



BENEMÉRITA UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE PUEBLA

FACULTAD DE INGENIERÍA

*ANÁLISIS ATÓMICO DEL ALUMINIO ESTRUCTURAL
POR MÉTODOS DE PRIMEROS PRINCIPIOS*

Tesis que para obtener el título de

INGENIERO CIVIL

PRESENTA:

Jesús García Díaz

Asesora:

M.I. María Dolores Cuellar Juárez

Coasesor:

Dr. José Humberto Camacho García

Noviembre 2017

Agradecimientos

- ✚ A mi asesora de tesis, M.I. María Dolores Cuellar Juárez y a mi coasesor de tesis, Dr. José Humberto Camacho García, por la dirección, el apoyo, comentarios y por tener la paciencia para resolver mis dudas.
- ✚ A la facultad de ingeniería de la BUAP por albergarme en sus instalaciones durante mis estudios.
- ✚ Al Dr. Gregorio Hernández Cocoletzi por ser el primer profesor-investigador que me introdujo al área de investigación teórica.
- ✚ A mi hermano Dr. Reyes García Díaz por el apoyo económico recibido.
- ✚ A toda mi familia por el apoyo incondicional.

Índice

Agradecimientos	i
Capítulo 1 Introducción	1
1.1 Historia del aluminio estructural.....	1
1.2 Clasificación de las aleaciones de aluminio.....	3
1.3 Aplicaciones del aluminio estructural en ingeniería civil.	7
1.4 Estudios experimentales de diferentes aleaciones de aluminio estructural.	13
1.5 Importancia de la simulación computacional.	15
Capítulo 2 Método de cálculo por primeros principios.....	16
2.1 Estructuras cristalinas.....	16
2.2. Aproximación de <i>Born-Oppenheimer</i>	18
2.3. Teoría del funcional de la densidad (<i>DFT</i>).....	19
2.3.1. Teoremas de <i>Hohenberg-Kohn</i>	20
2.3.2. Ecuación de <i>Kohn-Sham</i>	20
2.4. Solución numérica de la ecuación <i>Kohn-Sham</i>	21
2.4.1. Aproximación de pseudopotenciales.....	22
2.4.2. Pseudopotenciales <i>norm-conserving</i>	23
2.4.3. Pseudopotenciales ultra suaves.....	24
Capítulo 3. Caso de estudio	25
3.1. Parámetro de red.....	25
3.2. Energía de corte	26
3.3. Optimización de la energía.	26
3.4. Constantes elásticas.....	27
3.5. Módulos de elasticidad.	29
3.6. Método de cálculo para la obtención de las constantes elásticas.....	33
3.7. Resistencia ideal a tensión	34

Capítulo 4. Resultados	37
4.1. Resultados teóricos de estabilidad elástica y módulos elásticos	37
4.2. Dureza Vickers (Hv).....	41
4.3. Relación de Poisson (ν).....	42
4.4. Grafica esfuerzo - deformación ($\sigma-\varepsilon$)	44
4.5. Energía de deformación (u_r, u_t).....	48
Conclusiones.....	52
Presentaciones en congresos y/o jornadas.....	54
Referencias	55

Capítulo 1 Introducción

La combinación de las propiedades provistas por el aluminio y sus aleaciones lo convierte en un material económico, versátil y atractivo para un amplio rango de usos, desde la fabricación de papel de aluminio para envolturas hasta las aplicaciones estructurales de ingeniería más demandantes. El aluminio es el metal más abundante en la corteza terrestre, posee una densidad de 2.7 g/cm^3 el cual es aproximadamente una tercera parte la densidad del acero, muestra excelentes propiedades de conductividad eléctrica y térmica, el aluminio no es ferromagnético siendo una propiedad muy importante en la industria de la electrónica, no es tóxico, no es pirofórico, además, las aleaciones de aluminio se caracterizan por una alta resistencia mecánica y bajo peso lo que permite sean usadas en estructuras marinas e inclusive en aplicaciones aeroespaciales. [1]

1.1 Historia del aluminio estructural.

En el siglo XIX, se identificó al elemento aluminio. Su nombre inicial, *aluminum*, fue propuesto por el británico *Sir Humphrey Davy* en el año 1809. A medida que se estandarizaban los nombres de los distintos elementos, se cambió por coherencia a la forma *aluminium*. En el año 1825, el físico danés *Hans Christian Ørsted*, descubridor del electromagnetismo, logró aislar por electrólisis unas primeras muestras, bastante impuras. La obtención del aluminio fue conseguida dos años después por *Friedrich Wöhler*. La extracción del aluminio a partir de las rocas que lo contenían se reveló como una tarea ardua. A mediados de siglo XIX, podían producirse pequeñas cantidades, reduciendo con sodio un cloruro mixto de aluminio y sodio, gracias a que el sodio era más electropositivo. Durante el siglo XIX, la producción era tan costosa que el aluminio llegó a considerarse un material con precio exorbitante. Durante la exposición universal de 1855 se expusieron unas barras de aluminio junto a las joyas de la corona de Francia, debido a que era considerado un material igual o más caro que el oro. El mismo emperador Napoleón III había pedido una vajilla de aluminio. El vértice del monumento a *Washington* (fig.2) se fabricó en aluminio en 1884 [2].



Fig.1 Primera estatua construida de aluminio en 1893 dedicada a *Anteros*, ubicada en Londres.



Fig. 2 Vértice del monumento a *Washington*.

El perfeccionamiento de la electrólisis para la obtención de aluminio aumento la producción. La invención del dínamo en 1866, permitía generar la cantidad de electricidad necesaria para realizar el proceso. En el año 1889, *Karl Bayer* patentó un procedimiento para extraer la alúmina u óxido de aluminio a partir de la roca de bauxita. Poco antes, en 1886, el francés *Paul Héroult* y el norteamericano *Charles Martin Hall* habían patentado de forma independiente y con poca diferencia de fechas un proceso de extracción, conocido hoy como proceso *Hall-Héroult*. Con estas nuevas técnicas se incrementó vertiginosamente la producción de aluminio. Si en 1882, la producción anual alcanzaba apenas las 2 toneladas, en 1900 alcanzó las 6700 toneladas, en 1939 las 700 mil toneladas, 2 millones en 1943, y en aumento desde entonces, llegando a convertirse en el metal no férreo más producido en la actualidad [3].

La primera aleación de aluminio estructural descubierta fue el Duraluminio perteneciente a la familia de las aleaciones aluminio-cobre. El nombre de Duraluminio procede de *Düren*, la ciudad alemana donde el metalurgista *Alfred Wilm* fabricó por error dicha aleación por vez primera en 1903, aunque no fue producida en grandes cantidades hasta

1909. El principal uso del Duraluminio fue en la tornillería, cañones de mosquetones, moldes de soplado, utensilios de cocina, fuselaje y estructura de aviones [4]. Hoy en día el Duraluminio es obsoleto y no se produce.

1.2 Clasificación de las aleaciones de aluminio.

El aluminio estructural, como se le conoce comercialmente, es una aleación obtenida a partir de aluminio con otros elementos; forma parte de las llamadas aleaciones ligeras. Las aleaciones de aluminio tienen como principal objetivo mejorar la dureza y resistencia del aluminio, que en estado puro es un metal muy blando. Las clasificaciones de aleaciones de aluminio tienen diversas nomenclaturas; la AA (asociación del aluminio, por sus siglas en inglés) las divide en series o familias que se agrupan por un sistema de cuatro dígitos, en donde el primer dígito indica el elemento aleante mayoritario de la forma:

- 1xxx aluminio 99.0% o de alta pureza, usada principalmente en la industria eléctrica y química.
- 2xxx aleaciones aluminio-cobre usadas ampliamente en aeronaves.
- 3xxx aleaciones aluminio-manganeso usadas en aplicaciones arquitectónicas y diversos productos.
- 4xxx aleaciones aluminio-silicio usadas en varillas para soldadura.
- 5xxx aleaciones aluminio-magnesio usadas en ambientes marinos.
- 6xxx aleaciones aluminio-magnesio-silicio usadas en la fabricación de perfiles extruidos estructurales y arquitectónicos, y en la fabricación de componentes automotrices.
- 7xxx aleaciones aluminio-zinc usada en componentes estructurales de naves aeroespaciales.
- 8xxx Aleaciones aluminio y diversos elementos químicos, que pueden contener gran cantidad de litio, estaño y/o hierro, estas aleaciones son poco usadas en la industria.
- 9xxx Nomenclatura reservada para uso futuro.

Finalmente, se pueden designar los diferentes estados de tratamiento para las aleaciones de aluminio de la forma siguiente:

F - Fabricación en bruto

Designación que aplica a productos resultantes de un proceso donde no se emplea ningún control particular de las condiciones térmicas o de acritud.

O – Recocido

Designación que aplica a los productos que son recocidos con la finalidad de conseguir una menor resistencia mecánica.

Subdivisiones para el estado de recocido O

O1 – Recocido a temperatura elevada y enfriamiento lento

Esta designación aplica a los productos tratados térmicamente, enfriando después lentamente hasta la temperatura ambiente, con el objeto de mejorar la estabilidad dimensional y la respuesta a ultrasonido.

O2 – Sometido a tratamiento termo mecánico.

Esta designación aplica a los productos que deben someterse a un conformado super plástico por parte del usuario.

O3 – Homogenizado

Designación que aplica a los alambrones y a la banda de colada continua, que son sometidos a tratamiento de difusión a la alta temperatura a fin de eliminar o reducir la segregación, mejorando consiguientemente la aptitud para el conformado.

H – Acritud

Esta designación aplica a los productos sometidos a un proceso de deformación en frío después del recocido (o después de un conformado en caliente), o de la combinación de un proceso de deformación en frío y un recocido parcial o de recocido de estabilización, con la finalidad de obtener las propiedades mecánicas requeridas. La letra H siempre va seguida como mínimo de dos cifras; la primera indica el tipo de proceso termodinámico y la segunda indica el grado de acritud (a veces se usa una tercera letra para identificar técnicas especiales de proceso)

Subdivisiones del estado de acritud H.

Primer dígito después de la letra H

H1x – Acritud solamente

Aplica a los productos endurecidos por deformación plástica en frío con objeto de obtener la resistencia mecánica deseada sin tratamiento térmico suplementario.

H2x – Acritud y recocido parcial

Aplica a los productos endurecidos por deformación plástica en frío por encima de la resistencia mecánica deseada para posteriormente reblandecerlos hasta un nivel deseado por un medio de recocido parcial.

H3x – Acritud y estabilizado

Aplica a los productos endurecidos por deformación plástica en frío y cuyas propiedades mecánicas son estabilizadas por tratamiento térmico a baja temperatura, la estabilización mejora la ductilidad.

H4x – Acritud y pintado

Aplica a los productos endurecidos por deformación plástica en frío y pueden experimentar un recocido parcial después de las operaciones de pintado o lacado.

Segundo dígito después de la letra H

Los dígitos que pueden ser usados van del 1 al 9. El dígito 9 designa un estado con un valor mínimo de resistencia a tensión mayor a 460 MPa. El dígito con menor valor de resistencia a tensión es el 1, a medida que aumenta la resistencia a tensión, se incrementa el dígito correspondiente hasta llegar a 9.

W – Tratamiento térmico de solución y temple

Esta designación describe un estado inestable, solamente aplica a aleaciones que maduran espontáneamente a temperatura ambiente después del tratamiento de solución y temple.

T – Tratamiento térmico de endurecimiento estructural para obtener estados diferentes a los de O, F ó H

Esta designación se aplica a los productos tratados térmicamente, con o sin acritud, con la finalidad de alcanzar un estado estable. La letra T siempre va seguida de una o varias cifras que indican la secuencia de tratamiento específica.

Subdivisiones de los estados T

El primer dígito después de la letra T sirve para identificar la secuencia específica de tratamientos básicos. Se atribuyen las cifras del 1 al 9 de la manera siguiente:

T1 – Designación que aplica a los productos que no sufren acritud después del enfriamiento desde la temperatura de conformado en caliente, o en donde el efecto de acritud asociada al aplanado o al enderezado no repercute en los límites de las propiedades mecánicas.

T2 – Designación que aplica e a los productos que, después del enfriamiento desde la temperatura de conformado en caliente, reciben una acritud para mejorar la resistencia mecánica a tensión, o en los cuales el efecto de acritud asociado al aplanado o enderezado repercute en los límites de las propiedades mecánicas.

T3 – Designación que aplica a los productos que, después del tratamiento de solución y temple reciben una acritud para mejorar la resistencia mecánica, o en los cuales el efecto de acritud asociado al aplanado o enderezado repercute en los límites de las propiedades mecánicas.

T4 – Designación que aplica a los productos que no sufren acritud después del tratamiento de solución y temple o en donde el efecto de acritud asociada al aplanado o al enderezado no repercute en los límites de las propiedades mecánicas.

T5 – Designación que aplica a los productos que no sufren acritud después del temple desde la temperatura de conformado en caliente, o en donde el efecto de acritud asociada al aplanado o al enderezado no repercute en los límites de las propiedades mecánicas.

T6 – Designación que aplica a los productos que no sufren acritud después del tratamiento de solución y temple, o en los cuales el efecto de la acritud asociada al aplanado o al enderezado no repercute en los límites de las propiedades mecánicas.

T7 – Designación que aplica a los productos sometidos, después de una solución y temple, aun tratamiento de maduración artificial que les otorga alguna característica significativa distinta de las características mecánicas.

T8 – Designación que aplica a los productos sometidos, después de una solución y temple, reciben una acritud para mejorar su resistencia mecánica, o en los cuales el efecto de acritud asociado al aplanado o enderezado repercute en los límites de las propiedades mecánicas.

T9 – Esta designación se aplica a los productos que reciben una acritud para mejorar su resistencia mecánica. [5,6]

1.3 Aplicaciones del aluminio estructural en ingeniería civil.

El uso del aluminio estructural se ha puesto en práctica desde 1933 para remplazar el tablero de la superficie de rodamiento del puente vehicular *Smithfield Street Bridge* en Pittsburg, Pensilvania, disminuyendo la carga muerta del puente, como consecuencia se incrementó la capacidad de carga vehicular del mismo. La aleación usada fue aluminio-cobre con tratamiento térmico de templado (2014-T6) que dio servicio hasta 1967, posteriormente fue remplazada por una aleación de aluminio-magnesio-silicio con tratamiento térmico de templado (6061-T6) que es más resistente a la corrosión y tiene mayor resistencia a tensión; el puente vehicular *Massena* construido en Nueva York en 1946 incorpora un claro de 30 *m* formado por dos traveses de aluminio remachado. Cuatro años después, en 1950, la construcción del puente *Arvida* en Canadá fue completado (Fig. 3); con un arco cuyo claro fue de 91.5 *m* y la longitud total del puente de 153 *m*, este fue el primer puente construido completamente de aluminio y aún es uno de los más largos. Probablemente estos puentes surgieron en base a la inquietud de la experimentación con este material en estructuras civiles. Ellos fueron fabricados a base de aleaciones de alta resistencia que contenían cobre, que hoy en día no se recomiendan para uso estructural, debido a que la resistencia a la corrosión es significativamente menor que en otras aleaciones. A pesar de eso, en 2008 el puente *Arvida* estaba aún en servicio y con pocos trabajos de mantenimiento.



Fig. 3 Puente vehicular *Arvida*



Fig. 4 Puente ferroviario *Hendon Dock*

Tabla 1 Uso temprano del aluminio en puentes de Estados Unidos [7].

Ubicación	Tipo de puente	Uso	Número de carriles	Claro (m)	Año	Tablero	Aleación usada
<i>Pittsburgh, PA Smithfield St.</i>	Tablero orto trópico remachado	Vehicular , tranvía	2+2	Aprox. 100	1933	Placa de aluminio	2014 – T6
<i>Massena, NY – Grasse River</i>	Trabes remachadas	Vehicular	1	30.5	1946	-----	2014 – T6
<i>Arvida, Canada – Saguenay River</i>	Arco remachado	Vehicular	2	88	1950	Concreto	2014 – T6
<i>Des Moines, IA – 86th St. over I-80</i>	Trabe soldada a base de placas	Vehicular	2	21	1958	Concreto	5083- H113
<i>Jericho, NY I495 over Jericho Tpk</i>	Trabe remachada a base de placas	Vehicular	4	23.5	1960	Concreto	6061 – T6
<i>Petersburg, VA, Rte 36, Appomattox River</i>	Trabe tipo cajón triangular rigidizada y atornillada	Vehicular	2	29.5	1961	Concreto	6061 – T6
<i>Amityville, NY, Rte110 Sunrise Highway</i>	Trabe tipo cajón triangular rigidizada y remachada	Vehicular	6	18	1963	Concreto	6061 – T6
<i>Sykesville, MD, Rte 32 Patapsco River</i>	Trabe tipo cajón triangular rigidizada y remachada	Vehicular	2	32	1963	Concreto	6061 – T6
<i>Pittsburgh, PA – Smithfield St.</i>	Tablero orto trópico soldado	Vehicular , tranvía	2+2	Aprox. 100	1967	Placa de aluminio	5456 – H321

En Inglaterra en el mismo periodo se construyeron dos puentes basculantes hechos de aluminio, el puente *Hendon Dock* en *Sunderland* (fig. 4) y un segundo puente en *Aberdeen*. Estos usaron una aleación similar a base de aluminio y cobre para su construcción para los tableros de superficie de rodamiento, pero se usaron aleaciones

de la serie 6xxx para la construcción de las traveses [8,9]. El primer puente de aluminio construido en Europa fue el puente *Schwansbell* en Alemania en 1956, un reporte reciente muestra que el puente después de más de 50 años de servicio en un ambiente industrial altamente corrosivo muestra mínimo deterioro [10].

Las investigaciones revelan que puentes vehiculares con 20 a 30 años de servicio en Estados Unidos y Canadá no han requerido mantenimiento mayor para preservar la integridad de la superestructura, la cual no muestra corrosión ni grietas por fatiga en soldaduras y en uniones remachadas. La vida típica esperada en un puente de aluminio es de por lo menos 50 años [11]. Un número considerable de puentes construidos en Europa entre 1998 y 2008 usan la tecnología de paneles orto trópicos formados por perfiles extruidos multiperforados complementado con el uso de traveses soldados de aluminio extruido. Algunos ejemplos incluyen el puente *Forsmo* en Noruega con un claro de 39 m que sirvió para remplazar un puente de acero y concreto muy deteriorado. En Ámsterdam se construyeron los puentes *Helmond* y *Riekerhavenburg*, hechos enteramente de aluminio, usando perfiles trapezoidales extruidos para el tablero. Los tableros hechos de aluminio son ligeros y rígidos que resulta particularmente benéfico en la secuencia de ensamblado.

Tabla 2 Uso temprano del aluminio en puentes de Europa [7].

Ubicación	Tipo de conexión	Uso	Número de carriles	Claro (m)	Año	Tablero	Aleación usada
<i>Hendon Dock</i> , Inglaterra	Trabe remachada	Vehicular, ferrocarril	1+1	37	1948	Placa de aluminio	2014 – T6
<i>Tummel River</i> , Escocia	Armadura remachada	Peatonal	-----	21,52, 21	1950	Placa de aluminio	6151 – T6
<i>Aberdeen</i> , Escocia	Trabe remachada	Vehicular, ferrocarril	1+1	30.5	1953	Lamina de aluminio y madera	2014 – T6
<i>Dusseldorf</i> , Alemania	Trabe remachada a base de placas	Peatonal	-----	55	1953	-----	-----

<i>Lunen,</i> Alemania	Armadura remachada	Vehicular	1	44	1956	Aluminio	6351 – T6
<i>Lucerne,</i> Suiza (dos puentes)	Trabe rigidizada	Peatonal y ganado	-----	20,34	1956	Madera	5052
<i>Rogerstone</i> South Wales	Armadura soldada	Peatonal	-----	18	1957	Lamina corrugada de aluminio	6351 – T6
<i>Monmouth- Shire,</i> Inglaterra	Placas soldadas	Peatonal	-----	18	1957	Lamina corrugada de aluminio	6351 – T6
<i>Banbury,</i> Inglaterra	Remachada	Vehicular	1	3	1959	Lamina corrugada de aluminio	6351 – T6
<i>Gloucester,</i> Inglaterra	Remachada	Vehicular	1	12	1962	Aluminio extruido	6351 – T6

El aluminio estructural se usa desde 1960 para la fabricación de puentes portables de uso militar como el *MGB* (puente mediado de traves, por sus siglas en inglés) usado por la armada de Estados Unidos o el sistema de puente modular *BR90 GSB* (sistema de puente de uso general, por sus siglas en inglés) usado por la armada británica desde 1997 [12,13]. Actualmente la aplicación principal del aluminio estructural en Estados Unidos de Norteamérica es la reparación y rehabilitación de puentes vehiculares; la *FHWA* (Administración Federal de Carreteras, por sus siglas en ingles) y *DOT* (departamento de transporte, por sus siglas en inglés) evalúan y norman los productos comerciales de aluminio usados en puentes; informan que en Estados Unidos alrededor de 600,000 puentes necesitan reparación significativa, por lo tanto fabricantes americanos de aluminio como *Reynolds*, *SAPA* y *AlumaBridge* ofrecen sus productos como una alternativa viable para el programa nacional ABC (construcción acelerada de puentes, por sus siglas en inglés) creado por el *DOT* (Departamento de transporte, por sus siglas en ingles) para rehabilitar y reparar los puentes en los Estados Unidos de Norteamérica [7,14].

Las cúpulas reticulares representan la aplicación más demandante para las aleaciones de aluminio en la industria de la construcción (centros de exhibición, auditorios, centros deportivos, etc.). Esto resulta interesante por su rapidez de construcción, los sistemas de conexiones y las grandes dimensiones de las estructuras. La primera aplicación en Londres fue en el *Dome of Discovery* (fig. 5) construido durante el festival de Britania (1951). Compuesto por tres arcos reticulares, con un diámetro de 110 m y 24 kg/m² de carga muerta y la cúpula geodésica construida para cubrir el *Palasport* en Paris, usando el sistema de aluminio *Kaiser* logrando una estructura de 61 m de diámetro y 20 m de altura (1959). Entre otras aplicaciones mencionadas están las armaduras tridimensionales con una carga muerta de 16 kg/m², con un tiempo de construcción de 27 horas para el techo del centro internacional de congresos de Río de Janeiro, con una dimensión en planta de 60x60 m y 13724 nudos (fig.6).



Fig. 5 *Dome of Discovery*



Fig. 6 Cúpula geodésica *Palasport*

Además, el aluminio estructural se utiliza en la construcción de torres de transmisión eléctrica, en antenas y pararrayos, para estas estructuras la eliminación de mantenimiento representa un prerequisite indispensable. Otro punto importante es la ligereza de las estructuras lo que permite, se puedan ensamblar fácilmente o ser transportadas usando un medio aéreo. Un campo donde las propiedades del aluminio tienen un rol determinante es en aplicaciones hidráulicas (tuberías y reservorios). En particular la resistencia a la corrosión permite eliminar cualquier tipo de protección en ambientes corrosivos, un caso común donde se usa el aluminio es en la construcción de lagunas de sedimentación en plantas de tratamiento.

Desde la década de los ochentas es utilizado en la construcción de plataformas marinas donde se considera el principal uso de las aleaciones de aluminio. Un hecho es que ellas ofrecen enormes beneficios a esta industria en forma de reducir costos de operación, facilidad de fabricación y rendimiento probado en ambientes hostiles. El uso de perfiles tubulares de aluminio estructural es aplicado ampliamente para la construcción de cúpulas geodésicas y armaduras tridimensionales. El uso de diversos perfiles estructurales (sección I, L, C, y muchas otras secciones especiales), placas y paneles extruidos de aluminio se ocupa en la construcción de puentes vehiculares y peatonales, estos pueden tener una estructura completamente de aluminio o ser materiales compuestos de concreto-aluminio, además es el material preferido para la fabricación de puentes portables desde 1960 usados por el ejército de Estados Unidos, Inglaterra, Francia etc. [15]. También se usa en forma de espuma de aluminio como amortiguador histeretico ubicado en los contra venteos estructurales (fig. 7) con la finalidad de incrementar la ductilidad de las estructuras, estos proveen ductilidad al colapsar antes de que se fracturen los elementos estructurales principales y en el uso de paneles de aluminio tipo sándwich con núcleo de espuma de aluminio (fig. 8) que se usan como muros de protección contra explosiones [16].

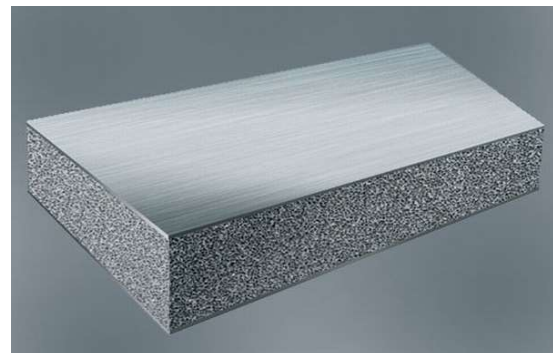
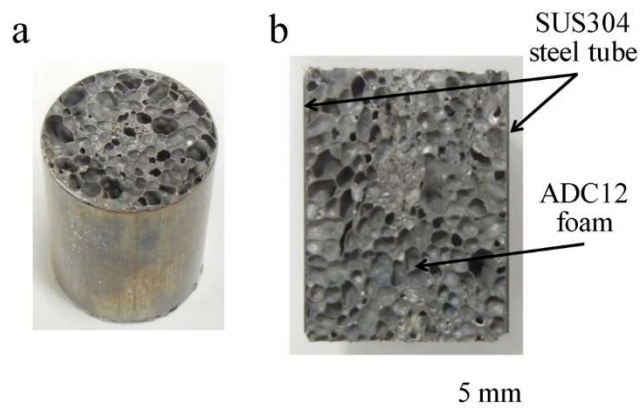


Tabla 3 Aplicaciones estructurales potenciales para las espumas de aluminio [16].

Aplicación	Comentario
Estructuras ligeras	Relación excelente rigidez-peso cuando es cargado a flexión
Amortiguamiento mecánico	La capacidad de amortiguamiento de las espumas metálicas es mayor que la de los metales solidos por un factor de 10.
Control de vibraciones	Los paneles de espuma tienen frecuencias naturales mayores a flexión.
Absorción acústica	Las espumas de aluminio reticuladas tienen capacidades de absorción acústica.
Manejo de energía	Las espumas aluminio tienen la capacidad de absorber gran cantidad de energía a presión constante.
Embalaje	Habilidad para absorber impactos a carga constante.
Manejo térmico	Capacidades excepcionales de las espumas de aluminio para resistir fuego directo, material inflamable.

1.4 Estudios experimentales de diferentes aleaciones de aluminio estructural.

En las últimas tres décadas se han realizado diversas pruebas experimentales con el objetivo de conocer las propiedades mecánicas y físicas que modifica la presencia de zirconio en las aleaciones de aluminio. El compuesto que se obtiene al alear aluminio con zirconio son dos tipos de fases, una fase cúbica ($L1_2$) y otra tetragonal ($D0_{23}$) del compuesto intermetálico Al_3Zr (3 átomos de aluminio y un átomo de zirconio). En la investigación de las propiedades mecánicas y la microestructura de las aleaciones aluminio-zinc-magnesio-cobre, la adición de zirconio permite obtener valores de hasta 820 MPa de esfuerzo ultimo a tensión y un valor de ductilidad de 5.8% [17]. En las aleaciones aluminio-magnesio-zirconio y aluminio-cobre-zirconio se forma el compuesto intermetálico Al_3Zr en la fase cúbica y tetragonal, la presencia de estos cristales brinda una dureza mucho mayor al material, incluso mayor que la de los compuestos intermetálicos a base de Aluminio-Titanio. En las aleaciones aluminio-zirconio-hierro la presencia Al_3Zr en fase cúbica dota a la aleación de mayor estabilidad térmica y dureza, como consecuencia la resistencia a tensión ultima a temperatura ambiente es de 817

MPa, 536 *MPa* a 250 °C y 434 *MPa* a 300 °C, además la aleación Al-Zr-Fe exhibe una estabilidad térmica excelente bajo tratamientos térmicos de recocido [18]. En las aleaciones aluminio-cobre-magnesio, la adición de zirconio forma las partículas intermetálicas Al_3Zr en fase cúbica ($L1_2$), encontrando que estas partículas promueven la recristalización continua, como resultado el tamaño de grano disminuye de 60 μ m a 5 μ m después de la adición de zirconio a la matriz principal de la aleación permitiendo que esta sea tratada a bajas temperaturas [19]. El efecto de agregar 0.5% de peso de zirconio en la aleación de aluminio modifica la dureza, conductividad eléctrica y la temperatura de recocido, se demuestra que la conductividad depende del contenido de zirconio, por otro lado, la dureza de la aleación se debe principalmente a las partículas de fase cúbica de Al_3Zr , esta aleación es ampliamente usada para la producción de cables para las líneas de transmisión eléctrica [20].

En la aleación aluminio-magnesio-manganeso, el efecto de agregar zirconio cambia las propiedades mecánicas y la microestructura de las soldaduras usando el método de soldado por láser, obteniendo un incremento de dureza *Vickers* de 74 $HV_{0.1}$ a 84 $HV_{0.1}$ debido al refinamiento de los granos por el zirconio que fue adicionado, además las pruebas muestran que la resistencia a última tensión aumenta [21]. A las aleaciones serie 5xxx compuestas por aluminio-magnesio, el incorporar 0.1% de peso de zirconio incrementa la resistencia de la aleación en 150 *MPa*, la causa de este incremento es la precipitación de partículas de Al_3Zr que fortalecen la subestructura de los granos. En la aleación de súper alta resistencia aluminio-12.24 zinc-3.25magnesio-2.46cobre (en peso), la adición de zirconio mejora la resistencia a tensión, la resistencia a fluencia y la ductilidad aproximadamente 34%, 25% y 1850%, respectivamente, comparado con la aleación que no contiene zirconio [22].

En la construcción de materiales compósitos a base de una matriz de aleación de aluminio 5052 reforzada con partículas de Al_3Zr usando la técnica de reacción de fundición directa (DMR por sus siglas en inglés), se obtuvieron propiedades mecánicas y resultados de prueba de abrasión superiores a las de otros compósitos a base de una

matriz de aluminio 5052. Por lo tanto, este composito podría sustituir a varios materiales con aplicaciones específicas en la industria automotriz, aeroespacial, y marina. [23]

1.5 Importancia de la simulación computacional.

En las últimas décadas los métodos de simulación computacional se ha puesto en práctica en todas las áreas de la ciencia, ingeniería y ciencias sociales etc., debido principalmente a los avances tecnológicos, mejora del hardware y software computacional y la producción en masa, en el caso particular de la ciencia e ingeniería posibilitan el estudio de las propiedades de sistemas y materiales a un coste menor al que supondría sintetizarlos y analizarlos en el laboratorio, sin embargo otro factor importante es el tiempo que se ahorra al aplicar la simulación, ya que es muy importante en muchas industrias para mantener su competitividad en el mercado.

Frecuentemente la simulación permite estudiar magnitudes y propiedades que son difícilmente medibles experimentalmente. Por lo tanto, la simulación es un método efectivo de investigación que luego se ve complementado por el estudio experimental de los materiales.

Desde luego, la simulación computacional no podrá nunca sustituir a las medidas experimentales, pues éstas determinan las aplicaciones y prueban la validez de un modelo teórico. A pesar de eso constituye una herramienta con alto poder de predictibilidad de resultados sin necesidad de tener datos de laboratorio y a menudo resulta barato el proceso de simulación que permite enfocar los recursos a áreas específicas de la investigación de cada proyecto y tiempo de entrega, mediante la preselección de posibilidades de aquellas que resultan más factibles para su realización experimental y posterior aplicación industrial en forma de nuevos materiales y tecnologías. Se puede concluir que la simulación ofrece maximizar los beneficios y minimizar los costos, esto resulta muy útil y evidente cuando se tratan las complejidades e incertidumbre que se presentan [24].

Capítulo 2 Método de cálculo por primeros principios

2.1 Estructuras cristalinas

La celda unitaria es una subdivisión de la red cristalina que sigue conservando las características generales de toda la red. Al apilar varias celdas unitarias idénticas, se puede construir toda la red cristalina. Se identifican 14 tipos de celdas unitarias también conocidas como redes de *Bravais* [25], estas se agrupan en 7 sistemas cristalinos (Fig. 9). Los puntos de la red están localizados en las celdas unitarias y, en algunos casos, en cualquiera de las caras o en el centro de la celda unitaria. Dependiendo del material estudiado en esos puntos de la celda unitaria estarán ubicados los átomos de los elementos que lo conforman. Los parámetros de la red, que describen el tamaño y forma de la celda unitaria, incluyen las dimensiones de los costados de la celda y los ángulos entre sus costados. Esto es necesario para definir cualquier celda unitaria. Para una celda unitaria ortorrómbica, se debe especificar cada uno de los tres lados de la celda: a_0, b_0 , y c_0 .

Tabla 4 Características de los siete sistemas cristalinos.

Estructura	Ejes	Ángulos entre ejes.
Cúbica	$a = b = c$	Todos los ángulos de 90°
Tetragonal	$a = b \neq c$	Todos los ángulos de 90°
Ortorrómbica	$a \neq b \neq c$	Todos los ángulos de 90°
Hexagonal	$a = b \neq c$	Dos ángulos de 90° y un ángulo de 120°
Romboédrica	$a = b = c$	Todos los ángulos son iguales y ninguno de 90°
Monoclínica	$a \neq b \neq c$	Dos ángulos de 90° y un ángulo (b) distinto a 90°
Triclínica	$a \neq b \neq c$	Todos los ángulos son distintos y ninguno de 90°

Conocer la estructura cristalina del material de estudio ofrece muchas ventajas de cálculo matemático, por ejemplo en una celda unitaria cúbica centrada en las caras cuenta con 48 operadores matemáticos, es decir, gracias a sus características de cada sistema (tabla 4) tales como simetría en todos los ejes, longitud del parámetro de red de la celda igual en cada dirección, esto permite hacer simplificaciones en las matrices que se crean

para realizar los cálculos, como consecuencia se logra disminuir el tiempo de cálculo del método numérico iterativo.

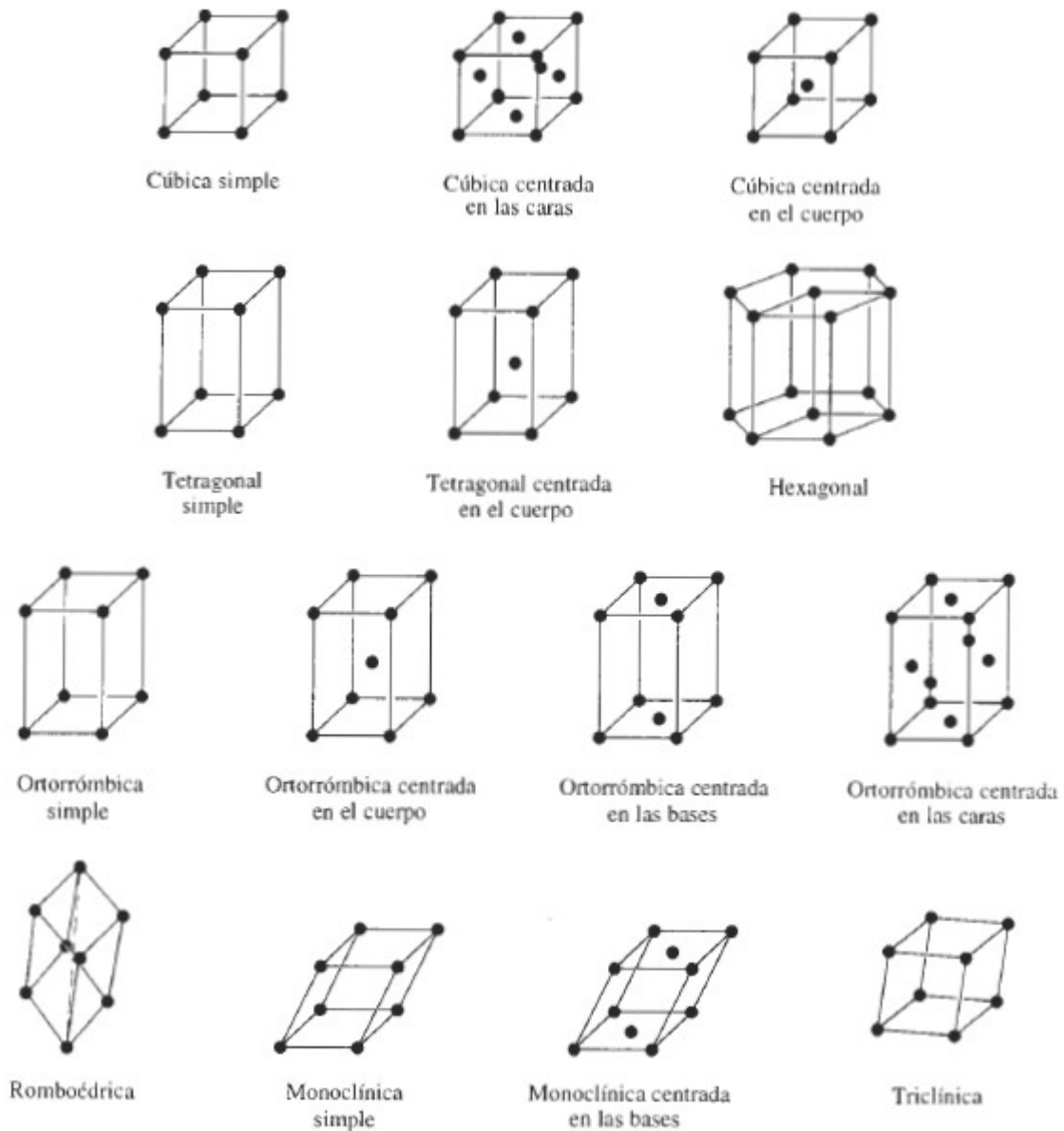


Fig. 9 Los catorce tipos de celdas unitarias, o redes de *Bravais*, agrupados en siete sistemas cristalinos.

2.2. Aproximación de *Born-Oppenheimer*

La aproximación de *Born-Oppenheimer* fue propuesta en 1927, a pesar de ser propuesta hace mucho tiempo aún sigue siendo indispensable en la física molecular y química cuántica. Para poder determinar la energía total y la estructura electrónica de un sistema sólido es necesario resolver la ecuación mecánico - cuántica de Schrödinger que es muy compleja, para resolver esta ecuación solo es posible mediante un procedimiento que se usa un gran número de simplificación y aproximaciones. La aproximación *Born - Oppenheimer* es introducida para reducir el problema de múltiples cuerpos a una solución de dinámica de los electrones en una configuración donde se supone congelado del núcleo. Para obtener la estructura electrónica del sistema sólido, podemos escribir la ecuación de Schrödinger que es independiente del tiempo y no relativista como:

$$H\Psi(r, R) = E^H \Psi(r, R) \quad (1)$$

Donde r representa el conjunto de coordenadas electrónicas $\{\vec{r}_i\}$; R representa el conjunto de coordenadas nucleares $\{\vec{R}_j\}$, $\Psi_n(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N)$ es la función de onda para N electrones dependiente de todas sus coordenadas $(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N)$, y el hamiltoniano H .

Esta aproximación está basada en el hecho que la diferencia de masas entre las masas de los electrones y el núcleo (normalmente es de un factor de 10^3), lo cual significa que el núcleo está casi completamente fijo con respecto al movimiento de los electrones, por lo tanto, los electrones ven el núcleo estático y el núcleo a los electrones en configuración en torno a él. El primer paso de la aproximación de Born-Oppenheimer se resuelve la parte electrónica de la ecuación de Schrödinger, produciendo la función de onda Ψ dependiente solamente de los electrones, durante esta solución el núcleo se mantiene fijo, a este paso también se le conoce como aproximación "*clamped-nuclei*". En el segundo paso de la aproximación esta función sirva como un potencial en la ecuación de Schrödinger que contiene únicamente el núcleo.

Para diferentes configuraciones tendremos diferentes energías. Después la energía efectiva *Born-Oppenheimer* será dependiente de las posiciones de los núcleos considerados [26]. La aproximación Born-Oppenheimer es una herramienta importante de la química cuántica, donde todos los cálculos de las funciones de onda moleculares hacen uso. Incluso en casos donde la aproximación fracasa en obtener la exactitud de los cálculos, es usada como un punto de partida para los cálculos posteriores.

2.3. Teoría del funcional de la densidad (*DFT*).

La teoría del funcional de la densidad (*DFT*, por sus siglas en inglés) ha sido el principal método para el cálculo de estructuras electrónicas en estado sólido. En la década de los noventa se popularizó porque se probó que los funcionales aproximados usados en este método ofrecían un balance muy bueno entre precisión de los resultados y el costo de recursos computacionales, como consecuencia permitió tratar sistemas mucho más grandes en comparación con los métodos tradicionales de primeros principios. A pesar de usar funcionales aproximados en este método eso no significa que solo se parametrizan resultados empíricos o una solución semi-empírica de la ecuación de Schrödinger. *DFT* es un método riguroso, que es aplicado a una gran variedad de campos.

La resolución de la ecuación de Schrödinger es complicada para más de dos electrones debido al llamado problema electrónico de N -cuerpos, que surge debido a la interacción electrón-electrón. Gracias a la aproximación de *Born-Oppenheimer* uno puede separar el núcleo y las funciones de onda electrónicas. Por lo tanto, es posible crear una simplificación que transforma el problema de electrónico de N -cuerpos a un problema de un solo electrón. La principal herramienta para resolver este problema de un electrón es la teoría del funcional de la densidad (*DFT*), aplicada al cálculo de estructuras electrónicas en materia a alta presión. *DFT* incorpora aproximadamente los efectos de intercambio-correlación dentro de un hamiltoniano de una partícula. El postulado clave del *DFT* es que cualquier propiedad del estado fundamental de un sistema de varias partículas puede ser expresado como un funcional de la densidad del estado fundamental $n_0(\vec{r})$, el cual es una función escalar de posición [27,28].

2.3.1. Teoremas de *Hohenberg-Kohn*

Se considera un número arbitrario de electrones, encerrados en una caja grande y moviéndose bajo la influencia de un potencial externo $v(\vec{r})$ y la repulsión mutua de Coulomb. El Hamiltoniano es:

$$H = T + V + U \quad (2)$$

Donde T es la energía cinética, U es la energía de interacción entre electrones, y V es la energía potencial de los electrones en el campo externo $v(\vec{r})$. El primer teorema de *Hohenberg-Kohn* demuestra que las propiedades del estado fundamental en un sistema con varios electrones están determinadas únicamente por la densidad electrónica que depende de 3 coordenadas espaciales, a través del uso de funcionales de la densidad electrónica. El segundo teorema define un funcional de energía para el sistema y prueba que la densidad electrónica correcta minimiza la energía del funcional. Posteriormente estos dos teoremas se desarrollaron a mayor profundidad por *Walter Kohn* y *Lu Jeu Sham*. La demostración matemática de los teoremas se puede encontrar en el artículo publicado en la década de los sesenta por *Hohenberg* y *Kohn* en la revista "*Physical Review Journals*" [29].

2.3.2. Ecuación de *Kohn-Sham*

Basado en el teorema de *Hohenberg-Kohn*, las propiedades del sistema en estado fundamental pueden ser determinados una vez que se conoce la forma exacta del funcional universal $F[n_0(\vec{r})]$. El trabajo de *Kohn* y *Sham* fue publicado en 1965 [30], donde el problema de varias partículas es reemplazado por una ecuación de partícula independiente con todos los efectos de varias partículas cubiertos en el término de correlación-intercambio, y después el procedimiento auto-consistente es provisto para resolver el sistema del estado fundamental.

$$\left\{ -\frac{1}{2m} \nabla^2 + [\varphi(\vec{r}) + \mu_{xc}(n_0(\vec{r}))] \right\} \psi_i(\vec{r}) = E_i \psi_i(\vec{r}) \quad (3)$$

E_i y $\psi_i(\vec{r})$ son valores característicos y estados característicos de esta ecuación.

La ecuación (3) es conocida como la ecuación de *Kohn-Sham*, la cual representa el mapeo de la interacción en un sistema de varias partículas sobre un sistema de electrones no interactuantes moviéndose en un potencial efectivo debido a todos los demás electrones. El esquema *Kohn-Sham* eficientemente maneja el problema de varias-partículas. Por ejemplo, las propiedades estructurales de los materiales tales como el parámetro de red, los módulos elásticos, y la energía cohesiva son determinadas dentro de un rango pequeño de error porcentual comparado con los valores experimentales.

2.4. Solución numérica de la ecuación *Kohn-Sham*

La solución al problema de varios cuerpos puede ser mapeada en un problema de una partícula no interactuante mediante un potencial efectivo que contenga toda la información de la interacción. Por otro lado, la labor de manejar un número infinito de electrones moviéndose en un potencial estático de un número infinito de núcleos resultando formidable y muy complejo, el teorema de *Bloch* supera esta dificultad. El teorema de *Bloch* afirma que las funciones de onda electrónica en un sólido periódico pueden escribirse como el producto de las dos partes [31]

Normalmente el conjunto base puede ser truncado para que solo las ondas planas con energía cinética menor que un cierto valor de E_{cutoff} sean retenidas. Cuando el conjunto base de ondas planas es usado para expresar la función de onda electrónica, la ecuación de *Kohn-Sham* se convierte en una forma simple:

$$\sum_{\vec{G}'} \left[\left(\frac{1}{2m} \right) |\vec{k} + \vec{G}| \delta_{\vec{G}\vec{G}'} + \varphi(\vec{G} - \vec{G}') + \mu_{xc}(\vec{G} - \vec{G}') \right] c_{i,\vec{k}+\vec{G}'} = E_i c_{i,\vec{k}+\vec{G}'} \quad (4)$$

Para encontrar la solución a la ecuación (4), debemos diagonalizar la matriz hamiltoniana con el elemento $H_{\vec{k}+\vec{G},\vec{k}+\vec{G}'}$ dado por los materiales en los corchetes de la ecuación. El tamaño de la matriz es determinado por la energía de corte $(1/2m)|\vec{k} + \vec{G}|^2$. Debido a que la función de onda electrónica tiene una estructura complicada cerca de los iones de los núcleos, si todos los electrones de valencia y los electrones centrales del sistema son

tomados en cuenta, entonces el tamaño de la matriz hamiltoniana será demasiado grande. Por lo tanto, una solución conveniente para este problema es usar la aproximación de pseudopotenciales [32].

2.4.1. Aproximación de pseudopotenciales

La mayoría de las propiedades físicas de los sólidos dependen de los electrones de valencia en mucho mayor medida que de los electrones centrales. Cuando se usa el teorema de *Bloch* para resolver la ecuación de *Kohn-Sham*, un asunto sumamente crítico es el gran número de ondas planas que son requeridas para desarrollar las orbitas centrales y para seguir las rápidas oscilaciones de las funciones de onda de los electrones de valencia en la región central. La aproximación de pseudopotenciales elimina los electrones centrales y los reemplaza y el potencial fuerte iónico con un pseudopotencial más débil que actúa en un conjunto de pseudo funciones de ondas en vez de las funciones de onda reales. Las verdaderas funciones de onda de valencia oscilan rápidamente en la región central debido al potencial fuerte de los núcleos y de los electrones centrales. Esta oscilación asegura la ortogonalidad entre las funciones de onda centrales y las funciones de onda de valencia, requerido en el principio de exclusión. Un potencial iónico, una función de onda de valencia y su correspondiente pseudopotencial, y pseudo función de onda están ilustrados en la figura 10.

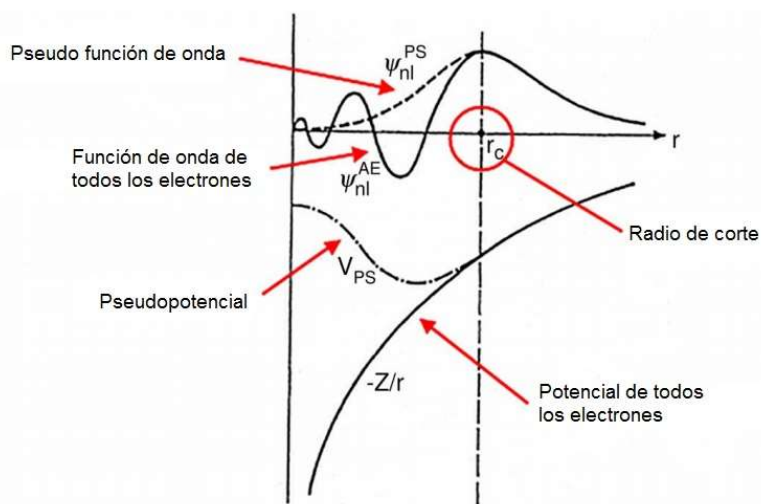


Fig. 10 Ilustración esquemática de las funciones. El radio de corte (r_c) en donde los valores de todos los electrones y pseudo electrones empatan.

El pseudopotencial es diseñado idealmente para reproducir la densidad correcta de los electrones de valencia, entonces sus propiedades de dispersión o cambios de fase para las pseudo funciones de onda son idénticas a las propiedades de dispersión de los iones y de los electrones centrales para las funciones de onda de valencia, pero en tal manera que las pseudo funciones de onda no tienen nodos radiales en la región central. Este esquema de aproximación de pseudopotenciales permite a las pseudo funciones de onda ser desarrolladas con mucho menos estados base de ondas planas. Existen dos tipos de pseudopotenciales: empíricos y de primeros principios (*ab initio*). Los parámetros de los pseudopotenciales empíricos se obtienen del ajuste de datos experimentales de un material específicos, su precisión depende del procedimiento de ajuste, y por lo tanto su utilidad se limita al material del cual provienen. Los pseudopotenciales de primeros principios tienen mejor transferibilidad por lo que son ampliamente usados en los cálculos de primeros principios. La idea básica de la aproximación de pseudopotenciales de primeros principios es demostrada en la onda plana ortogonalizada (*OPW*, por sus siglas en ingles), que fue por primera vez introducida por *Herring* en 1940. Las pseudo funciones de onda son proporcionales, pero no iguales, a las funciones de onda reales fuera de la región central [33].

2.4.2. Pseudopotenciales *norm-conserving*

Los pseudopotenciales construidos siguiendo los requisitos de conservación de la norma son referidos como pseudopotenciales *norm-conserving*, es decir, si el potencial con todos los electrones y el pseudopotencial son iguales fuera de un radio r_c , que usualmente se llama radio de corte o radio central, entonces la pseudo función de onda y la función de onda con todos los electrones son proporcionales.

Las condiciones propuestas por *Hamann*, *Schlüter* y *Chiang* para la construcción de pseudopotenciales *norm-conserving* son las siguientes:

- i) Los valores característicos de las pseudo funciones de onda coincide con los valores característicos de las funciones de onda con todos los electrones para una configuración electrónica del átomo elegida.

- ii) El radio del pseudopotencial (R_{PS}) no tiene nodo, y es idéntico a la función de onda con todos los electrones fuera del radio de corte (r_c).
- iii) La norma de la función de onda real y pseudo dentro de la región pseudizada ($r < r_c$) es la misma (condición de conservación de la norma):
- iv) Las derivadas logarítmicas de la pseudo función de onda y la función de onda con todos los electrones están acuerdo para $r \geq r_c$.

Sin embargo, los pseudopotenciales *norm-conserving* no son exactos para manejar átomos de primera línea y metales de transición, porque los orbitales *p* y *d* que son sin nodo que no pueden ser representados eficientemente [34].

2.4.3. Pseudopotenciales ultra suaves

El modelo de los pseudopotenciales ultra suaves fue propuesto por *Vanderbilt* en 1990. Estos pseudopotenciales son muy adecuados para los cálculos de estado sólido de onda plana, además muestran exactitud para aplicaciones de primera línea y en sistemas de metales transitorios. El pseudopotencial el mismo se vuelve dependiente del estado de carga, la restricción usual de la conservación de la norma (*norm conservation*) no aplica mientras que la transferibilidad es permitida para mejorar sistemáticamente al mantener fijo el radio de corte. La idea principal de los pseudopotenciales ultra suaves es que, en varios casos, una energía de corte alta es solo requerida para conjuntos de base de onda plana donde existen orbitales estrechamente unidos que tienen una fracción sustancial de su peso dentro de la región central del átomo. En estos casos, la única forma de reducir el conjunto base es violar la condición de conservación de la norma al remover la carga asociada con estos orbitales de la región central. Entonces las pseudo funciones de onda son así permitidas ser tan suaves como sea necesario dentro del centro, obteniendo una reducción dramática en la energía de corte. Técnicamente eso se logra al introducir una condición generalizada de orto normalidad. Con el objetivo de recuperar la carga electrónica completa, la densidad electrónica dada por el cuadrado del módulo de la función de onda que es aumentada en la región central. Después la densidad electrónica puede ser subdividida en una parte suave que se extiende a través de la celda unitaria y una parte dura localizada en la región central [35].

Capítulo 3. Caso de estudio

3.1. Parámetro de red.

El parámetro de red describe el tamaño y forma de la celda unitaria (Fig.11) que incluye las dimensiones y los ángulos entre sus costados. Comúnmente la longitud se da en nanómetros (nm), o en angstroms (\AA).

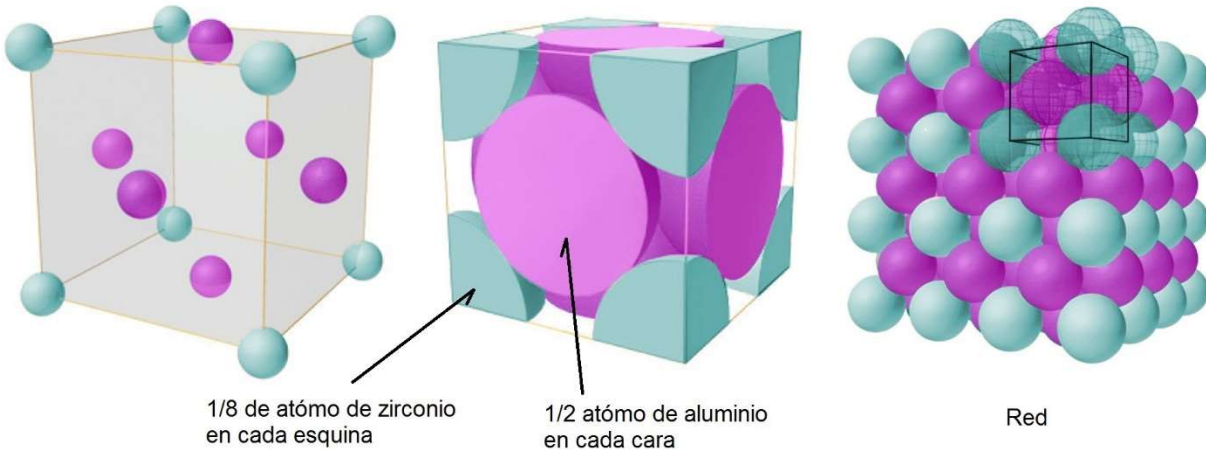


Fig. 11 Una red es un arreglo periódico de puntos que definen un espacio. La celda unitaria (contorno grueso color negro) es una subdivisión de la red que sigue conservando las características de la red; representación del compuesto Al_3Zr estructura cúbica *fcc*.

En el caso de estudio es un sistema cristalino cúbico $L1_2$ que consta de tres átomos de aluminio y un átomo de zirconio (Al_3Zr). Las dimensiones y ángulos experimentales del compuesto intermetálico Al_3Zr se obtuvieron mediante difracción automática y rayos X [36]. El programa *Materials Studio* con el código CASTEP [37] fue usado para obtener el valor teórico óptimo del parámetro de red (fig. 12) basado en *DFT*, llevando a cabo el rastreo, usando pseudopotenciales ultra suaves y *norm-conserving*, los puntos k del mallado se variaron en las diversas combinaciones, de igual manera la energía de corte en incrementos de 100 eV y los valores de deformación de 0.0018, 0.0024, 0.0030 y 0.0036, sin esfuerzo aplicado; con el objetivo de obtener la combinación que cumple con los criterios de convergencia y que esta no presente valores elevados de energía de corte, esta última condición se decidió para disminuir el tiempo de los cálculos en condiciones de esfuerzo uniaxial a tensión.

3.2. Energía de corte

Cada función base de *Fourier* $e^{iG \cdot r}$ representa una onda plana viajando en el espacio, en donde existe un conjunto infinito de vectores recíprocos de la red G permitidos, pero los coeficientes complejos de *Fourier* c_{Gk} se vuelven más pequeños cuando $|G^2|$ se vuelve más grande. La definición de energía de corte es: $E_{cut} = \hbar^2/2m |G|^2$ y solo incluye las ondas planas con energías menores que este corte. La energía de corte tiene unidades electrón Volt (eV) ó Rydberg (Ry). Para obtener resultados precisos se tiene que asegurar que la energía de corte es suficientemente alta. La forma de llegar a la convergencia es repitiendo los cálculos con energías de corte cada vez más alta, a medida que aumenta la energía de corte el tiempo de los cálculos aumenta de forma no lineal.

3.3. Optimización de la energía.

La optimización de la energía se realizó con el código CASTEP [37] utilizando el algoritmo BFGS [38] para la minimización de la energía del sistema. Esta optimización se realiza sin esfuerzo aplicado. El criterio de convergencia para la optimización es cuando la derivada de la energía total con respecto a la energía de corte es menor a -0.01eV (fig.12).

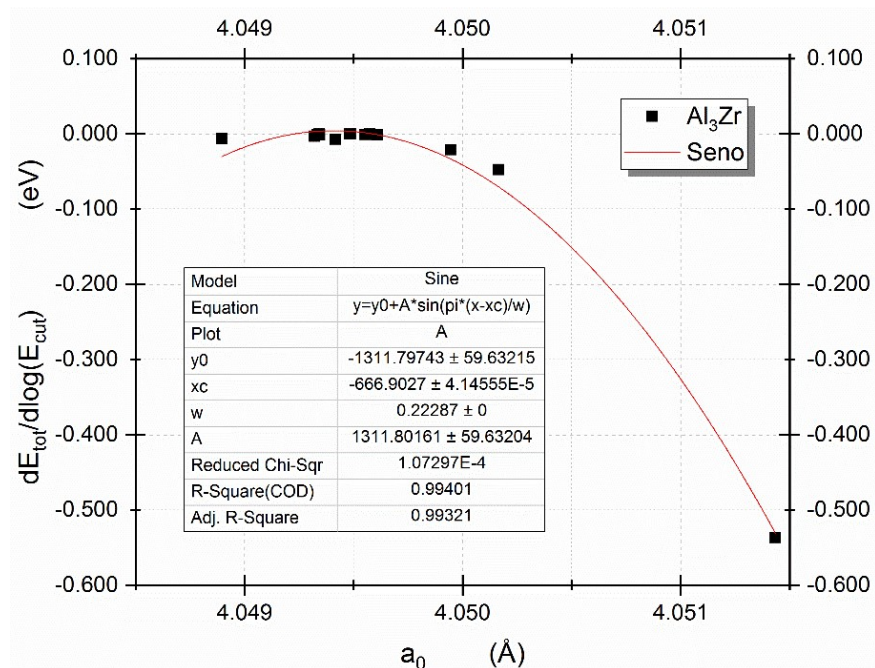


Fig. 12 Convergencia del parámetro de red en 4.04 Å, $dE_{tot}/d\log(E_{cut})$ de 0.0058 eV

Tabla 5 Parámetro de red para las 4 combinaciones resultantes del rastreo.

Al ₃ Zr	a ₀	Error %
LDA-US-20x20x20-1000 eV	3.99	1.82
LDA-NC-24x24x24-1100 eV	4.04	0.67
GGA-US-20x20x20-500 eV-PBESOL	4.04	0.57
GGA-NC-20x20x20-1100 eV-PBE	4.04	0.66
Referencia [33]	4.07	-----

La combinación elegida fue con mallado de puntos k 20x20x20, energía de corte de 500 eV, pseudopotencial ultra suave y la versión de *PBE for solids* [39,40] del gradiente generalizado de aproximación (*GGA*) [41] usado para tratar al funcional de correlación e intercambio. El motivo de elegir una energía de corte baja, es para agilizar los cálculos, sabiendo que con una energía de corte alta frecuentemente puede otorgar una mejor precisión en los resultados, pero el consumo de tiempo se incrementa drásticamente, en este caso particular se obtuvo el menor error usando la combinación mencionada (tabla 5). Esta combinación se usó para obtener los resultados de los próximos capítulos, sin esfuerzo aplicado y con esfuerzo aplicado uniaxial.

3.4. Constantes elásticas.

Las raíces de las constantes elásticas son anteriores a las de grandes matemáticos y físicos como *Newton*. La necesidad de entender y controlar la mecánica de sólidos, al parecer fue un motivo importante para su estudio, puesto que *Leonardo da Vinci* esbozó en sus cuadernos un estudio de la respuesta a la fuerza de tensión de un alambre, y Galileo investigó la carga o peso que rompe una barra bajo tensión, concluyendo que ese peso era independiente de la longitud de la barra, y proporcional al área de la sección transversal de ésta. Este fue uno de los primeros pasos hacia el concepto de esfuerzo, en el siglo XVII *Hooke* descubrió que para muchos materiales el estiramiento bajo un peso era proporcional a la fuerza dando lugar a la conocida ley de *Hooke*, estableciendo así la noción de elasticidad lineal.

En la actualidad sabemos que las propiedades elásticas de los sólidos son determinadas por las fuerzas interatómicas actuantes sobre los átomos cuando ellos son desplazados de sus posiciones de equilibrio. En deformaciones pequeñas estas fuerzas son

proporcionales al desplazamiento de los átomos. Esta ley es válida solo para desplazamientos pequeños que caracterizan a la región lineal. Las propiedades elásticas son descritas al considerar un cristal como un medio continuo homogéneo en vez de un arreglo periódico de átomos. En forma general este problema se formula de la siguiente manera:

- i) Aplicación de fuerzas que son descritas en términos de esfuerzo σ , y determinar los desplazamientos atómicos que son descritos en términos de deformación ε .
- ii) Definir las constantes elásticas C relacionadas con el esfuerzo σ y deformación ε , tal que $\sigma = C \varepsilon$.

Las constantes elásticas C relacionadas a la deformación y esfuerzo de una manera lineal:

$$\sigma_{ij} = \sum_{kl} C_{ijkl} \varepsilon_{kl} \quad (5)$$

La ecuación (8) es la forma general de la ley de Hooke. La matriz (6) en su forma más general tiene 81 componentes. Sin embargo, debido a la simetría de σ_{ij} y ε_{ij} , cada uno de ellos tiene 6 componentes independientes, por lo tanto, solo se necesitan 36 constantes elásticas. A continuación, la forma general de la ley de Hooke está dada por:

$$\begin{array}{c}
 \begin{pmatrix} \sigma_{xx} \\ \sigma_{yy} \\ \sigma_{zz} \\ \sigma_{yz} \\ \sigma_{zx} \\ \sigma_{xy} \end{pmatrix} = \begin{array}{cc}
 \begin{array}{ccc} \text{Compresión} & & \end{array} & \begin{array}{ccc} \text{Mixto} & & \end{array} \\
 \begin{pmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{13} \\ C_{21} & C_{22} & C_{23} \\ C_{31} & C_{32} & C_{33} \\ \hline C_{41} & C_{42} & C_{43} \\ C_{51} & C_{52} & C_{53} \\ C_{61} & C_{62} & C_{63} \end{pmatrix} & \begin{pmatrix} C_{14} & C_{15} & C_{16} \\ C_{24} & C_{25} & C_{26} \\ C_{34} & C_{35} & C_{36} \\ \hline C_{44} & C_{45} & C_{46} \\ C_{54} & C_{55} & C_{56} \\ C_{64} & C_{65} & C_{66} \end{pmatrix} & \begin{pmatrix} \varepsilon_{xx} \\ \varepsilon_{yy} \\ \varepsilon_{zz} \\ \varepsilon_{yz} \\ \varepsilon_{zx} \\ \varepsilon_{xy} \end{pmatrix} \\
 \text{Esfuerzo} & \begin{array}{cc} \text{Mixto} & \text{Cortante} \end{array} & \text{Deformación}
 \end{array}
 \end{array}
 \begin{array}{l}
 \text{Compresión} \\
 \text{Cortante}
 \end{array}
 \quad (6)$$

Las 36 constantes elásticas son independientes, pero para el caso especial de un cristal cúbico varias de sus constantes son iguales debido a su simetría [42], dado el hecho que

los ejes X, Y y Z son idénticas por simetría. Por lo tanto, la matriz de elasticidad para un cristal cúbico tiene la forma:

$$\begin{pmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{12} & 0 & 0 & 0 \\ C_{12} & C_{11} & C_{12} & 0 & 0 & 0 \\ C_{12} & C_{12} & C_{11} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & C_{44} \end{pmatrix} \quad (7)$$

Para este caso en particular solo se obtienen 3 constantes elásticas independientes.

3.5. Módulos de elasticidad.

Los módulos de elasticidad son parámetros que caracterizan el comportamiento de sólidos sometidos a fuerzas externas que ejercen un esfuerzo dentro del denominado límite elástico. Este comportamiento se refleja como una deformación que dentro de dicho límite es reversible, es decir, tras dejar de aplicar una fuerza, el material vuelve a su forma original. Para determinar los módulos de elasticidad de un sólido, primero se debe definir el tensor de tensión y la deformación.

Para el tensor de tensión, suponga que se elige dentro de un sólido un cubo unidad con los ejes paralelos a los ejes de coordenadas OX_1 , OX_2 , y OX_3 . Si se ejerce una fuerza sobre el sólido, a través de cada cara del cubo se va a transmitir una fuerza ejercida por el material que está en el exterior del cubo sobre el material en el interior de él. Esta fuerza por unidad de área se denomina tensión (esfuerzo). Si además las fuerzas que actúan sobre la superficie del cubo son independientes de la posición de este elemento dentro del cuerpo, se dice que la tensión es homogénea. En este caso σ_{ij} denotará a la componente de la fuerza en la dirección $+OX_i$ transmitida a través de la cara del cubo perpendicular a OX_j , producida por el material que está fuera del cubo sobre el que está dentro de él. Las componentes del tensor de tensión serán nueve y definen un tensor de segundo orden:

$$\sigma_{ij} \quad (i = 1, 2, 3; j = 1, 2, 3) \quad (8)$$

donde el primer subíndice indica la dirección de la fuerza aplicada y el segundo la componente normal a la cara a la que se le aplica.

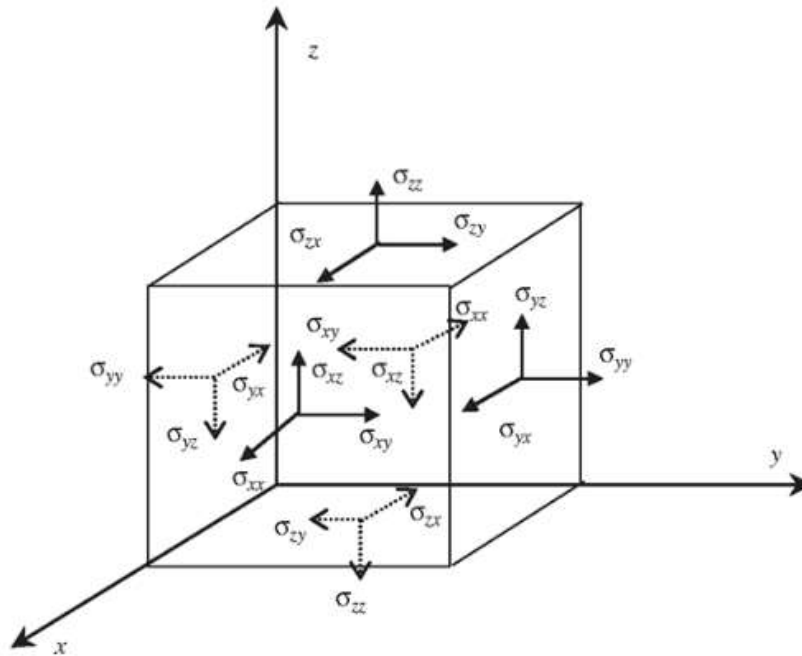


Fig. 13 Componentes del esfuerzo en un cubo.

Así, la componente σ_{12} indica la tensión en la dirección OX_1 aplicada a la cara del cubo perpendicular a OX_2 . Si el material se encuentra además en equilibrio estático es fácil demostrar que la suma de las componentes de la tensión simétricas se anula, es decir, $\sigma_{ij} = \sigma_{ji}$, con lo que las componentes independientes de la tensión se reducen de nueve a seis. Para definir el tensor de deformación, suponga un punto A en una cuerda elástica unidimensional como en la figura 14. Tomando el punto O como origen, se define la distancia $OA = x$ y para un pequeño desplazamiento u la cuerda se deformará y el punto A se desplazará al A' , definiendo la distancia $OA' = x + u$.

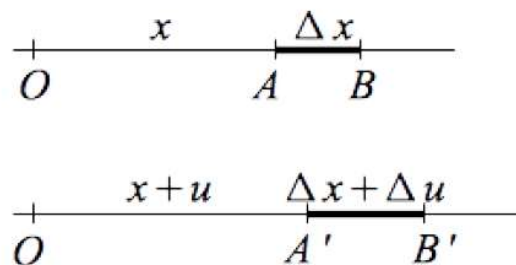


Fig. 14 Deformación unidimensional en una cuerda elástica.

Un punto B próximo a A también se moverá a la posición B' , es decir, que si $AB = \Delta x$, tras la deformación $A'B' = \Delta x + \Delta u$. Definimos la deformación de AB como:

$$\frac{A'B' - AB}{AB} = \frac{\Delta u}{\Delta x} \quad (9)$$

y la deformación en el punto A será entonces:

$$e = \lim_{\Delta x \rightarrow 0} \frac{\Delta u}{\Delta x} = \frac{du}{dx} \quad (10)$$

Para el caso de tres dimensiones, podemos definir un tensor $[e_{ij}]$ cuyas componentes son las siguientes:

$$e_{ij} = \frac{\partial u_i}{\partial x_j} \quad (i, j = 1, 2, 3) \quad (11)$$

con u_i el desplazamiento de un sólido respecto a la coordenada x_j y e_{ij} son cantidades adimensionales pequeñas comparadas con la unidad. Se define el tensor de deformación como [43]:

$$\varepsilon_{ij} = \frac{1}{2}(e_{ij} + e_{ji}) \quad (12)$$

que en notación matricial queda de la siguiente forma:

$$\begin{bmatrix} \varepsilon_{11} & \varepsilon_{12} & \varepsilon_{13} \\ \varepsilon_{21} & \varepsilon_{22} & \varepsilon_{23} \\ \varepsilon_{31} & \varepsilon_{32} & \varepsilon_{33} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} e_{11} & \frac{1}{2}(e_{12} + e_{21}) & \frac{1}{2}(e_{13} + e_{31}) \\ \frac{1}{2}(e_{12} + e_{21}) & e_{22} & \frac{1}{2}(e_{23} + e_{32}) \\ \frac{1}{2}(e_{13} + e_{31}) & \frac{1}{2}(e_{23} + e_{32}) & e_{33} \end{bmatrix} \quad (13)$$

Para obtener los módulos de elasticidad se trabaja dentro del límite elástico, donde podemos aplicar la ley de *Hooke*. Esta ley afirma que, para tensiones lo suficientemente pequeñas, la deformación es directamente proporcional a la tensión aplicada. Por tanto, en función de (13) y (8):

$$\varepsilon_{ij} = S_{ijkl} \sigma_{kl} \quad (14)$$

definiendo las componentes del tensor de rango cuatro S_{ijkl} como constantes de deformación elástica (*compliance tensor* por su nombre en inglés) que tiene unidades inversas a las del esfuerzo (área/fuerza o volumen/energía). Análogamente podemos escribir la tensión en función de la deformación:

$$\sigma_{ij} = C_{ijkl} \varepsilon_{kl}, \quad (15)$$

siendo las componentes del tensor de rango cuatro o también llamados de cuarto orden C_{ijkl} las denominadas constantes elásticas con unidades de presión o esfuerzo (fuerza/área o energía/volumen). En la ecuación (14) como en la (15) se supone que en esta notación tensorial tenemos suma sobre las componentes k, l lo que quiere decir que tenemos nueve ecuaciones con nueve términos, así que tendremos 81 coeficientes S_{ijkl} y 81 coeficientes C_{ijkl} relacionados entre sí; de la ecuación (15) la simetría del tensor de tensión y la simetría del tensor de deformación tenemos respectivamente que:

$$\begin{aligned} C_{ijkl} &= C_{jilk}, \text{ debido a que } \sigma_{ij} = \sigma_{ji}; & (16) \\ C_{ijkl} &= C_{ijlk}, \text{ debido a que } \varepsilon_{ij} = \varepsilon_{ji}; \end{aligned}$$

con lo que las componentes independientes se reducen de 81 a 36 constantes elásticas. Para trabajar con estas constantes se utiliza la notación matricial condensada o de *Voigt* [43], que resulta más fácil de manejar, al contraer los dos primeros índices ij y los dos últimos kl ,

Notación tensorial	11	22	33	23,32	31,13	12,21
Notación matricial	1	2	3	4	5	6

Por lo tanto, la ecuación (33) queda del siguiente modo:

$$\sigma_i = C_{ij} \varepsilon_j \quad (i, j = 1, 2, \dots, 6) \quad (17)$$

Se demuestra [44] que estudiando la energía elástica para cada una de las tensiones y deformaciones, que también existe simetría entre los índices i y j , con lo que $C_{ij} = C_{ji}$, por

lo que el número de constantes independientes decrece de 36 a 21. La definición del módulo de elasticidad y de corte se omite porque los lectores con conocimientos de mecánica de sólidos están familiarizados con ambos módulos, en cambio vale la pena dar la definición del módulo de bulto (o módulo de compresibilidad) de un sólido, este mide la resistencia de dicho material a una compresión uniforme, es decir, el aumento de presión requerida para causar una disminución unitaria de volumen. Se define como el cociente de la presión infinitesimal a una disminución relativa de volumen:

$$B = -V \frac{dP}{dV} \quad (18)$$

donde V es el volumen, dP/dV denota la derivada de la presión respecto del volumen. El módulo de bulto B tiene unidades de presión. El módulo de bulto puede obtenerse a partir de las constantes elásticas [38], Para la estructura cúbica se tiene:

$$B = \frac{C_{11} + 2C_{12}}{3} \quad (19)$$

3.6. Método de cálculo para la obtención de las constantes elásticas.

Si se hace un cálculo de la energía total del sistema cristalino de donde se obtiene la geometría en equilibrio del cristal, entonces se hacen cálculos de energía total para pequeñas deformaciones desde la celda unitaria cúbica centrada en las caras (*fcc por sus siglas en inglés*) hacia una estructura tetragonal porque al aplicar un esfuerzo de tensión uniaxial, la estructura cúbica deformará hacia una tetragonal. Una pequeña distorsión puede ser descrita por el tensor de deformación, $\vec{\varepsilon}$, el cual está definido por la transformación $a' = (\vec{I} + \vec{\varepsilon})a$, donde \vec{I} es la matriz unidad, a' y a son los vectores nuevos y viejos de la red respectivamente. Para una distorsión tetragonal, el tensor de deformación es

$$\vec{\varepsilon}_{tetr} \approx \frac{1}{3} \begin{bmatrix} -\delta & 0 & 0 \\ 0 & -\delta & 0 \\ 0 & 0 & 2\delta \end{bmatrix} \quad (20)$$

y el cambio en la densidad de energía es

$$U_{tetra} = \frac{1}{3}(C_{11} - C_{12})\delta^2 + O(\delta^3) \quad (21)$$

Ambos tensores mantienen los volúmenes de las celdas unitarias deformadas sin cambios [45].

3.7. Resistencia ideal a tensión

La resistencia ideal de un material puede ser definida como el esfuerzo necesario para volver mecánicamente inestable a un cristal libre de defectos [46]. Por lo tanto, la resistencia ideal a tensión es el esfuerzo necesario para volver inestable al cristal bajo carga uniaxial a tensión aplicada en la dirección [100] o [010] o [001], en el caso particular de una estructura cúbica resulta indiferente cuál de estas tres direcciones se elige debido a la simetría de la estructura, en cambio en otras estructuras como las tetragonales, ortorrómbicas, triclinicas etc. la dirección de aplicación de carga uniaxial de tensión influirá en los resultados que se pueden obtener. La resistencia del material cristalino está determinada por la nucleación y movimiento de dislocaciones o micro fisuras. Si no existe tales defectos, los materiales son llamados ideales o perfectos, por lo tanto, fallará en el límite de la llamada estabilidad elástica. El esfuerzo alcanzado en este punto es llamado resistencia ideal. Es de gran interés investigar el comportamiento elástico de un cristal perfecto bajo carga porque la inestabilidad no sólo está relacionada con la resistencia ideal, sino que también está relacionada con el mecanismo atómico de formación de defectos. Además, la resistencia ideal es útil para conocer de manera clara los límites alcanzables en las propiedades mecánicas del material. Por ejemplo, la resistencia ideal sugiere un valor superior práctico en el esfuerzo de fluencia de una aleación, o sugiere porque la adición de níquel promueve la fractura dúctil en un acero. Por otra parte, la resistencia ideal está conectada a la resistencia y formación de defectos en materiales nano estructurados que actualmente se desarrollan.

El límite de estabilidad elástico está formulado tradicionalmente con la idea original de *Born* [47] que estipula que un cristal debe permanecer estable cuando el cambio de la energía elástica con respecto a la deformación espontánea exhibe convexidad, de lo contrario, ocurrirá la inestabilidad. La condición de convexidad conduce al criterio de estabilidad en forma de un conjunto de relaciones que involucran las constantes elásticas C_{ijkl} concernientes a la simetría del cristal. Sin embargo, la teoría de *Born* es formulada para sistemas sin carga externa. Para sistemas bajo carga externa, fue demostrado que se deben formular los criterios de estabilidad en base a los coeficientes de rigidez elástica B_{ijkl} [48] en vez de las constantes elásticas C_{ijkl} . La definición de B_{ijkl} no necesariamente mantiene la simetría relacionada con el cristal original debido a que el estado deformado ocasionado por la carga externa puede ser muy diferente al estado inicial no deformado. En otras palabras, B_{ijkl} es función de la deformación. El límite de estabilidad se obtiene cuando el $\det |B_{ijkl}| = 0$. Sabiendo que a cualquier cristal cúbico se le aplica un esfuerzo a tensión uniaxial, su simetría se reduce. En el caso de la carga en la dirección [100], el cristal adquiere una simetría tetragonal con 16 operaciones de simetría. Un modelo elemental de dos celdas sometidas a carga en dirección [100] se muestra en la figura 15. En otros casos de aplicación de esfuerzo uniaxial (tensión o compresión) en cristales cúbicos bcc o fcc, en teoría, el cambio de simetría está gobernado por la deformación o transformación de *Bain* [48]. Sin embargo, para que ocurra se requiere una expansión substancial perpendicular a la dirección donde se aplica la carga, lo cual es inconsistente con la contracción de *Poisson* de un metal fcc en el límite elástico lineal, este modo de falla es típico del método del átomo incrustado, el cual tiene datos semi empíricos para sus cálculos; este modelo fue usado décadas antes que DFT, debido su simplificación de cálculos y bajos requisitos computacionales.

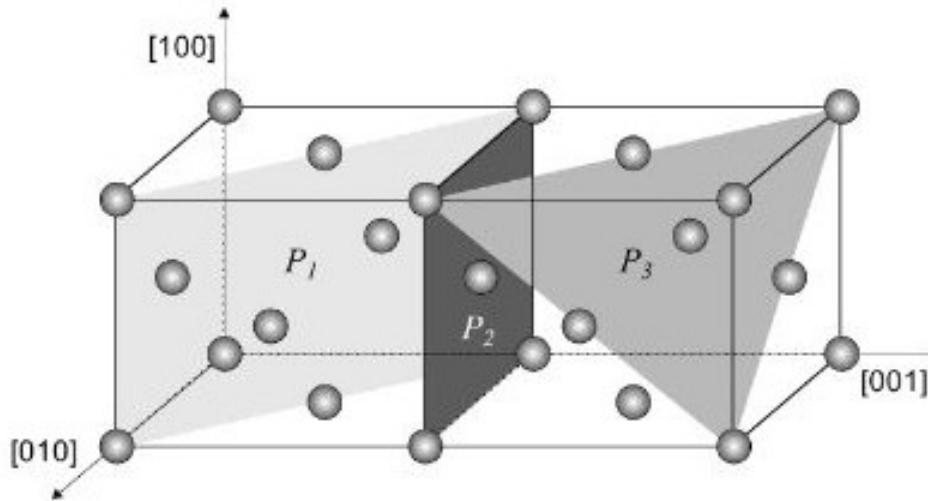


Fig. 15 Celda unitaria extendida in dirección [001] con un plano de falla(P_2) y dos posibles planos de corte (P_1 y P_3).

Mediante las propiedades de los cristales se tiene un criterio de estabilidad basado en constantes de rigidez elástica que provee un método conveniente de medir el límite elástico. Primero uno calcula las constantes elásticas (C_{ijkl}) y después se construyen los coeficientes de rigidez elástica (B_{ijkl}) como una función del esfuerzo aplicado al sistema, que usualmente está bajo carga hidrostática, uniaxial a tensión o compresión, o corte, sin limitarse solo a estos casos.

Capítulo 4. Resultados

4.1. Resultados teóricos de estabilidad elástica y módulos elásticos

Como primer paso, los parámetros estructurales de la aleación aluminio-zirconio: posiciones atómicas y parámetro de red (a,b,c) fueron calculados. Los resultados obtenidos se presentan en la tabla 6, que concuerdan, de manera razonable, con los datos experimentales disponibles [36]. En la tabla 6 se muestran los resultados calculados de las constantes elásticas para el compuesto intermetálico Al₃Zr con fase cúbica L1₂ y sus respectivos módulos elásticos. Los resultados obtenidos son congruentes con valores teóricos disponibles [49,50], sin embargo, en la literatura aún no se cuenta con resultados experimentales de este compuesto con fase cúbica L1₂, por lo tanto, estos resultados son una predicción de los resultados experimentales que se obtendrán en el futuro, esperando que estén dentro rango de error de más/menos 10% típico de esta metodología.

Los criterios de estabilidad para un cristal cúbico en condición de presión hidrostática (esfuerzo triaxial a tensión o compresión; cumpliendo: $\sigma_1 = \sigma_2 = \sigma_3$) [47] son:

$$1) C_{11} + 2C_{12} - \sigma > 0 \quad (22)$$

$$2) C_{11} - C_{12} + 2\sigma > 0 \quad (23)$$

$$3) C_{44} + \sigma > 0, \quad (24)$$

Una vez obtenidas las constantes elásticas del cristal, los módulos elásticos de estructuras policristalinas se calculan usando la aproximación de *Voigt-Reuss-Hill* [51]. A continuación, tenemos los módulos de bulto, corte y de Young para una estructura cúbica:

$$B = \frac{C_{11} + 2C_{12}}{3} \quad (25)$$

$$G = \frac{3C_{44}(C_{11} - C_{12})}{4C_{44} + C_{11} - C_{12}} \quad (26)$$

$$E = \frac{9BG}{3B + G} \quad (27)$$

Tabla 6 Datos cristalográficos de la celda unitaria

	Presente	Referencia [36]	Error
A	4.04 Å	4.07 Å	0.59%
B	4.04 Å	4.07 Å	0.59%
C	4.04 Å	4.07 Å	0.59%
α	90°	90°	0
β	90°	90°	0
γ	90°	90°	0
Volumen	66.38 Å ³	67.57 Å ³	1.79%
a/b	1.00		
b/c	1.00		
c/a	1.00		

Tabla 7 Comparación de las constantes elásticas C_{11} , C_{12} y C_{44} (GPa), módulo de bulito B (GPa), módulo de corte G (GPa), módulo de elasticidad E (GPa), y G/B del Al₃Zr L1₂.

Al ₃ Zr			
	Presente	Zhang [49]	Ghosh [50]
C_{11}	200.28	184.80	175.90
C_{12}	67.23	59.90	62.60
C_{44}	84.60	72.00	69.60
B	111.58	101.50	100.40
G	77.37	65.30	60.40
E	188.53	167.20	159.20
G/B	0.69	0.64	0.60

El criterio G/B es usado para predecir el comportamiento dúctil o frágil. Cuando la relación G/B es mayor a 0.57 se asocia a un comportamiento frágil, cuando es menor se predice un comportamiento dúctil. En el compuesto Al₃Zr se puede predecir que es ligeramente frágil. Las condiciones de estabilidad para un sistema cúbico bajo carga de tensión uniaxial [52] son:

$$1) (C_{11} + \sigma) (C_{22}+C_{23}) - 2(C_{12} - \sigma/2)^2 > 0 \quad (28)$$

$$2) C_{22} - C_{23} > 0 \quad (29)$$

$$3) C_{44} > 0 \quad (30)$$

$$4) C_{55} - \sigma/2 > 0 \quad (31)$$

En el compuesto Al_3Zr , se aplica carga uniaxial a tensión y se procede a calcular las constantes elásticas que servirán para evaluar los criterios de estabilidad y encontrar el valor de resistencia ideal a tensión, cuyo valor corresponde al esfuerzo en el cual una de las cuatro condiciones o criterios de inestabilidad comienza a ser violada, esto ocurre cuando se obtienen valores negativos al evaluar los criterios. Usando los criterios de *Wang* [52], se describe el modo de falla o inestabilidad cuando la estructura cúbica tiende a un camino o trayectoria de una estructura tetragonal y posteriormente a la falla; donde la primera condición (28) es igual a el módulo de Young a lo largo de la dirección [100] mayor a cero, la segunda condición (29) involucra la ruptura de la simetría (bifurcación) con una deformación de corte en la estructura tetragonal, pero también podría bifurcarse de una estructura tetragonal a una estructura ortorrómbica centrada en las caras, en los últimos dos casos (30) y (31) dan otros tipos de inestabilidades de corte, por lo tanto, la simetría del cristal evolucionará a una estructura monoclinica si esas condiciones son violadas. Los resultados de inestabilidad se muestran en la figura 16. El primer criterio de estabilidad que es violado es $(C_{11} + \sigma) (C_{22}+C_{23}) - 2(C_{12} - \sigma/2)^2 > 0$, esto indica la desaparición del módulo de elasticidad en el compuesto intermetálico cúbico Al_3Zr , como consecuencia de la desaparición del módulo de bulto o de compresibilidad, en el cual se forman oquedades en la estructura, es decir, esta estructura es rasgada a nivel atómico debido al esfuerzo aplicado uniaxial de tensión que estira al material. Además, los estudios realizados por *Jahnatek*, et. al. [53] sobre metales *fcc* y trialuminuro tipo L_{12} bajo carga uniaxial en dirección [100] mediante cálculos de *DFT* muestra que, bajo este caso de carga, la respuesta inicial de todos los materiales *fcc* es la tendencia hacia una trayectoria de una estructura tetragonal, después puede ocurrir la falla si la estructura tetragonal se vuelve inestable por corte, dando lugar a una bifurcación llamada trayectoria secundaria ortorrómbica propuesto por *Farber*. et.al. [54]; corroborando que en la literatura existe la descripción de los diversos tipos de fallas en metales *fcc*

sometidos a carga uniaxial a tensión, y estos son congruentes con los criterios en los que se basa el análisis de esta aleación. Para el compuesto intermetálico estudiado tiende a una trayectoria de estructura tetragonal y después falla por la desaparición del módulo de bulto, con lo cual se obtiene la resistencia ideal a tensión del material. Sin embargo, el modo de falla se puede describir usando el acercamiento clásico descrito por *Milstein y Chantasiriwan* [55] donde los metales con estructura cúbica centrada en las caras (*fcc*) sometidos a carga de tensión uniaxial en dirección [100] se bifurcan hacia el camino o trayectoria de la estructura ortorrómbica, esta discrepancia entre modos de falla se debe principalmente a que el método usado por *Milstein* es el método del átomo incrustado.

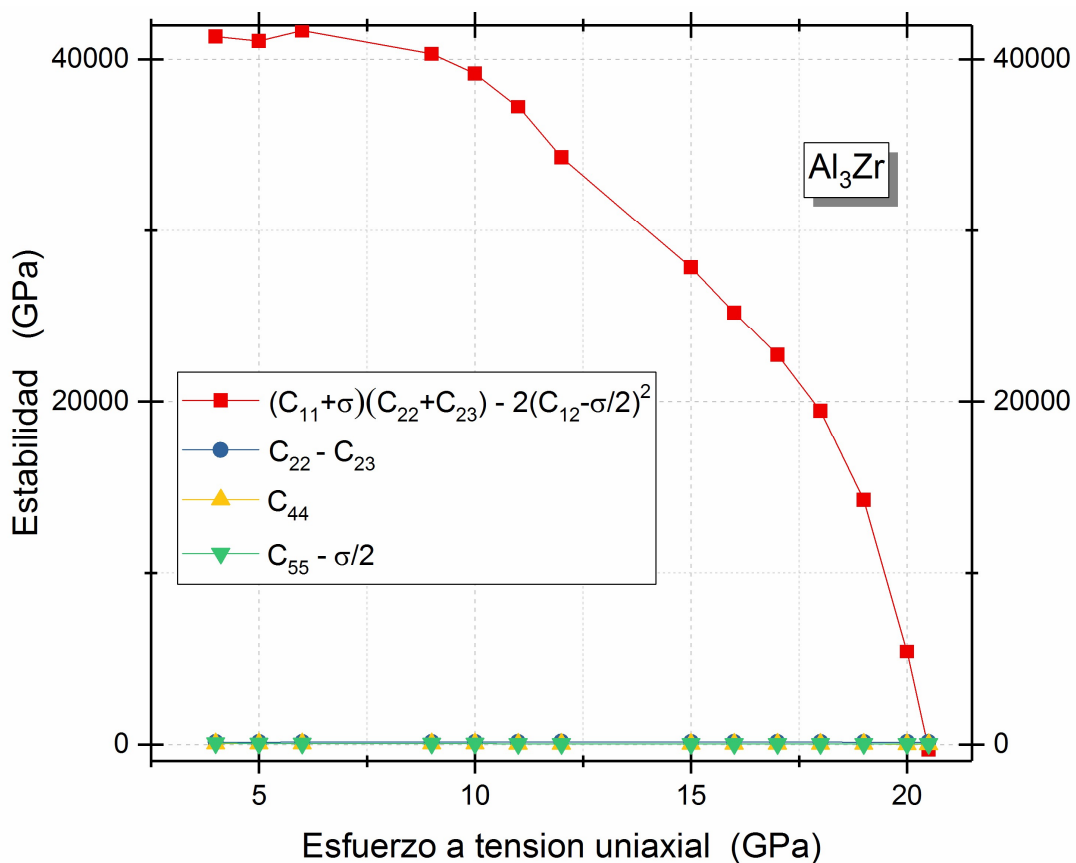


Fig. 16 Criterios de estabilidad elástica como función del esfuerzo aplicado (tensión uniaxial), la resistencia ideal a tensión es de 21.10GPa para la aleación aluminio-zirconio con estructura cúbica del tipo $L1_2$ (Al_3Zr).

Tabla 8 se Resultados calculados de las constantes elásticas C_{11} , C_{12} , C_{44} , C_{22} , C_{23} y C_{55} (GPa), el módulo de elasticidad E_{100} (GPa) con carga aplicada en la dirección [100] y carga uniaxial a tensión P (GPa)

Al ₃ Zr							
P	C_{11}	C_{12}	C_{44}	C_{22}	C_{23}	C_{55}	E_{100}
6	196.78	71.21	68.79	196.78	54.65	68.79	165.77
9	191.38	71.63	57.94	191.38	54.78	57.94	163.76
10	193.88	74.79	57.87	193.88	46.03	57.87	163.27
11	190.59	76.91	47.21	190.59	44.55	47.21	158.22
12	189.24	81.39	40.26	189.24	37.46	40.26	151.10
15	177.46	86.58	40.69	177.46	32.16	40.69	132.79
16	172.78	87.84	39.98	172.78	28.11	39.98	125.31
17	172.00	92.11	37.16	172.00	22.21	37.16	116.99
18	164.55	93.76	33.67	164.55	20.75	33.67	105.00
19	152.24	97.73	31.41	152.24	21.88	31.41	81.81
20	143.77	109.15	29.54	143.77	9.14	29.54	35.17
21	128.16	124.11	27.63	128.16	0.34	27.63	-52.82

4.2. Dureza Vickers (H_v)

La dureza de un material es una propiedad mecánica intrínseca de resistir la indentación cuando se aplica una fuerza. La escala *Vickers*, *Brinell*, y *Knoop* de dureza son frecuentemente usadas. Experimentalmente este valor se obtiene al usar un indentador de diamante con forma piramidal que es presionado en contra de la superficie del material, posteriormente se procede a medir el tamaño de la impresión dejada por el indentador en la superficie de prueba, después usando relaciones semi empíricas se puede determinar el valor de la dureza *Vickers*.

Usamos cálculos por primeros principios usando *DFT* para determinar las propiedades elásticas y la micro dureza *Vickers* (H_v) del compuesto intermetálico cúbico $L1_2$ Al₃Zr. La dureza *Vickers* fue calculada usando el esquema de *Xing-Qiu Chen* [56], que muestra la correlación del módulo de bulto y de corte hace posible medir la dureza *Vickers*. Los cálculos de las propiedades elásticas de un sólido pueden ser calculados con gran precisión con la metodología *DFT*. Además, la dureza *Vickers* en un material policristalino puede ser correlacionado con el producto al cuadrado de la relación de *Pugh* y el módulo de corte [57].

$$H_v = 2(K^2G)^{0.585} - 3 \quad (32)$$

donde G es el módulo de corte, B el módulo de compresibilidad y $K=G/B$ es la relación de *Pugh*, que describe el comportamiento dúctil o frágil de un material, cuando el valor de la relación de *Pugh* es mayor a 0.57 se relaciona con un comportamiento frágil en el material y cuando es menor o igual a 0.57 se relaciona con un comportamiento dúctil en el material.

Tabla 9 Dureza *Vickers* (H_v en GPa) del compuesto intermetálico Al_3Zr .

	H_v calc.	H_v Zhang	H_v Ghosh
Al_3Zr	13.58	11.84 ^a	10.72 ^b

^a referencia [49]

^b referencia [50]

4.3. Relación de *Poisson* (ν)

La relación de *Poisson* ν compara la deformación en dirección transversal (ϵ_t) y longitudinal (ϵ_l) bajo esfuerzo uniaxial. La relación de *Poisson* está íntimamente ligada a la forma en que los elementos estructurales están empaquetados. La correlación entre ν y la densidad atómica de empaquetamiento recientemente fue reconocida porque es difícil definirla en sólidos complejos. Los valores típicos de esta relación para materiales compactos y compresibles como los líquidos y el caucho, donde resulta un cambio de forma es común obtener $\nu \rightarrow 1/2$. Para la mayoría de sólidos bien conocidos como los metales, polímeros y cerámicas, $0.25 < \nu < 0.35$. Los minerales y vidrios son más compresibles y por eso $\nu \rightarrow 0$. Para los gases $\nu = 0$, y para los materiales con estructuras reticulares pueden exhibir $\nu < 0$ [58]. Los materiales con una relación de *Poisson* menor a cero son llamados 'auxéticos'. Los primeros materiales reportados con esta característica fueron las espumas con estructura reentrante, después fue demostrado que las estructuras con estructura de panal mostraban auxeticidad. Los fluidos críticos son los materiales más compresibles para el cual $\nu \rightarrow -1$. La gran diversidad de propiedades elásticas de los materiales naturales y modernos se puede apreciar en la figura 17. Al analizar las constantes elásticas de un sólo cristal, podemos deducir las

propiedades mecánicas de estructuras policristalinas. Es bien sabido que las propiedades plásticas de metales policristalinos pueden ser estimadas en base a las propiedades elásticas usando el criterio propuesto por *Pugh* [57]. Usando las constantes elásticas para una estructura policristalina puede calcularse la relación de *Poisson* como

$$\nu = \frac{1}{2} \left(1 - \frac{E}{3B} \right) \quad (33)$$

El valor calculado para la aleación aluminio-zirconio se muestra en la tabla 10, dicho resultado es acorde dentro del rango de valores que presentan los sólidos policristalinos que va de $0.2 < \nu < 0.278$.

Tabla 10 Relación de *Poisson* del compuesto intermetálico Al₃Zr.

	ν calc.	ν Zhang	ν Ghosh
Al ₃ Zr	0.22	0.22 ^a	0.23 ^b

^a referencia [49]

^b referencia [50]

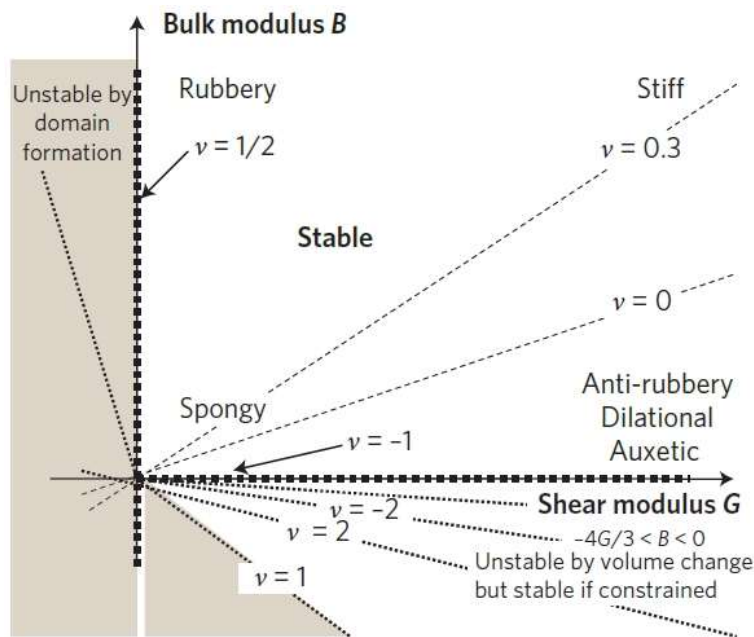


Fig. 17 Mapa de *Milton* del módulo de bulto versus el módulo de corte, mostrando el régimen ν , y las diferencias de las características en el material.

4.4. Grafica esfuerzo - deformación (σ - ϵ)

La examinación de la gráfica esfuerzo-deformación para aleaciones de aluminio muestra una transición gradual de una línea recta en la zona elástica para cargas bajas hacia una línea que tiende a la horizontal que caracteriza la zona plástica. Por lo tanto, no existe la posibilidad de reducir toda la curva de esfuerzo-deformación a una curva simple al alargarla uniformemente, evitando la descripción de la curva únicamente con el módulo de elasticidad y la resistencia de fluencia secante. Entonces un mínimo de tres parámetros es requerido para describir el cambio de la forma de la curva para diferentes materiales.

Diversas propuestas han sido realizadas para describir la curva esfuerzo-deformación en términos de tres o más parámetros. *Donnell* [59] sugiere dos parámetros de esfuerzo de fluencia s_1 , s_2 , en donde la pendiente de la curva esfuerzo deformación es igual a $3/4 E$ y $1/4 E$, donde E es el módulo de Young. Después la curva esfuerzo-deformación es resultado de la suposición de que estos dos parámetros y sus respectivas pendientes, varían linealmente con el esfuerzo. Este procedimiento da buenos resultados al describir una curva esfuerzo-deformación obtenidas bajo carga uniaxial a tensión para varias aleaciones de aluminio, sin embargo, existen dificultades prácticas al determinar rápidamente los esfuerzos correspondientes al módulo tangencial de $3/4 E$ y $1/4 E$. Para describir la relación no lineal entre esfuerzo y la deformación se la ecuación de *Ramberg-Osgood*. La forma original de la ecuación de deformación es:

$$\epsilon = \frac{\sigma}{E} + K \left(\frac{\sigma}{E} \right)^n \quad (34)$$

Donde ϵ es la deformación, σ es el esfuerzo, E es el módulo de elasticidad, K y n son constantes dependientes del material que se considera. El primer término del lado derecho de la ecuación, σ/E , es igual a la parte elástica de la deformación, mientras el segundo término, $K(\sigma/E)^n$, es la parte plástica, los parámetros K y n describen el comportamiento de endurecimiento del material. Introduciendo el esfuerzo de fluencia del material, σ_0 , y se procede a definir un nuevo parámetro α que está relacionado con

K como $\alpha = K(\sigma_0/E)^{n-1}$, por lo que resulta conveniente reescribir los terminos del lado derecho como:

$$K \left(\frac{\sigma}{E} \right)^n = \alpha \frac{\sigma}{E} \left(\frac{\sigma}{\sigma_0} \right)^{n-1} \quad (35)$$

Remplazando (34) en (35), la ecuación de *Ramberg-Osgood* se puede escribir de la siguiente manera:

$$\varepsilon = \frac{\sigma}{E} + \alpha \frac{\sigma}{E} \left(\frac{\sigma}{\sigma_0} \right)^{n-1} \quad (36)$$

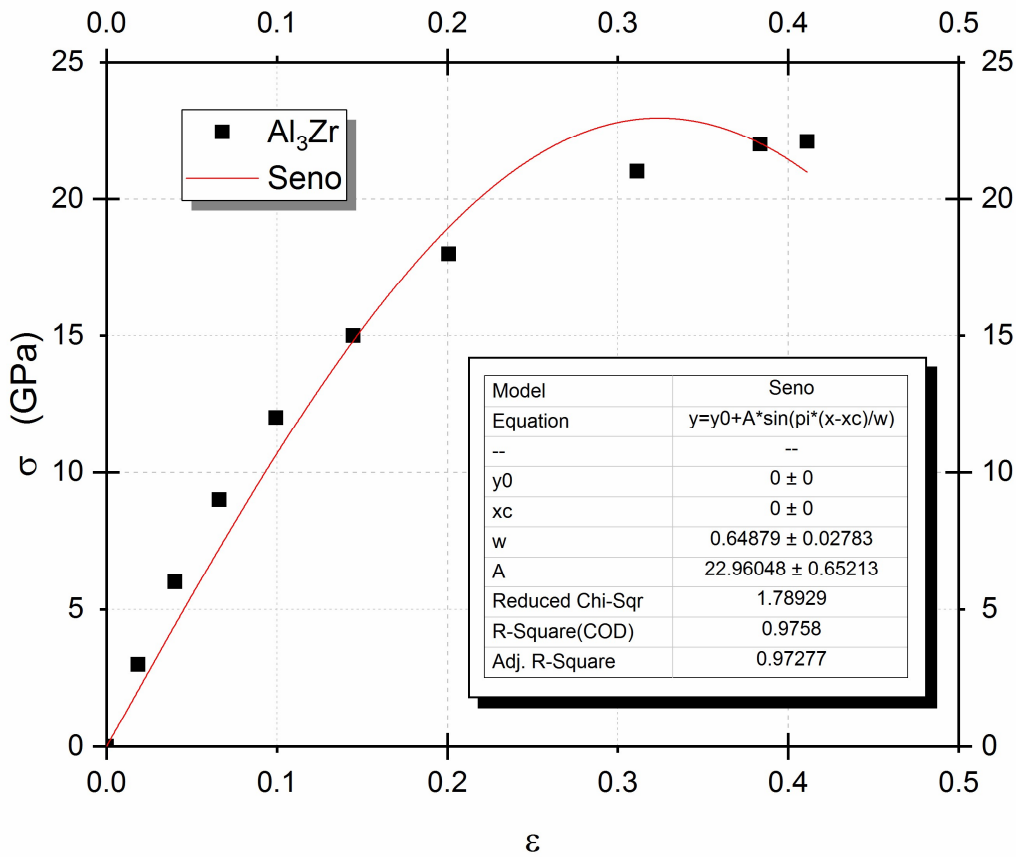


Fig. 18 Gráfica esfuerzo-deformación (σ - ε), los valores son aproximadamente equidistante y obtenidos con DFT de la aleación de aluminio-zirconio, ajuste hecho con el modelo seno, resistencia ideal a tensión de 22.96 GPa obtenido de la gráfica.

El punto de fluencia fue encontrado con el modelo de *Ramberg-Osgood* [60], donde el comportamiento de endurecimiento de un material elastoplástico depende de las constantes α y n . Debido a la relación entre el esfuerzo y la deformación plástica, el modelo de *Ramberg-Osgood* implica que la deformación plástica está presente incluso para valores de esfuerzo pequeños. Sin embargo, para esfuerzos aplicados bajos, la deformación plástica permanece despreciada comparado a la deformación elástica. Por otro lado, para esfuerzos mayores a σ_0 , la deformación plástica se vuelve progresivamente mayor que la deformación elástica.

El valor de $\alpha \frac{\sigma_0}{E}$ puede ser visto como un desfase (fig.19). Esto resulta del hecho que $\varepsilon = (1 + \alpha)\sigma_0/E$ cuando $\sigma = \sigma_0$. Acorde a la figura 19, la deformación elástica en el punto de fluencia $= \sigma_0/E$, y la deformación plástica en el punto de fluencia $= \alpha(\sigma_0/E)$, aunque para diversos materiales que no exhiben un punto de fluencia bien definido como en las aleaciones de aluminio y aceros de alta resistencia, puede ser fijado con un desfase de fluencia igual a una deformación de 0.002, es decir una elongación de 0.2%, en otros términos:

$$\alpha \frac{\sigma_0}{E} = 0.002 \quad (37)$$

Tabla 11 Esfuerzo de fluencia y último de la aleación aluminio-zirconio.

	σ_y (GPa)	σ_u (GPa)
Al ₃ Zr	8.88	22.96

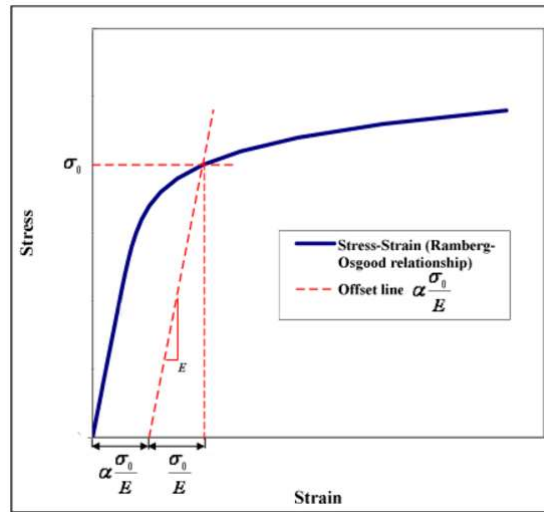


Fig. 19 Representación genérica de la curva esfuerzo-deformación con la ecuación de *Ramberg-Osgood*. La deformación correspondiente al punto de fluencia es la suma de los componentes elástico y plástico.

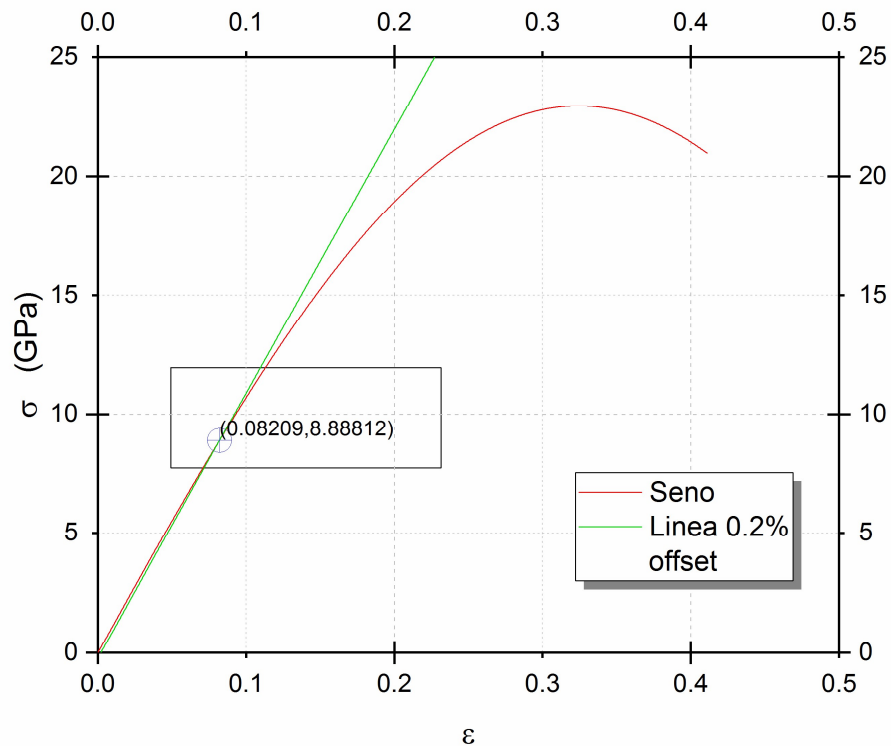


Fig.20 Obtención del punto de fluencia mediante la ley de *Ramberg-Osgood*, tomando un punto de fluencia desfasado 0.2% (*offset yield point 0.2%*). El esfuerzo de fluencia es de 8.88 *GPa* con una deformación de fluencia de 0.08.

4.5. Energía de deformación (u_r, u_t)

El área bajo la curva esfuerzo-deformación hasta un valor determinado de deformación es la energía total mecánica por unidad de volumen de un material que es estirado hasta dicho valor de deformación. Esto es igual a:

$$U = \frac{1}{V} \int P dL = \frac{1}{V} \int_0^L \frac{P}{A_0} \frac{dL}{L_0} = \int_0^\varepsilon \sigma d\varepsilon \quad (38)$$

En ausencia de deslizamiento molecular y otros mecanismos de disipación de energía, esta energía mecánica es almacenada reversiblemente dentro del materia como energía de deformación. Cuando los esfuerzos son pequeños tal que el material permanece en el rango elástico, la energía de deformación es un área triangular (fig. 21), nótese que la energía de deformación se incrementa de manera cuadrática con el esfuerzo o la deformación, es decir, mientras la deformación se incremente, la energía almacenada crece al cuadrado de la deformación.

El área hasta el punto de fluencia es denominada como el módulo de resiliencia (u_r), y el área total hasta el punto de fractura es llamado el módulo de tenacidad. El término “módulo” es usado porque las unidades de la energía de deformación por unidad de volumen son $N\cdot m/m^3$ o N/m^2 o J/m^3 , que son las mismas unidades que las del esfuerzo o módulo de *Young*. El término “resiliencia” alude al concepto que, hasta el punto de fluencia, el material no es afectado con deformación permanente debido al esfuerzo aplicado y después de ser descargado el material regresará a su forma original. Pero cuando el material excede el punto de fluencia, el material se deforma irreversiblemente, tal que existirá deformación residual persistente incluso después de la descarga. El módulo de resiliencia es la cantidad de energía que puede absorber sin sufrir daño. Similarmente, el módulo de tenacidad es la energía necesaria para completamente fracturar el material (fig. 22). Los resultados del módulo de resiliencia y de tenacidad para la aleación aluminio-zirconio (Al_3Zr) se muestran en la tabla 12 y el área bajo la curva

esfuerzo deformación del material en la figura 19 y 20 para el módulo de resiliencia y tenacidad respectivamente.

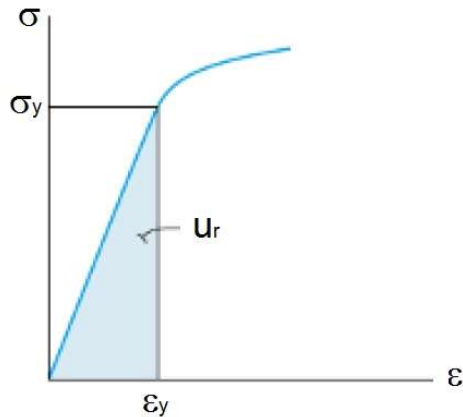


Fig. 21 Módulo de resiliencia (u_r)

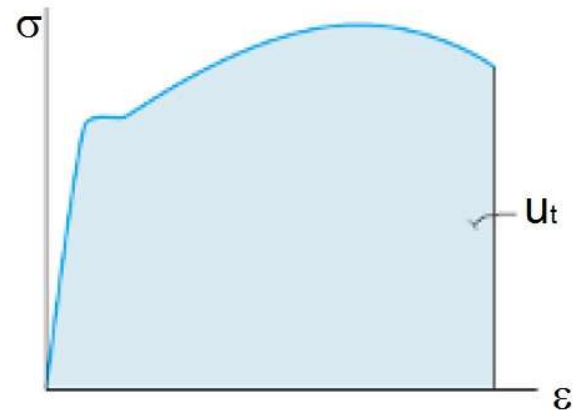


Fig.22 Módulo de tenacidad (u_t)

La importancia del cálculo del módulo de resiliencia y tenacidad de un material es porque es una cualidad altamente deseable para partes estructurales y de maquinas que deben resistir impactos y vibraciones. Estos módulos son útiles en aplicaciones estructurales de ingeniería civil en amortiguadores sísmicos metálicos o en paneles resistentes a explosiones que se han puesto en servicio en estructuras de gran importancia como embajadas o en edificios propensos a ataques terroristas etc.

Tabla 12 Módulo de resiliencia y de tenacidad de la aleación aluminio-zirconio.

	u_r (GJ/m ³)	u_t (GJ/m ³)
Al ₃ Zr	0.35	6.63

Los valores obtenidos de la gráfica esfuerzo-deformación son mucho mas altos que en pruebas macroscopicas, debido a que esta simulación fue a nivel atómico tomando en cuenta una celda unitaria ideal, es decir, sin imperfecciones y sin impurezas algo que normalmente no ocurre en materiales probados a nivel macroscopico en laboratorios de ingeniería civil, además la diferencia entre la gráfica esfuerzo-deformación de ingeniería y una gráfica verdadera o real de esfuerzo-deformación (fig.25) es que en la ultima los valores son mayores en pruebas macroscopicas ya que toman en cuenta diversos efectos plásticos que ocurren en el material mientras se lleva a cabo la prueba. En el

caso del cálculo de primeros principios se toman todos los efectos que ocurren en el material durante la aplicación del esfuerzo, por lo tanto los datos obtenidos mediante primeros principios serán más parecidos a los obtenidos en una gráfica verdadera de esfuerzo-deformación.

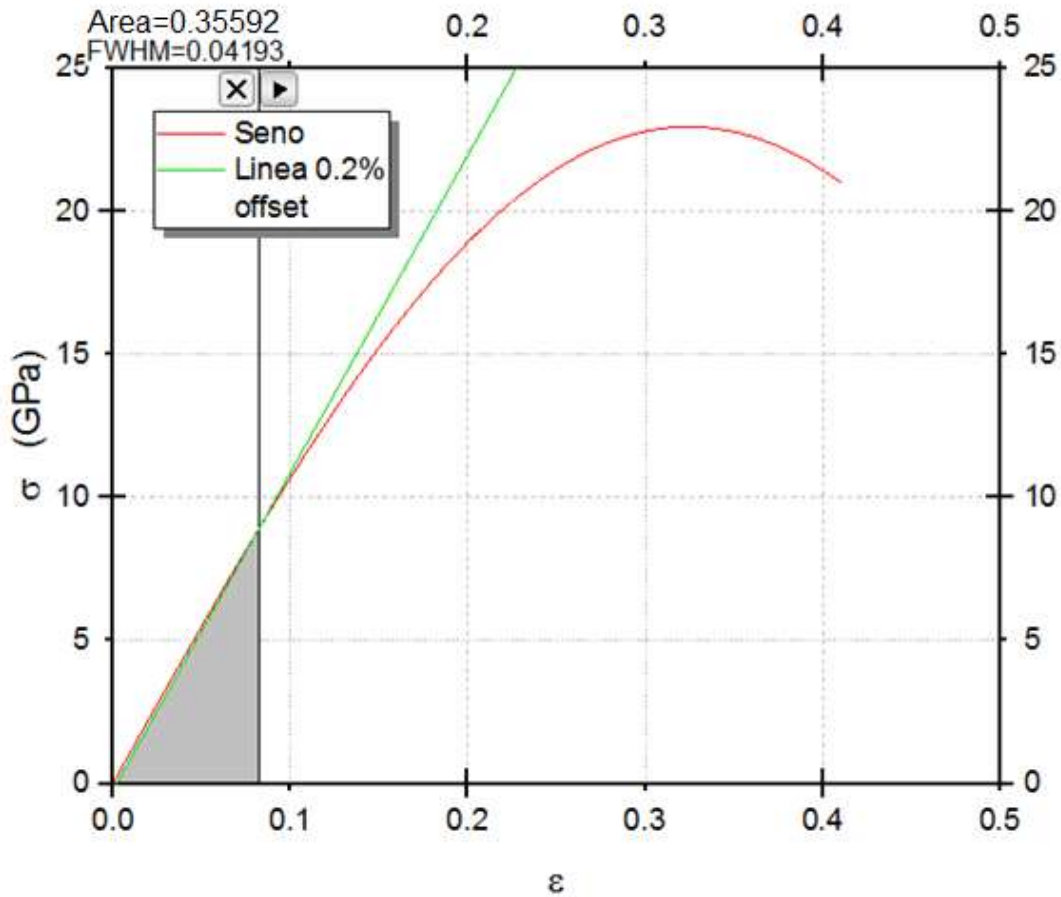


Fig. 23 Módulo de resiliencia (u_r) del compuesto intermetálico Al₃Zr obtenido mediante el programa Origin Lab.

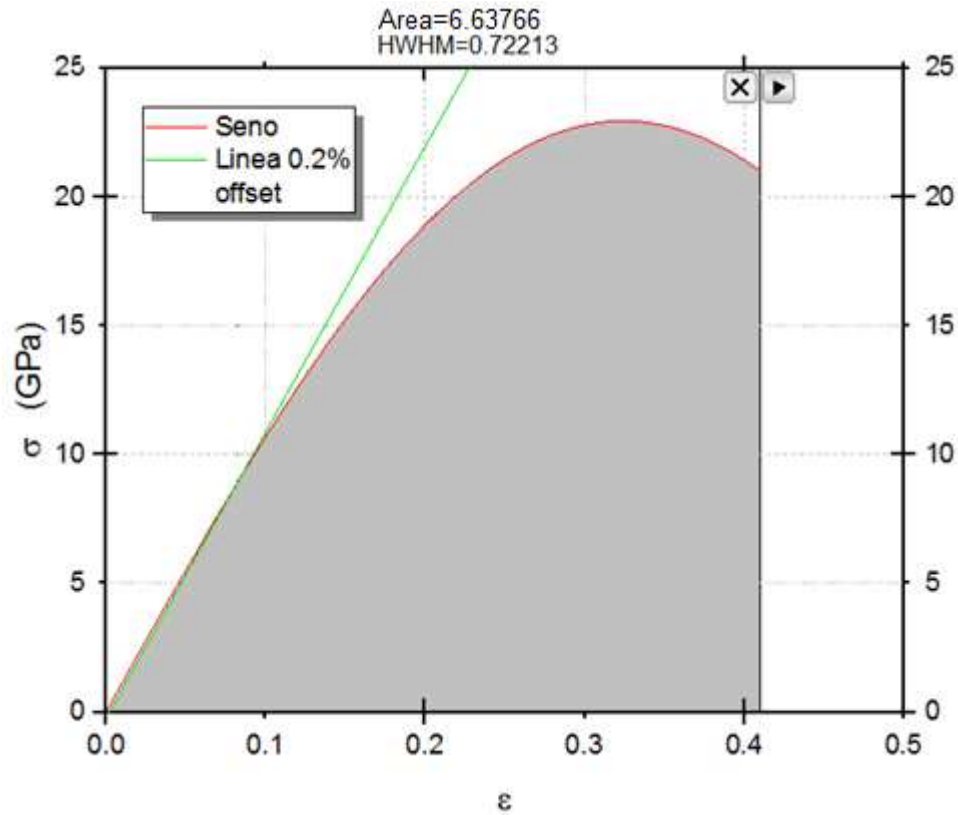


Fig. 24 Módulo de tenacidad (u_i) del compuesto intermetalico Al_3Zr .

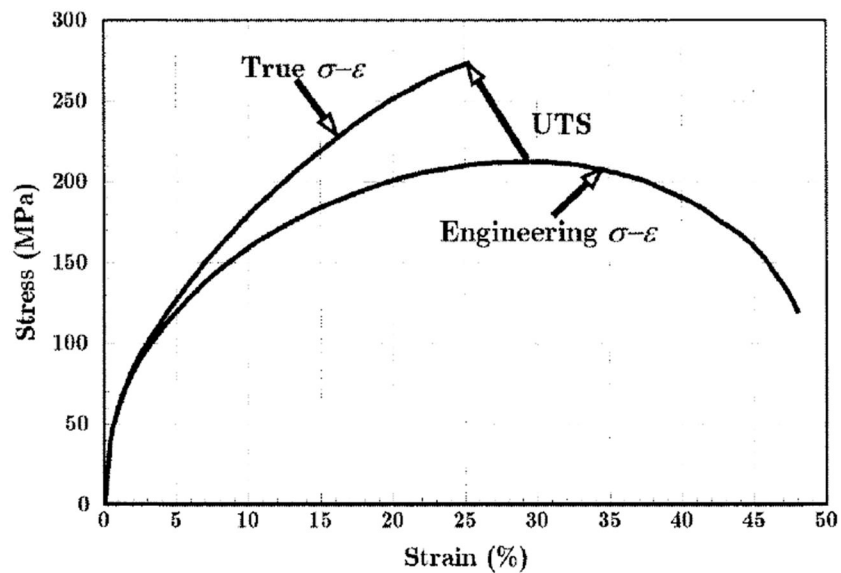


Fig. 25 Comparación de la curva esfuerzo deformación de ingeniería y verdadera para el cobre. La flecha indica la posición de la resistencia última a tensión (UTS por sus siglas en inglés).

Conclusiones

El desarrollo de computadoras y métodos computacionales permite simular la microestructura y comportamiento de materiales para su estudio teórico con resultados confiables y precisos. La habilidad de simular diversos procesos mediante cálculos de primeros principios permite conocer más a fondo los micro mecanismos de falla de los materiales que ayuda a los ingenieros a diseñar y desarrollar nuevos materiales con requisitos específicos en sus propiedades mecánicas, magnéticas, eléctricas u ópticas. Este estudio se enfocó en la simulación y modelación computacional de la estructura cúbica (Al_3Zr) usando el código CASTEP [34]. Los resultados de los cálculos se usaron para conocer el comportamiento del cristal bajo carga de tensión uniaxial, en particular, para evaluar sus propiedades mecánicas. El resumen de las conclusiones más importantes son las siguientes:

- El parámetro de red calculado teóricamente en este trabajo comparado con el valor experimental es sumamente congruente con un error menor al 1%, confirmando la precisión y confiabilidad de los cálculos realizados mediante *DFT*.
- La inestabilidad en el cristal ocurre al desaparecer el módulo de bulto B , basado en los criterios de estabilidad.
- Se comprobó que la aleación aluminio-zirconio tiene un comportamiento frágil en base al criterio de *Pugh* [57], que considera que el módulo de corte entre el módulo de bulto del material debe ser menor a 0.57 para que se considere un material con comportamiento dúctil.
- Los módulos mecánicos se obtuvieron a partir de la aproximación de *Voigt-Reuss-Hill* [51] para materiales policristalinos, calculados en base a las constantes elásticas, los módulos mecánicos obtenidos son congruentes con los valores teóricos de *Zhang et. al* [49,50].
- Los módulos elásticos y la energía de deformación calculados son una predicción debido a que aún no existen datos experimentales del material aluminio-zirconio para confirmarlos.
- El esfuerzo de fluencia y último se obtuvo mediante el modelo de *Ramberg-Osgood* [60] porque es el más usado en la industria para materiales con comportamiento no lineal.

- La obtención de la energía de deformación se obtuvo a partir del ajuste de los datos mediante el modelo seno; el valor de la energía de deformación puede variar si el modelo de ajuste es otro al antes descrito.
- Los valores obtenidos de las propiedades mecánicas medidas en *GPa* son mucho mayores que los obtenidos en pruebas macroscópicas de tensión uniaxial, principalmente porque el material está idealizado y no tiene imperfección alguna, además se evalúa a nivel atómico.

Las propiedades mecánicas estudiadas y sus respectivos resultados en este trabajo pueden ser usados para la simulación de otros materiales que contengan este compuesto. Sabiendo que una aleación a nivel macroscópico suele constar de varias estructuras cristalinas y elementos. Esto es bien sabido por la metalurgia que describe la composición del material mediante diagramas de fases, análisis cristalográficos, etc.

Presentaciones en congresos y/o jornadas

- ✓ Parte de los resultados de esta tesis fueron presentados en la reunión mexicana de fisicoquímica teórica XVI. Puebla, México; del 16 al 18 de noviembre de 2017, trabajo titulado: Al_3Zr TIPO L1₂: CÁLCULO POR PRIMEROS PRINCIPIOS DE LAS PROPIEDADES ELÁSTICAS Y DUREZA A ALTAS PRESIONES. En la modalidad de cartel.

Referencias

- [1] J.R. Davis, "*Alloying: Understanding the Basics*", ASM International (2001)
- [2] G.J. Binczewski, "*The Point of a Monument: A History of the Aluminum Cap of the Washington Monument*", JOM, (1995).
- [3] Enciclopedia Salvat de Ciencia y Técnica. Tomo 1, Aluminio. Salvat Editores, Barcelona (1984)
- [4] J. Dwight. "*Aluminium Design and Construction*". Routledge, (1999)
- [5] G.E. Totten and D.S. MacKenzie, "*Handbook of Aluminum: Alloy Production and Materials Manufacturing, Volume 2*", CRC Press (2003)
- [6] J.R.I. Almonacil, "Aluminio y aleaciones de aluminio", Asociación española de soldadura (2007)
- [7] S. K. Das and J. G. Kaufman, "*Aluminum Alloys for transportation, packaging, aerospace and others applications*", TMS (2007).
- [8] P. Tindall, *Aluminium in Bridges*, ICE Manual of Bridge Engineering (2008)
- [9] S.K. Das and J.G. Kaufman, *Aluminum Alloys for Bridges and Bridge Decks*, The Minerals, Metals and Materials Society (2007)
- [10] S. Walbridge and A. de la Chevrotière, "*Opportunities for the use of Aluminum in Vehicular Bridge Construction*", Aluminum Association of Canada (2012)
- [11] G. A. ALISON, "*Transportation Research Record*", Volume 1950, TRB (2006)
- [12] ARMY TM 5-5420-212-10-1, "MARINE CORPS TM 08676A-10/1-1 C-2" (1985)
- [13] "BR90 Brochure" <http://www.baesystems.com/en-uk/product/br90>
- [14] Florida Department of Transportation, "*Bascule Bridge Lightweight Solid Deck Retrofit Research Project*" (2012)
- [15] F.M. Mazzolani, "*Aluminium Structural Design*", Springer Verlag (2003)
- [16] M. Moradi, Tesis Doctoral, "*Structural Applications of Metal Foams Considering Material and Geometrical Uncertainty*", Dissertations 481 (2011)
- [17] Y.V. Milman, O. Senkov, D. Miracle, *Materials Science Forum Vols. 396-402*, 1217-1222 (2002)

- [18] H. Sasaki, N. Kobayashi, K. Kita, J. Nagahora and A. Inoue, *Materials Transactions*, Vol. 44, No. 10 pp. 1948 to 1954 (2003)
- [19] K.T. Kashyap, *Bull. Mater. Sci.*, Vol. 24, No. 6, 643–648 (2001)
- [20] N.A. Belov, A.N. Alabin, I.A. Matveeva and D.G. Eskin, *Nonferrous Met. Soc. China* 25, 2817–2826 (2015)
- [21] D. Yang, X. Li, D. He, H. Huang, *Materials Science & Engineering A* 561, 226–231 (2013)
- [22] S.H.S. Ebrahimi, M. Emany, N. Pourkia, H.R. Lashgari, *Materials and Design* 31, 4450–4456 (2010)
- [23] G. Gautam, N. Kumar, A. Mohan, S. Mohan, R.K. Gautam, *Proceedings of Malaysian International Tribology Conference 2015*, pp. 117-119, November 2015
- [24] K.J. Engemann, A.M. Gil-Lafuente, J.M. Merigo, “*Modeling and Simulation in Engineering, Economics and Management*”, Springer Verlag (2012)
- [25] D. R. Askeland, “*The Science & Engineering of Materials*”, Cengage Learning (2011)
- [26] M. Born, R. Oppenheimer, Volume 389, Issue 20 457–484 (1927)
- [27] K. Burke, “*The abc of DFT*”, *University of California* (2007)
- [28] R. G. Parr, W. Yang, “*Density Functional Theory of Atoms and Molecules*”, Oxford University Press (1989)
- [29] P. Hohenberg, W. Kohn, *Phys. Rev. B* 136, 864 (1964)
- [30] W. Kohn, L. J. Sham, *Phys. Rev.* 140, A1133 (1965)
- [31] N. W. Ashcroft, N. D. Mermin, “*Solid State Physics*”, Saunders College Publishing (1976).
- [32] Z. Romanovsky, *Acta Physica Polonica B* No.10 Vol.38 (2007)
- [33] R. W. Shaw, Jr. and W. A. Harrison, *Phys. Rev.* 163, 604 (1967)
- [34] R. M. Martin, “*Electronic Structure: Basic Theory and Practical Methods*”, Cambridge University Press Cambridge (2004)
- [35] D. Vanderbilt, *Phys. Rev. B* 41 7892 (1990)

- [36] P. Villars, Inorganic Solid Phases, Springer Materials Online Database (2016)
- [37] M. D. Segall, P. J. D. Lindan, M. J. Probert, C. J. Pickard, P. J. Hasnip, S. J. Clark, and M. C. Payne. “*First-principles simulation: ideas, illustrations and the CASTEP code*”. *J. Phys.: Cond. Matter.* 14, 2717 (2002)
- [38] D. F. Shanno, *Math. Comput.* 24, 647 (1970)
- [39] J. P. Perdew, A. Ruzsinszky, G. I. Csonka, O. A. Vydrov, G. E. Scuseria, L. A. Constantin, X. Zhou, and K. Burke, *Phys. Rev. Lett.* 100, 136406 (2008)
- [40] J. P. Perdew, A. Ruzsinszky, G. I. Csonka, O. A. Vydrov, G. E. Scuseria, L. A. Constantin, X. Zhou, and K. Burke, *ibid.* 101, 239702 (2008)
- [41] J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, *Phys. Rev.* Vol.77, 3865 (1996)
- [42] A. Authier, “*International Tables for Crystallography Volume D: Physical properties of crystals*”, Springer (2003)
- [43] W. Voigt, “*Lehrbuch der Kristallphysik*” Teubner, Berlin (1910)
- [44] J. F. Nye, “*Physical Properties of Crystals*”, Clarendon Oxford (1957).
- [45] J. Chen, L. L. Boyer, H. Krakauer and M. J. Mehl, *Phys. Rev. B* 37 (1988) 3295
- [46] A. Kelly, N.H. MacMillan, “*Strong Solids*”, Clarendon Press (1986)
- [47] M. Born, K. Huang, “*Dynamical Theory of Crystal Lattices*”, Oxford Press (1954)
- [48] H. Djohari, F. Milstein and D. Maroudas, *Appl. Phys. Lett.* 90, 161910 (2007).
- [49] L. Fu, J.L. Ke, Q. Zhang, B.Y. Tang, L.M. Peng, W.J. Ding, *Phys. Status Solidi B*, 1–7 (2012)
- [50] G. Ghosh, S. Vaynman, M. Asta, and M. E. Fine, *Intermetallics* 15, 44 (2007).
- [51] D. H. Chung, W. R. Buessem, *Journal of Applied Physics* 38, 2535 (1967)
- [52] H. Wang, Tesis doctoral, “*Theoretical Strength of Solids*” (2010)
- [53] M. Jahnatek, M. Krajci and J. Hafner, *Philosophical Magazine* Volume 91, Issue-4 (2010)
- [54] F. Milstein and B. Farber, *Phys. Rev. Lett.* 44 277–280 (1980)
- [55] F. Milstein and S. Chantasiriwan, *Phys. Rev. B* 58 6006–6018 (1998)

- [56] X. Qiu Chen, H. Niu, D. Li, Y. Li, *Intermetallics* 19 1275-1281 (2011)
- [57] S.F. Pugh, *XCII Philosophical Magazine and Journal of Science* 45, Iss. 367 (1954)
- [58] A.Y. Haeri, D.J. Weidner, J.B. Parise, *Science* 257, 650–652 (1992).
- [59] L.H. Donnell. *Mech. Engineering*, Vol.60, No.11 (1938)
- [60] W. Ramberg, W.R. Osgood, *Technical Note No. 902, National Advisory Committee for Aeronautics, Washington DC.* (1943)

