



UNSAM
UNIVERSIDAD
NACIONAL DE
SAN MARTÍN

Universidad Nacional de General San Martín

Comisión Nacional de Energía Atómica

Instituto de Tecnología Jorge Sabato

Trabajo de Seminario de Ingeniería en Materiales

Estudios Ab-Initio Sobre Carburación en Aleaciones de Base Fe_3Al

Mariano Daniel Forti

Director: Dra. Perla Balbuena

Tutor: Dra. Paula Alonso

República Argentina

2010

RESUMEN

Las aleaciones basadas en el sistema Fe-Al han tomado auge en los últimos años debido a su gran resistencia a la corrosión y a los avances en materia de mejorar su desempeño a temperaturas por sobre los 500°C. Actualmente se realizan importantes esfuerzos por determinar cuáles son los mejores mecanismos de endurecimiento que permitan su uso a temperaturas más altas sin perder tenacidad a temperatura ambiente. Los elementos aleantes que inducen precipitación de fases ordenadas han demostrado gran eficiencia en cumplir estos objetivos. Sin embargo, existe poca información en cuanto a la influencia de estos aleantes en la resistencia al fenómeno de Metal Dusting, al cual estas aleaciones son susceptibles. En este trabajo se utiliza la Teoría del Funcional de la Densidad (DFT) en la aproximación del gradiente generalizado (GGA) y de las ondas proyectadas aumentadas (PAW) con su implementación en VASP para estudiar superficies de composición Fe_2AlX ($\text{X}=\text{Nb}, \text{Ti}, \text{V}$). Los estudios de adsorción y absorción de C en estas superficies inducen la hipótesis de que la superficie por sí misma puede presentar resistencia al Metal Dusting sin depender de la formación de óxidos protectores. Se analiza la influencia de la cobertura de las superficies en la estabilidad de los sitios de adsorción.

El Carburo K – Fe_3AlC tiene una participación decisiva en el mecanismo de Metal Dusting de las aleaciones Fe-Al. Su composición ha sido experimentalmente determinada como $\text{Fe}_{4-Y}\text{Al}_Y\text{C}_X$ con $0.08 < X < 1.2$, $0.42 < Y < 0.71$. Sin embargo, en los estudios de primeros principios el modelo estándar para esta fase utiliza la composición estequiométrica. En este trabajo de seminario se estudian las propiedades de este carburo en función del contenido de C, en una base de composición Fe_3Al con estructura E2_1 .

Palabras clave: Aleaciones Fe-Al, DFT, fases ordenadas, D0_3 , E2_1 , L2_1 , adsorción, absorción, constantes elásticas, estudios ab initio, Fe_3AlC , carburo K.

ABSTRACT

Due to their outstanding corrosion resistance, Fe-Al based alloys have been subject to special attention during recent years. Important improvements have been achieved in boosting the performance of these alloys for high temperature applications. Nowadays, special effort is dedicated in determining the most suitable hardening mechanisms to extend the applicability window to higher temperatures, improving low temperature toughness at the same time. Alloying elements which induce precipitation of ordered phases have been shown to achieve these objectives. However, little information is available about the influence of these alloy elements in Metal Dusting, to which Fe-Al alloys are susceptible. In this work, a DFT study is performed under the generalized gradient approximation (GGA) and the projector – augmented wave method (PAW) as implemented in VASP. Surfaces with composition Fe_2AlX ($\text{X}=\text{Ti}, \text{Nb}, \text{V}$) are investigated. Carbon Adsorption and absorption studies lead to the conclusion that the composition of the surface may present special resistance to Metal Dusting independently of protective oxide layer formation. Adsorption sites stability is investigated as a function of the surface coverage.

The K-carbide Fe_3AlC is a necessary component in Metal Dusting of Fe-Al alloys. Its composition has been experimentally determined in the form $\text{Fe}_{4-Y}\text{Al}_Y\text{C}_X$ with $0.08 < X < 1.2$, $0.42 < Y < 0.71$. However, ab initio studies on this carbide use the stoichiometric compound as a standardized model. In this seminar work a study on the composition dependence of K-carbide properties is performed using VASP. The model used is based on the E2_1 Fe_3Al matrix.

Key words: Fe-Al based alloys, DFT, ordered phases, D0_3 structure, E2_1 Structure, L2_1 Structure, carbon adsorption, carbon absorption, elastic constants, ab initio studies, Fe_3AlC , K carbide.

AGRADECIMIENTOS

A la Dra. Perla Balbuena, por permitirme formar parte de su excelente grupo de trabajo. Por ser una excelente profesional y haber cumplido su función de líder en este trabajo en forma excelente.

A la Dra. Paula Alonso, por haberse mostrado siempre dispuesta a responder mis consultas, y por las correcciones que contribuyeron a mejorar este escrito.

Al Dr. Julián Fernandez, jurado de este trabajo, por contribuir al escrito con sus correcciones y mostrar honesto interes en el tema.

A Gustavo Ramirez - Caballero, por sus participaciones decisivas y las discusiones constructivas con las que este trabajo tomó rumbo. A Rafael Callejas-Tovar, por las tutorías técnicas sin las cuales todo hubiese sido más difícil y lento.

Este trabajo se realizó en el Department of Chemical Engineering de la Texas A&M University, College Station, Texas, Estados Unidos de América. Gracias a todo el personal de la universidad que formo parte del trabajo. En particular a Spiros Vellas y su personal del Supercomputing Facility. A Shilpa Hegde de International Student Services de la universidad por facilitar los trámites de visado míos y de mi esposa.

A mis compañeros de la promoción 2010 del Instituto Sabato, quienes llenaron de recuerdos agradables estos cuatro años de instituto y se convirtieron en grandes amigos. Señores, ha sido un Honor! A compañeros de promociones anteriores y posteriores, que contribuyeron en la formación humana.

A las autoridades del instituto, por respetar la libertad en la elección del tema en el trabajo de seminario. A los docentes, por compartir sus conocimientos con el objetivo de formar profesionales de excelencia.

A toda la comunidad latina en College Station, por formar esa gran familia que ampara a los recién llegados, los asiste en momentos de necesidad y acompaña en todo momento.

A mis amigos de la vida, por responder cuando los necesité.

A mi familia, mis padres y mi hermana, por acompañarme en forma desinteresada en cada decisión. A mis abuelos y tíos por darme fuerza en todo momento.

A Mariana mi esposa, amor de mi vida, por elegirme (y bancarme) durante estos cuatro años, y por acompañarme durante este trabajo. Sin vos no hubiese podido!

A todas las personas cuyo paso ha sido más corto pero que sin duda han dejado su marca y contribuyeron a que yo sea quien soy.

ÍNDICE DE CONTENIDOS

CAPÍTULO 1: INTRODUCCIÓN.....	2
1.1 El Sistema Fe-Al	2
1.2 Aleaciones	4
1.3 El C como elemento de aleación	5
1.4 Metal Dusting	7
1.5 Teoría del Funcional de la Densidad (DFT)	8
1.6 The Viena Ab Initio Simulation Package	10
1.7 Objetivos del trabajo	11
1.8 Facilidades computacionales	11
CAPÍTULO 2: ADSORCIÓN DE C EN SUPERFICIES L21	13
2.1 Modelo de la superficie	13
2.2 Adsorción de un átomo de C sobre estructuras L21.	18
2.3 Formación de trímeros	22
2.4 Grandes coberturas de la superficie	25
CAPÍTULO 3: ABSORCIÓN DE C EN SUPERFICIES L21	27
3.1 Modelo absorción	27
3.2 Resultados	28
3.3 Comparación con los resultados de adsorción	30
CAPÍTULO 4: CARBURO K-Fe ₃ AlC.....	32
4.1 Modelo	32
4.2 Procedimiento	33
4.3 Resultados	34
4.4 Corrección del modelo	36
CONCLUSIONES.....	39
APÉNDICE 1: ÁTOMOS DE REFERENCIA.....	41
APÉNDICE 2: RESULTADOS DE ABSORCIÓN.....	44
APÉNDICE 3: PROPIEDADES MECÁNICAS.....	46
APÉNDICE 4: RESULTADOS PARA EL CARBURO K.....	49
REFERENCIAS.....	58

CAPÍTULO 1: INTRODUCCIÓN

Las Aleaciones de base Fe_3Al han despertado gran interés en los últimos años debido, principalmente, a su resistencia a la corrosión y sus propiedades mecánicas que la califican como posible aleación estructural a alta temperatura. Su potencial aplicación está en las industrias de temperaturas medianamente altas, como reemplazo de los aceros inoxidables y de las superaleaciones.

Durante los últimos diez años, una gran cantidad de estudios se han enfocado en resolver la falta de tenacidad a baja temperatura y la pérdida de las propiedades mecánicas a temperaturas superiores a los 600 °C, teniendo por comprobada la resistencia a la corrosión. Sin embargo, dado su ámbito de aplicación, la resistencia al mecanismo de degradación conocido como carburización o metal dusting no puede ser dejada de lado.

Las aleaciones con coexistencia de fases ordenadas son las más exitosas en extender los rangos de aplicación de las aleaciones del sistema Fe-Al, pero poca es la información sobre la influencia de los aleantes utilizados en la resistencia al metal dusting.

El C es otro aleante que ha demostrado favorecer a estas aleaciones en cuanto a sus propiedades mecánicas. El carburo K ha mostrado tener influencia en el mejoramiento de la tenacidad a baja temperatura y en la resistencia al metal dusting. Sin embargo, sus propiedades no se comprenden del todo. Si bien esta experimentalmente aceptado que no tiene una composición estequiométrica, las aproximaciones atomísticas utilizadas para estudiar este carburo en forma teórica hasta el momento solo utilizan una composición estequiométrica.

Con estas motivaciones, en esta introducción se describen brevemente las características de los sistemas de base Fe-Al.

1.1 EL SISTEMA FE-AL

Las aleaciones con base en el sistema Fe-Al han despertado gran interés en las últimas décadas. La cualidad que las hace más interesantes es su extraordinaria resistencia a la corrosión en una amplia diversidad de medios, incluyendo atmósferas oxidantes, reductoras y sulfurizantes [1-3]. Las Figuras 1.1 y 1.2 muestran ejemplos del comportamiento de estas aleaciones en distintas circunstancias. Este comportamiento se relaciona con la formación de capas de óxidos protectores [3].

Si bien la resistencia mecánica de las aleaciones con base Fe-Al es de media a baja según la composición, tanto las propiedades mecánicas como la resistencia a la corrosión se conservan hasta temperaturas en el rango entre 500 y 700 °C [3-5]. La resistencia a la corrosión se mantiene alta a mayores temperaturas, pero las propiedades mecánicas sufren un decremento importante.

El sistema binario Fe-Al alcanza su máxima resistencia mecánica en la composición estequiométrica Fe_3Al , como se muestra en la Figura 1.3. La razón de este máximo tiene que ver con el estado de orden de la aleación. Como se muestra en la Figura 1.4, en el rango entre 10 y 25 at% Al el sistema Fe-Al presenta un campo de dos fases. En ese rango de composiciones coexisten la fase desordenada $\alpha(\text{Fe,Al})$ con estructura BCC y la fase ordenada Fe_3Al con estructura D_{03} , BCC con sustitución de Fe por Al en la posición centrada en el cuerpo. Dicho campo se extiende hasta los 550 °C aproximadamente.

El carácter ordenado de la fase Fe_3Al es también responsable de que la tensión de fluencia de estas aleaciones aumente con la temperatura, hasta un máximo que para esta composición se alcanza entre los 500 y 570 °C, como se muestra en la Figura 1.5. El fenómeno se conoce como anomalía de la tensión de fluencia. El mecanismo aceptado considera que el modo de deformación plástica cambia de ser dominado por dislocaciones ordinarias a ser controlado por dislocaciones de super red [6-9]. Este fenómeno no es exclusivo del sistema Fe-Al, sino que es común a la mayoría de las fases ordenadas, por ejemplo el sistema Ni_3Al .

El conjunto de estas propiedades, junto con otras también citadas como la resistencia al desgaste, menor densidad y menor costo que otras aleaciones resistentes, hace que las aleaciones con base Fe_3Al

sean susceptibles a ser utilizadas en aplicaciones de alta temperatura. Sin embargo, existen un número de desventajas que hasta el momento han restringido su aplicación.

En primer lugar, las aleaciones con base en el sistema Fe-Al son generalmente frágiles a temperatura ambiente. En la Figura 1.6 se muestra que las temperaturas de transición dúctil-frágil llegan a ser superiores a los 100 °C para contenidos de Al inferiores al 20 at% [10]. Esta fragilidad se relaciona en la literatura más moderna con una fragilización ambiental*, que se propone como una clase de fragilización por hidrógeno [11].

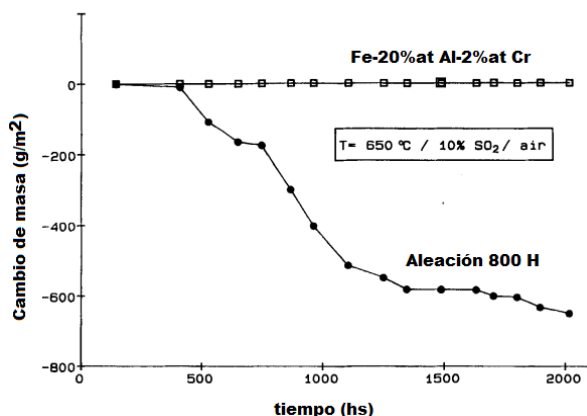


Figura 1.1: Resistencia a la corrosión en atmósfera sulfurizante. Comparación entre una aleación de base Fe3Al y la aleación 800M [12].

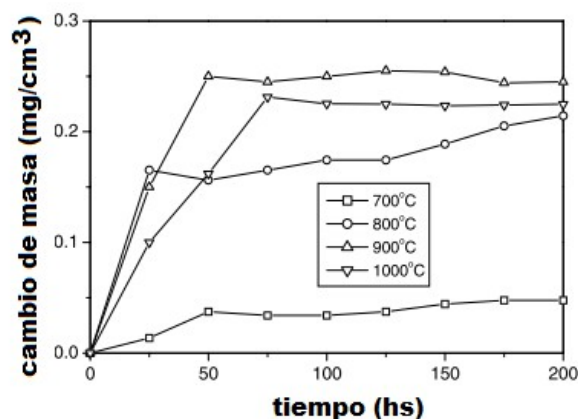


Figura 1.2: Ganancia de peso en función del tiempo y de la temperatura. Aleación Fe-16 at% Al - 0.14 at % C [3].

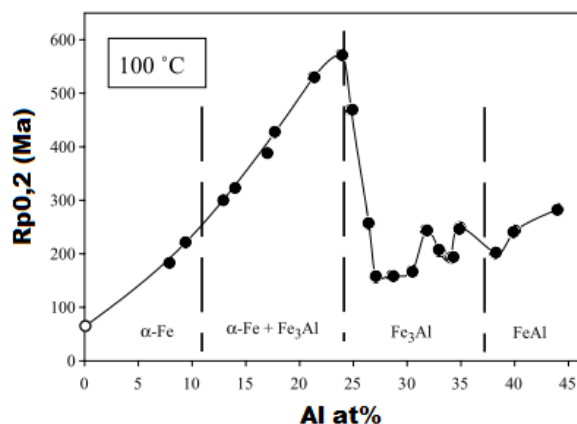


Figura 1.3: Dependencia de la tensión de fluencia con el contenido de Al. Las tendencias cambian según las fases presentes en el material. [13]

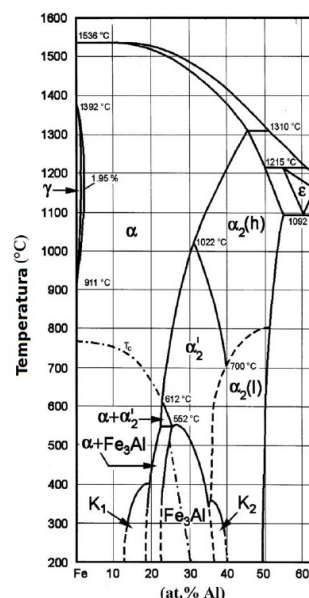


Figura 1.4: Diagrama de fases del sistema Fe-Al en el extremo rico en Fe. Se señalan la región de existencia de la fase Fe3Al como así también las zonas de coexistencia entre fases ordenadas y desordenadas (K).

La segunda gran debilidad de estas aleaciones es la baja resistencia a temperaturas por sobre 600 °C. Este fenómeno está relacionado con cambios en el estado de orden de la aleación, como se dijo anteriormente. El módulo de Young también es menor que para otras aleaciones resistentes en todo el rango de temperaturas [5].

♦ A modo de referencia, el mecanismo aceptado de fragilización ambiental tiene que ver con que el metal cataliza la disociación de las moléculas de agua presentes en la atmósfera del ambiente. El H generado en el proceso es adsorbido en el metal.

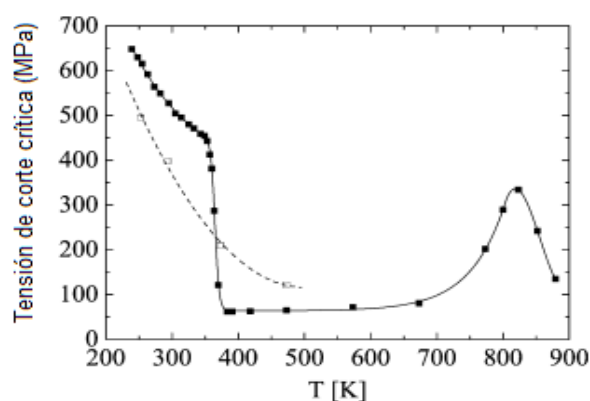


Figura 1.5: Tensión de corte crítica para la fluencia en función de la temperatura. Se compara entre monocristales de Fe₃Al (símbolo lleno) y una aleación de este material con ~0.028 at% C (líneas punteadas) [7].

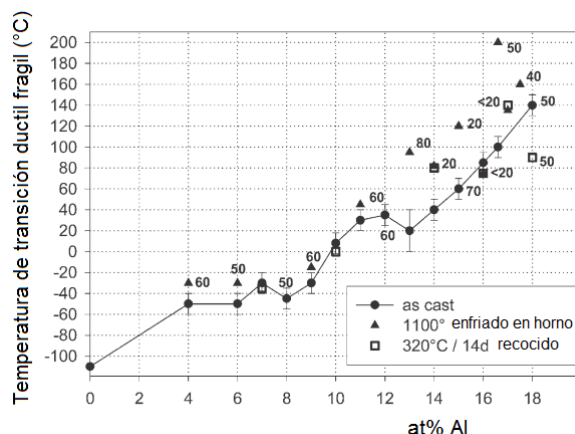


Figura 1.6: Temperaturas de transición dúctil frágil en función del contenido de aluminio medido por ensayo de Charpy. El contenido de C se indica junto a los símbolos, en ppm [10].

1.2 ALEACIONES

La mayor parte de los estudios consultados de los últimos años se han ocupado de probar elementos de aleación para la bases Fe₃Al y FeAl, que sean capaces de mejorar su resistencia a alta temperatura [4,13-18]. Los mecanismos más usados son endurecimiento por solución sólida, por precipitación y por dispersión de fases no metálicas.

Las aleaciones con mayor éxito en extender el rango de aplicabilidad de las aleaciones de base Fe₃Al son aquellas en donde se presenta una coexistencia entre la fase ordenada D0₃ y la fase ordenada L2₁, también conocida como fase de *Heusler*. Esta última se puede interpretar como una estructura D0₃ donde los átomos de Fe que quedan en las posiciones centradas en el cuerpo son sustituidos por un tercer elemento. El estado de orden de estas aleaciones es tal que las propiedades mecánicas se ven mejoradas respecto de la aleación base, al mismo tiempo que se conservan hasta temperaturas más elevadas. En la Figura 1.7 se muestra la mejora en la tensión de fluencia para las aleaciones aquí nombradas en comparación con aleaciones con otro tipo de segundas fases endurecedoras.

Los elementos aleantes que dan lugar a la fase ordenada L2₁ en la matriz Fe₃Al son el Ti [16,17,19], el Nb [20-22] y el V [23]. En el caso del Ti y el V esta fase es estable y precipita en forma coherente en la matriz D0₃. Las Figuras 1.8 y 1.9 muestran una sección isotérmica del diagrama de fases ternario respectivamente para V y Ti. Por otro lado para el Nb se trata de una fase metaestable que precipita en forma semicoherente. Más aún, el Nb tiene un efecto estabilizante de la fase ordenada D0₃, lo cual permite que se pueda aprovechar el efecto de la anomalía de la tensión de fluencia hasta temperaturas más altas. La desventaja es que la cinética de evolución de esta fase metaestable es medianamente rápida por sobre los 600 °C [15]. Otra desventaja de estas composiciones es que las temperaturas de transición dúctil-frágil pueden volverse altas [17]. Se reporta que agregando pequeñas cantidades de B a la aleación estas temperaturas disminuyen sensiblemente.

Por otro lado, las aleaciones Fe-Al-Ti tienen un comportamiento al creep mejor que algunas superaleaciones, a temperaturas relativamente bajas. La Figura 1.10 muestra que la resistencia al creep de una aleación con un contenido relativamente alto de Ti es comparable a la de las superaleaciones Incoloy 800 e Inconel 617. El Nb también cumple estas funciones, aunque las máximas resistencias alcanzadas son menores.

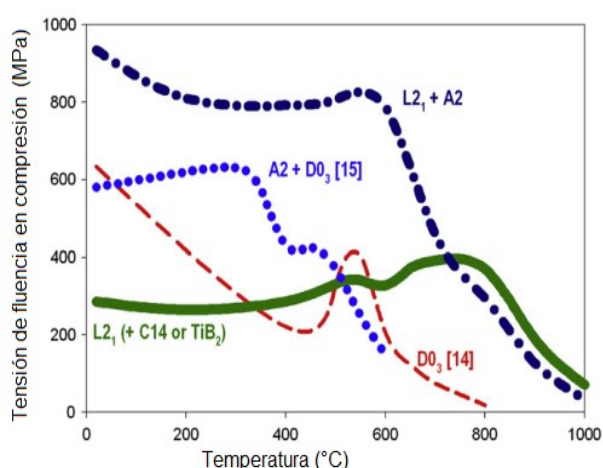


Figura 1.7: Tensión de fluencia en compresión en función de la temperatura para distintas aleaciones con base Fe₃Al. L₂₁+A₂: 8.5 at% Ti, D₀₃: Fe₃Al, A₂+D₀₃: Fe 23%at Al, L₂₁+ C14: 20 %at Ti [16]

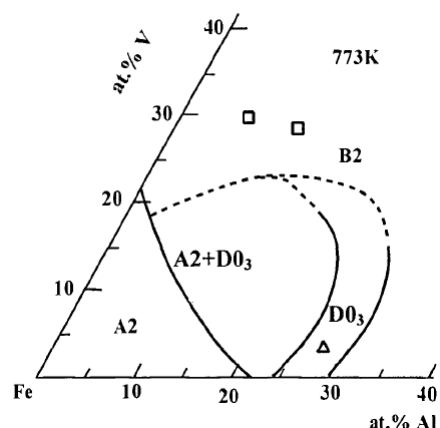


Figura 1.8: Isoterma a 773 K del diagrama de fases correspondiente al sistema Fe-Al-V en la región rica en Fe

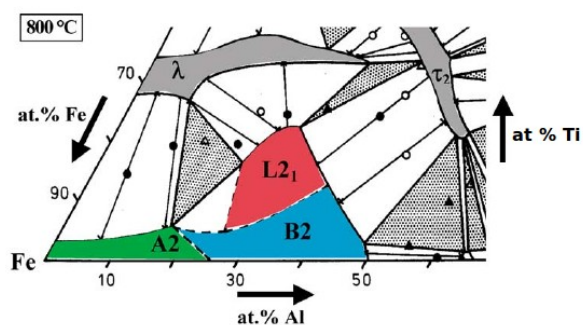


Figura 1.9: Isoterma a 800 K del diagrama de fases correspondiente al sistema Fe-Al-Ti en la región rica en Fe.

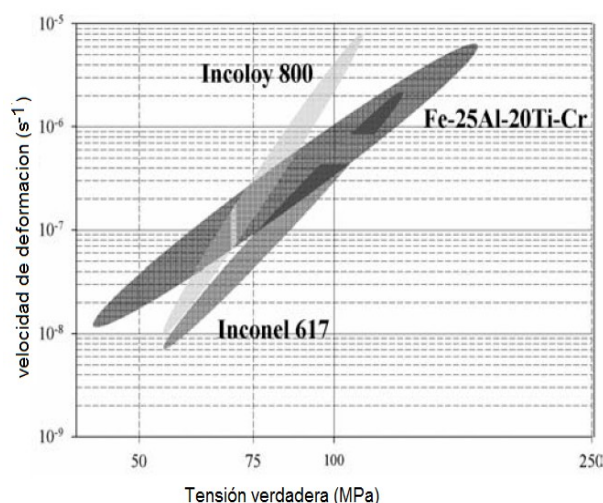


Figura 1.10: Comparación de la velocidad de deformación a 800 °C de aleaciones Fe-Al-Ti con otras aleaciones resistentes [5].

1.3 EL C COMO ELEMENTO DE ALEACIÓN

El sistema Fe-Al-C presenta un intermetálico denominado K en la región Fe₃Al – 12 at% C, que se extiende hasta la temperatura de líquidus [24, 25], como se observa en la Figura 1.11. Palm e Inden [24] llegan a concluir que la fase K se puede interpretar como una fase ordenada Fe_{4-y}Al_y estabilizada por C, del tipo perovskita, con base BCC. No posee una estequiometría exacta sino que se presenta en un rango de composiciones según se muestra en la Figura 1.12, en particular en isotermas a 800 y 1000 °C del diagrama de fases obtenido por los mismos autores. La fórmula general suele referenciarse como Fe_{4-y}Al_yC_x con 0.8<x<1.2 y 0.42<y<0.71, o simplemente como Fe₃AlC_x.

Al mismo tiempo, la solubilidad del C en la zona del Fe₃Al es muy baja (menor al 1% at.) de manera que se presenta un amplio campo de dos fases. La razón de la baja solubilidad del C es que este se disuelve en

el Fe como intersticial en los sitios octaédricos. Con la sustitución del Fe por el Al, estos sitios pierden su simetría y se vuelven inestables como alojamiento del C.

La fase K es responsable de varios efectos beneficiosos. Por ejemplo, la ductilidad aumenta levemente con el contenido de C [25,26]. Las razones de este comportamiento son varias. En primer lugar, la fase K precipita homogéneamente, en forma de agujas finas, de manera que se elude la formación de estructuras intergranulares fragilizantes (Figura 1.13). En segundo lugar, la presencia de esta fase en forma de precipitados finos causaría el retraso del proceso de fragilización ambiental [5], ya que algunas evidencias experimentales sugieren que actúan como arresto de las microfisuras generadas por fragilización por H [27]. Este precipitado también es utilizado como agente endurecedor, aunque esta función se ve limitada a alta temperatura por la rápida cinética de crecimiento por sobre los 500 °C.

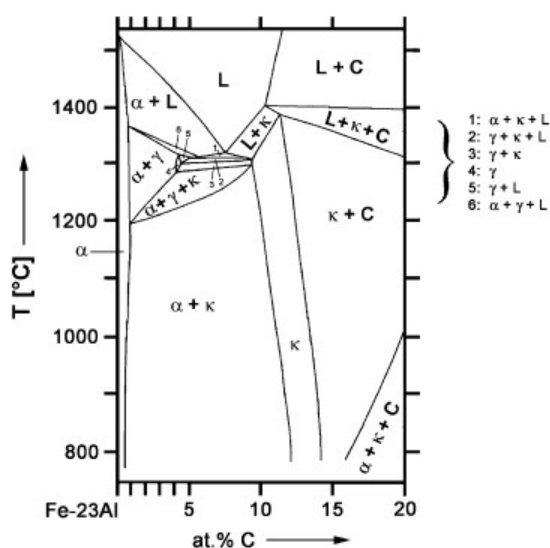


Figura 1.11: Diagrama (Fe-23at%Al)-C , sección vertical, donde se observa el amplio campo de dos fases $\alpha + K$ [25].

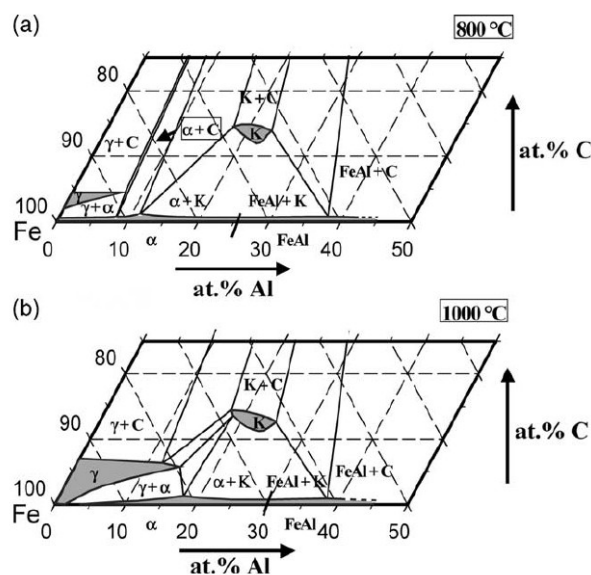


Figura 1.12: Isotermas del sistema Fe-Al-C en (a) 800 C y (b) 1000 C, mostrando la posición de la fase K [13]

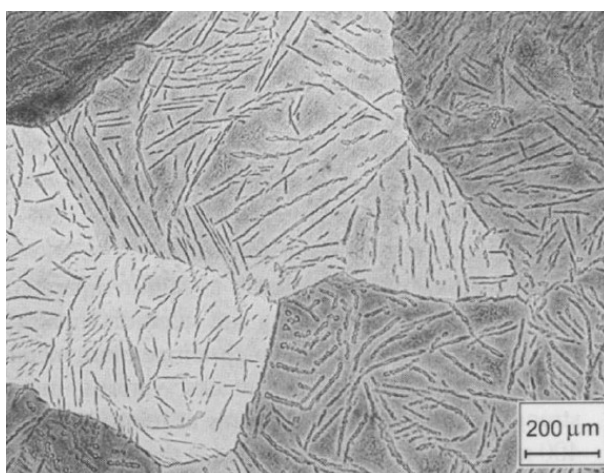


Figura 1.13: Micrografías para Fe-28.5 Al-1 C (at%) en estado as cast.

1.4 METAL DUSTING

El “metal dusting” es un mecanismo de degradación que actúa sobre metales capaces de disolver el C, cuando se los somete a atmósferas carburizantes, con actividades de carbono $a_C \gg 1$.

El mecanismo aceptado en la literatura [28] implica en primera instancia la incorporación de C a solución sólida en el metal. Es importante destacar que en este proceso el metal actúa como catalizador de la disociación de las moléculas que aportan el carbono (típicamente CO, CO₂ ó CH₄). El C se adsorbe primero en la superficie para pasar luego a solución sólida por un proceso difusivo, y no hay transferencia de electrones con el metal, como ocurre en otros procesos de corrosión.

Cuando la concentración de C en la superficie se hace suficientemente grande, se produce la nucleación y crecimiento de carburos, en acero Fe₃C. A partir de entonces la concentración de C en la superficie aumenta mucho mas rápidamente, hasta que se produce la nucleación de grafito.

Al establecerse el equilibrio entre el grafito y la atmósfera, la actividad de carbono disminuye a 1. Se produce entonces la disociación de los carburos. El C disponible hace que el grafito crezca hacia el interior del metal. En el caso del Fe, este difunde hacia la superficie exterior de grafito y forma aglomerados de tamaño nanométrico que actúan como catalizador de la disociación de moléculas portadoras de C, facilitando así el ingreso de una mayor cantidad de C. Generalmente se produce el crecimiento de coque en forma filamentososa. Las nanopartículas metálicas se liberan a la atmósfera y los filamentos poseen siempre un contenido metálico no nulo, por lo que el Metal Dusting constituye un mecanismo de degradación severo.

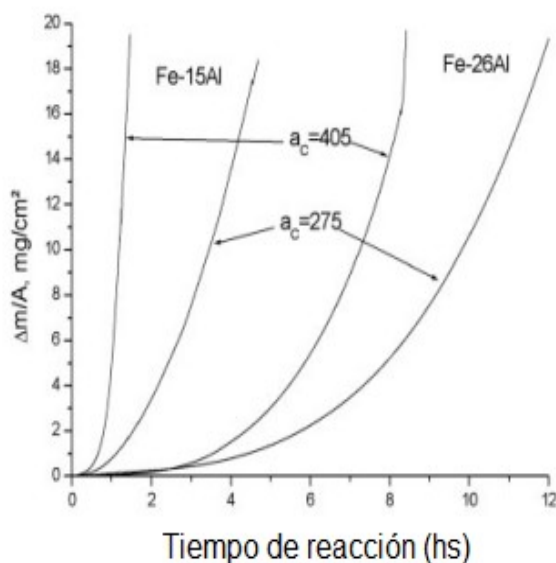


Figura 1.14: Cinética de ganancia de peso en atmósfera carburizante CO - H₂O - H₂, con composiciones tales que $a_c = 275, 405$. T = 600 °C [29].

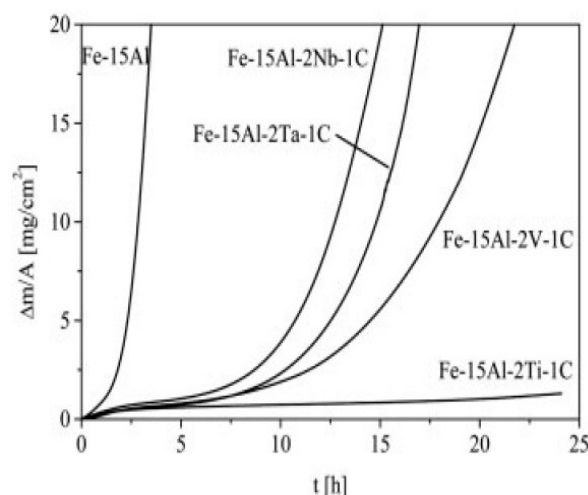


Figura 1.15: Dependencia de la cinética de ataque por Metal Dusting en función de la composición. Atmósfera carburante de CO-H₂-H₂O con $a_c = 28$, T = 650 °C [30].

La mejor protección contra el Metal Dusting es el agregado de un cierto potencial de S a la atmósfera. El S adsorbido inhibe la adsorción de C y por lo tanto puede retrasar o incluso anular el fenómeno. En casos donde esto no es posible, la aleación con metales formadores de capas protectoras, como el Cr, son la mejor alternativa. La aleación con elementos formadores de carburos puede retrasar el fenómeno por captura de C.

Es interesante destacar que la aleación con pequeñas cantidades de Al o Si ($\sim 4\%$) puede retrasar sensiblemente el ataque en aleaciones con Cr. Aunque los óxidos de Al y Si que se forman en estas aleaciones no son protectores (la cantidad de Al disponible no es suficientemente alta), los óxidos que se forman retrasan sensiblemente la cinética de adsorción de C. Esto hace que la capa de óxido protector (por ejemplo de Cr) tenga una cinética de regeneración relativamente más rápida, protegiendo al metal.

No queda claro en la literatura cuál es el comportamiento de las aleaciones de base Fe₃Al en cuanto al Metal Dusting. En varios estudios [29-31] se reportan ataques por Metal Dusting con formación de grandes cantidades de coque, pero otros autores [4,5] aseguran sobre la gran resistencia de estas aleaciones al fenómeno. Ciertamente es, como se observa en las Figuras 1.14 y 1.15, que el contenido de Al contribuye en gran medida a resistir el Metal Dusting. Al mismo tiempo, elementos de aleación como el Ti y el V pueden retrasar significativamente la cinética de ataque. El C como elemento de aleación también juega un papel importante en la protección del material contra el Metal Dusting.

1.5 TEORÍA DEL FUNCIONAL DE LA DENSIDAD (DFT)

Los cálculos Ab Initio consisten, a grandes rasgos, en resolver la ecuación de Schrödinger para el sistema de electrones e iones particular. Sin embargo, aún para sistemas realmente pequeños la cantidad de dimensiones puede volverse inmanejable. Por ejemplo para una molécula de CO₂, la cantidad de variables asciende a (6+2x8)x3=66 variables independientes.

Sin embargo, existen estrategias para simplificar el problema. La teoría del funcional de la densidad (Density Functional Theory – DFT) [32,33] se basa en dos teoremas de Hohenberg y Kohn. Antes de dichos teoremas, se recuerda que la densidad electrónica queda definida en términos de la función de onda total del sistema Ψ , que es función de las coordenadas \vec{r} de todos los N electrones del sistema.

$$\rho(\vec{r}) = N \int \cdots \int |\Psi(\vec{r}, \vec{r}_2, \vec{r}_3, \dots, \vec{r}_N)|^2 d\vec{r}_2 \dots d\vec{r}_N \quad (1.1)$$

Teorema 1: El estado basal del sistema es una funcional única de la densidad electrónica del mismo.

Este primer teorema asegura que toda la información físicamente relevante puede obtenerse a partir de la densidad electrónica. Por ejemplo, es evidente que la cantidad total de electrones puede obtenerse integrando la densidad.

$$\int \rho(\vec{r}) d\vec{r} = N \quad (1.2)$$

Por otro lado, la densidad electrónica alcanza sus máximos en las posiciones donde pueden encontrarse los núcleos atómicos. Aún más, puede demostrarse que la densidad electrónica posee información sobre la carga de los núcleos pues

$$\lim_{|r - R_A| \rightarrow 0} \left[\frac{\partial}{\partial r} + 2Z_A \right] \bar{\rho}(\vec{r}) = 0 \quad (1.3)$$

Donde R_A y Z_A son la posición y la carga del núcleo A -ésimo, $\bar{\rho}$ es el promedio esférico de la densidad electrónica.

Teorema 2: La energía que se obtiene de la funcional de la densidad que describe el sistema alcanza su mínimo E_o para la densidad electrónica correspondiente al estado basal ρ_o . Para cualquier otra densidad $\tilde{\rho}$ la energía resulta ser mayor.

$$E_o = E[\rho_o] \leq E[\tilde{\rho}] \quad (1.4)$$

En general, la forma de expresar la energía como funcional de la densidad de electrones es separarla en dos partes. Por un lado están los términos conocidos de la energía, estos son la interacción electrostática entre electrones, la interacción electrostática entre electrones y núcleos, y en particular en el esquema de Kohn y Sham se utiliza la energía cinética sin considerar la interacción entre los electrones. En el orden que han sido nombrados:

$$V_{ee}(\vec{r}_1) = \int \frac{\rho(\vec{r}_2)}{r_{12}} d\vec{r}_2 ; \quad V_{Ne}(\vec{r}_1) = \sum_A^M \frac{Z_A}{r_{1A}} ; \quad T_S = \frac{1}{2} \sum_i^N \langle \varphi_i | \nabla^2 | \varphi_i \rangle \quad (1.5)$$

Por otro lado, están los términos de la energía que corresponden a las interacciones cuánticas, es decir, sin contraparte clásica. Estos términos se incluyen en el potencial de correlación e intercambio, V_{XC} . Intercambio se refiere a la interacción que se deriva del (ó en) el principio de exclusión de Pauli. Correlación se refiere a las diferencias que surgen por cualquier otra interacción que no está siendo considerada en los otros términos, como ser interacciones spin-spin o auto interacciones. Notar que este término también incluye correcciones a la energía cinética por la interacción entre los electrones.

Como se dio a entender anteriormente, es la densidad electrónica la que posee toda la información sobre la física del sistema. Por lo tanto, existe la libertad de elegir como funciones de onda base a aquel que corresponde a un sistema de partículas no interactuantes, siempre que la densidad electrónica coincida con la del sistema. De hecho V_{XC} se ajusta para que eso ocurra. Pero al coincidir la densidad electrónica con la del sistema, estos orbitales deben resolver las ecuaciones de Kohn y Sham (1.6),

$$\left(-\frac{1}{2} \nabla^2 + \left[\int \frac{\rho(\vec{r}_2)}{r_{12}} d\vec{r}_2 + V_{XC} - \sum_A^M \frac{Z_A}{r_{1A}} \right] \right) \varphi_i = \left(-\frac{1}{2} \nabla^2 + V_{ef}(\vec{r}_1) \right) \varphi_i = \varepsilon_i \varphi_i \quad (1.6)$$

Las mismas se derivan de escribir la ecuación de Schrödinger en función de la densidad electrónica, las interacciones conocidas y el potencial de correlación e intercambio. Asimismo, la condición de que las funciones de onda sean ortogonales está incluida a través de los multiplicadores de lagrange ε_i cuya interpretación física es la energía del orbital φ_i .

Cabe destacar que como los orbitales φ_i están definidos como no interactuantes, la función de onda del estado basal determinado por estos es su determinante de Slater y la energía cinética es T_S . La energía total del sistema es entonces

$$E[\rho(\vec{r})] = T_S + \int [V_{ee}(\vec{r}) + V_{Ne}(\vec{r}) + V_{XC}] \rho(\vec{r}) d\vec{r} \quad (1.7)$$

El potencial efectivo V_{ef} depende de la densidad electrónica que se obtiene de los orbitales, es decir, de la solución. Por este motivo, las ecuaciones de Kohn y Sham solo pueden ser resueltas en forma iterativa. El algoritmo utilizado consiste en los siguientes pasos.

- i. Definir un estado inicial, a priori. Eso implica proponer funciones de onda y una densidad de electrones.
- ii. Resolver las ecuaciones de Kohn y Sham para ese estado, para obtener las funciones de onda φ_i .
- iii. Calcular la densidad electrónica que resulta de los orbitales obtenidos.
- iv. Calcular la energía del sistema, ecuación (1.7).
- v. Calcular el error entre el estado recientemente calculado y el estado de prueba. Si dicho error es menor que cierto criterio preestablecido, entonces se ha encontrado la solución. De lo contrario, es necesario redefinir el estado y volver al primer paso usando este nuevo estado como entrada.

El criterio utilizado puede ser la minimización de la energía, la convergencia de las funciones de onda o de la densidad electrónica.

Hasta aquí, el tratamiento dado por el esquema de Kohn y Sham es exacto en el sentido de que todas las contribuciones al Hamiltoniano del sistema son consideradas. Sin embargo, la forma exacta del potencial de correlación e intercambio no es conocida, y dicha contribución solo puede ser tratada en forma aproximada.

Existen distintas estrategias para obtener una forma físicamente válida para la funcional V_{XC} . En particular, en este trabajo se utiliza la aproximación del gradiente generalizado (Generalized Gradient Approximation – GGA) desarrollada por Perdew, Burke y Ernzerhof (GGA – PBE) [34], en la que la contribución a la energía por el término de correlación e intercambio se modela como

$$E_{XC}^{GGA}[\rho_{\downarrow}, \rho_{\uparrow}] = \int d\vec{r} f(\rho_{\downarrow}, \rho_{\uparrow}, \nabla \rho_{\downarrow}, \nabla \rho_{\uparrow}) \quad (1.8)$$

La forma específica del integrando f como función de la densidad electrónica y de su gradiente escapa a los alcances del trabajo. Sin embargo, alcanza decir que se separa en dos términos. Cada uno de ellos responde por la contribución de intercambio y la contribución de correlación. Dichos términos se construyen imponiendo comportamientos asintóticos que tienen que ver con principios físicos, y proponiendo funciones analíticas que cumplan estas restricciones. Con la energía así definida, V_{XC} se obtiene como la derivada funcional de E_{XC} respecto de la densidad electrónica.

1.6 THE VIENNA AB INITIO SIMULATION PACKAGE

VASP [35-37] es un software desarrollado para resolver las ecuaciones de Kohn Sham. Posee varias características que lo hacen único para la resolución de sistemas de muchos átomos.

VASP utiliza pseudopotenciales en el contexto de la aproximación de ondas proyectadas aumentadas (PAW) [38]. Este método reemplaza la interacción de los electrones internos o de las capas electrónicas cerradas por un potencial equivalente que coincide exactamente con V_{ef} en la región exterior a las capas cerradas, aunque se reduce a una mala aproximación en el interior. Estos pseudopotenciales se definen para cada elemento de la tabla periódica y en función de un conjunto de autovalores (energías) de referencia. De esta manera se evita tener que lidiar con el problema de todos los electrones, para tratar en forma explícita sólo los electrones de valencia, permitiendo tratar con buena precisión átomos pesados y sistemas relativamente grandes de muchos átomos. Una implicancia de estos autovalores de referencia es que todos los resultados a obtener estarán referidos a ese conjunto de valores, por lo que sólo tendrán sentido físico las diferencias de energía entre el sistema de interés y otro de referencia.

A su vez, se utilizan ondas planas para expandir los orbitales φ_i que resuelven las ecuaciones (1.6). PAW se refiere a la inclusión de un operador de proyección en V_{ef} de manera que dichas ondas planas pasan a ser autofunciones de los pseudopotenciales [38], haciendo que el problema sea computacionalmente factible. Por otro lado, utilizar ondas planas como funciones base permite que sea (computacionalmente) más sencillo hacer las proyecciones de las funciones de onda sobre el espacio recíproco [37]. Esto es una característica deseable ya que puede elegirse en qué representación calcular cada cantidad. Por ejemplo, en el espacio recíproco la energía cinética T_S (1.5) es diagonal. La desventaja de utilizar ondas planas como funciones de base es que el rango de aplicaciones se limita a aquellas con condiciones de contorno periódicas, aunque en realidad es muy extensa la lista de campos que se vieron beneficiados por las simplificaciones introducidas en VASP.

La forma de trabajar con VASP es a través de archivos de entrada. Obligatoriamente se deben proveer al código cuatro archivos. El primero contiene las características geométricas del sistema, es decir las posiciones de los átomos. En este trabajo se utiliza siempre coordenadas directas. En este sistema los vectores de red \vec{v}_{α} de las superceldas usadas se escriben en unidades del parámetro de red a , y las posiciones atómicas \vec{x} se escriben en unidades de los vectores de red de la supercelda. Las coordenadas cartesianas \vec{r} pueden encontrarse mediante la transformación

$$\vec{r}_i = a v_{\alpha, i} x_{\alpha} \quad (1.9)$$

Un segundo archivo indica la grilla de puntos del espacio recíproco que se utilizará para resolver las integrales, o el algoritmo que se utiliza para generar dicha grilla. En el caso de este trabajo se utiliza el algoritmo de Monkhorst-Pack [39] que consiste (a grandes rasgos) en dividir los vectores generadores de la

Zona de Brillouin en la cantidad de puntos indicada. Por ejemplo, en este trabajo se usa la grilla Monkhorst-Pack 4x4x4 para muchos cálculos.

Otro archivo contiene los pseudopotenciales de los distintos elementos involucrados. Esta es la forma en que VASP identifica los elementos presentes en el modelo de cálculo.

Un último archivo contiene una lista de parámetros que definen, por ejemplo, los algoritmos de minimización, los criterios de convergencia, las cantidades que se quieren calcular, si se consideran o no las contribuciones magnéticas, entre otras cosas.

Los resultados son escritos en archivos de salida. Uno de estos archivos contiene las posiciones finales de los átomos para el estado de mínima energía. Otro archivo contiene la evolución de la energía a lo largo del cálculo (en los pasos de minimización).

Si bien VASP permite realizar dinámica molecular por primeros principios, en este trabajo sólo se realizan cálculos estáticos en el sentido de que no se hace una evolución temporal del sistema sino que solo se permite evolucionar el sistema hacia la mínima energía. En muchos casos los átomos cambian sus posiciones iniciales pero a este cambio no se le da el sentido de movimiento propiamente dicho. Simplemente el átomo puede *relajar* de una posición poco favorable a una más estable o de equilibrio. Se dice entonces que el sistema se *relaja* cuando la energía converge a su mínimo. Muchas veces esta *relajación* implica reacomodamiento de átomos dentro de la red. VASP permite seleccionar cuáles átomos son libres de relajar y cuales no, mediante etiquetas de dinámica selectiva en el archivo de posiciones. También se puede elegir *relajar* la geometría de la supercelda, o en otras palabras, encontrar los vectores de red óptimos.

VASP esta construido en código FORTRAN paralelizado con el protocolo MPI. Esto permite la utilización del mismo en computadoras de alta performance (HPC) reduciendo en forma dramática los tiempos de cálculo.

1.7 OBJETIVOS DEL TRABAJO

El propósito de este trabajo de seminario es estudiar las interacciones de estas aleaciones de base Fe₃Al con el C, a un nivel atómico. Se utiliza para este estudio la DFT y su implementación en VASP con la aproximación de GGA y PAW.

En particular, son de interés las interacciones superficiales entre los intermetálicos de estequiometría Fe₂AlX (X = Ti, Nb, V), por lo que se estudian interacciones de absorción y adsorción en superficies de estos compuestos con estructura L2₁, con orientación (110). Se realiza un estudio de la dependencia de las energías de absorción con la cobertura de la superficie

Por otro lado, se estudian el comportamiento estructural de la aleación Fe₃AlC_x, en función del contenido de C, para X entre 0 y 0.2. El estudio se realiza en dos partes, primero con un modelo de 48 átomos cuya base está escrita según el plano (111) y luego con uno de 108 con base según el plano (001). Además de estudiar las características configuracionales, se miden sus propiedades mecánicas utilizando una ecuación de estado y métodos estandarizados en la literatura.

1.8 FACILIDADES COMPUTACIONALES

Para el desarrollo de este trabajo se utilizaron varias facilidades computacionales. En particular, fueron de mayor utilidad las que se enumeran a continuación.

RANGER es la HPC del Texas Advanced Computing Center (TACC) [40]. Al inicio de este trabajo figuraba en el puesto número 7 en la lista TOP 500 HPC [41].

La Texas A&M University tiene su propia facilidad de HPC a través del TAMU Supercomputing Facility [42]. Al inicio del trabajo (enero 2010) sólo se encontraba disponible Hydra, que es una computadora bastante modesta pero todavía funcional. A partir del mes de marzo se encuentra también disponible EOS, la cual constituye una herramienta mucho más ágil que cualquier otra facilidad de HPC probada durante el

trabajo. En la edición de Junio de 2010 del TOP 500 HPC, EOS figura en el puesto 420. Tanto su alta performance como los bajos tiempos de espera la convirtieron en la herramienta principal de este trabajo. EOS dispone de 2592 procesadores INTEL NEHALEM de 64 bits y una red QDR Infiniband para interconexión entre nodos

BRAZOS [43] es un HPC que fue montado durante el 2009 en la Texas A&M University por un grupo independiente al TAMU Supercomputing Facility. Su performance es levemente inferior a la de EOS. Dispone de 2400 procesadores AMD OPTERON también con QDR Infiniband para interconexión.

1.8.1 Software y licencias

VASP se utiliza bajo licencia del grupo de la Dra. Balbuena.

El resto de las herramientas informáticas utilizadas son de distribución gratuita o freeware. openoffice.org [44] se distribuye bajo licencia GNU LGPL; gnuplot [45] y XcrySDen [46] se distribuyen con licencia de código abierto y en forma gratuita.

CAPÍTULO 2: ADSORCIÓN DE C EN SUPERFICIES $L2_1$

Las aleaciones con coexistencia de fases ordenadas $D0_3 + L2_1$ son las más exitosas en extender el rango de aplicación de las aleaciones de base Fe_3Al , puesto que alcanzan las resistencias mecánicas más grandes. Los sistemas Fe_2AlX con $X=Ti$ [17] y V [23] presentan un campo bifásico $Fe_3Al D0_3 + Fe_2AlX L2_1$ mientras que con $X = Nb$ el precipitado de estructura $L2_1$ es metaestable, pero su cinética de evolución a temperaturas inferiores a $600\text{ }^{\circ}C$ es suficientemente lenta como para que pueda haber alguna influencia de este elemento.

En este capítulo se estudia la posible influencia de la presencia de la fase $L2_1$ sobre la incorporación de C en la superficie de la aleación. Para ello, se calculan las energías de adsorción con VASP y utilizando un modelo atómico de la superficie como se detalla a continuación.

2.1 MODELO DE LA SUPERFICIE

2.1.1 Modelo de la estructura $D0_3$ y $L2_1$.

Las estructuras $D0_3$ y $L2_1$ se basan en la estructura BCC, pero los átomos de Fe que ocupan las posiciones centradas en el cuerpo son reemplazados en forma ordenada por otro elemento. El esquema de la base utilizada en el modelo de estas estructuras se muestra en la Figura 2.1. En el caso de la estructura $D0_3$ del Fe_3Al los sitios X son ocupados también por átomos de Fe. Por otro lado, para la estructura $L2_1$ los sitios X están ocupados por un tercer elemento.

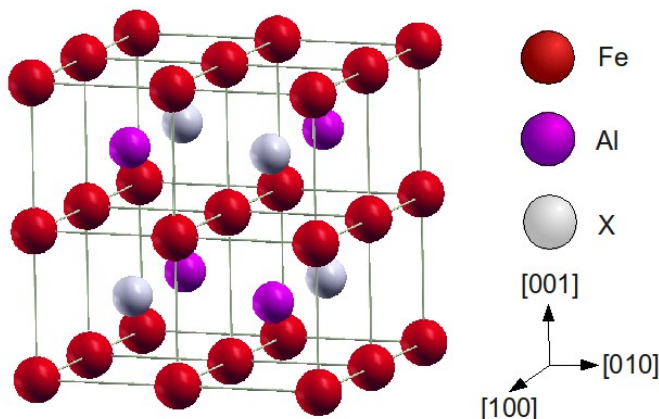


Figura 2.1: Estructuras $D0_3$ y $L2_1$, según sea Fe o un tercer elemento respectivamente, el que ocupa los sitios X.

Debido a que el plano (110) es el más denso del sistema BCC, es de interés en este trabajo estudiar la absorción y adsorción sobre superficies con esta orientación, por lo que es necesario construir el modelo a partir de este plano. La Figura 2.2 muestra un esquema del plano e indica los vectores de red y el motivo utilizados. La celda unidad de esta estructura es más pequeña que la celda formada por estos vectores de red. Sin embargo, la configuración elegida es conveniente pues presenta una gran cantidad de sitios de adsorción en la superficie, lo cual será útil a la hora de estudiar el comportamiento para distintas coberturas de la misma con átomos de C. Por otro lado, elegir una celda de gran tamaño disminuye la interacción entre átomos de C de imágenes contiguas en el esquema de condiciones de contorno periódicas de VASP.

La supercelda que se utilizará para los cálculos se construye por apilamiento sucesivo del plano (110) . Como es evidente de la Figura 2.1 y común para las estructuras BCC, la secuencia de apilamiento ABAB del plano (110) genera la supercelda. Las configuraciones para las posiciones A y B del apilamiento difieren entre sí en que en B los átomos están desplazados $\frac{\sqrt{2}}{2}a$ en la dirección

$[\bar{1}10]$ respecto de su posición en A. Por otro lado, se intercambian las posiciones de los átomos de Al con las posiciones de los sitios X. La distancia entre las configuraciones A y B es $\frac{\sqrt{2}}{2}a$.

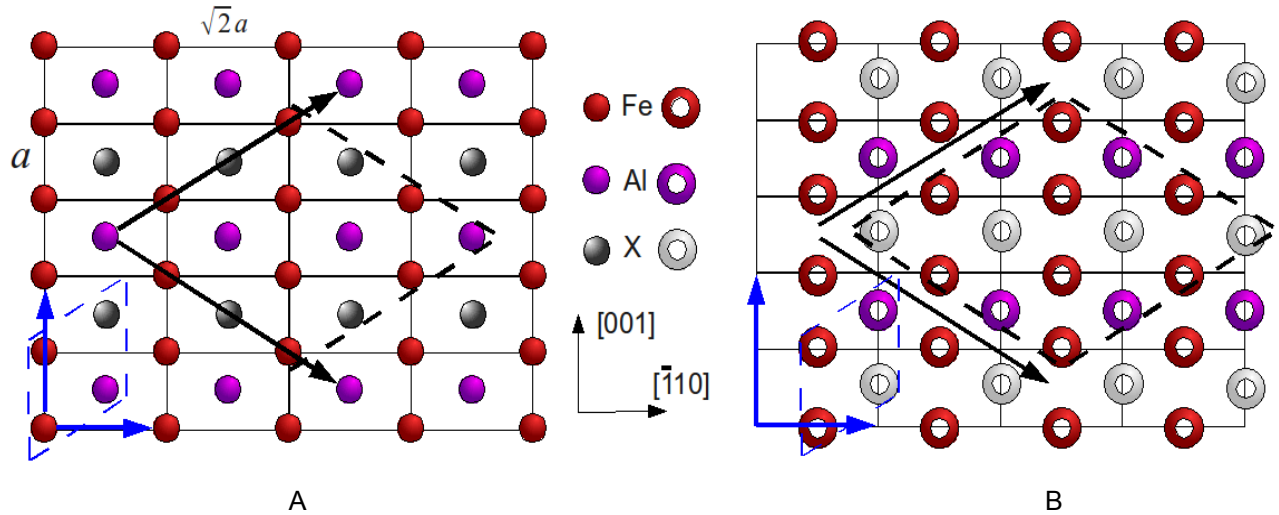


Figura 2.2: Vista del plano (110) en las posiciones A y B del apilamiento. Las flechas negras indican los vectores de red elegidos para realizar los cálculos, mientras que las azules indican una posible elección para la celda unitaria. Las líneas punteadas encierran los átomos del motivo para la supercelda utilizada en el trabajo y para la celda unitaria, respectivamente en negro y en azul. Se indican también las medidas de los segmentos en función del parámetro de red a .

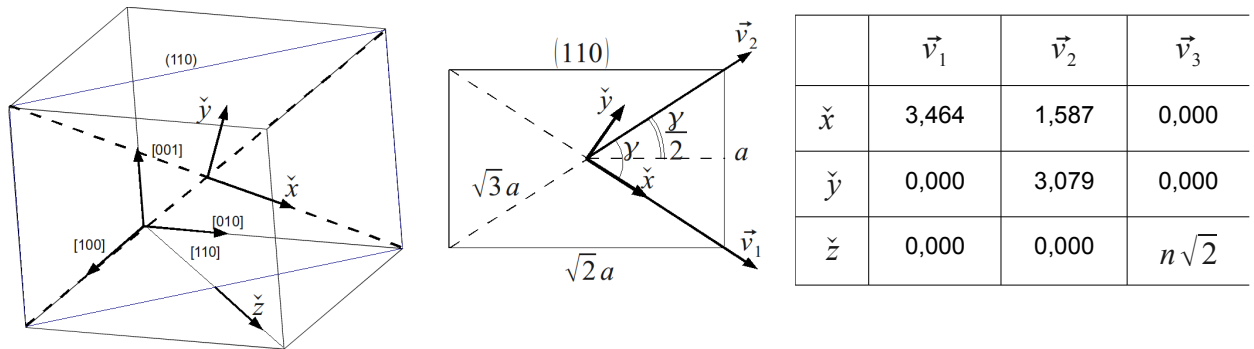


Figura 2.3: Disposición del sistema de coordenadas elegido en referencia al sistema cúbico L21.

Tabla 2.1: Componentes de los vectores de red en unidades del parámetro de red. n Es la cantidad de pares AB en el apilamiento.

Con un sólo conjunto de planos AB es suficiente para generar toda la estructura eligiendo los vectores de red adecuados. Sin embargo, para poder modelar la superficie serán necesarios dos pares (ABAB) como mínimo. Se construyen entonces dos superceldas, la primera de cuatro planos (capas) y 64 átomos en total, la segunda de seis capas y 96 átomos, excepto para el Fe₃Al para el que sólo se construye la estructura de cuatro capas.

Para describir la geometría del sistema con los vectores de red elegidos, es conveniente pasar a un sistema de coordenadas solidario al plano (110), con su eje \check{z} coincidiendo con la normal al plano y el eje \check{x} orientado de tal forma que alguno de los vectores de red quede contenido en esta dirección. Esto es, el eje \check{x} debe coincidir con la dirección $[\bar{1}1\bar{1}]$. El eje \check{y} queda determinado como el producto vectorial entre los otros ejes, $\check{y} = \check{z} \wedge \check{x}$.

La Figura 2.3 muestra esta disposición dentro de la celda L2₁. Con esta figura en consideración, las coordenadas de los vectores de red en el sistema de referencia elegido, \hat{x} , \hat{y} , \hat{z} pueden obtenerse por consideraciones de trigonometría elemental y se encuentran detalladas en la Tabla 2.1.

2.1.2 Parámetro de red

Para completar la determinación de la geometría de las superceldas usadas, es necesario obtener el parámetro de red de la estructura para las distintas composiciones a tratar. Esta necesidad se origina en que hasta aquí, todos los parámetros geométricos están dados en función de la constante de red. El método estandarizado para obtener esta característica estructural por métodos de primeros principios consiste en calcular la energía total de la supercelda utilizando el parámetro de red a como variable. El valor de a que corresponde a la estructura estable es aquel que minimiza la energía. Notar que dadas las condiciones de contorno periódicas con las que se trabaja, se está calculando el equivalente a un material *bulk* (es decir que se tiene periodicidad en todas las direcciones).

Se calcula la energía para las estructuras de cuatro capas para valores de a en intervalos de 0.005 o 0.01 eV. Todos los cálculos se hacen con polarización de spin (interacción magnética considerada), aunque no se harán consideraciones de magnetismo en este capítulo. Se utiliza también una grilla cúbica de puntos del espacio recíproco (4x4x4).

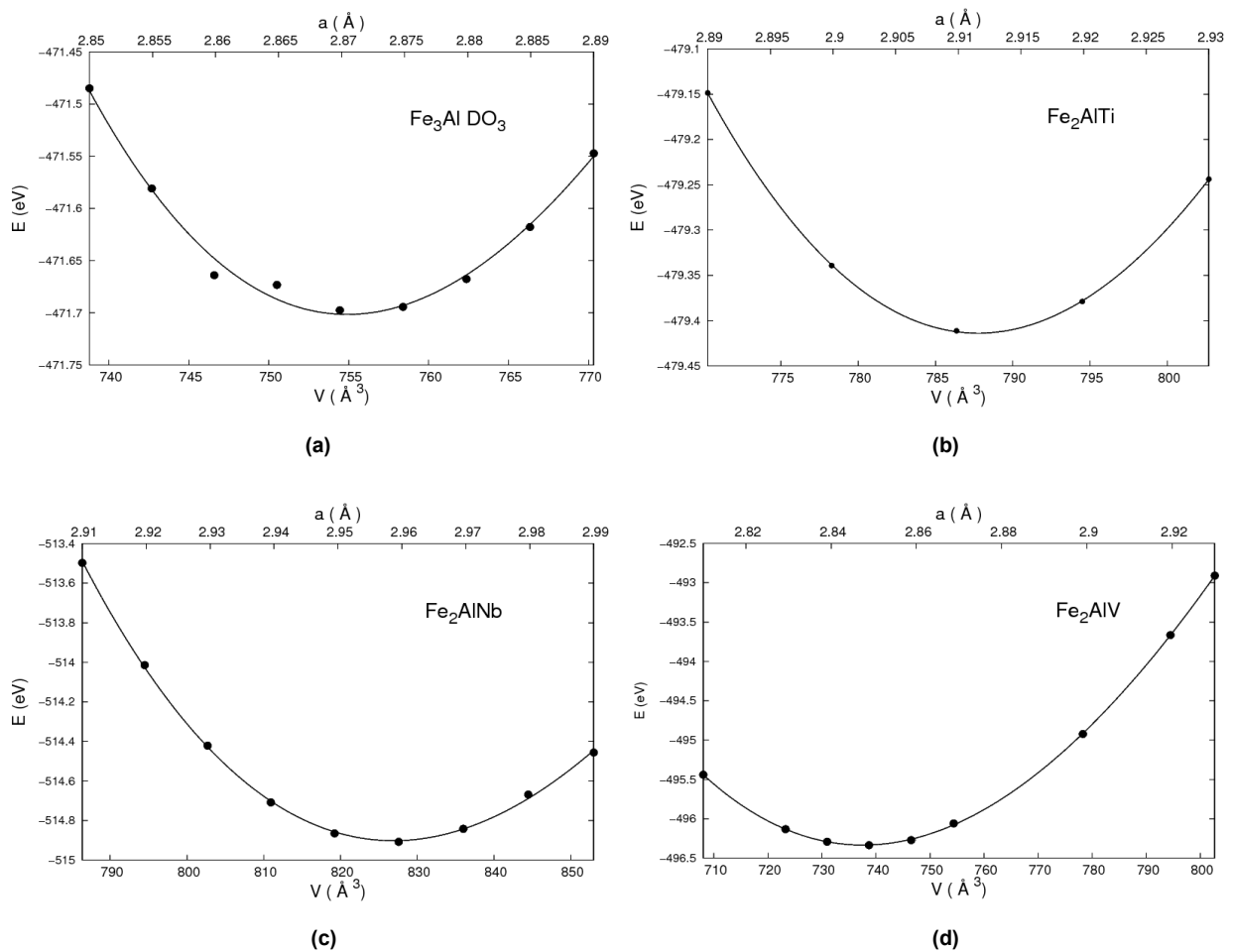


Figura 2.4: Energía en función del parámetro de red para las distintas composiciones tratadas. Los puntos corresponden a los cálculos realizados, la línea al ajuste según la ecuación de estado de Birch-Murnaghan.

Los datos de energía en función del volumen de la celda se ajustan a la ecuación de estado de Birch – Murnaghan para obtener el parámetro de red. La definición de esta ecuación de estado se encuentra en el Apéndice 3, basta decir aquí que es una ecuación de estado para sólidos, y que integrando la presión en función del volumen, se obtiene la energía en función de la misma variable.

La Figura 2.4 muestra estos resultados y en la Tabla 2.2 se transcriben los parámetros de red en comparación con los valores de referencia. Se observa en general un acuerdo aceptable de los resultados aquí presentados con los reportes experimentales.

Una vez encontrado el parámetro de red, se realiza una optimización total de la geometría relajando la geometría de la celda, o lo que es lo mismo, se relajan los vectores de red. La Figura 2.5 muestra un esquema de la estructura obtenida para cuatro capas. El procedimiento no se repite para las estructuras de seis capas, sino que simplemente se utiliza el parámetro de red encontrado y se realiza sólo la optimización de la geometría de la celda. En la Tabla 2.2 se muestran los valores de la energía por átomo obtenida después de la relajación, para 4 y 6 capas. Los valores son meramente comparativos, y la única conclusión que puede obtenerse de la igualdad es que no hay implicancias estructurales al aumentar el número de capas en el modelo. En otras palabras, ambos modelos (el de 4 y el de 6 capas) son equivalentes hasta aquí.

X	Constante de red (Å)		Energía por átomo (eV)	
	Este trabajo	De literatura	4 capas	6 capas
Fe	2,87	2.89 [50] [†] 2.76 [49] [‡]	-7,370	
Nb	2,96	2.91 [20] [†]	-8,045	-8,045
Ti	2,91	-	-7,491	-7,491
V	2,85	2.88 [48] [†] 2.85 [47] [‡]	-7,755	-7,755

Tabla 2.2: Parámetros de red calculados para todos los compuestos L2₁. (†)Trabajo experimental. (‡) Cálculos por primeros principios

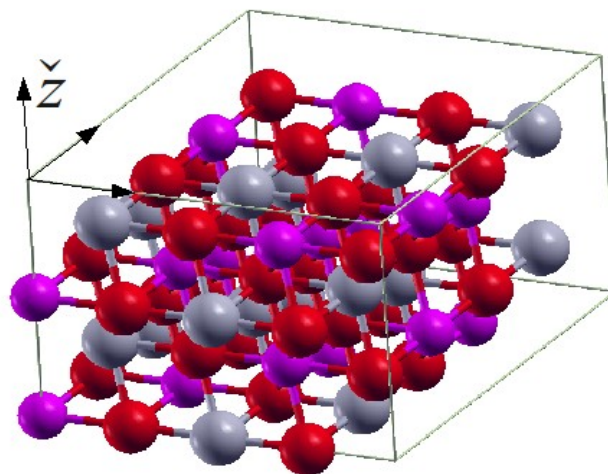


Figura 2.5: Esquema de la supercelda de la estructura L2₁ – D0₃ construida.

2.1.3 Modelo de la superficie

Como se mencionó en el Capítulo 1, VASP está limitado a tratar sistemas con condiciones de contorno periódicas. Para tratar superficies, entonces, deberá adoptarse un modelo que permita tratar la discontinuidad en la dirección normal a la superficie.

La forma estándar de resolver este problema es mediante el método del *slab* [51]. Una vez que se tiene la estructura *bulk* definida, se debe agregar un espacio vacío sobre la capa de átomos que debe convertirse en la superficie. En el caso de este trabajo se requiere que la superficie tenga orientación (110) por lo que el espacio se agrega por sobre la capa de mayor altura (coordenada sobre el eje \hat{z}) en los modelos de 4 y 6 capas.

La forma de generar este espacio es prolongar el vector de red \vec{v}_3 en la medida que deba medir el vacío requerido. Para este trabajo se eligió que el vacío mida 12 Å. Lo que se gana con esta distancia es que a fines prácticos no exista interacción entre un *slab* y sus repeticiones superior e inferior. La Figura 2.6 muestra un esquema de cómo es la estructura que se calcula realmente con este modelo.

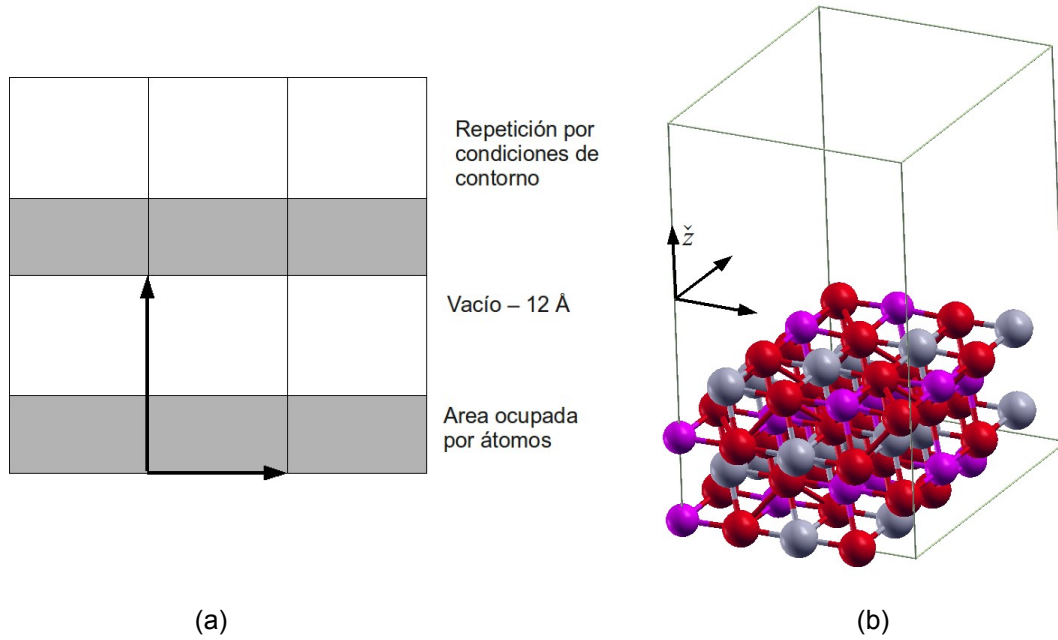


Figura 2.6: Modelo del slab. (a) Esquema de la configuración final. Las flechas indican los vectores de red usados para generar la supercelda. (b) Visualización del slab construido

En VASP, los vectores de red están expresados en el mismo archivo de posiciones en unidades del parámetro de red. Por lo tanto, la prolongación de \vec{v}_3 requiere una sencilla operación. En unidades del parámetro de red, la nueva componente \tilde{z} de \vec{v}_3 es

$$v'_{3,z} = n\sqrt{2} + \frac{12}{a} \quad (2.1)$$

donde se ha adoptado la notación *número, componente* en el subíndice del vector. A su vez, las coordenadas de los átomos deben expresarse en el archivo de posiciones en unidades de los vectores de red, de manera que las coordenadas cartesianas \vec{r} pueden obtenerse simplemente en función de las coordenadas relativas \vec{x} y los vectores de red \vec{v}_α

$$r_i = a v_{\alpha,i} x_\alpha \quad ; \quad 1 \leq \alpha \leq 3 \quad ; \quad i = x, y, z \quad (2.2)$$

Con los vectores de red indicados en la Tabla 2.1, se ve fácilmente que como sólo \vec{v}_3 tiene coordenada \tilde{z} , sólo esa componente de las coordenadas relativas necesitan ser corregidas para el nuevo vector de red. Como la coordenada cartesiana r_z permanece invariable en la generación del *slab*, se obtiene rápidamente la transformación de las coordenadas relativas

$$x'_3 = \frac{v_{3,z}}{v'_{3,z}} x_3 \quad (2.3)$$

Para simular que la superficie está unida al material *bulk* debajo de ella, se restringen los átomos de las capas atómicas inferiores a la geometría del material *bulk*, dejando relajar solo las cápas atómicas superiores.

2.1.4 Detalles computacionales

Con las consideraciones desarrolladas hasta aquí, se construyen las superficies para X=Ti, Nb y V. Se relaja la posición de los átomos para tener la estructura y energía de equilibrio de los átomos del *slab*. Esta vez, se cambia la grilla de puntos-K a 4x4x1 ya que en la dirección \hat{z} la supercelda es mucho más grande y la grilla correspondiente al espacio recíproco debe disminuir su tamaño en esa dirección. Se mantiene la polarización de spin.

2.1.5 Caracterización del modelo

El ejercicio que puede realizarse para la caracterización de las superficies construidas es la medición de la tensión superficial. Si se entiende a dicha cantidad como la energía necesaria para crear la superficie a partir del material *bulk*, puede llegarse rápidamente a que una forma de calcularla es como la diferencia de energía entre la supercelda *slab* y la supercelda *bulk* dividido el área de la superficie. Esta última se calcula tomando el producto vectorial entre los vectores de red \vec{v}_1 y \vec{v}_2 . Si la energía del *slab* E_{slab} y la energía del *bulk* E_{bulk} han sido calculadas para la misma cantidad de átomos o unidades como en el caso de este trabajo, la energía superficial es

$$\sigma = \frac{E_{slab} - E_{bulk}}{A} ; \quad A = a |\vec{v}_1 \times \vec{v}_2| \quad (2.4)$$

Las tensiones superficiales calculadas de esta manera se detallan en la Tabla 2.3. Se observa que las diferencias relativas entre los modelos de 4 y 6 capas son despreciables. Por lo tanto, se puede decir que el modelo ha convergido en función del número de capas y sería posible, por ejemplo, comparar valores de energía de adsorción entre uno y otro modelo.

Notar que la energía o tensión superficial definida en la ecuación (2.4) sí tiene que ver con una diferencia de energías eliminando los errores sistemáticos y las energías de referencia introducida por el uso de los pseudopotenciales, permitiendo darle una interpretación física a esta cantidad.

X	σ 4 capas (J/m ²)	σ 6 capas (J/m ²)	$\Delta \sigma$
Ti	4.731	4.715	0.016
Nb	5.181	5.188	0.007
V	5.591	5.600	0.009

Tabla 2.3: Tensiones superficiales para cada uno de los modelos de 4 y seis capas.

2.2 ADSORCIÓN DE UN ÁTOMO DE C SOBRE ESTRUCTURAS L2₁.

Para estudiar la adsorción de C sobre estas superficies Fe₂AlX se utilizan los modelos de 4 capas desarrollados previamente. El motivo de supercelda elegido es tal que existen en total 64 posibles sitios de adsorción, pudiendo clasificar ocho geometrías distintas, como se indica en la Figura 2.7.

Pueden verse tres tipos de posibles sitios. Los sitios **sobre** se ubican justamente sobre los átomos Fe, Al o X, por lo que sólo contribuyen tres sitios de prueba en la supercelda. Los sitios **hueco** son los que se encuentran sobre los átomos de la primera capa subsuperficial, y contribuyen otros tres sitios de prueba. Los últimos sitios de prueba son los **punte**, que se encuentran en la posición media entre dos átomos de la superficie. Estos contribuyen solo dos sitios de prueba.

Para identificar en forma unívoca los distintos sitios se los nombra anteponiendo el tipo de sitio al átomo que esta inmediatamente debajo del mismo, excepto para los **punte** que se nombran con el par de átomos que unen. Se puede ahora aclarar que solo hay dos sitios **punte** pues lo que sería el **punte Al-X** equivale al sitio **hueco Fe**.

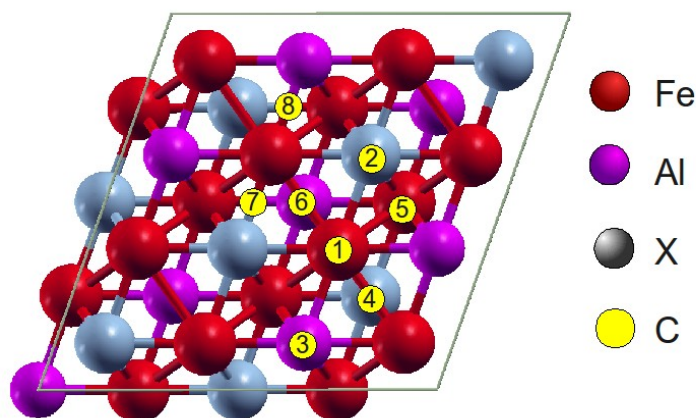


Figura 2.7: Disposición de los átomos de C en la superficie. Los sitios de adsorción considerados son (1) Sobre Fe, (2) Sobre X, (3) Sobre Al, (4) Hueco X, (5) Hueco Fe, (6) Hueco Al, (7) Puente Fe-X, (8) Puente Fe-Al.

Nota. Las uniones observadas son solo un artilugio del software de visualización y no implican ningún tipo de enlace. Sin embargo pueden tomarse de referencia para identificar la subsuperficie de la superficie.

En función de la cantidad de átomos adsorbidos N . La energía de adsorción E_{ads} del átomo sobre la superficie se calcula como

$$E_{ads} = \frac{1}{N} [E_{slab-C} - (E_{slab} + N \times E_C)] \quad (2.5)$$

Donde E_{slab-C} es la energía de la supercelda con el o los átomos de C adsorbidos, E_{slab} es la energía del *slab* construido en la sección anterior, y E_C es la energía del átomo de C aislado como se calculó en el Apéndice 1.

2.2.1 Adsorción de un átomo de C

Para cada uno de los sitios de prueba marcados en la Figura 2.7 se sitúa un átomo de C a aproximadamente 1 Å del plano superficial. Las configuraciones así armadas se hacen relajar para obtener la posición y la energía de equilibrio del átomo sobre la superficie.

Los resultados se encuentran detallados en la Tabla 2.4. Como primera observación, se han detectado posiciones de equilibrio ya que algunos átomos de C han migrado de su posición de prueba hacia estas posiciones de equilibrio. Debe recordarse que no puede interpretarse esta migración como movimiento o difusión, sino como un reacomodamiento (no hay escala temporal involucrada). La misma información se resume en forma gráfica en la Figura 2.8.

Del diagrama de barras se pueden obtener tendencias para cada tipo de sitio en cuanto a la estabilidad de los mismos. El sitio **hueco Al** es en todos los casos el sitio más estable en el sentido de que cuando se lo utiliza como sitio de prueba el átomo de C no presenta migración, siendo su energía la más baja de entre el resto de los sitios que se presentan como posición de equilibrio. Más aún, cuando se utiliza como sitio de prueba los sitios **sobre Fe** y **puente Fe-X**, el átomo de carbono migra al **hueco Al** en todos los casos. Otros sitios de prueba presentan migración hacia el sitio **hueco Al**, lo que indica que puede haber un pozo de potencial situado en esta posición. El único caso de duda es para el sitio de prueba **puente Fe-Al**, pues en el caso de X= V el C migra al **hueco Al**, pero en el caso de X= Ti migra al **hueco X**. Este comportamiento se explica en que en este caso la energía de adsorción del C en el hueco Al es similar a la correspondiente al hueco X, con lo que hay una competencia entre ambos sitios. Para terminar de comprender este comportamiento es necesario hacer un relevamiento de las barreras de potencial en los diferentes caminos, lo cual escapa al alcance de este trabajo.

En la Tabla 2.5 se muestran las distorsiones δ en las distancias D entre dos átomos de Fe (Fe-Fe) o entre dos átomos X (X-X) en las inmediaciones del C adsorbido calculadas como

	V		Nb		Ti	
	Eads (eV)	Posición Final	Eads (eV)	Posición Final	Eads	Posición final
Sobre Fe	-9,42	Hueco Al	-9,57	Hueco Al	-9,39	Hueco Al
Sobre Al	-8,91	Hueco V	-8,93	Hueco Nb	-4,69	No migra
Sobre X	-5,56	No migra	-5,26	No migra	-4,94	No migra
Puente Fe-X	-9,43	Hueco Al	-9,57	Hueco Al	-9,39	Hueco Al
Puente Fe Al	-9,42	Hueco Al	-8,03	Puente Fe-Nb	-9,06	Hueco Ti
Hueco Al	-9,43	No migra	-9,56	No migra	-9,39	No Migra
Hueco X	-8,91	No migra	-8,93	No Migra	-9,39	No migra
Hueco Fe	-8,92	Coplanar	-8,56	Coplanar	-8,65	Coplanar

Tabla 2.4: Energías de adsorción de C sobre las superficies L21. Se detallan también las posiciones de equilibrio para las distintas posiciones de prueba.

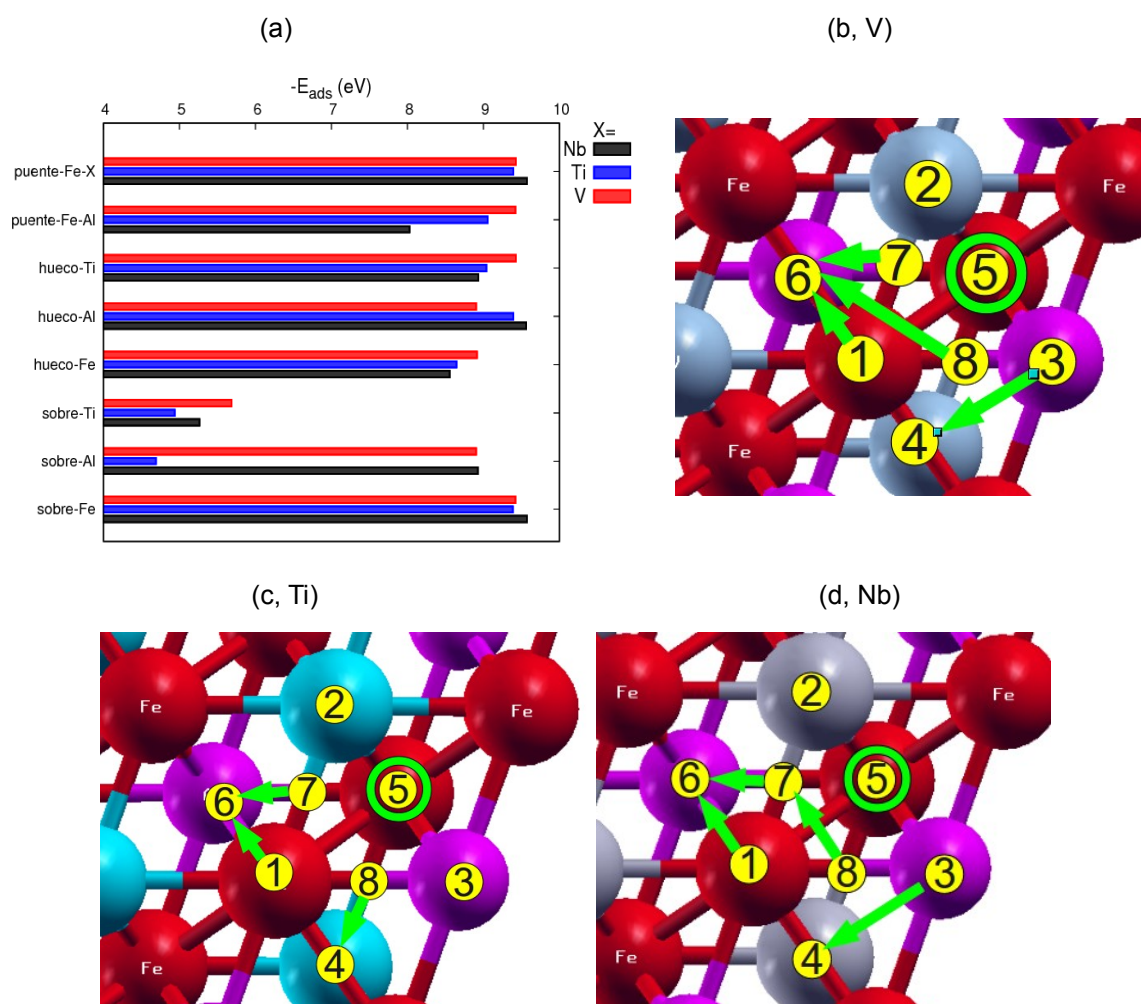


Figura 2.8: (a) Comparación entre las energías de adsorción para las distintas estructuras Fe_2AlX en función de la posición de prueba. Resumen gráfico del esquema de migraciones observado. (b) $\text{X}=\text{V}$, (c) $\text{X}=\text{Ti}$, (d) $\text{X}=\text{Nb}$. Referencias de los sitios de adsorción: (1) sobre Fe, (2) sobre X, (3) sobre Al, (4) hueco X, (5) hueco Fe, (6) hueco Al, (7) puente Fe-X, (8) puente Fe-Al.

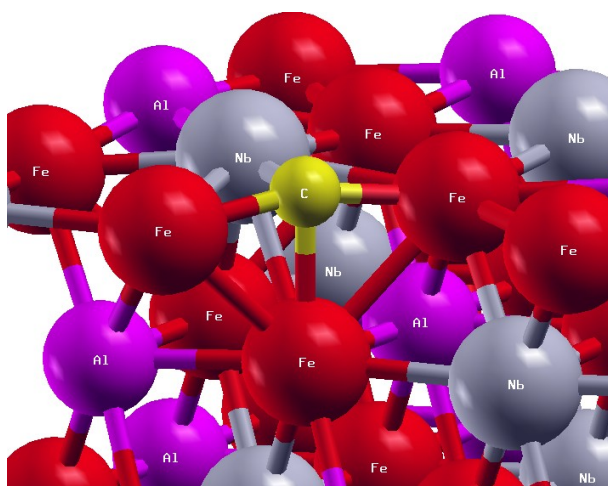


Figura 2.9: Posición coplanar del átomo de C en la superficie Fe_2AlNb

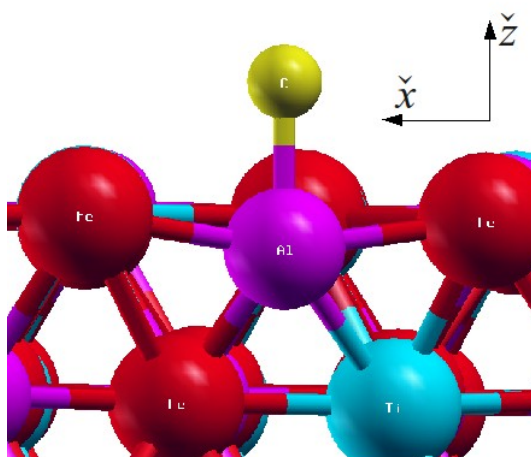


Figura 2.10: Posición final del C en el caso sobre Al en $\text{X}=\text{Ti}$.

$$\delta = \frac{D_{\text{ads}} - D_{\text{libre}}}{D_{\text{libre}}} \quad (2.6)$$

Donde los subíndices *ads* y *libre* corresponden al estado con el C adsorbido y la superficie libre, respectivamente. Como es de esperar, en todos los casos el C tiende a disminuir las distancias entre él y los átomos afines al mismo. El caso del Ti es una excepción pues se esperaría que la distorsión siga la misma tendencia, aunque el comportamiento es contrario.

El sitio **huevo Fe** es otro caso interesante, puesto que en todos los casos el átomo de C termina en una posición coplanar con la capa superficial, como se observa en la Figura 2.9 para el ejemplo de $\text{X}=\text{Nb}$. La Tabla 2.6 muestra la distorsiones $\Delta\alpha$ angulares generadas por la adsorción de C en este sitio calculadas como

$$\Delta\alpha = \frac{\alpha_{\text{ads}} - \alpha_{\text{libre}}}{\alpha_{\text{libre}}} \quad (2.7)$$

	V		Nb		Ti	
	Fe-Fe	X-X	Fe-Fe	X-X	Fe-Fe	X-X
Superficie libre	2,9	3,91	3,14	4,33	3,13	4,03
Con C adsorbido	2,85	3,03	2,89	3,07	2,93	4,26
Distorsión	-0,02	-0,22	-0,08	-0,29	-0,06	0,06

Tabla 2.5: Distorsión en las distancias interatómicas para el sitio huevo Al

X	Nb		Ti		V	
	Fe-Fe-Fe	X-Fe-Al	Fe-Fe-Fe	X-Fe-Al	Fe-Fe-Fe	X-Fe-Al
Superficie libre	92,08	69,36	91,62	70,32	91,71	69,45
Con C adsorbido	90,45	84,73	92,56	86,83	90,68	83,62
Distorsión	-0,02	0,18	0,01	0,19	-0,01	0,17

Tabla 2.6: Distorsión angular provocada por la adsorción de C en el sitio huevo Fe.

Donde los subíndices *ads* y *libre* llevan la misma connotación que para la ecuación (2.6). Se observa que la presencia de C en este sitio tiende a que el ángulo del enlace Fe-Fe-Fe entre los Fe primeros vecinos entre sí evolucione hacia la configuración del *bulk* (90°) excepto para el caso X-Ti en donde se tiende a abrir el enlace.

Los sitios **sobre X** en todos los casos se presentan como posiciones de equilibrio, aunque la energía de adsorción de estos sitios es la menor (menos negativa) comparada con los otros casos.

El sitio **sobre Al** para los casos X=Nb,V migra hacia el sitio **hueco-X**, pero en el caso X=Ti no hay migración. Energéticamente, el sitio en cuestión se ve desfavorecido con una energía de adsorción menor (menos negativa) que en los otros dos. Por otro lado, como se observa en la Figura 2.10, en esta configuración se genera una distorsión sobre la superficie tal que el átomo de Al se ve forzado hacia la subsuperficie. El ángulo del enlace Fe-Al-Fe en este caso cambia de 179.9° a 163.5° y la distancia Al-C de equilibrio es 1.9 Å.

2.3 FORMACIÓN DE TRÍMEROS

Con la motivación de investigar la dependencia en la energía de adsorción con la cobertura de la superficie, se estudia la posibilidad de formación de estructuras de C sobre los modelos de cuatro capas construidos con anterioridad. El primer paso en este camino se realiza considerando la posibilidad de formar trímeros de C sobre estas superficies.

El concepto aplicado aquí es que tal vez la interacción entre los átomos de C puede modificar el mapa de sitios estables que se esbozó en la sección anterior. La afinidad del C por ciertos sitios puede cambiar si la superficie se encuentra distorsionada por la presencia de otro átomo de C.

La forma de modelar la posible formación de trímeros es colocando tres átomos de C cada uno en alguno de los sitios de equilibrio encontrados, es decir, sobre los **hueco** y en los **sobre X**. En algunas ocasiones se utilizan también los sitios **punto** por proximidad a los sitios de equilibrio.

Para poder hacer un seguimiento y caracterización de las estructuras de prueba, se las denomina concatenando la forma abreviada de los sitios que la conforman. Así, por ejemplo la estructura de la Figura 2.11 se denomina **Ti-hAl-Fe** en abreviatura de **sobre Ti – hueco Al – sobre Fe**.

Un caso particular lo presenta la combinación **hFe-hAl-pFeX** pues presenta tres orientaciones geométricamente distintas, como se muestra en Figura 2.12. Para identificar entre las tres posibilidades se le agrega un índice que identifica de manera unívoca la posición del sitio **pFeX** como se define en la misma figura.

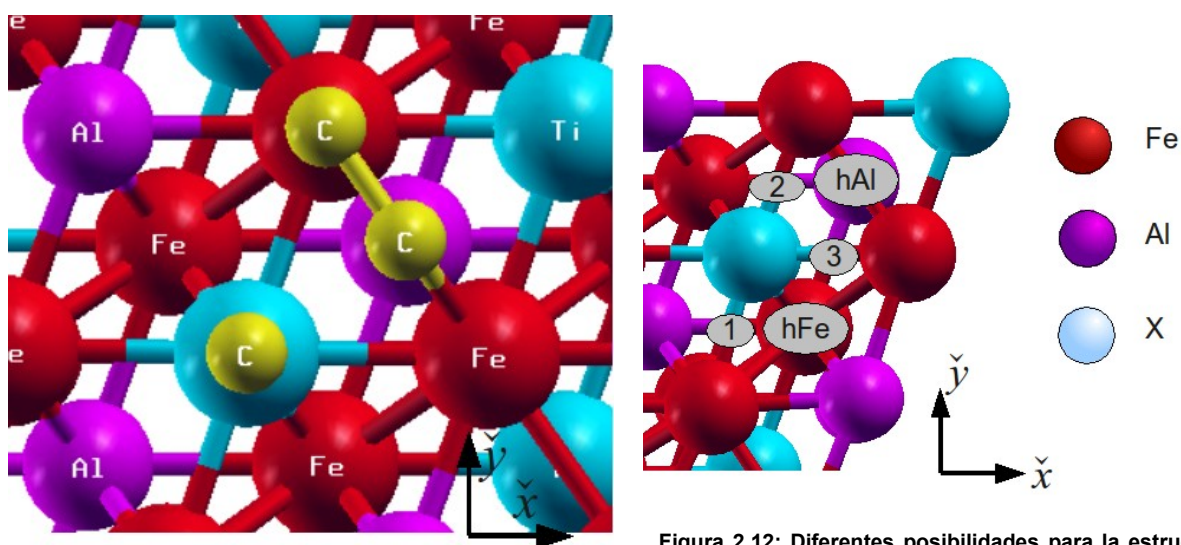


Figura 2.11: Estructura de prueba para el estudio de la formación de trímeros sobre Fe₂AlTi

Figura 2.12: Diferentes posibilidades para la estructura hFe-hAl-pFeX. Para distinguir entre ellas se agrega el índice correspondiente a la posición de pFeX

Se ensayan en total diez estructuras de prueba para cada X, que se construyen colocando los átomos de C en los respectivos sitios a 1 Å de la superficie. Los detalles computacionales son los mismos que se utilizaron en la sección anterior. La energía de adsorción se calcula con la ecuación (2.5) utilizando $N=3$.

La Tabla 2.7 muestra las energías de adsorción calculadas para estas estructuras junto con la denominación de la estructura de equilibrio en los casos en que la estructura final constituye un trímero. El criterio para determinar si el trímero se ha formado o no es que los átomos de C deben estar localizados en sitios contiguos. En todo caso, sería necesario un estudio de la densidad electrónica de las configuraciones para discernir que tipo de unión hay entre los átomos de C y la superficie, es decir, con estos resultados no queda claro si los átomos de C están enlazados en forma covalente entre sí y adsorbidos a la superficie o si se mantienen en su forma atómica. En los casos en los que se indica "Ninguna" como estructura final, es donde no se observa formación de trímeros sino solamente de dímeros o formación de sitios de adsorción independientes. Las celdas de la tabla que están marcadas en gris corresponden a estructuras para las que el cálculo no convergió correctamente y por lo tanto no serán tenidas en cuenta en el análisis.

No se observa una tendencia en la dependencia de las energías de adsorción con los sitios de prueba o el sistema de prueba. En la Figura 2.13 se muestra gráficamente la información de las energías de adsorción para los distintos sistemas.

Sin embargo, se han identificado algunas estructuras que se repiten sistemáticamente como situación de equilibrio, es decir, varias estructuras de prueba migran hacia esta estructura final. El caso más extremo se encuentra en las estructuras de forma **hFe-pFeX-hAl**, ejemplificado en la Figura 2.14 para el caso de X=Ti.

Un ejemplo donde no se forma un trímero es el de la Figura 2.15 para el caso de X=Nb. Sin embargo resulta de interés que se ha formado un dímero y el átomo de C restante se ha posicionado en **hueco Al** pero en posición coplanar con la superficie. Es evidente que la presencia de los átomos de C vecinos han afectado el comportamiento de este sitio ya que con la superficie libre el **hueco-Al** no era coplanar con la misma.

Combinación inicial	Nb		V		Ti	
	Eads (eV)	Estructura final	Eads (eV)	Estructura Final	Eads (eV)	Estructura Final
hFe-hAl-pFeAl			-8,59	Ninguna	-8.88	Ninguna
hFe-hAl-pFeX1			-9,02	Ninguna	-8.88	Ningun (dímero)
hFe-hAl-pFeX2	-8,86	hNb-pFeNb-hFe	-8,97	hFe-B-HAl	-8.91	BFeX-X-BFeX
hFe-hAl-pFeX3	-8,86	Ninguna	-8,84	Ninguna	-8.70	Ninguna
hFe-hAl-Fe	-8,85	hNb-pFeNb-hFe	-8,95	hFe-pFeV-hAl		
X-hAl-pFeX	-8,84	hNb-pFeNb-hAl	-8,88	hFe-pFeV-hAl	-8.91	HFe-pFeTi-HAl
X-hAl-Fe	-8,84	hNb-pFeNb-hFe	-8,83	hFe-pFeV-hAl	-8.87	HFe-pFeTi-HAl
X-hFe-pFeAl	-8,72	Ninguna	-8,69	hFe-pFeAl-hV	-8.91	HFe-pFeTi-HAl
X-hFe-pFeX	-8,86	pFeNb-Nb-pFeNb	-8,96	HFe-pFeV-HAl		
X-hFe-Fe	-8,67	Trímero en HFe.	-8,35	Ninguna		

Tabla 2.7: Resultados para la relajación de trímeros sobre las superficies L21.

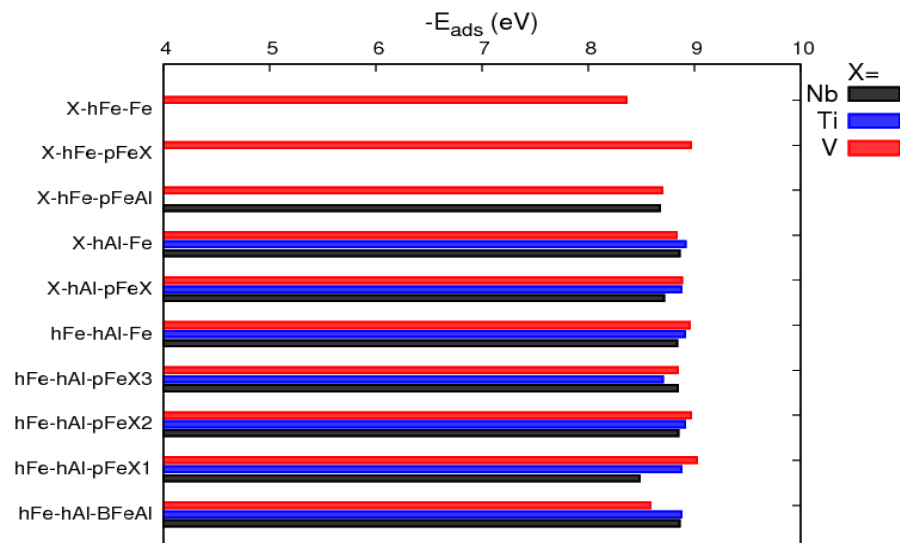


Figura 2.13: Resumen y comparación de las energías de adsorción para los trímeros.

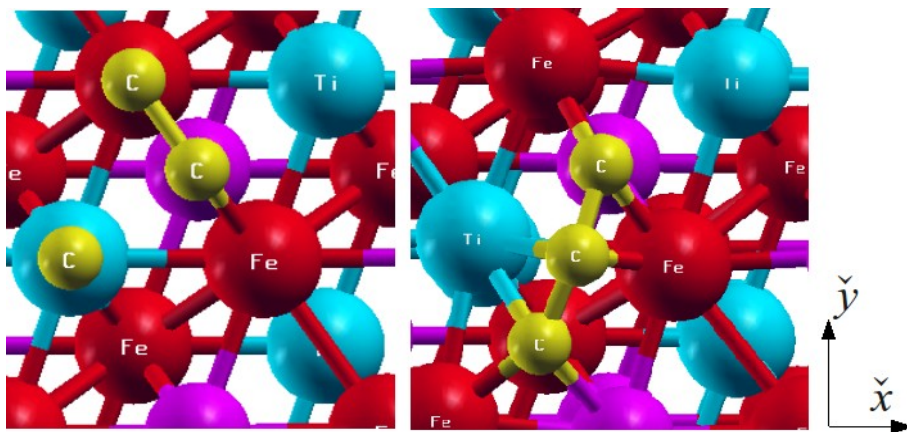


Figura 2.14: Esquema de la migración presentada en el sistema X-hAl-Fe que finaliza en hFe-pFeX-hAl. La figura a la izquierda corresponde con la estructura de prueba mientras que la de la derecha es el sistema relajado. Se observa que la migración de los átomos de C es extrema.

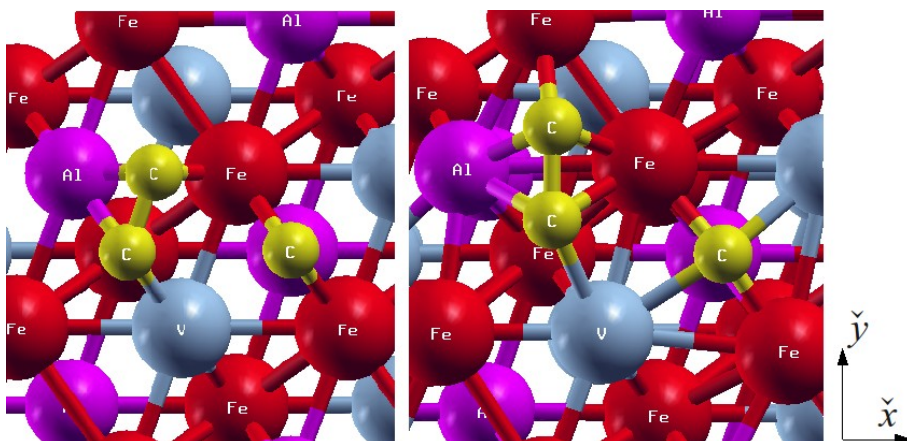


Figura 2.15: Esquema de la migración presentada en el sistema hFe-hAl-hFeAl1 que finaliza en un dímero + hueco Al. Izquierda: estructura de prueba. Derecha: Estructura relajada.

2.4 GRANDES COBERTURAS DE LA SUPERFICIE

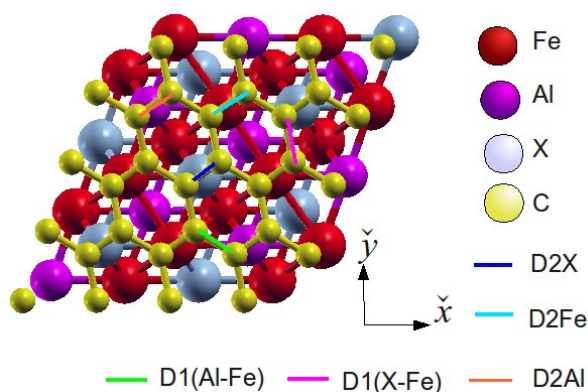
Como se dijo al inicio de este estudio, estos modelos de superficie poseen en total 64 sitios de adsorción por supercelda, contando todos los **sobre**, los **hueco** y los **punte**, como se puede ver en la Figura 2.7.

El próximo paso en este estudio es medir la energía de adsorción para coberturas aún más grandes que las que se han intentado hasta ahora. Tomando como variable la fracción de sitios ocupados respecto de los disponibles (monolayers – ML), se generan estructuras de prueba con 0.25, 0.375, 0.5, 0.75 y 1 ML de ocupación, respectivamente 16, 24, 32, 48 y 64 sitios ocupados.

Para 0.25 ML se consideraron dos posibles situaciones, una estructura de prueba A donde todos los átomos de carbono ocupan sitios **sobre**, y otra B donde todos los átomos de C ocupan sitios **hueco**. Lo mismo ocurre para 0.375 ML. Estas estructuras de prueba se construyen agregando átomos de C a la estructura con 0.25 ML B. Para 0.375 ML A se ocupan además los sitios **sobre Fe** mientras que para B se ocupan los sitios **sobre X** y **sobre Al**. Para 0.5 ML quedan cubiertos todos los sitios **sobre** y todos los sitios **hueco**. En 0.75 ML se cubren todos los sitios **punte** más los **sobre Fe**.

En todos los casos los átomos de C se sitúan a 1 Å de la superficie. La relajación se realiza con los mismos parámetros de cálculo que se utilizaron anteriormente.

La estructura de equilibrio para 0.5 ML en todos los casos resulta en configuraciones similares a la que se muestra en la Figura 2.16. Una capa de átomos de C con estructura similar a la del grafito se forma sobre la superficie de la supercelda. La Tabla 2.8 muestra las distancias entre átomos de C según los átomos que se encuentren inmediatamente debajo del segmento medido, como se indica en la referencia de la Figura 2.16.



X	D1AlFe	D1XFe	D2X	D2Fe	D2Al
Nb	1,53	1,52	1,43	1,49	1,43
Ti	1,61	1,53	1,77	1,63	1,53
V	1,57	1,56	1,37	1,4	1,36

Tabla 2.8: Distancias en Å de caracterización de la lámina simil-grafito.

Figura 2.16: Estructura final para 0.5 ML. Una lámina de características similares al grafito se forma sobre la superficie.

Otro caso interesante es el de 0.25 ML, pues en todos los casos se repite que para la estructura de prueba A se forman sobre la superficie estructuras de dos y tres átomos, mientras que para la configuración de prueba B ocurren severas distorsiones y reestructuración de la superficie. Como se observa en la Figura 2.17 para el ejemplo del Ti, algunos átomos de la capa superficial presentan migración hacia el exterior del *slab*.

Los casos de 0.75 y 1 ML resultaron no converger adecuadamente por lo que no se consideran en este análisis. Más precisamente lo que ocurrió en todas las pruebas para estos casos es que los átomos de C interactúan con la repetición superior del *slab*, por lo que no se puede considerar estos casos.

La Figura 2.18 muestra las energías de adsorción obtenidas en función de la cobertura de la superficie. Para 0.015 ML (1 átomo de C) y 0.05 ML (3 átomos) se incluyen todos los valores calculados para las distintas configuraciones de prueba. No es posible distinguir una tendencia en estas energías de adsorción, siendo los tres sistemas muy similares.

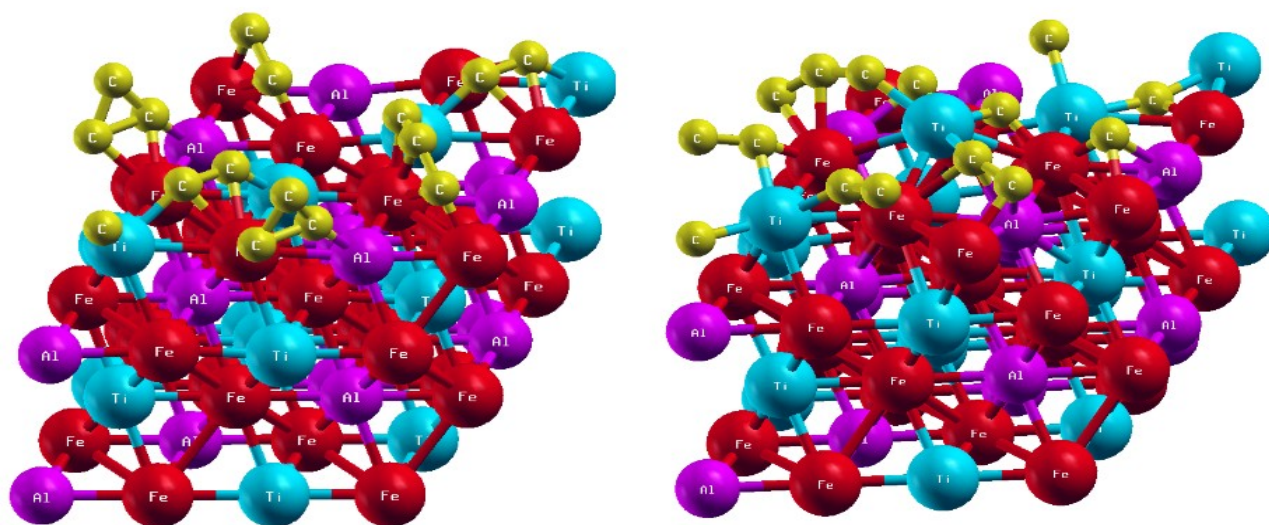


Figura 2.17: Estructuras relajadas para 0.25 ML. Izquierda: Estructura de prueba A. Derecha: Estructura de prueba B. Se observa migración de átomos de Ti y de Fe hacia el exterior de la superficie.

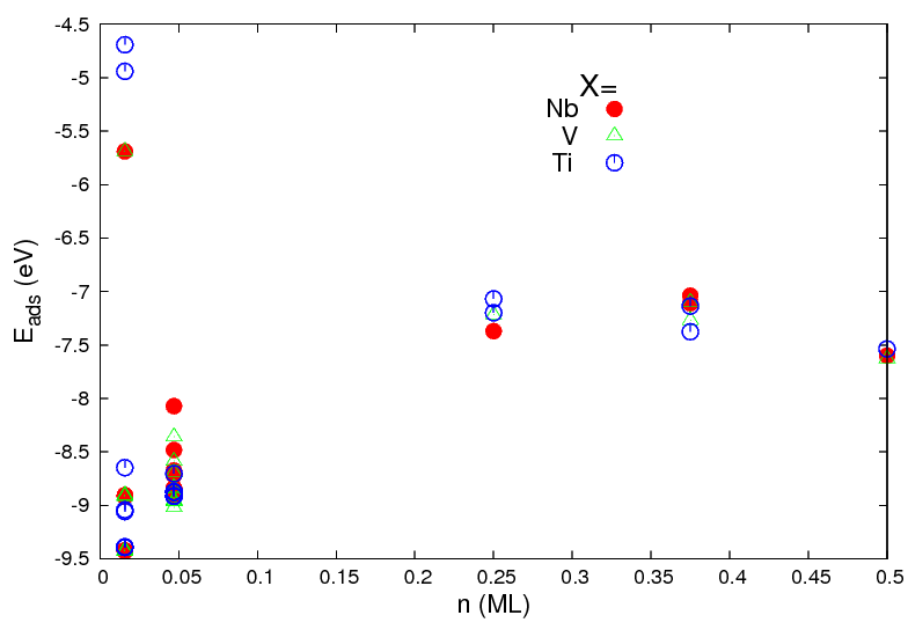


Figura 2.18: Diagrama de energías de adsorción en función de la cobertura de la superficie en ML.

CAPÍTULO 3: ABSORCIÓN DE C EN SUPERFICIES L2₁

Con el objetivo de entender el comportamiento de los compuestos considerados en el Metal Dusting, deben considerarse los distintos pasos en el proceso de incorporación de C a la superficie. Habiendo establecido algunas características de la adsorción de carbono, es relevante conocer los sitios donde el C puede alojarse en la zona superficial.

Con ese contexto, en este capítulo se calculan las energías de absorción de un átomo de C en los *slab* de 6 capas para las composiciones Fe₂AlX con X=Ti,Nb y V construidos en el capítulo anterior.

3.1 MODELO ABSORCIÓN

La geometría del sistema determina varios tipos de sitios octaédricos donde el C puede alojarse. Se los divide en dos grupos, cuya geometría se esquematiza en la Figura 3.1.

Los sitios **v** tienen su plano medio paralelo a la superficie (110) (la diagonal mayor es perpendicular a esta superficie) y los átomos que componen dicho plano medio están contenidos en la capa subsuperficial. Se tienen dos composiciones, que se denominan **222** y **411** por conformarse de dos átomos de cada especie o cuatro de Fe uno de Al y uno de X, respectivamente. A su vez, los sitios **v-222** pueden tener dos orientaciones distintas, denominándose **a** si los átomos de Al forman una perpendicular a la superficie, o **b** si es los átomos X forman esa perpendicular. Por ejemplo entonces el sitio marcado con el cuadrilátero verde en la Figura 3.1 recibe la denominación **va-222** mientras que el marcado con cuadrilátero azul se denomina **v-411**. Para estos octaedros el sitio octaédrico se ubica en la capa subsuperficial.

Los sitios **h** en cambio tienen una de las caras contenidas en el plano (110) . Al igual que para los sitios **v**, las composiciones posibles son **222** o **411**, pero en este caso son los sitios **411** los que pueden tener distintas orientaciones, recibiendo la nomenclatura análoga al caso de los sitios **h** según sea el átomo de Al o el de X el que se encuentre en la superficie. Así, el tetraedro marcado con el triángulo verde en la Figura 3.1 recibe la denominación **ha-411**. En estos casos, el sitio octaédrico queda localizado entre las capas superficial y subsuperficial.

La disposición de los sitios se repite en cada capa atómica. Si se toma como capa 1 a la capa superficial y numerando las capas en forma ascendente hacia la zona del cristal, los sitios octaédricos **h** descritos anteriormente quedan localizados entre las capas 1 y 2. Se toma esta denominación también para los sitios **v** a pesar de que estos en realidad quedan localizados en la capa 2. Sitios octaédricos con la misma denominación se encuentran entre las capas 2 y 3, para sumar un total de 12 sitios por superficie.

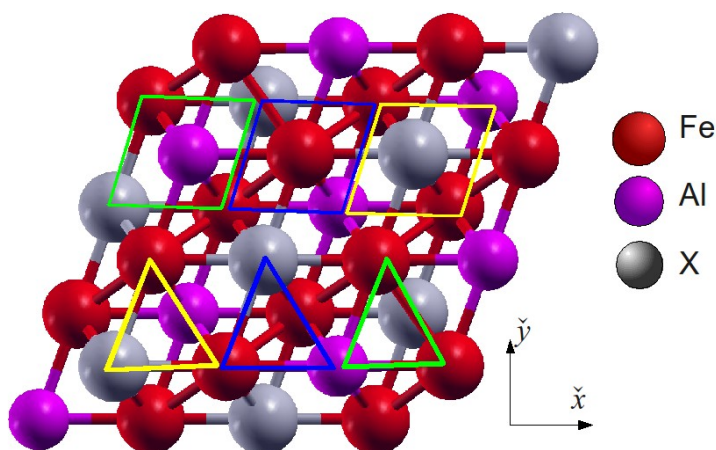


Figura 3.1: Esquema de las posiciones de los sitios de absorción en relación a la superficie (110) . Los triángulos marcan la posición de los átomos de los tetraedros **h** en la superficie. Los rectángulos marcan la posición de los átomos del plano medio de los tetraedros **v** en la capa subsuperficial. Contorno verde: orientación **a**, contorno amarillo: orientación **b**.

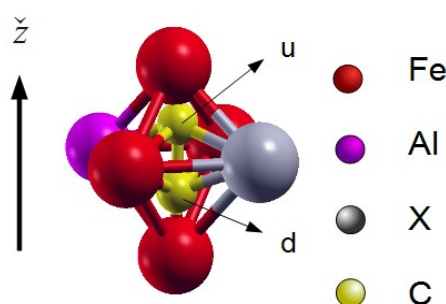


Figura 3.2: Posiciones superior (u) e inferior (d) para los átomos de C en el octaedro v-411

Para las configuraciones de prueba, los átomos de C se sitúan en dos posiciones iniciales distintas en las inmediaciones de cada uno de los sitios octaédricos definidos. Las posiciones ensayadas se encuentran sobre alguna diagonal que une dos átomos de Fe, como se esquematiza en la Figura 3.2. Respectivamente, las posiciones se denominan **u** o **d** según se encuentren por sobre (hacia la superficie) o por debajo del plano medio del octaedro. De esto se exceptúa el caso de $X=Ti$, para el cual sólo se usa la condición inicial **d**.

Las estructuras de prueba así construidas sobre la base de los *slab* de seis capas disponibles, se relajan considerando polarización de spin y una grilla de $4 \times 4 \times 1$ puntos-K.

Poniendo como hipótesis que en los alcances de este trabajo se considera absorción de un solo átomo de C, la energía de absorción E_{Abs} del átomo de C en el *slab* se calcula como

$$E_{Abs} = E_{slab-C} - (E_{slab} + E_C) \quad (3.1)$$

Donde E_{slab} es la energía del *slab* libre, E_C es la energía del átomo de C aislado así como se calculó en el Apéndice 1 y E_{slab-C} es la energía de las superceldas construidas en este capítulo.

3.2 RESULTADOS

Las energías de absorción calculadas según (3.1) se detallan en el Apéndice 2. En la Figura 3.3 se resumen estos resultados en forma comparativa para los distintos elementos y las distintas configuraciones iniciales.

Las energías de absorción para los casos **u** y **d** en $X=Nb$ y V coinciden debido a que la posición final del átomo de C coincide en todos los casos para ambas posiciones iniciales. El C se sitúa en el centro geométrico del octaedro como se ilustra en la Figura 3.4.

La absorción definida con la ecuación (3.1) es más fuerte en el intermetálico con $X=Ti$ que en los otros dos casos, esto es, la energía de absorción es más negativa en ese caso. Y para todos los sitios. Esto puede entenderse en términos de que el Ti es un mejor formador de carburos y se espera que su presencia aumente la afinidad del C con el compuesto.

En los niveles 1-2 los sitios **h** son claramente más favorables para la absorción de C pues la energía de absorción es más negativa que para los sitios **v**. La tendencia se pierde en la capa 2-3 ya que las energías de absorción son comparables entre todos los sitios. Sólo en el caso del V el sitio **ha-411** permanece como el más favorable al pasar de la capa 1-2 a la 2-3.

Como se muestra en la Figura 3.4, al pasar de la capa 1-2 a la 2-3 la energía de absorción se hace menos negativa, es decir que los sitios 1-2 son más favorables que los de las capas inferiores para alojar el C. Sin embargo, se presenta una excepción interesante para la composición con Ti. En ese caso las energías de absorción en los sitios **v** no difieren al pasar de una capa a la otra, aunque si son mucho más favorables los sitios **h** de la capa mas superficial.

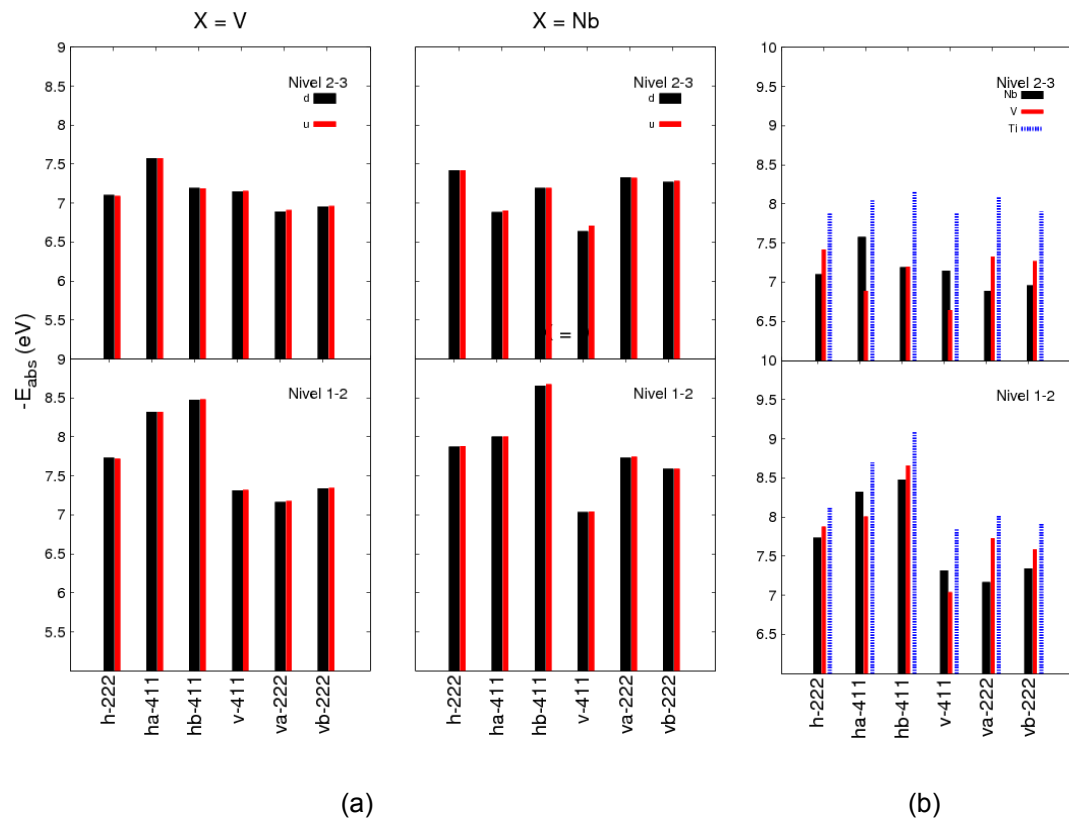


Figura 3.3: Resumen gráfico de energías de Absorción . Se grafica con el signo opuesto al resultado. (a) Comparación entre las condiciones iniciales u y d para Nb y V. (b) Comparación de las energías de absorción en los distintos sitios para las distintas composiciones.

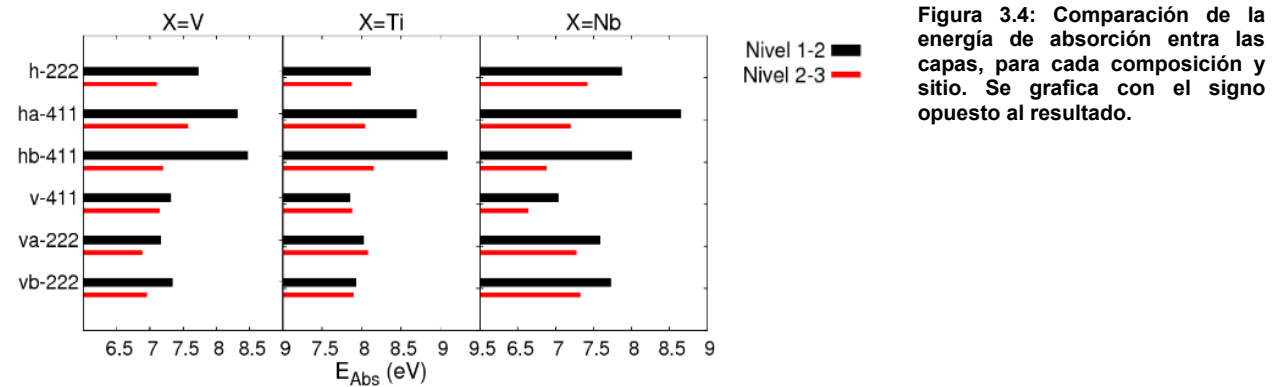


Figura 3.4: Comparación de la energía de absorción entre las capas, para cada composición y sitio. Se grafica con el signo opuesto al resultado.

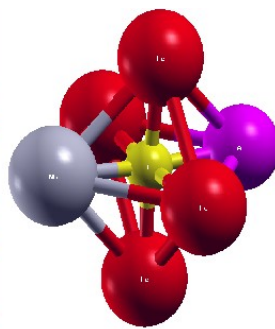
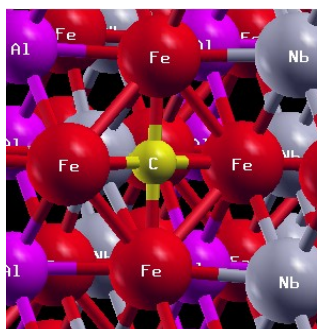


Figura 3.5: Geometría final de los octaedros con la presencia del átomo de C para X=Nb. Derecha: 2-3 v-411 . Izquierda: 1-2 v-411

En otro paso para caracterizar el estado de equilibrio de los átomos de C en los sitios octaédricos considerados, se midieron las distorsiones en el volumen δ_V del octaedro que aloja al átomo de C.

$$\delta_V = \frac{V_{\text{sitio}} - V_o}{V_o} \quad (3.2)$$

Donde V_{sitio} es el volumen del octaedro con el C alojado y V_o es el volumen del octaedro en la superficie en equilibrio*. Los datos de la distorsión así calculada se detallan en el Apéndice 2. En la Figura 3.6 se muestran las distorsiones para los sitios d. No se puede obtener una tendencia en este parámetro, pero a grandes rasgos puede decirse que las distorsiones en el caso de X=Ti son más homogéneas en el sentido de que los valores de distorsión son similares en cierto grupo de sitios. Hay una considerable cantidad de casos en los que el signo de la distorsión se invierte al pasar del nivel 1-2 al nivel 2-3. También son interesantes las grandes distorsiones en los casos **1-2 ha 411** para X=Nb y X=Ti. La razón de estas grandes distorsiones es que el Al está en la superficie y por lo tanto es fácilmente apartado de la misma, como se muestra en la Figura 3.7.

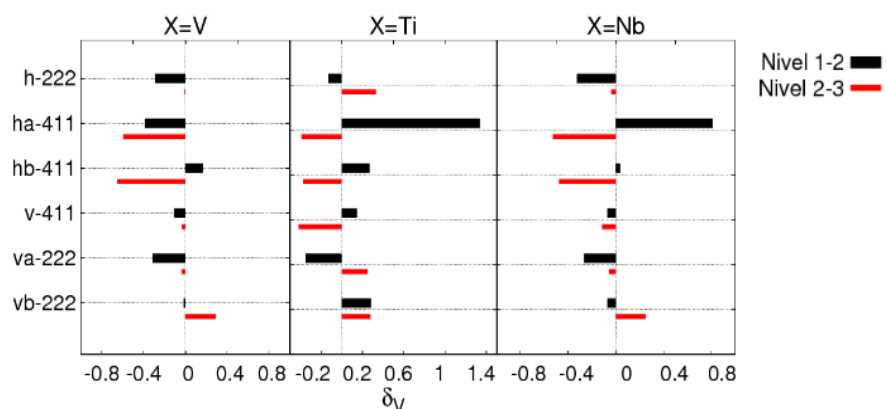


Figura 3.6: Distorsión en el volumen de los octaedros para los distintos en los sitios d.

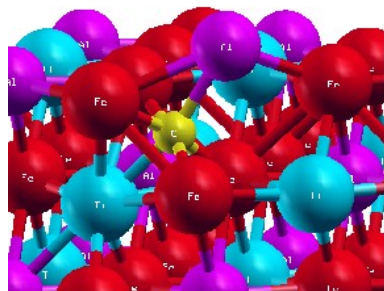


Figura 3.7: 1-2 ha411 para Fe₂AlTi. Se observa como el Al es fácilmente apartado de la superficie provocando grandes distorsiones.

3.3 COMPARACIÓN CON LOS RESULTADOS DE ADSORCIÓN

Para poder hacer alguna consideración sobre las implicancias de los resultados aquí presentados, es necesario integrarlos con los resultados de adsorción obtenidos en el capítulo anterior. La Figura 3.8 muestra la superposición de todos los datos.

Debe tenerse en cuenta en primera instancia que las energías de absorción fueron obtenidas para un solo átomo de C, mientras que los datos de adsorción se obtuvieron en un rango de ocupaciones de la superficie. Sin embargo, parece evidente que la composición con Ti se comporta de manera diferente a las otras dos composiciones, a explicarse inmediatamente.

♦ La medición de los volúmenes se explica en el Apéndice 2.

Para bajas coberturas de la superficie (uno y tres átomos de C) los sitios de absorción aquí estudiados se ven energéticamente desfavorecidos puesto que la energía de adsorción es más negativa que la energía de absorción. Las diferencias entre algunos sitios puede llegar a ser de medio eV o más, siendo entonces la adsorción de C la situación más favorecida.

A coberturas altas, las diferencias no son tan pronunciadas, pero aún así, en los casos de X=V y X=Nb, siempre hay algún sitio de adsorción que predomina energéticamente sobre los sitios de absorción. Para el Ti en cambio, a grandes coberturas de la superficie los sitios de absorción se ven favorecidos como locación de un átomo de C. Esto implica que exista una fuerza impulsora para que los C que han saturado la superficie migren hacia el sitio de absorción.

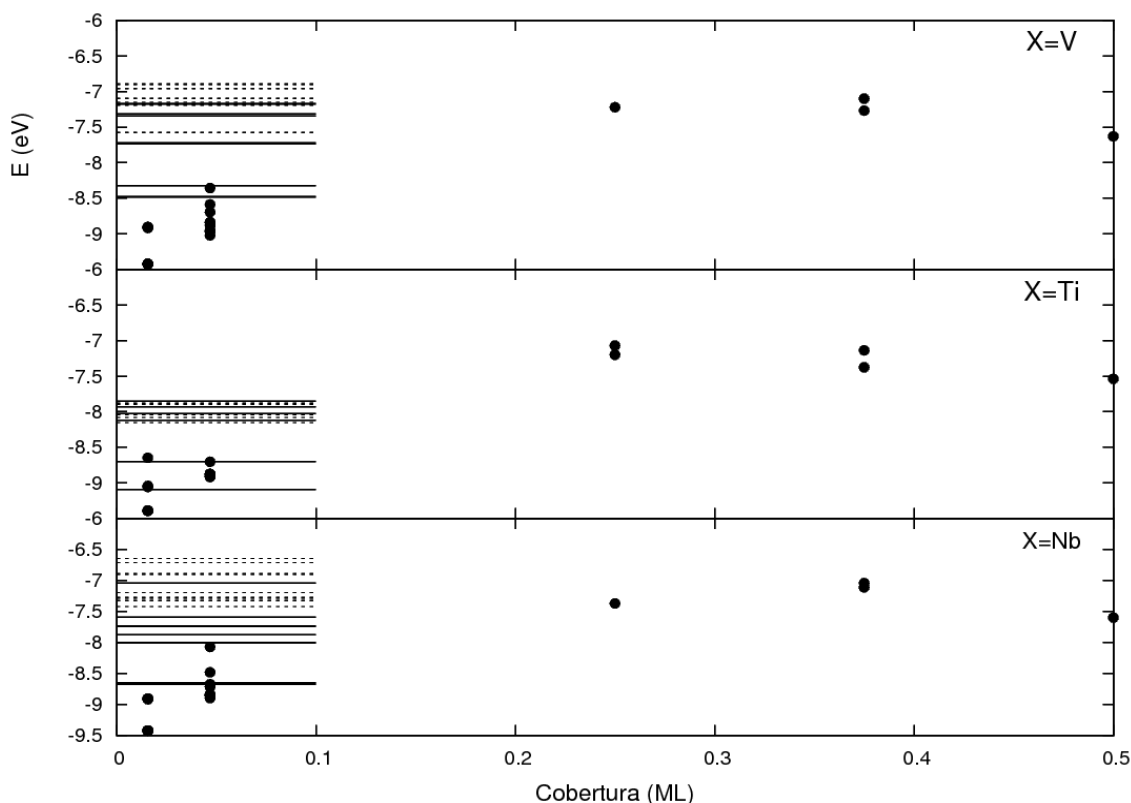


Figura 3.8: Comparación de los resultados de Absorción con los de Adsorción. Los puntos marcan las energías de adsorción como en la Figura 2.18, pero aquí separadas para cada composición de prueba. Las líneas corresponden a las energías de absorción calculadas en este capítulo para un átomo de C. Se superponen todas las situaciones consideradas.

Si bien no se está aseverando que realmente exista difusión de C de la superficie a la subsuperficie, puesto que eso requeriría realizar un estudio de caminos de difusión que no se considera en este trabajo, se deja planteado que existe la fuerza impulsora para esta migración. Otro factor a tener en cuenta es que la energía de absorción en las capas subsuperficiales podría verse modificada por las reconstrucciones que sufren las superficies para coberturas de más de 0.25 ML.

Aún con todos los puntos por ver, lo aquí expresado deja abierta la posibilidad de una explicación alternativa a las observaciones de la Figura 1.15, donde se evidencia la gran resistencia al Metal Dusting de la aleación con Ti respecto a las aleaciones con V o Nb. La severa reconstrucción de la superficie que se observa a grandes coberturas puede delear la superficie contribuyendo al mecanismo de Metal Dusting, en que los átomos metálicos difunden por la capa de grafito formada hacia la atmósfera. En cambio, si el carbono es susceptible de incorporarse a la subsuperficie puede promover la formación de carburos que estabilicen la superficie para resistir el ataque del ambiente.

CAPÍTULO 4: CARBURO K- Fe_3AlC

El carburo K es un conocido participante en el Metal Dusting de las aleaciones de base Fe-Al. Las primeras observaciones de este carburo tuvieron que ver con estudios del sistema ternario Fe-Al-C, pero en muchos casos de estudios del sistema binario Fe-Al aparecía como producto de las impurezas de las materias primas. Taylor y Jones [50] obtuvieron cantidades apreciables de esta “fase FCC anómala” por interacción de su sistema con los vapores que se producían por la descomposición de los aceites de las bombas de vacío de sus hornos de inducción.

Schneider y Zhang [52,53] determinaron la presencia de este carburo como precipitado en forma de aguja en aleaciones Fe-15 at% Al expuestas a atmósferas carburizantes, y determinaron que es el primer carburo en precipitar en una secuencia de precipitación en la que también está involucrada la cementita.

Como se mencionó en la Introducción, experimentalmente se observa que este carburo no tiene una composición estequiométrica, sino que se puede representar como $\text{Fe}_{4-Y}\text{Al}_Y\text{C}_X$ con $0.08 < X < 1.2$, $0.42 < Y < 0.71$, o lo que es lo mismo, para una aleación base con contenidos de Al entre 10.5 y 17 at% Al, se espera que en equilibrio haya entre 16 y 23 at% C [54], aunque los mismos diagramas de fases de estos autores abarcan composiciones en Al alrededor de 25 at% (ver reproducciones de otros autores en Figura 1.11 y Figura 1.12:).

Pese a este conocido resultado experimental, los estudios de estabilidad y de propiedades diversas del carburo K por medio de técnicas de primeros principios utilizan un modelo estequiométrico para representar al compuesto. Por este motivo, en este capítulo se estudia la influencia de la composición de C sobre las propiedades del carburo K, utilizando cálculos de DFT implementando VASP.

4.1 MODELO

El carburo K se basa estructuralmente en una matriz FCC [55] donde los átomos de Al ocupan las posiciones de los vértices y los átomos de Fe las posiciones centradas en las caras, como se muestra en la Figura 4.1. De esta manera, los átomos de Fe determinan el octaedro capaz de alojar al C. En otras palabras, se trata de una estructura de tipo perovskita o $\text{E}2_1$. Una aproximación a esta fase es entenderla como una estructura FCC ordenada de composición Fe_3Al estabilizada por átomos de C intersticiales en los sitios octaédricos.

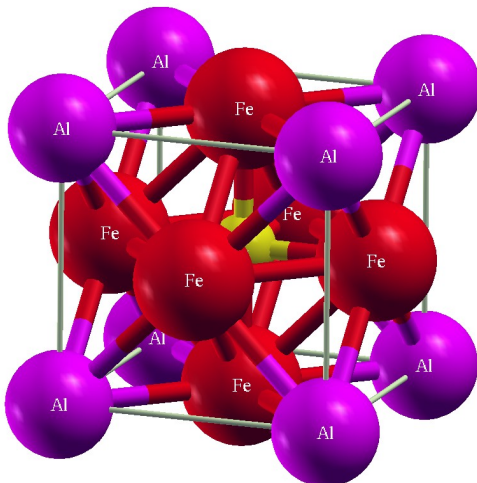


Figura 4.1: Estructura $\text{E}2_1$ del carburo K.

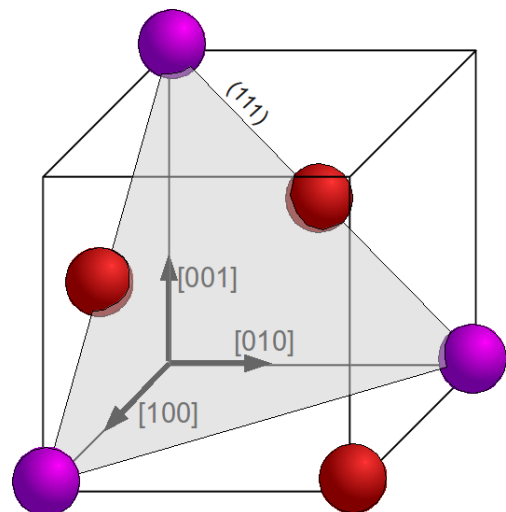


Figura 4.2: Esquema de la disposición de átomos en el plano (111) de la estructura $\text{E}2_1$.

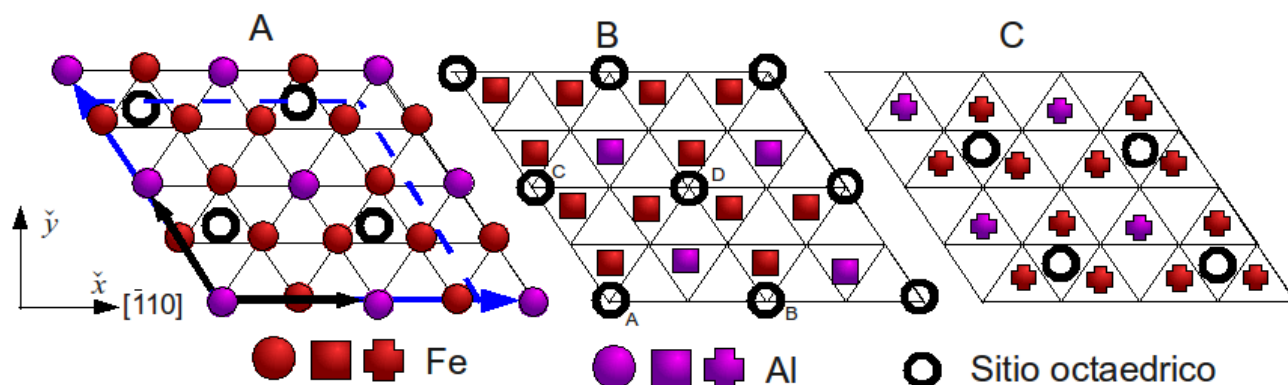


Figura 4.3: Esquema de los planos (111) en secuencia ABC. Se marcan las posiciones de los átomos de Fe y Al en cada una de las capas, así como los sitios octaédricos. Las flechas negras indican los vectores de red de la celda unidad. Las flechas azules indican los vectores de red de la supercelda usada para el barrido de composiciones. En la capa B se indica la nomenclatura de los sitios octaédricos.

Para los estudios de dependencia de las propiedades con la composición se utiliza una supercelda construida a partir del apilamiento ABC del plano (111)^{*}, con un total de tres capas atómicas. La Figura 4.2 muestra como se disponen los átomos en este plano. En la Figura 4.3 se muestra una vista del plano en las capas A, B y C que intervienen en el apilamiento que forma la estructura. La celda unidad marcada con líneas de trazas en la Figura 4.3, con un total de doce átomos solamente, se utiliza para obtener las propiedades estructurales del Fe₃Al de estructura E2₁.

Es importante en este punto destacar que la localización de los sitios octaédricos donde se alojaría el átomo de C se encuentran en cada capa, en la posición inmediatamente superior al sitio que ocupa un átomo de Al en la capa anterior y a una distancia de $\frac{\sqrt{3}}{2}$ de este último (no está exactamente en el plano sino levemente por encima de este).

La supercelda elegida es tal que cada plano posee 16 átomos, para sumar 48 átomos por apilamiento ABC, más cuatro sitios octaédricos por capa. En total se tienen doce sitios octaédricos en la supercelda. Si cada uno de los sitios octaédricos se ocupara, se tendría una composición de 20 at% C, que corresponde con la composición Fe₃AlC. Vale aclarar que por la geometría de la estructura, esta sería la máxima cantidad de C que puede alojarse si sólo se consideran los sitios octaédricos aquí descritos.

4.2 PROCEDIMIENTO

Un incremento de un átomo de C en esta supercelda implica un aumento de aproximadamente 2 at% según la cantidad de C previamente presentes. Agregando los átomos de C de a uno, se pueden obtener las configuraciones sobre las cuales se pueden medir las propiedades de interés. El primer C puede ocupar cualquiera de los sitios octaédricos disponibles, ya que por condiciones de contorno periódicas cualquiera de ellos es equivalente.

A cada átomo de C que se agrega, debe buscarse la configuración más probable o más estable. Para eso, se calcula la energía de cada una de las configuraciones disponibles y se toma la de menor energía. Para llevar la traza de cada posición, los sitios se numeran con un dígito correspondiente al número de capa donde el mismo está ubicado, y una letra de la A a la D que se asignan en forma secuencial de izquierda a derecha y de abajo hacia arriba, como se indica en la capa B de la Figura 4.3.

Una vez elegida la configuración, se calcula una serie de datos de energía en función de volumen variando el parámetro de red de prueba. Los datos se ajustan a la expresión de la energía obtenida en el

♦ Esto tiene que ver en realidad con razones que pueden llamarse históricas. El modelo se encontraba disponible de trabajos anteriores del grupo, ver [56].

Apéndice 3 a partir de la ecuación de estado de Birch-Murnaghan. De los parámetros de ajuste se obtienen el módulo de volumen, su derivada respecto de la presión y el parámetro de red.

La Energía de formación puede calcularse con el siguiente ansatz

$$\Delta E_f = \frac{1}{N} \left(E_o - \sum_X N_X E_X \right) \quad (4.1)$$

Donde $X = \text{Fe, Al, C}$. N_X es la cantidad de átomos del elemento X presentes en la supercelda y E_X es la energía del átomo aislado como se calcula en el Apéndice 1. Por último, E_o es la energía de la supercelda en equilibrio como se obtiene del ajuste a los datos de energía en función del volumen. Esta definición, vale aclarar, no es la única definición posible. Algunos autores consideran la energía de formación respecto del potencial químico de las fases mas estables de los elementos que forman la aleación. Por ejemplo aquí habría que considerar el potencial químico del Fe BCC y del Al FCC junto con el del C grafito [57,58]. Los valores de energía de formación en ese caso oscilan en los meV mientras que aquí se tendrán varios eV.

Las constantes elásticas para cada configuración pueden calcularse con el método explicado en el Apéndice 3. Brevemente, se aplican los tensores de deformación tetragonal $\varepsilon^{(tet)}$ y trigonal $\varepsilon^{(tri)}$ en función de un parámetro de distorsión δ . Aquí, este parámetro toma los valores entre 0 (supercelda en equilibrio) y 2×10^{-2} en pasos de 5×10^{-3} . La forma de aplicar las deformaciones es transformar los vectores de red y luego relajar sólo la posición de los átomos a la nueva geometría. Las deformaciones que se aplican mantienen el volumen de la celda constante. Se calcula la energía de la celda distorsionada y se ajusta el cambio de energía como una función lineal del cuadrado del parámetro de distorsión,

$$2 \frac{\Delta E}{V} \bigg|_{tet} = A_{tet} \delta^2 \quad ; \quad 2 \frac{\Delta E}{V} \bigg|_{tri} = C_{44} \delta^2 \quad ; \quad A_{tet} = \frac{3}{4} (C_{11} + 2 C_{12}) \quad (4.2)$$

Donde C_{11} , C_{12} y C_{44} son las únicas constantes elásticas relevantes en los sistemas cúbicos.

En este punto es necesario aclarar que como se está utilizando un sistema de coordenadas que no coincide con el sistema cúbico en el que se escriben los tensores de deformación $\varepsilon^{(tet)}$ y $\varepsilon^{(tri)}$, es necesario rotar los mismos al sistema de coordenadas implícito en la Figura 4.3 antes de aplicar la transformación a los vectores de red. Los tensores en el sistema rotado pueden encontrarse en el Apéndice 3.

Utilizando la relación entre las constantes elásticas y el módulo de volumen que se obtiene de la ecuación de estado, pueden despejarse C_{11} y C_{12} .

$$\begin{cases} C_{11} = B_o + \frac{8}{9} A_{tet} \\ C_{12} = B_o - \frac{4}{9} A_{tet} \end{cases} \quad (4.3)$$

4.3 RESULTADOS

Como resultado preliminar, se obtuvieron las mediciones de todas las variables mencionadas anteriormente, pero se encontró que la precisión con la que se determina el parámetro de red debe ser de al menos 10^{-3} (en valor relativo) para que las constantes elásticas puedan ser calculadas con cierta coherencia. El típico caso de un resultado erróneo se muestra en la Figura 4.4, donde para distorsiones pequeñas el variación de la energía es negativa.

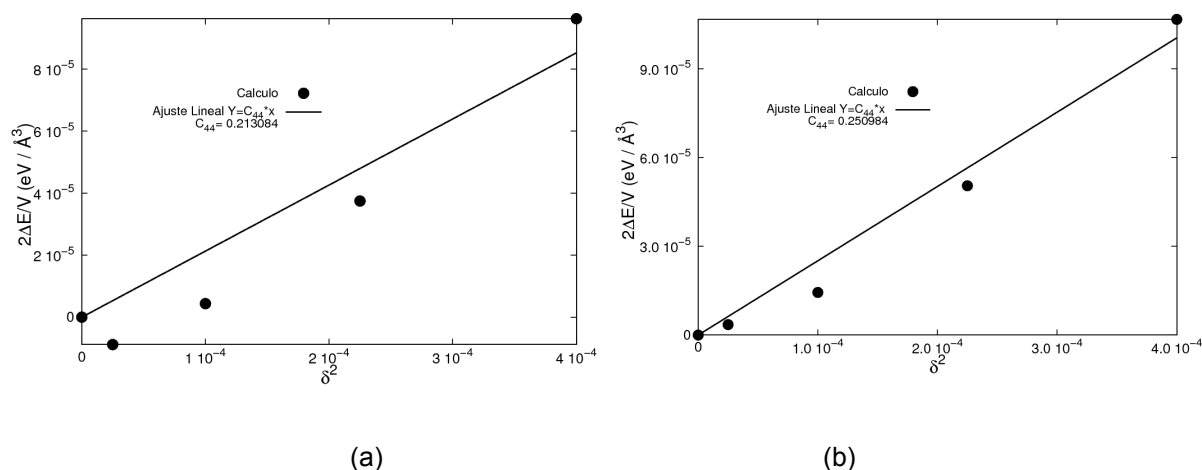


Figura 4.4: (a) Resultado erróneo en la determinación de la constante C_{44} para Fe_3Al en el modelo de 12 átomos. (b) solución alcanzada con el método propuesto.

La explicación que se le encontró a este hecho es que en la aproximación utilizada (DFT-VASP) la geometría del sistema no se corresponde con el estado basal del mismo por pequeñas diferencias. El error en la determinación del parámetro de red y de los vectores de red hace que al aplicar una pequeña distorsión como en este caso el sistema se acerque a su estado de equilibrio, disminuyendo su energía.

El procedimiento que se utilizó para resolver este problema puede delinarse de la siguiente forma. Con una primera aproximación al parámetro de red obtenida como se describió hasta el momento, se realiza una segunda relajación de los vectores de red. Luego de esta segunda relajación de la geometría, se vuelven a adquirir los datos de energía en función del volumen variando la constante de red de prueba esta vez en intervalos $5 \cdot 10^{-3}$ Å. Un nuevo parámetro de red se determina utilizando la ecuación de Birch Murnaghan como se describe en el Apéndice 3. Si este parámetro de red difiere en menos que $5 \cdot 10^{-3}$ con el parámetro de red de prueba anterior, entonces puede pasarse a calcular las propiedades mecánicas. De no ser así, debe volver a realizarse una relajación de los vectores de red utilizando como parámetro de red de prueba al último hallado, hasta que la diferencia sea la establecida.

Los resultados así obtenidos para todas las composiciones se detallan en la Tabla 1 del Apéndice 4. En este capítulo se reproduce la corrección al resultado erróneo alcanzada con este procedimiento en la Figura 4.4. Si bien la determinación de las constantes elásticas es todavía algo dificultosa, los cambios en la energía de equilibrio E_o así como se obtiene del ajuste de la ecuación de estado son despreciables, por lo que solo se reporta el valor final. Sólo a modo de ejemplo, para Fe_3AlC la diferencia entre ambos cálculos es de -464.787 ± 0.001 eV a -464.7870 ± 0.0005 para la supercelda de $48 + 12$ átomos. Es decir, sólo se logra disminuir el error del ajuste. En cambio, especial atención debe prestarse al parámetro B'_o puesto que este cambia, para el mismo caso, de 10 ± 1 a 4 ± 2 , siendo el último más próximo al valor reportado en la literatura como se ve en la Tabla 3 del Apéndice 4, pese a que la precisión en su determinación es más pobre. El módulo de volumen también se encuentra en buena concordancia con los valores de referencia para el método corregido.

De los ensayos para resolver las configuraciones para cada composición, las posiciones ocupadas por cada nuevo átomo se detallan en la Tabla 4.2. En la Tabla 2 del Apéndice 4 se detallan las energías de formación obtenidas en cada sitio de prueba. Las diferencias entre las energías de formación para los distintos sitios no difieren en cantidades importantes, pero las diferencias son suficientes para distinguir al sitio más estable.

La variación de cada una de las propiedades medidas se muestra en la Figura 4.5. Tanto la energía de formación como el momento magnético presentan un comportamiento lineal con la composición en C. En particular para la energía de formación, se tiene un decrecimiento monótono para un contenido de carbono creciente. Esto implica que la energía de formación para el compuesto estequiométrico es menor que para las composiciones marcadas en los diagramas de fases. En otras palabras, el Fe_3AlC es más estable que el

compuesto no estequiométrico. El parámetro de red parece tener cierta desviación de la linealidad. Este podría ser un efecto de que aún no se ha alcanzado la precisión necesaria.

Compuesto E21	Parámetro de red a (Å)		ΔE_f (eV)		B_o (GPa)	
	Aquí	Literatura	Aquí	Literatura	Aquí	Literatura
Fe3Al	3,65	3.65 [58],	-5,04	-4.28 [59]	172	185 [58], 175 [49]
Fe3AlC	3,75	3.75 [58]	-5,64	-5.7 [59]	246	215 [58], 205 [60]

Tabla 4.1: Parámetros calculados para las composiciones estequiométricas. En general se observa concordancia con los valores de referencia, excepto para B'_o , que no se encuentra en la literatura consultada.

	A	B	C	D
0	1er C	8vo C	4to C	
1	9no C	7mo C	6to C	2do C
2	3er C			5to C

Tabla 4.2: Paso de ocupación de cada sitio disponible por un átomo de C en la estructura E21 con orientación (111) en el modelo de 48 (Fe,Al) átomos.

Si bien no se va a ahondar al respecto, basta decir que el momento magnético de la supercelda se mide al hacer la relajación de los vectores de red para el parámetro de red encontrado en el método propuesto más arriba.

Los resultados de propiedades mecánicas no son tan alentadores. En particular el módulo de volumen, que no depende de las distorsiones $\varepsilon^{tet, tri}$, presenta un comportamiento anómalo para las dos composiciones más pequeñas de entre las ensayadas. Este comportamiento está acompañado de una deriva importante en el parámetro B'_o sobre el cual se puso atención más arriba.

Las razones de esta anomalía podrían encontrarse en la pequeña solubilidad que el C tiene en la matriz ordenada junto con el reducido tamaño del modelo empleado. En cierta forma, al poner un solo C en la supercelda, se está imponiendo una homogeneización al sistema, el cual no acepta átomos de C disueltos en esta composición – la solubilidad de C en Fe₃Al es menor al 1at%, la menor composición aquí es 2%at.

Es así que se está calculando la energía de un sistema inestable al menos para bajos contenidos de C, y por lo tanto es explicable este comportamiento anómalo observado. Sin embargo, para composiciones mayores las mediciones del módulo de volumen se estabilizan y parecen seguir una tendencia con cierto quiebre en las composiciones correspondientes a 7 y 8 átomos de C (0.128 y 0.143 at%). Esto podría deberse a cierto comportamiento especial del sistema en la región de composiciones donde experimentalmente se ha observado al carburo K. Para hacer alguna aseveración a este respecto, sin embargo, es necesario corroborar el modelo utilizado y recorrer estas composiciones con mayor precisión.

El resto de las constantes elásticas medidas se presentan totalmente fuera de tendencia. Al igual que en el caso del módulo de volumen, se observan desviaciones importantes y saltos abruptos para las pequeñas cantidades de C. En el caso de estos parámetros, debe tenerse en cuenta que tal vez no se ha logrado la precisión necesaria para poder medir estas propiedades con cierto nivel de confianza.

4.4 CORRECCIÓN DEL MODELO

Con la intención de mejorar los resultados obtenidos en la primera parte de este capítulo, se propone utilizar un modelo distinto de la estructura que permita una mayor resolución en las composiciones al tiempo que se mantenga computacionalmente tratable. En esta nueva aproximación, se propone describir la

estructura en el sistema de coordenadas solidario a las aristas del cubo que delimita la celda FCC. En otras palabras, se construirá la supercelda a partir de apilamientos sucesivos del plano (001) .

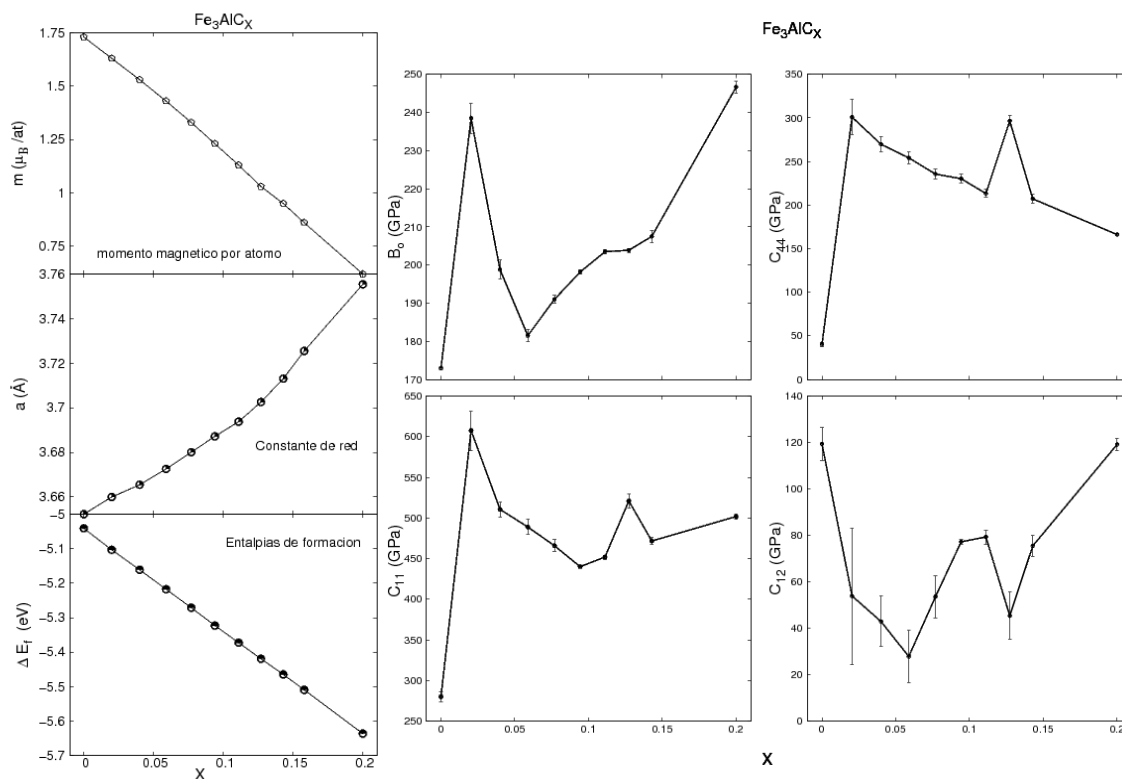


Figura 4.5: Propiedades medidas en función de la composición de C para el modelo de 48 (Fe,Al) átomos.

Para tener mayor resolución que en el caso anterior, se utiliza una supercelda cúbica cuya arista mide tres veces el parámetro de red, o lo que es lo mismo una supercelda de 3x3x3. Esta estructura queda constituida por un total de 108 átomos, 81 de Fe más 27 de Al. Se tienen en total 27 sitios posibles para el alojamiento del C, uno por cada celda unidad constitutiva de la supercelda.

Debido al gran número de posibilidades para alojar al C, deben utilizarse consideraciones de simetría para disminuir el número de configuraciones de prueba a la hora de agregar un nuevo átomo de C a la matriz.

En cuanto a la matriz Fe₃Al y la composición estequiométrica Fe₃AlC, se calculan el parámetro de red con el mismo procedimiento que se utilizó con el modelo anterior, siempre obteniendo precisiones del orden de 10^{-3} . Como se ve en la Figura 4.6, el acuerdo con el modelo anterior es bueno y por lo tanto lo es con los datos de la literatura, quedando el modelo validado.

La forma de considerar la aleación con C es similar a la usada en el inciso anterior, pero se utilizan consideraciones de simetría para eliminar posibles sitios en lugar de calcular todas las energías. Al igual que en el caso del modelo anterior, y debido a las condiciones de contorno periódicas, el primer C puede alojarse en cualquier sitio disponible sin que haya diferencias importantes. Se escoge entonces el sitio alojado en el centro geométrico de la supercelda para el primer C. El siguiente C puede alojarse en cualquiera de los otros sitios, pero cualquiera que se elija es equivalente a alguno de los marcados en la Figura 4.7. Por lo tanto, sólo es necesario calcular tres sitios en lugar de 26 para decidir cuál es la configuración más favorable.

Si bien por razones de tiempo no se pudo barrer todo el rango de composiciones, con estos criterios de simetría se pudo resolver hasta una composición de 0.035 at% de C. Se calculó también la composición 0.19at% que corresponde a quitar un carbono de la estructura Fe₃AlC. En cada configuración se calculan el

parámetro de red, la entalpía de formación y el módulo de volumen con las mismas precauciones que en el inciso anterior en cuanto a la precisión requerida en el parámetro de red.

Los valores del módulo de volumen que se han obtenido son alentadores. En los extremos del rango de composiciones los nuevos cálculos coinciden en buena aproximación con los valores obtenidos anteriormente. Por otro lado, se habría mitigado el efecto anómalo en el módulo de volumen, como se observa en la Figura 4.6. El detalle de los valores obtenidos para estas variables se encuentra en la Tabla 3 del Apéndice 4.

En un solo valor del parámetro de red se presenta una anomalía, y es para la composición con un átomo de C. Sin embargo las diferencias son muy pequeñas y este efecto puede estar originado en una precisión todavía insuficiente.

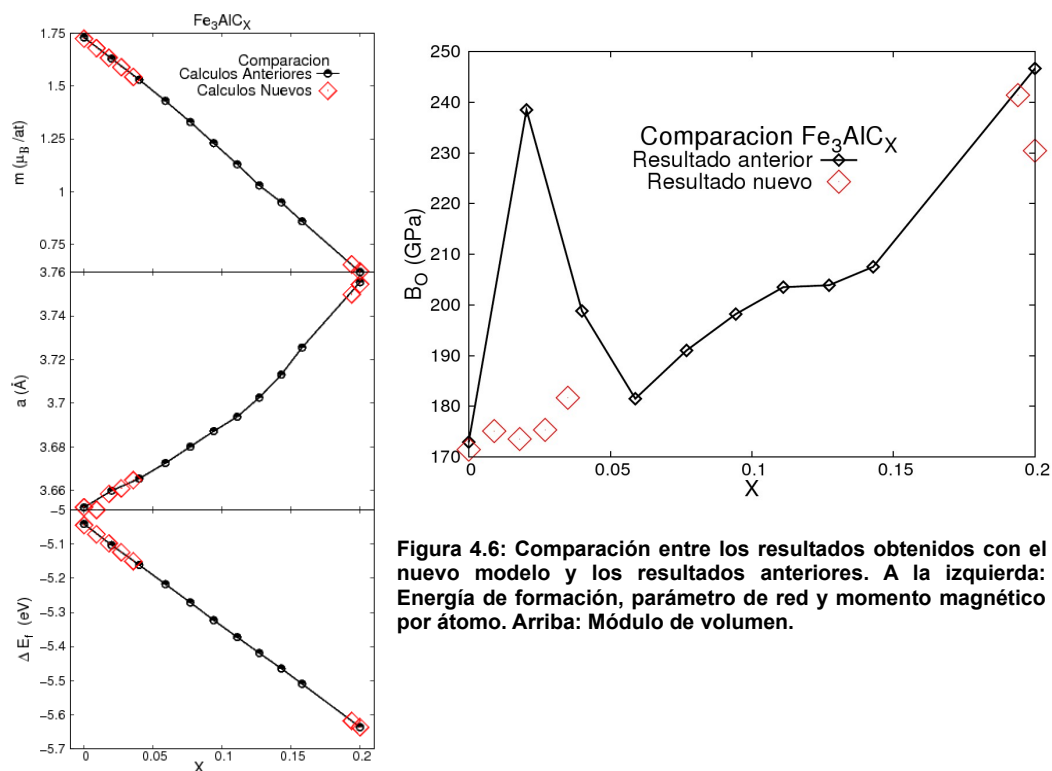


Figura 4.6: Comparación entre los resultados obtenidos con el nuevo modelo y los resultados anteriores. A la izquierda: Energía de formación, parámetro de red y momento magnético por átomo. Arriba: Módulo de volumen.

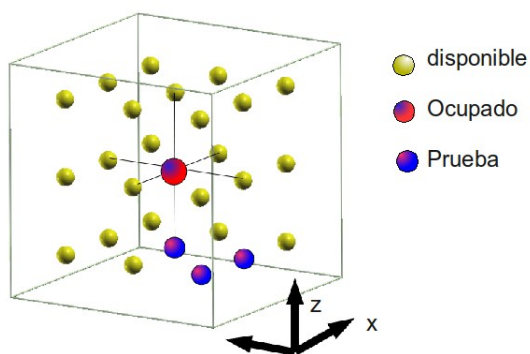


Figura 4.7: Esquema de los sitios de prueba para agregar el segundo C en el modelo de 108 átomos. Cualquier otro sitio que se pueda probar es equivalente a alguno de los señalados. Los puntos amarillos muestran la grilla de 27 sitios octaédricos quedan determinados en la supercelda de estructura E21 para el Fe₃Al.

CONCLUSIONES

Se ha estudiado el comportamiento de la fase ordenada Fe_2AlX ($\text{X}=\text{Nb}, \text{Ti}, \text{V}$) ante la presencia de C en superficies con orientación (110) . La posible influencia de estos compuestos sobre la resistencia al Metal Disting se analizó desde el punto de vista de las energías de absorción y adsorción de C en la superficie de las mismas.

Se analizaron los posibles sitios de adsorción en función de la geometría de los mismos y de la proximidad a las distintas especies presentes en la superficie. Se analizó la posibilidad de formación de estructuras de C adsorbido y se observó una importante tendencia a la formación de trímeros de C. Se analizó la dependencia de las energías de adsorción con la cantidad de C presente en la superficie.

Los sitios **hueco Al** resultaron ser los más favorables energéticamente. Se deduce de los esquemas de migración de la Figura 2.8 que estos sitios **hueco Al** pueden determinar un pozo de potencial captando los C adsorbidos en las inmediaciones. Los sitios **hueco Fe** presentan la particularidad que los átomos de C allí adsorbidos tienen una posición coplanar con la superficie.

En general se observa que la adsorción de C se ve energéticamente desfavorecida cuando la superficie se satura en C. Se han observado severos efectos de reconstrucción de la superficie cuando la misma se expone a una gran cantidad de átomos de C (mayor a 0.25 ML). Las estructuras que se forman en esos casos son muy inestables y pueden producir la dealeación de la superficie, dando así un indicio de susceptibilidad al Metal Disting. En particular, se encontró la formación de una capa símil-grafito para una cobertura de 0.5 ML.

La absorción de C se estudió proponiendo sitios octaédricos con distintas orientaciones relativas a la superficie y con diferentes composiciones. Se estudió el cambio de la energía de absorción con la penetración de los átomos de C en la subsuperficie.

En la superficie con Ti, el C encuentra estados de absorción que son más estables que los estados de absorción en los otros compuestos. En general los sitios de las capas más “profundas” se encuentran desfavorecidos respecto de los sitios en las capas superficiales.

Las diferencias en las energías de absorción y adsorción entre Nb y V no son significativas, al menos en los alcances del análisis aquí presentado. Las propiedades de las estructuras formada para grandes coberturas se relacionan directamente con los sitios ocupados pero no se evidencia ninguna tendencia con la composición.

Cuando se comparan los resultados de Absorción con los de Adsorción, se encuentra que en el caso del Ti podría existir una fuerza impulsora que promueva la migración de C hacia las capas subsuperficiales en lugar de asistir a la formación de estructuras inestables con reconstrucción de la superficie.

Se conoce experimentalmente que la aleación con Ti le da a la superficie una estabilidad muy superior a la que presentan otras aleaciones ante el Metal Disting. Sin embargo, en la literatura consultada se habla de la formación de óxidos protectores, más precisamente alúmina, que inhiben la interacción entre el metal y la superficie carburizante. Por otro lado, tal óxido protector no se ha observado en forma experimental explícita, si no que se deduce por perfiles de composición de Al y O en las capas de coque formadas durante el ataque por Metal Disting.

Con lo hecho en este trabajo, se propone que la superficie por sí misma puede estar aportando a la resistencia ante el fenómeno de carburación. Para determinada cobertura, los sitios de absorción ganan estabilidad pasando a ser energéticamente más favorables que la formación de estructuras que desestabilizan la superficie. Una vez ingresado a la subsuperficie, el C puede estabilizar a la misma ocupando los sitios de absorción.

Sin embargo existen un número de problemas que quedan por resolver. Por ejemplo, no se ha evaluado el cambio en la energía de absorción de un átomo de C en función de la cobertura de la superficie. Esto puede ser clave a la hora de decidir si el C tiene posibilidades de difundir a la subsuperficie o no. Un estudio de caminos de difusión en presencia de una capa de C podría complementar lo que se ha dicho hasta aquí.

Por otro lado, se realizó un estudio en función del contenido de C del carburo K. No se ha encontrado en la literatura este tipo de estudios para este sistema en particular. Aún más, en los estudios por primeros principios consultados se tiene como estandar el modelo con la composición estequiométrica.

La entalpía de formación, el parámetro de red y la magnetización presentan un comportamiento lineal con la composición de C. Notar que la entalpía de formación obtenida es menor para la composición estequiométrica que para la región que para la región de composiciones asignada al carburo K. Sin embargo, debe tenerse en cuenta que no se están considerando las contribuciones entrópicas, ya que estos cálculos se realizan a 0 K.

Las constantes elásticas no pudieron ser calculadas satisfactoriamente. Las mayores dificultades se encontraron en lograr la precisión necesaria en los cálculos para determinar estas propiedades.

Más allá de los contratiempos encontrados, se ha obtenido una primera aproximación a la solución del problema de la composición no estequiométrica del carburo K. Sin embargo, los resultados son todavía algo ambiguos y especial énfasis debe darse al mejoramiento del modelo utilizado y en aumentar la precisión con la que se calculan las propiedades.

APÉNDICE 1: ÁTOMOS DE REFERENCIA

Motivación

Durante el transcurso de este trabajo se realizarán varios cálculos de cantidades que tienen que ver con diferencias de energía. Para citar un ejemplo, se calcularán entalpías de formación en función de la energía E_i del i -ésimo átomo presente en la supercelda a tratar, la energía de una supercelda E y el número total de átomos N .

$$\Delta E_f = \frac{1}{N} \left(E - \sum_i^N E_i \right) \quad (1)$$

Por este motivo, tener los valores de las energías de los átomos involucrados agilizará el trabajo posterior. Ya se ha mencionado que el uso de los pseudopotenciales hace que todas las energías queden referidas al conjunto de autovalores de referencia con que se construyeron los mismos. Esto hace que los valores obtenidos no tengan en realidad significado físico, y solo se utilizarán como referencia para los cálculos en los próximos capítulos.

El método para calcular las energías atómicas E_i consiste en posicionar un único átomo en el origen de una supercelda cúbica lo suficientemente grande, utilizando una grilla de vectores recíprocos (K points) de un solo punto (grilla 1x1x1). Los autores de VASP recomiendan los tamaños de celda detallados en la Tabla 1 según el tipo de elemento. Esto significa que se recomienda utilizar superceldas cuyos vértices miden el tamaño recomendado.

Elemento	Tamaño de celda (Å)
Litio	13
Aluminio	12
Potasio	14
Cobre, Rodio, Paladio, ...	10
Nitrógeno	7
Carbono	8

Tabla 1: Tamaños de supercelda recomendados

Sin embargo, en resultados preliminares de los cálculos que se muestran en el transcurso de este trabajo se observó que las energías así obtenidas pueden no ser correctas. Por lo tanto, aquí se hace un estudio de la convergencia de la energía del átomo aislado en función del tamaño de la supercelda y de los parámetros magnéticos.

En particular es de interés definir con el menor error posible la energía del Fe, que a su vez es el elemento que presenta mayores inconvenientes en el sentido de que la convergencia de la energía con el tamaño de la caja depende de varios factores. También se calcula este parámetro para Al, C, Nb, Ti y V.

Resultados

Una vez calculadas las energías $E_{(a)}$ en un rango de tamaños a entre 5 y 40 Å, se toma como valor de referencia el promedio entre las energías correspondientes a tamaños mayores al recomendado a_o en la Tabla 1.

$$E_{av} = \frac{1}{N} \sum_{a \geq a_o} E_{(a)} \quad (2)$$

El error para estos puntos es

$$e_{(a)} = \left| \frac{E_{(a)} - E_{av}}{E_{av}} \right| \quad (3)$$

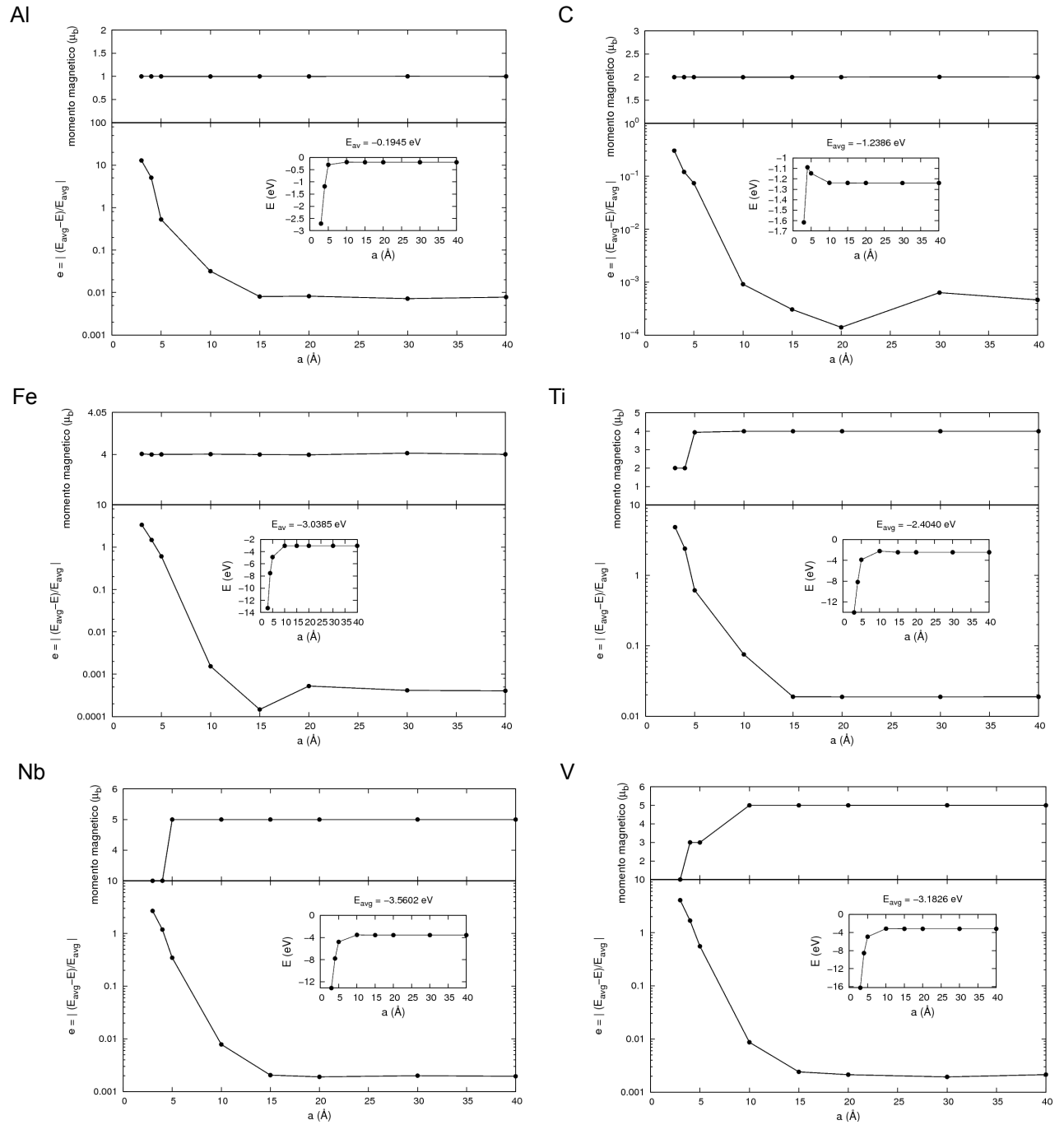


Figura 1: Estudio de la convergencia de la energía del átomo aislado en función del tamaño de la caja que lo contiene. Momentos magnéticos iniciales (μ_B): Al 1.2, C 2.4, Fe 5, Ti 5, Nb 7, V 5.

Se observó que todos los átomos presentan mejor convergencia y a energías más bajas cuando se considera polarización de spin y con un momento magnético inicial levemente sobre estimado respecto del momento teórico.

La Figura 1 muestra los resultados de los cálculos y se indican los momentos magnéticos de inicialización usados. Estos últimos son sólo valores de prueba, pero se ha observado que la convergencia es mejor y más rápida si los mismos se sobrestiman respecto del valor teórico. La Tabla 2 muestra los valores de energías a utilizar en los cálculos.

Elemento	Energía de referencia (eV)
Al	-0.19 ± 0.01
C	-1.238 ± 0.001
Fe	-3.038 ± 0.001
Nb	-3.182 ± 0.001
Ti	-2.40 ± 0.01
V	-3.560 ± 0.001

Tabla 2: Energías de referencia para utilizar en el trabajo

A modo de ejemplo, la Figura 2 muestra cómo converge la energía y el momento magnético para el átomo de Fe con un momento magnético inicial de $4 \mu_B$. Se observa el mal comportamiento del momento magnético y el error es un orden de magnitud mayor que el reportado en la Tabla 2.

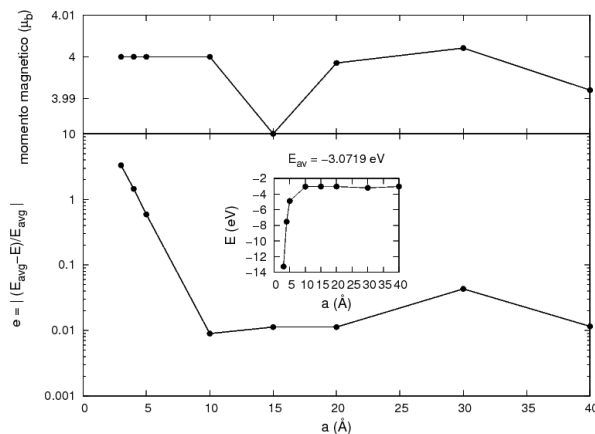


Figura 2: Ejemplo de la convergencia incorrecta para el átomo de Fe.

APÉNDICE 2: RESULTADOS DE ABSORCIÓN

Cálculo de los volúmenes

Para calcular los volúmenes se utilizó un algoritmo que actúa de la siguiente manera. En primera instancia se encuentran los vectores distancia que unen el centro del octaedro (ocupado por un átomo de C) con los vértices del mismo. Esto divide al octaedro en tetraedros cuyo volumen V_i puede encontrarse fácilmente dados los vectores que actúan como sus vértices, como se muestra en la Figura 1. El volumen puede calcularse fácilmente

$$V_i = \frac{1}{4} (\vec{v}_1 \times \vec{v}_2) \cdot \vec{v}_3 ; \quad V = \sum V_i \quad (1)$$

El algoritmo implementado en FORTRAN toma uno de los vectores distancia cualquiera y luego encuentra los cuatro vectores contenidos en el plano perpendicular a él. Las distorsiones del octaedro se tienen en cuenta considerando cierto margen de diferencias en los productos escalares. Una vez hecho esto, se calculan los volúmenes de los cuatro tetraedros que comparten el primer vector como arista cuidando de no repetir ningún volumen. El último paso es calcular los volúmenes de los cuatro tetraedros determinados por el vector que hasta ahora había sido excluido.

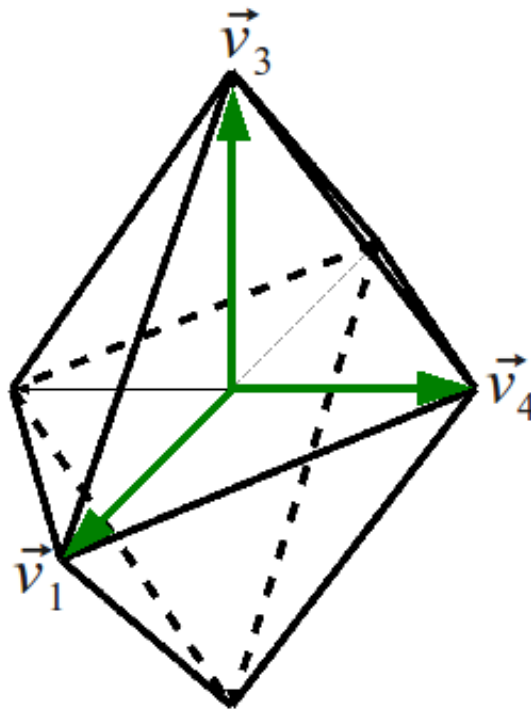


Figura 1: Esquema del octaedro para el cálculo de su volumen.

Detalle de los resultados de Absorción

Nivel	Configuración	Energías de absorción en eV			Distorsiones de volumen		
		X			X		
		Nb	Ti	V	Nb	Ti	V
1 – 2	h-222-d	-7.87	-8.11	-7.73	-0,3600	-0,1288	-0,2906
	h-222-u	-7.88		-7.72	-0,3161		-0,2984
	ha-411-d	-8.00	-8.70	-8.32	0,8082	1,3390	-0,3913
	ha-411-u	-8.00		-8.32	0,8086		-0,4001
	hb-411-d	-8.65	-9.09	-8.47	0,0357	0,2688	0,1638
	hb-411-u	-8.67		-8.48	0,0388		0,1668
	v-411-d	-7.04	-7.85	-7.31	-0,0719	0,1472	-0,1085
	v-411-u	-7.04		-7.31	-0,0603		-0,0873
	va-222-d	-7.73	-8.03	-7.17	-0,0702	-0,3470	-0,3122
	va-222-u	-7.74		-7.17	-0,0563		-0,3095
	vb-222-d	-7.59	-7.93	-7.34	-0,2656	0,2848	-0,0143
	vb-222-u	-7.59		-7.34	-0,2704		-0,0112
2 – 3	h-222-d	-7.42	-7.87	-7.10	-0,0377	0,3311	-0,0092
	h-222-u	-7.42		-7.09	-0,0414		-0,0140
	ha-411-d	-6.88	-8.04	-7.58	-0,5281	-0,3901	-0,5983
	ha-411-u	-6.90		-7.58	-0,5259		-0,4175
	hb-411-d	-7.19	-8.15	-7.19	-0,4761	-0,3756	-0,6527
	hb-411-u	-7.19		-7.19	-0,4772		-0,6527
	v-411-d	-6.64	-7.88	-7.15	-0,1138	-0,4150	-0,0317
	v-411-u	-6.71		-7.1	-0,5064		-0,0350
	va-222-d	-7.32	-8.08	-6.89	0,2521	0,2525	-0,0326
	va-222-u	-7.32		-6.91	0,2544		-0,0305
	vb-222-d	-7.28	-7.90	-6.96	-0,0584	0,2761	0,2868
	vb-222-u	-7.27		-6.96	-0,0340		0,2832

APÉNDICE 3: PROPIEDADES MECÁNICAS

Ecuación de estado de Birch-Murnaghan

Con el objetivo de determinar propiedades estructurales y propiedades mecánicas, es necesario acudir a una ecuación de estado para sólidos. La ecuación de estado de Birch-Murnaghan se encuentra entre las más precisas en la reproducción de datos experimentales [61].

En su forma más general, esta ecuación expresa la relación entre la presión que acciona sobre el sólido y su volumen a raíz de una expansión de la energía de deformación al cuarto orden en la medida Euleriana

$$\text{de la deformación } f = \frac{1}{2} \left[\left(\frac{V_o}{V} \right)^{\frac{2}{3}} - 1 \right]$$

$$P = 3B_o f (1 + 2f)^{\frac{5}{2}} [1 + a_1 f + \dots] \quad (1)$$

Donde $a_1 = \frac{3}{2}(B'_o - 4)$, siendo V_o el volumen de equilibrio a presión nula y V el volumen de equilibrio a presión P . B_o y B'_o quedan definidos por el modelo lineal de la dependencia del módulo de volumen con la presión, $B = B_o + B'_o P$. Reemplazando a_1 en la ecuación de estado (1) se obtiene fácilmente, hasta el primer término en la expansión en potencias de f

$$P = \frac{3}{2} B_o \left[\left(\frac{V_o}{V} \right)^{\frac{2}{3}} - 1 \right] \left(\frac{V_o}{V} \right)^{\frac{5}{3}} \left[1 + \frac{3}{4} (B'_o - 4) \left[\left(\frac{V_o}{V} \right)^{\frac{2}{3}} - 1 \right] \right] \quad (2)$$

La energía del sólido puede encontrarse integrando la ecuación de estado

$$E = E_o - \int_{V=V_o}^V P dV = E_o + \frac{9}{16} B_o V_o \left\{ 2 \left[\left(\frac{V_o}{V} \right)^{\frac{2}{3}} - 1 \right]^2 + (B'_o - 4) \left[\left(\frac{V_o}{V} \right)^{\frac{2}{3}} - 1 \right]^3 \right\} \quad (3)$$

Medición de constantes elásticas por métodos Ab-Initio

Las constantes elásticas de un cristal pueden medirse hoy en día en forma rutinaria utilizando cálculos de primeros principios, como ser con técnicas de DFT como se hace en este trabajo.

Existen varios métodos para realizar esta tarea. El método que se adopta en este trabajo consiste en calcular el cambio en la energía total de la supercelda considerada en función de ciertas distorsiones específicas que se aplican a la misma en su estado basal [62, 63]. Para cristales cúbicos como los modelos que se utilizan en este trabajo, sólo tres constantes elásticas son relevantes. Las distorsiones se eligen de manera de mantener el volumen constante. Se aplican en este trabajo los denominados tensores de deformación tetragonal $\epsilon^{(tet)}$ y trigonal $\epsilon^{(tri)}$ que son función del parámetro de distorsión δ

$$\epsilon^{(tet)} = \begin{pmatrix} -\frac{1}{2}\delta & 0 & 0 \\ 0 & -\frac{1}{2}\delta & 0 \\ 0 & 0 & \delta \end{pmatrix} ; \quad \epsilon^{(tri)} = \begin{pmatrix} 0 & \delta & 0 \\ \delta & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad (4)$$

Ante la aplicación de una deformación cualquiera $\varepsilon_{\alpha\beta}$ los vectores de red $v_{i\alpha}$ de la supercelda sometida se transforman a $v'_{i\alpha}$

$$v'_{i\alpha} = (\delta_{\alpha\beta} + \varepsilon_{\alpha\beta}) v_{i\beta} \quad (5)$$

Donde el subíndice i recorre los tres vectores de red de la supercelda, y $\delta_{\alpha\beta}$ es la función delta de Kronecker y se usa notación de Einstein para implicar sumas y coordenadas cartesianas.

En notación de Voigt, la energía elástica ΔE que adquiere un sistema de volumen V cuando se somete las deformaciones ε puede calcularse integrando la ley de Hooke para el tensor de constantes elásticas C_{ij}

$$\frac{\Delta E}{V} = \frac{1}{2} C_{ij} \varepsilon_i \varepsilon_j, \quad 1 \leq i, j \leq 6 \quad (6)$$

Particularizando para una celda cúbica, solo tres constantes son relevantes

$$2 \frac{\Delta E}{V} = C_{11} (\varepsilon_1^2 + \varepsilon_2^2 + \varepsilon_3^2) + 2C_{12} (\varepsilon_1 \varepsilon_2 + \varepsilon_1 \varepsilon_3 + \varepsilon_2 \varepsilon_3) + C_{44} (\varepsilon_4^2 + \varepsilon_5^2 + \varepsilon_6^2) \quad (7)$$

Evaluando este cambio de energía en $\varepsilon^{(tet)}$ y $\varepsilon^{(tri)}$

$$2 \left. \frac{\Delta E}{V} \right|_{tet} = \frac{3}{4} (C_{11} - C_{12}) \delta^2; \quad 2 \left. \frac{\Delta E}{V} \right|_{tri} = C_{44} \delta^2 \quad (8)$$

Por otro lado, el módulo de volumen puede obtenerse como una combinación lineal de las constantes elásticas

$$B_o = \frac{1}{3} (C_{11} + 2C_{12}) \quad (9)$$

Observando que $2 \left. \frac{\Delta E}{V} \right|_{tet}$ cumple una relación lineal con el cuadrado del parámetro de distorsión, se considera la pendiente $A_{tet} = \frac{3}{4} (C_{11} - C_{12})$. Junto con la ecuación (9), esta definición constituye un sistema de ecuaciones trivial que puede resolverse para las constantes C_{11} y C_{12}

$$\begin{cases} C_{11} = B_o + \frac{8}{9} A_{tet} \\ C_{12} = B_o - \frac{4}{9} A_{tet} \end{cases} \quad (10)$$

En resumen, el método adoptado para obtener las constantes elásticas consiste en calcular la energía elástica ΔE en función del parámetro de distorsión para cada una de las deformaciones de la ecuación (4). Los datos se ajustan a las ecuaciones (8) y por último se calculan las constantes elásticas con las ecuaciones (10). Notar que previamente debe conocerse el módulo de volumen a través de la ecuación de estado (3).

Es relevante aclarar que en el primer modelo utilizado en el capítulo 4, el sistema de coordenadas no coincide con la orientación en la que aquí se escriben los tensores de deformación, sino que se utiliza un sistema solidario al plano (111) donde se puede ver fácilmente que los ejes cartesianos cumplen

$$\hat{z} \parallel [111] ; \quad \hat{x} \parallel [\bar{1}10] \quad (11)$$

Normalizando estos ejes se tiene $\hat{x} = \left(\frac{\sqrt{2}}{2} \quad \frac{-\sqrt{2}}{2} \quad 0 \right)$ y $\hat{z} = \left(\frac{\sqrt{3}}{3} \quad \frac{\sqrt{3}}{3} \quad \frac{\sqrt{3}}{3} \right)$. El eje \hat{y} se obtiene rápidamente como $\hat{y} = \hat{z} \wedge \hat{x}$, obteniéndose $\hat{y} = \left(\frac{\sqrt{6}}{6} \quad \frac{\sqrt{6}}{6} \quad \frac{-\sqrt{6}}{3} \right)$. La matriz de rotación es aquella cuyas columnas se constituyen con estos vectores.

$$R = \begin{pmatrix} \frac{\sqrt{2}}{2} & \frac{\sqrt{6}}{6} & \frac{\sqrt{3}}{3} \\ -\frac{\sqrt{2}}{2} & \frac{\sqrt{6}}{6} & \frac{\sqrt{3}}{3} \\ 0 & \frac{-\sqrt{6}}{3} & \frac{\sqrt{3}}{3} \end{pmatrix} \quad (12)$$

Siendo que la ley de transformación de los tensores $\varepsilon^{(tet),(tri)}$ ante rotaciones es

$$\varepsilon_{\alpha\beta}^{i,(111)} = \varepsilon_{\gamma\nu}^{i,(100)} R_{\gamma\alpha} R_{\nu\beta} \quad (13)$$

Se obtienen los tensores de deformación rotados, en función del parámetro de distorsión

$$\varepsilon^{tet,(111)} = \delta \begin{pmatrix} 0 & \frac{1}{2} & \frac{1}{2} \\ \frac{1}{2} & 0 & \frac{1}{2} \\ \frac{1}{2} & \frac{1}{2} & 0 \end{pmatrix} ; \quad \varepsilon^{tri,(111)} = \delta \begin{pmatrix} \frac{\sqrt{3}}{3} & 0 & \frac{-\sqrt{3}}{6} \\ 0 & \frac{-\sqrt{3}}{3} & \frac{\sqrt{3}}{6} \\ \frac{-\sqrt{3}}{6} & \frac{\sqrt{3}}{6} & 0 \end{pmatrix} \quad (14)$$

Notar que como las deformaciones son las mismas pese a estar escritas en un sistema distinto al de las ecuaciones (4), se mantienen las igualdades (8) pudiéndose implementar el método para calcular las constantes C_{11} , C_{12} y C_{44} a partir de las deformaciones (14).

APÉNDICE 4: RESULTADOS PARA EL CARBURO K

Modelo de 48 átomos orientado en el plano (111)

Ajustes a la Ecuación de Estado

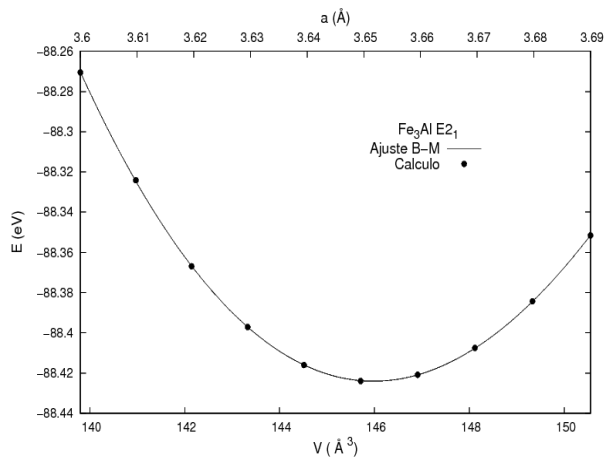


Figura 1: Fe_3Al

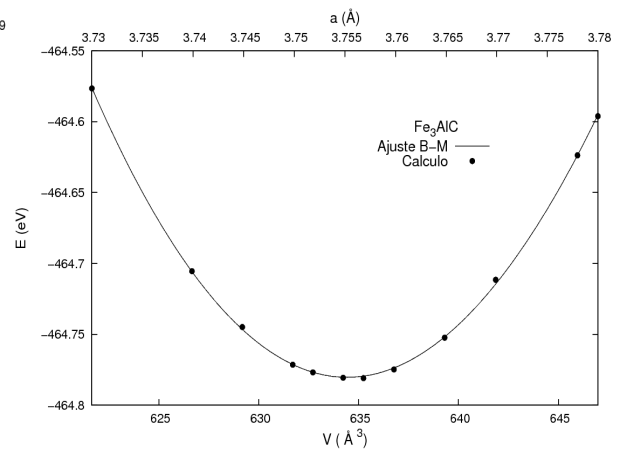


Figura 2: Fe_3AlC

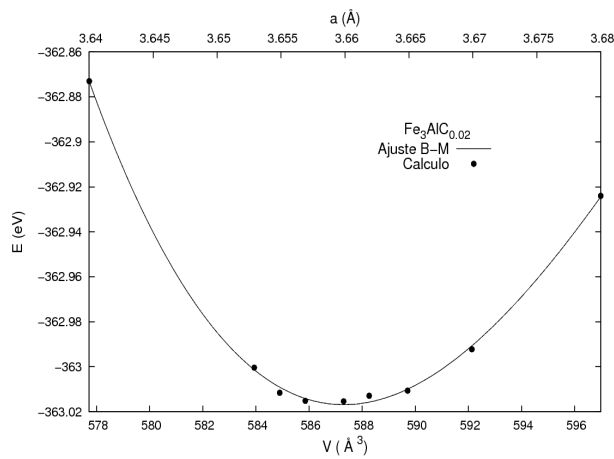


Figura 3: $\text{Fe}_3\text{AlC}_{0.02}$

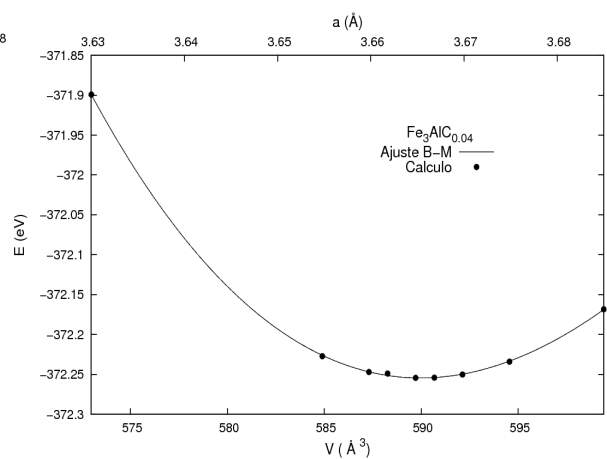


Figura 4: $\text{Fe}_3\text{AlC}_{0.04}$

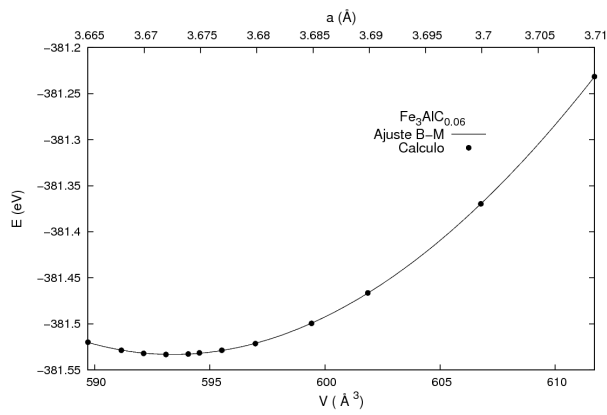


Figura 5: $\text{Fe}_3\text{AlC}_{0.06}$

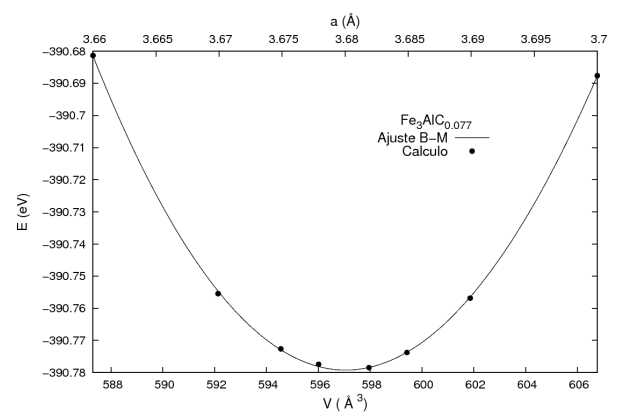


Figura 6: $\text{Fe}_3\text{AlC}_{0.077}$

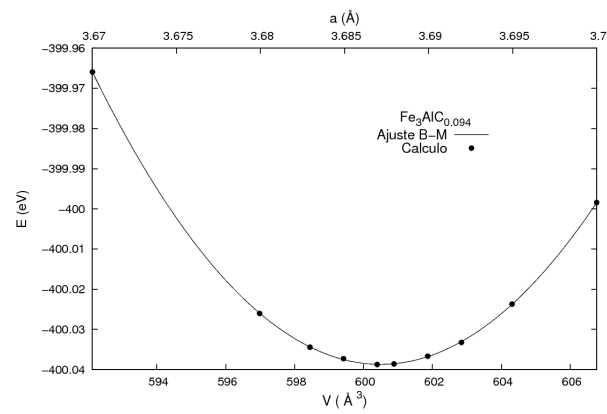


Figura 7: $\text{Fe}_3\text{AlC}_{0.094}$

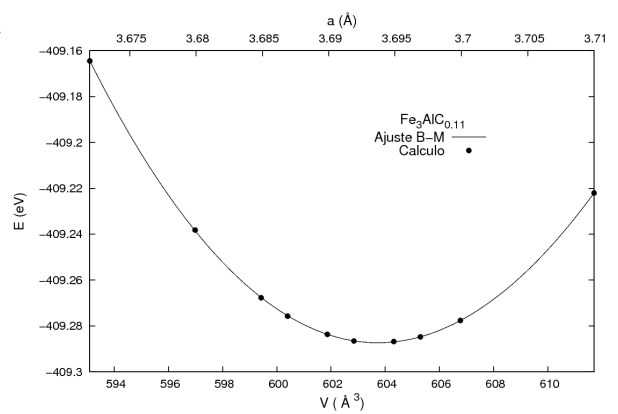


Figura 8: $\text{Fe}_3\text{AlC}_{0.11}$

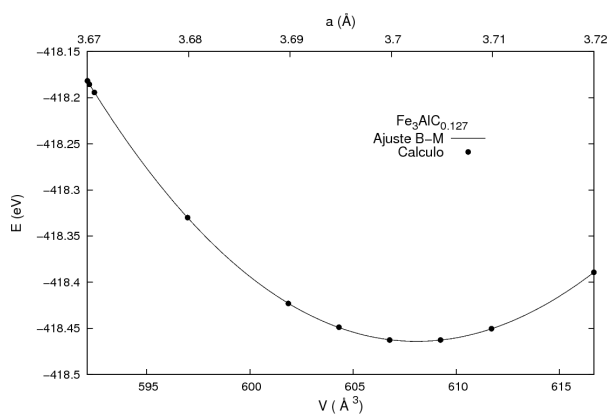


Figura 9: $\text{Fe}_3\text{AlC}_{0.127}$

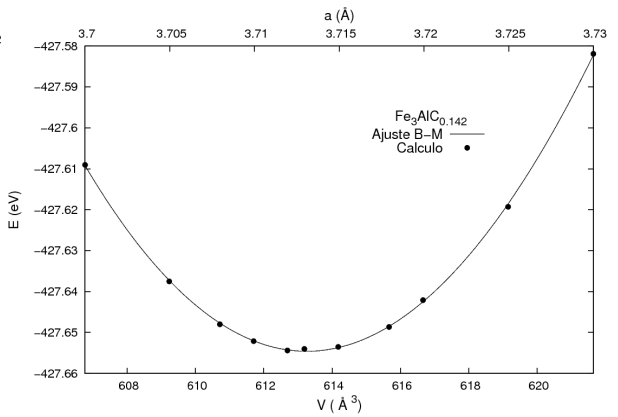


Figura 10: $\text{Fe}_3\text{AlC}_{0.142}$

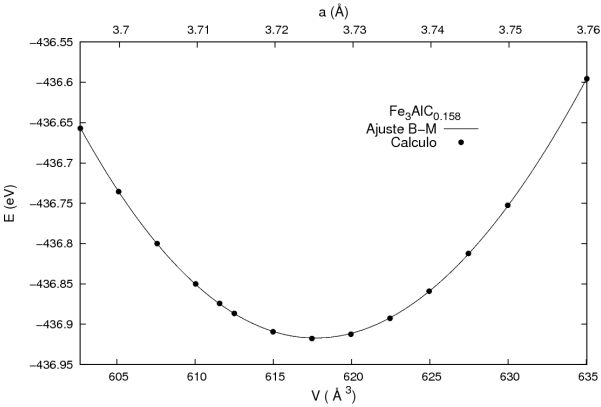


Figura 11: $\text{Fe}_3\text{AlC}_{0.158}$

Ajustes del cambio de energía elástica

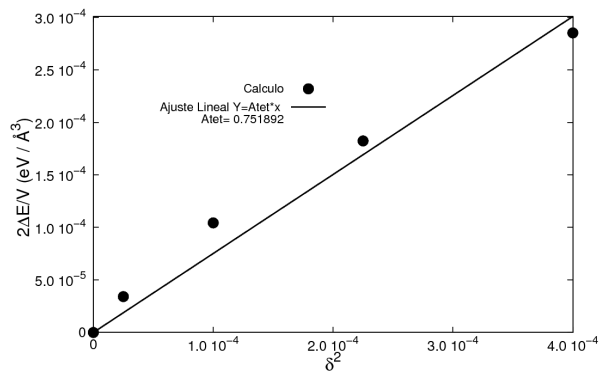


Figura 12: Fe_3Al - Ajuste lineal distorsión tetragonal.

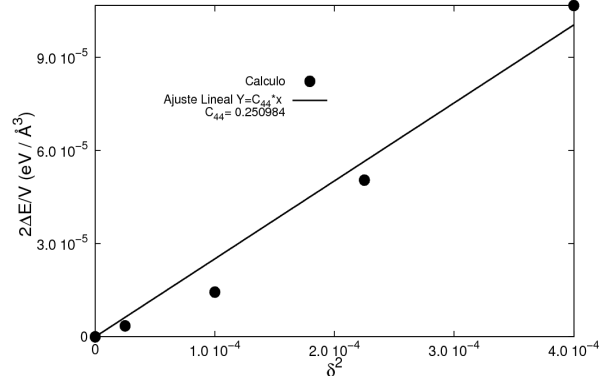


Figura 13: Fe_3Al - Ajuste lineal distorsión trigonal.

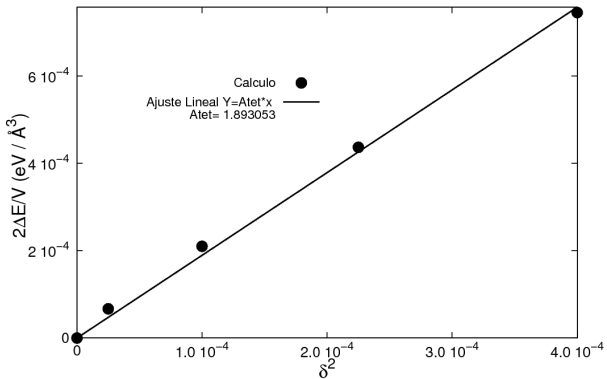


Figura 14: Fe_3AlC - Ajuste lineal distorsión tetragonal.

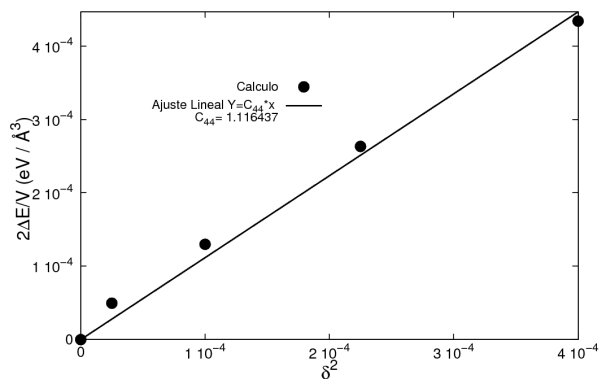


Figura 15: Fe_3AlC - Ajuste lineal distorsión trigonal.

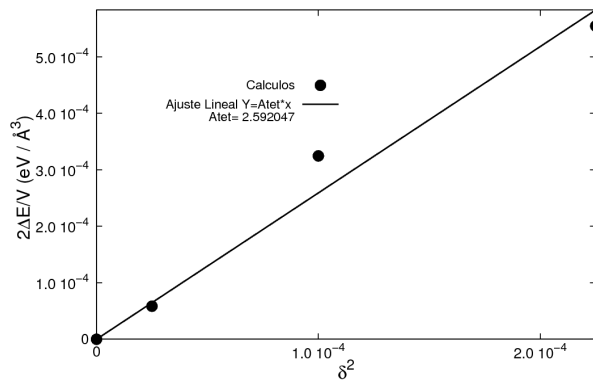


Figura 16: $\text{Fe}_3\text{AlC}_{0.02}$ - distorsión tetragonal.

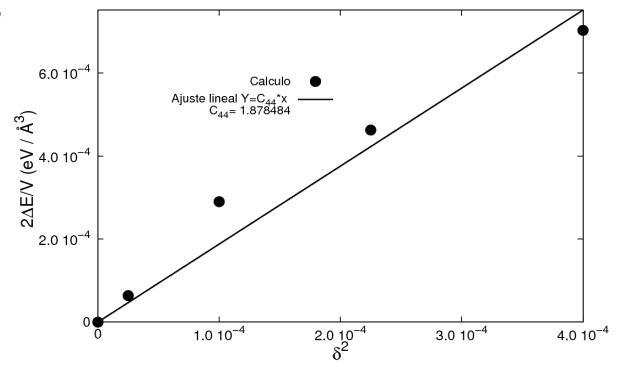


Figura 17: $\text{Fe}_3\text{AlC}_{0.02}$ - Ajuste lineal distorsión trigonal.

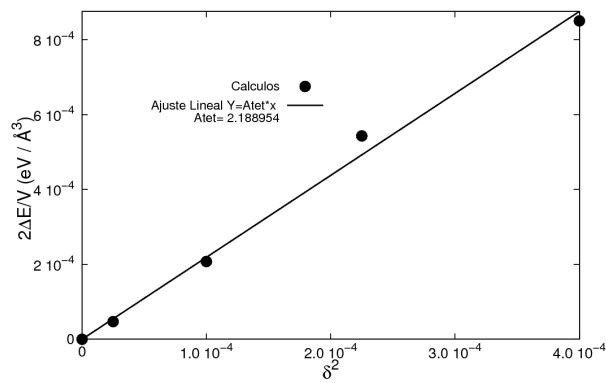


Figura 18: $\text{Fe}_3\text{AlC}_{0.04}$ - distorsión tetragonal.

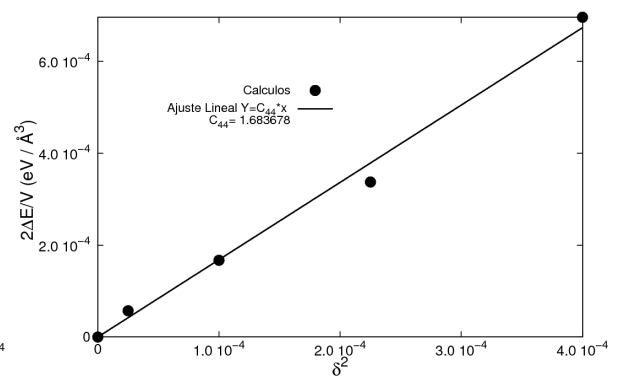


Figura 19: $\text{Fe}_3\text{AlC}_{0.04}$ - Ajuste lineal distorsión trigonal.

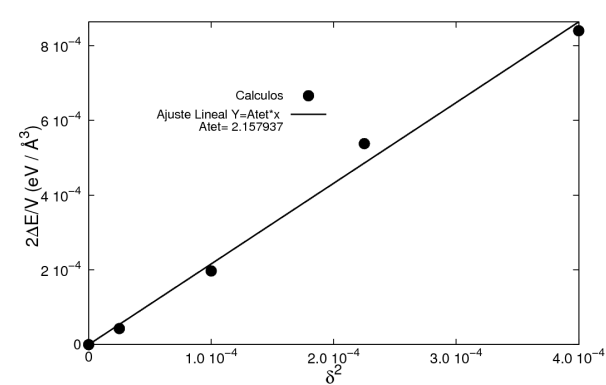


Figura 20: $\text{Fe}_3\text{AlC}_{0.06}$ - distorsión tetragonal.

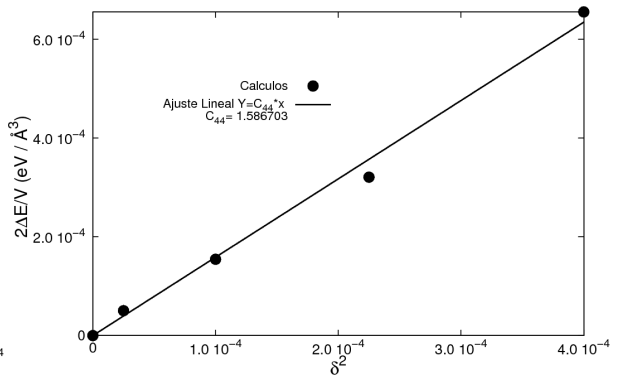


Figura 21: $\text{Fe}_3\text{AlC}_{0.06}$ - Ajuste lineal distorsión trigonal.

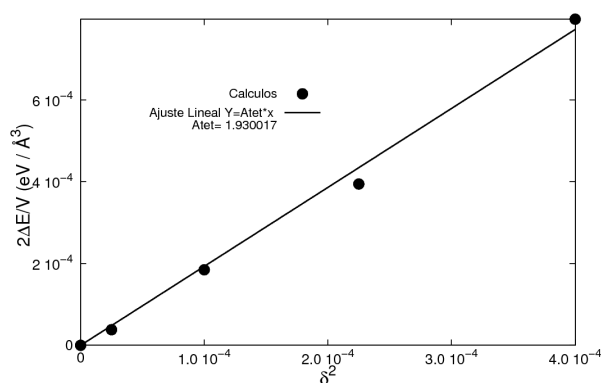


Figura 22: $\text{Fe}_3\text{AlC}_{0.077}$ - distorsión tetragonal.

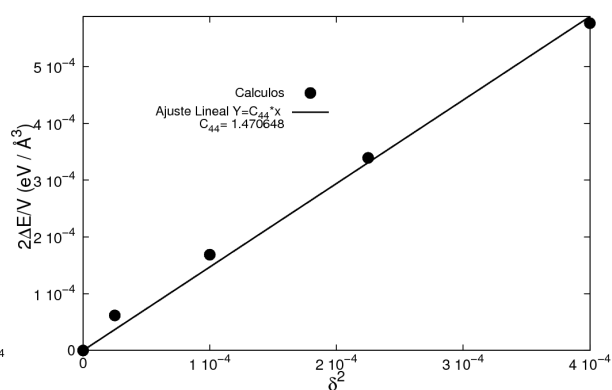


Figura 23: $\text{Fe}_3\text{AlC}_{0.077}$ - Ajuste lineal distorsión trigonal.

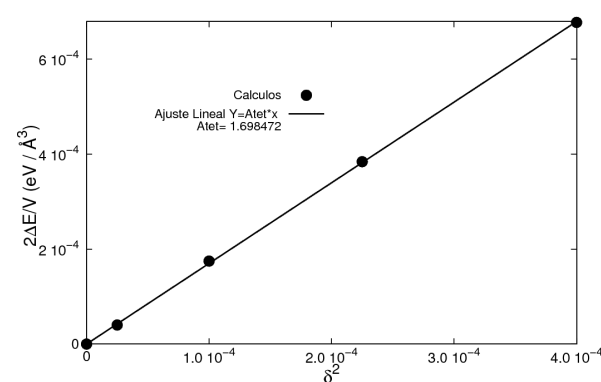


Figura 24: $\text{Fe}_3\text{AlC}_{0.094}$ - distorsión tetragonal.

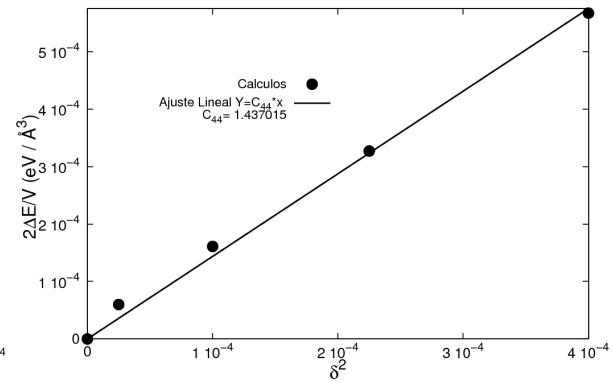


Figura 25: $\text{Fe}_3\text{AlC}_{0.094}$ - Ajuste lineal distorsión trigonal.

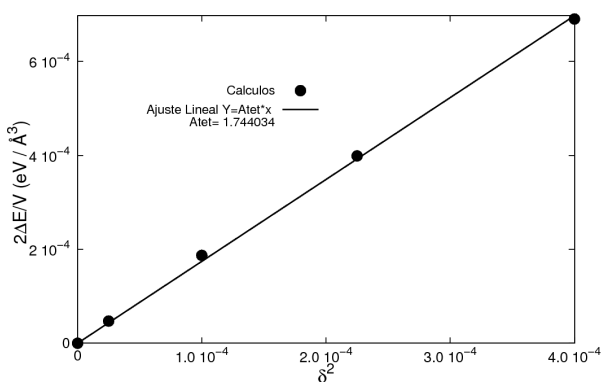


Figura 26: $\text{Fe}_3\text{AlC}_{0.11}$ - distorsión tetragonal.:

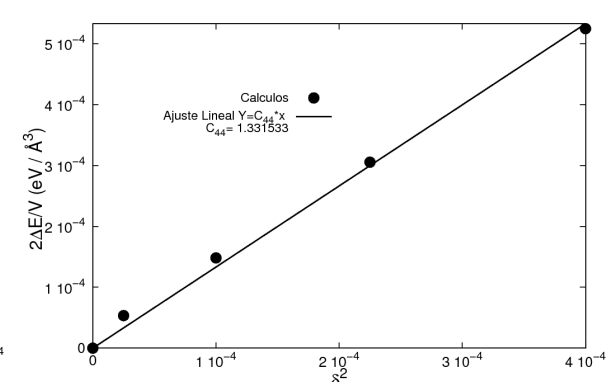


Figura 27: $\text{Fe}_3\text{AlC}_{0.11}$ - Ajuste lineal distorsión trigonal.

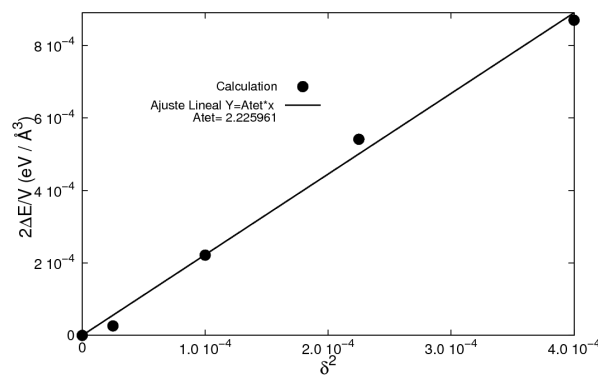


Figura 28: $Fe_3AlC_{0.128}$ - distorsión tetragonal.:

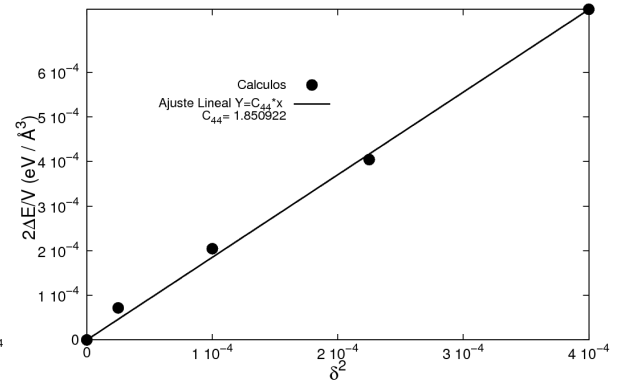


Figura 29: $Fe_3AlC_{0.128}$ - Ajuste lineal distorsión trigonal.

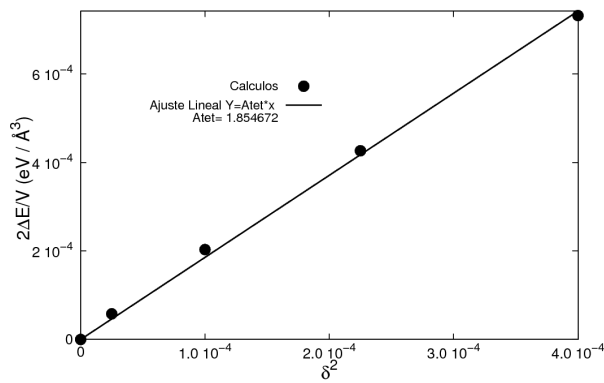


Figura 30: $Fe_3AlC_{0.143}$ - distorsión tetragonal.:

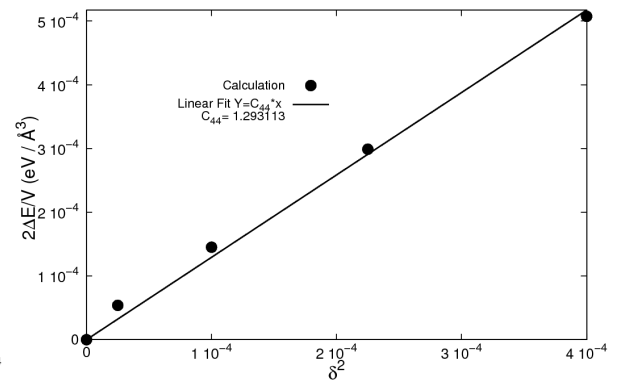


Figura 31: $Fe_3AlC_{0.143}$ - Ajuste lineal distorsión trigonal.

Tabla 1: Resultados para los cálculos del Carburo K con el modelo de 48 átomos orientados según (111). Las constantes elásticas para 0.158 at% C (9 átomos de C) no llegaron a calcularse por razones de tiempo.

at%C	m (μ_B/at)	Vo ($\pm 0.01 \text{ \AA}^3$)	a ($\pm 10^{-4} \text{ \AA}$)	Eo (eV)	ΔE_f	B ($\pm 1 \text{ GPa}$)	B' _o	C ₁₁ (GPa)	C ₁₂ (GPa)	C ₄₄ (GPa)
0.000	1.73	145.98	3.6523	-88.42	-5.04	172	5.0 \pm 0.3	280 \pm 6	119 \pm 7	40 \pm 2
0.020	1.63	587.31	3.6600	-363.02	-5.10	238	40 \pm 6	608 \pm 24	54 \pm 29	301 \pm 21
0.040	1.53	589.97	3.6655	-372.25	-5.16	198	15 \pm 2	511 \pm 9	43 \pm 11	270 \pm 8
0.059	1.43	593.39	3.6726	-381.53	-5.22	181	5.0 \pm 0.7	489 \pm 9	28 \pm 11	254 \pm 7
0.077	1.33	597.06	3.6801	-390.78	-5.27	190	4 \pm 2	466 \pm 7	54 \pm 9	236 \pm 6
0.094	1.23	600.49	3.6872	-400.04	-5.32	198	1 \pm 1	440 \pm 1	77 \pm 1	230 \pm 5
0.111	1.13	603.72	3.6938	-409.29	-5.37	203	4.7 \pm 0.6	452 \pm 3	79 \pm 3	213 \pm 5
0.127	1.03	608.07	3.7026	-418.46	-5.42	203	5.7 \pm 0.3	521 \pm 8	45 \pm 10	297 \pm 6
0.143	0.95	613.26	3.7131	-427.66	-5.46	207	5 \pm 3	472 \pm 4	75 \pm 5	207 \pm 5
0.158	0.86	617.68	3.7255	-436.92	-5.51	220	3.3 \pm 0.4			
0.200	0.62	634.44	3.7554	-464.78	-5.64	246	4 \pm 2	502 \pm 3	119 \pm 3	166 \pm 1

Tabla 2: Energías de formación en eV para todas las configuraciones probadas en el estudio de composiciones para el modelo de 48 (Fe,Al) átomos. Se remarcan las energías de la configuración elegida para cada composición.

2 ^{do} C		3 ^{ro} C		4 ^{to} C		5 ^{to} C		6 ^{to} C		7 ^{mo} C		8 ^{vo} C	
0B	-5.1588	0B	-5.2136	0B	-5.2703	0B	-5,3216	0B	-5,3706	0B	-5,4188	0B	-5,4647
0C	-5.1588	0C	-5.2131	0C	-5.2710	0D	-5,3217	0D	-5,3723	0D	-5,4190	0D	-5,4631
0D	-5.1588	0D	-5.2131	0D	-5.2703	1A	-5,3230	1A	-5,3718	1A	-5,4189	1A	-5,4642
1A	-5.1591	1A	-5.2131	1A	-5.2710	1B	-5,3218	1B	-5,3719	1B	-5,4190	2B	-5,4646
1B	-5.1591	1B	-5.2131	1B	-5.2703	1C	-5,3231	1C	-5,3728	2B	-5,4189	2C	-5,1809
1C	-5.1587	1C	-5.2137	1C	-5.2703	2B	-5,3231	2B	-5,3723	2C	-5,4189		
1D	-5.1591	2A	-5.2143	2C	-5.2702	2C	-5,3218	2C	-5,3706			9 ^{no} C	
2A	-5.1591	2B	-5.2143	2D	-5.2703	2D	-5,3231					0D	-5,5064
2B	-5.1591	2C	-5.2126	2B	-5,2710							1A	-5,5092
2C	-5.1587	2D	-5.2127									2B	-5,5086
2D	-5.1591											2C	-5,5084

Tabla 3: Resultados para los cálculos del Carburo K con el modelo de 108 átomos orientados según el plano (111).

at%C	m (μ_B/at)	V_o ($\pm 0.01 \text{ \AA}^3$)	a ($\pm 10^{-4} \text{ \AA}$)	E_o (eV)	ΔE_f	B ($\pm 1 \text{ GPa}$)	B'_o
0.000	1.72	1313.5	3.652	-796.1	-5.04	171	6
0.009	1.68	1315.14	3.651	-805.31	-5.07	175	5
0.018	1.63	1317.76	3.659	-814.52	-5.1	174	7
0.027	1.59	1320.52	3.661	-823.76	-5.12	175	7
0.036	1.54	1324.07	3.665	-833.05	-5.15	182	5
0.194	0.66	1423.78	3.750	-1036.3	-5.62	241	7
0.200	0.62	1428.94	3.754	-1045.66	-5.64	230	2

REFERENCIAS

- [1] S.W. Banovic, J.N. DuPont, and A.R. Marder, "The Effect of Aluminum Content on the Corrosion Behavior of Fe-Al Alloys in Reducing Environments at 700 °C", *Metalurgical and Materials Transactions A* 31 (2000) 7, 1805-1818 .
- [2] W. Kai, R. T. Huang, "The corrosion behavior of Fe – Al alloys in H₂/H₂S/H₂O atmospheres at 700 – 900 °C", *Oxidation of Metals* 48 (1997) 1-2, 59-86 .
- [3] V. Shankar Rao, "High temperature oxidation behaviour of Fe–Al–C alloys: an overview", *Materials science and Engineering A* 364 (2004) 1-2, 232-239 .
- [4] A. Schneider, G. Sauthoff, "Iron Aluminum alloys with strengthening carbides and intermetallic phases for high temperature applications", *Steel Research int.* 75 (2004) 1, 55-61 .
- [5] M. Palm, "Fe-Al materials for structural applications at high temperatures: current research at MPIE", *Journal of Materials Research* 100 (2009) 3, 277-287 .
- [6] D. G. Morris, M. A. Muñoz Morris, "The stress anomaly in FeAl-Fe₃Al alloys", *Intermetallics* 13 (2005) 12, 1269-1274 .
- [7] A. Brinck, H. Neuhäuser, "Yield stress and dislocation mechanisms in DO₃ ordered intermetallic phase Fe₃Al in the temperature range 240 – 500 °C", *Materials Science and Engineering A* 387 – 389 (2004) 1-2 numero especial, 969 – 972 .
- [8] H.Y. Yasuda, Y. Umakoshi, "Pseudoelastic behaviour of Fe₃Al single crystals with DO₃ structure", *Intermetallics* (2010) artículo en prensa, doi:10.1016/j.intermet.2010.01.007.
- [9] D. G. Morris, M. A. Muñoz-Morris, "A re-examination of the pinning mechanisms responsible for the stress anomaly in FeAl intermetallics", *Intermetallics* (2010) , artículo en prensa doi:10.1016/j.intermet.2009.12.021.
- [10] J. Herrmann, G. Inden, G. Sauthoff, "Deformation Behavior of iron rich iron-aluminum alloys at high temperatures", *Acta Materialia* 51 (2003) 11, 3233 – 3242 .
- [11] L. Qiao y X. Mao, "Hydrogen-Induced cleavage fracture of Fe₃Al based intermetallics", *Metallurgical and Materials Transactions A* 27 (1996) 12, 3949 – 3956 .
- [12] Kwöler, "High temperature corrosion behavior of iron aluminides and – iron – aluminum – chromium alloys", *Materials and Corrosion* 47 (1996) 12, 685-694 .
- [13] M. Palm, "Concepts derived from phase diagram studies for the strengthening of Fe-Al-based alloys", *Intermetallics* 13 (2005) 12, 1286-1295 .
- [14] D. Morris, M. Muñoz-Morris, J. Chao, "Development of high strength, high ductility and high creep resistance iron aluminide", *Intermetallics* 12 (2004) 7-9 número especial, 821-826 .
- [15] D. Morris, M. Muñoz-Morris, L. M. Requejo, "Strengthening at high temperatures in an Iron-Aluminum alloy by the precipitation of stable and coherent intermetallic particles", *Materials Research Society Proceedings* 980 (2007) , 27-32 .
- [16] R. Krein, M. Friak, J. Neugebauer, M. Palm, M. Heilmaier, "L₂₁- ordered Fe-Al-Ti alloys", *Intermetallics* (2010) , artículo en prensa doi:10.1016/j.intermet.2009.12.036.
- [17] R. Krein, M. Palm, "Characterization of microstructures, mechanical properties, and oxidation behavior of coherent A₂ + L₂₁ Fe-Al-Ti", *Journal of Material Research* 24 (2009) 11, 3412-3421 .
- [18] D. Morris, M. Muñoz-Morris, L. M. Requejo, C. Baudin, "Strengthening at high temperatures by precipitates in Fe-Al-Nb alloys", *Intermetallics* 14 (2007) 10-11, 1204-1207 .
- [19] P. R. Alonso, P. H. Gargano, G. E. Ramirez-Caballero, P. B. Balbuena, G. H. Rubiolo, "First principles calculation of L₂ 1 + A₂ coherent equilibria in the Fe–Al–Ti system", *Physica B* 404 (2009) 18, 2845–2847 .
- [20] D. Morris, L.M. Requejo, M. Muñoz-Morris, "A Study of precipitation in DO₃ ordered Fe-Al-Nb alloy", *Intermetallics* 13 (2005) 8, 862-871 .
- [21] D. Dimiduk, M. Mendiratta, D. Banerjee, H. Lipsitt, "A structural study of ordered precipitates in an ordered matrix within the Fe-Al-Nb system", *Acta Metallurgica* 36 (1988) 11, 2947-2958 .
- [22] O. Prymak, F. Stein, "Solidification and high temperature phase equilibria in Fe-Al-rich part of the Fe-Al-Nb system", *Intermetallics* (2010) , artículo en prensa doi:10.1016/j.intermet.2009.12.022.
- [23] T. Maebashi, T. Kozakay, M. Doi, "Phase equilibria in iron-rich Fe-Al-V ternary alloy system", *Zeitschrift für Metallkunde* 95 (2004) 11, 1005-1010 .
- [24] M. Palm, G. Inden, "Experimental determination of phase equilibria in the Fe-Al-C system", *Intermetallics* 3 (1995) 6, 443- 454 .
- [25] A. Schneider, L. Falat, G. Sauthoff, G. Frommeyer, "Microstructures and mechanical properties of Fe₃Al based Fe-Al-C alloys", *Intermetallics* 13 (2005) , 1322-1331 .
- [26] R. G. Baligidad, K. Satya Prasad, "Effect of Al and C on structure and mechanical properties of Fe–Al–C alloys", *Materials Science and Technology* 23 (2007) 1, 38-44 .
- [27] V. Shankar Rao, "Some observations on the hydrogen embrittlement of Fe₃Al–Fe₃AlC intermetallic compounds", *Materials Research Bulletin* 39 (2004) 2, 169-174 .
- [28] H. Grabke, "Metal Dusting", *Materials and Corrosion* 54 (2003) 10, 736-746 .
- [29] R. Bernst, A. Schneider, M. Spiegel, "Metal dusting of binary iron aluminum alloys at 600 °C", *Materials and Corrosion* 57 (2006) 9, 724 – 728 .
- [30] A. Schneider, J. Zhang, "Metal dusting of ferritic Fe-Al-M-C (M = Ti, V, Nb, Ta)", *Materials and Corrosion* 54 (2003) 10, 778-784 .
- [31] S. Strau, R. Krajak, M. Palm, H. Grabke, "Metal Dusting of Fe₃Al and (Fe,Ni)₃Al", *Materials and Corrosion* 47 (1996) 12, 701-702 .
- [32] D. Scholl, J. Steckel, "Density functional theory, a practical introduction". John Wiley & sons Inc. Hoboken, New Jersey, 2009.
- [33] W. Koch, M. Holthausen, "A Chemist's Guide to Density Functional Theory". 1 Wiley-VCH Verlag GmbH. Alemania, 2001.
- [34] J. P. Pedrew, K. Burke, M. Ernzerhof, "Generalized Gradient Approximation Made Simple", *Physical Review Letters* 77 (1996) 18, 3865-3868 .

- [35] 35: G. Kresse, M. Marsman, J. Murthmüller, Vasp the Guide, 2010, <http://cms.mpi.univie.ac.at/vasp/vasp.pdf>
- [36] J. Hafner, "Materials simulation using VASP - a quantum perspective to materials science", Computer Physics Communications 177 (2007) 1-2 Special Issue, 6-13 .
- [37] J. Hafner, "Ab-Initio Simulations of Materials Using VASP:Density-Functional Theory and Beyond", Journal of Computational Chemistry 29 (2008) 13, 2044-2078 .
- [38] D. Vanderbilt, "Soft self consistent pseudopotentials in a generalized eigenvalue formalism", Physical Review B 41 (1990) 11, 7892-7895 .
- [39] H. Monkhorst, J. Pack, "Special points for Brillouin-zone integrations", Physical Review B 13 (1976) 12, 5188-5192 .
- [40] Ranger, Texas Advanced Computing Center (TACC), www.tacc.utexas.edu.
- [41] www.top500.org Última visita Julio 2010.
- [42] Texas A&M Supercomputing Facility, , <http://sc.tamu.edu/>.
- [43] Brazos Computational Resource , Academy for Advanced Telecommunications and Learning Technologies , brazos.tamu.edu.
- [44] <http://www.openoffice.org> última visita Julio 2010.
- [45] <http://www.gnuplot.info/> última visita Julio 2010.
- [46] <http://www.xcrysden.org/> última visita Julio 2010.
- [47] M. Kumar, T. Nautiyal, S. Auluck, "First Principles calculation of electronic and optical properties of Fe(3-x)VxAl (x=0-3) compounds", Journal of Physics: Condensed Matter 21 (2009) 44, 446001 (10p) .
- [48] Y. Nishino, M. Kato, S. Asano, "Semiconductor like Behavior of Electrical Resistivity in Heusler-type Fe₂ VAl Compound", Physical Review Letters 79 (1997) 10, 1909-1912 .
- [49] F. Lechermann, F. Welsch, C. Elsässer, C. Ederer, M. Fähnle, J. M. Sanchez, B. Meyer, "Density-functional study of Fe₃Al: LSDA versus GGA ", Physical Review B 65 (2002) 18, 132104 .
- [50] A. Taylor, R. M. Jones, "Constitution and magnetic properties of iron-rich iron-aluminum alloys", Journal of Physics and Chemistry of Solids 6 (1958) 1, 16-37 .
- [51] D. S. Sholl, J. A. Steckel, "Density Functional Theory a Practical Introduction", capítulo 4, páginas 83-112. John Wiley & Sons, INC 2009.
- [52] A. Schneider, J. Zhang, "Orientation relationship between a ferritic matrix and K-phase (Fe₃AlC_x) precipitates formed during metal dusting of Fe-15Al", Intermetallics 13 (2005) 12, 1332-1336 .
- [53] A. Schneider, J. Zhang, "Metal dusting of ferritic Fe-Al-M-C (M = Ti, V, Nb, Ta)", Materials and Corrosion 54 (2003) 10, 778-784 .
- [54] M. Palm, G. Inden, "Experimental determination of phase equilibria in the Fe-Al-C system", Intermetallics 3 (1995) 6, 443- 454 .
- [55] R. G. Baligidad, K. Satya Prasad, "Effect of Al and C on structure and mechanical properties of Fe-Al-C alloys", Materials Science and Technology 23 (2007) 1, 38-44 .
- [56] G. Ramírez-Caballero, P. Balbuena, P. Alonso, P. Gargano, G. Rubeolo, "C adsorption and absorption in the (111) L1₂ Fe₃Al surface", Journal of Physical Chemistry C 113 (2009) 42, 18321-18330 .
- [57] M. Friák, J. Deges, R. Krein, G. Frommeyer, J. Neugebauer, "Combined ab initio and experimental study of structural and elastic properties of Fe₃Al-based ternaries", Intermetallics (2010) artículo en prensa, 1-6 doi:10.1016/j.intermet.2010.02.025.
- [58] D. Connétable, P. Maugis, "First principle calculations of the K-phase Fe₃AlC perovskite and iron-aluminum intermetallics", Intermetallics 16 (2008) 3, 345-352 .
- [59] A. Kellou, J. M. Raulot, T. Grosdidier, "Structural and thermal properties of Fe₃Al, Fe₃AlC and hypothetical Fe₃AlX (X = ¼ H, B, N, O) compounds: Ab initio and quasi-harmonic Debye modelling", Intermetallics (2010) artículo en prensa, 1-4 .
- [60] Y. Ouyang, M. Tang, J. Fang, P. Xiang, Y. Du, Y. He, Y. Liu, "The elastic constants for Fe₃ AlX (X = B, C and N) with anti-perovskite structure", Physica Scripta 80 (2009) , 1-6 .
- [61] P. Bose Roy, S. Bose Roy, "Applicability of isothermal three-parameter equations of state of solids—a reappraisal", Journal of Physics: Condensed Matter 17 (2005) 39, 6193–6216 .
- [62] M. Friák, W. A. Counts, D. Raabe, J. Neugebauer, "Error propagation in multiscale approaches to the elasticity of polycrystals", Physica Status Solidi 245 (2008) 12, 2636– 2641 .
- [63] R. Sahara, T. Shishido, A. Nomura, K. Kudou, S. Okada, V. Kumar, K. Nakajima, Y. Kawazoe, "A first principles study of the elastic properties in perovskite-type RRh₃B and RRh₃C with R = Sc, Y and La ", Computational Materials Science 36 (2006) 1-2, 12-16 .