de Lennard-Jones.

Como se aprecia en la figura, el área sombreada (en azul para el modelo de Dugdale y en morado para el de Lennard-Jones) coincide con la energía de adhesión por unidad de área ω .

La zona de contacto en el modelo de Maugis está caracterizada por dos radios: el radio de contacto a , que delimita la región donde se mantiene el contacto entre los sólidos, siguiendo una distribución de presión de Hertz; y el radio c que marca el límite de acción de las fuerzas de adhesión, sobre el que actúa la tensión de adhesión. En el anillo entre a y c ($a < r < c$) las superficies se separan ligeramente una distancia que varía desde 0 hasta h_0 . La Figura 6 esquematiza la zona de contacto en el modelo de Maugis.

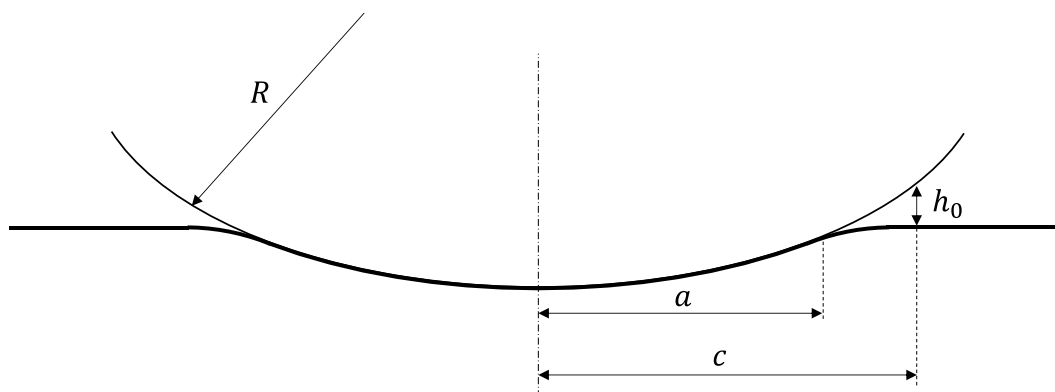


Figura 6: Esquema de la zona de contacto en el modelo de Maugis-Dugdale.

Con las hipótesis anteriores, el modelo de Maugis permite relacionar la fuerza y el desplazamiento con el radio de contacto a partir de las siguientes expresiones:

$$\bar{F} = \bar{a}^3 - \lambda \bar{a}^2 \left(\sqrt{m^2 - 1} + m^2 \tan^{-1} \sqrt{m^2 - 1} \right) \quad (15)$$

$$\bar{\delta} = \bar{a}^2 - \frac{4\lambda \bar{a}}{3} \sqrt{m^2 - 1} \quad (16)$$

donde el término m se corresponde con el cociente entre el radio de la zona cohesiva de la región de contacto, c , y el radio de contacto, a . Cuando $m = c/a \rightarrow 1$ el radio de la zona cohesiva y el radio de contacto son prácticamente iguales y se obtiene el modelo de contacto JKR. Sin embargo, cuando $m = c/a \rightarrow \infty$ el radio de la zona cohesiva es mucho mayor que el radio de contacto, obteniéndose la solución del contacto proporcionada por el modelo DMT.

Además, λ es un parámetro adimensional introducido por Maugis, que se define según la ecuación (17):

$$\lambda = 2\sigma_0 \left(\frac{R}{\pi K^2 \omega} \right)^{1/3} \quad (17)$$

Este parámetro se puede relacionar con el propuesto por Tabor según la expresión (18):

$$\lambda = 1.16\mu \quad (18)$$

El parámetro λ puede tomar cualquier valor entre 0.1 y 5, que son los valores límite que conducen a las teorías DMT y JKR, respectivamente.

Nótese que en las expresiones (15) y (16) aparecen las variables del radio de contacto \bar{a} , la fuerza \bar{F} , y el desplazamiento $\bar{\delta}$, en forma adimensional o normalizada. Estos parámetros se relacionan con los parámetros no normalizados según las ecuaciones (19), (20) y (21), respectivamente.

$$\bar{a} = a \left(\frac{4}{3\pi\omega R^2} \right)^{1/3} \quad (19)$$

$$\bar{F} = \frac{F}{\pi\omega R} \quad (20)$$

$$\bar{\delta} = \delta \left(\frac{K^2}{\pi^2\omega^2 R} \right)^{1/3} \quad (21)$$

A partir del modelo de contacto sin adhesión de Hertz y los posteriores modelos de contacto con adhesión, Johnson y Greenwood [30] construyeron un mapa de adhesión (Figura 7) en el que se representa la fuerza normalizada \bar{F} frente al parámetro λ y se localizan las zonas de aplicabilidad de cada modelo. El límite de la zona de contacto de Hertz viene determinado por una relación entre la fuerza de adhesión y fuerza aplicada de 0.05. El resto de los límites de las distintas teorías de contacto con adhesión se determinan a partir de la relación entre el desplazamiento elástico δ_a y el rango de acción de las fuerzas de adhesión h_0 ($\delta_a/h_0 < 0.05$ para el modelo DMT y $\delta_a/h_0 > 20$ para el modelo JKR).

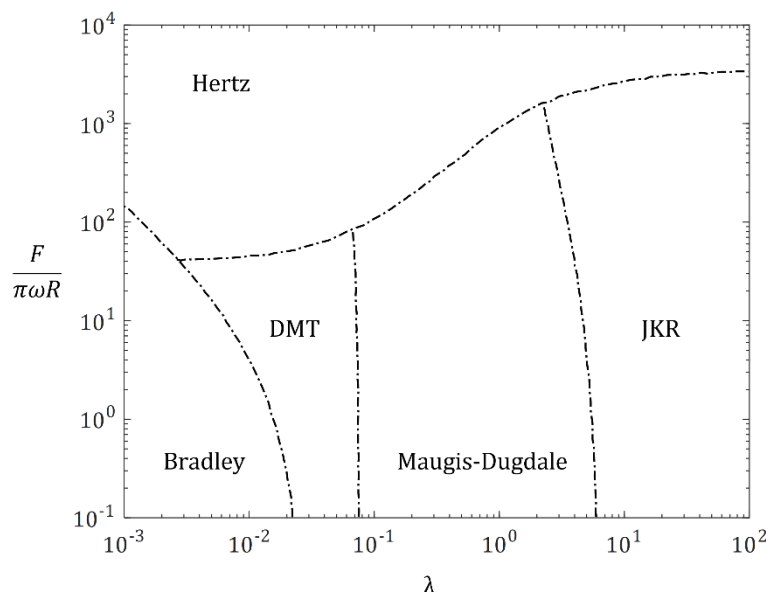


Figura 7: Mapa de adhesión de los modelos de contacto en función de λ (Johnson y Greenwood, 1997).

Como se puede observar, los modelos JKR y DMT proporcionan expresiones cerradas para dar una solución al problema de contacto entre sólidos elásticos. Frente a estas teorías, el modelo de Maugis ofrece una solución a este mismo problema en la región de transición entre las teorías límite, sin asumir previamente el alcance de las fuerzas de adhesión. Sin embargo, la aplicación directa de este modelo sobre los resultados experimentales obtenidos en cualquier ensayo de nanoindentación se torna muy compleja [31], dado que hay parámetros de difícil determinación experimental.

Carpick, Ogletree y Salmeron [32] plantearon una aproximación empírica (COS) al modelo Maugis. La aproximación COS determina la relación entre el radio de contacto y la fuerza (valores normalizados), generalizando las expresiones de los modelos JKR y DMT para definir el radio de contacto. Esta expresión es la que se muestra en la ecuación (22):

$$\frac{\bar{a}}{\bar{a}_{0(\alpha)}} = \left(\frac{\alpha + \sqrt{1 + \frac{\bar{F}}{\bar{F}_{ad(\alpha)}}}}{1 + \alpha} \right)^{2/3} \quad (22)$$

En esta expresión, $\bar{a}_{0(\alpha)}$ es el radio de contacto cuando la fuerza aplicada es nula, $\bar{F}_{ad(\alpha)}$ es la fuerza de adhesión normalizada en función de α y α es un parámetro adimensional cuyo valor está comprendido entre 0 y 1 que determina el grado de cercanía a las teorías límite de DMT

($\alpha = 0$) y JKR ($\alpha = 1$). Este valor de α se relaciona con el parámetro λ , definido en la ecuación (16), según la expresión empírica:

$$\lambda = -0.924 \ln(1 - 1.02\alpha) \quad (23)$$

La aproximación COS proporciona unos resultados muy próximos al modelo propuesto de Maugis-Dugdale [32], simplificando el proceso necesario para determinar el comportamiento mecánico de los sólidos que entran en contacto.

Un año más tarde, Piétrement y Troyon desarrollaron también una aproximación (PT) al modelo de Maugis basándose en la contribución de Carpick et al. [32], pero centrándose en la relación entre el desplazamiento y la fuerza aplicada en el caso de contacto [31]. Para ello, la aproximación PT generaliza las expresiones del desplazamiento que definen los modelos JKR y DMT, y determina la expresión (24):

$$\bar{\delta} = \frac{\bar{a}_{0(\alpha)}^2}{R} \left[\left(\frac{\alpha + \sqrt{1 + \frac{\bar{F}}{\bar{F}_{ad(\alpha)}}}}{1 + \alpha} \right)^{\frac{4}{3}} - S_{(\alpha)} \left(\frac{\alpha + \sqrt{1 + \frac{\bar{F}}{\bar{F}_{ad(\alpha)}}}}{1 + \alpha} \right)^{\frac{2\beta(\alpha)}{3}} \right] \quad (24)$$

En este caso, α se relaciona con la variable λ , según la expresión (25):

$$\lambda = -0.913 \ln(1 - 1.018\alpha) \quad (25)$$

En la expresión (24), los términos de la fuerza de adhesión y radio de contacto a carga nula normalizados y los parámetros $S_{(\alpha)}$ y $\beta_{(\alpha)}$ dependen directamente del valor de α . Estos parámetros se pueden determinar a través de las expresiones empíricas (26), (27), (28) y (29):

$$\bar{a}_{0(\alpha)} = -0.451\alpha^4 + 1.417\alpha^3 - 1.365\alpha^2 + 0.950\alpha - 1.264 \quad (26)$$

$$\bar{F}_{ad(\alpha)} = 0.267\alpha^2 - 0.767\alpha + 2.000 \quad (27)$$

$$S_{(\alpha)} = -2.160\alpha^{0.019} + 2.7531\alpha^{0.064} + 0.073\alpha^{1.919} \quad (28)$$

$$\beta_{(\alpha)} = 0.516\alpha^4 - 0.683\alpha^3 + 0.235\alpha^2 + 0.429\alpha \quad (29)$$

Estas dos aproximaciones, PT y COS, permiten determinar la solución al problema de contacto entre dos sólidos elásticos con un error pequeño en comparación con la solución que proporciona el modelo de Maugis. La utilización de una u otra dependerá de la disponibilidad de datos en cada caso particular.

2.1.3. Otros modelos de contacto

Además de los modelos expuestos en la sección “2.1.2. Contacto elástico con adhesión: modelos JKR, DMT y Maugis”, existen numerosas contribuciones de otros autores en las que se proponen modelos alternativos para caracterizar el contacto y los fenómenos tribológicos.

Debido a la problemática asociada a la aplicación del modelo de Maugis a ensayos experimentales, Greenwood y Johnson desarrollaron un método alternativo a este modelo [33]. El modelo doble-Hertz desarrollado por estos autores, considera las presiones del contacto de Hertz y las combina con la tensión de adhesión que se produce en la región de contacto, dando lugar a una distribución doble de Hertz. En este modelo, la fuerza aplicada y el desplazamiento se definen según las ecuaciones (30) y (31):

$$F = \frac{4 E^*}{3 R} [a^3 - k(c^3 - a^3)] \quad (30)$$

$$\delta = \frac{a^2}{R} - k \left(\frac{c^2}{R} - \frac{a^2}{R} \right) \quad (31)$$

donde k se selecciona para mantener fijos los valores de la tensión σ_0 y de la energía superficial γ .

El modelo de doble-Hertz determina la distribución de presión en función del punto analizado, teniendo en cuenta si este punto se encuentra en la región del radio de contacto o en la región entre el radio de contacto y el radio cohesivo. En este estudio, Greenwood y Johnson validaron su modelo numéricamente y concluyeron que los resultados proporcionados por este modelo y el modelo de Maugis son muy similares, aunque es más apropiado el modelo de doble-Hertz cuando el contacto entre sólidos es seco. La principal ventaja de este modelo propuesto es la sencillez de las expresiones utilizadas y las

posibilidades de extender los modelos de contacto con adhesión a problemas donde el comportamiento de los materiales sea viscoelástico [33].

El modelo de doble-Hertz fue extendido por Jin et al. para determinar la zona cohesiva del contacto adhesivo [34]. Con este fin, modificaron las expresiones del modelo de doble-Hertz y realizaron simulaciones numéricas variando el parámetro de Tabor que incluía las zonas límites de los modelos JKR y DMT. En este estudio, los autores también concluyeron que el parámetro de Tabor es independiente de la fuerza de adhesión para los sólidos de Gibson, es decir, materiales isótropos e incompresibles.

Por otro lado, Borodich y Galanov desarrollaron un método indirecto de análisis (BG) de los datos experimentales en el rango elástico de una indentación esférica [35,36]. El método BG analiza problemas de contacto regularizando todos los datos experimentales, incluso aquellos que están mal planteados, obteniendo incertidumbres experimentales. En este estudio, los autores consideran diferentes efectos que influyen en el contacto entre el indentador esférico y la muestra, como la rugosidad de las superficies en contacto, la química de la superficie analizada, el desgaste del sensor de detección de la profundidad de indentación, etc.

Sin embargo, para poder utilizar el método BG, es necesario seleccionar un modelo de contacto previo que determine el comportamiento del material para definir una ecuación analítica. Los modelos que se pueden seleccionar son el método JKR y DMT, ya que sus expresiones son cerradas. Sin embargo, la aplicación del método de Borodich y Galanov no es posible en teorías de transición entre contactos como el modelo de Maugis-Dugdale. Por lo tanto, el método BG resulta de gran utilidad para analizar los ensayos experimentales de indentación esférica cuando se tratan con materiales cuyo comportamiento se puede aproximar con los modelos límite JKR o DMT, pero no es adecuado cuando el mejor modelo de contacto que describe esta interacción no se conoce previamente.

En los casos anteriores, los modelos de contacto y las diferentes aproximaciones dan una solución al contacto entre una esfera y un plano liso elástico, sin tener en cuenta los defectos superficiales de los materiales a analizar. Sin embargo, las superficies se encuentran compuestas de pequeñas irregularidades que afectan al contacto entre el indentador y la superficie, pese al tratamiento superficial que tengan. Esta rugosidad superficial, que ya había sido evidenciada por diversos autores, afecta a los resultados de los modelos de contacto, dado que, en esta región entre el indentador y el plano elástico, se producen múltiples contactos de cada una de las asperezas que conforman el perfil de rugosidad y el indentador. En este sentido, se han desarrollado diferentes modelos de contacto para tener en cuenta el efecto de las asperezas.

Greenwood y Williamson [37] fueron los primeros autores en plantear un modelo (GW) de múltiples contactos. A cada superficie rugosa, se le puede asignar una superficie lisa situada en el plano medio de las asperezas. La altura de las asperezas se determina desde un plano de referencia como indica la Figura 8:

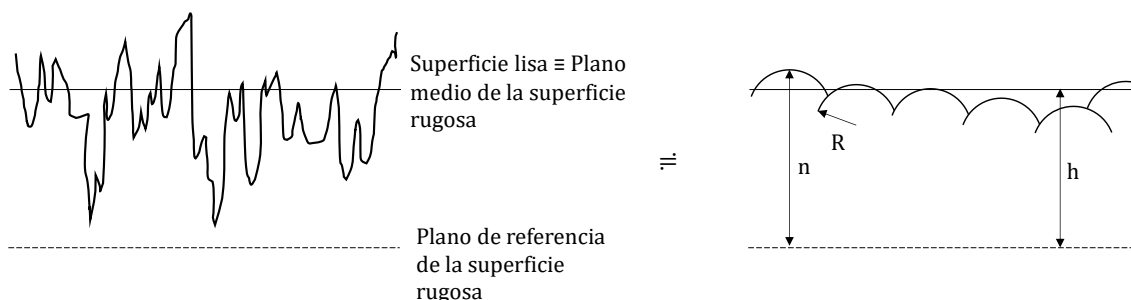


Figura 8: Representación esquemática de una superficie rugosa según Greenwood y Williams y su modelo equivalente de asperezas.

En el modelo GW, los autores establecieron que todas las irregularidades de la superficie son esferas con el mismo radio, pero tienen diferentes alturas que se pueden expresar mediante una distribución estadística. El contacto entre la superficie rugosa y el indentador se produce cuando la altura de estas irregularidades superficiales, n , supera el valor de la distancia entre el plano de referencia y la superficie lisa coincidente con el plano medio de las asperezas, h . El desplazamiento se describe según la expresión (32):

$$\delta = n - h \quad (32)$$

El número de asperezas que se encuentran en el contacto, N , se puede describir a través de la densidad de las irregularidades η , el área nominal A , y la función de la distribución de alturas de las asperezas $\varphi(n)$, según la expresión (33):

$$N = \eta A \int_h^{\infty} \varphi(n) dn \quad (33)$$

Teniendo en cuenta las expresiones (32) y (33), el modelo GW emplea las expresiones del contacto elástico de Hertz para determinar la fuerza total en el contacto teniendo en cuenta el número de asperezas, según la expresión (34):

$$F = \frac{4}{3} \eta A E^* \sqrt{R} \int_h^\infty (n - h)^{3/2} \varphi(n) dn \quad (34)$$

A partir de este primer modelo de múltiples contactos, otros autores han contribuido también con modelos estadísticos para determinar el comportamiento del contacto cuando se considera esta rugosidad superficial [38].

Otros autores han estudiado la contribución de la deformación plástica en el contacto de las superficies rugosas. Song et al. [39] realizaron simulaciones numéricas con el objetivo de estudiar el efecto la deformación de una aspereza sobre el resto de la distribución de irregularidades de la superficie. En este estudio, los autores emplean el modelo GW modificado, para incluir la plasticidad en el modelo.

En otros casos, se ha estudiado el contacto para diferentes distribuciones de alturas de asperezas. Borodich et al. [40] realizaron ensayos de rayado a micro y nano escala, sobre superficies con distribución de asperezas gaussianas y fractales. Estos autores determinaron que este tipo de distribuciones de alturas, no predicen los valores experimentales obtenidos. Por este motivo, estos modelos no consiguen determinar de manera correcta las propiedades del material ensayado.

Por otro lado, el efecto de la rugosidad también ha sido desarrollado teniendo en cuenta los efectos de la adhesión. Fuller y Tabor [41] realizaron estudios con esferas de caucho y una superficie de polimetilmetacrilato rugosa. Desarrollaron su modelo de contacto para superficies rugosas asumiendo, igual que el modelo GW, que la superficie está compuesta de irregularidades con el mismo radio y distintas alturas que se describen mediante una distribución gaussiana. Sin embargo, Fuller y Tabor aplicaron el modelo JKR a cada aspereza individual, dando lugar a unos resultados bastante aproximados entre el modelo y la experimentación. Posteriormente, Ciavarella et al. [42] realizaron simulaciones para determinar el efecto de la distribución gaussiana en la rugosidad utilizando el modelo de Fuller y Tabor. En este estudio, los autores determinaron que las pequeñas desviaciones de este modelo ideal producen efectos de la adhesión en el contacto muy relevantes.

Greenwood también analizó el modelo de Fuller y Tabor de adhesión en superficies rugosas [43], determinando las limitaciones del modelo en función del parámetro de Tabor, concluyendo que el modelo no predice adecuadamente los resultados experimentales para valores del parámetro inferiores a 100.

En función del tipo de material, también se han empleado los modelos de contacto de Bradley, DMT y JKR considerando los múltiples contactos cuando se tienen superficies rugosas y se ha determinado su validez mediante estudios numéricos donde se imponen las propiedades macroscópicas de los materiales [44–46].

En este sentido, Perni y Prokopovich [47] plantearon una distribución de asperezas que no eran perfectamente semiesféricas en una superficie rugosa. Los ensayos experimentales se realizaron sobre un tejido biológico y PVC. Por este motivo, los autores aplicaron el modelo JKR para determinar el comportamiento de estas muestras, concluyendo que la distribución de asperezas planteada conseguía proporcionar unos resultados muy parecidos a los experimentales.

Violano y Afferrante [46] también emplearon los modelos de contacto para determinar el comportamiento de superficies rugosas, mediante simulaciones numéricas. En este caso, el desarrollo del modelo de contacto DMT se realizó asumiendo que no hay interacción de adhesión en la región de contacto. Además, los autores emplearon también la aproximación de Maugis al modelo DMT, aplicándolo en cada aspereza de la superficie rugosa. Violano y Afferrante modificaron las expresiones del contacto teniendo en cuenta la distribución de las alturas de las asperezas e introdujeron una fuerza de adhesión dependiente del espacio que ocupa la rugosidad. En este estudio, se concluyó que el modelo DMT modificado para superficies rugosas tiene una gran concordancia con los valores que se encuentran en literatura. Sin embargo, la aproximación de Maugis al modelo DMT tiene cada vez más discrepancias cuando el parámetro de Tabor se acerca a la unidad.

Parece, por lo tanto, que la validez de los modelos de contacto modificados que consideran el efecto de las asperezas depende en gran medida de la geometría y configuración de la distribución de las irregularidades. Además, la concordancia de estos modelos con los ensayos experimentales viene condicionada por la elección previa del modelo correcto de adhesión entre las superficies de contacto. Circunstancia que no siempre se puede garantizar.

2.2. Tratamiento del contacto a escala atómica: indentación entre dos sólidos

2.2.1. La técnica de nanoindentación

Actualmente, la técnica de nanoindentación es la herramienta más utilizada para determinar las propiedades mecánicas de los materiales a escalas de micro o nanómetros. Esta herramienta es una de las pocas alternativas que existen cuando el volumen del material es muy reducido, dado que las cargas aplicadas están en el orden de miliNewtons (10^{-3}) hasta nanoNewtons (10^{-9}). El procedimiento estándar de extracción de resultados de los ensayos de indentación permite obtener el módulo elástico y la dureza del material ensayado [48–50].

La técnica de nanoindentación tiene sus orígenes en la indentación instrumentada, en la que se dispone de un indentador de geometría conocida, generalmente esférico o piramidal, que penetra el material a estudiar. Estos ensayos se caracterizan por registrar de manera continua los valores de fuerza y desplazamiento que experimenta el indentador durante el ciclo de carga y descarga. Durante el proceso de carga, el indentador entra en contacto con la muestra y alcanza un valor máximo de penetración. Durante el ciclo de descarga, se retira progresivamente el indentador de la muestra. De esta forma, se obtienen curvas fuerza-desplazamiento, de donde se pueden obtener las propiedades del material ensayado aplicando los modelos de contacto del continuo.

Tradicionalmente, el problema entre dos sólidos que entran en contacto ha sido tratado con la teoría del contacto elástico de Hertz, que permite establecer una relación entre la fuerza aplicada, el desplazamiento y el radio de contacto que se forma entre ambas superficies [51–55]. Considerando la expresión (7) de la sección “2.1.1. Contacto elástico sin adhesión: teoría de contacto de Hertz”, es posible describir el desplazamiento en función de la fuerza aplicada en un proceso de indentación esférica, lo que permite expresar de forma matemática el ciclo de indentación esférico en un caso de contacto elástico (Figura 9). En este caso, tanto el ciclo de carga como el ciclo de descarga muestran el mismo recorrido, dado que no se producen deformaciones permanentes en la muestra ensayada.

Tal y como establece la ecuación (7) la relación entre la fuerza y el desplazamiento aplicado no depende del tamaño de la huella. Esto hace que la técnica de indentación instrumentada se pueda aplicar a cualquier escala. Por ello, el modelo de contacto hertziano también se ha empleado para determinar las propiedades mecánicas a escala nanométrica y a escala atómica, constituyendo lo que se conoce como técnica de nanoindentación [52–54,56–59]. En

todos estos trabajos, los modelos empleados contemplan únicamente el contacto elástico del material, que viene caracterizado por una misma curva fuerza-desplazamiento para el ciclo de carga y de descarga.

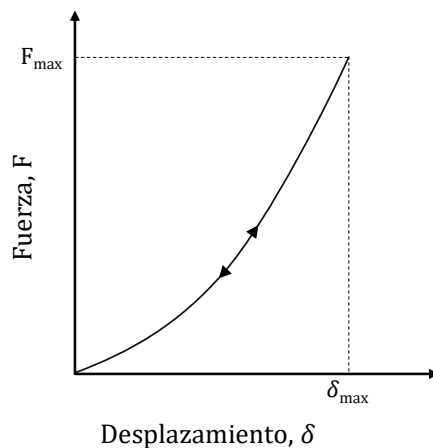


Figura 9: Representación teórica de un ciclo de indentación elástica.

Sin embargo, cuando las indentaciones alcanzan penetraciones relevantes, el material puede plastificarse. Cuando se alcanza la condición de plastificación la rama de carga y la de descarga de la curva fuerza-desplazamiento no coinciden, presentando una forma como la que se muestra esquemáticamente en la Figura 10. Es decir, la rama de carga del proceso es elasto-plástica, por lo que no se pueden aplicar los modelos del contacto elástico en este ciclo [60]. No obstante, se ha podido constatar que, en un proceso de recarga, la nueva curva sigue el camino trazado por la descarga del ciclo anterior. Por consiguiente, puede asumirse que el proceso de descarga se produce de forma elástica, pudiendo aplicar las ecuaciones del contacto elástico.

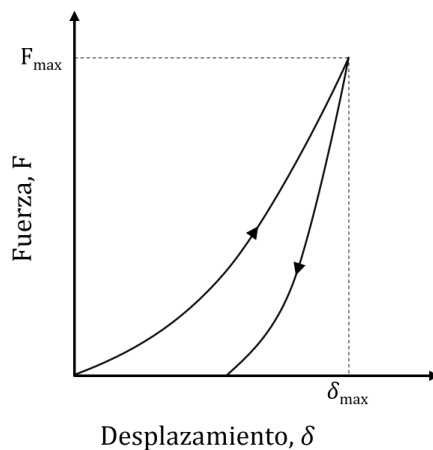


Figura 10: Representación teórica de un ciclo de indentación completo.

Dado que el proceso de recarga se realiza sobre una huella residual producida por la plastificación del ciclo anterior, es necesario modificar las expresiones del contacto elástico, haciéndolas dependientes de un radio combinado, R^* , en lugar del radio del indentador, R_i . Determinar este parámetro es complejo debido a que depende de la huella residual de la indentación de acuerdo con la ecuación (5). Esto dificulta el uso de la ecuación (7) para poder estimar el valor del módulo elástico del material indentado a partir del registro de fuerza-desplazamiento. Oliver y Pharr desarrollaron un método que permite obtener las propiedades elásticas del material sin necesidad de calcular el radio combinado [61]. El método se fundamenta en la descarga lineal que se obtiene en los ensayos de indentación instrumentada con un indentador cilíndrico plano en el que el área de contacto permanece constante. En estos ensayos, la pendiente de la descarga, S , (Figura 11) se relaciona con el módulo elástico combinado a través del radio de contacto constante, a :

$$S = 2E^*a \quad (35)$$

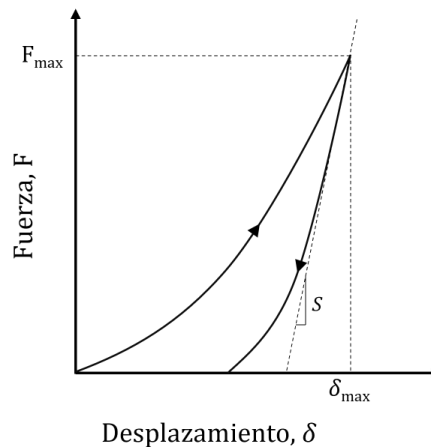


Figura 11: Representación teórica de un ciclo de indentación completo, teniendo en cuenta la pendiente en la rama de descarga del proceso.

Aplicando esta idea a los ensayos realizados con un indentador con otra geometría, es posible emplear la misma relación en la que S se determina a partir de la pendiente de la rama de descarga en el punto de carga máxima, representando la rigidez de contacto como:

$$S = \frac{dF}{d\delta} = 2E^*a = \frac{2}{\sqrt{\pi}}E^*\sqrt{A} \quad (36)$$

siendo E^* el módulo efectivo combinado y A el área de contacto proyectada. Esta área de contacto depende de la geometría del indentador y de la profundidad de penetración, y suele

determinarse a partir de un proceso de calibración sobre un material patrón de módulo elástico conocido. Este proceso de calibración permite generar una función que relaciona el área de contacto en función de la penetración. De esta manera, es posible estimar el módulo elástico conociendo el área de contacto, A , y la rigidez de contacto, S , según la expresión (37):

$$E^* = \frac{\sqrt{\pi} S}{2 A} \quad (37)$$

Adicionalmente, los ensayos de nanoindentación permiten determinar la dureza del material, H , definida como la resistencia que ofrece un material a ser penetrado o presentar deformaciones permanentes [62]. La dureza de un material se puede determinar considerando la presión media en la región de contacto a carga máxima:

$$H = \frac{F_{max}}{A} \quad (38)$$

Nótese que el área de contacto se determina a partir de la geometría del indentador, asumiendo que no sufre una deformación severa en el proceso de indentación y que no se producen fenómenos de apilamiento (pile up) o hundimiento (sink in) en torno a la punta.

El apilamiento (pile-up) o hundimiento (sink-in) del material indentado en la región de contacto con el indentador, son fenómenos producidos por la deformación plástica del material durante el proceso de indentación [63]. El grado de acumulación de material o falta de este en las inmediaciones del indentador dependen de la relación entre el módulo elástico, E , y el límite elástico, Y , del material. De esta forma, cuando el cociente E/Y es elevado, cabe esperar que se produzcan fenómenos de apilamiento. Por el contrario, cuando el cociente E/Y es bajo, las deformaciones plásticas quedan confinadas dentro del área de contacto.

Estos fenómenos afectan de forma muy significativa a la estimación del radio de contacto pudiéndose alcanzar hasta variaciones del 60% [64].

Como se deduce de los párrafos anteriores, esta herramienta experimental permite extraer mucha información del material como el módulo elástico, la dureza, o incluso, el índice de endurecimiento o la tenacidad de fractura. Para determinar todas estas propiedades del material ensayado es necesario aplicar los modelos de comportamiento basados en la teoría del continuo. Sin embargo, el análisis de estos datos debe ser cuidadoso ya que, en escalas muy pequeñas las características microestructurales del material como la distribución de

dislocaciones o la estructura de grano, tienen dimensiones comparables a los rangos de las mediciones efectuadas [50].

2.2.2. Singularidades de la indentación a escala atómica

La técnica de nanoindentación ha permitido un gran avance en la caracterización de materiales a escalas muy reducidas, como se ha comentado en el apartado anterior. Sin embargo, las predicciones de los modelos del continuo suelen tener ciertas desviaciones respecto de los resultados experimentales cuando se trasladan a ensayos de nanoindentación a escala atómica. Principalmente, estas discrepancias se pueden clasificar en dos tipos: los errores asociados a la experimentación y los fenómenos que se manifiestan a escala atómica, que de manera general en los ensayos macroscópicos no suelen ser relevantes.

Dentro de las fuentes de error asociados a las mediciones experimentales, la principal causa de desviaciones en los resultados se suele producir por la dificultad en la estimación directa del área de contacto [50], por las imperfecciones de las superficies reales y por la complejidad del contacto inicial. Cuando los valores de desplazamiento son muy bajos, la tolerancia con la que se define este valor inicial puede proporcionar una gran fuente de error. Otros aspectos que influyen en las medidas experimentales de indentación a nanoescala son las desviaciones entre la geometría ideal del indentador y la geometría real o los efectos debidos a la deformación plástica como el apilamiento (pile up) o hundimiento (sink in) del material indentado alrededor de la región de contacto. Aunque estos dos fenómenos no son específicos de la escala atómica, son más influyentes en este rango.

Por otro lado, es necesario tener en cuenta los factores asociados al comportamiento real de los materiales, independientemente del grado de precisión experimental. Es conocido, por ejemplo, que los efectos de la anisotropía y la heterogeneidad de los materiales afecta de manera directa a la determinación de sus propiedades mecánicas, debido a la orientación cristalográfica y a los defectos asociados a los materiales, respectivamente. Estos fenómenos que han sido estudiados y ampliamente validados a escala macroscópica, también se producen a escala microscópica.

Adicionalmente, existen efectos propios de la escala de ensayo [13,65]. Uno de los fenómenos que más se ha observado es el efecto del tamaño de la indentación, convirtiéndose en un factor determinante en la estimación de la dureza de los materiales. Numerosas contribuciones ya habían evidenciado que cuando se reduce el tamaño de la indentación, la dureza medida se ve incrementada, especialmente a escala micrométrica, en comparación con los valores

obtenidos de los ensayos macroscópicos. Este endurecimiento del material se debe a la nucleación de las dislocaciones que se generan en la región plástica, provenientes de los propios defectos del material y las que provoca la geometría del indentador durante el proceso de indentación. Estas dislocaciones generadas en el material para acomodar la deformación inducida por el indentador durante el proceso de penetración, se denominan dislocaciones geoméricamente necesarias y no tienen efecto relevante a escalas mayores.

Nix y Gao [66] demostraron que los efectos del tamaño de indentación en metales cristalinos se puede modelizar matemáticamente utilizando este concepto de dislocaciones geoméricamente necesarias. Para ello, los autores definen la densidad de dislocaciones geoméricamente necesarias cuando el indentador es cónico, según la expresión (39):

$$\rho_g = \frac{3}{2b\delta} \tan^2 \theta \quad (39)$$

En la ecuación (39) δ es la penetración, b es el vector de Burgers y θ es el ángulo del indentador cónico.

El modelo de Nix y Gao proporciona la dureza del material para una penetración, δ , dada, teniendo en cuenta la dureza límite que tendría el material para una penetración infinita, según la expresión (40):

$$\frac{H}{H_0} = \sqrt{1 + \frac{\delta^*}{\delta}} \quad (40)$$

donde H es la dureza del material, H_0 es la dureza que se obtendría sin tener efecto de las dislocaciones geoméricamente necesarias y δ^* es el desplazamiento teniendo en cuenta la dependencia de la profundidad de penetración con la dureza y la distribución de dislocaciones, ρ_g .

El modelo de Nix y Gao se validó realizando indentaciones sobre monocristales de cobre y cobre policristalino, y asumiendo que estos materiales obedecen una ley tensión-deformación plástica de tipo Hollomon. Otros autores también han reportado un efecto similar sobre indentaciones esféricas [67].

Otro de los fenómenos que cobran especial relevancia a escala atómica es la rugosidad superficial de los sólidos que entran en contacto. Como ya se desarrolló en la sección "2.1.3. Otros modelos de contacto", fueron muchos los autores que contemplaron que la presencia

de irregularidades en la superficie a ensayar afecta de manera directa a la medición del radio de contacto obtenido, provocando desviaciones en los resultados de las propiedades mecánicas finales.

La rugosidad superficial de un material se puede caracterizar por un parámetro, Γ , según la ecuación (41):

$$\Gamma = \frac{h_s R_i}{a_s^2} \quad (41)$$

Siendo h_s la altura máxima de la distribución de las asperezas de la superficie rugosa, R_i el radio del indentador y a_s el radio de contacto en una superficie lisa. Como se puede observar en esta expresión, este parámetro que define la rugosidad superficial de un sólido es directamente proporcional al radio del indentador y, a su vez, es inversamente proporcional al cuadrado del radio de contacto que tendría esa misma superficie sin asperezas. Por lo tanto, cuanto mayor es la relación R_i/a_s^2 , mayor es el parámetro Γ . A escala atómica, este efecto cobra una especial relevancia teniendo en cuenta los órdenes de magnitud de las fuerzas y de las dimensiones del contacto.

Tanto el efecto del tamaño de la indentación como la rugosidad superficial son fenómenos que tienen un efecto determinante en la medida de las propiedades mecánicas.

Además, a esta escala, los efectos que producen las fuerzas de interacción atómicas o moleculares cobran un papel muy relevante, dando lugar a los fenómenos de adhesión y fricción entre materiales [26,47]. El fenómeno de la adhesión modifica los registros de las curvas fuerza-desplazamiento obtenidas en un ensayo de indentación, como se muestra en la Figura 12, contribuyendo a que, incluso en algunas ocasiones, se forme un ciclo de histéresis entre las ramas de carga y descarga. Cuando el indentador se aproxima a la superficie a ensayar, los átomos de la muestra metálica se ven atraídos por los átomos del indentador, registrándose fuerzas con valor negativo. Durante el proceso de descarga, se produce también este registro de fuerzas negativas que se corresponde con la fuerza necesaria para separar los átomos que han entrado en contacto debido a este proceso. Los valores de las máximas fuerzas de atracción registradas durante la rama de carga, F_{adh}^{carga} , y durante la rama de descarga, $F_{adh}^{descarga}$, son medidas experimentales que caracterizan la adhesión.

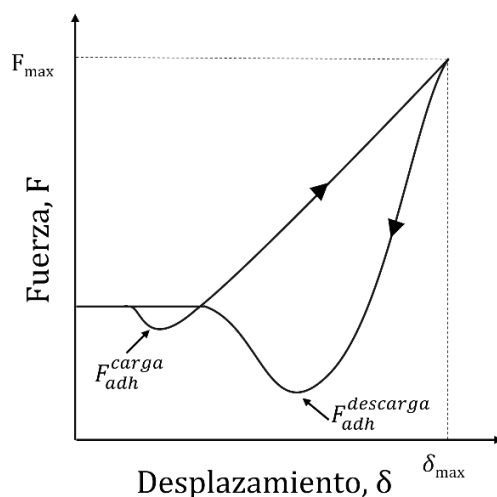


Figura 12: Representación teórica de un ciclo de indentación completo con los efectos de la adhesión.

La magnitud de la fuerza de adhesión puede registrarse mediante ensayos de nanoindentación empleando equipos capaces de medir fuerzas del orden de los nN y desplazamientos de Å. Los microscopios de fuerzas atómicas (AFM), son capaces de registrar estas fuerzas de magnitudes tan pequeñas y han supuesto un impulso importante en el estudio de los fenómenos de adhesión. A partir de los registros de fuerza y desplazamiento, pueden aplicarse los modelos del continuo, como el modelo JKR o el DMT, para obtener las propiedades del sistema en contacto, en particular, la energía de adhesión.

Existen numerosos artículos que caracterizan materiales como polímeros o geles mediante ensayos de nanoindentación con AFM [15,68,69]. Estos estudios suelen aplicar el modelo de JKR para determinar las propiedades mecánicas del material ensayado, obteniendo un grado muy alto de acuerdo entre la predicción del modelo y los resultados experimentales. Esto es así, debido al tipo de materiales ensayados, caracterizados por valores de rigidez muy bajos y una gran energía de adhesión.

Sin embargo, el estudio de la adhesión de metales a escala micrométrica o a nanoescala no es está tan desarrollado como con otros materiales. Pashley et al. realizaron estudios sobre la adhesión y la dureza sobre capas monocristalinas de níquel mediante ensayos de microindentación [70]. Estos ensayos se realizaron con un indentador de tipo Berkovich de tungsteno en capas de níquel con orientación cristalográfica (111) y con dos monocapas de óxido. Los autores destacan la dificultad de la caracterización del comportamiento de los metales, ya que la deformación es principalmente plástica y los procesos asociados a este fenómeno son altamente irreversibles, debido a la alta energía que tienen los enlaces metálicos.

Morales-Rivas et al. [71] estudiaron las propiedades mecánicas y los mecanismos de deformación de la nanoestructura de bainita con un AFM. En este estudio se observaron los efectos de la adhesión entre el sustrato indentado y la punta de AFM, pero el estudio del comportamiento de este metal se simplificó aplicando el modelo de Hertz. Bigl et al. [72] analizaron el efecto de los residuos de elementos inorgánicos en la deformación plástica local de dos capas delgadas de cobre, pero se ignoró el efecto de la adhesión en los resultados obtenidos.

Existen otros trabajos donde se considera el efecto de la adhesión en el contacto de superficies rugosas, o en el análisis de la fricción en la nanoindentación [73]. Lin et al. [74] estudiaron el efecto de la rugosidad superficial en la adhesión de capas delgadas de cobre con diferentes espesores. En este estudio se obtuvieron las curvas fuerza-desplazamiento del ciclo de indentación con un AFM. Para determinar el efecto de la rugosidad, se desarrollaron análisis numéricos y teóricos del contacto basados en el modelo JKR.

Birleanu et al. [75] analizaron el efecto del espesor en el comportamiento mecánico y nanotribológico de las capas delgadas de Cr, Ni, Ti y Pt, mediante ensayos de nanoindentación en AFM utilizando una punta tipo Berkovich. En este estudio, se determinaron los valores de la energía de adhesión según las expresiones proporcionadas por los modelos JKR y DMT.

Cabe destacar que los estudios experimentales a una escala atómica real son verdaderamente complejos, debido a las limitaciones experimentales. Jacobs y Carpick [76] obtuvieron medidas del área de contacto en un ensayo de indentación de AFM sobre un sustrato de silicio dentro de un microscopio electrónico de transmisión (TEM). Los datos del área de contacto que obtuvieron Jacobs y Carpick tenían una gran incertidumbre asociada y, en esencia, proporcionaban una imagen en 2D de la superficie de contacto. Sin embargo, estos resultados fueron empleados por Chen [77], que los comparó con modelos de contacto basados en mecánica cuántica y simulaciones de dinámica molecular. En este trabajo se puso de manifiesto la dificultad para explicar con modelos del continuo la diferencia entre las ramas de carga y descarga en una indentación a escala atómica. Además, en este trabajo determinaron que, pese a que los modelos del continuo asumen un valor constante de la energía de adhesión en el contacto, los resultados obtenidos indicaban un cambio de este valor con la presión y las reacciones químicas producidas en el contacto.

2.3. Herramientas de simulación atómica: dinámica molecular

Frente a la problemática antes descrita, el constante desarrollo de las tecnologías de computación ha favorecido el incremento del uso de las herramientas numéricas para el análisis del comportamiento de distintos sistemas y materiales. Estas herramientas permiten estudiar el comportamiento que tendrían materiales y elementos en diversos escenarios, incluso en aquellos que no son fácilmente reproducibles de forma experimental por las condiciones a las que se encuentran sometidos [78–80].

A escala atómica, el comportamiento de un sistema de moléculas o átomos no relativistas puede describirse con la mecánica cuántica, resolviendo la correspondiente ecuación de Schrödinger dependiente del tiempo [81]:

$$\hat{\mathcal{H}}\Psi = i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} \quad (42)$$

Donde $\hat{\mathcal{H}}$ es el operador hamiltoniano, Ψ es la función de onda que contiene toda la información del sistema atómico, i es la unidad de los números imaginarios y \hbar es la constante de Dirac, que se corresponde con la constante de Planck, h , dividida por 2π .

Si la función de onda del sistema atómico no varía con el tiempo, el sistema planteado está en estado estacionario y, por lo tanto, se puede aplicar la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo, que depende de la energía del sistema, \mathcal{E} :

$$\hat{\mathcal{H}}\Psi = \mathcal{E}\Psi \quad (43)$$

Como es bien conocido, la resolución exacta de la ecuación de Schrödinger solo es posible para unos pocos casos muy simples. Esto se debe a que la función de onda es compleja y la solución obtenida depende de las condiciones de contorno impuestas para resolver el sistema, lo que hace que la solución de la ecuación no sea única y, por lo tanto, no exista una función de onda determinada que sea capaz de describir el sistema atómico [82,83]. Como se puede deducir, el análisis cuántico de sistemas atómicos es muy costoso y en muchos casos la capacidad de resolverlos depende del tamaño del sistema de átomos.

Por este motivo, se han desarrollado diversas metodologías que permiten obtener una solución aproximada para estos sistemas. Una de estas aproximaciones es la propuesta por Born-Oppenheimer. Esta aproximación asume que el ajuste de la posición de los electrones

en un átomo como respuesta a cambios del núcleo es casi instantánea, debido a que la masa de estos es mucho menor que la masa del núcleo atómico. De esta forma, la aplicación de la aproximación de Born-Oppenheimer al movimiento de las partículas de un sistema permite separar la contribución electrónica y nuclear. De esta manera, la función de onda solución de la ecuación (43) está constituida por dos contribuciones: una contribución debida a la distribución electrónica del sistema; y otra contribución asociada al movimiento de la parte nuclear de los átomos [82,84,85]. Ambas contribuciones quedan determinadas por su correspondiente energía característica o potencial.

Asumiendo la aproximación de Born-Oppenheimer, se pueden analizar los sistemas atómicos empleando potenciales empíricos, que determinan la energía del sistema. El estudio de sistemas atómicos mediante la aplicación de potenciales se aborda desde la mecánica molecular. Estos potenciales responden a ecuaciones que pueden tomar diversas formas, aunque, en general, se pueden dividir en la energía asociada a las interacciones de enlaces fuertes y las interacciones de enlace débiles entre átomos [82,84]. Estos potenciales atómicos se obtienen de manera empírica o mediante los principios fundamentales (*ab initio*) y, aunque su función no tiene una forma definida, existen diversos términos que suelen estar presentes en ellos.

En general, los enlaces fuertes describen la energía de los átomos o moléculas que conforman una misma región y son los responsables de la cohesión del medio. Esta energía incluye la contribución de la energía de los propios enlaces atómicos, el cambio de energía que se produce cuando el enlace se aleja de su posición de equilibrio, el cambio de energía cuando el átomo o molécula rota alrededor de este enlace y la energía asociada a los cambios fuera de plano en el que se encuentran estos enlaces.

Por otro lado, los enlaces débiles describen la energía entre átomos o moléculas de distintas regiones. En este caso, los términos que suelen formar parte de este tipo de interacciones débiles tienen más variabilidad, incluyendo entre otros los asociados a la energía electrostática, la energía de atracción y repulsión entre distintas especies atómicas o la energía de polarización.

Cabe destacar en este punto que, la obtención empírica de estos potenciales es muy compleja, incluso la definición de la expresión matemática que describe cada término. En función del caso que se pretende resolver, no siempre se consideran todos los términos o incluso resulta necesario añadir nuevos parámetros que describan de manera eficaz el comportamiento del sistema atómico de estudio.

Uno de los objetivos de este estudio atómico es inferir las propiedades macroscópicas. Aunque, debido a las limitaciones computacionales, no es posible modelizar un sistema macroscópico con las herramientas de simulación atómica, se puede establecer una relación entre ambas escalas [86], a partir de consideraciones y aproximaciones que permitan hacer uso de las teorías del continuo. En este sentido, se hace necesario introducir el concepto de ensamblaje [83,86]. Un sistema atómico tiene una serie de interacciones microscópicas y un conjunto de propiedades macroscópicas como el volumen, la energía, el número de partículas, etc. Cada sistema individual se analiza asumiendo una serie de condiciones iniciales distintas, que evolucionan a un sistema con un estado microscópico único. El ensamblaje de un sistema consiste en promediar todos los posibles microestados del sistema analizado y, a partir de ahí, poder obtener las propiedades macroscópicas promedio. Es decir, este tipo de ensamblajes deben satisfacer la hipótesis de ergodicidad del teorema de Birkhoff, según la cual todos los microestados de un sistema deben ser igualmente accesibles en un tiempo prolongado para que la medida sea invariante, permitiendo así determinar las propiedades macroscópicas del conjunto.

Los ensamblajes ergódicos son conocidos como ensamblajes de equilibrio y se suelen emplear para determinar propiedades globales del sistema como la temperatura, la presión, la energía, etc. En función de las variables macroscópicas, los ensamblajes se clasifican en:

- ensamblaje canónico (NVT): se conserva el número de átomos del sistema, el volumen y la temperatura;
- ensamblaje microcanónico (NVE): en este tipo de ensamblajes se mantiene el número de átomos del sistema, el volumen y la energía total del mismo;
- ensamblaje isobárico-isotérmico (NPT): se conserva el número de átomos, la presión y la temperatura del sistema atómico;
- ensamblaje gran canónico (μVT): se mantiene el potencial químico, el volumen y la temperatura del sistema.

Es importante destacar, que todas estas aproximaciones e hipótesis permiten el estudio de los sistemas atómicos con un gran número de átomos o moléculas proporcionando unos resultados muy fiables y de una forma mucho más sencilla que el análisis cuántico de los mismos [82,84,86,87].

Habitualmente, para tratar con grandes sistemas de partículas a escala atómica, se suele emplear métodos computacionales que implementan el método de Monte Carlo o la dinámica molecular. La principal diferencia entre ambos métodos es que la dinámica molecular tiene en cuenta la contribución de la energía cinética del sistema atómico estudiado y el método de

Monte Carlo determina la energía del sistema directamente a partir de la función de la energía potencial del mismo [84].

2.3.1. Fundamentos de la dinámica molecular

La dinámica molecular (DM) es un método numérico que se basa en la mecánica molecular para determinar el comportamiento y evolución de un sistema de átomos o moléculas. Esta herramienta de cálculo es de las más empleadas para modelizar el comportamiento de materiales a escala atómica [88]. La unidad básica que se considerada es el átomo, es decir, no se tienen en cuenta los electrones ni su contribución, por ello es necesario el uso de potenciales empíricos que determinen la contribución electrónica al movimiento de los átomos del sistema [78].

Para determinar las expresiones en las que se basa la dinámica molecular para el sistema atómico, se puede emplear la formulación clásica hamiltoniana, suponiendo que el hamiltoniano, \mathcal{H} , puede escribirse como la suma de la energía cinética y la energía potencial de las partículas que lo componen. Para un sistema de N partículas, la energía total se expresa mediante la ecuación (44):

$$\mathcal{H}(\bar{r}, \bar{p}) = \sum_{i=1}^N \left(\frac{1}{2m_i} \bar{p}_i^2 + U(\bar{r}_i) \right) \quad (44)$$

siendo \bar{p}_i el momento lineal de cada partícula individual i , m la masa y U la energía potencial de cada partícula, cuya posición viene determinada por el vector de posición \bar{r}_i . Se asume que la energía potencial no depende de la velocidad y puede describirse mediante la contribución de los potenciales determinados empíricamente o mediante otros métodos basados en los principios fundamentales.

A partir de la expresión de \mathcal{H} dada por la ecuación (44), las ecuaciones de Hamilton describen el movimiento y evolución del sistema:

$$\dot{\bar{p}}_i = - \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial \bar{r}_i} \quad (45)$$

$$\dot{\bar{r}}_i = \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial \bar{p}_i} \quad (46)$$

La ecuación (45) es la ecuación del movimiento para cada una de las partículas que componen el sistema, y la ecuación (46) indica la relación entre velocidad y momento lineal en el sistema.

La formulación hamiltoniana permite vincular las ecuaciones del movimiento a métodos más fundamentales (ecuaciones (42) y (43)) aunque, en realidad, al usar la expresión clásica de \mathcal{H} dada por la ecuación (44) la ecuación del movimiento (45) es equivalente a la segunda ley de Newton, formulada en sistemas de referencia inerciales para partículas de masa constante m_i :

$$\bar{F}_i = m_i \ddot{\bar{r}}_i \quad (47)$$

donde

$$\bar{F}_i = -\frac{\partial U}{\partial \bar{r}_i} \quad (48)$$

La dinámica molecular resuelve la ecuación de Newton para cada una de las partículas que componen el sistema, determinando las posiciones en cada instante considerado según la ecuación (48). La solución numérica a estas expresiones se obtiene implementando métodos de diferencias finitas, sustituyendo los diferenciales de posición y de tiempo, $d\bar{r}$ y dt , por los incrementos $\Delta\bar{r}$ y Δt , respectivamente. Para un intervalo de tiempo $(t + \Delta t)$, la posición se puede determinar a través del desarrollo en serie de Taylor:

$$\bar{r}(t + \Delta t) = \bar{r}(t) + \dot{\bar{r}}(t)\Delta t + \frac{1}{2!}\ddot{\bar{r}}(t)\Delta t^2 \quad (49)$$

Similarmente para el instante de tiempo $(t - \Delta t)$ se obtiene la expresión (50):

$$\bar{r}(t - \Delta t) = \bar{r}(t) - \dot{\bar{r}}(t)\Delta t + \frac{1}{2!}\ddot{\bar{r}}(t)\Delta t^2 \quad (50)$$

Sumando las ecuaciones (49) y (50), se obtiene una expresión para las posiciones en el instante de tiempo $(t + \Delta t)$ en función de las posiciones y aceleraciones de las partículas en instantes anteriores:

$$\bar{r}(t + \Delta t) = 2\bar{r}(t) - \bar{r}(t - \Delta t) + \ddot{\bar{r}}(t)\Delta t^2 \quad (51)$$

La expresión para determinar la velocidad de las partículas se obtiene restando las ecuaciones (49) y (50):

$$v(t) = \dot{\bar{r}}(t) = \frac{1}{2\Delta t}(\bar{r}(t + \Delta t) - \bar{r}(t - \Delta t)) \quad (52)$$

Con las ecuaciones (51) y (52) se pueden obtener las ecuaciones del movimiento para el sistema de átomos estudiado. Sin embargo, las velocidades para el tiempo t solo se pueden determinar cuando se han calculado las posiciones para el instante $(t + \Delta t)$, obligando a imponer otra fórmula cuando $t = 0$.

El algoritmo de las velocidades de Verlet [89] evita este problema y permite obtener una solución muy próxima a la anterior. En este método se determina, en primer lugar, la velocidad para la mitad del intervalo de tiempo a analizar y la posición para el intervalo completo, según las expresiones (53) y (54):

$$\bar{v}\left(t + \frac{\Delta t}{2}\right) = \bar{v}(t) + \frac{\Delta t}{2}(\ddot{\bar{r}}(t)) \quad (53)$$

$$\bar{r}(t + \Delta t) = \bar{r}(t) + \Delta\bar{v}\left(t + \frac{\Delta t}{2}\right)\Delta t \quad (54)$$

Se determina la aceleración durante el intervalo de tiempo a estudiar $(t + \Delta t)$, empleando el potencial que actúa sobre los átomos del sistema, según la expresión (55):

$$\ddot{\bar{r}}(t + \Delta t) = \frac{F(t + \Delta t)}{m} = -\frac{1}{m}\nabla U(\bar{r}) \quad (55)$$

Una vez se han calculado estas expresiones, se determina la velocidad para el intervalo completo, teniendo en cuenta la aceleración obtenida en el paso anterior y en el intervalo siguiente:

$$\bar{v}(t + \Delta t) = \bar{v}\left(t + \frac{\Delta t}{2}\right) + \frac{\Delta t}{2}\ddot{\bar{r}}(t + \Delta t) \quad (56)$$

Por consiguiente, la secuencia del algoritmo de velocidades de Verlet es el siguiente:

- 1) Se calcula $\bar{v}\left(t + \frac{\Delta t}{2}\right) = \bar{v}(t) + \frac{\Delta t}{2}(\ddot{\bar{r}}(t))$ (ecuación (53))
- 2) Se calcula $\bar{r}(t + \Delta t) = \bar{r}(t) + \Delta\bar{v}\left(t + \frac{\Delta t}{2}\right)\Delta t$ (ecuación (54))

3) Se determina $\ddot{\vec{r}}(t + \Delta t)$ de la interacción con el potencial utilizando $\vec{r}(t + \Delta t)$ (ecuación (55))

4) Se calcula $\vec{v}(t + \Delta t) = \vec{v}\left(t + \frac{\Delta t}{2}\right) + \frac{\Delta t}{2}\ddot{\vec{r}}(t + \Delta t)$ (ecuación (56))

Con estas expresiones, se asignan unos valores iniciales para la posición y la velocidad de los átomos y se ejecuta el algoritmo de forma iterativa hasta alcanzar el tiempo total de simulación.

Nótese que el incremento de tiempo, Δt , elegido en una simulación numérica tiene mucha importancia porque influye en la precisión del cálculo. La utilización de Δt muy pequeños aumenta el coste computacional y obliga a limitar el tiempo total de simulación. Los incrementos temporales que se suelen escoger en DM son menores que el periodo de vibración de los átomos o moléculas que se modelizan [82].

Para obtener la información completa del sistema atómico estudiado, es necesario disponer de los potenciales atómicos que describan fielmente las interacciones entre los átomos del sistema. A continuación, se abordan los potenciales más relevantes de aplicación en materiales que se han utilizado en este trabajo.

Las interacciones entre átomos metálicos se suelen representar mediante el potencial EAM (embedded-atom method) desarrollado por Foiles et al. [90]. Este potencial considera las contribuciones del potencial de interacción entre los núcleos de los átomos y la energía que tiene en cuenta el efecto de la densidad electrónica y que representa la cantidad de energía requerida para colocar un átomo dentro del gas de electrones. De esta forma, se puede calcular la energía total del sistema según la expresión (57):

$$\mathcal{E}_{tot} = \sum F_i(\rho_{hi}) + \frac{1}{2} \sum_i \sum_{(j \neq i)} \phi_{ij}(r_{ij}) \quad (57)$$

Donde ρ_{hi} es la densidad electrónica del átomo i , $F_i(\rho_{hi})$ es la energía del átomo embebido en la densidad de la nube de electrones, ρ , y $\phi_{ij}(r_{ij})$ es la repulsión entre los núcleos de los átomos i y j que se encuentran a una distancia r_{ij} , y que se expresa mediante la ley de Coulomb. Estos términos, a su vez, se describen según las expresiones (58), (59) y (60):

$$\rho_{hi} = \sum_{(j \neq i)} \rho_j^b(r_{ij}) \quad (58)$$

$$\phi_{ij}(r) = \frac{Z_i(r)Z_j(r)}{r} \quad (59)$$

$$\rho(r) = n_s\rho_s(r) + n_d\rho_d(r) \quad (60)$$

donde ρ_j^b es la contribución de la densidad electrónica del átomo b considerado; n_s y n_d es el número de electrones de las capas s y d, respectivamente; y ρ_s y ρ_d son las densidades asociadas con las funciones de onda de s y d, respectivamente.

Además, en estas expresiones, Z se corresponde con la carga de los átomos que entran en contacto y n se corresponde con el número de la capa electrónica que se esté considerando. La carga de los átomos se describe en el potencial EAM según la expresión (61):

$$Z(r) = Z_0(1 + \beta R^\tau)e^{-\alpha R} \quad (61)$$

En la ecuación (61), Z_0 viene determinado por el número de electrones exteriores del átomo considerado.

Adicionalmente, la energía del átomo embebido, $F_i(\rho_{hi})$, se puede determinar mediante la ecuación de expansión o compresión de metales, cuando la densidad electrónica se aleja del equilibrio. Este término depende de la energía de sublimación, que se puede expresar según la ecuación (62):

$$\mathcal{E}(b) = -\mathcal{E}_{sub}(1 + b^*)e^{-b^*} \quad (62)$$

En este caso, \mathcal{E}_{sub} es el valor absoluto de la energía de sublimación a 0 K y 0 bar, y b es una medida de la desviación del parámetro de red respecto del equilibrio, que se puede expresar según la ecuación (63):

$$b^* = \frac{\frac{b}{b_0} - 1}{\left(\frac{\mathcal{E}_{sub}}{9B\Omega}\right)^{1/2}} \quad (63)$$

Donde b^* es el parámetro de red del metal de la fase condensada, b_0 es el parámetro de red en equilibrio, B es el módulo volumétrico del material y Ω el volumen por átomo en equilibrio.

Es potencial permite, por ejemplo, describir las interacciones del oro, la plata, el cobre, el platino, el paladio y el níquel, previa determinación de los términos α , β y τ que se encuentran en la ecuación (61).

Por otro lado, cuando se quiere modelizar la energía que rige los enlaces en sistemas covalentes, uno de los potenciales atómicos más empleados es el potencial de Tersoff [91,92]. En este caso, la energía total del sistema formado por los átomos con esta interacción se puede calcular según la expresión (64):

$$\mathcal{E}_{Tf} = \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} V_{ij} \quad (64)$$

siendo el término V_{ij} la energía asociada a cada enlace entre los átomos i y j , que se describe según la ecuación (65):

$$V_{ij} = f_C(r_{ij}) [f_R(r_{ij}) + b_{ij} f_A(r_{ij})] \quad (65)$$

En este caso, i y j son los átomos del sistema, r_{ij} es la longitud del enlace entre los átomos considerados, f_C es una función de corte que limita las interacciones del sistema, f_R se corresponde con un potencial de repulsión y f_A representa el potencial de atracción asociado al enlace, como se expresan en las ecuaciones (67), (68) y (66), respectivamente:

$$f_C(r_{ij}) = \begin{cases} 1, & r_{ij} < R_{ij} \\ \frac{1}{2} + \frac{1}{2} \cos \left[\frac{\pi(r_{ij} - R_{ij})}{S_{ij} - R_{ij}} \right], & R_{ij} < r_{ij} < S_{ij} \\ 0, & r_{ij} > S_{ij} \end{cases} \quad (66)$$

$$f_R(r_{ij}) = A_{ij} \exp(-t_{ij} r_{ij}) \quad (67)$$

$$f_A(r_{ij}) = -B_{ij} \exp(-m_{ij} r_{ij}) \quad (68)$$

donde R_{ij} y S_{ij} son distancias que se eligen para incluir solo al primer átomo vecino al átomo i , de las principales estructuras de interés. Estos términos se expresan mediante las ecuaciones (69) y (70):

$$R_{ij} = (R_i R_j)^{1/2} \quad (69)$$

$$S_{ij} = (S_i S_j)^{1/2} \quad (70)$$

Por otro lado, el término b_{ij} que aparece en la expresión (65) es una medida del orden de los enlaces considerados. Este término se corresponde con una función decreciente como se muestra en la expresión (71):

$$b_{ij} = \chi_{ij} (1 + \beta_i^{n_i} \zeta_{ij}^{n_i})^{-1/2n_i} \quad (71)$$

En este caso, el parámetro ζ_{ij} se expresa mediante la ecuación (72):

$$\zeta_{ij} = \sum_{(k \neq i)} f_c(r_{ik}) g(\theta_{ijk}) \quad (72)$$

Siendo θ_{ijk} el ángulo formado por el enlace entre los átomos ij e ik .

$$g(\theta_{ijk}) = 1 + \frac{c_i^2}{d_i^2} - \frac{c_i^2}{[d_i^2 + (h_i - \cos \theta_{ijk})^2]} \quad (73)$$

El resto de los parámetros de ajuste A_{ij} , B_{ij} , t_{ij} y m_{ij} que aparecen en estas expresiones se describen mediante las expresiones (74), (75), (76) y (77):

$$A_{ij} = (A_i A_j)^{1/2} \quad (74)$$

$$B_{ij} = (B_i B_j)^{1/2} \quad (75)$$

$$t_{ij} = \frac{t_i + t_j}{2} \quad (76)$$

$$m_{ij} = \frac{m_i + m_j}{2} \quad (77)$$

Por último, para tratar las interacciones débiles entre átomos, existen diversos potenciales que representan la energía de atracción y repulsión entre átomos que pertenecen a distintas

superficies. Uno de los potenciales más empleados para estas interacciones es el de Lennard-Jones (LJ) [93]. La energía de interacción total de un sistema se puede calcular mediante el potencial LJ atendiendo a la expresión (78):

$$\mathcal{E}_{LJ}(r) = 4\epsilon \left[\left(\frac{s}{r}\right)^{12} - \left(\frac{s}{r}\right)^6 \right] \quad (78)$$

Siendo ϵ la energía del pozo de potencial, s la distancia a la cual el potencial es cero y r la distancia entre los átomos que se consideran. La representación de la función de la energía de un potencial de Lennard-Jones genérico es la que se muestra en la Figura 13.

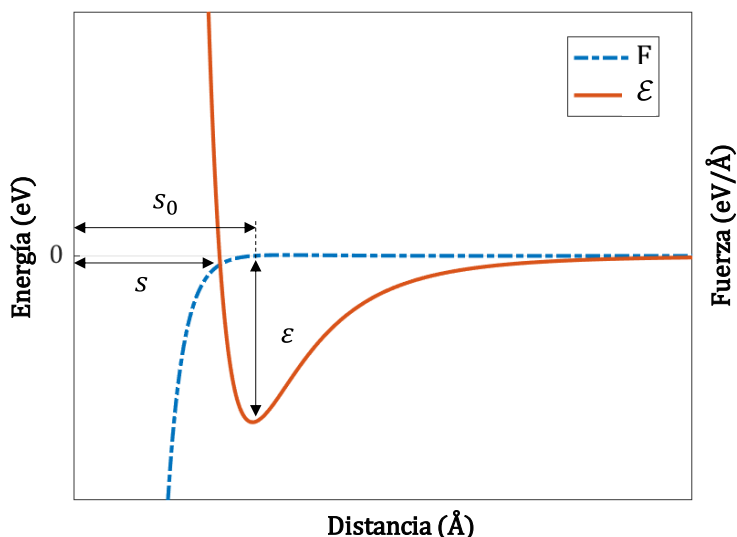


Figura 13: Potencial de Lennard-Jones general y derivada de la función del potencial.

La distancia a la cual la energía es mínima, s_0 , se corresponde con la distancia de equilibrio entre átomos. A partir de esta distancia, la energía de adhesión disminuye gradualmente medida que aumenta la distancia ellos, alcanzando asintóticamente el valor de energía nulo para una distancia infinita. Por este motivo, en las simulaciones de DM se impone un radio de corte que limita la distancia a partir de la cual no se consideran las interacciones débiles entre los átomos. Este parámetro se suele denominar radio de corte y, habitualmente, se fija entre $2,5s$ y $3,2s$ [83,94].

A priori, el valor de los parámetros del potencial LJ de interacción ϵ y s , son desconocidos. Sus valores se suelen calcular mediante relaciones como la regla de las mezclas de Lorentz-

Berthelot [95,96] (LB). De esta forma, es posible calcular la energía de interacción y la distancia según las expresiones (79) y (80), respectivamente:

$$\varepsilon_{ij} = \sqrt{\varepsilon_{ii}\varepsilon_{jj}} \quad (79)$$

$$s_{ij} = \frac{s_{ii} + s_{jj}}{2} \quad (80)$$

Donde ε_{ii} y ε_{jj} se corresponde con la profundidad del pozo de potencial de los átomos i y j , s_{ii} y s_{jj} es la distancia a partir de la cual el potencial se hace cero para los átomos i y j , respectivamente.

2.3.2. Programas de simulación por dinámica molecular

En la actualidad, se pueden encontrar numerosos programas de cálculo que implementan la herramienta de la dinámica molecular para determinar el comportamiento de sistemas atómicos o moleculares. En esta breve sección se mencionan algunos de los más empleados hoy en día.

Existen programas comerciales como *Materials Studio*, *GROMOS*, *MacroModel*, etc. Estos programas se caracterizan por estar contenidos en un único entorno interactivo con interfaces de usuario, que facilitan el uso de dichas herramientas. La elección del programa depende, fundamentalmente, del campo de investigación para el que se va a emplear. Por ejemplo, *Materials Studio* o *MacroModel* permite el análisis de sistemas atómicos de materiales sólidos, líquidos o gaseosos. Otros programas como *GROMOS* se suelen emplear en el análisis de sistemas biomoleculares. Sin embargo, la principal desventaja que presentan estas herramientas numéricas es su elevado coste, ya que se distribuyen bajo licencias no gratuitas, y que son programas cerrados, limitando su capacidad para simular sistemas y/o situaciones no convencionales.

Frente a estos programas comerciales, existen bastantes programas libres y de código abierto, desarrollados generalmente por universidades y grupos de investigación dedicados al estudio de este campo, que se han establecido en muchos ámbitos.

El programa de cálculo *Large-scale Atomic/Molecular Massively Parallel Simulator (LAMMPS)* es un código abierto desarrollado en el Laboratorio Nacional de Sandia por Plimpton et al. [97,98], pero al que han contribuido otros muchos autores. La gran ventaja que ofrece esta

herramienta es su versatilidad ya que permite la simulación de sistemas sólidos, líquidos o gaseosos empleando diferentes métodos como la dinámica molecular, el método de Monte Carlo, o los principios fundamentales, con una gran potencia de cálculo.

LAMMPS permite las simulaciones de diversos materiales como metales, óxidos de metales, cerámicos, aleaciones, polímeros, moléculas orgánicas, DNA, etc. La implementación de esta diversidad de materiales es posible debido a las contribuciones de diferentes autores que han obtenidos los potenciales interatómicos empíricos.

Una de las principales desventajas de *LAMMPS* es la ausencia de un entorno gráfico de interacción, por lo que no dispone de módulos asociados al preproceso y al postproceso de la simulación. Los sistemas se pueden crear definiendo su geometría o importando archivos que contengan las posiciones de los átomos. Esta opción es muy interesante cuando las geometrías son más complicadas, al carecer de un módulo propio específico para ello. Además, *LAMMPS* permite obtener archivos de salida con toda la información requerida del sistema atómico, pero su análisis y visualización es externo a *LAMMPS* y es necesario recurrir a programas específicos para este fin.

Otros programas como el *Groningen Machine for Chemicals Simulations (GROMACS)* se emplean, principalmente, para la caracterización del comportamiento de sistemas moleculares bioquímicos como proteínas, lípidos o ácidos nucleicos, aunque permite la implementación de otros materiales como polímeros. *GROMACS* fue desarrollado originalmente en la Universidad de Groningen por Bekker et al. [99]. Este programa, también es de código abierto y permite implementar la dinámica molecular, el método Monte-Carlo y los principios fundamentales.

Otro programa de dinámica molecular de uso relativamente extendido es el *Not Another Molecular Dynamics (NAMD)*, desarrollado por el grupo Theoretical and Computational Biophysics en la Universidad de Illinois [100]. *NAMD* permite la modelización y el análisis de grandes sistemas biomoleculares. Igual que los programas antes mencionados, es un código abierto y utiliza un programa externo de visualización.

En el estudio de los sistemas moleculares o biomoleculares, también cabe destacar la utilización del programa *AMBER*. Este código abierto se desarrolló en 1970 por Kollman en la Universidad de California. Permite también la resolución de problemas por dinámica molecular, por el método de Monte-Carlo y por los principios fundamentales.

Con el objetivo de poder modelizar sistemas concretos como cadenas de polímeros o geometrías más complicadas como nanotubos, existen otros programas externos que

proporcionan archivos que contienen la información del sistema atómico o molecular en un formato compatible con los programas de DM como *LAMMPS* o *GROMACS*. Algunos de estos módulos de creación de moléculas o átomos son *Avogadro*, *Atomsk*, *OCTA*, *Packmol*, etc. En general, estas herramientas computacionales son de código abierto también. Por ejemplo, los programas como *Avogadro* o *Packmol* permiten diseñar y editar moléculas, definir geometrías muy concretas y con mayor grado de complejidad, con una constante visualización del sistema que se está desarrollando. Otros módulos de construcción como *Atomsk* [101] están más especializados en el campo de ciencias de los materiales y permiten definir sistemas policristalinos, polímeros, cerámicos, etc.

Para el análisis de los resultados finales del cálculo de DM se pueden utilizar diferentes programas que se alimenten de los formatos de salida particulares. La visualización de los sistemas atómicos durante el proceso simulado se suele representar en programas específicos de visualización como *OVITO* [102], *AtomEye* [103] o *Visual Molecular Dynamics (VMD)*. Por ejemplo, *VMD* es un programa de visualización de moléculas, en particular de biopolímeros, como proteínas o ácidos nucleicos [104]. Este programa se utiliza para la visualización de los resultados proporcionados por *NAMD*. *OVITO* o *AtomEye* son programas de visualización más generales, cuyo requisito es que los archivos tengan un formato compatible.

OVITO es una de las herramientas de visualización y postproceso más empleados en los estudios de DM, ya que además de representar de manera visual el sistema atómico en los pasos impuestos, contiene una serie de módulos de cálculo que permiten analizar diferentes fenómenos asociados a los sistemas moleculares o atómicos como son las dislocaciones, las estructuras atómicas de los sistemas, los campos de tensiones, etc.

2.3.3. Aplicaciones de la dinámica molecular a los ensayos de indentación a escala atómica

Como se puede deducir de los apartados anteriores, las herramientas de cálculo de dinámica molecular permiten la modelización de numerosos casos a escala atómica. Particularmente, en el ámbito de ingeniería y ciencia de materiales, estas simulaciones han permitido un gran desarrollo en el estudio de la nanotribología y el comportamiento mecánico de elementos nanométricos. Entre los numerosos estudios existentes, cabe destacar las crecientes contribuciones al estudio del proceso de indentación a escala atómica, empleadas para caracterizar capas delgadas, nanotubos, nanopartículas, etc. [105–107].

En estas últimas décadas, efectos como la orientación cristalográfica de los metales FCC o el espesor de capa sobre las propiedades mecánicas obtenidos de ensayos de nanoindentación, han sido analizados por diversos autores a través de simulaciones por DM. Por ejemplo, Hansson analizó el efecto de la orientación cristalográfica y el espesor de capa en sustratos de cobre mediante simulaciones de nanoindentación esférica por DM [108]. En este estudio, las propiedades obtenidas a partir de la curva de carga del ensayo se determinaron a partir del modelo de contacto de Hertz, resultando unos valores iguales a las de un ensayo macroscópico. Zhao et al. también estudiaron la influencia de las orientaciones cristalográficas (100) y (111) y del espesor en capas alternas de níquel y plata, sobre las propiedades mecánicas del conjunto [109]. Por otro lado, Li et al. [110] realizaron simulaciones sobre sustratos de oro y de aleaciones con oro, con distintas orientaciones cristalográficas. En este caso, los autores distinguen los procesos de nucleación de defectos y los procesos de endurecimiento de los sustratos a partir de las curvas dureza-fuerza obtenidas de la aplicación del modelo hertziano a los resultados de DM.

Otros fenómenos como la aparición de dislocaciones durante el ciclo de indentación sobre metales también ha sido un tema bastante analizado sobre distintos metales [111,112]. Huang et al. estudiaron la formación de dislocaciones en un sustrato de níquel mezclado con capas de grafeno [113]. En este estudio, se determinó que la adición de capas de grafeno frena la propagación de las dislocaciones. Además, la resistencia y la dureza del compuesto de níquel-grafeno disminuye en función de la longitud de la capa de grafeno que contenga.

Shinde et al. también analizaron las dislocaciones y la dureza en una capa de níquel sobre un sustrato de cobre [114]. Los autores determinaron la influencia del tamaño del indentador, la velocidad de indentación y el espesor del recubrimiento de níquel sobre estos parámetros. Aplicando el modelo de contacto de Hertz sobre los resultados obtenidos, se observó un aumento de la dureza en un 36% en las simulaciones en las que se había aumentado la velocidad hasta 150 m/s respecto a las simulaciones a 50 m/s. Este aumento de la dureza también se observó cuando la capa de níquel tenía un espesor mayor. Por el contrario, la dureza del conjunto decae cuanto mayor era el radio del indentador.

Por otro lado, Chen et al. llevaron a cabo simulaciones de indentación de DM para determinar el efecto del tamaño de partículas de aluminio y del tamaño del indentador sobre las propiedades mecánicas. Los autores analizaron los resultados en función del cociente entre el radio del indentador y el de la partícula, para ambos parámetros variables. En este estudio realizado se determinó que las partículas con menor radio no tienen el mismo comportamiento mecánico que las partículas grandes incluso en las mismas situaciones de

indentación. Además, las partículas con radios pequeños presentaron más deformación plástica durante este proceso [115].

Otros fenómenos como la influencia del tamaño de grano también ha sido analizado con DM sobre distintos tipos de materiales como cuarzo [116] o metales como el níquel [117]. Concretamente, Tucker y Foiles [117] determinaron la influencia del tamaño de grano en la deformación obtenida en la simulación del proceso de nanoindentación sobre níquel, variando la velocidad de la indentación de 0.5 a 5 m/s. En este caso, se determinó que esta variación de la velocidad no afectaba a las propiedades obtenidas del níquel.

Abdeslam realizó simulaciones de dinámica molecular de un ensayo de indentación esférica sobre un sustrato de cobre que contiene una inclusión de plata. El comportamiento mecánico de este sistema demostró que la dureza y la resistencia es menor cuanto mayor es la inclusión de plata [118].

Luu et al. compararon los resultados obtenidos al simular los efectos de una capa de óxido de aluminio que se forma sobre el sustrato de aluminio en un proceso de indentación esférica, con tres potenciales distintos para simular las interacciones atómicas [107]. Adicionalmente, en este estudio, los autores variaron la velocidad del indentador de 0.5 a 200 m/s. Los autores concluyen que tanto el potencial EAM, como el ReaxFF y el COMB3 predicen de manera correcta el comportamiento mecánico de este metal, pero analizan las diferencias encontradas en las grietas y dislocaciones que se forman con cada potencial. Además, la influencia de la velocidad de indentación comienza a ser significativa a partir de los 25 m/s, por debajo de esta velocidad los resultados obtenidos no muestran variaciones significativas.

Otros autores han tratado también el efecto de la orientación cristalográfica de los sustratos modelizados por DM [119]. Huang et al. [120] estudiaron este problema con un ensayo de nanoindentación sobre cobre con una punta de tipo Berkovich. Las simulaciones realizadas con orientaciones (100), (110) y (111) revelaron que la fuerza registrada era mayor en el caso de la orientación (111) y que la densidad de dislocaciones que se genera en la región de indentación son menores para la orientación (100).

Komanduri et al. también estudiaron la orientación cristalográfica en el proceso de indentación y rayado sobre aluminio, para determinar el efecto de la anisotropía sobre los valores de dureza [121]. En este estudio, los autores concluyeron que a escala atómica los valores de dureza son de un orden de magnitud superior que a macroescala. Además, observaron que, a bajas profundidades de penetración la deformación plástica del material está gobernada por el límite elástico del material (debido al efecto de escala) y que la anisotropía produce unas desviaciones en la dureza del 29%. Por otro lado, Fang et al.

también estudiaron los efectos de la orientación cristalográfica en sustratos de aluminio utilizando una punta de tipo Berkovich [122]. En este caso, se analizó el efecto del ángulo del indentador, la velocidad impuesta y las dislocaciones que se forman según la orientación cristalográfica.

Hu et al. [123] estudiaron la anisotropía en sustratos de níquel con orientaciones cristalográficas (001), (011) y (111) en un ensayo de indentación esférica. Adicionalmente, analizaron la formación de dislocaciones y la evolución de la dureza y el módulo de Young. Estos autores reportaron valores de 190.5, 240.7 y 289.1 GPa para el módulo elástico del Ni para las orientaciones cristalográficas (001), (011) y (111), respectivamente, aplicando el modelo de contacto hertziano.

Xu et al. [124] analizaron el efecto de la velocidad de indentación en muestras de titanio-aluminio indentadas por diamante. En este estudio, los autores variaron la velocidad de indentación de 1 a 15 m/s, determinando que no se observaban cambios significativos en los módulos elásticos obtenidos al aplicar el método de Oliver y Pharr.

Además, Nair et al. [125] también analizaron el efecto de la velocidad del indentador en capas de níquel con una orientación cristalográfica (111). En este caso, el indentador era simulado como una región que repele los átomos del sustrato metálico y su velocidad variaba entre 2.5 m/s y 10 m/s. Los autores concluyeron que la velocidad del indentador no afectaba a los resultados obtenidos.

Como se puede observar de los ejemplos expuestos de estudios realizados con DM, esta herramienta permite la modelización de muchos sistemas y configuraciones, y analizar diversos fenómenos que afectan al proceso de indentación o al comportamiento de los materiales en este proceso. Sin embargo, todas estas contribuciones mencionadas tienen en común la modelización que se ha realizado del indentador para estos ensayos a escala atómica. En todos ellos, se ha considerado un indentador infinitamente rígido, que consiste en una región de geometría definida, pero carente de átomos, que repele los átomos de la superficie de los sustratos a medida que el indentador penetra sobre los materiales. En este caso particular, no se contemplan los fenómenos de adhesión, dado que esta región sólo ejerce una fuerza de repulsión con un alcance definido. Por este motivo, los modelos aplicados son los correspondiente al contacto hertziano o las ecuaciones de Oliver y Pharr.

Aunque a escala macroscópica los fenómenos de la adhesión no son relevantes, a una escala menor, como la micro, nano o atómica, tal y como se ha expuesto en la sección "2.2.2.

Singularidades de la indentación a escala atómica” no son despreciables, debido al aumento de la relación entre la superficie y el volumen.

Por este motivo, el análisis de los efectos de la adhesión sobre metales a escala nanométrica también se ha desarrollado durante las últimas décadas mediante simulaciones numéricas de dinámica molecular. En estos estudios, se representa el indentador con una cierta geometría mediante un grupo de átomos y se impone un potencial de interacción débil de tipo Lennard-Jones o Morse entre estas partículas y los átomos del sustrato.

El efecto del tamaño de grano en sustratos de cobre policristalino, se ha analizado en ensayos de indentación esférica considerando potenciales de Lennard-Jones o Morse en la interacción entre ambos sólidos [126–128]. Huang et al. [126] determinaron que los tamaños de grano menores a 5 nm provocan una caída en la tensión equivalente, pero las tensiones inducidas se vuelven más relevantes. Por otro lado, Li et al. [128] analizaron la relación entre el tamaño de grano sobre las propiedades mecánicas y los mecanismos de deformación, aplicando las expresiones de Oliver y Pharr sobre los resultados obtenidos.

Hansson estudió la influencia de la rugosidad superficial en un proceso de indentación sobre cobre [108]. En este estudio se determinaron las propiedades elásticas y plásticas de este material considerando un potencial EAM para los átomos de cobre del sustrato y una interacción de Morse entre el indentador y la muestra. Las curvas fuerza-desplazamiento obtenidas mediante estas simulaciones muestran los fenómenos de adhesión durante el proceso de carga y de descarga del material.

Fang y Wu realizaron simulaciones de DM de ensayos de indentación sobre capas de níquel, aluminio y aluminio-níquel, con el objetivo de estudiar el efecto de la deformación, el contacto y la adhesión [129]. En este estudio se muestra el “salto” que se produce de los átomos del sustrato hacia los átomos del indentador y la pérdida de algunos que se quedan adheridos al diamante, debido a las fuerzas de atracción. En la comparativa de los resultados obtenidos, los autores emplearon el modelo de Hertz asumiendo las propiedades macroscópicas de los metales simulados. Los autores concluyeron que las fuerzas son ligeramente inferiores que las obtenidas por DM.

Otros autores han contribuido con simulaciones numéricas de DM de ensayos de indentaciones esféricas sobre sustratos de oro, de oro y cobre con una capa de níquel como recubrimiento, de hierro, aleaciones de cobre-níquel, plata y níquel [130–135], debido a su interés industrial.

Sin embargo, aunque en estos estudios se tiene en cuenta la interacción entre los átomos del indentador con el sustrato ensayado, en general, se aplican los modelos de contacto sin adhesión para determinar las propiedades mecánicas de los sistemas, dando lugar a desviaciones entre las simulaciones realizadas y las predicciones de estos modelos.

Frente a esta problemática, también se pueden encontrar publicaciones en las que se aplican modelos de contacto con adhesión en los casos de nanoindentación, aunque su número es bastante reducido. Por ejemplo, Shen y Sun realizaron simulaciones de dinámica molecular de indentación esférica sobre un sustrato de cobre, variando la orientación cristalográfica del indentador. Los autores aplicaron el modelo de contacto JKR sobre los resultados numéricos, determinando que el radio de contacto obtenido era mucho mayor que los que predice este modelo basado en el continuo [136].

Por otro lado, Li et al. [137] analizaron también el efecto de la adhesión en el proceso de indentación de una esfera rígida sobre un sustrato de cobre considerando la anisotropía en el material y la adhesión. En este estudio se compararon las curvas numéricas de fuerza-desplazamiento con los modelos de Hertz, JKR y DMT, y se concluyó que ninguno de estos modelos del continuo predice de forma totalmente correcta el comportamiento del sustrato de cobre. El radio de contacto calculado a partir de las simulaciones de DM se desviaba de las predicciones de las teorías del continuo, siendo mayores los resultados de DM que las predicciones del modelo JKR en la región atractiva.

Como se puede observar, la validez de la simulación de los ensayos de simulación esférica a escala atómica para predecir de la manera más precisa posible el comportamiento de los metales modelizados, reside en la correcta aplicación de los modelos basados en la teoría del continuo. Muchos estudios consideran la interacción entre el indentador y el sustrato, pero determinan las propiedades mecánicas del sustrato a través de modelos del continuo que no tienen en cuenta los fenómenos de adhesión que a esta escala tienen una gran relevancia. Otros estudios, aunque menos numerosos, sí tienen en cuenta los modelos de contacto con adhesión JKR o DMT, pero concluyen que estos modelos no predicen de forma adecuada el material modelizado, aun así, se aplican también en situaciones de transición, donde la validez está comprometida.

Esta breve revisión pone de manifiesto la necesidad de revisar las condiciones bajo las cuales, los modelos JKR y DMT, pueden aplicarse con éxito en resultados de simulaciones numéricas por DM de procesos de nanoindentación, especialmente sobre materiales metálicos; y también estudiar la posibilidad de emplear modelos de adhesión más generales que puedan

aplicarse a cualquier proceso de adhesión con metales, más allá de los casos límite descritos por los modelos de JKR y DMT.

Como ya se ha mencionado anteriormente, la técnica de nanoindentación constituye una estrategia de ensayo a través de la cual se pueden obtener las propiedades mecánicas de un material a escala nanométrica e incluso atómica. Sin embargo, a estas escalas, los datos recogidos de estos ensayos están fuertemente influenciados por los efectos de adhesión. Para poder obtener unos valores representativos de las propiedades mecánicas de los materiales, a través de esta técnica de ensayo, es necesario cuantificar de manera fiable los fenómenos de adhesión. Para ello es imprescindible aplicar aquellos modelos que sean capaces de describir dicho fenómeno de manera precisa.

3. OBJETIVOS

En un contacto entre sólidos, la relación entre las fuerzas aplicadas y los desplazamientos producidos son consecuencia tanto del comportamiento mecánico de los materiales implicados, como de las interacciones superficiales entre los sólidos en la región de contacto. A escalas macroscópicas la respuesta mecánica de los materiales domina frente a las interacciones superficiales, pero a medida que la escala se reduce, la interacción superficial empieza a tomar mayor importancia, hasta el punto de ser absolutamente imprescindible su consideración a escalas nanométricas o atómicas. En un ensayo mecánico de nanoindentación, sea éste experimental o virtual, el resultado obtenido es un registro de la fuerza aplicada frente al desplazamiento producido. Para dar un paso más e identificar propiedades que definan el comportamiento mecánico de los materiales implicados (módulo elástico, resistencia, etc.) y las características del contacto (energía de adhesión, fricción, etc.) es necesario establecer qué modelos de material y qué modelos de contacto son los más adecuados. La justificación de la utilización de un modelo u otro se basa en condiciones que implican el uso de las mismas propiedades que constituyen el objeto de ensayo y son en principio desconocidas.

En este contexto puede formularse el objetivo principal de esta tesis doctoral que consiste en estudiar el efecto de las fuerzas de adhesión en el proceso de indentación de una punta esférica de diamante con dimensiones del orden de las distancias interatómicas sobre metales con estructura cristalina cúbica centrada en las caras (FCC).

Para conseguir este objetivo principal se han planteado los siguientes objetivos parciales:

- realizar simulaciones con dinámica molecular de ensayos de indentación esférica de diamante sobre metales con estructura cristalina FCC;
- analizar comparativamente las curvas fuerza-desplazamiento en ensayos de indentación en los que se consideran o no los efectos de las fuerzas de adhesión;
- aplicar los modelos de contacto basados en la mecánica del continuo, que consideran los fenómenos de adhesión, a los resultados de las simulaciones con dinámica molecular de un proceso de indentación a escalas del orden de las distancias interatómicas;
- seleccionar el modelo de contacto que mejor pueda aplicarse a un proceso de indentación de una esfera de diamante sobre un material metálico con estructura cristalina FCC y determinar las propiedades mecánicas del material estudiado y la energía de adhesión del contacto;
- evaluar la validez de los modelos de contacto basados en la mecánica del continuo para describir indentaciones esféricas diamante-metal FCC con dimensiones del orden de las distancias interatómicas.

4. METODOLOGÍA

En este capítulo se describe el procedimiento seguido para analizar el efecto de la adhesión en la indentación esférica con diamante sobre muestras metálicas FCC a escala atómica.

El capítulo está dividido en tres apartados, utilizando el primero de ellos para dar los detalles del proceso de simulación con dinámica molecular. Se define el problema especificando las dimensiones de la indentación, los materiales estudiados, las zonas definidas en el modelo numérico y los potenciales utilizados. Adicionalmente, se resume el proceso de validación utilizado y el análisis de la influencia de la velocidad de indentación impuesta, un parámetro a tener en cuenta, como ha quedado puesto de manifiesto en el capítulo 2 dedicado al estado del arte.

El segundo apartado está dedicado a la definición de los sistemas simulados que, básicamente han sido tres en función de la modelización del indentador: indentador deformable con adhesión, indentador deformable sin adhesión e indentador rígido con adhesión.

Finalmente, el tercer apartado de este capítulo de metodología se dedica a explicar el procedimiento de obtención de las propiedades objetivo, es decir, el módulo elástico y la energía de adhesión. Se trata de un procedimiento híbrido basado en la aplicación del modelo de contacto de Maugis a las curvas fuerza desplazamiento que proporciona la simulación con dinámica molecular. Además, se incluye una manera de determinar el radio de contacto que puede también ser utilizado como elemento de comparación.

4.1. Simulación de un ensayo de indentación por dinámica molecular

En esta tesis doctoral se ha realizado un estudio numérico de dinámica molecular del problema de una indentación esférica sobre muestras metálicas FCC, con orientación cristalográfica (100). Este estudio a escala atómica se ha realizado con un indentador de diamante que penetra un determinado desplazamiento sobre distintos metales de interés tecnológico.

Todas las simulaciones se han realizado con el programa de cálculo *Large-scale Atomic Molecular Massively Parallel Simulator (LAMMPS)*, desarrollado por el Laboratorio Nacional de Sandia [98]. Las principales ventajas de este programa de código abierto ya se han expuesto en la sección “2.3.2. Programas de simulación por dinámica molecular”.

4.1.1. Definición del problema

En las simulaciones de DM realizadas se han analizado los materiales metálicos FCC que se muestran en la Tabla 1 con sus respectivos parámetros de red:

Tabla 1: Parámetros de red de los metales FCC estudiados en las simulaciones

Material	Aluminio	Cobre	Níquel	Oro	Paladio	Plata	Platino	Plomo
Parámetro de red (Å)	3.99	3.62	3.52	4.08	3.89	4.09	3.92	4.95

Teniendo en cuenta el sistema atómico que se quiere resolver mediante DM y las unidades asociadas a los potenciales atómicos, tamaño de la simulación, parámetros de red, etc. se han empleado en todos estos cálculos las unidades metal, cuyas principales magnitudes son las que se enumeran a continuación:

-
- masa: gramos/mol (g/mol);
 - distancia: Angstroms (Å);
 - tiempo: picosegundos (ps);
 - energía: electronvoltios (eV);
 - velocidad: Angstroms/picosegundo (Å/ps);
 - fuerza: eV/Angstrom (eV/Å);
 - temperatura: Kelvin (K);
 - presión: bar;

En general, en todos los estudios numéricos se han utilizado cajas de simulación con condiciones de periodicidad en los ejes X y Z, con el objetivo de simular muestras infinitas. Estas condiciones de periodicidad permiten modelizar sistemas como si se tratase de materiales masivos rodeando la caja de simulación de infinitas celdas imaginarias. De lo contrario no se podría simular este problema ya que sería necesario generar una muestra con un número mínimo de átomos superior a 10^{23} [78,88]. En el eje Y no se han impuesto condiciones de periodicidad, dado que es el eje que coincide con la dirección de la indentación.

Cada muestra se encuentra compuesta por dos grupos diferentes de átomos, como se muestra en la Figura 14. El primer grupo se ha denominado “átomos fijos” y contiene unas pocas capas de átomos en la dirección Y. Los átomos fijos permanecen inmóviles durante el proceso de indentación impidiendo el movimiento de sólido rígido de la muestra.

El segundo grupo de átomos que contiene el resto de los átomos de la muestra metálica son los denominados “átomos newtonianos”. Este grupo de átomos se mueve libremente durante todo el proceso de indentación siguiendo las leyes de movimiento de Newton, pero respetando las condiciones de periodicidad. Es en esta zona donde se desarrolla todo el proceso de indentación.

El indentador esférico está compuesto por átomos de carbono con estructura diamante, cuyo parámetro de red es de 3.57 Å. Inicialmente, el indentador se sitúa en una posición que garantice una separación superior a 10 Å entre los átomos de carbono y los primeros átomos de la muestra metálica, evitando así interacciones interatómicas entre ellos antes del proceso de indentación.

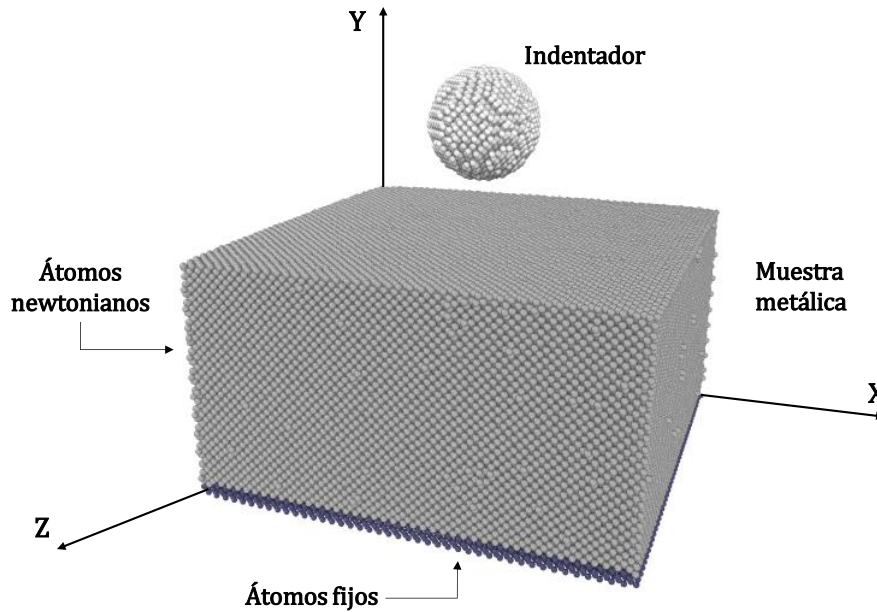


Figura 14: Sistema general de una indentación esférica de diamante sobre una muestra metálica modelado en LAMMPS.

Durante las simulaciones se ha utilizado un incremento temporal de 1 fs, asegurando que el tiempo de integración es menor que el periodo de vibración de los átomos metálicos y del diamante, lo que garantiza un buen resultado en la integración de las ecuaciones de movimiento mediante el algoritmo de Verlet [82].

4.1.2. Equilibrio y proceso de indentación

Una vez se han definido la geometría del problema y los parámetros básicos de la simulación, se ha llevado a cabo el equilibrado del sistema atómico, lo que permitirá definir la posición inicial de los átomos del sistema.

En primer lugar, se realiza una minimización de la energía potencial del todo el sistema a 0 K, mediante el método del gradiente conjugado, esta minimización devuelve la posición de los átomos del conjunto en su estado de mínima energía. El método del gradiente conjugado determina un mínimo local de la energía del sistema en el primer paso de cálculo, a partir de esta información y del nuevo gradiente obtenido de las fuerzas entre los átomos del sistema, vuelve a calcular el mínimo local de la energía.

Cuando se tienen las posiciones iniciales del sistema atómico a la temperatura de cero absoluto, se incrementa la temperatura del sistema hasta 300 K, con el objetivo de simular

un ensayo de indentación a temperatura ambiente. El proceso de equilibrado del sistema se ha realizado con un ensamblaje canónico (NVT) a 300 K, imponiendo así, que no varía el número de átomos (N), no se altera el volumen (V) y la temperatura promedio (T) del sistema se mantiene constante, durante 60 ps. Para ello se ha empleado el termostato de Nose-Hoover [138,139], un algoritmo que permite determinar el ensamblaje NVT, para determinar las posiciones de los átomos en cada instante de tiempo hasta que se alcanza al equilibrio garantizando que las propiedades macroscópicas no dependen del tiempo impuesto.

Como se ha comentado en la sección anterior, el indentador se sitúa a una distancia suficientemente alejada de la superficie de la muestra para evitar interacciones en el proceso inicial de equilibrio. Además, esta condición también se debe cumplir en el instante previo al inicio del proceso de indentación. Por este motivo, se mueve el grupo de átomos del indentador a lo largo del eje Y a una velocidad de 100 m/s hasta que queda a una distancia próxima a la superficie, pero aún sin interacción con ella. En ese instante, se inicia el proceso de indentación. En todos los casos modelizados, se mueve el indentador en la dirección Y con una velocidad constante de 20 m/s mientras se somete el sistema a un ensamblaje NVE. Esta velocidad se consigue imponiendo un desplazamiento constante en cada incremento de tiempo de la simulación. Cuando el indentador alcanza el desplazamiento considerado, se inicia el proceso de descarga del ciclo de indentación, en el cual se retira el grupo de átomos de diamante con la misma velocidad que en la rama de carga, hasta que llega a la posición inicial de la que partía.

Para determinar la influencia de la velocidad de indentación en este proceso, se han llevado a cabo simulaciones donde se ha variado la velocidad del indentador durante el ciclo de carga y descarga, imponiendo velocidades de 2, 5, 10 y 20 m/s.

4.1.3. Potenciales de los materiales metálicos

Como se comentó en el primer capítulo de “Estado del arte”, las herramientas de simulación numérica de dinámica molecular se alimentan de potenciales empíricos para resolver las ecuaciones del movimiento. Para modelizar la interacción entre los átomos metálicos de las muestras de oro, plata, cobre, platino, paladio y níquel se ha utilizado el potencial interatómico EAM (embedded-atom method) desarrollado por Foiles et al. [140]. En la Tabla 2 se muestran los parámetros empleados por estos autores para estas interacciones y que también se han utilizado en esta tesis doctoral con el programa *LAMMPS*:

Tabla 2: Parámetros para el potencial EAM para el Au, Ag, Cu, Pd, Pt y Ni [140].

Parámetro	Au	Ag	Cu	Pd	Pt	Ni
Z_0	11	11	11	10	10	10
α	1.4475	2.1395	1.7227	1.2950	1.2663	1.8633
β	0.1269	1.3529	0.1609	0.0595	0.1305	0.8957
τ	2	2	2	1	1	1
n_s	1.0809	1.6760	1.0000	0.8478	1.0571	1.5166

Por otro lado, el potencial escogido para definir el comportamiento del aluminio es el desarrollado por Jacobsen et al. [141]. Este potencial considera también la energía de los átomos embebidos en una nube de electrones y determina los parámetros necesarios para representar los enlaces que se producen entre átomos de aluminio.

Adicionalmente, el potencial que representa la energía entre los átomos de plomo se ha modelizado con el potencial desarrollado por Wang et al. [142]. Éste es una aproximación basada en el potencial EAM, pero con las modificaciones necesarias para describir de forma más precisa el comportamiento del plomo. Todos estos potenciales están implementados en el programa *LAMMPS*.

Con el objetivo de validar los potenciales empleados, se determinan previamente las propiedades elásticas de los materiales mediante simulaciones de DM de un ensayo de tracción. En estas simulaciones, se ha implementado una caja de átomos cúbica con una longitud de 50 veces el parámetro de red de cada material, con periodicidad en todas direcciones. Las orientaciones cristalográficas de los átomos en estas simulaciones son (100) y (111).

El proceso de tracción se ha llevado a cabo según el método descrito por Rassoulinejad-Mousavi et al. [143]. En primer lugar, se minimiza la energía potencial del sistema a 0 K. Cuando los átomos están en la posición de mínima energía, se incrementa la temperatura del sistema y se aplica un ensamblaje canónico (NVT) a 500 K durante 10 ps. Tras este proceso, se aplica un ensamblaje isotérmico e isobárico (NPT) durante 25 ps a 500 K. Luego se enfría el sistema reduciendo su temperatura a 300 K con un ensamblaje NVT durante 30 ps y por último se aplica un ensamblaje NPT a 300 K durante 25 ps. Entre cada etapa se reescala el momento lineal del sistema, antes de imponer el siguiente ensamblaje. Una vez se ha realizado el proceso de minimización, se procede a traccionar la muestra metálica con una velocidad de deformación de 10^{-3} ps^{-1} , como se muestra de manera esquemática en la Figura 15.

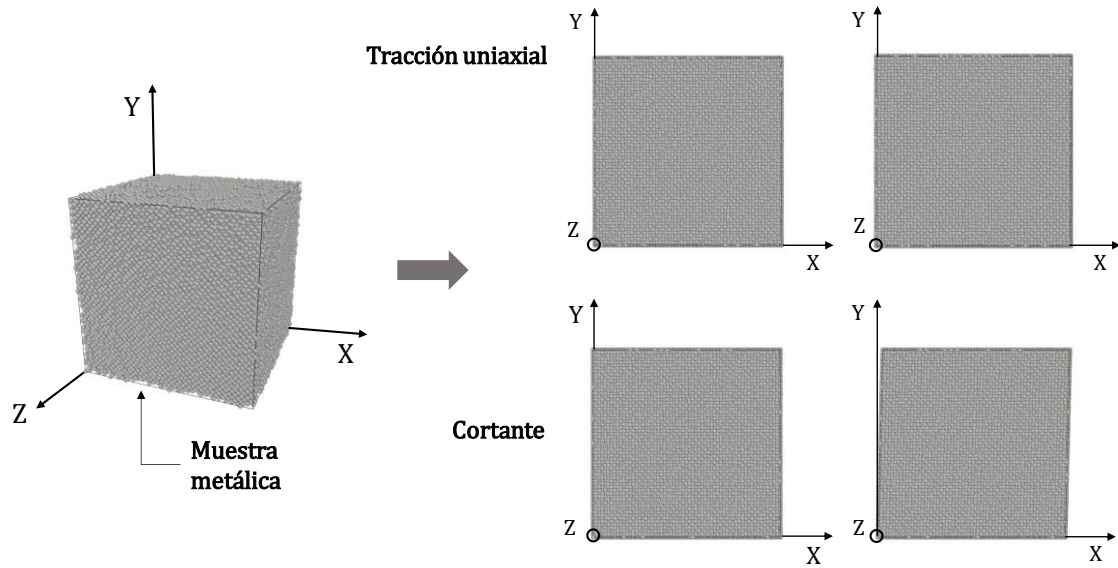


Figura 15: Representación de los ensayos de tracción realizados sobre las muestras metálicas FCC.

Con este proceso, se obtiene la tensión en la caja de átomos en función de la deformación impuesta. Como es conocido, la matriz de las constantes elásticas para una estructura tipo FCC se escribe según la expresión (81):

$$\bar{C} = \begin{bmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{12} & 0 & 0 & 0 \\ C_{12} & C_{11} & C_{12} & 0 & 0 & 0 \\ C_{12} & C_{12} & C_{11} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & C_{44} \end{bmatrix} \quad (81)$$

La relación entre la tensión y la deformación para un material elástico lineal con estructura cúbica se escribe según la ecuación (82):

$$\sigma_{ij} = \sum_{kl} C_{ijkl} \varepsilon_{kl} \quad (82)$$

Atendiendo a la expresión (82), la tensión en cada dirección del sistema de referencia XYZ se corresponde con las siguientes ecuaciones:

$$\sigma_{xx} = C_{11} \varepsilon_{xx} + C_{12} (\varepsilon_{yy} + \varepsilon_{zz}) \quad (83)$$

$$\sigma_{yy} = C_{11} \varepsilon_{yy} + C_{12} (\varepsilon_{xx} + \varepsilon_{zz}) \quad (84)$$

$$\sigma_{zz} = C_{11}\varepsilon_{zz} + C_{12}(\varepsilon_{xx} + \varepsilon_{yy}) \quad (85)$$

$$\sigma_{xy} = C_{44}\varepsilon_{xy} \quad (86)$$

Por lo tanto, se pueden obtener las constantes elásticas para cada material a través de los registros tensión-deformación obtenidos de las simulaciones.

Con estos valores de las constantes elásticas de cada material FCC, se pueden calcular las principales propiedades elásticas empleando los métodos de Voight (isodeformación) y Reuss (isotensión). El valor límite superior se corresponde con el valor proporcionado por el método de Voight en el cual se asume que la deformación es uniforme y continua. En el límite inferior de los valores se encuentra el que proporciona el método de Reuss donde se asumen que las tensiones son continuas. De esta forma, el módulo de elasticidad volumétrico, B , del material se calcula de acuerdo con la ecuación (87):

$$B = B_V = B_R = \frac{C_{11} + 2C_{12}}{3} \quad (87)$$

coincidiendo los valores deducidos con los modelos de Voight y Reuss, B_V y B_R , respectivamente.

Los valores del módulo de elasticidad transversal, G_V y G_R , según estos los modelos de Voight y Reuss se corresponden respectivamente con:

$$G_V = \frac{C_{11} - C_{12} + 3C_{44}}{5} \quad (88)$$

$$G_R = \frac{5C_{44}(C_{11} - C_{12})}{4C_{44} + 3(C_{11} - C_{12})} \quad (89)$$

El módulo de elasticidad se determina en ambos casos según la expresión:

$$E = \frac{9GB}{3B + G} \quad (90)$$

Por último, el coeficiente de Poisson se corresponde también para ambos casos con:

$$\nu = \frac{3B - 2G}{2(3B + G)} \quad (91)$$

Cuando se tienen estas propiedades elásticas en función de cada uno de los métodos, se determina el valor final como el promedio de los límites de Voight y Reuss:

$$G = \frac{G_V + G_R}{2} \quad (92)$$

$$E = \frac{E_V + E_R}{2} \quad (93)$$

$$\nu = \frac{\nu_V + \nu_R}{2} \quad (94)$$

4.1.4. Potencial para el indentador

El potencial empleado para las interacciones entre los átomos de carbono en el indentador es el potencial de Tersoff para sistemas multicomponentes. En este caso los parámetros impuestos para la interacción carbono-carbono son los que se muestran en la Tabla 3 [92]:

Tabla 3: Parámetros de la interacción carbón-carbón [92].

Parámetro	Valor
A (eV)	1.3936 x 10 ³
B (eV)	3.467 x 10 ²
t (Å ⁻¹)	3.4879
m (Å ⁻¹)	2.2119
β	1.5724 x 10 ⁻⁷
n	7.2751 x 10 ⁻¹
c	3.8049 x 10 ⁴
d	4.384
h	-5.7058 x 10 ⁻¹
R (Å)	1.8
S (Å)	2.1

Esta interacción solo es relevante en los casos donde se permite el movimiento a los átomos del indentador. Si se considera al indentador como un sólido rígido, esta interacción no afecta en las simulaciones numéricas.

4.1.5. Potenciales de interacción

Por último, las interacciones entre la muestra metálica y el indentador de carbono se han implementado con el potencial de Lennard-Jones, también descrito en el estado del arte. Los parámetros de interacción de LJ entre los átomos de las muestras metálicas utilizados son los proporcionados por Erkoç [144], que definen las interacciones entre átomos de la misma especie. Adicionalmente, estos parámetros de LJ en el caso del carbono son los desarrollados por Che et al. [145]. Debido a la dificultad para obtener los parámetros de interacción entre las muestras metálicas y el indentador de carbono, se ha empleado la regla de las mezclas de Lorentz-Berthelot, descritas por las ecuaciones (79) y (80), empleando estos parámetros de bibliografía para los metales y el diamante. De esta forma se han obtenido los valores de las interacciones metal-diamante de la Tabla 4, que se van a utilizar en este estudio de DM:

Tabla 4: Parámetros de interacción de Lennard-Jones utilizados en los contactos metal-diamante.

Muestra	Indentador	ϵ_{LJ} (eV)	s_{LJ} (Å)	R_{corte} (Å)
Aluminio	Diamante	0.034	3.37	9.8
Cobre	Diamante	0.034	2.87	7.4
Níquel	Diamante	0.038	2.84	7.2
Oro	Diamante	0.035	3.02	8.0
Paladio	Diamante	0.035	3.16	8.0
Plata	Diamante	0.035	3.02	7.8
Platino	Diamante	0.044	2.97	9.0
Plomo	Diamante	0.027	3.30	9.0

Las reglas de las mezclas se han utilizado previamente para simular las interacciones entre átomos de la superficie de distintos sólidos, proporcionando resultados aceptables [129,146], aunque hay cierta controversia en su aplicabilidad para reflejar de manera precisa las interacciones entre átomos diferentes [147].

4.2. Sistemas simulados

Para estudiar el efecto de la adhesión a escala atómica entre los metales FCC y el indentador de diamante se han utilizado tres modelos distintos, que se diferencian en cómo se ha modelizado el indentador esférico y cómo se ha considerado la interacción entre las superficies de contacto del indentador y de la muestra.

Habitualmente, las contribuciones que se encuentran en la literatura científica sobre indentación a escala atómica utilizando herramientas de dinámica molecular, consideran al indentador como un sólido rígido [131,137,148–151]. Aunque el diamante tiene una rigidez mucho mayor que cualquiera de los metales estudiados en estas simulaciones, al tratar al indentador como un sólido rígido, se impone que la distancia entre los átomos no pueda variar. De esta forma, no se permite el movimiento relativo entre los átomos de esta región.

En este trabajo se ha analizado el proceso de indentación considerando tres modelos que se detallan a continuación.

4.2.1. Indentador esférico deformable con adhesión

En primer lugar, se ha simulado un indentador deformable que interactúa con los átomos metálicos de la probeta plana, teniendo en cuenta el fenómeno de adhesión provocado por las interacciones superficiales que se describen con un potencial de tipo Lennard-Jones. Este sistema es el más complejo de los tres propuestos dado que tiene en cuenta la posible deformación del indentador y la adhesión entre indentador y muestra durante el proceso de indentación. Con estas características se han simulado tres sistemas diferentes en los que el radio del indentador ha ido cambiando, de forma que pueda analizarse la influencia del tamaño de la indentación.

En el primer sistema que se ha implementado en *LAMMPS*, las muestras metálicas tienen unas dimensiones de 160 Å en las direcciones X y Z y de 90 Å en la dirección Y. Los átomos fijos de la probeta tienen una altura de 5 Å en el eje Y y el resto son átomos newtonianos, que se mueven según la ley de movimiento de Newton, como indica la Figura 16.

El indentador de diamante es una esfera de 20 Å de radio que, inicialmente, se encuentra a más de 10 Å de la superficie metálica, para evitar las interacciones entre ambos sólidos en el proceso de minimización y equilibrado del sistema. Este indentador se ha modelizado de forma que cuando se inicia el proceso de indentación, los primeros 5 Å de la esfera son aquellos a los que se les impone el movimiento durante todo el proceso y el resto de los

átomos de la esfera trabaja con un ensamblaje NVE, moviéndose según la segunda ley de Newton (Figura 16). La profundidad de penetración máxima que alcanza el indentador en todas estas simulaciones es de 4 Å. De esta forma se garantiza que los resultados puedan compararse con los modelos de contacto basados mayoritariamente en análisis de pequeñas deformaciones.

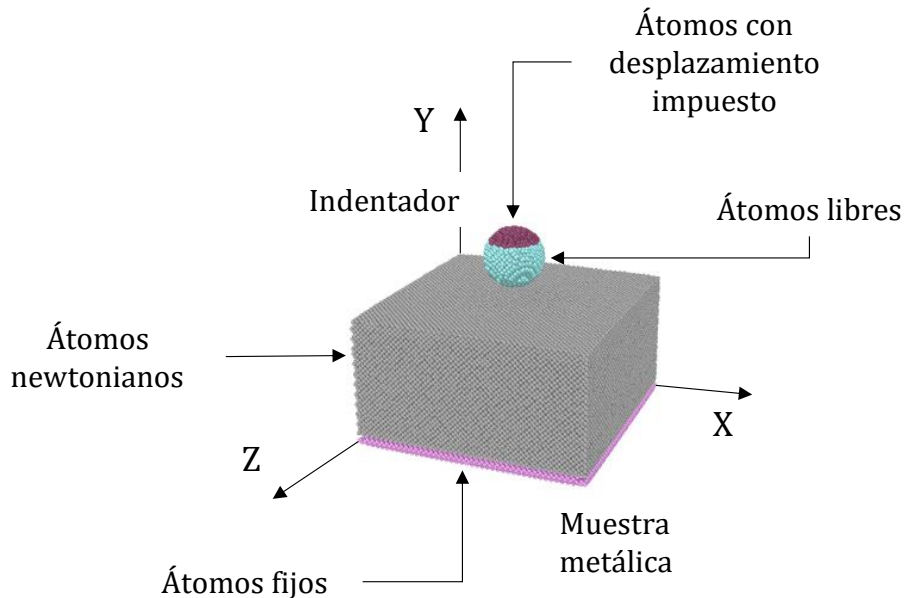


Figura 16: Representación del sistema de una muestra metálica de $160 \times 90 \times 160$ Å con un indentador de diamante deformable de 20 Å de radio.

Esta batería de simulaciones se ha realizado considerando muestras de aluminio, cobre, níquel, oro, plata y platino. El potencial interatómico que define la interacción entre átomos dentro de la muestra metálica es el potencial EAM, el potencial que rige la interacción entre átomos de carbono dentro del indentador de diamante es de tipo Tersoff y, finalmente, las interacciones débiles entre ambos sólidos se han modelizado a través del potencial de Lennard-Jones con los parámetros que se muestran en la Tabla 4.

Con el objetivo de determinar la influencia de la profundidad de penetración en el ensayo de nanoindentación a escala atómica, se ha planteado un segundo sistema con las mismas interacciones, pero con un indentador de 40 Å de radio. En este caso, la muestra metálica tiene unas dimensiones de 160 Å en todas sus direcciones y el indentador ha penetrado 4, 8 y 12 Å garantizando que, en ningún caso, la penetración se supere el 10% de la altura total de la muestra. Como en el primer sistema, los átomos fijos de la muestra constituyen una capa de 5 Å en la dirección del eje Y, siendo el resto átomos newtonianos.

En cuanto al indentador, se impone un desplazamiento constante durante el proceso de indentación en el casquete esférico superior de 10 Å. El resto de los átomos del indentador se mueven libremente según la ley de movimiento bajo un ensamblaje NVE. El sistema descrito es el que se muestra en la Figura 17:

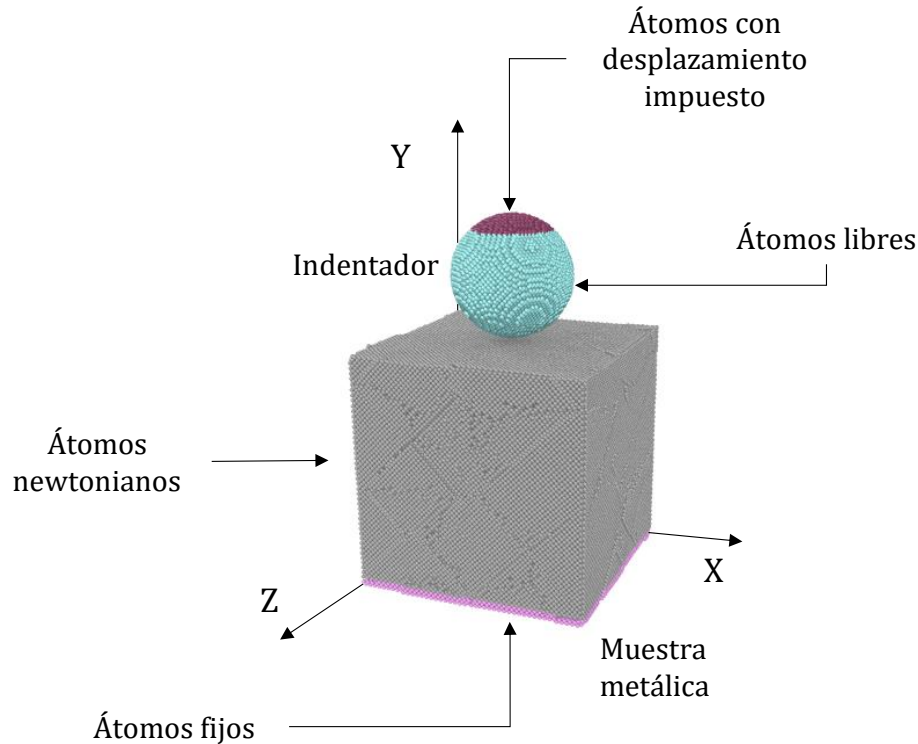


Figura 17: Representación del sistema de una muestra metálica de $160 \times 160 \times 160$ Å con un indentador deformable de diamante de 40 Å de radio.

Las simulaciones con radios mayores se han realizado solo sobre muestras de oro y níquel (metales con las rigideces extremas de la familia de materiales estudiados).

Adicionalmente, para determinar la influencia del radio del indentador en este proceso de indentación esférica a escala atómica, se ha planteado un tercer sistema con los mismos parámetros de interacción antes descritos y, de nuevo, solo analizando muestras de oro y níquel.

Esta tercera geometría considera una muestra con las dimensiones en las direcciones X y Z de 200 Å y una altura de 190 Å en la dirección Y. En este caso, los átomos fijos de la muestra constituyen las capas de átomos hasta llegar a una altura de 10 Å y el resto de los átomos donde se produce la indentación son los denominados átomos newtonianos. La profundidad de penetración alcanzada en estas simulaciones es de 4 Å.

El indentador esférico de diamante simulado en estos cálculos numéricos tiene un radio de 200 Å. Por limitaciones computacionales, solo se ha representado una porción de dicha esfera, como se muestra en la Figura 18:

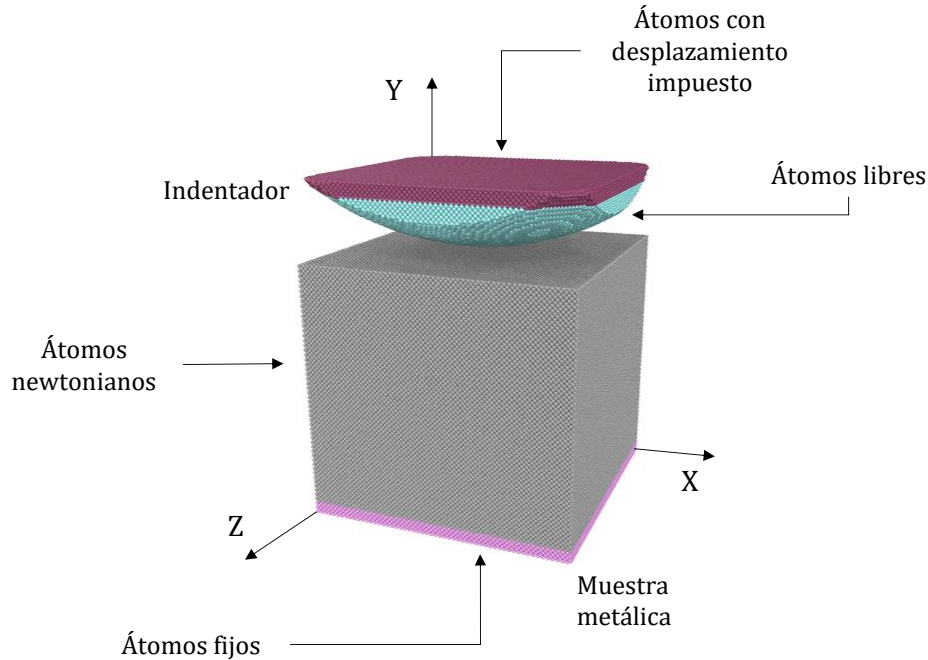


Figura 18: Representación del sistema de una muestra metálica de $200 \times 190 \times 200 \text{ \AA}$ con un indentador deformable de diamante de 200 \AA de radio.

4.2.2. Indentador esférico deformable sin adhesión

Para evaluar la importancia relativa de los efectos de la adhesión, se han realizado una serie de simulaciones de indentación por DM con el indentador deformable, pero sin tener en cuenta los fenómenos de adhesión entre la muestra e indentador.

En este caso, se ha planteado el mismo sistema inicial que en el apartado anterior con muestras de $160 \times 90 \times 160 \text{ \AA}$ en el sistema de referencia XYZ, que son indentadas por una esfera de diamante de 20 \AA de radio. Igual que en el apartado anterior, los átomos fijos de la muestra constituyen el bloque de 5 \AA de altura respecto del origen del sistema y el resto de los átomos de la muestra metálica se mueven de acuerdo con la ley de movimiento de Newton. La interacción de los átomos metálicos se rige a través del potencial EAM.

Durante todo el proceso de indentación, el desplazamiento se impone en la región superior de la esfera, que se corresponde con el casquete esférico de 5 \AA de altura, permitiendo al resto de los átomos de carbono que se muevan según la ecuación de movimiento bajo un

ensamblaje NVE. La interacción de estos átomos de carbono dentro del indentador se ha modelizado, de nuevo, mediante el potencial de Tersoff.

Sin embargo, en esta serie de simulaciones no se considera el efecto de la adhesión entre indentador y muestra. Para este propósito, el potencial que gobierna la interacción entre los átomos de estos sólidos es del tipo Lennard-Jones, pero con una energía del pozo de potencial muy próxima a cero, concretamente, de $10^{-4}eV$. Es necesario imponer este potencial de interacción débil entre los átomos que entran en contacto pues, de lo contrario, se produciría una interpenetración entre los sólidos en el proceso de indentación.

Cabe destacar que LAMMPS tiene implementado el comando "fix indent". Este comando permite implementar una región de geometría conocida, carente de átomos, que actúa como un repulsor de los átomos con los que entra en contacto. En el caso de una indentación esférica, la fuerza de repulsión que se ejerce con este algoritmo se expresa mediante la ecuación (95):

$$F(r) = -Q(r - R)^2 \quad (95)$$

En esta expresión, Q es una constante de fuerza especificada, r es la distancia del átomo hasta el centro del indentador modelizado según este comando y R es el radio del indentador.

Con esta herramienta de *LAMMPS*, se puede estudiar el proceso de indentación esférica sin tener en cuenta la deformación del indentador ni la adhesión entre el indentador y la muestra. Aunque este comando puede resultar muy útil en función del problema a resolver, en este estudio no se ha empleado debido a que no se puede determinar el radio de contacto en el proceso de indentación, dado que es solo una región que repele a los átomos. La utilización de este comando debería equivaler a un modelo de indentador rígido sin adhesión.

4.2.3. Indentador esférico rígido con adhesión

Por último, se han simulado indentaciones esféricas de diamante sobre muestras metálicas en las que se considera al indentador un sólido rígido. En esta batería de simulaciones se ha modelizado la geometría común a los dos apartados anteriores, es decir, aquella cuyas muestras tienen unas dimensiones de $160 \times 90 \times 160 \text{ \AA}$ según el sistema de referencia XYZ. Las regiones que contienen a los átomos fijos y a los átomos newtonianos de la muestra son

iguales que en los apartados anteriores y el potencial que determina la interacción entre átomos metálicos es el EAM.

El indentador esférico de diamante tiene un radio de 20 Å. Sin embargo, en este caso no se distingue ninguna región dentro de los átomos del indentador. Durante todo el proceso el indentador se considera rígido en su totalidad, imponiendo un valor de desplazamiento constante en cada paso temporal de la simulación a todo el indentador. De esta forma, la distancia entre los átomos del indentador permanece constante durante todo el proceso.

Los parámetros del potencial LJ empleados para simular todas las interacciones metal-diamante se muestran en la Tabla 4. Adicionalmente, este proceso de indentación esférica se ha realizado para la aleación de cobre-níquel con un 40% de cobre en su composición.

En la Tabla 5 se resumen todos los casos de indentación esférica que se han simulado por DM en función de la geometría de la muestra y del tipo de modelización del indentador empleado:

Tabla 5: Resumen de las simulaciones realizadas en DM con indentador deformable con adhesión, indentador deformable sin adhesión e indentador rígido con adhesión.

Modelo de indentador deformable con adhesión		
Radio (Å)	Profundidad (Å)	Material de la muestra
20	4	Ag, Al, Au, Cu Ni, Pt
40	4, 8 y 12	Au, Ni
200	4	Au, Ni
Modelo de indentador deformable sin adhesión		
Radio (Å)	Profundidad (Å)	Material de la muestra
20	4	Ag, Al, Au, Cu Ni, Pt
Modelo de indentador rígido con adhesión		
Radio (Å)	Profundidad (Å)	Material de la muestra
20	4	Ag, Al, Au, Cu, Cu-Ni, Ni, Pb, Pd, Pt

4.3. Procedimiento de obtención de los resultados

Como se ha comentado en el capítulo dedicado al Estado del arte, en los ensayos de indentación a baja escala los fenómenos de adhesión cobran especial relevancia y la aplicación directa de los modelos de contacto basados en el continuo se vuelve un poco más compleja.

Las teorías límite del contacto JKR y DMT, proporcionan predicciones del comportamiento de materiales metálicos a escala atómica que no se terminan de ajustar a los resultados experimentales o numéricos. Además, aunque el modelo de Maugis ofrece una transición entre ambos, no proporciona ecuaciones cerradas que faciliten la aplicación directa a los resultados obtenidos en un ensayo.

Por este motivo, se describe a continuación un modelo híbrido que combina los resultados obtenidos por dinámica molecular y la aproximación PT al modelo de Maugis, con el objetivo de determinar las propiedades mecánicas de los metales FCC analizados, es decir, el módulo de elasticidad y la energía de adhesión.

4.3.1. Descripción del procedimiento de cálculo

En todas las expresiones de los modelos de contacto expuestas en la sección “2.1. Modelos de contacto basados en el continuo”, se puede observar que aparece el radio efectivo o combinado resultante del proceso de indentación. Este parámetro coincide con el radio del indentador si el ciclo de indentación es totalmente elástico, y las ramas de carga y descarga coinciden. Sin embargo, cuando el material ensayado presenta histéresis, el radio combinado es diferente del indentador.

Atendiendo a las ecuaciones (8) y (11) asociadas a los modelos DMT y JKR, respectivamente, la fuerza de adhesión es proporcional a la energía de adhesión y al radio efectivo o combinado. La constante de proporcionalidad es distinta para cada modelo, pero las expresiones son formalmente iguales.

Teniendo en cuenta el ciclo de adhesión completo como se mostraba en la Figura 12 de la sección “2.2.2. Singularidades de la indentación a escala atómica”, en un ensayo de indentación a escala atómica, se pueden registrar dos mínimos correspondientes a las fuerzas de adhesión máximas: una en la rama de carga, F_{adh}^{carga} , y otra en la rama de descarga, $F_{adh}^{descarga}$, del proceso. Durante la carga se asume un comportamiento elástico en la región donde se detecta la fuerza de adhesión F_{adh}^{carga} y, por lo tanto, el radio efectivo es el radio del

indentador, R_i . En la descarga hay histéresis y el radio efectivo ha cambiado a R^* . De esta forma, se pueden escribir las siguientes expresiones:

$$F_{adh}^{carga} = C\omega R_i \quad (96)$$

$$F_{adh}^{descarga} = C\omega R^* \quad (97)$$

donde C es una constante numérica que depende del modelo de contacto. Despejando de las expresiones (96) y (97) la energía de adhesión e igualando este término, se puede obtener una expresión que no depende de la constante C , obteniendo el radio efectivo R^* , conociendo el valor de las fuerzas de adhesión durante las ramas de carga y descarga y el radio del indentador:

$$R^* = \frac{F_{adh}^{descarga}}{F_{adh}^{carga}} R_i \quad (98)$$

Si el material ensayado presenta histéresis durante el proceso de indentación a escala atómica, se puede determinar dicho radio combinado, a través de la ecuación (98). De lo contrario, si el ciclo de indentación es totalmente elástico, el radio combinado será igual que el radio del indentador, y ambas fuerzas de adhesión deberían coincidir.

Por otro lado, para aplicar el modelo de contacto de Maugis mediante la aproximación PT, se propone definir un parámetro adicional, χ , que constituye el cociente entre la energía de adhesión y el módulo de elasticidad efectivo, según se muestra en la ecuación (99):

$$\chi = \frac{\omega}{E^*} \quad (99)$$

Ambas propiedades son en principio desconocidas y no se fijan a priori, siendo por lo tanto χ un parámetro desconocido.

Con las definiciones del parámetro χ y de la constante geométrica K , se pueden reescribir las expresiones (14), (19), (20) y (21), que determinan el parámetro de Tabor y los valores normalizados del radio de contacto, de la fuerza y del desplazamiento:

$$\mu = \left(\frac{R^* \chi^2}{z_0^2} \right)^{\frac{1}{3}} \quad (100)$$

$$\bar{a} = a \left(\frac{4}{3\pi\chi R^{*2}} \right)^{\frac{1}{3}} \quad (101)$$

$$\bar{F} = \frac{F}{\pi\chi E^* R^*} \quad (102)$$

$$\bar{\delta} = \delta \left(\frac{16}{9\pi^2 \chi^2 R^*} \right)^{\frac{1}{3}} \quad (103)$$

De esta forma, se escriben las expresiones del modelo de Maugis-Dugdale en función de un único parámetro, salvo en la expresión (102), donde aparece el módulo elástico efectivo. Con estas expresiones, se puede establecer un procedimiento híbrido entre el modelo de Maugis y los resultados de dinámica molecular, como se detalla en el siguiente apartado.

4.3.2. Algoritmo iterativo del modelo de Maugis sobre la simulación por dinámica molecular

Una vez se han reescrito las expresiones normalizadas del modelo de Maugis y del parámetro de Tabor, se ha planteado un procedimiento híbrido que combina la información de las simulaciones de DM y la aproximación PT del modelo de Maugis, que permite analizar el comportamiento de los materiales que entran en contacto en una indentación esférica.

Como punto de partida del procedimiento de cálculo, es necesario tomar los siguientes datos de las simulaciones numéricas: el valor de z_0 del potencial de LJ entre el metal y el diamante; la curva fuerza-desplazamiento y los valores mínimos de la fuerza de adhesión en el ciclo de carga y descarga.

Por otro lado, asumiendo el modelo de Maugis-Dugdale, se asigna un valor de λ entre 0.01 y 5 (DMT y JKR, respectivamente) y con este valor se determinan los parámetros α y μ con las ecuaciones (25) y (18), respectivamente. Finalmente se calcula el parámetro χ para cada valor de λ , utilizando z_0 y el R^* obtenido de la expresión (98).

Adicionalmente, con el valor de α se pueden obtener los valores de \bar{a}_0 , \bar{F}_{adh} , $S(\alpha)$ y $\beta(\alpha)$ con las expresiones (26), (27), (28) y (29), respectivamente. Cuando se ha determinado el valor

del radio de contacto adimensional en el punto crítico, \bar{a}_0 , se puede obtener este valor sin adimensionalizar con la expresión (101), teniendo en cuenta el valor de χ .

En este punto, se tienen tantos parámetros de la aproximación PT como valores de λ se hayan planteado. Para cada uno de estos valores de λ iniciales, se determina el desplazamiento teórico durante la descarga con la ecuación (24), sustituyendo en esta expresión los valores de fuerza registrados en la simulación desde el mínimo de la fuerza de adhesión hasta el máximo valor de la fuerza registrada. De esta forma, se obtienen tantas curvas de fuerza-desplazamiento teóricas como valores de λ se hayan considerado.

Este parámetro λ influye directamente en la pendiente de la curva obtenida. De manera ilustrativa, se muestra en la Figura 19 cómo varía la curva teórica del modelo PT obtenida en función de este parámetro:

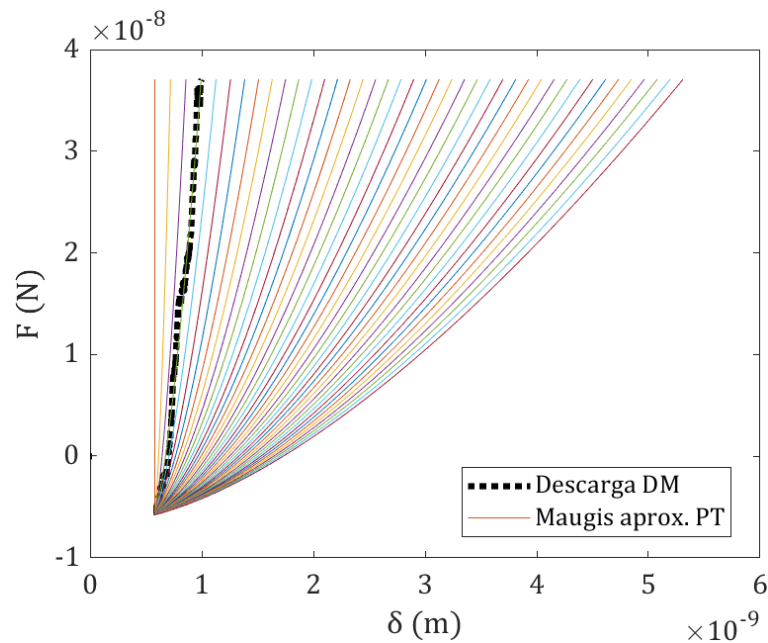


Figura 19: Representación del modelo de Maugis con la aproximación PT variando el valor del parámetro λ entre 0 y 5.

Para determinar la curva que mejor se ajusta a los resultados obtenidos por DM, se ha utilizado el siguiente procedimiento. Se han considerado dos puntos críticos de las curvas de descarga que se corresponden con los valores máximo y mínimo de la fuerza. El valor mínimo se ha escogido para situar el origen de todas las curvas generadas por el modelo PT para el rango de valores de λ (ver Figura 19). Sobre el otro punto, se ha calculado el error relativo en el desplazamiento entre las curvas del modelo teórico PT y la que proporciona la simulación de DM, seleccionando aquella curva teórica que presente el mínimo error

relativo respecto de la obtenida por DM. Esta curva teórica proporciona los valores óptimos de λ y χ . Para cuantificar el grado de aproximación obtenido entre la curva generada a partir de los valores óptimos de λ y χ , y la curva de DM, se ha calculado el error cuadrático medio en el desplazamiento en todos los puntos de la rama de descarga respecto de los valores de la simulación de DM.

A partir de estos valores, se obtienen el valor de la energía de adhesión y del módulo de Young. Este proceso se muestra en el diagrama de flujo de la Figura 20:

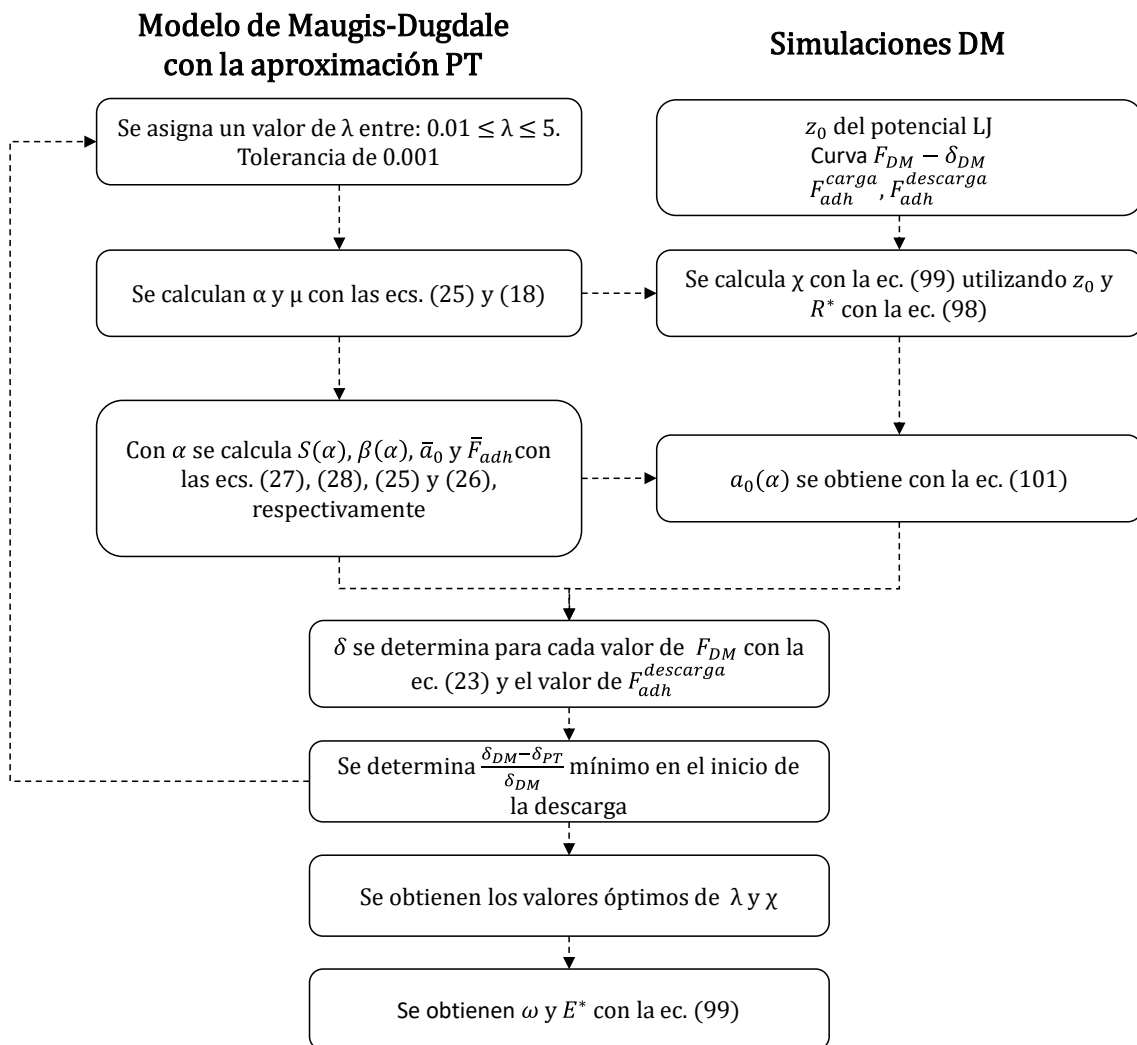


Figura 20: Diagrama de flujo del proceso iterativo para determinar la energía de adhesión y el módulo de Young de las simulaciones de DM con la aproximación PT al modelo de Maugis.

Debe notarse que el ajuste utilizado para determinar los parámetros del modelo de Maugis-Dugdale con la aproximación PT, se realiza sin considerar a priori un valor del módulo elástico y de la energía de adhesión de los materiales. Es al final del procedimiento iterativo

cuando se validan las simulaciones con los valores óptimos de λ y χ , comparando el valor del módulo elástico con el nominal del material.

4.3.3. Determinación del radio de contacto

Además de las curvas fuerza-desplazamiento, el tamaño del área de contacto es otro parámetro que caracteriza el proceso de indentación. En este apartado se describe el procedimiento seguido para determinar el radio de contacto durante la descarga, considerando los sistemas de $160 \times 90 \times 160 \text{ \AA}$ con los tres modelos de indentador planteados para el sistema indentador-muestra.

Para determinar el radio de contacto en el proceso de descarga, solo es necesario conocer las posiciones de todos los átomos del sistema durante cada uno de los pasos de desplazamiento analizados. En este trabajo se ha determinado el radio de contacto cada 1000 pasos de simulación desde que se inicia el proceso de la descarga del metal.

Para obtener este radio, inicialmente se identifican los átomos que pertenecen a la muestra y al indentador. Teniendo en cuenta los átomos que pertenecen al indentador y las coordenadas X, Y y Z de cada uno de ellos, se puede determinar el centro de masas de este grupo según las expresiones (104), (105) y (106):

$$x_{CM} = \frac{\sum_{i=1}^N x_i m_i}{\sum_{i=1}^N m_i} \quad (104)$$

$$y_{CM} = \frac{\sum_{i=1}^N y_i m_i}{\sum_{i=1}^N m_i} \quad (105)$$

$$z_{CM} = \frac{\sum_{i=1}^N z_i m_i}{\sum_{i=1}^N m_i} \quad (106)$$

Cuando se conoce la posición del centro de masas del indentador en cada paso del proceso de descarga elegido, se determina la distancia de cada uno de los átomos de la muestra metálica hasta este punto. Una vez se conoce este valor entre cada uno de los átomos de la muestra metálica y el centro de masas del indentador, se sustrae el valor del radio del indentador para determinar la distancia de cada una de estas partículas metálicas respecto de la superficie del indentador.

Con el objetivo de determinar el radio de contacto durante el proceso de descarga, se consideran solo los átomos de la muestra metálica cuya distancia a la superficie del indentador sea menor o igual que la distancia de equilibrio del potencial de LJ, en los casos donde se considera la adhesión; o menor o igual que el radio atómico del potencial del átomo metálico de la muestra, cuando no se tienen en cuenta los fenómenos de adhesión. De esta forma, se obtiene un casquete esférico constituido por los átomos del metal como se muestra en la Figura 21, y que se corresponde con la región de contacto.

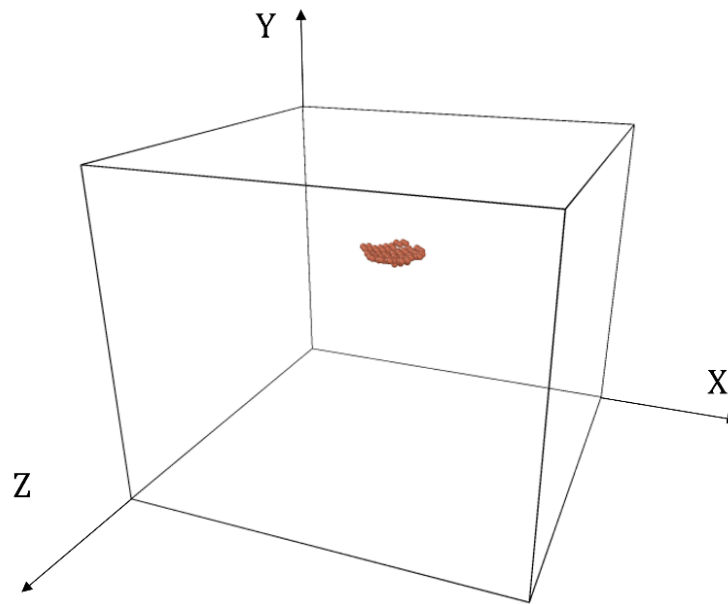


Figura 21: Átomos resultantes en contacto con el indentador en el primer punto de la descarga del material.

Estos casquetes esféricos se pueden determinar desde el primer paso del proceso de descarga hasta que se alcanza el valor de la fuerza de adhesión máxima, cuando el indentador deja de tener contacto con la muestra metálica considerada.

Con los casquetes esféricos obtenidos durante la descarga, se puede determinar el radio de contacto entre la muestra y el indentador. Para ello, se proyectan todos los átomos de cada casquete esférico obtenido sobre el plano XZ, y se calcula la distancia de cada uno de estos átomos al centro de masas de esta proyección.

El radio de contacto se determina mediante dos procedimientos distintos. En el primer caso, se utiliza como criterio la distancia al centro de masas del área proyectada y se considera como radio de contacto el círculo que incluye a todos los átomos con distancias dentro del

percentil 95. De esta forma se obtiene el radio de contacto máximo entre el indentador y el material metálico, tal y como se muestra en la Figura 22 a).

El segundo procedimiento utiliza para las distancias al centro de masas del área proyectada una distribución de valor extremo, que proporciona un valor del radio de contacto que equivaldría al radio del mayor círculo inscrito en el área considerada. Este procedimiento proporciona el radio de contacto mínimo entre el indentador y la muestra, como se muestra en la Figura 22 b).

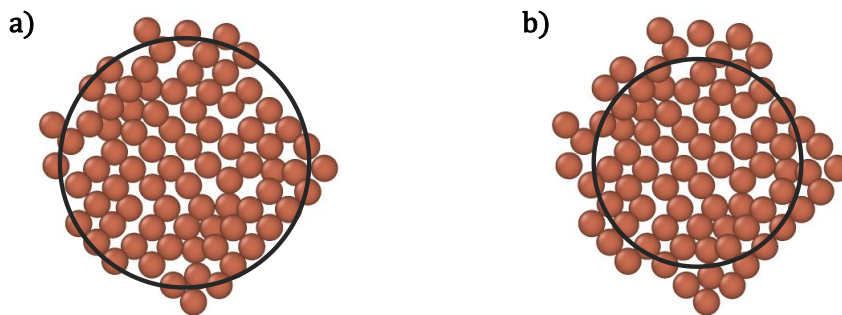


Figura 22: Vista superior del casquete esférico de los átomos de la muestra en contacto con el indentador durante el proceso de descarga: a) representación del círculo que circunscribe el 95% de los átomos y b) representación del círculo inscrito en los átomos.

5. RESULTADOS

En este capítulo, se presentan los principales resultados obtenidos. En primer lugar, se exponen los resultados de las simulaciones de los ensayos de tracción, que han servido para validar los potenciales utilizados en las simulaciones de indentación esférica.

Tras estos resultados, se valora el efecto de la velocidad de indentación en las simulaciones con dinámica molecular, uno de los aspectos más controvertidos, debido a la gran diferencia con un ensayo de indentación experimental.

A continuación, se muestran las curvas fuerza-desplazamiento proporcionadas por DM, teniendo en cuenta los distintos modelos de indentador empleados para analizar el efecto de la adhesión durante este proceso. Estas curvas se comparan con el modelo de Maugis.

Seguidamente, se presentan las medidas del radio de contacto, considerando tanto los modelos que tienen en cuenta la adhesión, como aquellos donde no se considera este efecto.

Por último, se incluyen los resultados obtenidos al variar el tamaño de la indentación, cambiando tanto el radio del indentador, como la profundidad de penetración.

5.1. Validación de los potenciales

A partir de las simulaciones de DM de ensayos de tracción sobre los metales FCC estudiados, se han obtenido los registros de desplazamiento y tensión necesarios para determinar las constantes elásticas de estos materiales. Los valores para las constantes C_{11} , C_{12} y C_{44} en función de la orientación cristalográfica de cada muestra monocristalina son los que se muestran en la Tabla 6:

Tabla 6: Constantes elásticas de los metales FCC analizados en las simulaciones de DM.

Material	Orientación cristalográfica	C_{11} (GPa)	C_{12} (GPa)	C_{44} (GPa)
Aluminio	100	105.75	79.02	45.60
	111	129.95	66.90	39.53
Oro	100	167.01	142.63	42.50
	111	188.80	130.9	36.96
Plata	100	119.85	82.47	55.43
	111	145.76	69.33	49.57
Cobre	100	156.90	113.40	73.00
	111	197.42	93.91	64.30
Platino	100	277.24	246.50	64.99
	111	315.52	227.60	54.79
Níquel	100	221.00	140.68	125.00
	111	285.25	110.92	111.00
Paladio	100	204.10	167.69	62.34
	111	234.43	148.72	53.69
Plomo	100	59.02	43.15	22.52
	111	67.82	36.78	19.74
Cobre-níquel (40% Cu)	100	220.00	147.00	112.65
	111	286.05	125.22	103.38

Como se comentó en la sección “4.1.3. Potenciales de los materiales metálicos”, con los valores de las constantes elásticas, se pueden determinar las propiedades elásticas asociadas a este tipo de estructuras cúbicas, en concreto el módulo de elasticidad volumétrico, B , el módulo de elasticidad transversal, G , el módulo elástico, E , y el coeficiente de Poisson, ν . Los valores para cada metal son los que se muestran en la Tabla 7:

Tabla 7: Propiedades elásticas de los metales FCC empleados en las simulaciones de DM.

Material	Orientación cristalográfica	B (GPa)	G (GPa)	E (GPa)	ν
Aluminio	100	87.93	27.96	75.65	0.36
	111	87.92	36.11	95.28	0.32
Oro	100	150.76	25.84	73.22	0.42
	111	150.20	33.52	93.59	0.40
Plata	100	94.93	35.88	95.43	0.33
	111	94.81	44.67	115.81	0.30
Cobre	100	127.90	45.04	120.61	0.34
	111	128.41	58.95	153.38	0.30
Platino	100	256.75	36.75	105.00	0.43
	111	256.91	50.17	141.30	0.41
Níquel	100	167.45	79.41	205.18	0.30
	111	169.03	100.76	252.17	0.25
Paladio	100	179.83	38.17	106.74	0.40
	111	177.29	49.06	134.74	0.37
Plomo	100	48.44	14.83	40.32	0.36
	111	47.13	17.93	47.73	0.33
Cobre-níquel (40% cobre)	100	171.33	71.80	188.57	0.32
	111	178.83	93.49	238.84	0.28

Para valorar si los potenciales utilizados son los adecuados y si la simulación realizada ha seguido los pasos necesarios, los resultados de la Tabla 6 y de la Tabla 7 pueden compararse con resultados de la bibliografía [140,141] y con los resultados experimentales [152–154]. Las constantes elásticas publicadas, usando los potenciales elegidos, se recogen en la Tabla 8.

Tabla 8: Constantes elásticas en la orientación cristalográfica (100) de acuerdo con las referencias bibliográficas [140,141] y el error de las simulaciones de DM respecto a estos valores.

Potencial	Referencia	C_{11} (GPa)	$e_{c_{11}}$ (%)	C_{12} (GPa)	$e_{c_{12}}$ (%)	C_{44} (GPa)	$e_{c_{44}}$ (%)
Al_jnp.eam	[141]	111.37	5.05	85.13	7.18	45.92	0.70
Au_u3.eam	[140]	183.00	8.74	159.00	10.30	45.00	5.55
Ag_u3.eam	[140]	129.00	7.09	91.00	9.37	57.00	2.75
Cu_u3.eam	[140]	167.00	6.05	124.00	8.55	76.00	3.95
Pt_u3.eam	[140]	303.00	8.50	273.00	9.71	68.00	4.43
Ni_u3.eam	[140]	233.00	5.15	154.00	8.65	128.00	2.34
Pd_u3.eam	[140]	218.00	6.38	184.00	8.86	68.00	8.32

Como se puede observar en esta tabla, el grado de coincidencia es elevado, con diferencias respecto a las simulaciones realizadas, en esta tesis, inferiores en general al 10%. Esto indica que el procedimiento de minimización de la energía y de equilibrio han sido los adecuados. Estos resultados demuestran la validez de los potenciales empleados para la caracterización de los materiales. Estos mismos potenciales son los escogidos para simular los procesos de indentación esférica, garantizando así un correcto comportamiento del material durante dicho proceso.

La Tabla 9 muestra los resultados experimentales, donde las diferencias con las simulaciones de DM son mayores. En este caso, ya no se está validando la metodología empleada en la simulación, sino el grado de validez del potencial en sí mismo.

Tabla 9: Contantes elásticas experimentales de monocristales de los metales FCC.

Potencial	Referencia	C_{11} (GPa)	$e_{c_{11}}$ (%)	C_{12} (GPa)	$e_{c_{12}}$ (%)	C_{44} (GPa)	$e_{c_{44}}$ (%)
Aluminio	[153]	116.00	8.84	64.80	21.94	30.9	47.57
Oro	[152]	186.00	10.21	157.00	9.15	42.00	1.20
Plata	[154]	131.49	8.85	97.33	15.27	51.09	8.49
Cobre	[152]	170.00	7.71	122.50	7.43	75.80	3.69
Platino	[152]	347.00	20.10	251.00	1.79	76.50	15.05
Níquel	[152]	246.50	10.34	147.30	4.49	124.70	0.24
Paladio	[152]	234.10	12.82	176.00	4.72	71.20	12.44

Indudablemente, una de las mayores dificultades asociadas a los estudios de dinámica molecular es la elección del potencial atómico, tanto por la disponibilidad de potenciales, como por la fiabilidad para reproducir fenómenos mecánicos [78]. Los potenciales se determinan mediante experimentación o métodos computacionales y, por supuesto, tienen asociado un grado de incertidumbre. No hay que olvidar además que, raras veces, los potenciales se desarrollan en función del comportamiento mecánico macroscópico.

Las Tablas 10 y 11 presentan los valores del módulo de elasticidad volumétrico, B , el módulo de elasticidad transversal, G , el módulo de elasticidad, E , y el coeficiente de Poisson, ν , publicados en la bibliografía y experimentales, respectivamente.

Tabla 10: Valores obtenidos de módulo volumétrico, módulo de elasticidad transversal, módulo elástico y coeficiente de Poisson según los estudios de bibliografía para los metales FCC empleados en las simulaciones de DM.

Potencial	B (GPa)	e_B (%)	G (GPa)	e_G (%)	E (GPa)	e_E (%)	ν	e_ν (%)
Al_jnp.eam	93.88	6.34	27.88	0.28	75.91	0.35	0.37	2.67
Au_u3.eam	167.00	9.73	26.61	2.90	75.68	3.24	0.42	1.28
Ag_u3.eam	103.67	8.43	36.73	2.32	98.38	3.00	0.34	2.74
Cu_u3.eam	138.33	7.54	45.97	2.02	123.80	2.57	0.35	2.29
Pt_u3.eam	283.00	9.28	37.49	1.96	107.44	2.27	0.44	1.12
Ni_u3.eam	164.82	1.60	72.00	10.29	187.96	9.16	0.31	4.57
Pd_u3.eam	195.33	7.94	39.25	2.77	110.08	3.03	0.41	1.23

Las Tablas 10 y 11 proporcionan los valores macroscópicos correspondientes a las constantes elásticas incluidas en las Tablas 8 y 9, respectivamente. Por lo tanto, las conclusiones que pueden extraerse son similares.

Tabla 11: Valores obtenidos de módulo volumétrico, módulo de elasticidad transversal, módulo elástico y coeficiente de Poisson según los valores experimentales de las constantes elásticas.

Metal	B (GPa)	e_B (%)	G (GPa)	e_G (%)	E (GPa)	e_E (%)	ν	e_ν (%)
Aluminio	79.38	10.77	29.32	4.65	78.33	3.42	0.34	6.28
Oro	166.67	9.55	27.44	5.82	77.98	6.10	0.42	0.70
Plata	108.72	12.68	32.96	8.86	89.67	6.42	0.36	8.30
Cobre	138.33	7.54	47.69	5.55	128.04	5.80	0.35	0.84
Platino	283.00	9.28	63.46	42.08	177.13	40.72	0.40	9.14
Níquel	180.37	7.16	86.16	7.84	222.72	7.88	0.29	0.54
Paladio	195.37	7.95	49.70	23.20	137.35	22.28	0.38	4.76

A pesar de las diferencias encontradas, en este trabajo se han considerado como válidos los potenciales de la Tabla 8, para representar el comportamiento mecánico masivo de los materiales metálicos estudiados, ya que el grado de acuerdo con los datos de referencia es aceptable.

En relación con los potenciales de interacción de tipo Lennard-Jones entre sólidos, la validación es más compleja y se consideran adecuados los valores de los parámetros ϵ y s mostrados en la Tabla 4, calculados mediante las ecuaciones (79) y (80).

5.2. Influencia de la velocidad de indentación

Para determinar la influencia de la velocidad de indentación, se han simulado distintos ciclos de indentación sobre cobre y níquel a 2, 5, 10 y 20 m/s.

La Figura 23 presenta los ciclos de indentación de diamante sobre una muestra de cobre, con velocidad del indentador de 2, 5, 10 y 20 m/s. En estos ensayos numéricos se ha alcanzado una profundidad de penetración de 9 Å, los valores de fuerza máxima son de 120 nN y de fuerza de adhesión de 50 nN, aproximadamente. A pesar de las oscilaciones características de estas simulaciones, se puede observar un alto grado de solapamiento en todas las curvas obtenidas a diferentes velocidades analizadas.

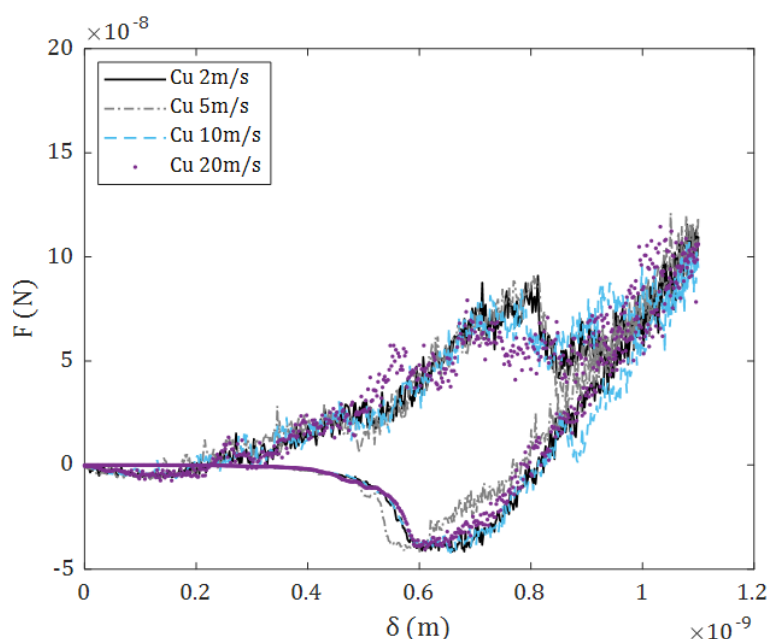


Figura 23: Curvas fuerza-desplazamiento del ensayo de indentación de DM sobre cobre a 2, 5, 10 y 20 m/s

En el caso de la indentación de diamante sobre una muestra de níquel a diferentes velocidades, se han obtenido los resultados incluidos en la Figura 24.

El valor de la fuerza máxima en el ciclo de carga registrada es de aproximadamente 200 nN y, de nuevo, se puede observar un elevado solapamiento entre los ciclos obtenidos con las velocidades de 2, 5, 10 y 20 m/s, especialmente en la rama de descarga. En este caso, las ramas de carga y descarga presentan unos efectos de la adhesión significativamente menores, dando lugar a unas fuerzas de adhesión de, apenas, 10 nN en la descarga.

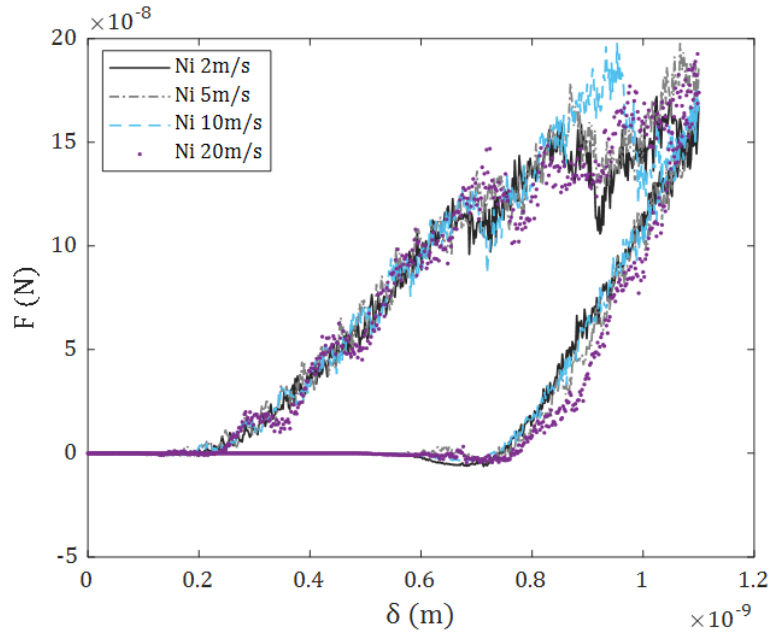


Figura 24: Curvas fuerza-desplazamiento del ensayo de indentación sobre níquel a 2, 5, 10 y 20 m/s.

Como se observa en las figuras anteriores, no hay variaciones significativas en los registros de fuerza-desplazamiento obtenidos al variar la velocidad del indentador. Aunque es cierto que, en el contacto Cu-C cuando el indentador tiene una velocidad de 5 m/s, el registro de fuerza-desplazamiento tiene una ligera desviación de los demás ciclos en la región de fuerzas negativas. En general, en el rango de velocidades analizados, de 2 a 20 m/s, los resultados obtenidos son prácticamente iguales. Por este motivo, atendiendo al coste computacional asociado a estas simulaciones numéricas, se ha decidido trabajar en el resto de los análisis con la velocidad de indentación de 20 m/s.

Como se indicaba en el apartado “2.3.3. Aplicaciones de la dinámica molecular a los ensayos de indentación a escala atómica”, las propiedades obtenidas en las indentaciones de DM no varían de manera significativa si no se superan los 25 m/s [114,124]. Aunque algunos autores han extendido este límite a velocidades del orden de los 100 m/s [107,122].

De esta forma, se pueden obtener unos resultados que no se vean afectados por esta variable sin incrementar excesivamente el tiempo de computación. Reproducir una indentación con la velocidad del indentador como la que se suele emplear en los ensayos experimentales, incrementaría mucho el tiempo de cálculo, haciendo inviable cualquier simulación numérica.

Cabe destacar que, aunque en las simulaciones de DM no se observan diferencias significativas cuando se varía la velocidad del indentador de 2 a 20 m/s que afecten a los resultados, estas velocidades son muy superiores a las que se suelen imponer en los ensayos de

nanoindentación experimentales. A la vista de los estudios previos relativos al efecto de la velocidad y de los resultados mostrados en la Figura 23 y en la Figura 24, en este trabajo se asume que es posible realizar los ensayos de indentación de DM imponiendo una velocidad de indentación de 20 m/s, sin perder información relevante del comportamiento de los metales FCC tratados durante este proceso.

5.3. Curvas fuerza-desplazamiento, módulos elásticos y energías de adhesión

En esta sección se muestran las curvas fuerza-desplazamiento de todos los procesos de indentación esférica de DM planteados en el capítulo anterior con las muestras de dimensiones de 160x90x160 Å. En general, las curvas fuerza-desplazamiento numéricas se pueden clasificar en dos tipos que tienen el aspecto que se muestra en la Figura 25, y que se diferencian en la existencia de histéresis en el ciclo de carga y descarga. Como se puede observar en la Figura 25 correspondiente a dos casos representativos de indentación, el indentador de diamante se sitúa ligeramente alejado de la muestra (entre 1 y 2 Å) al inicio del proceso de carga, evitando que el registro comience con las interacciones entre ambos grupos de átomos. Esta situación se corresponde con el punto a). A medida que el indentador se acerca a la superficie metálica, se empiezan a registrar fuerzas de atracción derivadas del fenómeno de adhesión entre los átomos del indentador y los del metal, hasta llegar a un valor máximo de las fuerzas de adhesión que se corresponde con el punto b), donde los átomos de la muestra experimentan un “salto” hacia el indentador. Cuando se alcanza este valor mínimo en la fuerza registrada, el indentador comienza a empujar a los átomos metálicos según se va desplazando, hasta completar el proceso de carga. En el punto c) se alcanza el punto máximo de penetración y comienza la descarga. La simulación se controla en desplazamiento, fijándose la profundidad máxima en cada análisis. A partir de este punto se comienza a descargar el material, retirando el indentador. A medida que el grupo de átomos de diamante se aleja de la superficie metálica, el fenómeno de la adhesión toma de nuevo especial relevancia registrándose fuerzas negativas que alcanzan un valor mínimo en el punto d), donde se puede observar que los átomos de la muestra metálica experimentan las fuerzas de atracción del potencial entre ambos sólidos y continúan desplazándose unidos al indentador hasta una distancia determinada en la que se separan. La distancia de separación está determinada por la relación entre la energía asociada a la interacción superficial metal-diamante y las correspondientes a la cohesión interna de cada sólido.

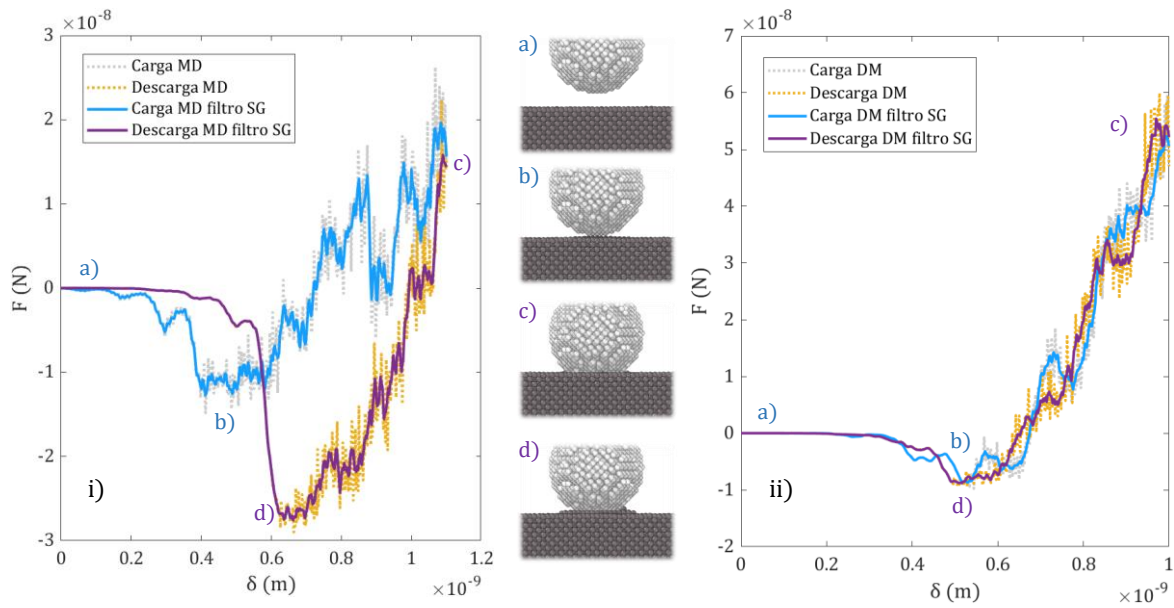


Figura 25: Curva fuerza-desplazamiento de un ciclo general de indentación de DM: i) proceso de indentación con ciclo de histéresis; ii) proceso de indentación elástico.

Los registros provenientes de las simulaciones por DM suelen presentar oscilaciones muy marcadas, como se puede observar en la Figura 25. Estas oscilaciones pueden ser una consecuencia del método numérico utilizado, pero también pueden esconder información relevante asociada al acomodo de la deformación inducida por el indentador o a la generación de dislocaciones. Como este trabajo se ha centrado en el estudio del ciclo de carga y descarga de un proceso de indentación, no se ha considerado el análisis de dichas oscilaciones. Por ello, en este trabajo se ha aplicado un filtrado de datos desarrollado por Savitzky y Golay (SG) [155], obteniendo las curvas de líneas continuas que se muestran en la Figura 25, para cada fase del proceso de indentación. Este método, suaviza la función que se quiere filtrar mediante una regresión polinomial local del grado que se fije para el ajuste, pero su principal ventaja es que preserva los máximos y mínimos de la función. De esta forma, se reduce el efecto asociado a las oscilaciones en la determinación de las fuerzas de adhesión durante la carga y la descarga del material y, por lo tanto, en la determinación de los parámetros derivados del modelo híbrido desarrollado para obtener la energía de adhesión y el módulo elástico de cada metal simulado.

A continuación, se presentan los resultados obtenidos en los diferentes sistemas analizados, organizados en función de si presentan histéresis o no en el ciclo de carga y descarga.

5.3.1. Aluminio-diamante

En la Figura 26 a), b) y c) se muestran las curvas fuerza-desplazamiento obtenidas en las simulaciones realizadas con la muestra metálica de aluminio cuando el indentador se supone un sólido rígido que tiene en cuenta los fenómenos de adhesión con la muestra, un indentador deformable que también considera la adhesión con el metal y un indentador deformable que no considera los efectos de la adhesión, respectivamente. En todos los casos la simulación por DM se llevó hasta alcanzar un desplazamiento del indentador de 4 Å.

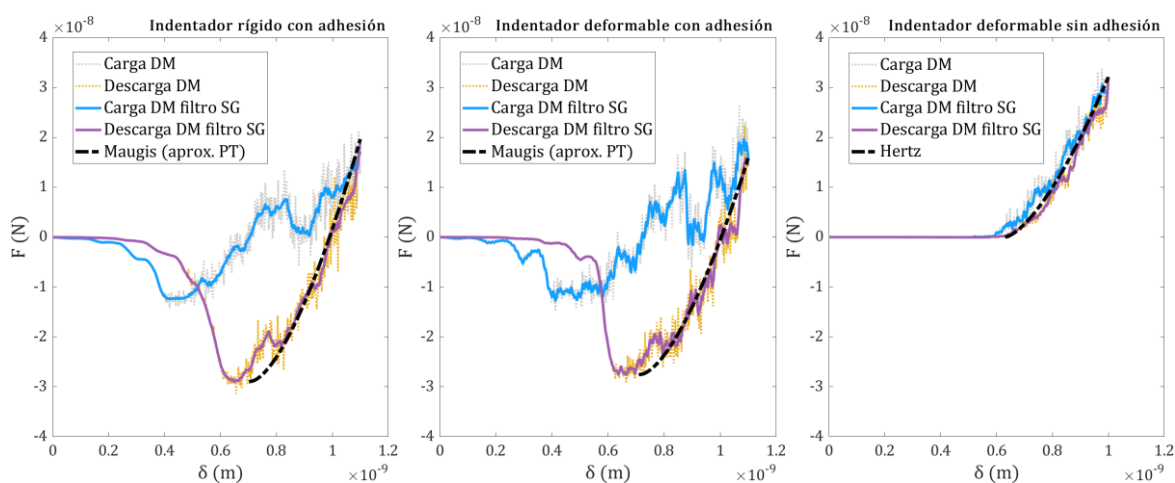


Figura 26: Curvas F - δ de las simulaciones de DM de indentación esférica sobre una muestra de aluminio de $160 \times 90 \times 160$ Å, con los modelos de indentador: a) indentador rígido con adhesión, b) indentador deformable con adhesión y c) indentador deformable sin adhesión.

Como se puede observar en la Figura 26 a) y b) en los que sí se considera el efecto de la adhesión entre el indentador y la muestra de aluminio, la fuerza máxima que se alcanza en los ciclos de indentación tienen un valor de aproximadamente 20 nN, mientras que la fuerza de adhesión es de aproximadamente 30 nN en ambos casos. Además, estos dos casos muestran un ciclo de histéresis entre el ciclo de carga y descarga del material. El radio efectivo en la descarga es de 43 y 47 Å, para el modelo de indentador rígido y para el modelo de indentador deformable, respectivamente.

Sin embargo, cuando no se tienen en cuenta los fenómenos de la adhesión, se obtienen los resultados que se muestran en la Figura 26 c). En este caso, el valor máximo de fuerza registrado durante el ciclo de indentación es de 31 nN y, como era de esperar, no aparecen valores negativos de fuerza. En este caso, la indentación responde a un comportamiento

totalmente elástico, coincidiendo el ciclo de carga y el ciclo de descarga, sin presentar la histéresis que muestran los otros dos modelos con adhesión.

La aplicación del modelo de Maugis-Dugdale con la aproximación PT sobre estas simulaciones a través del proceso desarrollado en la sección “4.3.2. Algoritmo iterativo del modelo de Maugis sobre la simulación por dinámica molecular” y del modelo de Hertz, han arrojado los valores del módulo elástico, E , de la energía de adhesión, ω , del radio efectivo, R^* , y del parámetro λ (si corresponde), que se presentan en la Tabla 12. En esta tabla también se incluye el módulo elástico nominal, E_t , y el error cuadrático medio total, ERMS, que se produce entre el desplazamiento que predice el modelo de contacto PT y el desplazamiento de las simulaciones de DM.

Tabla 12: Resultados obtenidos de la aplicación del modelo Maugis-Dugdale aproximación PT a los ensayos de DM con adhesión y de la aplicación del modelo de Hertz a los ensayos de DM sin adhesión para la interacción Al-C en los sistemas de $160 \times 90 \times 160 \text{ \AA}$.

	Indentador	E_t (GPa)	E (GPa)	ω (J/m ²)	R^* (Å)	λ	ERMS (Å)
Al-C	Rígido con adhesión	75	71	1.09	43	0.29	0.78
Al-C	Deformable con adhesión	75	73	1.12	47	0.30	0.75
Al-C	Deformable sin adhesión	75	66	-	20	-	0.75

Como se puede observar en los valores de la Tabla 12, los resultados obtenidos muestran un elevado grado de acuerdo entre los modelos de indentador rígido y deformable. Los valores de módulo elástico, energía de adhesión, radio efectivo y del parámetro λ son muy similares. Por otro lado, la aplicación del modelo de Hertz en la indentación sin adhesión devuelve un módulo inferior al teórico o nominal. En todos los resultados, se ha obtenido un error acumulado menor de 1 \AA entre todos los puntos de la curva teórica del modelo y la curva numérica de DM.

5.3.2. Oro-diamante

Las curvas fuerza-desplazamiento obtenidas de la indentación de diamante sobre una muestra de oro se presentan en la Figura 27 a), b) y c) para el caso del indentador rígido considerando la adhesión entre ambos sólidos, indentador deformable teniendo en cuenta la adhesión e

indentador deformable sin tener en cuenta la adhesión, respectivamente. En este caso, para una indentación máxima de aproximadamente 4 \AA , se han obtenido unos valores máximos de fuerza de 29, 25 y 38 nN, respectivamente.

En el caso de los modelos en los que se considera la adhesión entre el metal y el indentador, se han registrado fuerzas de adhesión de 18 y 19 nN en el caso del indentador rígido y del indentador deformable, respectivamente. En estas simulaciones, el radio efectivo es de 52 y 51 \AA , respectivamente. Además, en estas simulaciones se puede observar el ciclo de histéresis producido durante la indentación.

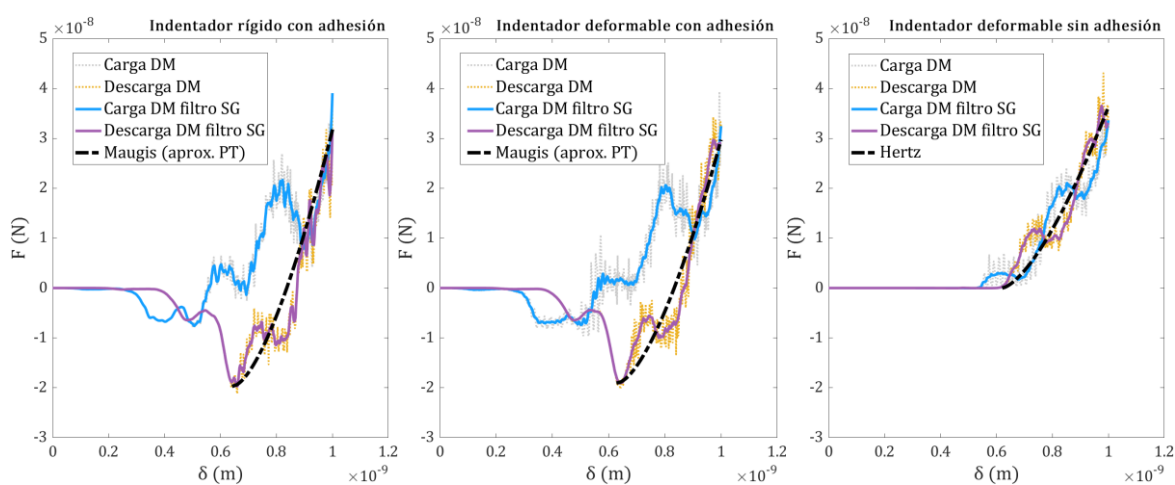


Figura 27: Curvas F - δ de las simulaciones de DM de indentación esférica sobre una muestra de oro de $160 \times 90 \times 160 \text{ \AA}$, con los modelos de indentador: a) indentador rígido con adhesión, b) indentador deformable con adhesión y c) indentador deformable sin adhesión.

Sin embargo, en el modelo que no considera la interacción entre el indentador y la muestra de oro (Figura 27 c)) la curva fuerza-desplazamiento presenta un comportamiento totalmente elástico, solapándose el ciclo de carga y de descarga durante el proceso de indentación. Los valores de fuerza son ligeramente más elevados que en los casos en los que se considera la adhesión entre materiales.

De la aplicación del modelo de Maugis-Dugdale con la aproximación PT sobre los resultados de la Figura 27 a) y b) se han obtenido los valores del módulo elástico, de la energía de adhesión y del parámetro λ . De la aplicación del modelo de Hertz sobre la Figura 27 c), se ha obtenido el valor del módulo elástico del material. Estos resultados se muestran en la Tabla 13:

Tabla 13: Resultados obtenidos de la aplicación del modelo Maugis-Dugdale aproximación PT a los ensayos de DM con adhesión y de la aplicación del modelo de Hertz a los ensayos de DM sin adhesión para la interacción Au-C en los sistemas de 160x90x160 Å.

	Indentador	E_t (GPa)	E (GPa)	ω (J/m ²)	R^* (Å)	λ	ERMS (Å)
Au-C	Rígido con adhesión	73	76	0.66	52	0.23	0.42
Au-C	Deformable con adhesión	73	75	0.70	51	0.23	0.37
Au-C	Deformable sin adhesión	73	71	-	20	-	0.73

El valor del módulo elástico del oro obtenido en todas las simulaciones tiene un error menor del 5% respecto del valor nominal. Además, los valores de la energía de adhesión y del parámetro λ que proporcionan los modelos donde se considera el efecto de la adhesión, son muy parecidos. En este caso, el error acumulado de todos los puntos de las curvas teóricas respecto de las numéricas es menor de 1 Å, siendo el error acumulado mayor el asociado con la curva del indentador deformable sin adhesión en la comparativa con el modelo de contacto de Hertz.

5.3.3. Platino-diamante

En el caso de la interacción de diamante sobre platino se han obtenido las curvas que se muestran en la Figura 28 a), b) y c), para un indentador rígido con adhesión, un indentador deformable con adhesión y un indentador deformable sin adhesión, respectivamente. En estas simulaciones numéricas los valores de fuerza máxima registrados en el primer punto de la descarga son de 27, 21 y 40 nN, respectivamente. Esta diferencia tan marcada coincide con una oscilación fuerte del registro en el final del proceso de carga. Además, en este contacto platino-diamante, se produce un ciclo de histéresis para el desplazamiento de 4 Å en los dos primeros modelos que consideran la adhesión, no observándose en el caso del indentador deformable sin adhesión.

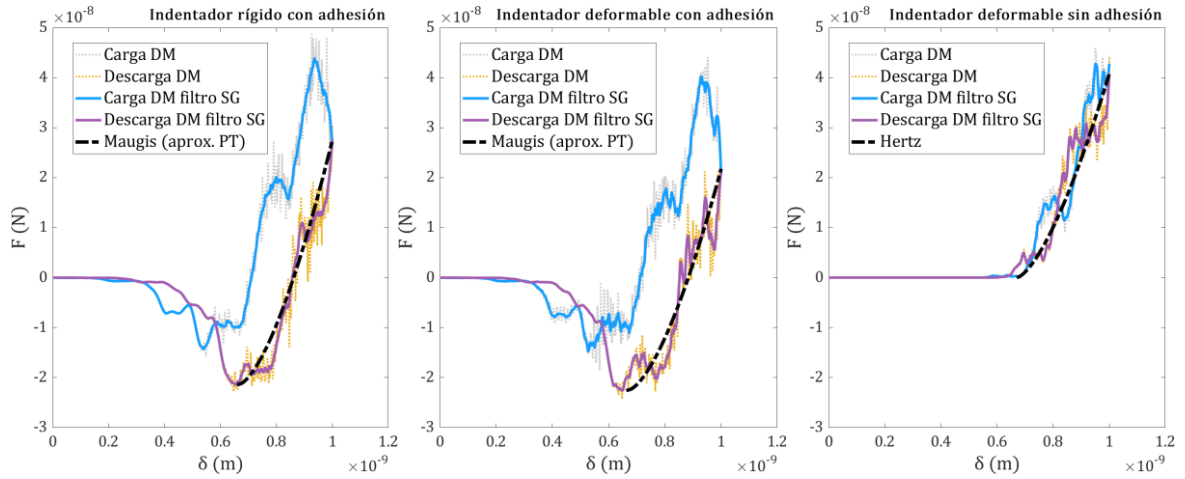


Figura 28: Curvas F - δ de las simulaciones de DM de indentación esférica sobre una muestra de platino de $160 \times 90 \times 160 \text{ \AA}$, con los modelos de indentador: a) indentador rígido con adhesión, b) indentador deformable con adhesión y c) indentador deformable sin adhesión.

Los parámetros obtenidos tras la aplicación de los modelos del continuo sobre las simulaciones son los que se recogen en la Tabla 14:

Tabla 14: Resultados obtenidos de la aplicación del modelo Maugis-Dugdale aproximación PT a los ensayos de DM con adhesión y de la aplicación del modelo de Hertz a los ensayos de DM sin adhesión para la interacción Pt-C en los sistemas de $160 \times 90 \times 160 \text{ \AA}$.

	Indentador	E_t (GPa)	E (GPa)	ω (J/m ²)	R^* (Å)	λ	ERMS (Å)
Pt-C	Rígido con adhesión	105	106	1.23	30	0.23	0.44
Pt-C	Deformable con adhesión	105	102	1.28	31	0.25	0.49
Pt-C	Deformable sin adhesión	105	103	-	20	-	0.93

5.3.4. Plata-diamante

Los resultados correspondientes a la indentación de diamante sobre plata se muestran en la Figura 29 a), b) y c), considerando un indentador rígido con adhesión, un indentador deformable con adhesión y un indentador deformable sin adhesión, respectivamente. Como se puede observar en la figura, para una profundidad de penetración máxima de aproximadamente 4 \AA , los valores de fuerza registrados en el punto máximo de carga son de 36, 42 y 36 nN para la Figura 29 a), b) y c), respectivamente. En los modelos donde se considera

la adhesión, el valor máximo de fuerza de adhesión es de 7.4 y 7.2 nN, para el indentador rígido y el deformable, respectivamente.

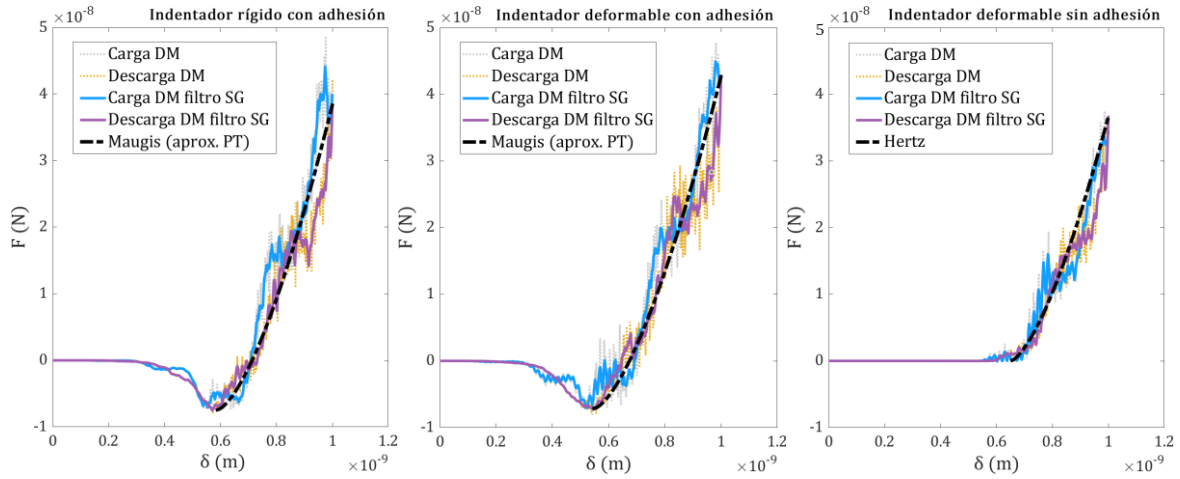


Figura 29: Curvas F - δ de las simulaciones de DM de indentación esférica sobre una muestra de plata de $160 \times 90 \times 160 \text{ \AA}$, con los modelos de indentador: a) indentador rígido con adhesión, b) indentador deformable con adhesión y c) indentador deformable sin adhesión.

En el caso de la interacción Ag-C, se observa mucha menos influencia de las fuerzas de adhesión que en los casos anteriores. Además, el ciclo de indentación es totalmente elástico, es decir, no se observa histéresis en el ciclo carga-descarga. Por este motivo, el radio efectivo coincide con el del indentador.

De la aplicación del modelo de Maugis-Dugdale con la aproximación PT sobre los resultados de las simulaciones con el indentador rígido y el indentador deformable con adhesión, se han obtenido unos valores de módulo elástico de 88 y 93 GPa, como se muestra en la Tabla 15. Además, los valores obtenidos de energía de adhesión y de λ son iguales en los dos modelos.

Tabla 15: Resultados obtenidos de la aplicación del modelo Maugis-Dugdale aproximación PT a los ensayos de DM con adhesión y de la aplicación del modelo de Hertz a los ensayos de DM sin adhesión para la interacción Ag-C en los sistemas de $160 \times 90 \times 160 \text{ \AA}$.

	Indentador	E_t (GPa)	E (GPa)	ω (J/m ²)	R^* (Å)	λ	ERMS (Å)
Ag-C	Rígido con adhesión	95	88	0.60	20	0.15	0.59
Ag-C	Deformable con adhesión	95	93	0.60	21	0.15	0.53
Ag-C	Deformable sin adhesión	95	92	-	20	-	1.05

Cabe destacar que, en este caso, el error acumulado en la simulación del indentador deformable sin adhesión es superior al ajuste de los modelos con adhesión, siendo la suma de todos los errores cometidos igual a 1.05 \AA .

5.3.5. Cobre-diamante

Las Figura 30 a), b) y c) muestran las curvas fuerza-desplazamiento de los ciclos de indentación sobre cobre con un indentador rígido que considera el efecto de la adhesión, un indentador deformable que también considera la interacción superficial y un indentador deformable que no considera el efecto de la adhesión con el cobre, respectivamente. La fuerza máxima en el primer punto de la rama de descarga es de 55, 52 y 63 nN, en la Figura 30 a), b) y c), respectivamente. Además, en las simulaciones donde se considera el efecto de la adhesión, las fuerzas de adhesión son de 8.8 y 8.9 nN en el caso del indentador rígido y del deformable con adhesión, respectivamente. Estos valores son significativamente menores que el registro total de fuerza.

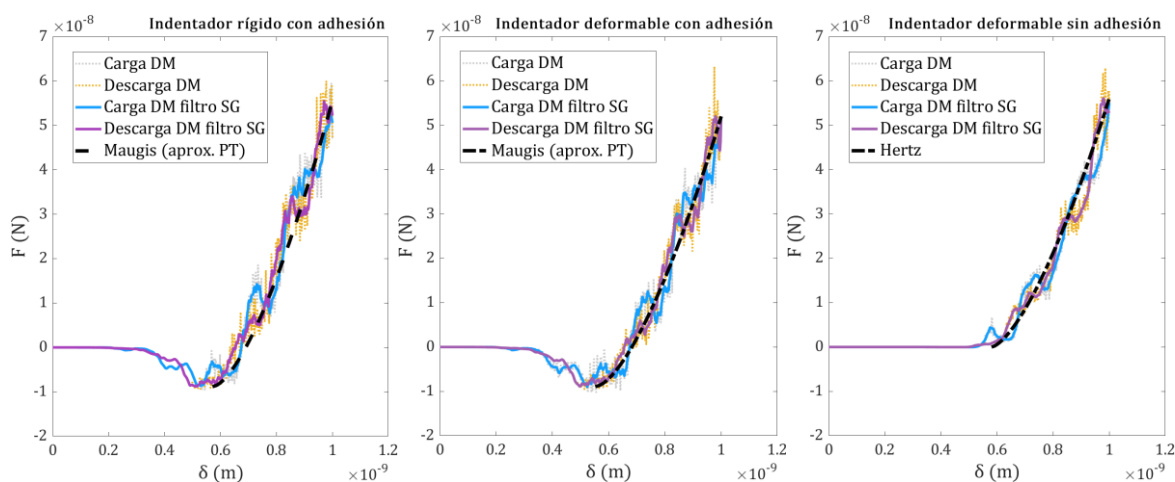


Figura 30: Curvas F - δ de las simulaciones de DM de indentación esférica sobre una muestra de cobre de $160 \times 90 \times 160 \text{ \AA}$, con los modelos de indentador: a) indentador rígido con adhesión, b) indentador deformable con adhesión y c) indentador deformable sin adhesión.

Como se aprecia en la Figura 30, la indentación de diamante sobre cobre para una profundidad de penetración de aproximadamente 4 \AA , se produce de forma elástica, sin histéresis.

Por último, la aplicación del modelo de Maugis con la aproximación PT sobre las simulaciones de indentación con adhesión y del modelo de Hertz para el caso sin adhesión, conduce a los valores que se incluyen en la Tabla 16:

Tabla 16: Resultados obtenidos de la aplicación del modelo Maugis-Dugdale aproximación PT a los ensayos de DM con adhesión y de la aplicación del modelo de Hertz a los ensayos de DM sin adhesión para la interacción Cu-C en los sistemas de 160x90x160 Å.

	Indentador	E_t (GPa)	E (GPa)	ω (J/m ²)	R^* (Å)	λ	ERMS (Å)
Cu-C	Rígido con adhesión	120	118	0.73	20	0.14	0.79
Cu-C	Deformable con adhesión	120	121	0.76	20	0.16	0.81
Cu-C	Deformable sin adhesión	120	110	-	20	-	0.93

La modelización del indentador como un sólido totalmente rígido o como un indentador deformable proporcionan prácticamente los mismos resultados, con un error acumulado en el desplazamiento de la curva teórica inferior a 1 Å. Sin embargo, en el caso de no considerar la adhesión entre ambos sólidos, el valor del módulo de Young es significativamente inferior al valor teórico.

5.3.6. Níquel-diamante

En la Figura 31 a), b) y c) se muestran los resultados correspondientes a la indentación de un diamante como en las ocasiones anteriores para los casos de indentador rígido con adhesión, indentador deformable con adhesión e indentador deformable sin adhesión, respectivamente. La indentación de diamante sobre níquel para un desplazamiento máximo de 4 Å se produce de manera elástica sin histéresis en todos los casos.

La fuerza máxima registrada en el primer punto de la rama de descarga es de 109, 104 y 114 nN, tal y como se muestra en las Figura 31 a), b) y c), respectivamente. Las fuerzas atractivas de adhesión resultan significativamente menores en comparación, con valores de 10.3 y 10.2 nN en el caso del indentador rígido y del indentador deformable ambos con adhesión, respectivamente.

Efectos de la adhesión en ensayos de indentación a escala atómica en metales FCC: una aproximación desde la dinámica molecular

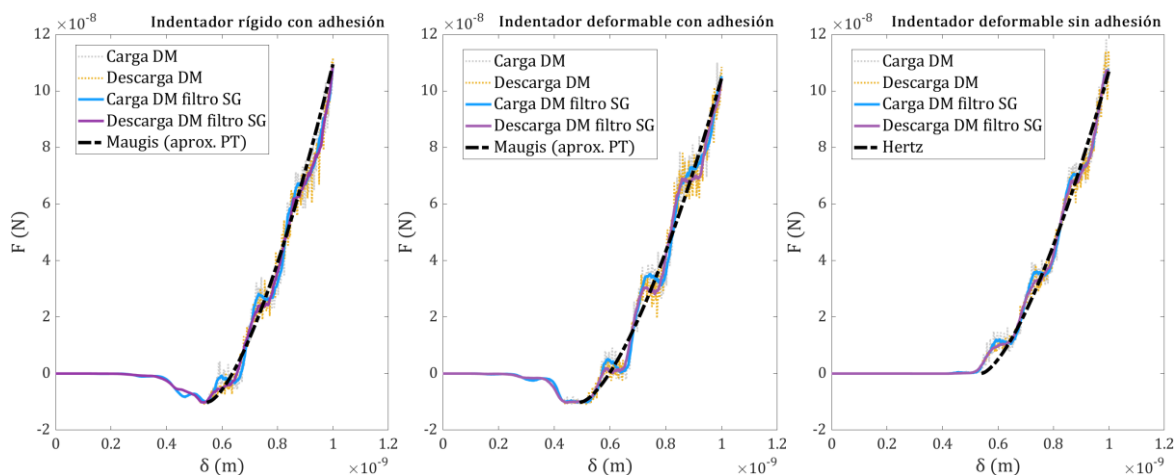


Figura 31: Curvas F - δ de las simulaciones de DM de indentación esférica sobre una muestra de níquel de $160 \times 90 \times 160$ Å, con los modelos de indentador: a) indentador rígido con adhesión, b) indentador deformable con adhesión y c) indentador deformable sin adhesión.

Los valores del módulo elástico y de la energía de adhesión son los que se muestran en la Tabla 17:

Tabla 17: Resultados obtenidos de la aplicación del modelo Maugis-Dugdale aproximación PT a los ensayos de DM con adhesión y de la aplicación del modelo de Hertz a los ensayos de DM sin adhesión para la interacción Ni-C en los sistemas de $160 \times 90 \times 160$ Å.

	Indentador	E_t (GPa)	E (GPa)	ω (J/m ²)	R^* (Å)	λ	ERMS (Å)
Ni-C	Rígido con adhesión	205	204	0.84	20	0.11	0.81
Ni-C	Deformable con adhesión	205	204	0.85	20	0.13	0.58
Ni-C	Deformable sin adhesión	205	202	-	20	-	1.27

Los tres modelos del sistema indentador-muestra proporcionan valores del módulo de Young muy cercanos al nominal, con menos de un 2% de error relativo. Algo similar sucede con los valores de la energía de adhesión.

A continuación, se presentan los resultados de las indentaciones de diamante sobre paladio, plomo y cobre-níquel. En estos casos solo se ha utilizado el modelo del indentador rígido con adhesión. Estos ejemplos serán empleados en el capítulo de Discusión para comparar los resultados del procedimiento híbrido de Maugis-DM, con la aplicación directa del modelo de contacto de Maugis.

5.3.7. Paladio-diamante

Las curvas fuerza-desplazamiento de la indentación de diamante sobre paladio se muestran en la Figura 32. Esta simulación se ha realizado considerando únicamente el indentador como un sólido rígido y con adhesión con la muestra.

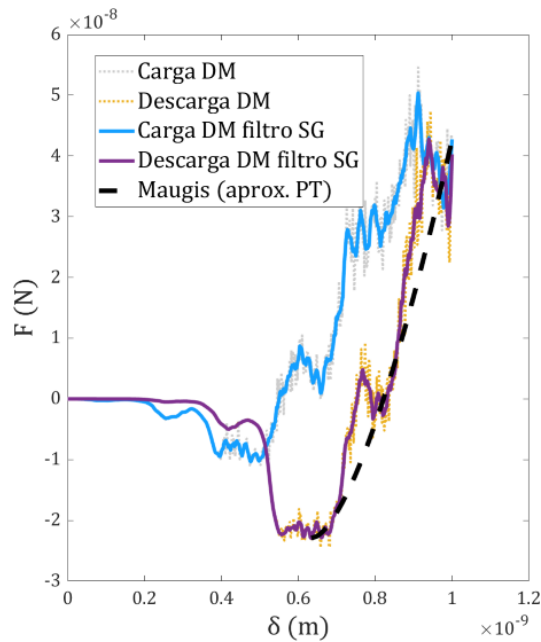


Figura 32: Curva F - δ de la simulación de DM de indentación esférica sobre una muestra de paladio de $160 \times 90 \times 160 \text{ \AA}$, con un indentador rígido con adhesión.

Como se puede observar en la Figura 32, con una profundidad de penetración máxima de aproximadamente 4 \AA se produce un ciclo de histéresis entre la rama de carga y la de descarga en el proceso de indentación. El radio efectivo obtenido, teniendo en cuenta los valores de las fuerzas de adhesión en el ciclo de carga y de descarga, es de 44 \AA .

Adicionalmente, el valor máximo de fuerza que se ha registrado en la descarga del material es de 43 nN y el valor de la fuerza de adhesión es de 23 nN . De la aplicación del proceso híbrido descrito en la sección “4.3.2. Algoritmo iterativo del modelo de Maugis sobre la simulación por dinámica molecular” se han obtenido los parámetros que se muestran en la Tabla 18:

Tabla 18: Resultados obtenidos de la aplicación del modelo Maugis-Dugdale aproximación PT al ensayo de DM con adhesión para la interacción Pt-C en los sistemas de $160 \times 90 \times 160 \text{ \AA}$.

	Indentador	E_t (GPa)	E (GPa)	ω (J/m ²)	R^* (Å)	λ	ERMS (Å)
Pd-C	Rígido con adhesión	105	103	0.88	44	0.20	0.44

El valor del módulo elástico del paladio difiere del módulo elástico teórico en menos de un 2%. Además, el error cuadrático medio acumulado entre la curva que predice el modelo de Maugis-Dugdale con la aproximación PT y la curva numérica es inferior a 0.5 Å.

5.3.8. Plomo-diamante

La curva fuerza-desplazamiento de la indentación esférica de diamante sobre una muestra de plomo es la que se recoge en la Figura 33. Para una profundidad de penetración de aproximadamente 4 Å, se ha registrado un valor de fuerza en el primer punto de la descarga de 17 nN, mientras que el valor de la fuerza de adhesión es de 6.8 nN. Como se puede observar en la Figura 33, el material presenta histéresis durante la indentación con un radio combinado o efectivo de 42 Å.

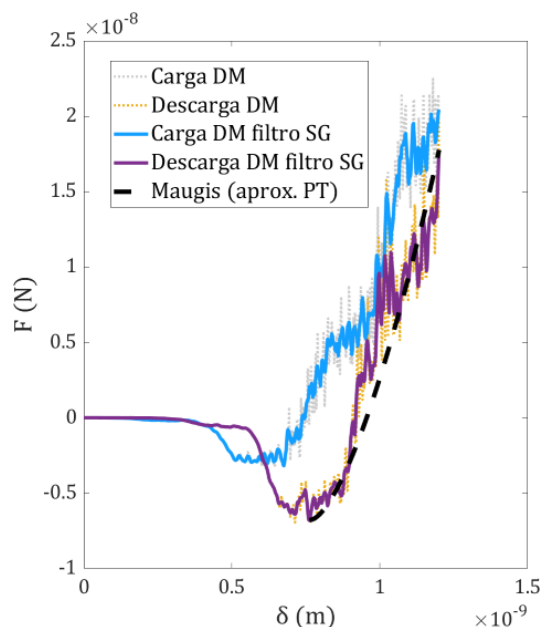


Figura 33: Curva F - δ de la simulación de DM de indentación esférica sobre una muestra de plomo de $160 \times 90 \times 160$ Å, con un indentador rígido con adhesión.

Al aplicar el modelo de Maugis, se ha obtenido un valor de módulo elástico de 31 GPa, significativamente inferior al módulo nominal de 40 GPa (Tabla 19).

Tabla 19: Resultados obtenidos de la aplicación del modelo Maugis-Dugdale aproximación PT al ensayo de DM con adhesión para la interacción Pb-C en los sistemas de $160 \times 90 \times 160$ Å.

	Indentador	E_t (GPa)	E (GPa)	ω (J/m ²)	R^* (Å)	λ	ERMS (Å)
Pb-C	Rígido con adhesión	40	31	0.27	42	0.20	0.52

5.3.9. Cobre-níquel-diamante

Por último, el proceso de indentación de un indentador de diamante rígido sobre una muestra de cobre-níquel con un 40% de cobre, se caracteriza por la curva incluida en la Figura 34. Para una profundidad de penetración de 4 Å, el proceso de indentación es totalmente elástico, coincidiendo las ramas de carga y de descarga.

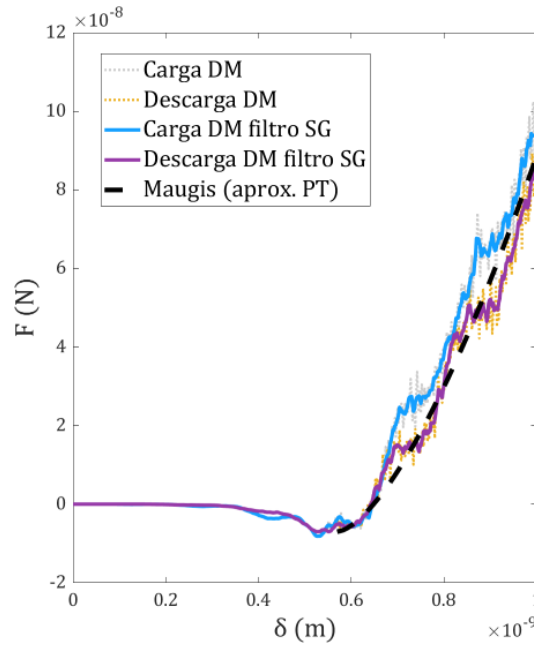


Figura 34: Curva F - δ de la simulación de DM de indentación esférica sobre una muestra de cobre-níquel de $160 \times 90 \times 160$ Å, con un indentador rígido con adhesión.

En el contacto CuNi-C se han obtenido los parámetros que se muestran en la Tabla 20 tras la aplicación del modelo de Maugis-Dugdale con la aproximación PT:

Tabla 20: Resultados obtenidos de la aplicación del modelo Maugis-Dugdale aproximación PT al ensayo de DM con adhesión para la interacción CuNi-C en los sistemas de $160 \times 90 \times 160$ Å.

	Indentador	E_t (GPa)	E (GPa)	ω (J/m ²)	R^* (Å)	λ	ERMS (Å)
CuNi-C	Rígido con adhesión	189	185	0.67	20	0.10	0.57

En este caso el error entre el módulo elástico obtenido y el teórico o nominal es del 2%. Además, se ha obtenido, de nuevo, un error entre la curva teórica y la numérica de menos de 1 Å.

5.4. Evolución del radio de contacto durante la descarga

A continuación, se muestran los valores del radio de contacto entre el indentador y las muestras metálicas, según el proceso descrito en el apartado “4.3.3. Determinación del radio de contacto”. Estos cálculos se han realizado sobre los sistemas con dimensiones de $160 \times 90 \times 160 \text{ \AA}$, con los tres modelos de indentador planteados, es decir, suponiendo que es un sólido rígido que tiene en cuenta los fenómenos de adhesión, un sólido deformable con interacción adhesiva con la muestra y un sólido deformable que no considera esta adhesión con el metal.

El radio de contacto que determina el círculo inscrito en el área proyectada del casquete esférico de contacto, en cada paso de la descarga estudiado, se ha denominado radio mínimo. Por otro lado, el radio máximo de contacto hace referencia al valor del radio del círculo de esta área proyectada que contiene el 95% de los átomos que se encuentran en esta región.

5.4.1. Aluminio-diamante

La Figura 35 permite comparar el efecto de considerar o no la adhesión en la determinación del radio de contacto durante la rama de descarga en la indentación de diamante sobre aluminio.

En la Figura 35 a) se ha representado el desplazamiento frente al radio de contacto durante la indentación. Las líneas que se muestran en la figura se corresponden con los valores que predicen los modelos de contacto de Hertz, DMT, JKR y la aproximación COS del modelo de Maugis. Los valores representados mediante círculos y triángulos se corresponden con el radio mínimo y máximo de contacto calculados a partir de las simulaciones de DM, respectivamente. Como se puede observar, los modelos de contacto de Hertz y DMT predicen los mismos valores de radio de contacto en los puntos más bajos de desplazamiento, pero después estos modelos se separan de forma significativa, debido al cambio del radio combinado que se produce en el proceso de descarga. Los valores del radio de contacto mínimo en los primeros pasos de la descarga sin adhesión, se encuentran bastante próximos al modelo de Hertz, pero a medida que el indentador se aleja de la muestra durante la descarga, las medidas obtenidas difieren cada vez más de este modelo acercándose al modelo DMT. Utilizando los radios de contacto máximos la cercanía al modelo DMT es mayor.

Por otro lado, si se considera el efecto de la adhesión en el contacto Al-C, los radios mínimos de contacto obtenidos de las simulaciones numéricas se encuentran entre las teorías límite

DMT y JKR. Cuando se considera el radio máximo de contacto, este valor se encuentra más próximo al modelo JKR.

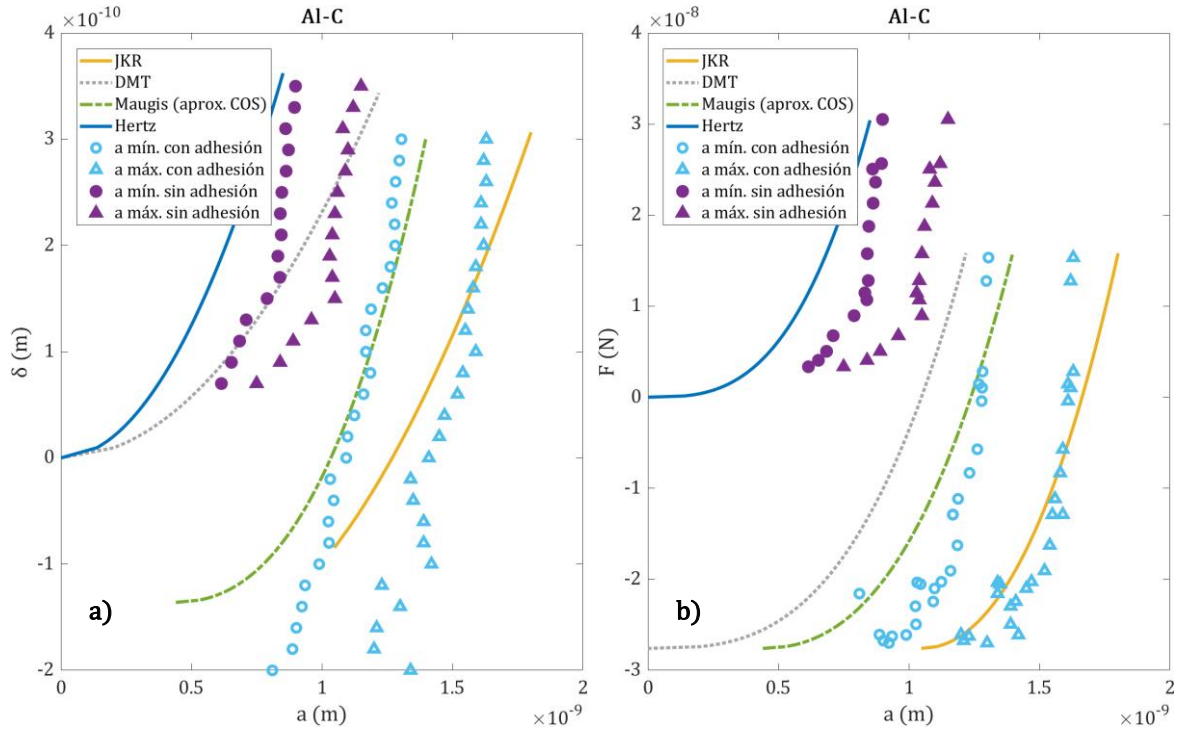


Figura 35: Representación del radio de contacto en el contacto Al-C en las simulaciones con el indentador deformable cuando se considera el efecto de la adhesión y cuando no se tiene en cuenta: a) desplazamiento frente a radio de contacto, b) fuerza frente a radio de contacto.

Cuando el radio de contacto es más pequeño, los modelos del continuo se separan de las predicciones de la DM. Si bien es cierto que hay que considerar la dificultad asociada a la determinación de estos valores.

La representación de la fuerza frente al radio de contacto de la Figura 35 b) muestra una tendencia semejante a la antes descrita.

En cualquiera de estas dos representaciones, se puede observar que, si no se considera la adhesión entre los cuerpos, los radios de contacto de la simulación de DM están entre las predicciones de Hertz y DMT, estando más cercanos a esta última. Al introducir adhesión los radios de contacto de la simulación de DM se sitúan entre DMT y JKR, pero en general, este último modelo ofrece mejores predicciones.

Al comparar los resultados considerando el indentador rígido o deformable, se han obtenido las gráficas incluidas en la Figura 36 a) y b). Los radios de contacto determinados a partir de

las simulaciones de DM son muy semejantes, aunque con el indentador perfectamente rígido, se obtienen unos valores ligeramente más altos cuando el contacto entre sólidos se va reduciendo.

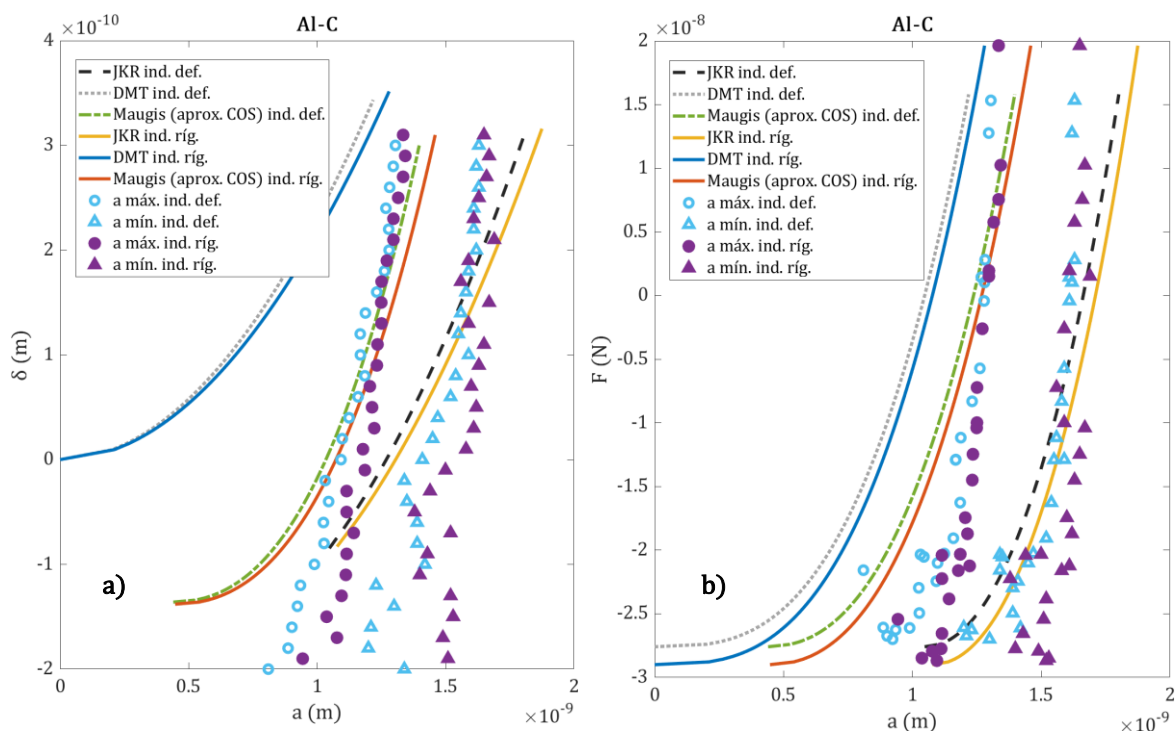


Figura 36: Representación del radio de contacto en el contacto Al-C en las simulaciones con el indentador rígido y con el indentador deformable cuando se considera el efecto de la adhesión: a) desplazamiento frente a radio de contacto, b) fuerza frente a radio de contacto.

Cabe destacar que, en la rama de descarga cuando el indentador está a punto de perder el contacto con la muestra, los valores de los radios de contacto mínimo y máximo se alejan de manera significativa de las predicciones de los modelos de contacto del continuo.

En cualquier caso, las diferencias obtenidas entre los valores del radio de contacto proporcionados por los modelos que consideran al indentador rígido o deformable son pequeñas.

5.4.2. Oro-diamante

Las representaciones del desplazamiento y de la fuerza frente al radio de contacto en el proceso de indentación de diamante sobre una muestra de oro, son las que se muestran en las Figura 37 a) y b), respectivamente. En estas gráficas, se han representado los resultados

cuando se considera el indentador deformable con y sin efecto de la adhesión con la muestra metálica de oro.

Como se puede observar, los valores de radio de contacto mínimo y máximo de las simulaciones de DM son aproximadamente el doble cuando se considera el efecto de la adhesión que cuando se desprecia dicho efecto.

En la Figura 37 a), donde se representa el desplazamiento frente al radio de contacto, se puede observar que en el contacto Au-C del indentador deformable sin adhesión, casi todos los valores mínimos de radio de contacto medidos son menores que los que predice el modelo de Hertz. Sin embargo, casi todos los radios máximos medidos dan valores superiores a este modelo, produciéndose la mayor diferencia en los últimos pasos de la descarga antes de que se pierda el contacto entre el indentador y la muestra de oro. Cuando se representa la fuerza (Figura 37 b)), los radios de contacto medidos para estos puntos no tienen tanta dispersión.

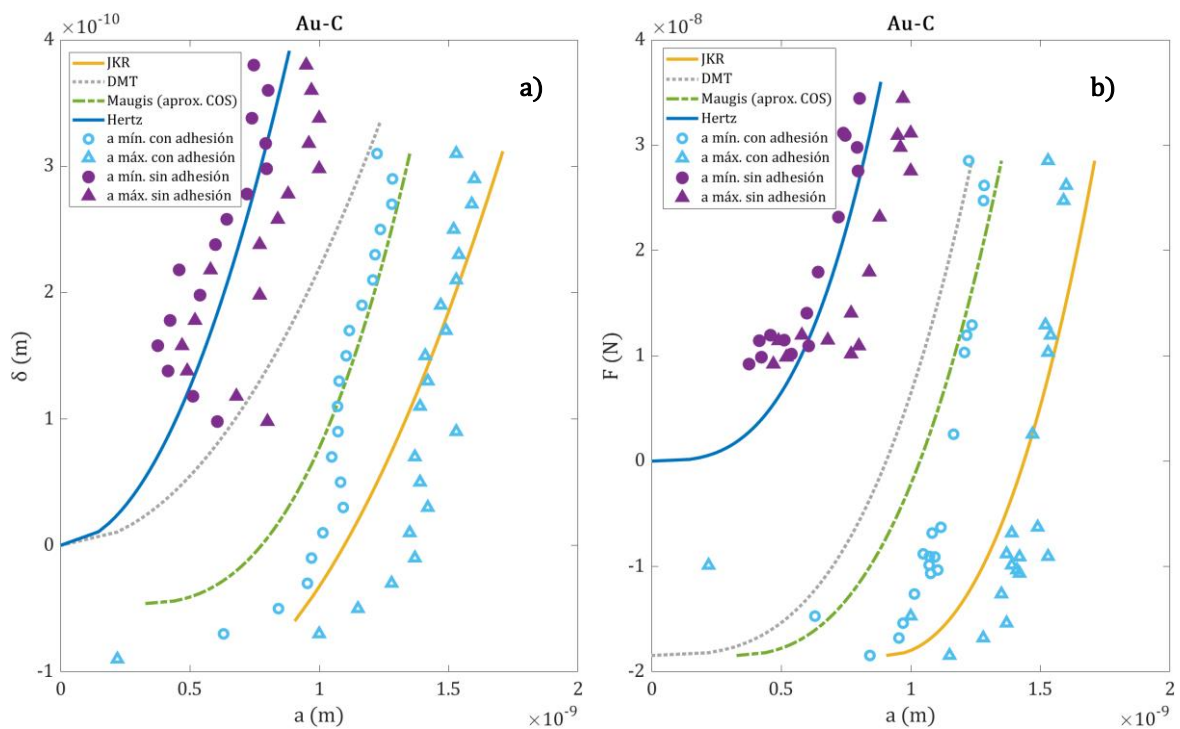


Figura 37: Representación del radio de contacto en el contacto Au-C en las simulaciones con el indentador deformable cuando se considera el efecto de la adhesión y cuando no se tiene en cuenta: a) desplazamiento frente a radio de contacto, b) fuerza frente a radio de contacto.

Los radios de contacto mínimos y máximos se encuentran, principalmente, entre las predicciones de los modelos de contacto DMT y JKR cuando hay adhesión, siendo la diferencia entre ambos de aproximadamente 0.3 \AA . Sin embargo, a medida que avanza la descarga, las

predicciones de los modelos basados en el continuo se alejan de los valores de DM, tanto en desplazamiento como en fuerza.

En las Figura 38 a) y b) se comparan los resultados correspondientes a considerar al indentador rígido o deformable, ambos con adhesión. En general, estas dos simulaciones proporcionan resultados de la medida del radio de contacto prácticamente iguales. Aunque en la Figura 38 a) los resultados del indentador rígido, cuando el contacto entre el indentador y la muestra de oro es cada vez menor, los radios de contacto máximos son superiores a los que proporciona el indentador deformable. En este caso, los dos últimos valores que se han medido del radio de contacto en el contacto Au-C son menores que los predichos por los modelos del continuo.

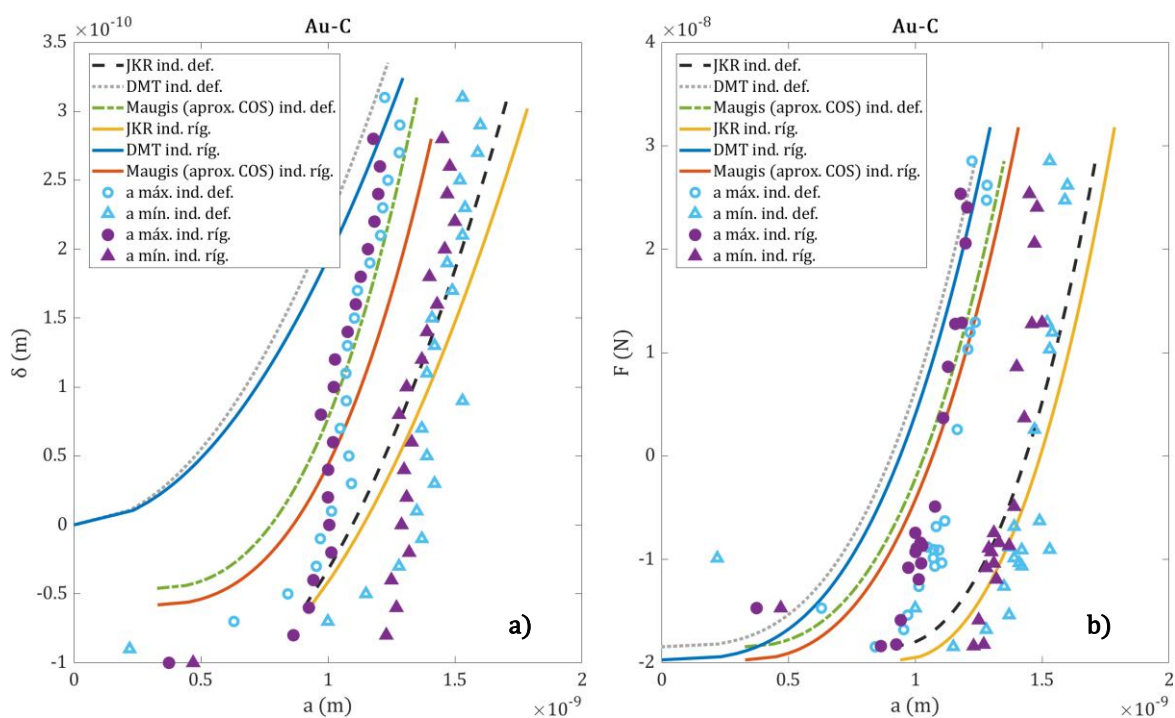


Figura 38: Representación del radio de contacto en el contacto Au-C en las simulaciones con el indentador rígido y con el indentador deformable cuando se considera el efecto de la adhesión: a) desplazamiento frente a radio de contacto, b) fuerza frente a radio de contacto.

Los resultados del sistema Au-C aportan información similar a los del sistema Al-C.

5.4.3. Platino-diamante

Los resultados correspondientes al análisis de la indentación de diamante sobre platino se recogen en la Figura 39 y en la Figura 40. Aunque las gráficas $\delta - a$ y $F - a$ son similares a los de casos anteriores, debe reconocerse que el acuerdo entre los resultados de DM y las predicciones de los modelos del continuo son más dispares. En las mismas curvas fuerza-desplazamiento se observaban diferencias sustanciales con otros casos.

En la Figura 39 a) y b) se recogen los radios de contacto cuando se considera un indentador deformable con y sin adhesión. Los radios de contacto máximos y mínimos cuando no se considera la adhesión presentan valores mucho más altos que los que predice el modelo de Hertz. Además, la diferencia entre el radio de contacto mínimo y máximo oscila entre 1.2 y 1.8 Å.

Cuando se considera el efecto de la adhesión, los radios mínimos se encuentran entre las teorías límite de contacto JKR y DMT. Sin embargo, los radios máximos sobrepasan los valores que predice el modelo de contacto JKR. Atendiendo a la Figura 39 b) se puede observar cómo los radios de contacto son menores a medida que se aleja el indentador de la muestra.

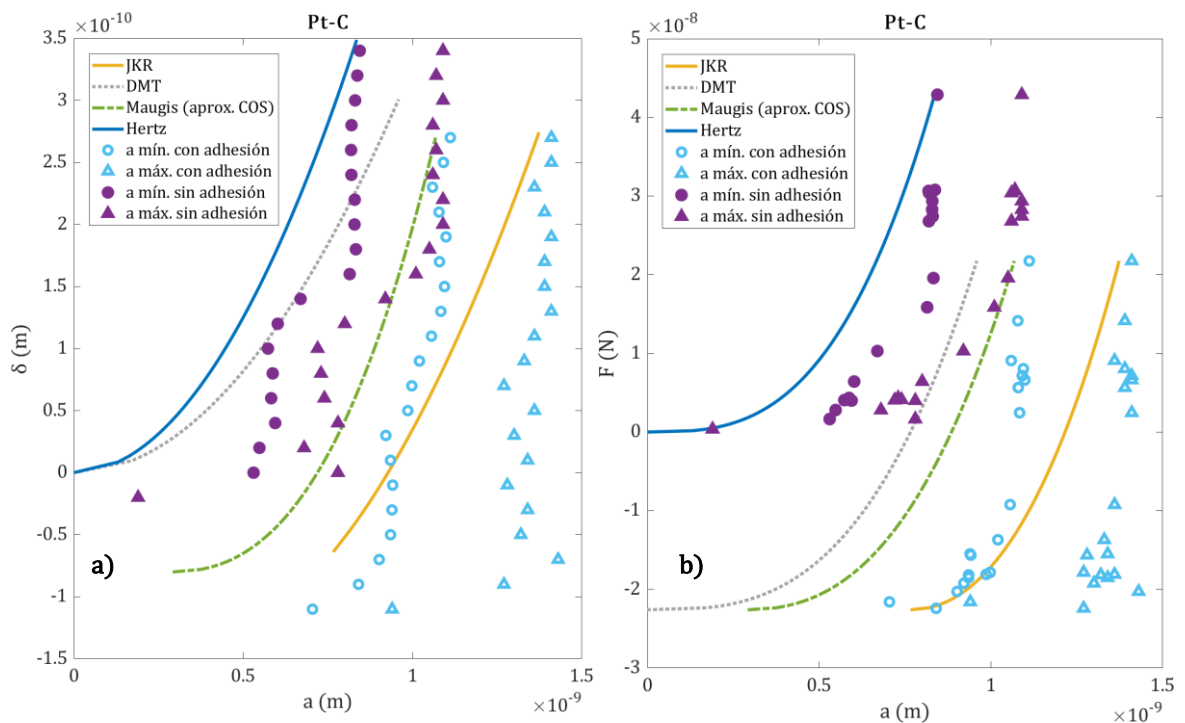


Figura 39: Representación del radio de contacto en el contacto Pt-C en las simulaciones con el indentador deformable cuando se considera el efecto de la adhesión y cuando no se tiene en cuenta: a) desplazamiento frente a radio de contacto, b) fuerza frente a radio de contacto.

Comparando los modelos de indentador rígido y deformable con adhesión, se obtienen las gráficas de desplazamiento y fuerza frente a radio de contacto que se muestran en las Figura 40 a) y b), respectivamente. En estas representaciones se puede observar que los modelos DMT y JKR predicen unos valores de radio de contacto con mucha más variación entre el indentador rígido y el indentador deformable, debido a la diferencia del valor de la energía de adhesión y del radio combinado obtenido cuando se aplican estos modelos.

Las medidas obtenidas de los radios de contacto mínimos y máximos de las simulaciones de DM son muy parecidas para ambos modelos, no observándose un efecto significativo entre considerar el indentador rígido o deformable.

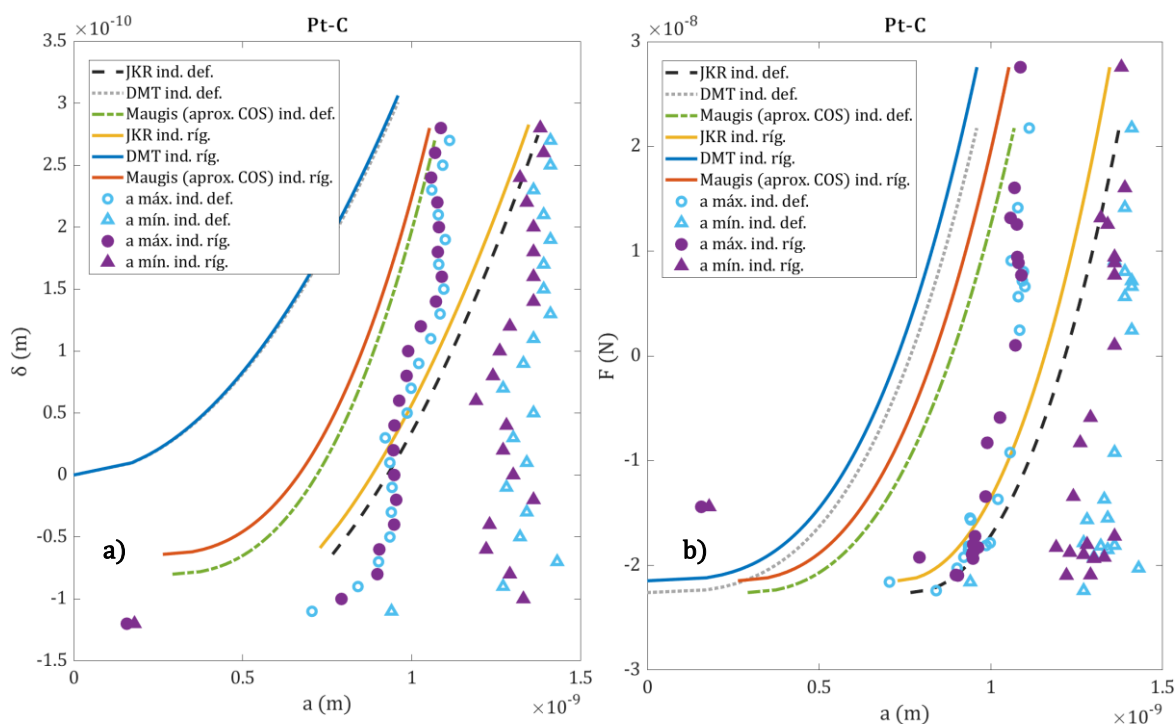


Figura 40: Representación del radio de contacto en el contacto Pt-C en las simulaciones con el indentador rígido y con el indentador deformable cuando se considera el efecto de la adhesión: a) desplazamiento frente a radio de contacto, b) fuerza frente a radio de contacto.

5.4.4. Plata-diamante

Los resultados de la indentación de diamante sobre plata se resumen en la Figura 41 y en la Figura 42.

La Figura 41 permite analizar el efecto de la adhesión en las gráficas desplazamiento-radio de contacto (Figura 41 a)) y fuerza-radio de contacto (Figura 41 b)).

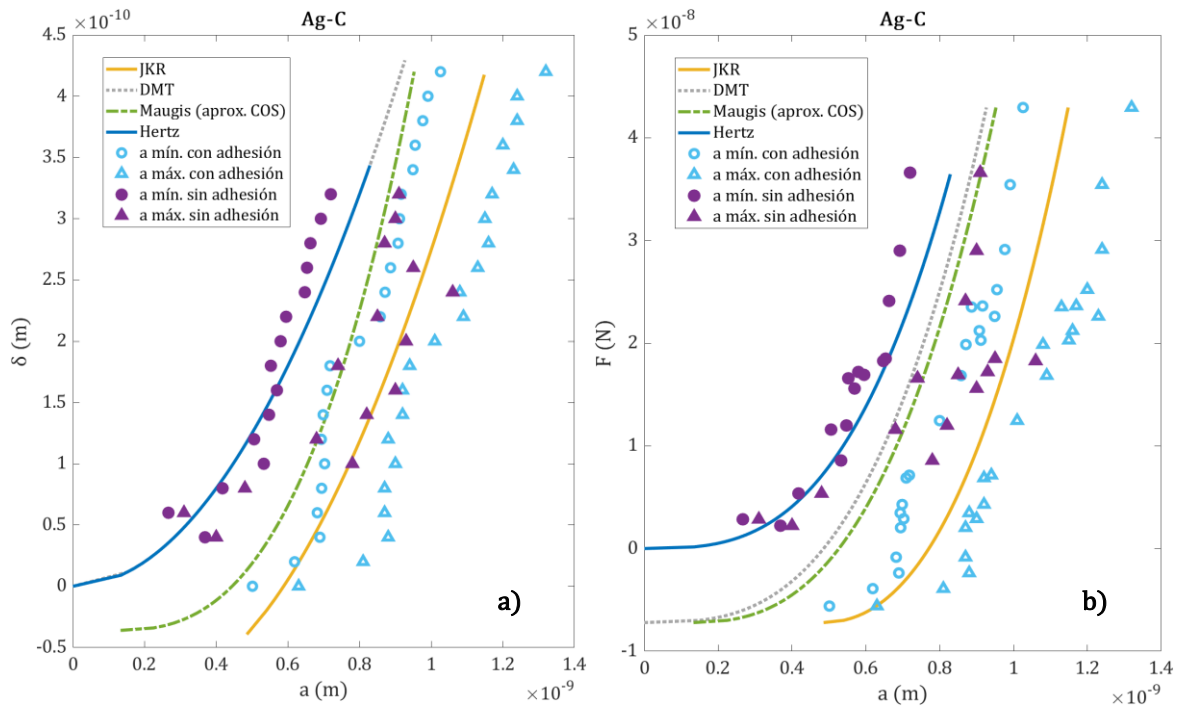


Figura 41: Representación del radio de contacto en el contacto Ag-C en las simulaciones con el indentador deformable cuando se considera el efecto de la adhesión y cuando no se tiene en cuenta: a) desplazamiento frente a radio de contacto, b) fuerza frente a radio de contacto.

Como se puede observar en la Figura 41 a), los modelos de contacto de Hertz y DMT coinciden, debido a que el radio combinado es igual al radio del indentador al no producirse histéresis en el ciclo de indentación. Los valores de los radios mínimos sin adhesión se encuentran a menos de 1 \AA del modelo de Hertz, mientras que los de los radios máximos se sitúan entre los modelos DMT y JKR.

Al considerar los efectos de la adhesión, los valores de radio de contacto mínimos que proporcionan las simulaciones de DM se localizan entre las teorías DMT y JKR, mientras que los del radio de contacto máximo son superiores a los que predice el modelo JKR.

La Figura 42 permite analizar para este caso Ag-C, el efecto de considerar el indentador rígido o deformable:

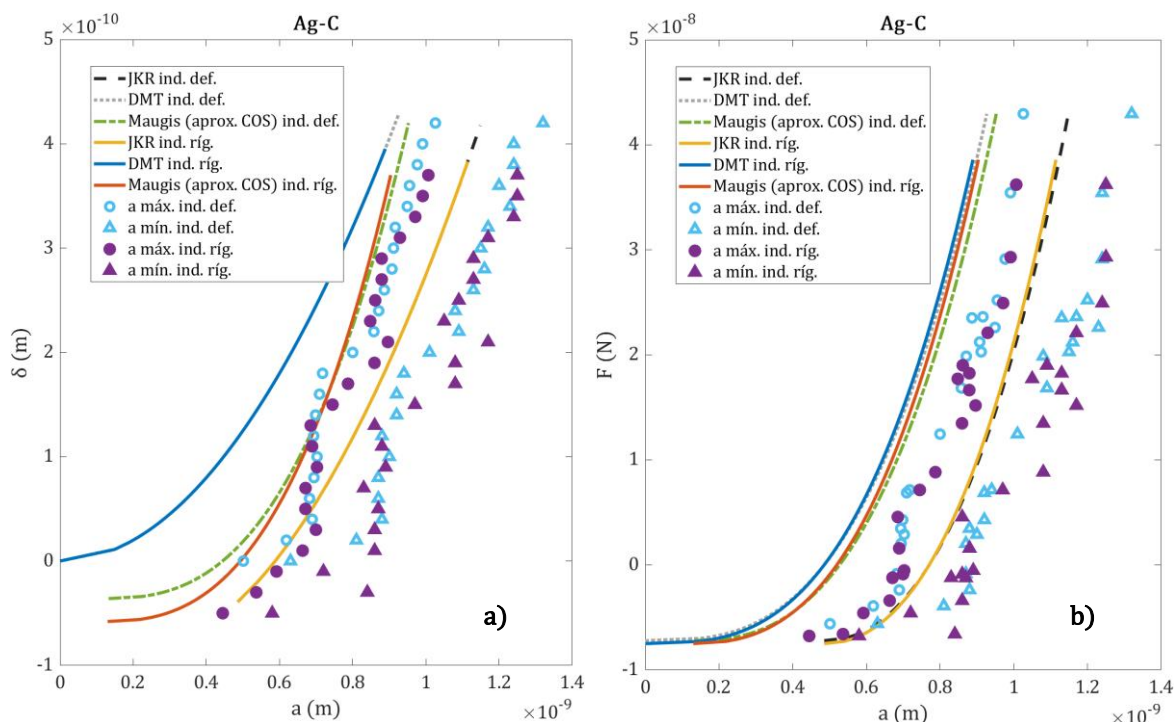


Figura 42: Representación del radio de contacto en el contacto Ag-C en las simulaciones con el indentador rígido y con el indentador deformable cuando se considera el efecto de la adhesión: a) desplazamiento frente a radio de contacto, b) fuerza frente a radio de contacto.

Las medidas del radio de contacto mínimo y máximo, en cada punto de la descarga estudiado, son prácticamente iguales, independientemente de si el indentador de diamante se considera rígido o deformable. Cabe destacar que, igual que en los casos anteriores (Al-C y Au-C) en los últimos pasos de la descarga, los radios obtenidos se alejan cada vez más de los modelos de contacto basados en el continuo.

5.4.5. Cobre-diamante

En la Figura 43 y en la Figura 44 se resumen los resultados de la indentación de diamante sobre cobre, con resultados similares al caso Ag-C.

Como se puede observar en la Figura 43, la diferencia media entre los valores de radio mínimo y máximo cuando no se considera la adhesión es de 2 Å. Además, los valores de los radios mínimos son más cercanos a los que predice el modelo de Hertz, sobre todo en los primeros pasos de la descarga del ciclo de indentación. Los radios de contacto máximos se encuentran en la región de transición entre los modelos DMT y JKR. De nuevo, a medida que avanza el proceso de descarga, los radios medidos difieren más de las predicciones de los modelos del contacto continuo.

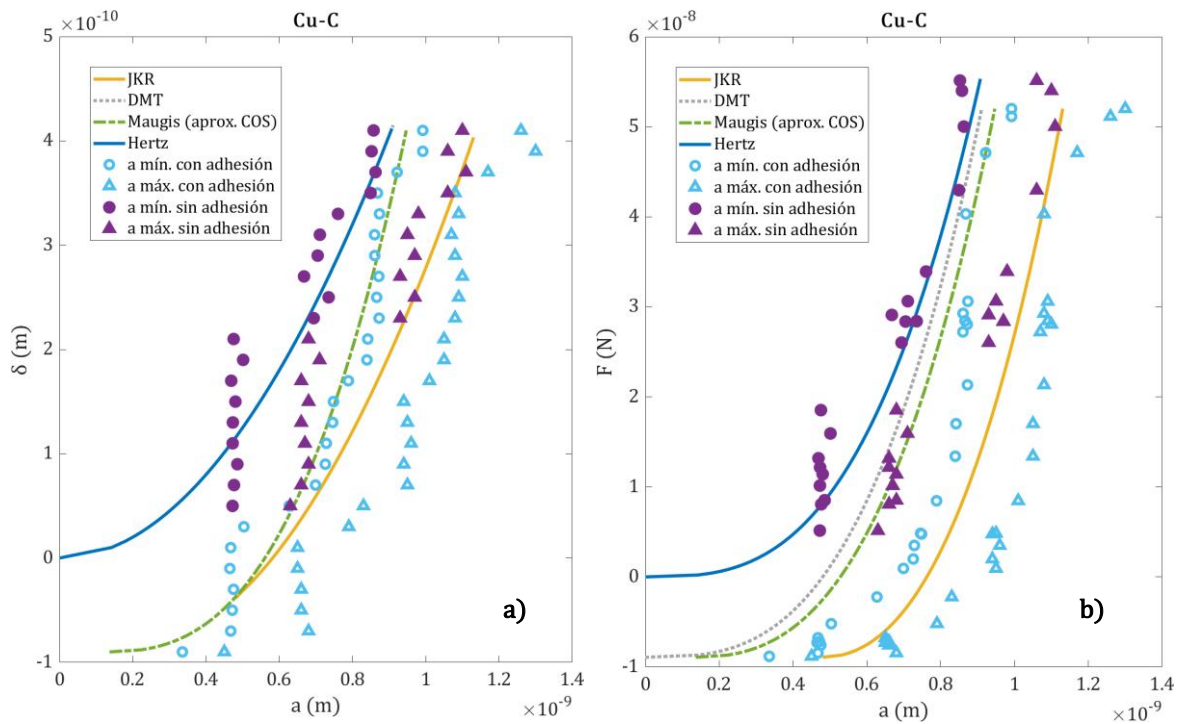


Figura 43: Representación del radio de contacto en el contacto Cu-C en las simulaciones con el indentador deformable cuando se considera el efecto de la adhesión y cuando no se tiene en cuenta: a) desplazamiento frente a radio de contacto, b) fuerza frente a radio de contacto.

Considerar, o no, la adhesión entre el indentador y la muestra conduce a unas diferencias en el radio de contacto entre 2 y 3 Å. Los radios mínimos se localizan entre las predicciones de las teorías límite DMT y JKR, menos en los últimos puntos del proceso de descarga. Sin embargo, el radio máximo determinado en las simulaciones de DM se encuentra por encima de los valores que predice la teoría JKR.

La Figura 44 permite evaluar el efecto de la deformación del indentador. Los radios de contacto de las simulaciones de DM no muestran diferencias apreciables entre los modelos de indentador rígido y deformable.

Las pequeñas diferencias que se observan entre los modelos (Figura 44 b)), son consecuencia de las variaciones en la energía de adhesión y en el módulo de Young obtenidos al aplicar el modelo de Maugis con la aproximación PT sobre los datos numéricos de DM.

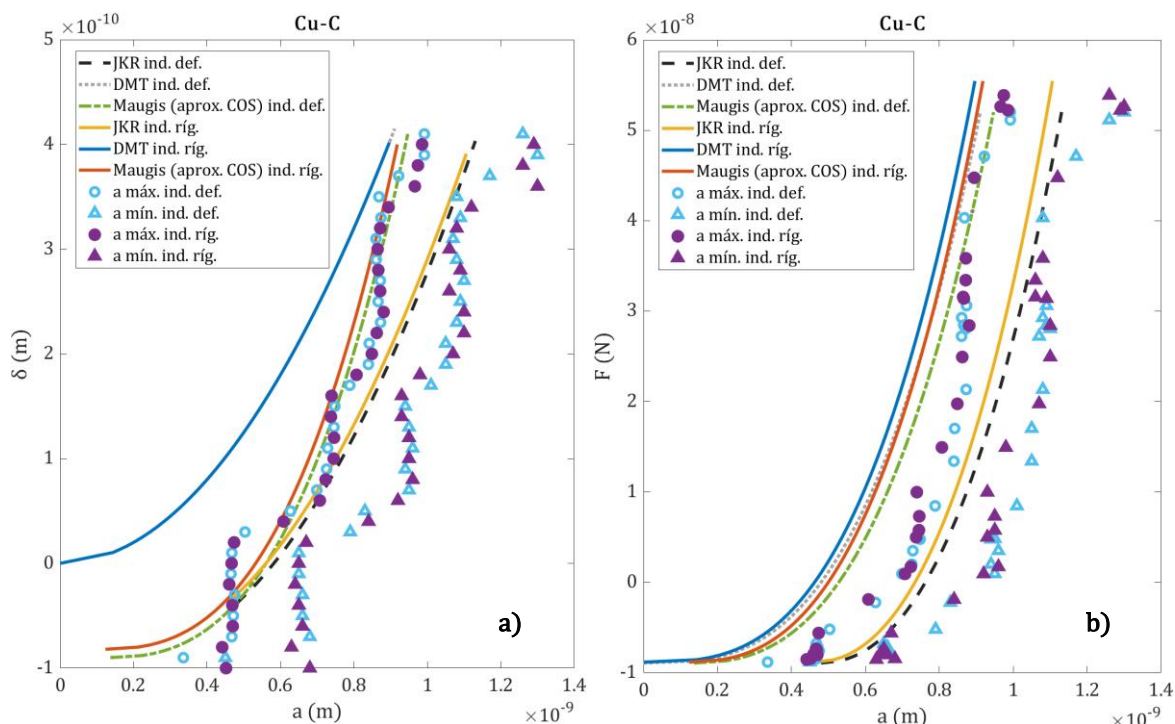


Figura 44: Representación del radio de contacto en el contacto Cu-C en las simulaciones con el indentador rígido y con el indentador deformable cuando se considera el efecto de la adhesión: a) desplazamiento frente a radio de contacto, b) fuerza frente a radio de contacto.

5.4.6. Níquel-diamante

La Figura 45 resume el efecto de la adhesión en la indentación de diamante sobre níquel. En este caso, los radios de contacto mínimos y máximos obtenidos de las simulaciones de DM son muy parecidos independientemente de si se tiene en cuenta el fenómeno de adhesión entre muestra e indentador. Este resultado es una consecuencia del bajo valor de la energía de adhesión en el sistema Ni-C.

Los radios mínimos se encuentran muy próximos a las predicciones de los modelos de Hertz y DMT. En los primeros pasos del proceso de descarga, es donde se puede observar más diferencia con los modelos de contacto, sobre todo en el caso del indentador que no tiene en cuenta la adhesión. Los resultados también tienden a separarse de las predicciones de los modelos del continuo en las últimas etapas de la descarga.

Los radios de contacto máximos obtenidos en estas simulaciones Ni-C se encuentran, en general, en la región de transición entre los modelos del continuo, aunque más próximos al modelo JKR.

El carácter deformable o rígido del indentador, apenas tiene influencia en los resultados, como se puede observar en la Figura 46.

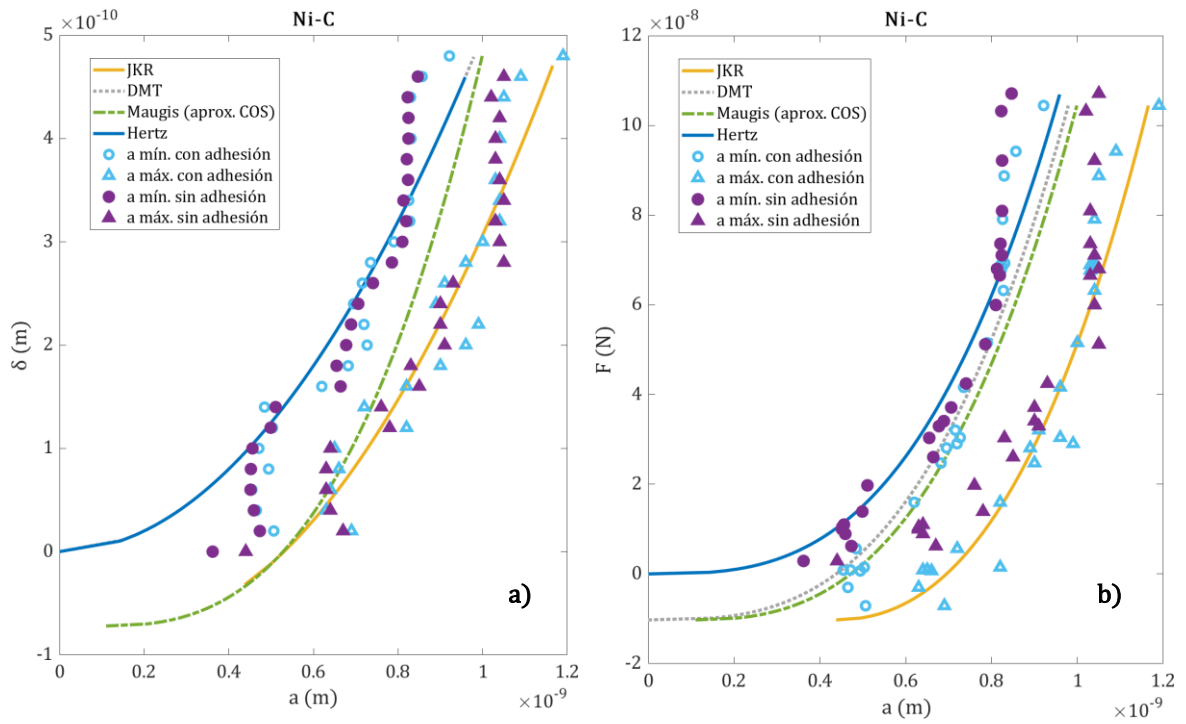


Figura 45: Representación del radio de contacto en el contacto Ni-C en las simulaciones con el indentador rígido y con el indentador deformable cuando se considera el efecto de la adhesión: a) desplazamiento frente a radio de contacto, b) fuerza frente a radio de contacto.

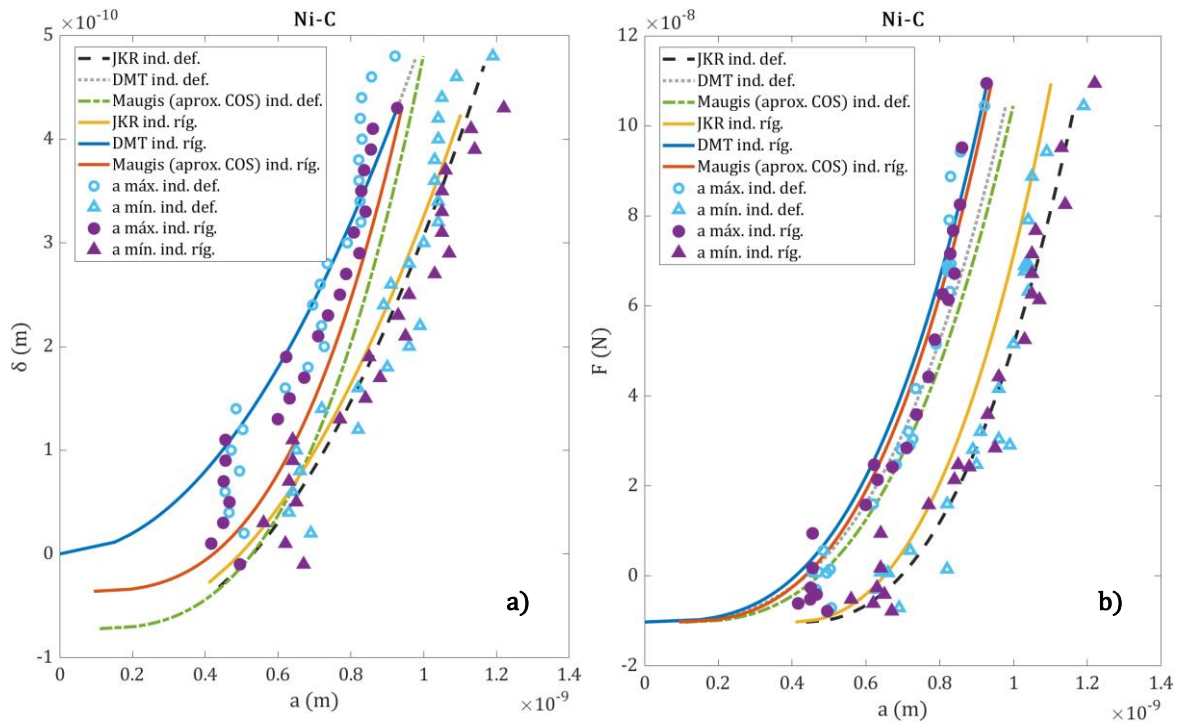


Figura 46: Representación del radio de contacto en el contacto Ni-C en las simulaciones con el indentador rígido y con el indentador deformable cuando se considera el efecto de la adhesión: a) desplazamiento frente a radio de contacto, b) fuerza frente a radio de contacto.

Por lo general, los radios de contacto se encuentran localizados en la región de transición entre los modelos del continuo DMT y JKR, en los casos metal-diamante que se han analizado. Además, se puede observar que, en los últimos puntos del proceso de descarga, cuando el indentador va a perder el contacto con la muestra, estos radios de contacto tienden a separarse de las predicciones de los modelos de contacto.

5.5. Influencia del radio del indentador y de la profundidad de penetración en el proceso de indentación

Como se describió en la sección “4.2.1. Indentador esférico deformable con adhesión” se han realizado simulaciones de DM en el caso de las interacciones de Au-C y Ni-C, en las cuales se varían las dimensiones de los sistemas (radio del indentador y tamaño de la caja que contiene a los átomos del metal indentado) y la profundidad de penetración que alcanza el indentador, con el objetivo de determinar la influencia de estas variables. En este estudio, se han realizado simulaciones para tres profundidades máximas de penetración: 4, 8 y 12 Å, con un radio del indentador de 40 Å. Además, para la profundidad de penetración de 4 Å se ha utilizado también un indentador de 200 Å de radio.

5.5.1. Oro-diamante

En primer lugar, de las simulaciones del proceso de indentación de un indentador de diamante de 40 Å de radio sobre una muestra de oro de 160 Å en todas sus direcciones, se han obtenido las curvas fuerza-desplazamiento que se muestran en la Figura 47. En esta gráfica se han representado de forma conjunta las curvas $F-\delta$ cuando el indentador alcanza una profundidad de penetración de 4, 8 y 12 Å.

Como se puede observar en la Figura 47, los procesos de carga en las tres simulaciones coinciden, con las oscilaciones en forma de dientes de sierra como se han observado en todos los resultados anteriores. En estos ciclos, las fuerzas en el punto máximo de la descarga han sido de 58, 107 y 185 nN en los ciclos de 4, 8 y 12 Å de profundidad de penetración, respectivamente. Adicionalmente, los valores de la fuerza de adhesión registrados han sido de 17, 48 y 67 nN, respectivamente.

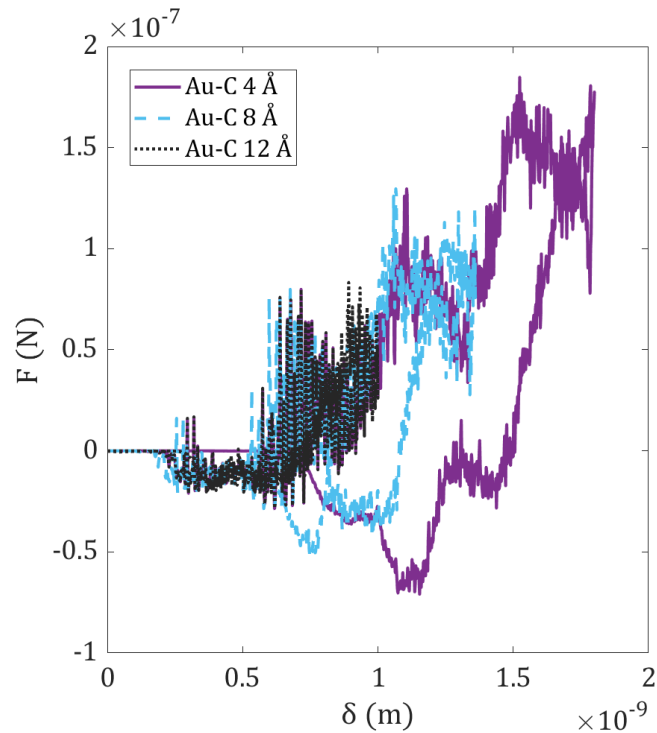


Figura 47: Curvas fuerza-desplazamiento de los procesos de indentación de un indentedor de diamante de 40 Å de radio sobre una muestra de oro de 160x160x160 Å, cuando la profundidad de penetración es de 4, 8 y 12 Å.

Como se puede observar, en los ciclos de indentación cuya profundidad de penetración máxima es de 8 y 12 Å, se observa un ciclo de histéresis, que no se observa con la profundidad de penetración más baja.

La aplicación del procedimiento descrito en el apartado “4.3.2. Algoritmo iterativo del modelo de Maugis sobre la simulación por dinámica molecular” proporciona los valores que se incluyen en la Tabla 21:

Tabla 21: Parámetros del modelo de Maugis aproximación PT en las simulaciones de DM de Au-C con un indentedor de 40 Å de radio sobre muestras de 160x160x160 Å.

Indentación	δ (Å)	E_t (GPa)	E (GPa)	ω (J/m ²)	λ	ERMS (Å)
Au-C	4	73	74	0.73	0.23	1.04
Au-C	8	73	75	0.75	0.34	0.70
Au-C	12	73	76	0.75	0.37	0.76

Los valores del módulo elástico tienen un error inferior al 4% respecto al módulo nominal o teórico del material. Sin embargo, la energía de adhesión y el parámetro del modelo de Maugis, λ , tienen más discrepancias entre sí, siendo más acusadas en la simulación con una profundidad de penetración de 4 Å.

En segundo lugar, de la simulación realizada del proceso de indentación con un indentador esférico de 200 Å de radio sobre una muestra de 200x190x200 Å de aluminio, se ha obtenido la curva fuerza-desplazamiento de la Figura 48:

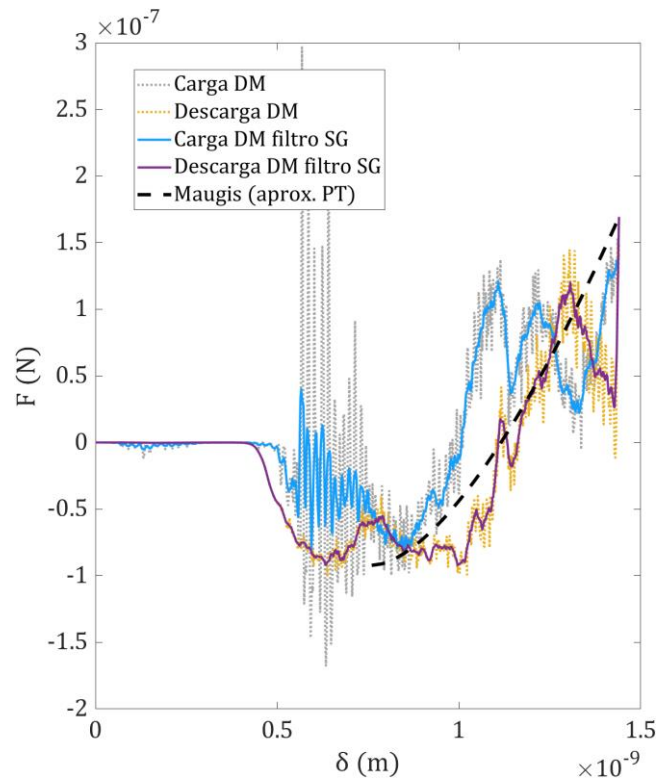


Figura 48: Curva fuerza-desplazamiento de la indentación de un indentador de diamante de 200 Å sobre una muestra de oro de 200x190x200 Å.

En este caso, la fuerza máxima registrada en el último punto de la descarga del proceso simulado es de 169 nN y la fuerza de adhesión es de 92 nN. En este caso, para una profundidad de penetración de 4 Å, se empieza a observar un ligero ciclo de histéresis.

Los valores obtenidos de la aplicación del modelo de contacto de Maugis en este ciclo de indentación sobre la muestra de oro son los que se muestran en la Tabla 22:

Tabla 22: Parámetros del modelo de Maugis aproximación PT en la simulación de DM de Au-C con un indentador de 200 Å de radio sobre una muestra de 200x190x200 Å.

Indentación	E_t (GPa)	E (GPa)	ω (J/m ²)	R^* (Å)	λ	ERMS (Å)
Au-C	73	77	0.73	229	0.42	0.64

5.5.2. Níquel-diamante

En las simulaciones de DM de un indentador deformable que considera el efecto de la adhesión con una muestra de níquel, para profundidades de penetración de 4, 8 y 12 Å, se han obtenido las curvas fuerza-desplazamiento que se muestran en la Figura 49. Como se puede observar en esta gráfica, el ciclo de carga de las tres simulaciones coincide y presentan, otra vez, las oscilaciones en forma de “dientes de sierra” características de las simulaciones atómicas. Por otro lado, en los ciclos de indentación de 8 y 12 Å de profundidad de penetración se observa un ciclo de histéresis muy marcado, que no se produce cuando el desplazamiento es de 4 Å.

En este caso, las fuerzas registradas en el primer punto de la descarga para las profundidades de penetración máximas de 4, 8 y 12 Å han sido de 124, 327 y 379 nN, respectivamente. Además, las fuerzas de adhesión en estos ciclos toman unos valores de 20, 41 y 59 nN, respectivamente.

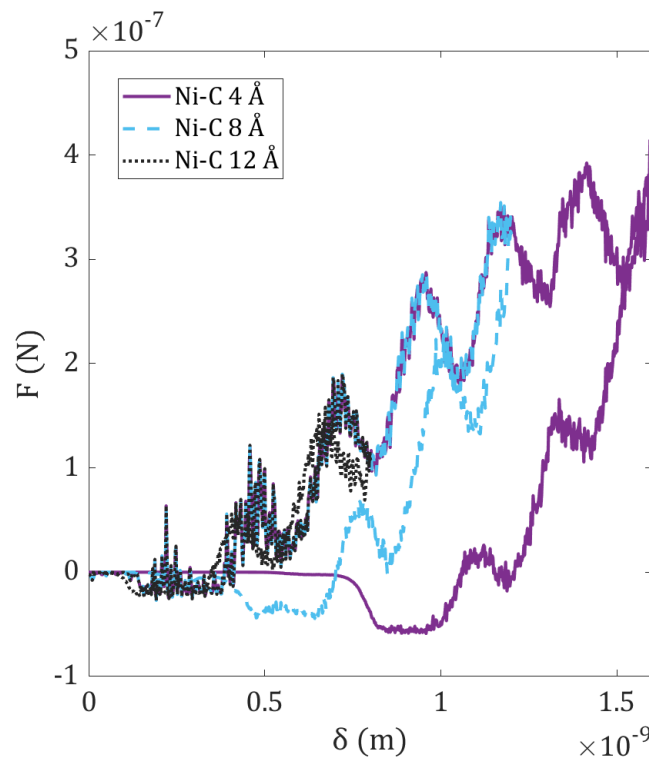


Figura 49: Curvas fuerza-desplazamiento de los procesos de indentación de un indentador de diamante de 40 Å de radio sobre una muestra de níquel de 160x160x160 Å, cuando la profundidad de penetración es de 4, 8 y 12 Å.

Los parámetros asociados a cada una de estas simulaciones cuando se aplica el modelo de Maugis son los que se recogen en la Tabla 23:

Tabla 23: Parámetros del modelo de Maugis aproximación PT en las simulaciones de DM de Ni-C con un indentador de 40 Å de radio sobre muestras de 160x160x160 Å.

Indentación	δ (Å)	E_t (GPa)	E (GPa)	ω (J/m ²)	λ	ERMS (Å)
Ni-C	4	205	204	0.85	0.16	0.93
Ni-C	8	205	207	0.77	0.20	0.31
Ni-C	12	205	210	0.77	0.22	0.88

Como se puede observar, en todos los ciclos se ha obtenido un valor de módulo elástico con un error menor al 2.5% respecto del valor nominal. Sin embargo, tanto el parámetro λ como el valor de la energía de adhesión presentan unos valores con más variación entre ellos, resultando la mayor desviación en la simulación del contacto Ni-C con la profundidad de penetración más baja.

En el sistema simulado por DM con un indentador de diamante de 200 Å de radio que entra en contacto con una muestra de níquel de 200x190x200 Å, se ha obtenido las curvas fuerza-desplazamiento que se muestran en la Figura 50.

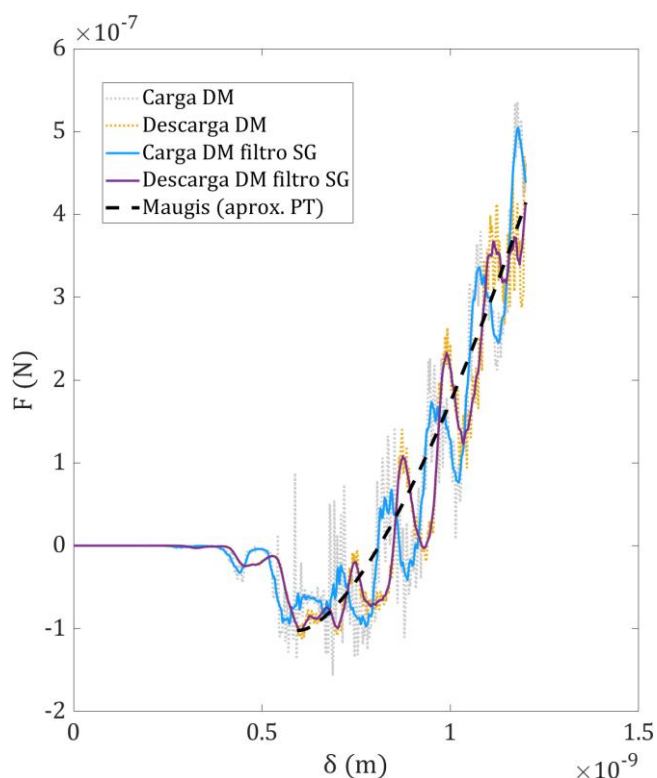


Figura 50: Curva fuerza-desplazamiento de la indentación de un indentador de diamante de 200Å sobre una muestra de níquel de 200x190x200Å.

En este caso, la fuerza máxima registrada en el proceso de descarga del material es de 414 nN, mientras que la fuerza de adhesión es de 103 nN. Como se puede observar en la Figura 50, el ciclo de indentación del contacto Ni-C para una profundidad de penetración de aproximadamente 4 Å, es totalmente elástico, no se produce la plastificación de la muestra de níquel en el proceso.

La aplicación del modelo de Maugis con la aproximación PT sobre estos resultados obtenidos, proporciona el valor del módulo elástico de 225 GPa, que dista de los 205 GPa de módulo nominal o teórico del níquel, aunque esta diferencia es inferior al 10%. Por otro lado, el parámetro λ toma un valor de 0.27 y la energía de adhesión es de 0.85 J/m².

Tabla 24: Parámetros del modelo de Maugis aproximación PT en la simulación de DM de Ni-C con un indentador de 200Å de radio sobre una muestra de 200x190x200Å.

Indentación	E_t (GPa)	E (GPa)	ω (J/m ²)	R^* (Å)	λ	ERMS (Å)
Ni-C	205	225	0.85	200	0.27	0.62

En general, en las indentaciones Au-C y Ni-C realizadas a diferentes profundidades de penetración, los resultados muestran que la rama de carga es común en cada contacto. Además, los valores obtenidos de módulo elástico a través del ciclo de descarga son similares.

Las indentaciones realizadas a 4 Å de profundidad proporcionan valores de módulo elástico con mayor desviación respecto al nominal para ambos contactos, aunque siempre con una diferencia inferior al 10%.

La realización de indentaciones con un indentador de mayor radio, hace que las fuerzas registradas sean mayores. Además, extiende el valor de profundidad máxima de penetración bajo comportamiento elástico.

6. DISCUSIÓN

En este capítulo se discuten los resultados obtenidos de las simulaciones numéricas por dinámica molecular. Primero, se analizan los resultados proporcionados por el modelo de Maugis con la aproximación PT sobre las curvas fuerza-desplazamiento de DM.

En segundo lugar, se analizan los radios de contacto obtenidos de las simulaciones de DM en los contactos estudiados, comparándolos con los modelos del contacto basados en el medio continuo.

Por último, se realiza una breve discusión sobre el efecto de escala en el contacto adhesivo entre los metales FCC y el indentador de diamante simulados.

6.1. Curvas fuerza-desplazamiento, módulos elásticos y energías de adhesión

En el capítulo de Resultados se mostraron las curvas fuerza-desplazamiento obtenidas de las simulaciones asumiendo que el indentador es un sólido rígido y un sólido deformable, considerando los efectos de la adhesión mediante un potencial LJ. Adicionalmente, se ha incluido la comparativa cuando el indentador es deformable, pero sin considerar los efectos de la adhesión con la muestra metálica.

Los registros y resultados obtenidos indican que apenas hay diferencias entre considerar al indentador rígido o deformable. En los casos analizados el indentador siempre es de diamante e incluso frente al metal con mayor rigidez, la diferencia entre los módulos elásticos es muy importante. Por este motivo, la deformación experimentada por el indentador es reducida durante el ciclo de indentación, aunque se permita en el caso del indentador deformable que los átomos del contacto con el metal puedan experimentar desplazamientos, según la segunda ley de movimiento de Newton.

La aplicación del modelo de Maugis sobre las curvas fuerza-desplazamiento en los casos en los que se considera el efecto de la adhesión, permiten obtener los valores del módulo de Young, de la energía de adhesión y del parámetro λ . En particular, los valores obtenidos del módulo de Young presentan diferencias inferiores al 10% respecto de los valores correspondientes a los ensayos de tracción uniaxial realizados previamente sobre cada metal FCC. Por lo tanto, se puede asumir que las simulaciones de DM del proceso de indentación esférica se han llevado a cabo con los procedimientos correctos en cuanto a minimización de la energía, equilibrio del sistema y potencial de interacción escogido entre los sólidos que entran en contacto. Por consiguiente, las simulaciones reproducen con fiabilidad el proceso de indentación esférica sobre metales FCC.

Como se ha mostrado en el capítulo 5, las curvas fuerza-desplazamiento pueden clasificarse en dos tipos: curvas con histéresis en el ciclo de carga-descarga y curvas sin histéresis. La Tabla 25 resume las observaciones sobre el tipo de curva, junto con los valores del parámetro λ y de la relación ω/E . Este cociente, relaciona dos propiedades del contacto y parece, a la vista de los resultados, que controla la forma de las curvas fuerza-desplazamiento. Puede interpretarse como la relación entre la importancia relativa de las fuerzas de adhesión (cuantificadas por la energía de adhesión, ω) y las fuerzas elásticas (cuantificadas por el módulo de elasticidad, E). Al tener unidades de longitud, algunos autores [156] han denominado longitud elasto-adhesiva a la relación ω/E , con interpretación física semejante a la anteriormente comentada. También se ha incluido en la

Tabla 25 el parámetro de Maugis, λ , directamente relacionado con el parámetro de Tabor, μ . Ambos son una medida de la importancia relativa de las fuerzas de adhesión frente a las elásticas, pero utilizando conceptos más fundamentales ligados al potencial de interacción.

Tabla 25: Valores obtenidos de módulo elástico, E ; energía de adhesión, ω ; relación ω/E ; y parámetro λ de las simulaciones diamante-metal FCC realizadas.

Muestra	E (GPa)	ω (J/m ²)	ω/E (Å)	λ	Histéresis
Aluminio	73	1.09	0.15	0.29	Sí
Oro	76	0.66	0.09	0.23	Sí
Platino	106	1.23	0.12	0.23	Sí
Plata	88	0.60	0.07	0.15	No
Cobre	118	0.73	0.06	0.14	No
Níquel	204	0.84	0.04	0.11	No

Como se aprecia en la Tabla 25, los sistemas con ciclos de carga-descarga sin histéresis tienen valores de $\omega/E < 0.07$ y valores de $\lambda < 0.2$. Los sistemas con valores de $\omega/E > 0.07$ y valores de $\lambda > 0.2$ presentan histéresis en el ciclo de carga y descarga.

Estos intervalos de valores son solo representativos de los sistemas analizados y de las condiciones particulares del análisis. Más relevante que los valores específicos, es el hecho de que la relación ω/E sean un factor determinante.

Una vez puesto de manifiesto el papel importante de la relación ω/E , surge de forma natural la cuestión de cómo determinarlo. Como se ha visto, para obtener los valores de ω es necesario aplicar un modelo de contacto. En esta tesis se ha utilizado el modelo de Maugis, que tiene un cierto grado de complejidad. Resulta muy interesante y conveniente vincular la relación ω/E con alguna magnitud que pudiera medirse experimentalmente.

En la Figura 51 se representa la relación de ω/E frente al desplazamiento, d_c , correspondiente a la máxima fuerza de adhesión registrada en el ciclo de carga. Los datos representados han sido obtenidos de las simulaciones de DM y de la aproximación PT del modelo de Maugis. Como se observa, en la Figura 51 hay una correlación entre ω/E y d_c , distinguiéndose, además, los valores asociados con los ciclos de carga y descarga que presentan histéresis.

La relación entre ω/E y d_c puede deducirse también aplicando modelos de contacto más simples, por ejemplo, en el caso del modelo JKR:

$$\frac{\omega}{E} \sim \sqrt{\frac{d_c^3}{R}} \quad (107)$$

Es razonable pensar que la relación $\omega/E \equiv f(d_c)$ podría depender de las condiciones de indentación, por ejemplo, la ecuación (107) depende de R.

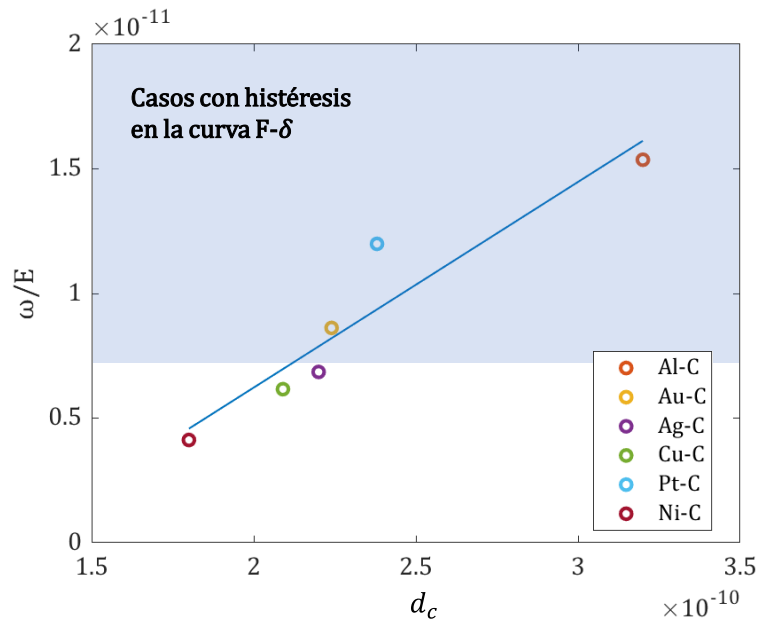


Figura 51: Representación de ω/E frente a d_c obtenidos en cada contacto metal-diamante.

Asumiendo en primera aproximación una relación lineal entre ω/E y d_c , se obtiene la siguiente ecuación empírica para las condiciones y casos analizados en esta tesis:

$$\frac{\omega}{E} = -0.1 + 0.08d_c \text{ (\AA)} \quad (108)$$

Con esta expresión, se podría obtener la energía de adhesión de un metal FCC en contacto con un indentador de diamante, a partir del valor de la distancia d_c del ciclo de carga y de su módulo elástico.

Aplicando esta expresión a los contactos Pb-C, Pd-C y CuNi-C, se obtendrían los valores que se muestran en la Tabla 26:

Tabla 26: Valores obtenidos para los contactos Pb-C, Pd-C y CuNi-C empleando la ecuación (107).

Contacto	d_c (Å)	E (GPa)	$\omega_{ec(108)}$ (J/m ²)	ω (J/m ²)	ω_{JKR} (J/m ²)
Pb-C	2.6	40	0.42	0.27	0.43
Pd-C	2.4	105	0.93	0.88	1.00
CuNi-C	1.7	188	0.62	0.67	1.07

Como se puede observar, los valores que proporciona la ecuación (108) para la energía de adhesión entre el metal y el diamante, son bastante aproximados a los que proporciona la aplicación del modelo de Maugis con el modelo híbrido planteado en este trabajo. En el caso del contacto Pb-C la predicción de la energía de adhesión con la ecuación (108) se desvía significativamente de lo proporcionado por los cálculos de DM, debido al módulo elástico tan elevado que se ha obtenido. En la Tabla 26 se ha incluido también el valor que proporciona el modelo JKR.

La Tabla 25 ha mostrado que el parámetro de Maugis λ también permite clasificar los tipos de contacto. Como se ha comentado previamente, uno de los mayores problemas asociados a la aplicación del modelo de Maugis es que, a priori, no se conocen las magnitudes que determinan el valor de λ según la expresión (109):

$$\lambda = 1.16 \left(\frac{R\omega^2}{(E^*)^2 z_0^3} \right)^{1/3} \quad (109)$$

Es decir, para calcular λ es necesario conocer R , ω , E^* y z_0 , lo que obliga a utilizar el procedimiento iterativo ya descrito. Además, z_0 es la distancia de equilibrio asociada al potencial de interacción, en este caso de tipo LJ. Esta magnitud no es accesible experimentalmente y sería muy interesante poder correlacionarla con una magnitud medible.

En la Figura 52 se representa la distancia de equilibrio z_0 frente a d_c , utilizando la información proveniente de las simulaciones de DM:

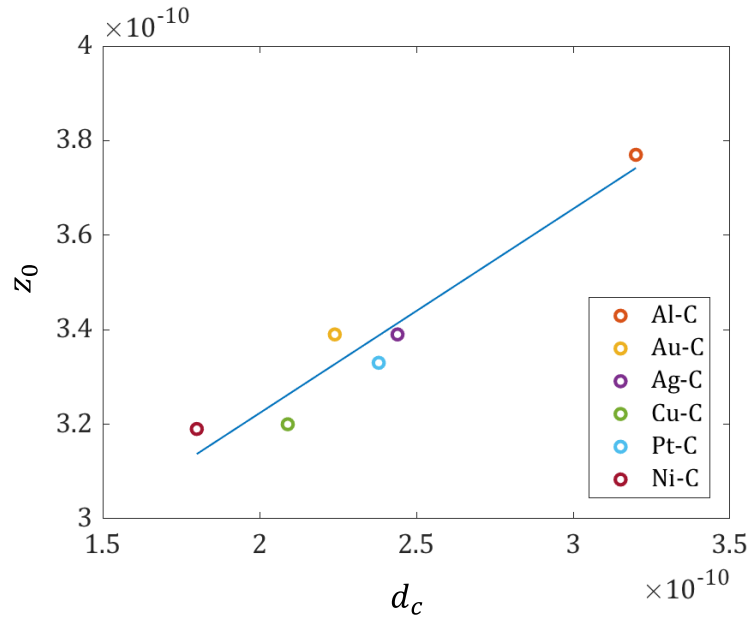


Figura 52: Representación de la distancia de equilibrio, z_0 , de cada contacto metal-diamante obtenida según el potencial LJ frente a la distancia crítica, d_c , del punto máximo de adhesión registrado en el ciclo de carga de la curva fuerza-desplazamiento de las indentaciones de DM.

En este caso, se han tomado los valores de d_c correspondientes al indentador rígido sobre muestras de aluminio, oro, plata, cobre, platino y níquel. Ajustando estos valores a una relación lineal, se obtiene la siguiente expresión empírica:

$$z_0 = 2.39 + 0.43d_c \text{ (Å)} \quad (110)$$

La ecuación (110) permite estimar un valor de la distancia de equilibrio sin conocer el potencial de interacción de LJ. Esto es especialmente útil cuando la muestra modelizada consta de átomos de diferentes materiales metálicos (por ejemplo, las aleaciones) donde no se conoce el potencial de LJ de la interacción entre ambos, dado que se impone el potencial de interacción con cada tipo de átomo metálico y los átomos de diamante.

La ecuación (110) puede aplicarse a los casos de indentación esférica sobre paladio y plomo, cuyas curvas fuerza-desplazamiento se han mostrado el capítulo de Resultados. En estos dos casos, una vez se ha obtenido el registro de fuerza-desplazamiento, se mide el desplazamiento correspondiente al valor máximo de la fuerza de adhesión en el proceso de carga, es decir, cuando los átomos de la muestra metálica experimentan ese “salto” hacia los átomos del indentador. Con este valor de d_c , se obtienen los valores de z_0 que se muestran en la Tabla 27 y se comparan con los del potencial de interacción de tipo Lennard-Jones.

Tabla 27: Valores de la distancia de equilibrio, z_0 , utilizando la ecuación (110) y según el potencial de Lennard-Jones.

Contacto	$z_{0\ ec(110)}$ (Å)	$z_{0\ LJ}$ (Å)
Pd-C	3.42	3.53
Pb-C	3.59	3.71

Como se observa entre estos pares de datos para las interacciones Pd-C y Pb-C, la función planteada para establecer la distancia de equilibrio devuelve unos valores muy próximos a los que se derivan del potencial de la energía entre estos pares atómicos.

Esta función puede resultar muy útil, para casos como el de la aleación de CuNi. El potencial de interacción débil de tipo Lennard-Jones se impone entre los átomos, cobre y diamante o níquel y diamante, pero no como un conjunto. Por lo tanto, no se puede establecer la distancia de equilibrio derivando la función del potencial. La expresión (110) hace posible obtener un valor estimado para la distancia de equilibrio, que en este caso ha resultado ser de 3.24 Å.

Este resultado muestra un alto grado de acuerdo con las referencias habituales en las que se indica que esta distancia de equilibrio suele presentar valores entre 3 y 5 Å para materiales metálicos [12].

Sin embargo, la determinación de todos estos parámetros del modelo de contacto de Maugis a partir de las curvas $F - \delta$ está afectada por la presencia de oscilaciones que se observan fundamentalmente en el proceso de carga. Se pueden distinguir dos tipos de oscilaciones: las locales asociadas a cada valor de fuerza y otras que muestran una forma de “dientes de sierra” durante el proceso de indentación, como se ilustra en la Figura 53. En los modelos que consideran el indentador deformable, estas oscilaciones son más pronunciadas que cuando se modeliza el indentador rígido. Estas diferencias locales en el registro de fuerza en las curvas se deben, precisamente, a la porción del indentador deformable que se mueve libremente, pese a que no se aprecia una deformación visible en este sólido, los átomos que interactúan directamente con la muestra metálica pueden moverse, obteniéndose mayor oscilación que cuando el indentador es rígido. Esta circunstancia hace necesario aplicar un filtrado a los datos, debido a que, en esta escala, los valores de oscilación representan un porcentaje bastante importante del nivel total de fuerza, aunque todo esto es función del material.

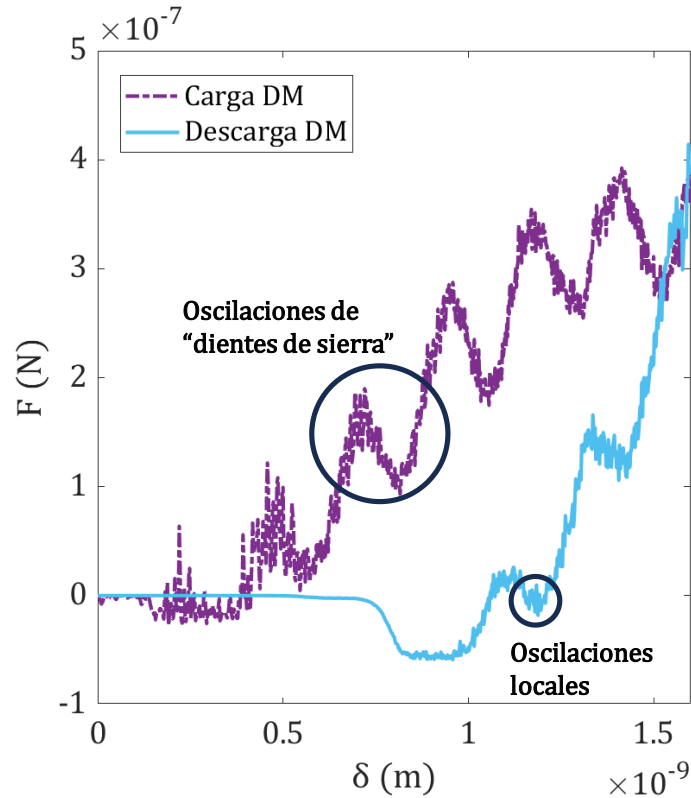


Figura 53: Oscilaciones locales y de “dientes de sierra” registradas en el proceso de indentación esférica de DM.

Pese a que el modelo híbrido desarrollado entre las simulaciones de DM y el modelo de contacto de Maugis con la aproximación PT, permite obtener unos valores aceptables de módulo elástico y de energía de adhesión, el resultado es muy sensible al punto que se toma como máximo o mínimo para poder determinar el parámetro λ . Esto incrementa la necesidad de que el filtrado de datos sea el mejor posible conservando toda la información de la curva $F - \delta$.

Por otro lado, las oscilaciones que se corresponde con la forma de “dientes de sierra”, se pueden observar en casi todos los resultados de las simulaciones con DM (en los resultados de esta tesis y en los de bibliografía). Concretamente este fenómeno es todavía más acusado en los metales con menos rigidez y en los ensayos de indentación donde aparece histéresis. Adicionalmente, este fenómeno tampoco es despreciable en los contactos Au-C y Ni-C cuando aumenta el radio del indentador. Las caídas locales en los valores de la fuerza que se producen durante todo el proceso podrían deberse a un fenómeno de escala, asociado al desorden atómico que se produce al crear la nueva superficie durante la indentación. Algunos autores relacionan estas caídas con el endurecimiento del material ensayado al sobrepasar localmente el límite elástico y a la formación de dislocaciones [121,157,158].

La presencia de estas oscilaciones no es recogida por los modelos de indentación y de contacto, que son propios del medio continuo. Es claro, por lo tanto, que a escala atómica la realidad se aleja de las predicciones del modelo continuo. Esto queda patente cuando se analizan los radios de contacto. A mayores profundidades de penetración, las predicciones dadas por los modelos de contacto son más precisas que a menores profundidades de penetración, donde las características discretas del sistema podrían tener un efecto cada vez más significativo.

En el caso de las propias curvas $F - \delta$, si bien los modelos del continuo pueden ajustarse a la forma de las curvas de los ciclos de carga y descarga, no pueden recoger los detalles asociados a las oscilaciones. Por consiguiente, si lo que se pretende es medir propiedades características del continuo, como es el módulo elástico, los modelos del continuo funcionan aceptablemente bien a pequeña escala. Sin embargo, existe un umbral por debajo del cual las predicciones no son fiables y se haría necesario recurrir a modelos discretos y/o utilizar los resultados para estimar otras características más propias de medios discretos.

Con la información obtenida de los ensayos de indentación y de la aplicación del modelo de Maugis sobre las curvas fuerza-desplazamiento, se puede representar los contactos metal-diamante en el mapa de adhesión desarrollado por Johnson y Greenwood [30], obteniéndose la Figura 54. Para situar estos contactos metal-diamante en el caso del indentador deformable en esta representación, se han tomado los dos puntos más significativos de cada curva fuerza-desplazamiento que son los correspondientes a la fuerza máxima y a la fuerza de adhesión máxima registradas en el ciclo de descarga, denominados máximo y mínimo, respectivamente. La representación en el eje Y se corresponde con estas fuerzas en valor absoluto divididas por el número π , la energía de adhesión, ω , y el radio combinado o efectivo, R^* ; frente al parámetro λ obtenido de la aplicación del modelo de Maugis en estos contactos. Cabe destacar que, en aquellos ensayos donde no hay histéresis, el radio combinado es el mismo que el radio del indentador. En el resto de los casos el radio combinado afecta de manera directa al comportamiento del contacto.

Como se observa en la Figura 54, todos los metales FCC simulados por DM muestran un comportamiento que se encuentra en la región de transición entre las teorías de contacto límite JKR y DMT. En ningún caso, es adecuado aplicar el modelo de Hertz en la escala estudiada.

En general, en todos los contactos metal-diamante analizados se ha registrado una fuerza máxima superior al valor absoluto de la fuerza de adhesión. Sin embargo, en el caso del

contacto Al-C, el valor absoluto de la fuerza de adhesión es mayor que la fuerza máxima registrada, invirtiendo estos dos puntos en el mapa de adhesión cuando son representados.

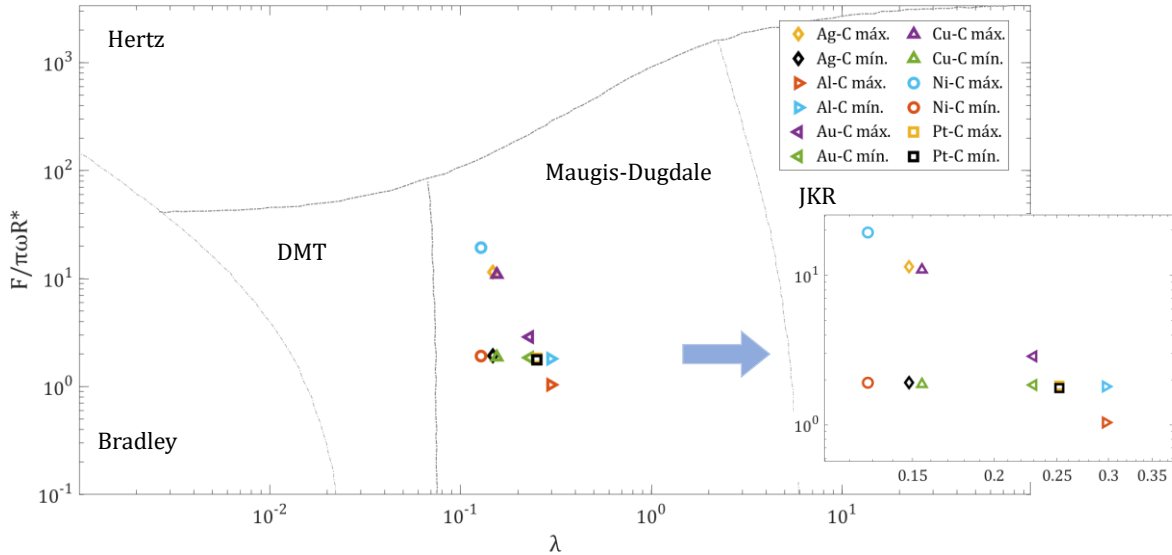


Figura 54: Mapa de adhesión con los resultados obtenidos de los contactos metal-diamante con un indentador deformable.

De nuevo, como se observa en estos contactos metal-diamante, la aplicación de los modelos de contacto límites DMT o JKR producirían un error considerable en la determinación del módulo elástico y de la energía de adhesión de estos metales FCC. Además, el modelo de Hertz en este caso tampoco es aplicable, dado que los cocientes obtenidos al dividir la fuerza entre π , ω y el radio combinado, R^* , están muy por debajo de la frontera de aplicación de este modelo.

Además, la utilización de un modelo con indentador rígido o deformable apenas tiene influencia en los resultados de las indentaciones diamante-metal estudiadas. Sin embargo, el coste de computación cuando se utiliza un modelo de indentador rígido es menor que cuando se considera que el indentador puede deformarse, ya que el número de ecuaciones a integrar es mucho menor.

Los resultados mostrados en la Figura 54 resaltan la importancia del radio combinado, determinado según el procedimiento descrito en el apartado “4.3.1. Descripción del procedimiento de cálculo”. Aunque en los contactos donde no se produce histéresis, este radio combinado coincide con el radio del indentador, cuando la histéresis está presente, este parámetro llega a ser hasta un 150% superior al radio del indentador en los contactos Al-C y Au-C y de un 50% superior en el caso del Pt-C.

Por último, para terminar con la discusión de los resultados obtenidos de la aplicación del modelo de Maugis, en la Tabla 28 se muestra una comparativa entre las distintas energías de adhesión resultantes tras aplicar los modelos de contacto de Maugis, JKR y DMT.

Tabla 28: Comparación de los valores de energía de adhesión según los modelos de contacto del continuo Maugis, JKR y DMT, respectivamente.

Contacto	ω_{Maugis} (J/m ²)	ω_{JKR} (J/m ²)	e_{JKR} (%)	ω_{DMT} (J/m ²)	e_{DMT} (%)
Al-C	1.12	1.35	20.5	1.01	9.8
Au-C	0.70	0.86	22.8	0.64	8.5
Ag-C	0.60	0.77	28.4	0.57	3.7
Cu-C	0.76	0.95	24.8	0.71	6.5
Pt-C	1.28	1.57	22.5	1.18	7.8
Ni-C	0.85	1.09	27.3	0.82	4.7

Como se observa en las columnas de error incluidas en la tabla, las predicciones de la teoría límite JKR son un 20% superiores a las de Maugis. En el caso del error del modelo DMT, las desviaciones son inferiores al 10%. Estos resultados también se pueden ilustrar utilizando el mapa de adhesión antes mostrado.

En resumen, de los resultados obtenidos en las simulaciones de DM, se puede concluir que, para el caso de los contactos metal-diamante analizados en este trabajo, los modelos de Hertz, JKR o DMT podrían reproducir con un grado de precisión aceptable el módulo elástico, pero la energía de adhesión no se determinaría adecuadamente. Sin embargo, ciertos comportamientos, asociados a la escala atómica, no se pueden reproducir con estos modelos y podría perderse información asociada a fenómenos discretos como la reestructuración atómica, que no se manifiesta en la macroescala.

Indudablemente, se pone de manifiesto la necesidad de la realización de ensayos de indentación atómica experimentales. Estos ensayos experimentales permitirían discernir la validez de los modelos del continuo en esta escala tan pequeña. No obstante, el trabajo realizado contribuye al entendimiento del comportamiento de los metales FCC a escala atómica, frente a otros trabajos donde, o se desprecian los fenómenos de adhesión o se asumen las teorías JKR o DMT.

6.2. Radio de contacto de las simulaciones de DM

Los resultados incluidos en el apartado “5.4. Evolución del radio de contacto durante la descarga”, indican que la modelización del indentador como rígido o deformable, apenas altera las propiedades obtenidas. En todos los casos se presentan diferencias despreciables entre ambos modelos. Por lo tanto, en las simulaciones de indentación esférica de DM, en las que se trabaje con un indentador de diamante, el modelo de indentador rígido proporciona resultados suficientemente precisos y permite ahorrar tiempo de computación.

Sin embargo, los efectos de la adhesión en esta escala son muy relevantes y no deberían despreciarse. Las diferencias entre el radio de contacto al considerar o no la adhesión son muy acusadas en los contactos Al-C, Au-C y Pt-C, donde llegan a alcanzar el 40%. En los contactos de Ag-C, Cu-C y Ni-C estas diferencias son menores, hasta un 30%, aproximadamente.

Como es lógico, todos los valores de los radios de contacto son mayores cuando se considera la adhesión. Además, estas medidas se encuentran entre las predicciones de los modelos de contacto JKR y DMT, o por encima de las predicciones del modelo JKR. El radio de contacto que resulta del círculo inscrito en los átomos del contacto, en general, se encuentra entre estas teorías, aunque según los parámetros de λ obtenidos de la aplicación del modelo de Maugis, deberían estar más cerca del modelo DMT. Parece, por lo tanto, que los modelos del continuo infravaloran el radio de contacto durante la indentación. Shen y Sun [136] en su estudio del proceso de indentación de diamante sobre sustratos de cobre, realizados por DM, también obtuvieron unas medidas de radio de contacto superiores a las que predice el modelo JKR.

Las desviaciones de los modelos del continuo aumentan en las regiones cercanas al principio o final del contacto, donde los radios de contacto son menores.

6.3. Influencia del radio del indentador y de la profundidad de penetración

En este apartado, se analiza el efecto del radio del indentador y de la profundidad de penetración en las indentaciones esféricas por DM. Para ello, se han considerado los resultados obtenidos de las indentaciones sobre muestras metálicas de oro y níquel con un indentador deformable de diamante. Estos resultados se han representado en el mapa de

adhesión propuesto por Johnson y Greenwood [30], comparando los distintos sistemas en los que se varía el radio del indentador y, en el caso del indentador de 40 Å de radio, comparando los resultados con distintas profundidades de penetración.

En la Figura 55 y Figura 56 se han construido los mapas de adhesión correspondientes a los contactos oro-carbono y níquel-carbono, cuando el indentador de diamante tiene 20, 40 y 200 Å de radio. Estas indentaciones se han realizado para una profundidad de penetración de 4 Å y, adicionalmente, para el indentador de 40 Å de radio, se ha incrementado la profundidad de penetración a 8 y 12 Å. Igual que en la sección anterior, en este mapa de adhesión se han representado los valores correspondientes a la fuerza máxima, $F_{m\acute{a}x.}$ y a la fuerza de adhesión, $F_{m\acute{i}n.}$, registradas en el ciclo de descarga para cada ensayo simulado.

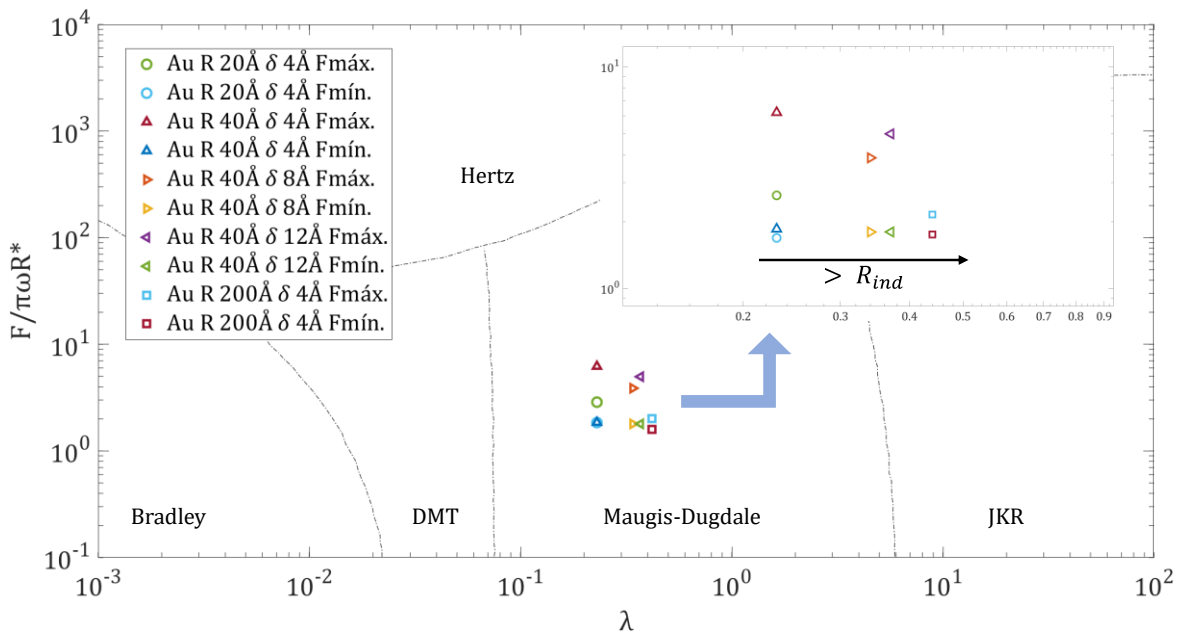


Figura 55: Mapa de adhesión los valores obtenidos para el contacto Al-C cuando el indentador deformable es de 20, 40 y 200 Å de radio.

Como se puede observar en la Figura 55 y en la Figura 56, cuando se incrementa el radio del indentador simulado, los puntos que representan el contacto se desplazan a la derecha, es decir, se incrementa el valor del parámetro λ . Este aumento en los valores del parámetro λ también se observa al aumentar la profundidad de penetración. Esto es así debido al incremento que se produce en el radio combinado al aumentar la profundidad de penetración. Estos resultados son consistentes con la ecuación (109), donde el único parámetro que varía en estos sistemas es el radio combinado, dado que la energía de adhesión, el módulo efectivo y la distancia de equilibrio permanecen constantes. En

particular, los resultados de las indentaciones con un indentador de 200 Å de radio, λ es mayor que en el resto de los sistemas, pero sigue siendo muy inferior a la unidad y la diferencia con los sistemas con un indentador de 40 Å de radio que penetra 12 Å no es tan notable, debido a este aumento del radio combinado que se acaba de comentar.

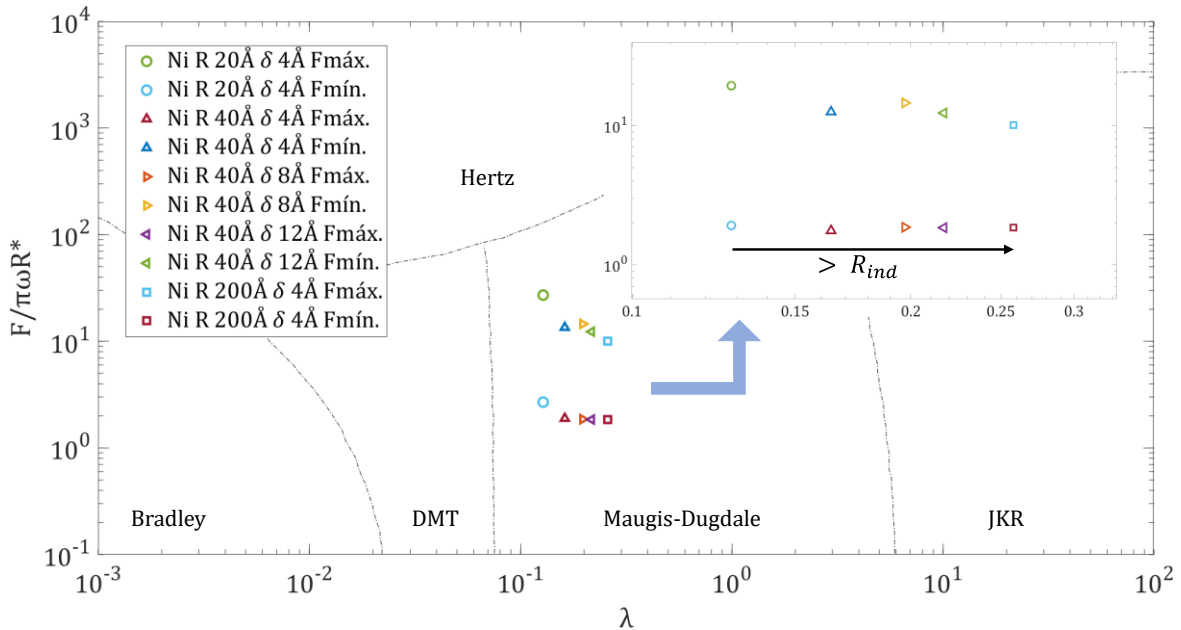


Figura 56: Mapa de adhesión los valores obtenidos para el contacto Ni-C cuando el indentador deformable es de 20, 40 y 200 Å de radio.

Cabe destacar en el contacto Au-C que, entre el sistema de 20 Å de radio y el sistema con un indentador de 40 Å de radio, el valor del parámetro λ sitúa los puntos en el mapa de adhesión en la misma línea vertical. Como se mostraba en el apartado de resultados, en el sistema con el indentador de 20 Å se produce un ciclo de histéresis que da lugar a un radio combinado o efectivo de 52 Å, mientras que en el sistema con el indentador de 40 Å, el proceso de indentación es totalmente elástico, por lo que coincide el radio combinado con el radio del indentador.

Pese a que las simulaciones de DM muestran valores de λ más elevados en el caso del Au-C que en el contacto Ni-C, en los sistemas con el radio de 20 Å estos contactos se sitúan muy cerca del modelo de contacto DMT. Los puntos tienden a alejarse más de esta teoría y aproximarse al modelo JKR a medida que se produce un aumento de radio, aunque λ sigue estando lejos del valor necesario para aplicar esta teoría de contacto límite.

Cabe destacar que, en la representación de todos los casos de DM, todos los valores mínimos correspondientes a la máxima fuerza de adhesión registrada, $F_{min.}$, son prácticamente iguales, es decir, la combinación entre la fuerza de adhesión y el radio combinado obtenido en los ensayos mantiene una proporcionalidad, independientemente de si se produce un ciclo de histéresis en la indentación del metal o no.

Adicionalmente, en las simulaciones de DM con el indentador de 40 Å los ciclos simulados alcanzan valores mayores de fuerza y desplazamiento. Sin embargo, este aumento de la fuerza se ve compensado por la variación en el radio combinado o efectivo, lo que provoca que estos puntos se encuentren ubicados a la misma altura. Es decir, no se observa a esta escala la transición hacia el modelo de contacto de Hertz.

Teniendo en cuenta las indentaciones geoméricamente similares entre el sistema con el indentador de 20 Å de radio que indenta 4 Å y el sistema con el indentador de 40 Å de radio que indenta 8 Å, se observan unos valores prácticamente iguales en el eje Y del mapa de adhesión en los contactos estudiados en el caso del contacto Ni-C, pero en el contacto Au-C el valor máximo no coincide.

Por lo tanto, considerando estos dos metales FCC, que serían los extremos de los materiales estudiados por sus valores de módulo elástico, se puede decir que en estos contactos metal-diamante no se pueden aplicar las teorías límite de contacto DMT o JKR, pese a aumentar en orden de magnitud el radio del indentador. Aunque es cierto que a medida que se aumenta este parámetro, λ también aumenta, se siguen obteniendo valores que se encuentran muy alejados de la zona en la que se podría aplicar estos modelos.

Por supuesto, la región de aplicabilidad del modelo de Hertz queda muy lejos en esta escala. Para poder aplicar este modelo sin cometer errores muy evidentes, sería necesario alcanzar fuerzas mucho mayores e incrementar de manera significativa la escala del problema a tratar. Esto indica la gran influencia que tiene la adhesión a escala atómica, incluso en contactos metálicos en los que se desprecian absolutamente estos fenómenos en la escala macroscópica.

7. CONCLUSIONES

El estudio realizado en esta tesis doctoral permite establecer las siguientes conclusiones acerca del efecto de la adhesión en indentaciones esféricas a escala atómica de diamante sobre metales FCC:

- Se han realizado simulaciones con dinámica molecular de ensayos de indentación esférica de diamante sobre metales FCC como el Al, Au, Pt, Ag, Cu, Ni, Pd y Pb, así como de una aleación CuNi. Las condiciones de contorno de cada simulación (ensamblaje, equilibrio) y los potenciales utilizados se han validado frente a resultados de la bibliografía correspondientes a ensayos de tracción uniaxial.
- Se han utilizado tres modelos diferentes para llevar a cabo las simulaciones de dinámica molecular: indentador rígido con adhesión, indentador deformable con adhesión e indentador deformable sin adhesión. En todos los casos, se ha observado que el carácter deformable o rígido del indentador de diamante apenas tiene influencia en los resultados, mientras que las fuerzas de adhesión juegan un papel decisivo a escalas pequeñas, del orden de las distancias interatómicas.

- Se ha comprobado que las curvas fuerza desplazamiento correspondientes a un ciclo de carga y descarga en un proceso de indentación esférica están afectadas de manera muy significativa por la adhesión entre muestra e indentador. En aquellos casos en los que la relación entre la energía de adhesión y el módulo elástico (ω/E) es elevada, las curvas fuerza desplazamiento se caracterizan por una tipología con histéresis. Por el contrario, si el valor de ω/E es pequeño, los ciclos de carga y descarga son coincidentes. En todos los casos se registran fuerzas de tracción cuya magnitud está relacionada con la energía de adhesión que caracteriza cada contacto.
- Los resultados proporcionados por las simulaciones de dinámica molecular han sido analizados a través de la aplicación de modelos de contacto basados en el continuo que tienen en cuenta los fenómenos de adhesión. En particular se han comparado resultados con los modelos JKR y DMT, concluyendo que ninguno de ellos es lo suficientemente preciso para describir el contacto diamante-metal FCC a escala atómica. Por esta razón, se seleccionó la teoría de contacto de Maugis, que transita entre estos dos modelos límite, para analizar los resultados numéricos.
- Se ha desarrollado un procedimiento para analizar las curvas fuerza-desplazamiento y para determinar la energía de adhesión que hace uso de los resultados de dinámica molecular y del modelo de Maugis. En esta tesis se ha desarrollado un procedimiento iterativo que proporciona valores del módulo elástico y de la energía de adhesión.
- Los resultados del trabajo han permitido evaluar el carácter de cada sistema diamante-metal estudiado, pudiendo representar las magnitudes características en un mapa de adhesión (del tipo desarrollado por Johnson y Greenwood). La posición en el mapa de adhesión de los puntos más representativos de cada indentación es una herramienta adecuada para valorar la aplicabilidad de los diferentes modelos de contacto basados en el continuo (Hertz, DMT, JKR, Maugis).
- Se ha estudiado el efecto de variar las condiciones de la indentación, en particular, el radio del indentador y la profundidad de penetración. Los resultados obtenidos han permitido representar las tendencias de las variaciones anteriores en el mapa de adhesión del contacto.
- A partir de los resultados obtenidos se han propuesto ecuaciones empíricas que relacionan las características del contacto con magnitudes que podrían ser medidas en un ensayo experimental de indentación. Concretamente, se ha encontrado una relación entre el desplazamiento asociado a la máxima fuerza de adhesión en el ciclo de carga, d_c , con la relación ω/E y con la distancia de equilibrio z_0 del potencial de interacción de tipo Lennard-Jones. Aun reconociendo el carácter empírico y

particular de estas relaciones, el camino iniciado va en la dirección de desarrollar métodos que permitan inferir las propiedades de un material o sistema conociendo únicamente los datos de indentaciones experimentales.

8. TRABAJO FUTURO

Para finalizar este documento, se proponen una serie de aspectos derivados de los resultados que se han obtenido en esta tesis doctoral, que constituirían el trabajo futuro, con el objetivo de obtener un conocimiento más profundo sobre el efecto de la adhesión en el proceso de indentación a escala atómica iniciado en esta tesis.

En primer lugar, se pone de manifiesto la necesidad de realizar ensayos experimentales que permitan comprobar estos valores de energía de adhesión entre los metales FCC elegidos en este estudio y el indentador. Pese a las dificultades asociadas a la experimentación, este trabajo permitiría también validar la metodología aplicada sobre las curvas obtenidas de las simulaciones de DM, para obtener las propiedades de los sistemas analizados.

En segundo lugar, se plantea el estudio de las dislocaciones generadas en los contactos metal-diamante durante el proceso de indentación a escala atómica cuando se considera el efecto de la adhesión entre ambos sólidos. Esta primera línea podría ayudar a esclarecer por qué en los materiales menos rígidos o con un parámetro ω/E menor presentan un ciclo de

histéresis que no se observa cuando la modelización entre el indentador y la muestra no tiene interacciones débiles.

En tercer lugar, como se ha observado en estos resultados de los contactos metal-diamante, la aplicación de los modelos de continuo JKR, DMT o Hertz produce un error considerable en la determinación de las propiedades de este proceso. Por ello, se plantea la posibilidad de analizar curvas obtenidas de simulaciones del proceso de indentación obtenidas en el rango de la mesoscala, considerando la estructura de granos de la muestra indentada.

El fenómeno de la adhesión que, habitualmente, no se suele contemplar en metales, se estima que podría ser mucho mayor cuando el contacto es entre metal-metal. Por este motivo, se plantean los siguientes hitos en referencia a estos contactos:

- determinar el comportamiento cuando las interacciones se producen entre metal-metal, ya que los parámetros de LJ son muy superiores a los de los contactos metal-diamante y, probablemente, producirían una mayor adhesión e incluso cohesión entre los sólidos;
- estudiar la validez de la simplificación del indentador esférico rígido cuando se tienen las interacciones metal-metal, dado que los procesos de adhesión y/o cohesión podrían modificar significativamente la geometría del indentador.

En quinto lugar, teniendo en cuenta que los contactos metal-diamante se caracterizan en este documento con el modelo de Maugis, sería interesante plantear contactos donde, a priori, el comportamiento fuese definido por otros modelos de contacto. Por este motivo, se plantea como otra línea de trabajo futuro aplicar la metodología desarrollada en contactos con materiales mucho menos rígidos como, por ejemplo, los polímeros o los hidrogeles, cuyo comportamiento se aproxima a uno de los casos límite de adhesión.

BIBLIOGRAFÍA

- [1] Bhushan B. Nanotribology, nanomechanics and nanomaterials characterization. *Philos Trans R Soc A* 2008;366:1351-81. <https://doi.org/10.1098/rsta.2007.2163>.
- [2] Kumar R, Kumar M, Luthra G. Fundamental approaches and applications of nanotechnology: A mini review. *Mater Today Proc* 2023. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2022.12.172>.
- [3] Singh H, Kaur K. Role of nanotechnology in research fields: Medical sciences, military & tribology- A review on recent advancements, grand challenges and perspectives. *Mater Today Proc* 2023. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2023.02.061>.
- [4] Madou MJ. *Fundamentals of Microfabrication: The Science of Miniaturization*. Second. CRC Press; 2002.
- [5] Taha TB, Barzinjy AA, Hussain FHS, Nurtayeva T. Nanotechnology and Computer Science: Trends and advances. *Memories - Mater Devices, Circuits Syst* 2022;2:100011. <https://doi.org/10.1016/j.memori.2022.100011>.

- [6] Ávila-Robinson A, Miyazaki K. Dynamics of scientific knowledge bases as proxies for discerning technological emergence - The case of MEMS/NEMS technologies. *Technol Forecast Soc Change* 2013;80:1071-84. <https://doi.org/10.1016/j.techfore.2012.07.012>.
- [7] Senturia SD. *Microsystem Design*. Springer Science & Business Media; 2005.
- [8] Maluf N, Williams K. *An Introduction to Microelectromechanical Systems Engineering*. vol. 53. Second Edi. Artech House; 2004.
- [9] Bhushan B. *Springer Handbook of Nanotechnology*. Springer; 2004.
- [10] Chang B, Liu X, Bertram N, Han A. Micro and Nano Engineering Flexible BioMEMS devices enabled by micromachining of plasma-polymerized fluorocarbon. *Micro Nano Eng* 2023;19:100177. <https://doi.org/10.1016/j.mne.2023.100177>.
- [11] Berman D, Krim J. Surface science, MEMS and NEMS: Progress and opportunities for surface science research performed on, or by, microdevices. *Prog Surf Sci* 2013;88:171-211. <https://doi.org/10.1016/j.progsurf.2013.03.001>.
- [12] Borodich FM. The Hertz-Type and Adhesive Contact Problems for Depth-Sensing Indentation. vol. 47. 2014. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-800130-1.00003-5>.
- [13] Fincher CD, Ojeda D, Zhang Y, Pharr GM, Pharr M. Mechanical properties of metallic lithium: from nano to bulk scales. *Acta Mater* 2020;186:215-22. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2019.12.036>.
- [14] Bhushan B. Adhesion and stiction: Mechanisms, measurement techniques, and methods for reduction. *J Vac Sci Technol B Microelectron Nanom Struct* 2003;21:2262-96. <https://doi.org/10.1116/1.1627336>.
- [15] Jiang Y, Turner KT. Measurement of the strength and range of adhesion using atomic force microscopy. *Extrem Mech Lett* 2016;9:119-26. <https://doi.org/10.1016/j.eml.2016.05.013>.
- [16] Hertz H. Über die Berührung Fester Elastischer Körper (On the Contact of Elastic Solids). *J für die reine und Angew Math* 1882;92:156-71.
- [17] Boussinesq J. *Application des potentiels à l'étude de l'équilibre et du mouvement des solides élastiques*. Paris: Gauthier-Villars; 1885.
- [18] Maugis D. Contact, Adhesion and Rupture of Elastic Solids. En: Cardona M, Fulde P, von Klitzing K, Merlin R, Queisser HJ, Störmer H, editores. Springer Ser. Solid-State

-
- Sci. 1.^a ed., Springer Berlin, Heidelberg; 2000, p. XIV, 414.
<https://doi.org/10.1007/978-3-662-04125-3>.
- [19] Kendall K. Molecular Adhesion and Its Applications: The Sticky Universe. 1.^a ed. Springer New York, NY; 2001. <https://doi.org/10.1007/b100328>.
- [20] Bradley RS. The cohesive force between solid surfaces and the surface energy of solids. Philos Mag J Sci 1932;13:853-62.
<https://doi.org/10.1080/14786449209461990>.
- [21] Derjaguin B V. Untersuchungen über die Reibung und Adhäsion, IV. Kolloid-Zeitschrift 1934;69:155-64. <https://doi.org/10.1007/BF01433225>.
- [22] Johnson KL, Kendall K, Roberts AD. Surface energy and the contact of elastic solids. Proc R Soc A Math Phys Eng Sci 1971;324:301-13.
<https://doi.org/10.1098/rspa.1971.0141>.
- [23] Derjaguin B V., Muller VM, Toporov YP. Effect of contact deformations on the adhesion of particles. J Colloid Interface Sci 1975;53:314-26.
[https://doi.org/10.1016/0021-9797\(75\)90018-1](https://doi.org/10.1016/0021-9797(75)90018-1).
- [24] Ciavarella M. On the use of DMT approximations in adhesive contacts , with remarks on random rough contacts. Tribol Int 2017;114:1-18.
<https://doi.org/10.1016/j.triboint.2017.04.046>.
- [25] Tabor D. Surface forces and surface interactions. J Colloid Interface Sci 1977;58:2-13.
[https://doi.org/10.1016/0021-9797\(77\)90366-6](https://doi.org/10.1016/0021-9797(77)90366-6).
- [26] Johnson KL. Mechanics of adhesion. Tribol Int 1999;31:413-8.
- [27] Ciavarella M, Joe J, Papangelo A, Barber JR. The role of adhesion in contact mechanics. J R Soc Interface 2019;16. <https://doi.org/10.1098/rsif.2018.0738>.
- [28] Greenwood JA. Adhesion of small spheres. Philos Mag 2009;89:945-65.
<https://doi.org/10.1080/14786430902832765>.
- [29] Maugis D. Adhesion of spheres: The JKR-DMT transition using a dugdale model. J Colloid Interface Sci 1992;150:243-69. [https://doi.org/10.1016/0021-9797\(92\)90285-T](https://doi.org/10.1016/0021-9797(92)90285-T).
- [30] Johnson KL, Greenwood JA. An Adhesion Map for the Contact of Elastic Spheres. J Colloid Interface Sci 1997;192:326-33. <https://doi.org/10.1006/jcis.1997.4984>.

- [31] Piétrement O, Troyon M. General equations describing elastic indentation depth and normal contact stiffness versus load. *J Colloid Interface Sci* 2000;226:166-71. <https://doi.org/10.1006/jcis.2000.6808>.
- [32] Carpick RW, Ogletree DF, Salmeron M. A General Equation for Fitting Contact Area and Friction vs Load Measurements. *J Colloid Interface Sci* 1999;211:395-400. <https://doi.org/10.1006/jcis.1998.6027>.
- [33] Greenwood JA, Johnson KL. An alternative to the Maugis model of adhesion between elastic spheres. *J Phys D Appl Phys* 1998;31:3279-90. <https://doi.org/10.1088/0022-3727/31/22/017>.
- [34] Jin F, Guo X, Gao H. Adhesive contact on power-law graded elastic solids: The JKR-DMT transition using a double-Hertz model. *J Mech Phys Solids* 2013;61:2473-92. <https://doi.org/10.1016/j.jmps.2013.07.015>.
- [35] Borodich FM, Galanov BA. Non-direct estimations of adhesive and elastic properties of materials by depth-sensing indentation. *Proc R Soc A Math Phys Eng Sci* 2008;464:2759-76. <https://doi.org/10.1098/rspa.2008.0044>.
- [36] Perepelkin N V., Kovalev AE, Gorb SN, Borodich FM. Estimation of the elastic modulus and the work of adhesion of soft materials using the extended Borodich–Galanov (BG) method and depth sensing indentation. *Mech Mater* 2019;129:198-213. <https://doi.org/10.1016/j.mechmat.2018.11.017>.
- [37] Greenwood JA, Williamson JBP. Contact of Nominally Flat Surfaces. *Proc R Soc A Math Phys Eng Sci* 1966;295:300-19.
- [38] Taylor RI. Rough Surface Contact Modelling-A Review. *Lubricants* 2022;10:1-23. <https://doi.org/10.3390/lubricants10050098>.
- [39] Song H, Vakis AI, Liu X, Van der Giessen E. Statistical model of rough surface contact accounting for size-dependent plasticity and asperity interaction. *J Mech Phys Solids* 2017;106:1-14. <https://doi.org/10.1016/j.jmps.2017.05.014>.
- [40] Borodich FM, Pepelyshev A, Savencu O. Statistical approaches to description of rough engineering surfaces at nano and microscales. *Tribol Int* 2016;103:197-207. <https://doi.org/10.1016/j.triboint.2016.06.043>.
- [41] Fuller KNG, Tabor D. The effect of surface roughness on the adhesion of elastic solids. *Proc R Soc A Math Phys Eng Sci* 1975;345:327-42.

-
- <https://doi.org/10.1098/rspa.1975.0138>.
- [42] Ciavarella M, Papangelo A, Afferrante L. Adhesion between self-affine rough surfaces: Possible large effects in small deviations from the nominally Gaussian case. *Tribol Int* 2017;109:435-40. <https://doi.org/10.1016/j.triboint.2017.01.003>.
- [43] Greenwood JA. Reflections on and Extensions of the Fuller and Tabor Theory of Rough Surface Adhesion. *Tribol Lett* 2017;65:1-12. <https://doi.org/10.1007/s11249-017-0938-1>.
- [44] Ciavarella M. An approximate JKR solution for a general contact, including rough contacts. *J Mech Phys Solids* 2018;114:209-18. <https://doi.org/10.1016/j.jmps.2018.03.005>.
- [45] Ciavarella M, Afferrante L. Adhesion of rigid rough contacts with bounded distribution of heights. *Tribol Int* 2016;100:18-23. <https://doi.org/10.1016/j.triboint.2015.10.033>.
- [46] Violano G, Afferrante L. On DMT methods to calculate adhesion in rough contacts. *Tribol Int* 2019;130:36-42. <https://doi.org/10.1016/j.triboint.2018.09.004>.
- [47] Perni S, Prokopovich P. Multi-asperity elliptical JKR model for adhesion of a surface with non-axially symmetric asperities. *Tribol Int* 2015;88:107-14. <https://doi.org/10.1016/j.triboint.2015.03.001>.
- [48] Palacio MLB, Bhushan B. Tutorial review Depth-sensing indentation of nanomaterials and nanostructures. *Mater Charact* 2013;78:1-20. <https://doi.org/10.1016/j.matchar.2013.01.009>.
- [49] Tricoteaux A, Duarte G, Chicot D, Bourhis E Le, Bemporad E, Lesage J. Depth-sensing indentation modeling for determination of Elastic modulus of thin films. *Mech Mater* 2010;42:166-74. <https://doi.org/10.1016/j.mechmat.2009.11.016>.
- [50] Fischer-Cripps AC. *Nanoindentation*. Third Edit. Springer; 2011. <https://doi.org/10.1007/978-1-4419-9872-9>.
- [51] Guo Y, Surblys D, Matsubara H, Kawagoe Y, Ohara T. Molecular dynamics study on the effect of long-chain surfactant adsorption on interfacial heat transfer between a polymer liquid and silica surface. *J Phys Chem C* 2020;124:27558-70. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.0c08940>.
- [52] Herbert EG, Pharr GM, Oliver WC, Lucas BN, Hay JL. On the Measurement of Stress-

- Strain Curves by Spherical Indentation On the measurement of stress – strain curves by spherical indentation. *Thin Solid Films* 2001;6090:331-5. [https://doi.org/10.1016/S0040-6090\(01\)01439-0](https://doi.org/10.1016/S0040-6090(01)01439-0).
- [53] Song Z, Komvopoulos K. Elastic – plastic spherical indentation : Deformation regimes , evolution of plasticity , and hardening effect. *Mech Mater* 2013;61:91-100. <https://doi.org/10.1016/j.mechmat.2013.01.003>.
- [54] Tang KC, Arnell RD. Determination of coating mechanical properties using spherical indenters. *Thin Solid Films* 1999;356:263-9.
- [55] Wang QJ, Zhu D. Hertz Theory: Contact of Cylindrical Surfaces. Springer, Boston, MA; 2013. https://doi.org/10.1007/978-0-387-92897-5_491.
- [56] Buchs R, Basu S, Elshrief OA, Coward R, Barsoum M. Spherical nanoindentation and Vickers microhardness study of the deformation of poled BaTiO₃ single crystals. *J Appl Phys* 2009;105:093540. <https://doi.org/https://doi.org/10.1063/1.3117496>.
- [57] Jeong U, Han J, Marimuthu KP, Lee Y, Lee H. Evaluation of mechanical properties of Zr-Cu-Al-Ni TFMG using nanoindentation. *J Mater Res Technol* 2021;12:2368-82. <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2021.04.030>.
- [58] Wu C, Lin K, Juang J. Hertzian load – displacement relation holds for spherical indentation on soft elastic solids undergoing large deformations. *Tribol Int* 2016;97:71-6. <https://doi.org/10.1016/j.triboint.2015.12.034>.
- [59] Kang S-K, Kim Y-C, Lee YH, Kim J-Y, Kwon D. Determining effective radius and frame compliance in spherical nanoindentation. *Mater Sci Eng A* 2012;538:58-62. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2012.01.013>.
- [60] Johnson KL. Contact Mechanics. Cambridge University Press; 1985. <https://doi.org/10.1017/CBO9781139171731>.
- [61] Oliver WC, Pharr GM. An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments. *J Mater Res* 1992;7:1564-83. <https://doi.org/10.1557/JMR.1992.1564>.
- [62] Fischer-Cripps AC. Nanoindentation. Springer; 2011. <https://doi.org/10.1007/978-1-4419-9872-9>.
- [63] Fischer-Cripps AC. Elastic – plastic behaviour in materials loaded with a spherical indenter. *J Mater Sci* 1997;32:727-36. <https://doi.org/10.1023/A:1018552222072>.

-
- [64] Bolshakov A, Pharr GM. Influences of pileup on the measurement of mechanical properties by load and depth sensing indentation techniques. *J Mater Res* 2011;13:1049-58. <https://doi.org/10.1557/JMR.1998.0146>.
- [65] Bhushan B. Nanotribology and nanomechanics of MEMS/NEMS and BioMEMS/BioNEMS materials and devices. *Microelectron Eng* 2007;84:387-412. <https://doi.org/10.1016/j.mee.2006.10.059>.
- [66] Nix WD, Gao H. Indentation size effects in crystalline materials: A law for strain gradient plasticity. *J Mech Phys Solids* 1998;46:411-25. [https://doi.org/10.1016/S0022-5096\(97\)00086-0](https://doi.org/10.1016/S0022-5096(97)00086-0).
- [67] Engels JK, Gao S, Amin W, Biswas A, Kostka A, Vajragupta A, et al. Indentation size effects in spherical nanoindentation analyzed by experiment and non-local crystal plasticity. *Materialia* 2018;3:21-30. <https://doi.org/10.1016/j.mtla.2018.09.032>.
- [68] Efremov YM, Bagrov D V., Kirpichnikov MP, Shaitan K V. Application of the Johnson-Kendall-Roberts model in AFM-based mechanical measurements on cells and gel. *Colloids Surfaces B Biointerfaces* 2015;134:131-9. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfb.2015.06.044>.
- [69] Kohn JC, Ebenstein DM. Eliminating adhesion errors in nanoindentation of compliant polymers and hydrogels. *J Mech Behav Biomed Mater* 2013;20:316-26. <https://doi.org/10.1016/j.jmbbm.2013.02.002>.
- [70] Pashley MD, Pethica JB, Tabor D. Adhesion and micromechanical properties of metal surfaces. *Wear* 1984;100:7-31. [https://doi.org/10.1016/0043-1648\(84\)90003-6](https://doi.org/10.1016/0043-1648(84)90003-6).
- [71] Morales-Rivas L, González-Orive A, Garcia-Mateo C, Hernández-Creus A, Caballero FG, Vázquez L. Nanomechanical characterization of nanostructured bainitic steel: Peak Force Microscopy and Nanoindentation with AFM. *Sci Rep* 2015;5:1-16. <https://doi.org/10.1038/srep17164>.
- [72] Bigl S, Schöberl T, Wurster S, Cordill MJ, Kiener D. Correlative microstructure and topography informed nanoindentation of copper films. *Surf Coat Technol* 2016;308:404-13. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2016.07.104>.
- [73] Dai Z, Lu N, Liechti KM, Huang R. Mechanics at the interfaces of 2D materials: Challenges and opportunities. *Curr Opin Solid State Mater Sci* 2020;24:100837. <https://doi.org/10.1016/j.cossms.2020.100837>.
- [74] Lin Q, Zhang F, Han F, Zhao M, Jiang Z. Influence of surface roughness on the adhesion

- hysteresis of nano thin film. *Micro Nano Lett* 2019;14:1278-81. <https://doi.org/10.1049/mnl.2019.0364>.
- [75] Birleanu C, Pustan M, Müller R, Dudescu C, Merie V, Voicu R, et al. Experimental investigation by atomic force microscopy on mechanical and tribological properties of thin films. *Int J Mater Res* 2016;107:429-38. <https://doi.org/10.3139/146.111358>.
- [76] Jacobs TDB, Carpick RW. Nanoscale wear as a stress-assisted chemical reaction. *Nat Nanotechnol* 2013;8:108-12. <https://doi.org/10.1038/nnano.2012.255>.
- [77] Chen R. Understanding Contact at the Nanoscale Using Molecular Dynamics Simulations. University of California, Merced, 2020.
- [78] Lee JG. Computational Materials Science: An Introduction. First. CRC Press; 2012.
- [79] Wan S, Sinclair RC, Coveney P V. Uncertainty quantification in classical molecular dynamics. *Philos Trans R Soc A* 2021;379:20200082. <https://doi.org/10.1098/rsta.2020.0082>.
- [80] Gordon SI, Guilfoos B. Introduction to Modeling and Simulation with MATLAB and PYTHON. Second. CRC Press; 2017.
- [81] Schrödinger E. An undulatory theory of the mechanics of atoms and molecules. *Phys Rev* 1926;28:1049-70. <https://doi.org/10.1103/PhysRev.28.1049>.
- [82] Field MJ. A Practical Introduction to the Simulation of Molecular Systems. Second. Cambridge University Press; 2007.
- [83] Frenkel D, Smit B. Understanding Molecular Simulation: From Algorithms to Applications. Second. Academic Press; 2002.
- [84] Leach AR. Molecular Modelling: Principles and Applications. Second Edi. Prentice Halls; 2001.
- [85] Griebel M, Knapek S, Zumbusch G. Numerical Simulation in Molecular Dynamics: Numerics, Algorithms, Parallelization, Applications. Springer; 2007.
- [86] Tuckerman ME. Statistical Mechanics: Theory and Molecular Simulation. First. Oxford University Press; 2010.
- [87] Haile JM. Molecular Dynamics Simulation: Elementary Methods. Wiley-Interscience Publication; 1992.

-
- [88] Lesar R. Computational Materials Science: Fundamentals to Applications. First. New York: Cambridge University Press; 2013.
- [89] Verlet L. Computer «Experiments» on Classical Fluids. I. Thermodynamical Properties of Lennard-Jones Molecules. *J Phys D Appl Phys* 1967;159:183-95. <https://doi.org/10.1088/0022-3727/9/2/008>.
- [90] Daw MS, Baskes MI. Embedded-atom method: Derivation and application to impurities, surfaces, and other defects in metals. *Phys Rev B* 1984;29:6443-53. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.29.6443>.
- [91] Tersoff J. New empirical approach for the structure and energy of covalent systems. *Phys Rev B* 1988;37:6991-7000. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.37.6991>.
- [92] Tersoff J. Modeling solid-state chemistry: Interatomic potentials for multicomponent systems. *Phys Rev B* 1989;39:5566-8. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.39.5566>.
- [93] Lennard-Jones JE. Cohesion. *Proc Phys Soc* 1931;43:461-82. <https://doi.org/10.1088/0959-5309/43/5/301>.
- [94] Alavi S. Molecular Simulations. Fundamentals and Practice. 2020.
- [95] Berthelot D. Sur le mélange des gaz. *C R Hebd Seances Acad Sci* 1898;126:1703-855.
- [96] Lorentz HA. Ueber die Anwendung des Satzes vom Virial in der kinetischen Theorie der Gase. *Ann Phys* 1881;248:127-36. <https://doi.org/10.1002/andp.18812480110>.
- [97] Plimpton S. LAMMPS documentation. ... cs sandia gov/~sjplimp/lammps/doc/Manual.html 2007.
- [98] Thompson AP, Aktulga HM, Berger R, Bolintineanu DS, Michael Brown W, Crozier PS, et al. LAMMPS - A flexible simulation tool for particle-based materials modeling at the atomic, meso, and continuum scales. *Comput Phys Commun* 2021:108171. <https://doi.org/10.1016/j.cpc.2021.108171>.
- [99] Bekker H, Berendsen HJC, Dijkstra EJ, Achterop S, Drunen R Van, Spoel D Van Der, et al. Gromacs : A parallel computer for molecular dynamics simulations. *Phys Comput* 92 1993:252-6.
- [100] Phillips JC, Hardy DJ, Maia JDC, Stone JE, Ribeiro J V., Bernardi RC, et al. Scalable molecular dynamics on CPU and GPU architectures with NAMD. *J Chem Phys* 2020;153:044130. <https://doi.org/10.1063/5.0014475>.

- [101] Hirel P. Atomsk: A tool for manipulating and converting atomic data files. *Comput Phys Commun* 2015;197:212-9. <https://doi.org/10.1016/j.cpc.2015.07.012>.
- [102] Stukowski A. Visualization and analysis of atomistic simulation data with OVITO-the Open Visualization Tool. *Model Simul Mater Sci Eng* 2010;18. <https://doi.org/10.1088/0965-0393/18/1/015012>.
- [103] Li J. AtomEye: an efficient atomistic configuration viewer. *Model Simul Mater Sci Eng* 2003;11:173-7. <https://doi.org/10.1088/0965-0393/11/2/305>.
- [104] Humphrey W, Dalke A, Schulten K. VMD: Visual Molecular Dynamics. *J Mol Graph* 1996;14:33-8.
- [105] Xiang H, Li H, Fu T, Zhao Y, Huang C, Zhang G, et al. Molecular dynamics simulation of AlN thin films under nanoindentation. *Ceram Int* 2017;43:4068-75. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2016.11.218>.
- [106] Zhu P, Li B. Study on deformation behaviors of nanopillar textured AlN in nanoindentation using molecular dynamics. *Ceram Int* 2021;47:4166-77. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.09.294>.
- [107] Luu HT, Dang SL, Hoang TV, Gunkelmann N. Molecular dynamics simulation of nanoindentation in Al and Fe: On the influence of system characteristics. *Appl Surf Sci* 2021;551:149221. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2021.149221>.
- [108] Hansson P. Influence of the crystallographic orientation and thickness of thin copper coatings during nanoindentation. *Eng Fract Mech* 2015;150:143-52. <https://doi.org/10.1016/j.engfracmech.2015.08.002>.
- [109] Zhao Y, Peng X, Fu T, Sun R, Feng C, Wang Z. MD simulation of nanoindentation on (001) and (111) surfaces of Ag-Ni multilayers. *Phys E Low-Dimensional Syst Nanostructures* 2015;74:481-8. <https://doi.org/10.1016/j.physe.2015.08.020>.
- [110] Li Y, Goyal A, Chernatynskiy A, Jayashankar JS, Kautzky MC, Sinnott SB, et al. Nanoindentation of gold and gold alloys by molecular dynamics simulation. *Mater Sci Eng A* 2016;651:346-57. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2015.10.081>.
- [111] Liu H, Xu C, Liu C, He G, Yu T, Li Y. Probing the indentation induced nanoscale damage of rhenium. *Mater Des* 2020;186:108362. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2019.108362>.
- [112] Ziegenhain G, Hartmaier A, Urbassek HM. Pair vs many-body potentials: Influence on

-
- elastic and plastic behavior in nanoindentation of fcc metals. *J Mech Phys Solids* 2009;57:1514-26. <https://doi.org/10.1016/j.jmps.2009.05.011>.
- [113] Huang Y, Yang Z, Lu Z. Nanoindentation of bio-inspired graphene/nickel nanocomposites: A molecular dynamics simulation. *Comput Mater Sci* 2021;186:109969. <https://doi.org/10.1016/j.commatsci.2020.109969>.
- [114] Shinde AB, Patil S, Patil P, Salunkhe R, Sande R, Pawar S, et al. Dislocation and deformation analysis of Cu-Ni thin films during Nano-indentation using molecular dynamics simulation approach. *Mater Today Proc* 2021;49:1453-61. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2021.07.226>.
- [115] Chen C, Zhao LY, Liu Y. Size effect on the mechanical responses of aluminum nanoparticles under indentation: A molecular dynamics study. *Tribol Int* 2023;177:107959. <https://doi.org/10.1016/j.triboint.2022.107959>.
- [116] Ma Z, Pathegama Gamage R, Zhang C. Effects of temperature and grain size on the mechanical properties of polycrystalline quartz. *Comput Mater Sci* 2020;110138. <https://doi.org/10.1016/j.commatsci.2020.110138>.
- [117] Tucker GJ, Foiles SM. Molecular dynamics simulations of rate-dependent grain growth during the surface indentation of nanocrystalline nickel. *Mater Sci Eng A* 2013;571:207-14. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2012.08.045>.
- [118] Abdeslam S. Influence of silver inclusions on the mechanical behavior of Cu-Ag nanocomposite during nanoindentation: Molecular dynamics study. *Results Phys* 2019;15:102672. <https://doi.org/10.1016/j.rinp.2019.102672>.
- [119] Holian BL, Ravelo R. Fracture simulations using large-scale molecular dynamics 1995;51. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.51.11275>.
- [120] Huang J, Liu Y, Yu X, Huang Y, Liu G, Huang Z, et al. Nano mechanical property analysis of single crystal copper using Berkovich nano indenter and molecular dynamic simulation. *Comput Mater Sci* 2021;188:110237. <https://doi.org/10.1016/j.commatsci.2020.110237>.
- [121] Komanduri R, Chandrasekaran N, Raff LM. MD simulation of indentation and scratching of single crystal aluminum. *Wear* 2000;240:113-43. [https://doi.org/10.1016/S0043-1648\(00\)00358-6](https://doi.org/10.1016/S0043-1648(00)00358-6).
- [122] Fang TH, Chang WY, Huang JJ. Dynamic characteristics of nanoindentation using atomistic simulation. *Acta Mater* 2009;57:3341-8.

- <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2009.03.048>.
- [123] Hu TY, Zheng BL, Hu MY, He PF, Yue ZF. Molecular dynamics simulation of incipient plasticity of nickel substrates of different surface orientations during nanoindentation. *Mater Sci Technol* 2015;31:3:325-31. <https://doi.org/10.1179/1743284714Y.0000000524>.
- [124] Xu S, Wan Q, Sha Z, Liu Z. Molecular dynamics simulations of nano-indentation and wear of the γ Ti-Al alloy. *Comput Mater Sci* 2015;110:247-53. <https://doi.org/10.1016/j.commatsci.2015.08.045>.
- [125] Nair AK, Cordill MJ, Farkas D, Gerberich WW. Nanoindentation of thin films: Simulations and experiments. *J Mater Res* 2009;24:1135-41. <https://doi.org/10.1557/JMR.2009.0136>.
- [126] Huang C, Chiang T, Fang T. Grain size effect on indentation of nanocrystalline copper. *Appl Surf Sci* 2015;353:494-8. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2015.06.135>.
- [127] Zhao P, Guo Y. Grain size effects on indentation-induced defect evolution and plastic deformation mechanism of polycrystalline materials. *Comput Mater Sci* 2018;155:431-8. <https://doi.org/10.1016/j.commatsci.2018.09.014>.
- [128] Li J, Lu B, Zhang Y, Zhou H, Hu G, Xia R. Nanoindentation response of nanocrystalline copper via molecular dynamics: Grain-size effect. *Mater Chem Phys* 2020;241:122391. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2019.122391>.
- [129] Fang TH, Wu JH. Molecular dynamics simulations on nanoindentation mechanisms of multilayered films. *Comput Mater Sci* 2008;43:785-90. <https://doi.org/10.1016/j.commatsci.2008.01.066>.
- [130] Fang TH, Chang WJ, Fan YC, Weng CI. Molecular dynamics of contact behavior of self-assembled monolayers on gold using nanoindentation. *Appl Surf Sci* 2009;255:8931-4. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2009.06.100>.
- [131] Chocyk D, Zientarski T. Molecular dynamics simulation of Ni thin films on Cu and Au under nanoindentation. *Vacuum* 2018;147:24-30. <https://doi.org/10.1016/j.vacuum.2017.10.008>.
- [132] Yan Y, Zhou S, Liu S. Atomistic simulation on nanomechanical response of indented graphene/nickel system. *Comput Mater Sci* 2017;130:16-20. <https://doi.org/10.1016/j.commatsci.2016.12.028>.

-
- [133] Vu TN, Pham VT, Fang TH. Deformation mechanisms and mechanical properties of nanocrystalline Cu_xNi_{100-x} alloys during indentation using molecular dynamics. *Mater Today Commun* 2022;33:104282. <https://doi.org/10.1016/j.mtcomm.2022.104282>.
- [134] Alabd Alhafez I, Ruestes CJ, Bringa EM, Urbassek HM. Indentation and scratching of iron by a rotating tool – a molecular dynamics study. *Comput Mater Sci* 2021;194:110445. <https://doi.org/10.1016/j.commatsci.2021.110445>.
- [135] Kumar Panda A, Divakar R, Singh A, Thirumurugesan R, Parameswaran P. Molecular dynamics studies on formation of stacking fault tetrahedra in FCC metals. *Comput Mater Sci* 2021;186. <https://doi.org/10.1016/j.commatsci.2020.110017>.
- [136] Shen B, Sun F. Molecular dynamics investigation on the atomic-scale indentation and friction behaviors between diamond tips and copper substrate. *Diam Relat Mater* 2010;19:723-8. <https://doi.org/10.1016/j.diamond.2010.01.034>.
- [137] Li L, Song W, Xu M, Ovcharenko A, Zhang G. Atomistic insights into the loading - Unloading of an adhesive contact: A rigid sphere indenting a copper substrate. *Comput Mater Sci* 2015;98:105-11. <https://doi.org/10.1016/j.commatsci.2014.10.064>.
- [138] Nosé S. A unified formulation of the constant temperature molecular dynamics methods. *J Chem Phys* 1984;81:511-9. <https://doi.org/10.1063/1.447334>.
- [139] Hoover WG. Canonical dynamics: Equilibrium phase-space distributions. *Phys Rev A* 1985;31:1695-7. <https://doi.org/10.1103/PhysRevA.31.1695>.
- [140] Foiles SM, Baskes MI, Daw MS. Embedded-atom-method functions for the fcc metals Cu, Ag, Au, Ni, Pd, Pt, and their alloys. *Phys Rev B* 1986;33:7983-91. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.33.7983>.
- [141] Jacobsen KW, Norskov JK, Puska MJ. Interatomic interactions in the effective-medium theory. *Phys Rev B* 1987;35:7423-42. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.35.7423>.
- [142] Wang K, Zhu W, Xiao S, Chen J, Hu W. A new embedded-atom method approach based on the pth moment approximation. *Condens Matter* 2016;28:505201. <https://doi.org/10.1088/0953-8984/28/50/505201>.
- [143] Rassoulinejad-Mousavi SM, Mao Y, Zhang Y. Evaluation of copper, aluminum, and nickel interatomic potentials on predicting the elastic properties. *J Appl Phys* 2016;119:244304. <https://doi.org/10.1063/1.4953676>.

- [144] Erkoç Ş. Empirical many-body potential energy functions used in computer simulations of condensed matter properties. *Phys Rep* 1997;278:79-105. [https://doi.org/10.1016/S0370-1573\(96\)00031-2](https://doi.org/10.1016/S0370-1573(96)00031-2).
- [145] Che J, Cagin T, Goddard WA. Generalized extended empirical bond-order dependent force fields including nonbond interactions. *Theor Chem Acc* 1998;102:346-54. <https://doi.org/10.1007/s002140050506>.
- [146] Li J, Fang Q, Liu B, Liu Y, Liu Y. Atomic-scale analysis of nanoindentation behavior of high-entropy alloy. *J Micromechanics Mol Phys* 2016;1:1650001. <https://doi.org/10.1142/S2424913016500016>.
- [147] Wang Y-C, Wu C-Y, Chu JP, Liaw PK. Indentation Behavior of Zr-Based Metallic-Glass Films via Molecular Dynamics Simulations. *Metall Mater Trans A* 2010;41:3010-7. <https://doi.org/10.1007/s11661-010-0358-4>.
- [148] Xu S, Wan Q, Sha Z, Liu Z. Molecular dynamics simulations of nano-indentation and wear of the c Ti-Al alloy. *Comput Mater Sci* 2015;110:247-53. <https://doi.org/10.1016/j.commatsci.2015.08.045>.
- [149] Hansson P. Influence of surface roughening on indentation behavior of thin copper coatings using a molecular dynamics approach. *Comput Mater Sci* 2016;117:233-9. <https://doi.org/10.1016/j.commatsci.2016.01.042>.
- [150] Fu T, Peng X, Chen X, Weng S, Hu N, Li Q. Molecular dynamics simulation of nanoindentation on Cu / Ni nanotwinned multilayer films using a spherical indenter. *Sci Rep* 2016;6:35665. <https://doi.org/10.1038/srep35665>.
- [151] Chen X, Lu S, Zhao Y, Fu T, Huang C, Peng X. Molecular dynamic simulation on nano-indentation of NiTi SMA. *Mater Sci Eng A* 2018;712:592-602. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2017.11.030>.
- [152] Simmons G, Wang H. *Single Crystal Elastic Constants and Calculated Aggregate Properties: A Handbook*. MIT Press, Cambridge; 1971.
- [153] Vallin J, Mongy M, Salama K, Beckman O. Elastic Constants of Aluminum. *J Appl Phys* 1964;35:1825-6. <https://doi.org/10.1063/1.1713749>.
- [154] Neighbours JR, Alers GA. Elastic constants of silver and gold. *Phys Rev* 1958;111:707-12. <https://doi.org/10.1103/PhysRev.111.707>.
- [155] Savitzky A, Golay MJE. Smoothing and Differentiation of Data by Simplified Least

-
- Squares Procedures. Anal Chem 1964;36:1627-39.
<https://doi.org/10.1021/ac60214a047>.
- [156] Creton C, Ciccotti M. Fracture and adhesion of soft materials: A review. *Reports Prog Phys* 2016;79. <https://doi.org/10.1088/0034-4885/79/4/046601>.
- [157] Kuhr BR, Aifantis KE. Interpreting the inverse Hall-Petch relationship and capturing segregation hardening by measuring the grain boundary yield stress through MD indentation. *Mater Sci Eng A* 2019;745:107-14. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2018.12.053>.
- [158] Saraev D, Miller RE. Atomic-scale simulations of nanoindentation-induced plasticity in copper crystals with nanometer-sized nickel coatings. *Acta Mater* 2006;54:33-45. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2005.08.030>.

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1: ESQUEMA BÁSICO DEL CONTACTO HERTZIANO.	8
FIGURA 2: REPRESENTACIÓN ESQUEMÁTICA DEL CONTACTO DE UNA ESFERA RÍGIDA SOBRE UN PLANO ELÁSTICO.	9
FIGURA 3: ESQUEMA DE LA DISTRIBUCIÓN DE FUERZAS ATRACTIVAS Y REPULSIVAS SEGÚN EL MODELO JKR.....	12
FIGURA 4: ESQUEMA DE LA DISTRIBUCIÓN DE FUERZAS ATRACTIVAS Y REPULSIVAS SEGÚN EL MODELO DMT.	14
FIGURA 5: MODELO COHESIVO DE DUGDALE Y COMPARACIÓN CON EL MODELO DE LENNARD-JONES.....	15
FIGURA 6: ESQUEMA DE LA ZONA DE CONTACTO EN EL MODELO DE MAUGIS-DUGDALE.	16
FIGURA 7: MAPA DE ADHESIÓN DE LOS MODELOS DE CONTACTO EN FUNCIÓN DE λ (JOHNSON Y GREENWOOD, 1997).	18
FIGURA 8: REPRESENTACIÓN ESQUEMÁTICA DE UNA SUPERFICIE RUGOSA SEGÚN GREENWOOD Y WILLIAMS Y SU MODELO EQUIVALENTE DE ASPEREZAS.	22
FIGURA 9: REPRESENTACIÓN TEÓRICA DE UN CICLO DE INDENTACIÓN ELÁSTICA.	26
FIGURA 10: REPRESENTACIÓN TEÓRICO DE UN CICLO DE INDENTACIÓN COMPLETO.....	26
FIGURA 11: REPRESENTACIÓN TEÓRICA DE UN CICLO DE INDENTACIÓN COMPLETO, TENIENDO EN CUENTA LA PENDIENTE EN LA RAMA DE DESCARGA DEL PROCESO.....	27

FIGURA 12: REPRESENTACIÓN TEÓRICA DE UN CICLO DE INDENTACIÓN COMPLETO CON LOS EFECTOS DE LA ADHESIÓN.....	32
FIGURA 13: POTENCIAL DE LENNARD-JONES GENERAL Y DERIVADA DE LA FUNCIÓN DEL POTENCIAL.....	44
FIGURA 14: SISTEMA GENERAL DE UNA INDENTACIÓN ESFÉRICA DE DIAMANTE SOBRE UNA MUESTRA METÁLICA MODELIZADO EN LAMMPS.....	60
FIGURA 15: REPRESENTACIÓN DE LOS ENSAYOS DE TRACCIÓN REALIZADOS SOBRE LAS MUESTRAS METÁLICAS FCC.	63
FIGURA 16: REPRESENTACIÓN DEL SISTEMA DE UNA MUESTRA METÁLICA DE 160x90x160 Å CON UN INDENTADOR DE DIAMANTE DEFORMABLE DE 20 Å DE RADIO.	68
FIGURA 17: REPRESENTACIÓN DEL SISTEMA DE UNA MUESTRA METÁLICA DE 160x160x160 Å CON UN INDENTADOR DEFORMABLE DE DIAMANTE DE 40 Å DE RADIO.	69
FIGURA 18: REPRESENTACIÓN DEL SISTEMA DE UNA MUESTRA METÁLICA DE 200x190x200Å CON UN INDENTADOR DEFORMABLE DE DIAMANTE DE 200Å DE RADIO.	70
FIGURA 19: REPRESENTACIÓN DEL MODELO DE MAUGIS CON LA APROXIMACIÓN PT VARIANDO EL VALOR DEL PARÁMETRO λ ENTRE 0 Y 5.	76
FIGURA 20: DIAGRAMA DE FLUJO DEL PROCESO ITERATIVO PARA DETERMINAR LA ENERGÍA DE ADHESIÓN Y EL MÓDULO DE YOUNG DE LAS SIMULACIONES DE DM CON LA APROXIMACIÓN PT AL MODELO DE MAUGIS.	77
FIGURA 21: ÁTOMOS RESULTANTES EN CONTACTO CON EL INDENTADOR EN EL PRIMER PUNTO DE LA DESCARGA DEL MATERIAL.....	79
FIGURA 22: VISTA SUPERIOR DEL CASQUETE ESFÉRICO DE LOS ÁTOMOS DE LA MUESTRA EN CONTACTO CON EL INDENTADOR DURANTE EL PROCESO DE DESCARGA: A) REPRESENTACIÓN DEL CÍRCULO QUE CIRCUNSCRIBE EL 95% DE LOS ÁTOMOS Y B) REPRESENTACIÓN DEL CÍRCULO INSCRITO EN LOS ÁTOMOS.	80
FIGURA 23: CURVAS FUERZA-DESPLAZAMIENTO DEL ENSAYO DE INDENTACIÓN DE DM SOBRE COBRE A 2, 5, 10 Y 20 M/S	86
FIGURA 24: CURVAS FUERZA-DESPLAZAMIENTO DEL ENSAYO DE INDENTACIÓN SOBRE NÍQUEL A 2, 5, 10 Y 20 M/S.	87
FIGURA 25: CURVA FUERZA-DESPLAZAMIENTO DE UN CICLO GENERAL DE INDENTACIÓN DE DM: I) PROCESO DE INDENTACIÓN CON CICLO DE HISTÉRESIS; II) PROCESO DE INDENTACIÓN ELÁSTICO.....	89
FIGURA 26: CURVAS F- δ DE LAS SIMULACIONES DE DM DE INDENTACIÓN ESFÉRICA SOBRE UNA MUESTRA DE ALUMINIO DE 160x90x160 Å, CON LOS MODELOS DE INDENTADOR: A) INDENTADOR RÍGIDO CON ADHESIÓN, B) INDENTADOR DEFORMABLE CON ADHESIÓN Y C) INDENTADOR DEFORMABLE SIN ADHESIÓN.	90
FIGURA 27: CURVAS F- δ DE LAS SIMULACIONES DE DM DE INDENTACIÓN ESFÉRICA SOBRE UNA MUESTRA DE ORO DE 160x90x160 Å, CON LOS MODELOS DE INDENTADOR: A) INDENTADOR RÍGIDO CON ADHESIÓN, B) INDENTADOR DEFORMABLE CON ADHESIÓN Y C) INDENTADOR DEFORMABLE SIN ADHESIÓN.	92
FIGURA 28: CURVAS F- δ DE LAS SIMULACIONES DE DM DE INDENTACIÓN ESFÉRICA SOBRE UNA MUESTRA DE PLATINO DE 160x90x160 Å, CON LOS MODELOS DE INDENTADOR: A) INDENTADOR RÍGIDO CON ADHESIÓN, B) INDENTADOR DEFORMABLE CON ADHESIÓN Y C) INDENTADOR DEFORMABLE SIN ADHESIÓN.	94

FIGURA 29: CURVAS F- δ DE LAS SIMULACIONES DE DM DE INDENTACIÓN ESFÉRICA SOBRE UNA MUESTRA DE PLATA DE 160x90x160 Å, CON LOS MODELOS DE INDENTADOR: A) INDENTADOR RÍGIDO CON ADHESIÓN, B) INDENTADOR DEFORMABLE CON ADHESIÓN Y C) INDENTADOR DEFORMABLE SIN ADHESIÓN.	95
FIGURA 30: CURVAS F- δ DE LAS SIMULACIONES DE DM DE INDENTACIÓN ESFÉRICA SOBRE UNA MUESTRA DE COBRE DE 160x90x160 Å, CON LOS MODELOS DE INDENTADOR: A) INDENTADOR RÍGIDO CON ADHESIÓN, B) INDENTADOR DEFORMABLE CON ADHESIÓN Y C) INDENTADOR DEFORMABLE SIN ADHESIÓN.	96
FIGURA 31: CURVAS F- δ DE LAS SIMULACIONES DE DM DE INDENTACIÓN ESFÉRICA SOBRE UNA MUESTRA DE NÍQUEL DE 160x90x160 Å, CON LOS MODELOS DE INDENTADOR: A) INDENTADOR RÍGIDO CON ADHESIÓN, B) INDENTADOR DEFORMABLE CON ADHESIÓN Y C) INDENTADOR DEFORMABLE SIN ADHESIÓN.	98
FIGURA 32: CURVA F- δ DE LA SIMULACIÓN DE DM DE INDENTACIÓN ESFÉRICA SOBRE UNA MUESTRA DE PALADIO DE 160x90x160 Å, CON UN INDENTADOR RÍGIDO CON ADHESIÓN.	99
FIGURA 33: CURVA F- δ DE LA SIMULACIÓN DE DM DE INDENTACIÓN ESFÉRICA SOBRE UNA MUESTRA DE PLOMO DE 160x90x160 Å, CON UN INDENTADOR RÍGIDO CON ADHESIÓN.	100
FIGURA 34: CURVA F- δ DE LA SIMULACIÓN DE DM DE INDENTACIÓN ESFÉRICA SOBRE UNA MUESTRA DE COBRE-NÍQUEL DE 160x90x160 Å, CON UN INDENTADOR RÍGIDO CON ADHESIÓN.	101
FIGURA 35: REPRESENTACIÓN DEL RADIO DE CONTACTO EN EL CONTACTO Al-C EN LAS SIMULACIONES CON EL INDENTADOR DEFORMABLE CUANDO SE CONSIDERA EL EFECTO DE LA ADHESIÓN Y CUANDO NO SE TIENE EN CUENTA: A) DESPLAZAMIENTO FRENTE A RADIO DE CONTACTO, B) FUERZA FRENTE A RADIO DE CONTACTO.	103
FIGURA 36: REPRESENTACIÓN DEL RADIO DE CONTACTO EN EL CONTACTO Al-C EN LAS SIMULACIONES CON EL INDENTADOR RÍGIDO Y CON EL INDENTADOR DEFORMABLE CUANDO SE CONSIDERA EL EFECTO DE LA ADHESIÓN: A) DESPLAZAMIENTO FRENTE A RADIO DE CONTACTO, B) FUERZA FRENTE A RADIO DE CONTACTO.	104
FIGURA 37: REPRESENTACIÓN DEL RADIO DE CONTACTO EN EL CONTACTO Au-C EN LAS SIMULACIONES CON EL INDENTADOR DEFORMABLE CUANDO SE CONSIDERA EL EFECTO DE LA ADHESIÓN Y CUANDO NO SE TIENE EN CUENTA: A) DESPLAZAMIENTO FRENTE A RADIO DE CONTACTO, B) FUERZA FRENTE A RADIO DE CONTACTO.	105
FIGURA 38: REPRESENTACIÓN DEL RADIO DE CONTACTO EN EL CONTACTO Au-C EN LAS SIMULACIONES CON EL INDENTADOR RÍGIDO Y CON EL INDENTADOR DEFORMABLE CUANDO SE CONSIDERA EL EFECTO DE LA ADHESIÓN: A) DESPLAZAMIENTO FRENTE A RADIO DE CONTACTO, B) FUERZA FRENTE A RADIO DE CONTACTO.	106
FIGURA 39: REPRESENTACIÓN DEL RADIO DE CONTACTO EN EL CONTACTO Pt-C EN LAS SIMULACIONES CON EL INDENTADOR DEFORMABLE CUANDO SE CONSIDERA EL EFECTO DE LA ADHESIÓN Y CUANDO NO SE TIENE EN CUENTA: A) DESPLAZAMIENTO FRENTE A RADIO DE CONTACTO, B) FUERZA FRENTE A RADIO DE CONTACTO.	107
FIGURA 40: REPRESENTACIÓN DEL RADIO DE CONTACTO EN EL CONTACTO Pt-C EN LAS SIMULACIONES CON EL INDENTADOR RÍGIDO Y CON EL INDENTADOR DEFORMABLE CUANDO SE CONSIDERA EL EFECTO DE LA ADHESIÓN: A) DESPLAZAMIENTO FRENTE A RADIO DE CONTACTO, B) FUERZA FRENTE A RADIO DE CONTACTO.	108
FIGURA 41: REPRESENTACIÓN DEL RADIO DE CONTACTO EN EL CONTACTO Ag-C EN LAS SIMULACIONES CON EL INDENTADOR DEFORMABLE CUANDO SE CONSIDERA EL EFECTO DE LA ADHESIÓN Y CUANDO NO SE TIENE EN CUENTA: A) DESPLAZAMIENTO FRENTE A RADIO DE CONTACTO, B) FUERZA FRENTE A RADIO DE CONTACTO.	109
FIGURA 42: REPRESENTACIÓN DEL RADIO DE CONTACTO EN EL CONTACTO Ag-C EN LAS SIMULACIONES CON EL INDENTADOR RÍGIDO Y CON EL INDENTADOR DEFORMABLE CUANDO SE CONSIDERA EL EFECTO DE LA ADHESIÓN: A) DESPLAZAMIENTO FRENTE A RADIO DE CONTACTO, B) FUERZA FRENTE A RADIO DE CONTACTO.	110

FIGURA 43: REPRESENTACIÓN DEL RADIO DE CONTACTO EN EL CONTACTO CU-C EN LAS SIMULACIONES CON EL INDENTADOR DEFORMABLE CUANDO SE CONSIDERA EL EFECTO DE LA ADHESIÓN Y CUANDO NO SE TIENE EN CUENTA: A) DESPLAZAMIENTO FRENTE A RADIO DE CONTACTO, B) FUERZA FRENTE A RADIO DE CONTACTO.	111
FIGURA 44: REPRESENTACIÓN DEL RADIO DE CONTACTO EN EL CONTACTO CU-C EN LAS SIMULACIONES CON EL INDENTADOR RÍGIDO Y CON EL INDENTADOR DEFORMABLE CUANDO SE CONSIDERA EL EFECTO DE LA ADHESIÓN: A) DESPLAZAMIENTO FRENTE A RADIO DE CONTACTO, B) FUERZA FRENTE A RADIO DE CONTACTO.	112
FIGURA 45: REPRESENTACIÓN DEL RADIO DE CONTACTO EN EL CONTACTO NI-C EN LAS SIMULACIONES CON EL INDENTADOR RÍGIDO Y CON EL INDENTADOR DEFORMABLE CUANDO SE CONSIDERA EL EFECTO DE LA ADHESIÓN: A) DESPLAZAMIENTO FRENTE A RADIO DE CONTACTO, B) FUERZA FRENTE A RADIO DE CONTACTO.	113
FIGURA 46: REPRESENTACIÓN DEL RADIO DE CONTACTO EN EL CONTACTO NI-C EN LAS SIMULACIONES CON EL INDENTADOR RÍGIDO Y CON EL INDENTADOR DEFORMABLE CUANDO SE CONSIDERA EL EFECTO DE LA ADHESIÓN: A) DESPLAZAMIENTO FRENTE A RADIO DE CONTACTO, B) FUERZA FRENTE A RADIO DE CONTACTO.	113
FIGURA 47: CURVAS FUERZA-DESPLAZAMIENTO DE LOS PROCESOS DE INDENTACIÓN DE UN INDENTADOR DE DIAMANTE DE 40 Å DE RADIO SOBRE UNA MUESTRA DE ORO DE 160x160x160 Å, CUANDO LA PROFUNDIDAD DE PENETRACIÓN ES DE 4, 8 Y 12 Å.	115
FIGURA 48: CURVA FUERZA-DESPLAZAMIENTO DE LA INDENTACIÓN DE UN INDENTADOR DE DIAMANTE DE 200 Å SOBRE UNA MUESTRA DE ORO DE 200x190x200 Å.	116
FIGURA 49: CURVAS FUERZA-DESPLAZAMIENTO DE LOS PROCESOS DE INDENTACIÓN DE UN INDENTADOR DE DIAMANTE DE 40 Å DE RADIO SOBRE UNA MUESTRA DE NÍQUEL DE 160x160x160 Å, CUANDO LA PROFUNDIDAD DE PENETRACIÓN ES DE 4, 8 Y 12 Å.	117
FIGURA 50: CURVA FUERZA-DESPLAZAMIENTO DE LA INDENTACIÓN DE UN INDENTADOR DE DIAMANTE DE 200 Å SOBRE UNA MUESTRA DE NÍQUEL DE 200x190x200 Å.	118
FIGURA 51: REPRESENTACIÓN DE ω/E FRENTE A dc OBTENIDOS EN CADA CONTACTO METAL-DIAMANTE.	124
FIGURA 52: REPRESENTACIÓN DE LA DISTANCIA DE EQUILIBRIO, z_0 , DE CADA CONTACTO METAL-DIAMANTE OBTENIDA SEGÚN EL POTENCIAL LJ FRENTE A LA DISTANCIA CRÍTICA, dc , DEL PUNTO MÁXIMO DE ADHESIÓN REGISTRADO EN EL CICLO DE CARGA DE LA CURVA FUERZA-DESPLAZAMIENTO DE LAS INDENTACIONES DE DM.	126
FIGURA 53: OSCILACIONES LOCALES Y DE “DIENTES DE SIERRA” REGISTRADAS EN EL PROCESO DE INDENTACIÓN ESFÉRICA DE DM.	128
FIGURA 54: MAPA DE ADHESIÓN CON LOS RESULTADOS OBTENIDOS DE LOS CONTACTOS METAL-DIAMANTE CON UN INDENTADOR DEFORMABLE.	130
FIGURA 55: MAPA DE ADHESIÓN LOS VALORES OBTENIDOS PARA EL CONTACTO AL-C CUANDO EL INDENTADOR DEFORMABLE ES DE 20, 40 Y 200 Å DE RADIO.	133
FIGURA 56: MAPA DE ADHESIÓN LOS VALORES OBTENIDOS PARA EL CONTACTO NI-C CUANDO EL INDENTADOR DEFORMABLE ES DE 20, 40 Y 200 Å DE RADIO.	134

LISTA DE TABLAS

TABLA 1: PARÁMETROS DE RED DE LOS METALES FCC ESTUDIADOS EN LAS SIMULACIONES.....	58
TABLA 2: PARÁMETROS PARA EL POTENCIAL EAM PARA EL Au, Ag, Cu, Pd, Pt y Ni [140].....	62
TABLA 3: PARÁMETROS DE LA INTERACCIÓN CARBÓN-CARBÓN [92].....	65
TABLA 4: PARÁMETROS DE INTERACCIÓN DE LENNARD-JONES UTILIZADOS EN LOS CONTACTOS METAL-DIAMANTE.	66
TABLA 5: RESUMEN DE LAS SIMULACIONES REALIZADAS EN DM CON INDENTADOR DEFORMABLE CON ADHESIÓN, INDENTADOR DEFORMABLE SIN ADHESIÓN E INDENTADOR RÍGIDO CON ADHESIÓN.	72
TABLA 6: CONSTANTES ELÁSTICAS DE LOS METALES FCC ANALIZADOS EN LAS SIMULACIONES DE DM.....	82
TABLA 7: PROPIEDADES ELÁSTICAS DE LOS METALES FCC EMPLEADOS EN LAS SIMULACIONES DE DM.	83
TABLA 8: CONSTANTES ELÁSTICAS EN LA ORIENTACIÓN CRIStALOGRAFICA (100) DE ACUERDO CON LAS REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS [140,141] Y EL ERROR DE LAS SIMULACIONES DE DM RESPECTO A ESTOS VALORES.....	83
TABLA 9: CONTANTES ELÁSTICAS EXPERIMENTALES DE MONOCRIStALES DE LOS METALES FCC.	84

TABLA 10: VALORES OBTENIDOS DE MÓDULO VOLUMÉTRICO, MÓDULO DE ELASTICIDAD TRANSVERSAL, MÓDULO ELÁSTICO Y COEFICIENTE DE POISSON SEGÚN LOS ESTUDIOS DE BIBLIOGRAFÍA PARA LOS METALES FCC EMPLEADOS EN LAS SIMULACIONES DE DM.	85
TABLA 11: VALORES OBTENIDOS DE MÓDULO VOLUMÉTRICO, MÓDULO DE ELASTICIDAD TRANSVERSAL, MÓDULO ELÁSTICO Y COEFICIENTE DE POISSON SEGÚN LOS VALORES EXPERIMENTALES DE LAS CONSTANTES ELÁSTICAS.	85
TABLA 12: RESULTADOS OBTENIDOS DE LA APLICACIÓN DEL MODELO MAUGIS-DUGDALE APROXIMACIÓN PT A LOS ENSAYOS DE DM CON ADHESIÓN Y DE LA APLICACIÓN DEL MODELO DE HERTZ A LOS ENSAYOS DE DM SIN ADHESIÓN PARA LA INTERACCIÓN Al-C EN LOS SISTEMAS DE 160x90x160 Å.....	91
TABLA 13: RESULTADOS OBTENIDOS DE LA APLICACIÓN DEL MODELO MAUGIS-DUGDALE APROXIMACIÓN PT A LOS ENSAYOS DE DM CON ADHESIÓN Y DE LA APLICACIÓN DEL MODELO DE HERTZ A LOS ENSAYOS DE DM SIN ADHESIÓN PARA LA INTERACCIÓN Au-C EN LOS SISTEMAS DE 160x90x160 Å.....	93
TABLA 14: RESULTADOS OBTENIDOS DE LA APLICACIÓN DEL MODELO MAUGIS-DUGDALE APROXIMACIÓN PT A LOS ENSAYOS DE DM CON ADHESIÓN Y DE LA APLICACIÓN DEL MODELO DE HERTZ A LOS ENSAYOS DE DM SIN ADHESIÓN PARA LA INTERACCIÓN Pt-C EN LOS SISTEMAS DE 160x90x160 Å.....	94
TABLA 15: RESULTADOS OBTENIDOS DE LA APLICACIÓN DEL MODELO MAUGIS-DUGDALE APROXIMACIÓN PT A LOS ENSAYOS DE DM CON ADHESIÓN Y DE LA APLICACIÓN DEL MODELO DE HERTZ A LOS ENSAYOS DE DM SIN ADHESIÓN PARA LA INTERACCIÓN Ag-C EN LOS SISTEMAS DE 160x90x160 Å.....	95
TABLA 16: RESULTADOS OBTENIDOS DE LA APLICACIÓN DEL MODELO MAUGIS-DUGDALE APROXIMACIÓN PT A LOS ENSAYOS DE DM CON ADHESIÓN Y DE LA APLICACIÓN DEL MODELO DE HERTZ A LOS ENSAYOS DE DM SIN ADHESIÓN PARA LA INTERACCIÓN Cu-C EN LOS SISTEMAS DE 160x90x160 Å.....	97
TABLA 17: RESULTADOS OBTENIDOS DE LA APLICACIÓN DEL MODELO MAUGIS-DUGDALE APROXIMACIÓN PT A LOS ENSAYOS DE DM CON ADHESIÓN Y DE LA APLICACIÓN DEL MODELO DE HERTZ A LOS ENSAYOS DE DM SIN ADHESIÓN PARA LA INTERACCIÓN Ni-C EN LOS SISTEMAS DE 160x90x160 Å.....	98
TABLA 18: RESULTADOS OBTENIDOS DE LA APLICACIÓN DEL MODELO MAUGIS-DUGDALE APROXIMACIÓN PT AL ENSAYO DE DM CON ADHESIÓN PARA LA INTERACCIÓN Pt-C EN LOS SISTEMAS DE 160x90x160 Å.....	99
TABLA 19: RESULTADOS OBTENIDOS DE LA APLICACIÓN DEL MODELO MAUGIS-DUGDALE APROXIMACIÓN PT AL ENSAYO DE DM CON ADHESIÓN PARA LA INTERACCIÓN Pb-C EN LOS SISTEMAS DE 160x90x160 Å.....	100
TABLA 20: RESULTADOS OBTENIDOS DE LA APLICACIÓN DEL MODELO MAUGIS-DUGDALE APROXIMACIÓN PT AL ENSAYO DE DM CON ADHESIÓN PARA LA INTERACCIÓN CuNi-C EN LOS SISTEMAS DE 160x90x160 Å.....	101
TABLA 21: PARÁMETROS DEL MODELO DE MAUGIS APROXIMACIÓN PT EN LAS SIMULACIONES DE DM DE Au-C CON UN INDENTADOR DE 40 Å DE RADIO SOBRE MUESTRAS DE 160x160x160 Å.....	115
TABLA 22: PARÁMETROS DEL MODELO DE MAUGIS APROXIMACIÓN PT EN LA SIMULACIÓN DE DM DE Au-C CON UN INDENTADOR DE 200 Å DE RADIO SOBRE UNA MUESTRA DE 200x190x200 Å.....	116
TABLA 23: PARÁMETROS DEL MODELO DE MAUGIS APROXIMACIÓN PT EN LAS SIMULACIONES DE DM DE Ni-C CON UN INDENTADOR DE 40 Å DE RADIO SOBRE MUESTRAS DE 160x160x160 Å.....	118
TABLA 24: PARÁMETROS DEL MODELO DE MAUGIS APROXIMACIÓN PT EN LA SIMULACIÓN DE DM DE Ni-C CON UN INDENTADOR DE 200Å DE RADIO SOBRE UNA MUESTRA DE 200x190x200Å.....	119

TABLA 25: VALORES OBTENIDOS DE MÓDULO ELÁSTICO, E ; ENERGÍA DE ADHESIÓN, ω ; RELACIÓN ω/E ; Y PARÁMETRO λ DE LAS SIMULACIONES DIAMANTE-METAL FCC REALIZADAS.....	123
TABLA 26: VALORES OBTENIDOS PARA LOS CONTACTOS Pb-C, Pd-C Y CuNi-C EMPLEANDO LA ECUACIÓN (107).	125
TABLA 27: VALORES DE LA DISTANCIA DE EQUILIBRIO, z_0 , UTILIZANDO LA ECUACIÓN (110) Y SEGÚN EL POTENCIAL DE LENNARD-JONES.....	127
TABLA 28: COMPARACIÓN DE LOS VALORES DE ENERGÍA DE ADHESIÓN SEGÚN LOS MODELOS DE CONTACTO DEL CONTINUO MAUGIS, JKR Y DMT, RESPECTIVAMENTE.....	131

ANEXOS

A continuación, se incluyen dos anexos con los códigos de LAMMPS implementados para las simulaciones de indentación esférica sobre metales FCC. En estos anexos se incluyen los códigos de forma general, para cada contacto, es necesario introducir los parámetros asociados a cada condición, como el potencial empleado, los parámetros de interacción de LJ, la masa atómica, el parámetro de red, etc.

Anexo 1: Código de LAMMPS de una indentación esférica con un indentador deformable con adhesión

Código general de la simulación de una indentación esférica de un indentador de diamante deformable con adhesión sobre una muestra metálica.

CÓDIGO:

```
clear
echo                screen
## General:
units                metal
atom_style           atomic
dimension            3
boundary             p s p
### Definición de la geometría:
region               box block 0 160 0 200 0 160 units box
create_box           2 box
mass                 1 (masa atómica del átomo metálico)
mass                 2 12.00
## Definición de la muestra metálica: dimensiones y regiones de átomos
lattice              fcc (parámetro de red de la estructura metálica)
region               substrate block 0 160 0 90 0 160 units box
create_atoms         1 region substrate units box
# Átomos fijos:
region               1 block 0 160 0 5 0 160 units box
group                 fixed_atoms region 1
# Átomos newtonianos:
region               2 block 0 160 5 10 0 160 units box
group                 thermo_atoms region 2
region               3 block 0 160 10 90 0 160 units box
group                 newtonian_atoms region 3
## Definición del indentador: geometría y regiones de átomos
lattice              diamond 3.57
region               esfera sphere 80 130 80 20 units box
```

```

region          cilindro cylinder y 80 80 20 140 150 units box
region          indenter union 2 esfera cilindro
create_atoms    2 region esfera units box
group           cilindro region cilindro
group           indenter region indenter
### Intervalo de tiempo:
timestep        0.001
## Potenciales:
pair_style      hybrid tersoff eam lj/cut (radio de corte LJ)
pair_coeff      * * tersoff SiC.tersoff C C
pair_coeff      1 1 eam (potencial atómico de la muestra metálica)
pair_coeff      1 2 lj/cut ( $\epsilon LJ$ ) ( $s LJ$ )
### Proceso de equilibrio:
## Información de salida:
thermo          100
thermo_style    custom step lx ly lz press temp pe ke etotal
compute        1 indenter property/atom fx fy fz
compute        fuerzax indenter reduce sum c_1[1]
compute        fuerzay indenter reduce sum c_1[2]
compute        fuerzaz indenter reduce sum c_1[3]
compute        2 newtonian_atoms temp
dump           1 all custom 1000 dump.equilibrio mass type xs ys zs x y z fx fy fz
neigh_modify    every 1 delay 0 check yes
## Minimización de la energía y equilibrio inicial a 300K:
minimize        1.0e-20 1.0e-21 20000 20000
velocity        newtonian_atoms create 300 123456 temp 2
velocity        thermo_atoms create 300 123456 temp 2
fix            1 indenter nvt temp 300.0 300.0 0.1
fix            2 newtonian_atoms nvt temp 300.0 300.0 0.1
fix            3 thermo_atoms nvt temp 300.0 300.0 0.1
fix            4 fixed_atoms setforce 0.0 0.0 0.0
run            60000
unfix          1

```

Efectos de la adhesión en ensayos de indentación a escala atómica en metales FCC: una aproximación desde la dinámica molecular

```
unfix          2
unfix          3
unfix          4
### Proceso de indentación:
## Mover el indentador a 1-2A de la superficie metálica a 100m/s
variable       x1 equal xcm(cilindro,x)
variable       y1 equal xcm(cilindro,y)
variable       z1 equal xcm(cilindro,z)
variable       fx1 equal c_fuerzax
variable       fy1 equal c_fuerzay
variable       fz1 equal c_fuerzaz
thermo         100
thermo_style   custom step v_x1 v_y1 v_z1 v_fx1 v_fy1 v_fz1 temp
fix            5 cilindro move linear 0 -1 0 units box
fix            44 indenter nve
run            12000
unfix          5
undump         1
## Ciclo de carga a 20m/s:
reset_timestep 0
fix            8 newtonian_atoms nve
fix            9 thermo_atoms nve
fix            10 fixed_atoms setforce 0.0 0.0 0.0
fix            11 cilindro move linear 0 -0.2 0 units box
dump           2 all custom 1000 dump.carga mass type xs ys zs x y z fx fy fz
fix            12 newtonian_atoms print 100 "${x1} ${y1} ${z1} ${fx1} ${fy1}
${fz1}" file carga.txt screen no
run            50000
unfix          8
unfix          9
unfix          10
unfix          12
undump         2
```

Ciclo de descarga a 20m/s:

```
reset_timestep      0
fix                 15 newtonian_atoms nve
fix                 16 thermo_atoms nve
fix                 17 fixed_atoms setforce 0.0 0.0 0.0
fix                 18 cilindro move linear 0 0.2 0 units box
dump                3 all custom 1000 dump.descarga mass type xs ys zs x y z fx fy fz
fix                 19 newtonian_atoms print 100 "${x1} ${y1} ${z1} ${fx1} ${fy1}
${fz1}" file descarga.txt screen no
run                 50000
```

Anexo 2: Código de LAMMPS de una indentación esférica con un indentador rígido con adhesión

Código general de la simulación de una indentación esférica de un indentador de diamante rígido con adhesión sobre una muestra metálica.

CÓDIGO:

```
clear
echo                screen
## General:
units                metal
atom_style           atomic
dimension            3
boundary             p s p
### Definición de la geometría:
region               box block 0 160 0 200 0 160 units box
create_box           2 box
mass                 1 (masa atómica del átomo metálico)
mass                 2 12.00
## Definición del sustrato: geometría y regiones de átomos:
lattice              fcc (parámetro de red de la estructura metálica)
region               substrate block 0 160 0 90 0 160 units box
create_atoms         1 region substrate units box
# Átomos fijos:
region               1 block 0 160 0 5 0 160 units box
group                fixed_atoms region 1
# Átomos newtonianos:
region               2 block 0 160 5 10 0 160 units box
group                thermo_atoms region 2
region               3 block 0 160 10 90 0 160 units box
group                newtonian_atoms region 3
## Definición del indentador: geometría
lattice              diamond 3.57
region               diamond sphere 80 130 80 20 units box
```

```

create_atoms      2 region diamond units box
group            indenter region diamond
### Intervalo de tiempo:
timestep         0.001
## Potenciales:
pair_style       hybrid tersoff eam lj/cut (radio de corte LJ)
pair_coeff       * * tersoff SiC.tersoff C C
pair_coeff       1 1 eam (potencial atómico de la muestra metálica)
pair_coeff       1 2 lj/cut ( $\epsilon$  LJ) (s LJ)
### Proceso de equilibrio:
## Información de salida:
thermo          100
thermo_style     custom step lx ly lz press temp pe ke etotal
compute         1 indenter property/atom fx fy fz
compute         fuerzax indenter reduce sum c_1[1]
compute         fuerzay indenter reduce sum c_1[2]
compute         fuerzaz indenter reduce sum c_1[3]
compute         2 newtonian_atoms temp
dump            1 all custom 1000 dump.equilibrio mass type xs ys zs x y z fx fy fz
neigh_modify    every 1 delay 0 check yes
## Minimización de la energía y equilibrio inicial a 300K:
minimize        1.0e-20 1.0e-21 50000 50000
velocity        newtonian_atoms create 300 12345678 temp 2
velocity        thermo_atoms create 300 12345678 temp 2
fix            1 indenter nvt temp 300.0 300.0 0.1
fix            2 newtonian_atoms nvt temp 300.0 300.0 0.1
fix            3 thermo_atoms nvt temp 300.0 300.0 0.1
fix            4 fixed_atoms setforce 0.0 0.0 0.0
run            60000
unfix          1
unfix          2
unfix          3
unfix          4

```

Proceso de indentación

Mover el indentador a 1-2A de la superficie metálica a 100m/s:

```
variable      x1 equal xcm(indentor,x)
variable      y1 equal xcm(indentor,y)
variable      z1 equal xcm(indentor,z)
variable      fx1 equal c_fuerzax
variable      fy1 equal c_fuerzay
variable      fz1 equal c_fuerzaz
thermo        100
thermo_style  custom step v_x1 v_y1 v_z1 v_fx1 v_fy1 v_fz1 temp
fix           5 indentor move linear 0 -1 0 units box
fix           44 indentor nve
run           12000
unfix        5
undump       1
```

Ciclo de carga a 20m/s:

```
reset_timestep 0
fix            8 newtonian_atoms nve
fix            9 thermo_atoms nve
fix           10 fixed_atoms setforce 0.0 0.0 0.0
fix           11 indentor move linear 0 -0.2 0 units box
dump           2 all custom 1000 dump.carga mass type xs ys zs x y z fx fy fz
fix           12 newtonian_atoms print 100 "${x1} ${y1} ${z1} ${fx1} ${fy1}
${fz1}" file carga.txt screen no
run           50000
unfix         8
unfix         9
unfix        10
unfix        12
undump        2
```

Ciclo de descarga a 20m/s:

```
reset_timestep 0
fix           15 newtonian_atoms nve
```

```
fix          16 thermo_atoms nve
fix          17 fixed_atoms setforce 0.0 0.0 0.0
fix          18 indenter move linear 0 0.2 0 units box
dump         3 all custom 1000 dump.descarga mass type xs ys zs x y z fx fy fz
fix          19 newtonian_atoms print 100 "${x1} ${y1} ${z1} ${fx1} ${fy1}
${fz1}" file descarga.txt screen no
run          50000
```