







Estudio teórico comparativo de Superaleaciones base Níquel: AlNi₃ y ScNi₃ Comparative theoretical study of nickel-based Superalloys: AlNi₃ and ScNi₃

E. C. Ángeles-Lezama ^a, V. Rodríguez-Lugo ^b, A. Sánchez-Castillo ^c, M. A. Camacho-González ^a,
E. Salinas-Rodríguez ^b, A. Herrera-Carbajal ^c

^a Universidad Tecnológica de Tecámac, Carretera Federal México-Pachuca km 37.5, Predio Sierra Hermosa, Tecámac Edo. Méx. México.

^b Área Académica de Ciencias de la Tierra y Materiales, Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo, 42184, Mineral de la Reforma, Hidalgo, México.

^c Escuela Superior de Apan, Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo, Carretera Apan-Calpulalpan s/n, Colonia, 43920 Chimalpa Tlalayote, Hidalgo, México.

Resumen

En el presente estudio teórico comparativo se utiliza el código SIESTA, utilizando como base la Teoría del Funcional de la Densidad (DFT) llevando a cabo el modelado y la optimización de las superaleaciones base Ni: AlNi₃ y ScNi₃ en su fase cristalina cúbica centrada en las caras (FCC) para entender las propiedades estructurales, electrónicas y ópticas. Empleando el pseudopotencial base: Aproximación de Gradiente Generalizado (GGA) por el autor Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE). Para AlNi₃ se obtuvo un parámetro de red de $a_0=3.568 \text{ \AA}$ y para ScNi₃ un parámetro de red de $a_0=3.681 \text{ \AA}$, demostrando que ambas estructuras tienen una transición electrónica directa con una base doble spin polarizada y un ancho de banda prohibida de 0.00 eV, obteniendo estructuras de bandas favorables y argumentativas de su fiel aplicación de ambos materiales en los alabes de turbinas de gas en la industria aeronáutica.

Palabras Clave:

SIESTA, GGA, PBE, DFT, superaleaciones, AlNi₃, ScNi₃.

Abstract

In the present comparative theoretical study, the SIESTA code is used, using the Density Functional Theory (DFT) as a basis, carrying out the modelling and optimization of the Ni: AlNi₃ and ScNi₃ base superalloys in their cubic crystalline phase centered on the faces (FCC) to understand structural, electronic and optical properties. Employing the base pseudopotential: Generalized Gradient Approximation (GGA) by the author Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE). For AlNi₃ a network parameter of $a_0 = 3.568 \text{ \AA}$ was obtained and for ScNi₃ a network parameter of $a_0 = 3.681 \text{ \AA}$, showing that both structures have a direct electronic transition with a polarized double spin base and a forbidden bandwidth of 0.00 eV, obtaining favourable and argumentative band structures from its faithful application of both materials in the blades of gas turbines in the aeronautical industry.

Keywords:

SIESTA, GGA, PBE, DFT, superalloys, AlNi₃, ScNi₃.

Introducción

En general, las aleaciones se pueden clasificar como materiales conductores y no conductores, a su vez, estos últimos se clasifican en puros y aleaciones y estas existen de tipo ferrosas en las cuales su base o elemento mayoritario es el hierro y no ferrosas en las cuales el elemento mayoritario puede ser el cobre (Cu), zinc (Zn), aluminio (Al), entre otros.

Durante la segunda guerra mundial la necesidad de construir aviones más rápidos condujo incrementar las propiedades de los motores, para lograr lo anterior fue necesario aumentar las temperaturas de trabajo en el interior del motor, lo que condujo a la investigación de materiales resistentes a temperaturas altas por ciclos de trabajo largos, esto sin que perdiera su integridad estructural. Lo anterior, condujo a la comunidad científica al estudio de nuevas aleaciones que cumplieran los requerimientos antes mencionados es así que surgieron las superaleaciones, este tipo de aleaciones toman como base a elementos del grupo VIIIA;

*Autor para la correspondencia: alejandro_herrera@uaeh.edu.mx

Correo electrónico: evaangeleslezama@gmail.com (Eva Cecilia Ángeles Lezama), ventura.rl65@gmail.com (Ventura Rodríguez Lugo), ariadna_sanchez@uaeh.edu.mx (Ariadna Sánchez Castillo), ibqmony@gmail.com (Mónica Araceli Camacho González), salinasr@uaeh.reduah.mx (Eleazar Salinas-Rodríguez), alejandro_herrera@uaeh.edu.mx (Alejandro De Jesús Herrera Carbajal)

principalmente se utilizan para aplicaciones donde se requiere trabajar por encima de los 650 °C, por lo cual deben poseer una buena combinación de resistencia mecánica y estabilidad superficial. (Sims et al., 1987; Kracke, 2010). En particular, existen tres familias principales de superaleaciones dependiendo del elemento que se tome como base, existen las superaleaciones base Ni, Co o Fe. (Cano C. J., 2017). Las superaleaciones presentan algunas características que las diferencian de otro tipo de metales o aleaciones. La primera, es su capacidad de operar a una temperatura cercana a su temperatura de fusión. La segunda, es su estabilidad mecánica a largos ciclos de trabajo, a pesar de la degradación que sufrirá el material al estar sometido a altas temperaturas de forma casi constante (Cárdenas J. 2015).

En particular, las superaleaciones base níquel son las más utilizadas debido a que presentan alta resistencia mecánica a elevada temperatura, alta resistencia a la fluencia, a la fatiga térmica y a la erosión. Además, poseen una excelente resistencia a la oxidación. Esto es debido a su matriz estable combinada con endurecimiento por precipitación y/o solución sólida endurecida (Ares A., 2003).

En las superaleaciones base níquel se presentan múltiples fases, sin embargo, las dos mayoritarias son la fase γ en la cual los átomos de níquel están dispuestos en los vértices de una celda cúbica centrada en las caras (FCC), y la fase γ' en la cual los átomos de níquel están dispuestos en las caras de una celda cúbica centrada en las caras. Las propiedades antes mencionadas, hacen que estas aleaciones sean excelentes candidatas en aplicaciones en aeroturbinas o sistemas de conversión de energía (G. P. Rodríguez., 1998).

Por otro lado, los métodos de simulación molecular han dado una respuesta a la necesidad en distintas áreas de las ciencias naturales para estudiar los materiales a escalas nanométricas donde por medio de microscopía electrónica no se pueden observar o que presentan tiempos de equilibrios en escalas tan pequeñas del orden de nanosegundos que no se pueden medir en el laboratorio, o que simplemente su dinámica molecular puede ser entendida con mayor claridad por medio de métodos numéricos (Gogotsi Y., 2006). En la actualidad, la simulación molecular se ha consolidado como una tecnología innovadora y desarrollada para el modelado de estructuras de materiales, que implica la construcción artificial de estructuras mediante simulación molecular para obtener propiedades específicas de sus estructuras, (Sáenz J., 2008).

Una de las teorías más utilizadas para el estudio de materiales a nivel molecular es la Teoría del Funcional Densidad (DFT, por sus siglas en inglés), que se aplica a sistemas electrónicos, mediante un procedimiento variacional alternativo a la solución de la ecuación de Schrödinger, siendo uno los métodos más utilizados en los cálculos cuánticos de la estructura electrónica de la materia, tanto en la física de la materia condensada como en la química cuántica (Kohn, Becke y Parr, 1996).

El presente trabajo se llevó a cabo un estudio teórico a primeros principios mediante la simulación de dos superaleaciones base Níquel: AlNi_3 y ScNi_3 , analizando sus propiedades mecánicas, estructurales, electrónicas y ópticas, así como su estructura electrónica de bandas y Densidad de Estados (DOS); sus estructuras se muestran en la Figura 1, el estudio se llevó a cabo a través de una simulación molecular en el código de SIESTA (Spanish Initiative for Electronic Simulations with Thousands of Atoms) fundamentándose en la teoría del funcional de la densidad.

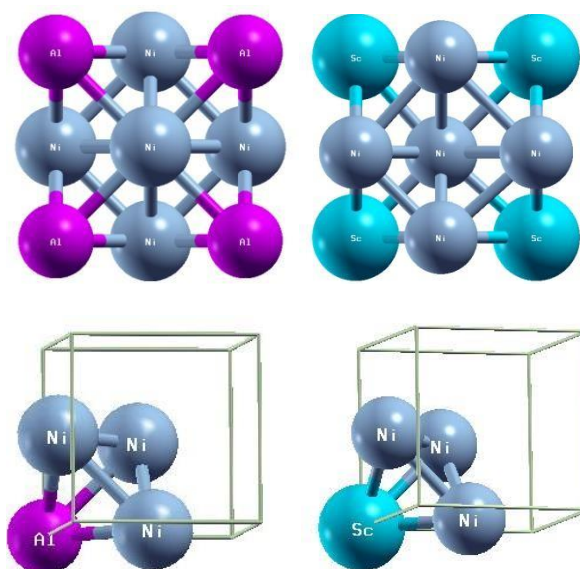


Figura 1: Estructura cristalina FCC de las superaleaciones base Níquel: a) AlNi_3 y b) ScNi_3 , elaborada por XcrySDen

En particular se calculó la estructura de estado basal de ambas estructuras, así como, sus propiedades electrónicas como sus estructuras de bandas y densidad de estados electrónica, posteriormente se calcularon las propiedades ópticas, obteniendo el espectro de absorción de ambas estructuras. En el caso de la superaleación AlNi_3 se comparará con trabajos de investigación similares donde se realiza un estudio de este material a primeros principios (Gorai D. K., (2018). Para la superaleación ScNi_3 no existen estudios similares, por lo que el presente trabajo teórico será el primero que reporte resultados de sus propiedades estructurales, mecánicas, electrónicas y ópticas. Es importante mencionar que el presente estudio servirá como antesala para estudiar las propiedades de termofluencia en estos materiales en otro trabajo en un futuro próximo.

2. Metodología para la Simulación Molecular

En la Figura 2 se muestra de forma resumida cual fue la metodología que se siguió para llevar a cabo este estudio. En general, en la primera parte de este estudio se llevó a cabo la elección del pseudopotencial más adecuado para las estructuras que se están trabajando. En el código de SIESTA se tiene la opción de utilizar dos tipos de pseudopotenciales; el primero aproxima la densidad electrónica de manera local (LDA); el segundo, realiza un aproximación de gradiente generalizado para el mismo parámetro (GGA). En la actualidad, se han reportado múltiples estudios en los que se demuestra que el pseudopotencial GGA (el cual es más moderno) mejora la aproximación de las propiedades (en general) de los materiales en comparación en el de tipo LDA (Borlido P., 2020). Es por lo anterior que en el presente trabajo se eligió pseudopotencial tipo GGA de los autores Perdew- Burke- Ernzerhof.

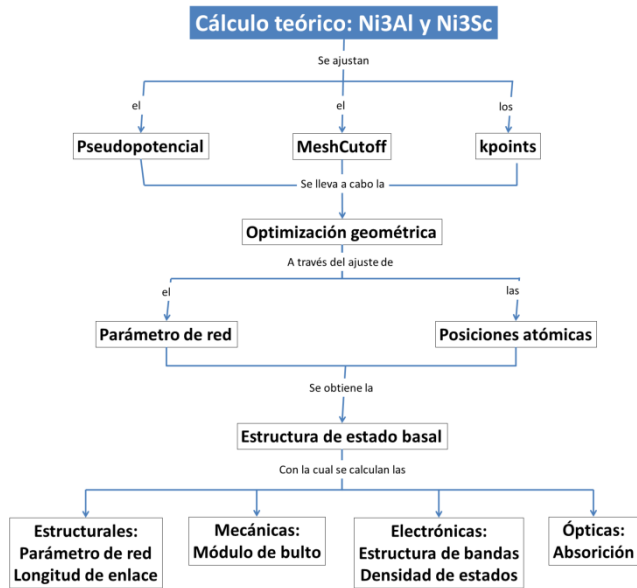


Figura 2: Mapa conceptual de la metodología que se utilizó para realizar la optimización de las superaleaciones AlNi₃ y ScNi₃

Para el estudio de la estructura de bandas, la densidad de estados y la función dieléctrica de AlNi₃ y ScNi₃ se construye la densidad electrónica inicial con base al ajuste de la energía de corte de las ondas planas trabajando con unidades de Rydberg (Ry) realizando permutaciones de aumento a su valor inicial y aplicando el método de Monkhorst-Pack se realizó el ajuste del número de puntos de alta simetría (puntos K).

Inicialmente se trabajó bajo un valor de parámetro de red ya establecido, $a_0 = 3.2 \text{ \AA}$ para AlNi₃ y $a_0 = 3.6 \text{ \AA}$ para ScNi₃ a pesar de ello, para poder llevar a cabo la optimización geométrica del sistema se ejecutaron cambios en su valor con el propósito de encontrar la menor energía en ambas estructuras y así poder calcular la estructura electrónica de bandas, la densidad de estados y la función dieléctrica de las superaleaciones AlNi₃ y ScNi₃.

2.1 Ajuste de la energía de la energía cinética de las funciones de onda para AlNi₃ y ScNi₃

Para el ajuste de la energía de corte cinética de las funciones de onda (parámetro *MeshCutoff* dentro del código de *SIESTA*) se realizó un ajuste utilizando los valores de 100, 200 y 300 Ry (Rydberg) los cuales alimentan la energía de corte de las ondas plana, se busca una buena precisión durante su optimización y esto se logra aumentando el valor de Rydberg con la finalidad de disminuir las fluctuaciones en la fuerza total que se tienen el sistema.

Para obtener un Meshcutoff óptimo se aumenta la energía de corte buscando que las variaciones de fuerza total en la dirección que ocurre el movimiento rígido de la estructura estén por debajo de 0.1 eV/Ang, con la finalidad que la energía del sistema tienda a converger (Gonzales Olaya, 2013)

En la Figura 3, se visualizan las fluctuaciones de la fuerza total tomando diferentes valores de *MeshCutoff*, mientras se desplaza

la estructura AlNi₃ en la dirección del eje Z. A medida que se aumenta el valor de *MeshCutoff* las fluctuaciones disminuyen, lo que nos indica una convergencia de este parámetro. Un procedimiento análogo fue utilizado para la estructura ScNi₃. En particular, se obtuvo un parámetro *MeshCutoff* óptimo de 300 Ry para ambas estructuras.

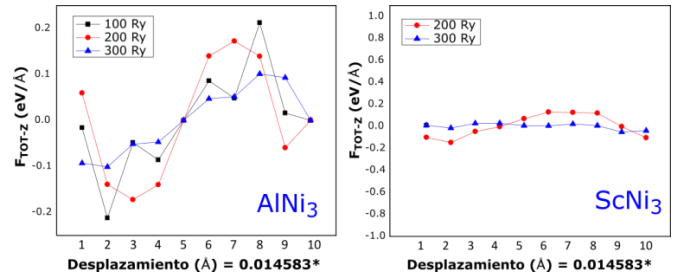


Figura 3: Gráficas de convergencia del tamaño de la función de onda de pruebas en función de las fuerzas atómicas utilizando GGA para a) AlNi₃ y b) ScNi₃

2.2 Ajuste del número de punto de alta simetría para AlNi₃ y ScNi₃

Por otra parte, utilizando el método de Monkhorst-Pack (Pack, James, 1977) y un cálculo de campo auto-consistente (cálculo scf); se realizó el ajuste del número de puntos de alta simetría con lo que se integrará en la primera zona de Brillouin en el espacio recíproco. Este ajuste se realizó en ambas estructuras, aumentando el número de puntos k hasta obtener una convergencia en la estructura de bandas y en la energía total del sistema. En particular, se realizó un cálculo tipo scf utilizando mallas entre 5x5x5 y 13x13x13 para AlNi₃. Se tomó como valor óptimo la malla de tamaño 11x11x11 ya que a partir de esta malla no se notan cambios significativos en la forma de la estructura de bandas o en la energía total del sistema, por lo que aumentar el tamaño de la malla en este punto no es conveniente ya que aumenta considerablemente el tiempo de cómputo sin lograr una mayor precisión. Partiendo de que las estructuras de AlNi₃ y ScNi₃ comparten la misma simetría, es decir, cristalizan en una celda cúbica centrada en las caras, se utilizó el mismo número de puntos de alta simetría (el valor óptimo que se obtuvo con la malla 11x11x11) para ambas estructuras.

Tabla 1: Puntos de alta simetría para AlNi₃ y ScNi₃

Puntos de alta simetría	Coordenadas cartesianas en el espacio recíproco.		
	X	Y	Z
K	0.375	0.750	0.375
Γ	0.000	0.000	0.000
X	0.000	0.500	0.500
W	0.250	0.750	0.500
L	0.500	0.500	0.500
Γ	0.000	0.000	0.000

Para el ajuste del número de puntos de alta simetría con los que se integró la primera zona de Brillouin, se utilizó la ruta para una celda cúbica cristalina centrada en las caras (FCC, por sus siglas en inglés) para ambas estructuras; las coordenadas (en función de los vectores de la red recíproca) de estos se muestra en

la Tabla 1. La optimización de los puntos k tiene como finalidad conocer el número de puntos adecuado para definir cada sistema en el espacio recíproco. Asimismo, los puntos de alta simetría son los puntos de referencia a través de los cuales se muestrea la celda en el espacio recíproco.

En la Figura 4 se muestran los puntos de alta simetría para ambas estructuras (AlNi_3 y ScNi_3). En particular, se utilizaron 6 puntos de alta simetría a través de la siguiente trayectoria $\text{K}-\Gamma-\text{X}-\text{W}-\text{L}-\Gamma$.

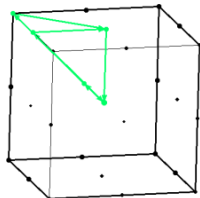


Figura 4: Puntos K para una estructura cristalina FCC de las superaleaciones base Níquel: a) AlNi_3 y b) ScNi_3

2.3 Optimización. Configuración estructural de mínima energía con GGA-PBE

Una vez ajustados la energía cinética de las funciones de onda y el número de punto de alta simetría. Se llevó a cabo la optimización geométrica de las superaleaciones AlNi_3 y ScNi_3 . En particular, se ajustan las posiciones atómicas para cada parámetro de red que se prueba, trabajando con décimas, centésimas y finalmente para una mayor precisión con milésimas para obtener así la configuración de menor energía.

A fin de llevar a cabo una buena configuración estructural de mínima energía (optimización) se hicieron 6 permutaciones en el valor del parámetro de red y 3 cambios en el valor del parámetro de convergencia pasando de 0.1 (eV/Å) a 0.001 (eV/Å) y finalmente a 0.0001 (eV/Å), para poder conseguir el punto óptimo donde la estructura se encontró con mayor estabilidad.

3 Resultados y discusión.

3.1 Propiedades estructurales para AlNi_3 y ScNi_3

Después de realizar la optimización estructural para ambas superaleaciones mencionadas anteriormente se obtuvieron los siguientes resultados. En particular, para AlNi_3 se obtuvo una estructura óptima con un parámetro de red de 3.568 Å cuya energía es de -3012.582103 (eV), mientras que para el ScNi_3 se obtuvo un parámetro de red de 3.681 Å y una energía de -3004.851953 (eV). Cabe mencionar que utilizando el pseudopotencial GGA-PBE se logran obtener buenos resultados del parámetro de red ya en estudios previos habían reportado hasta el momento para AlNi_3 un parámetro de red (a_0) de = 3.56 Å (M. Sieberer, P., 2007) y el valor experimental del parámetro de red de ScNi_3 es 3.71 Å (L. Wang., 2007).

3.2 Propiedades electrónicas de las superaleaciones: AlNi_3 y ScNi_3

El cálculo de la estructura de bandas se realiza con la finalidad de determinar la clasificación del material, es decir, si existe una brecha de energía (entre las bandas de valencia y las de conducción) y en su caso de que tamaño es esa brecha. En este estudio se calculó la estructura de bandas electrónica en la ruta $\text{K}-\text{X}-\text{W}-\text{L}-\Gamma$. La estructura de bandas para el AlNi_3 y ScNi_3 se muestra en las Figuras 5 y 6.

La estructura de bandas para el AlNi_3 y ScNi_3 se muestra en las Figuras 5 y 6.

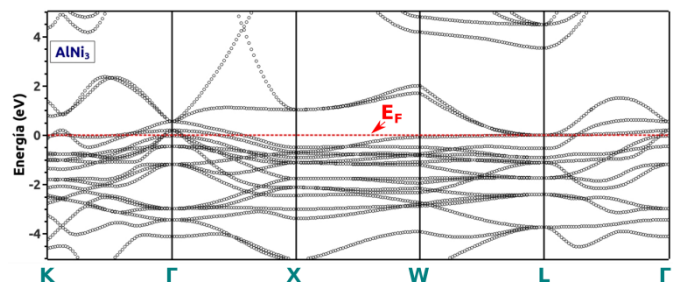
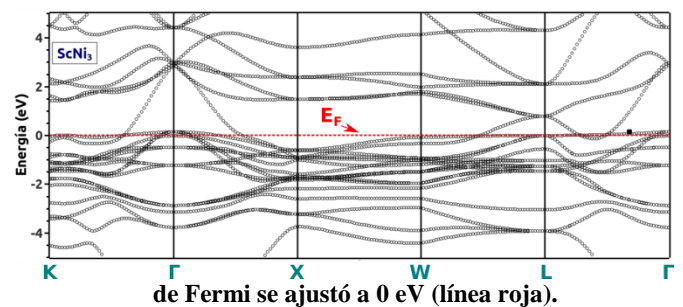


Figura 5: Se muestra la estructura de bandas electrónica de la superaleación AlNi_3 en una ruta $\text{K}-\Gamma-\text{X}-\text{W}-\text{L}-\Gamma$ y el nivel



de Fermi se ajustó a 0 eV (línea roja).

Figura 6: Se muestra la estructura de bandas electrónica de la superaleación ScNi_3 en una ruta $\text{K}-\Gamma-\text{X}-\text{W}-\text{L}-\Gamma$ y el nivel de Fermi se ajustó a 0 eV (línea roja).

En la siguiente etapa de este estudio se calculó la densidad de estados, haciendo 3 permutaciones en el valor de la malla, determinando así con qué valor presentaba un cambio mínimo en la energía total del sistema, con la finalidad de observar con qué permutación se presentaba un cambio mínimo en la estabilidad de ambas estructuras AlNi_3 y ScNi_3 . Los resultados se muestran en la Figura 7.

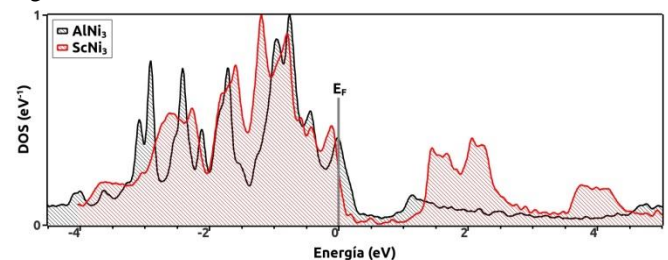


Figura 7: Se muestra la densidad de estados de AlNi_3 (línea negra) y ScNi_3 (línea roja), además se ajustó el nivel de Fermi a 0 eV (línea gris).

De acuerdo con la literatura las superaleaciones base Níquel: AlNi_3 y ScNi_3 se presentan como un material conductor (Cárdenas J. 2015). Aunado a lo anterior se relaciona la teoría de bandas para poder diferir si las estructuras AlNi_3 y ScNi_3 se comportan como materiales conductores, semiconductores o aislantes. Como se puede observar en las Figuras 5 y 6 se visualizan las gráficas de la estructura electrónica de bandas y en la Figura 7 se muestra la densidad de estados de ambos sistemas, el análisis realizado confirma lo anterior, ya que no se presenta una separación (brecha de energía prohibida) entre las bandas de valencia y las bandas de conducción. Además, este comportamiento se confirma para

ambos materiales en la gráfica de densidad de estados, ya que a nivel de la energía de Fermi existen estados disponibles para la conducción de electrones.

3.3 Propiedades ópticas de las superaleaciones: AlNi₃ y ScNi₃

A partir de los cálculos realizados en el código SIESTA se grafican los datos obtenidos demostrando la absorción en ambas superaleaciones base Níquel; AlNi₃ y ScNi₃, en la Figura 8 se muestran las curvas de absorción para ambos sistemas. Cabe mencionar que la función dieléctrica está directamente relacionada con la estructura electrónica de bandas, para las superaleaciones base Níquel: AlNi₃ y ScNi₃ con una estructura cristalina FCC se muestran las curvas calculadas con el pseudopotencial GGA-PBE de la función dieléctrica referente al coeficiente de absorción que se tiene dentro del sistema, esta parte imaginaria proporciona información sobre el comportamiento de ambos sistemas. Una vez más se demuestra que el pseudopotencial utilizado durante el cálculo de la función dieléctrica es adecuado para determinar la brecha energética de banda precisa para materiales conductores. La superaleación AlNi₃ posee una polarización máxima a ~0.12 eV y la estructura ScNi₃ presenta su polarización a ~0.1 eV, indicando la fuerte naturaleza absorbente de ambas superaleaciones en el espectro de luz visible y su polarización de los momentos dipolares eléctricos del sistema, a su vez presentan otros picos de absorción con menor intensidad en valores de energía entre ~0.3 eV a ~1.6 eV para AlNi₃ y para ScNi₃ entre ~0.7 eV a ~2.1 eV.

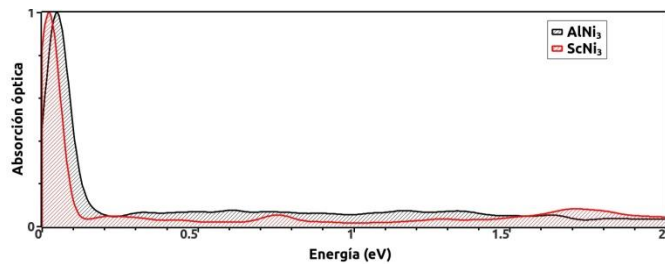


Figura 8: Se muestra la curva de absorción óptica de AlNi₃ (línea negra) y ScNi₃ (línea roja).

3.4 Propiedades mecánicas de las superaleaciones: AlNi₃ y ScNi₃

Con el objetivo de calcular las propiedades mecánicas de las superaleaciones AlNi₃ y ScNi₃ se utilizaron los resultados de la energía total del sistema con distintos parámetros de red que se obtuvieron en el proceso de optimización geométrica. Mediante la ecuación de estado de Birch-Murnaghan (Katsura T, 2019) se realizó un ajuste polinomial de estos puntos. Como se muestra en la Figura 9 el ajuste polinomial utilizando la ecuación de estado de Birch-Murnaghan fue bastante preciso por lo que se obtuvieron valores de módulo de bulo con una buena aproximación, en particular para la superaleación AlNi₃ se obtuvo un módulo de bulo de 213.48 GPa y para ScNi₃ se obtuvo un valor de 151.173 Gpa. Estudios previos de esta propiedad han reportado valores de 229.86 Gpa para el AlNi₃ (Wang C. 2011). Por otro lado, para la superaleación ScNi₃ este estudio es pionero en el estudio de esta propiedad.

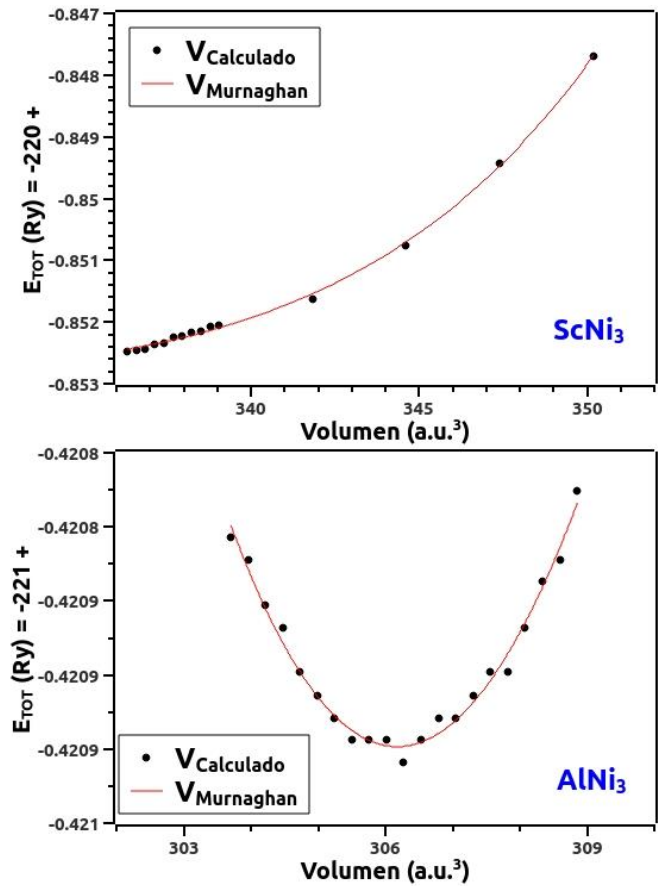


Figura 9: Se muestran las gráficas de energía total para diferentes valores de volumen de la celda para las superaleaciones AlNi₃ y ScNi₃. La curva roja corresponde al ajuste polinomial que se realiza utilizando la ecuación de estado de Birch-Murnaghan.

Por último, se tabularon los datos reportados y los obtenidos durante el estudio teórico de la superaleación AlNi₃ con el fin de hacer una comparativa y verificar que los resultados obtenidos fueron realizados de manera correcta. La Tabla 2 muestra el resumen de resultados obtenidos en el presente estudio teórico ab initio comparativo entre la estructura AlNi₃ y la Tabla 2 se incluye un resumen de resultados obtenidos para el Sistema ScNi₃.

Tabla 2: Tabla comparativa entre lo reportado y los resultados obtenidos para AlNi₃.

Sistema AlNi ₃	Reportado		Obtenido en este estudio
	M. Sieberer, 2007	Dongmi Shi, 2009	
Parámetro de red (Å)	3.56	3.561	3.568
Tipo de ejecución	GGA	GGA	GGA
Brecha de banda (eV)	0.000	0.000	0.000
Volumen (Å ³)	45.159	45.159	42.875
Energía de Fermi (eV)	-----	-----	-5.5994
Energía de formación (eV/átomo)	-0.434	-0.434	-0.487
Red cristalina	Cúbica	Cúbica	Cúbica

Tabla 3: Tabla comparativa entre lo reportado y los resultados obtenidos para ScNi₃

Sistema ScNi ₃	Reportado	Obtenido en este estudio
	L. Wang, 2007	
Parámetro de red (Ang)	3.71	3.681
Tipo de ejecución	GGA	GGA
Brecha de banda (eV)	0.000	0.000
Volumen A ³	51.4710	51.0648
Energía de Fermi (eV)	-----	-5.8964
Energía de formación (eV)	-0.398	-0.388
Red cristalina	Cúbica	Cúbica

Finalmente, la Tabla 4 muestra el resumen de los resultados obtenidos para ambos sistemas, con la intención de hacer una comparativa. Se observa que ambos materiales presentan propiedades estructurales, mecánicas, electrónicas y ópticas; óptimas para su aplicación en los alabes de turbinas de gas en la industria aeronáutica. Ya que ambos materiales presentan una estructura estable y fiable durante su estudio.

Tabla 4: Tabla comparativa entre las superaleaciones base Níquel: AlNi₃ y ScNi₃

	AlNi ₃	ScNi ₃
Parámetro de red (Å)	3.568	3.681
Tipo de ejecución	GGA	GGA
Brecha de banda (eV)	0.000	0.000
Volumen (A ³)	42.875	51.065
Energía de Fermi	-5.5994	-5.8964
Energía de formación (eV)	-0.487	-0.388
Energía de total (eV)	-3012.468	-3004.514
Red cristalina	Cúbica	Cúbica
Red Monkhorst-Pack	11x11x11	5x5x5
Módulo de bulto (GPa)	213.48	151.173
MeshCutoff (Ry)	300	300

En el presente trabajo, se realizó la simulación de la estructura electrónica de dos superaleaciones base níquel: AlNi₃, y ScNi₃. En particular, se modelaron ambas aleaciones en su fase cúbica γ' ; es decir, se modela una estructura cubica centrada en las caras, donde los elementos Al o Sc ocupan los vértices de la estructura cristalina y el níquel se acomoda en las caras de la misma.

Para el cálculo se utilizó la combinación de un pseudopotencial tipo GGA-PBE con una base doble- ζ polarizada dentro del código de SIESTA, el cual utiliza una combinación lineal de orbitales atómicos (LCAO) para formar la densidad electrónica de prueba. En la primera parte del estudio, se llevó a cabo el ajuste de la energía cinética de las funciones de onda y el número óptimo de puntos k, obteniéndose 300 Ry y una malla de 11x11x11, respectivamente para ambas aleaciones. Este resultado fue esperado debido a que ambas estructuras comparten la misma simetría, es decir, una fase cubica gamma prima, como se mencionó previamente. Una vez realizada la optimización geométrica y habiéndose obtenido la estructura basal de ambas aleaciones se encontró un parámetro de red de 3.568 Å y 3.681 Å para el AlNi₃ y ScNi₃, respectivamente. Con respecto a la estabilidad se calculó la energía de formación de ambas aleaciones, se obtuvo 0.487 eV/átomo y 0.388 eV/átomo para AlNi₃ y ScNi₃, respectivamente lo que quiere decir que la aleación AlNi₃ es la más estable. Asimismo, se calcularon las propiedades electrónicas tales como la estructura de bandas y la densidad electrónica, mismas que se han presentado en las Figuras 5, 6 y 7

previamente, del análisis de estas graficas muestra un solapamiento de las bandas de valencia y conducción en ambas aleaciones. Este tipo de comportamiento es característico de un material metálico y le confiere buenas propiedades de conducción electrónica. Posteriormente, se calculó el módulo de bulto para ambas aleaciones, ajustando los valores de energía total del sistema a diferentes volúmenes utilizando la ecuación de estado de Murnaghan como se mostró previamente en la Figura 9. Los valores de módulo de bulto obtenidos son de 213.48 GPa y 151.173 GPa para AlNi₃ y ScNi₃, respectivamente. Estos resultados muestran que la resistencia a esfuerzos mecánicos que involucren la deformación del volumen de la estructura es mayor para la aleación de aluminio y níquel AlNi₃. Finalmente, se polarizó la estructura de ambas aleaciones en la dirección del eje Z y se obtuvo la parte imaginaria de la función dieléctrica que corresponde a los espectros de absorción óptica que se muestran en la Figura 8. Se puede notar que en ambas aleaciones no existe una brecha óptica, este comportamiento muestra concordancia con las propiedades electrónicas de los materiales, ya que es un comportamiento característico. Asimismo, se muestra que la máxima absorción se da en los valores 0.05 eV y 0.025 eV para AlNi₃ y ScNi₃, respectivamente. Además su intervalo de absorción se encuentra dentro del espectro de luz visible, entre longitudes de onda de 49593 nm y 24796 nm.

Conclusiones

En la presente investigación, se hizo un estudio teórico utilizando la teoría funcional de la densidad a través de su implementación en el código de SIESTA. En particular, se utilizó un pseudopotencial de gradiente generalizado tipo Perdew-Burke-Ernzerhof en combinación con una base doble zeta polarizada para calcular la configuración estructural óptima, propiedades mecánicas, electrónicas y ópticas de dos superaleaciones base níquel AlNi₃ y ScNi₃ en su fase cubica γ' . Con respecto a su estructura, se obtuvo un parámetro de red de 3.568 Å para AlNi₃, y uno de 3.681 Å para el ScNi₃. Además se analizó la estabilidad de ambas estructuras a través del cálculo de su energía de formación, encontrando que la aleación AlNi₃ es la más estable. Los resultados de la estructura de bandas y densidad de estados electrónica mostraron que las bandas de valencia y conducción se solapan, lo que provoca que haya estados disponibles alrededor de la energía de Fermi, lo anterior es una característica de los materiales metálicos y se puede concluir que ambas aleaciones en su fase cubica γ' presentan buenas propiedades en el transporte electrónico. También se obtuvo la parte imaginaria de la función dieléctrica con el fin de analizar el espectro de absorción óptica de ambas estructuras. Como resultado se observó que la máxima absorción se lleva a cabo a 0.025 eV y 0.05 eV para ScNi₃ y AlNi₃, respectivamente y que su intervalo de absorción esta entre 49593 nm y 24796 nm dentro del espectro de luz visible. Además, a través de un ajuste polinomial utilizando la ecuación de estado de Murnaghan se calculó el módulo de bulto. En particular, se obtuvieron valores de 213.48 GPa y 151.173 GPa para AlNi₃ y ScNi₃, respectivamente. Por lo que se concluye que AlNi₃ es más resistente a esfuerzos mecánicos en los cuales la estructura está sometida a una presión en toda su superficie. En conclusión, en este trabajo se reporta por primera vez la simulación de propiedades en las aleaciones AlNi₃ y ScNi₃ mediante la implementación de la teoría del funcional de la densidad a través del código de SIESTA el cual utiliza una combinación lineal de orbitales atómicas como funciones de onda. Además, comparando lo que se obtuvo en esta investigación con resultados previos experimentales y teóricos, se muestra que la simulación de propiedades estructurales, mecánicas, electrónicas y ópticas de

materiales metálicos es factible a través de la metodología empleada en este estudio, lo cual representa una ventaja en el campo de la simulación molecular debido a la disminución de más del 50% en tiempo de cómputo en comparación con códigos DFT que utilizan ondas planas como base. Finalmente, la estructura de estado basal que se obtuvo para AlNi_3 y ScNi_3 , servirá como punto de partida para el estudio de la termofluencia en ambas aleaciones en una futura investigación.

Agradecimientos

Se agradece al CONACYT por el apoyo otorgado mediante la beca a Alejandro de Jesús Herrera Carbajal, en el programa de Doctorado Tradicional 4192.

Referencias

- Ares A., M. J. Kaufma y C.E. Schvezov (2003) Formación de cadenas de Freckles en superaleaciones base Níquel. Universidad Nacional de Misiones, Félix de Azara.
- A. Jain, G. Hautier, SP Ong, C. Moore, C. Fischer, K. Persson, G. Ceder., (2011) Entalpías de formación mediante la combinación de cálculos GGA y GGA + U. *Physical Review B*, 84 (4), 045115.
- Borlido P., Doumont J., Fabien T., A. L. Marques and Botti S. (2020). Validation of pseudopotential calculations for the electronic band gap of solids. *Journal of Chemical Theory and Computation*. 16 (6). 3620-3627
- Bowler, D. R. (2018). Building bridges: matching density functional theory with experiment. *Contemporary Physics*, 59(4),377–390.
<https://doi.org/10.1080/00107514.2019.1578079>
- Bushra Fatima, Sunil Singh Chouhan , Nikita Acharya , Sankar P. Sanyal., (2014) Theoretical prediction of the electronic structure, bonding behavior and elastic moduli of scandium intermetallics, Department of Physics, Barkatullah University, Bhopal 462026, India.
- Cano C. J., (2017). Caracterización de superaleaciones base Co para aplicaciones en ambientes extremos. España.
- Cardenas J. (2015) *Lecturas para Ingeniería N° 23 “Superaleaciones” México.*
- Davis, J.R. and A.S.M.I.H. (1997) *Committee, ASM Specialty Handbook: Heat-Resistant Materials*, ASM International.
- Donachie Matthew J; Donachie Stephen J., (2002) “*Superalloys A Technical Guide*”, Second Edition, ASM international.
- Donachie, M.J. and S.J. Donachie, *Superalloys: A Technical Guide*, 2nd Edition. 2002: ASM International.
- Dongmin Shi, Bin Wen, Roderick Melnik, Shan Yao y Tingju Li, (2009) First-principles studies of Al Ni intermetallic compounds.
- Durand-Charre, M., (1998) *The microstructure of superalloys. 1, france: CRC PRESS.*
- F. Zhou, M. Cococcioni, C. Marianetti, D. Morgan, G. Ceder., (2004) Primeros principios de predicción de potenciales redox en compuestos de metales de transición con LDA + U. *Physical Review B*, 70, 235121.
- G. P: Rodríguez. (1998) *Aleación superficial de superaleaciones base níquel mediante láser.* España.
- Geddes, B., H. Leon, and X. Huang, (2010) *Superalloys: Alloying and Performance.* ASM International.
- Gogotsi Y., (2006) *Nanomaterials Handbook*, Taylor and Francis Group.
- González Juárez G., (2010) “Análisis microestructural de una superaleación Fe-Ni-Co bajo diferentes condiciones térmicas y mecánicas”, FIME-UANL.
- González Olaya, W. L. (2013). Uso de la teoría del funcional densidad (dft) en la caracterización estructural y electrónica de la perovskita triple $\text{Sr}_3\text{CoSb}_2\text{O}_9$ sintetizada en el laboratorio. <https://repositorio.unal.edu.co/handle/unal/21899>
- Gorai D. K. y colaboradores (2018) *Density Functional Theory of Structural and Electronic Properties of Gamma prime Ni3Al and Gamma biprime Ni3Nb.*
- Herlinda Valdez Reyes y Leandro Barragán., (1980) *Materiales avanzados: Las superaleaciones.* ITT. México. 1980., p.p. 241-253.
- J. Sato, T. Omori, K. Oikawa, I. Ohnuma, R. Kainuma, and K. Ishida, (2006) “Cobalt-Base High Temperature Alloys,”. J.D.Gale, J. (2007). *dsfdfs. Journal of Physics: Condensed Matter.*
- J.Taboada S., M.R. Aguilar., P. Zambrano R., F. H. Estupiñan L., J.A. Cabral M., C. Gaona Tiburcio, F. Almeraya Calderón. (2007) “Análisis de ruido electroquímico de superaleaciones base níquel en soluciones acidas”, Universidad Autónoma de Nuevo León, UANL. Facultad de Ingeniería Mecánica y Eléctrica, FIME Centro de Investigación e Innovación en Ingeniería Aeronáutica, CIIIA. México.
- Jena, A.K. and M.C. Chaturvedi, (1984) The role of alloying elements in the design of nickel-base superalloys. *Journal of Materials Science*, 19(10): p. 3121-3139.
- Katsura T, Tange Y. A (2019). Simple Derivation of the Birch–Murnaghan Equations of State (EOSs) and Comparison with EOSs Derived from Other Definitions of Finite Strain. *Minerals*. 9(12):745.
- Kohn, W., Becke, A. D., & Parr, R. G. (1996). *Density Functional Theory of Electronic Structure.* *The Journal of Physical Chemistry*, 100(31), 12974–12980.
<https://doi.org/10.1021/jp960669l>.
- Kracke, A., 2010. *Superalloys, the most successful alloys system of modern times-past, present and future.* In: Ott, EA., Groh, J.R., Banik, A., *et al.* (Eds.), *Proceedings of the 7th International Symposium on Superalloy 718 and Derivatives.* Warrendale: TMS, pp. 13-50.
- L. Wang, T. Maxisch, G. Ceder, (2007) Un enfoque basado en los primeros principios para estudiar la estabilidad térmica de materiales de cátodos de óxido *Química de materiales*, 19(3), 543–552.
- Lara Mendoza A.V., (2009) “Determinación de las propiedades de una aleación Incoloy 909 para aplicación aeroespacial a diferentes condiciones de deformación en caliente”, FIME-UANL.
- M. San-Sebastian, A. Piñol-Juez, B. López e I. Gutiérrez, (2002) conformabilidad en caliente de superaleaciones base níquel.
- M. Sieberer, P. Mohn, and J. Redinger, (2007) Role of carbon in AlNi_3 and GaNi_3 : A density functional theory study.
- Martínez Soto C.A., (2008) “Efectos microestructurales en los procesos de deformado en caliente y tratamiento térmico en la aleación de Inconel 909”, FIME-UANL.
- N. Troullier and J. L. (1993–2006), 1991, Martins. Efficient pseudopotentials for plane-wave calculations. *Phys. Rev. B*, 43.
- N.P. Wikstrom, O.A. Ojo, M.C. Chaturvedi. (2006. 299) Influence of process parameters on microstructure of transient liquid phase bonded Inconel 738LC superalloy with Amdry DF-3 interlayer. *Materials Science and Engineering. A* Vol. 417. -306.

- Pack, James D. and Monkhorst, Hendrik J. (1977). Special points for Brillouin-zone integrations. *Physical Review B*. 16(4). 1748-1749.
- P. Ordejon, D. A. Drabold, M. P. Grumbach, and R. M. Martin., (1993) Unconstrained minimization approach for electronic computations that scales linearly with system size. *Phys. Rev. B*, 48:14646–14649.
- Pablo Ordejon, David A. Drabold, Richard M. Martin, and Matthew P. Grumbach., (1995) Linear system-size scaling methods for electronic-structure calculations. *Phys. Rev. B*, 51:1456–1476.
- Rangel Mejía J.G., (2007) “Influencia del procesamiento termomecánico en el crecimiento de grano de la superaleación Haynes 230”, FIME-UANL.
- Rangel Zamora L., (1997) “Relación tratamiento térmico-propiedades de una superaleación base níquel”, Instituto tecnológico de Morelia.
- Ratner, M. y Ratner D., (2002) *Nanotechnology: A Gentle Introduction*, Prentice Hall.
- Reed. Roger C., (2006) “The Superalloys Fundamentals and Applications”, Cambridge University Press.
- Reed., R.C., (2006) *The superalloys fundamentals and applications*: Cambridge NY.
- Ronald Gautreau y William Savin., (1980) *FÍSICA MODERNA, Teoría y Problemas*. Editorial McGrawHill Latinoamericana S. A., México.
- S. Miura, K. Ohkubo, and T. Mohri, (2007) “Mechanical Properties of Co-Based L1 2 Intermetallic Compound Co₃(Al,W),”
- Sáenz, J. (2008) *Teoría, Modelado y Simulación en Nanociencia en Nanociencia en España*.
- Sims, C.T., N.S.Stoloff, and W.C. Hagel (1987) *Superalloys II*: Wiley.
- Stickler, R.S.G.P. and W.R.L.P. PA., (1969) *Microstructure of Nickel-based, Superalloys*. Defense Technical Information Center.
- T. M. Pollock, J. Dibbern, M. Tsunekane, J. Zhu, y A. Suzuki, (2010) “New Co-based - γ' High-temperature Alloys,” pp. 58–63.
- Wang C., Xu J., Hu X., Chen D., Sun H. y Yu B. (2011). Elastic and thermodynamic properties of nial and ni3al from first-principles calculations. *International Journal of Modern Physics B*. 25(27). 3623-3631.
- Xiang. S., et al., (2016) Selective evolution of secondary γ' precipitation in a Ni-based single cristal superalloy both in the γ matrix and at the dislocation nodes. *Acta Materialia*, 116: p. 343-353.
- Yang, P., (2003) *Chemistry of Nanostructured Materials*, World Scientific Publishing.
- Yi Wang, Mingqing Liao, Brandon J. Bocklund, Peng Gao, Shun-Li Shang, Hojong Kim, Allison M. Beese, Long-Qing Chen, and Zi-Kui Liu, (2021) DFTTK: Density Functional Theory Tool Kit for High-throughput Calculations of Thermodynamic Properties at Finite Temperatures.