

Filial de Sistemas Complejos
Proyecto de pasantía
La Conga Physics

Estudio de la entalpía de formación de la aleación NiTi con impureza de Al en la estructura B2 por cálculos de primeros principios

Autor: Frank Chico Azabache - Universidad Nacional Mayor de San Marcos
Tutor: Dr. Andrés Camilo García Castro - Universidad Industrial de Santander

August 2022

Resumen

Se estudiará el sistema NiTi con una impureza de Al variando diferentes posiciones para la impureza tomando en consideración los vecinos cercanos de la misma, enfocándonos en el cálculo de la entalpía de formación a fin de analizar la estabilidad del sistema obteniendo la energía más negativa. Además, se analizará la densidad de estados y el comportamiento magnético de la aleación con la impureza. Los cálculos se implementarán usando el código VASP para lo que se construirá una superestructura de $2 \times 2 \times 2$ para la estructura B2. La impureza de Al fue elegida debido a que se desea estudiar los efectos de los elementos superconductores (Al, Ga, In) sobre la estructura NiTi-B2.

1. Introducción

El NiTi es una aleación que viene siendo empleada en múltiples industrias por sus propiedades de memoria de forma y pseudoelasticidad. Presenta una celda unitaria cúbica B2 (fcc) a altas temperaturas como se observa en la figura 1a y una fase martensítica a bajas temperaturas [1]. La fase martensítica presenta experimentalmente las estructuras ortorrómbicas B19 y monoclinica B19' como se observa en la figura.

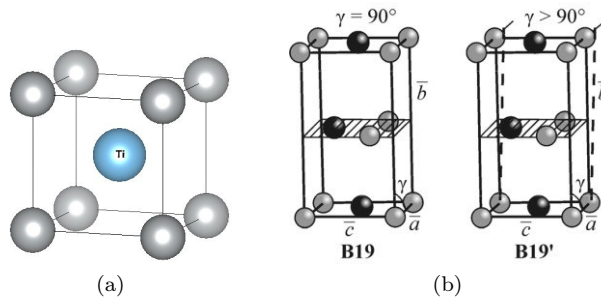


Figura 1: Celda unitaria (a) NiTi-B2. (b) B19 y B19'.

Sus propiedades mecánicas, estructurales y térmicas han sido estudiados por cálculos por primeros principios [2]. Las investigaciones en los últimos años, se han centrado en el estudio de la aleación NiTi con impurezas, encontrándonos con impurezas de Cr [3], Nb [4], Cu [5,6], Zr [5], Fe [6]. Las impurezas pueden reemplazar tanto a los átomos de Ni como a los de Ti teniendo en

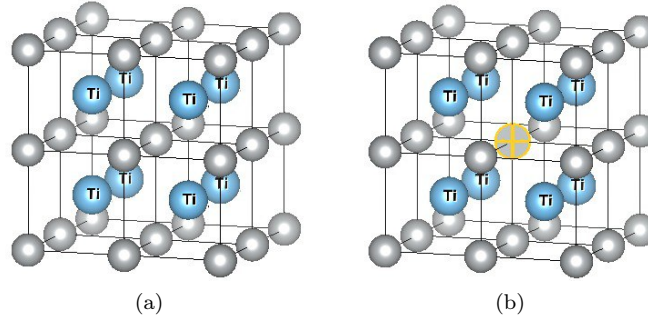


Figura 2: (a) Superestructura NiTi-B2 de 2x2x2 y (b) posición de la impureza.

cuenta los vecinos cercanos para la posición de la impureza, así como también se encuentran estudios donde se varía la concentración de esta impureza. Estos estudios se centran principalmente en las transformaciones martensíticas de estas aleaciones con impurezas. El primer paso para llevar a cabo estos estudios es el cálculo de la entalpía de formación de los compuestos a fin de encontrar la estructura con mayor estabilidad en función a las concentraciones de impureza, a la posición de la impureza. La entalpía de formación es referida a la energía de un compuesto formado por varias sustancias simples y es calculada de acuerdo a la ecuación [7]:

$$\Delta H = \frac{E_{\text{total}} - lE_{\text{Ni}} - mE_{\text{Ti}} - nE_{\text{x}}}{l + m + n} \quad (1)$$

donde E_{total} representa a la energía total del compuesto, las letras l, m y n representan el número de átomos del Ni, Ti y del elemento de la impureza (X) y las energías de un solo átomo Ni, Ti y X está representada por E_{Ni} , E_{Ti} y E_{X} , respectivamente. De lo mencionado, mientras menor sea la entalpía de formación, el compuesto se compone con mayor facilidad.

Una vez calculada la entalpía de formación, la estructura con menor energía es la más estable y en función a esto se puede luego evaluar las transformaciones martensíticas que tendrá, así como se puede proceder con cálculos de constantes elásticas. El presente proyecto está enfocado en el estudio de la entalpía de formación para la aleación NiTi con una impureza de Al a través de cálculos por primeros principios en donde la impureza se colocará en diferentes posiciones en la superestructura de NiTi-B2 de $2 \times 2 \times 2$ evaluando los vecinos cercanos para la elección de la posición de la impureza. Se eligió la impureza de Al debido a que se desea continuar estudios con los elementos superconductores (Al, Ga, In) a fin de evaluar el efecto de estos en la aleación NiTi. Tanto la superestructura de NiTi-B2, como una posible posición de la impureza se observan en la figura 2, en donde se puede observar que la impureza estaría rodeada por 8 átomos de Ti. Para ello se utilizará el paquete de simulación Viena Ab initio (VASP) [8-10], el cual resuelve las ecuaciones de Kohn-Sham (KS) usando la teoría funcional de la densidad (DFT).

En la DFT, los efectos relacionados a la energía de correlación e intercambio están incorporados en la funcional de correlación-intercambio $E_{\text{ex}}[n]$, el cual depende de la densidad $n(\mathbf{r})$. Existen diferentes aproximaciones para el $E_{\text{ex}}[n]$ como la aproximación de densidad local (LDA), la aproximación de gradiente generalizado (GGA), entre otras. En el presente trabajo se utilizará la aproximación de gradiente generalizado [11].

2. Estado de arte

Durante los últimos años, con la finalidad de encontrar materiales más estables y con mejores propiedades mecánicas, viene ganando mayor relevancia el estudio de aleaciones de NiTi con impurezas mediante cálculos por primeros principios. Estos estudios incluyen cálculo de entalpía de formación (ΔH), densidad de estados (DOS), propiedades elásticas, entre otras.

Yin y colaboradores estudiaron la aleación NITI con impurezas de Cu y Fe. Construyeron una celdad de $2 \times 2 \times 2$, utilizaron un pseudopotencial ultrasoft y un potencial representado por una GGA mejorado por Cepeley-Alder. Encontraron que la impureza de Cu disminuye la entalpía de formación de la estructura NiTi-B2 cuando sustituye a un átomo de Ni. Del mismo modo, una impureza de Fe, disminuye la entalpía de formación de la estructura NiTi-B2 al sustituir un átomo

de Ni. Sin embargo, encontraron que la impureza de Cu empeora la estabilidad de la estructura, caso contrario con la impureza de Fe, la cual aumenta sustancialmente la estabilidad de la estructura. Zhang y colaboradores estudiaron el efecto de la adición del Cr [3] en la microestructura B2 del NiTi a través del modelo de una superred de $3 \times 3 \times 3$.

Donde el tamaño de la superred utilizada fue elegida a fin de eliminar los efectos mutuos entre Cr-Cr. Utilizaron un potencial ultrasoft y representaron la energía de correlación e intercambio a través de aproximaciones de gradiente generalizado (GGA). Encontraron que la energía de enlace de NiTi(Cr→Ni) es mucho menor que NiTi(Cr→Ti), además caso contrario para la entalpía de formación. Por otro lado, el efecto del contenido de Nb en la estructura y propiedades del $\text{Ni}_{50}\text{Ti}_{50-x}\text{Nb}_x$ con estructura B2, martensita ortorrómbica B19 y monoclinica B19' fue estudiado por Yang y Shang [4]. Para ello construyeron una superred de $3 \times 2 \times 2$ variando el contenido de Nb (x) entre los valores 0, 2.08, 6.25, 8.33, 10.42, 12.5 y 18.75, para las tres estructuras mencionadas. Encontraron un aumento en el volumen de la celda unidad debido al mayor tamaño de los átomos de Nb comparado con los átomos de Ti. Respecto a la energía de formación, encontraron que esta aumentaba conforme aumentaba la sustitución de átomos de Nb para todas las estructuras. Esto indica una menor estabilidad de las estructuras B2, B19 y B19' a medida que se aumenta la concentración de Nb en la aleación. La fase B2 presento la mayor energía de formación frente a las fases martensíticas para todas las concentraciones que estudiaron. Además encontraron un cambio en la fase estable para una concentración de Nb de 10.42. A una concentración de Nb menor a 10.42, la estructura monoclinica B19 era la más estable, mientras que a una concentración mayor la fase B19 era la más estable al tener una menor energía de formación. Yang y Shang también calcularon la densidad de estados de las estructuras B2 y B19' para varias concentraciones de Nb, encontrando que la estructura B19' es más estable que la B2, de acuerdo con lo que reportaron en el estudio de energía de formación. Implementaron estos cálculos usando el software VASP, que usa un proyector de onda aumentada y emplearon el funcional PW91 de la aproximación de gradiente generalizado (GGA). Los mismos autores, junto con Lei Ma, años antes habían estudiado las aleaciones $\text{Ti}_{50}\text{Ni}_{50-x}\text{Cu}_x$ y $\text{Ni}_{50}\text{Ti}_{50-x}\text{Zr}_x$ para las concentraciones $x = 4, 2, 6, 3, 8, 4, 10, 4, 12, 5, 18, 8$ y 25 [5]. Modelaron una supercelda de $2 \times 2 \times 3$ conteniendo 48 átomos con estructura B2, B19 y B19'. Utilizaron el software VASP, que usa un proyector de onda aumentada y emplearon el funcional PW91 de la aproximación de gradiente generalizado (GGA). Encontraron que la energía de formación aumenta linealmente con el incremento del contenido de Cu, indicando una menor estabilidad de las tres estructuras. A la concentración 10.4 existe un cambio en la fase más estable. Para una concentración de Cu menor a 10.4 la fase B19' es más estable que la fase B19, mientras que para una concentración mayor a 10.4 la fase más estable es la B19. En el caso del dopaje con Zr, encontraron que la energía de formación disminuye conforme aumenta la concentración del Zr, indicando una mayor estabilidad en todas las fases con el incremento del Zr. La fase B19' es la más estable con el incremento de la concentración.

Las impurezas de Cu y Fe fueron estudiadas por Yin y colaboradores [8], para ello construyeron una supercelda de $2 \times 2 \times 2$, además utilizaron un potencial ultrasoft y la funcional de la energía de correlación-intercambio fue representada con la aproximación de gradiente generalizado para ambas impurezas. Encontraron que la fase más estable es la NiTiCu-B2 donde la impureza del Cu reemplazo al átomo de Ni, de la misma forma la fase más estable para la impureza del Fe es el NiTiFe-B2, donde la impureza del Fe reemplaz al átomo de Ni. Sin embargo, la impureza Cu empeora la estabilidad de la aleación NiTi, caso contrario con la impureza Fe, la cual mejora sustancialmente la estabilidad de la aleación NiTi. Teniendo como base estos estudios se procede a plantear la siguiente investigación.

3. Objetivos

1. Objetivos generales

- Cálculo de la entalpía de formación del NiTi con una impureza de Al ubicada en varias posiciones dentro de una superestructura $2 \times 2 \times 2$ tipo B2.
- Analizar el comportamiento de la densidad de estados, bandas de energía y comportamiento magnetico del sistema NiTi con una impureza para varias posiciones.

2. Objetivos específicos

- Preparación de la estructura NiTi-B2

- Elección de la posición de la impureza.
- Cálculo de la entalpía de formación

4. Metodología

Se realizarán cálculos por primeros principios para calcular la entalpía de formación de la aleación NiTi con una impureza de Al colocada en diferentes posiciones, implementados con el código VASP usando el método del proyector de ondas aumentadas (PAW) [12] y para la funcional, la aproximación de gradiente generalizado (GGA) [11]. El modelamiento del sistema dopado se realizará utilizando el método de superred construyendo una superestructura de $2 \times 2 \times 2$ de la estructura NiTi-B2 en donde se reemplazará un átomo de Ti(Ni) para diferentes posiciones atómicas a determinar. Se estudiará la variación de la entalpía de formación para diferentes posiciones de la impureza de Al.

Recursos computacionales: El grupo de métodos computacionales aplicados a nanomateriales (GMCAN - UNMSM) cuenta con varias workstation de las cuales se podrá disponer de dos de ellas a tiempo completo. Cada estación tiene 20 núcleos físicos y 128GB de RAM, además cuentan con procesadores GPU.

A fin de cumplir con el proyecto, se plantea la división de las semanas de la siguiente forma:

- Semana 1: Familiarización con el VASP.
- Semana 2: Cálculo del Ni y Ti realizando las optimizaciones correspondientes.
- Semana 3: Estudio y determinación de las posiciones de la impureza.
- Semana 4: Preparación de la estructura NiTi-B2 y de la superestructura NiTi-B2 ($2 \times 2 \times 2$). Calcular la superestructura NiTi-B2.
- Semana 5: Colocar la impureza de Al en una posición de la superestructura NiTi-B2
- Semana 6: Cálculo de la entalpía de formación
- Semana 7: Colocar la impureza de Al en una posición diferente a la anterior de la superestructura NiTi-B2
- Semana 8: Cálculo de la entalpía de formación
- Semana 9: Colocar la impureza de Al en una posición diferente a las anteriores de la superestructura NiTi-B2
- Semana 10: Cálculo de la entalpía de formación
- Semana 11: Análisis de resultados. Redacción de informe de pasantía.
- Semana 12: Corrección y entrega final.

Referencias

- [1] Ye, Y. Y., Chan, C. T., Ho, K. M. (1997). Structural and electronic properties of the martensitic alloys TiNi, TiPd, and TiPt. *Physical Review B*, 56(7), 3678.
- [2] Haskins, J. B., & Lawson, J. W. (2017). Finite temperature properties of NiTi from first principles simulations: Structure, mechanics, and thermodynamics. *Journal of applied physics*, 121(20), 205103.
- [3] Zhang, W. B., Long, K., & Cheng, X. (2014). The effect of Cr addition on the microstructure of TiNi: First-principles Calculations. In *Advanced Materials Research* (Vol. 881, pp. 1351-1354). Trans Tech Publications Ltd.
- [4] Yang, X., & Shang, J. (2021). Electronic Mechanism of Martensitic Transformation in Nb-doped NiTi Alloys: A First-Principles Investigation. *ACS omega*, 6(34), 22033-22038.
- [5] Yang, X., Ma, L., & Shang, J. (2019). Martensitic transformation of Ti50 (Ni50 xCux) and Ni50 (Ti50 xZrx) shape-memory alloys. *Scientific reports*, 9(1), 1-8.
- [6] Yin, J. Y., Li, G. F., Si, Y. L., Ying, G., & Peng, P. (2015). Micromechanism of Cu and Fe alloying process on the martensitic phase transformation of NiTi-based alloys: First-principles calculation. *Journal of Structural Chemistry*, 56(6), 1051-1057.
- [7] Li, G. F., Lu, S. Q., Dong, X. J., & Peng, P. (2012). Microcosmic mechanism of carbon influencing on NiTiNb9 alloy. *Journal of alloys and compounds*, 542, 170-176.
- [8] Kresse, G.; Furthmüller, J. Efficient iterative schemes for ab initio total-energy calculations using a plane-wave basis set. *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.* 1996, 54, 11169-11186.
- [9] Kresse, G.; Furthmüller, J. Efficiency of ab-initio total energy calculations for metals and semiconductors using a plane wave basis set. *Comput. Mater. Sci.* 1996, 6, 15-50.
- [10] Kresse, G.; Hafner, J. Ab initio molecular dynamics for open-shell transition metals. *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.* 1993, 48, 13115-13118
- [11] Perdew, J. P.; Wang, Y. Accurate and simple analytic representation of the electron-gas correlation energy. *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.* 1992, 45, 13244-13249.
- [12] Kresse, G.; Joubert, D. From ultrasoft pseudopotentials to the projector augmented-wave method. *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.* 1999, 59, 1758-1775