

CÁLCULOS AB INITIO E MODELAGEM TERMODINÂMICA NO SISTEMA Nb-Ni-Si¹

Luiz Tadeu Fernandes Eleno²
Cláudio Geraldo Schön³
Helena Maria Petrilli⁴

Resumo

O sistema Nb-Ni-Si é de importância para diversas aplicações tecnológicas. No entanto, nenhum levantamento experimental ou modelamento teórico foi realizado desde a década de 1960. Os subsistemas binários encontram-se bem descritos na literatura, cada um deles com diversos modelamentos realizados. Há, portanto, uma sólida base para o início do modelamento termodinâmico do sistema ternário. Existem pelo menos cinco fases ternárias neste sistema, todas observadas a 800°C por Gladyshevskii et al (1969). O objetivo do presente trabalho é calcular as energias de formação destes cinco compostos ternários, utilizando métodos ab initio de cálculo de estrutura eletrônica. Estas informações são então incorporadas em um modelamento termodinâmico, segundo o método Calphad. Os cálculos ab initio foram realizados com o código Wien2k, utilizando o método LAPW (*Linearized-Augmented Plane Wave*) e a aproximação GGA (*Generalized Gradient Approximation*) dentro do esquema de Kohn-Sham para a Teoria do Funcional da Densidade (DFT). Os dados de estrutura eletrônica foram utilizados como entrada para o início do modelamento termodinâmico do sistema ternário. O módulo Parrot (*Parameter Optimization*) da máquina de cálculo Thermo-Calc foi utilizado para a otimização de parâmetros descritivos do sistema. O resultado apresenta uma boa concordância com os dados experimentais disponíveis.

Palavras-chave: Calphad; Ab initio; Termodinâmica computacional; Teoria do funcional da densidade.

AB INITIO CALCULATIONS AND THERMODYNAMIC MODELLING OF THE Nb-Ni-Si SYSTEM

Abstract

The Nb-Ni-Si system is important for many technological applications. However, no experimental or theoretical modeling was conducted since the 1960's. The binary subsystems are well described in the literature, each with different assessments. There is therefore a solid basis for the beginning of the thermodynamic modeling of the ternary system. There are at least Five ternary in the system, all observed at 800°C by Gladyshevskii et al (1969). The aim of this work is to calculate the formation energies of these five ternary compounds, using ab initio electronic structure calculations. This information is then incorporated into a thermodynamic modeling, according to the CALPHAD method. Ab initio calculations were performed with the code Wien2k, using the Full Potential - Linearized-Augmented Plane Wave (FP-LAPW) and the Generalized Gradient Approximation (GGA) within the Kohn-Sham scheme for the Density Functional Theory (DFT). The electronic structure data were used as input to the thermodynamic modeling of the ternary system. The result shows a good agreement with available experimental data.

Key words: Calphad; Ab initio; Computational thermodynamics; Density functional theory.

¹ Contribuição técnica ao 67º Congresso ABM - Internacional, 31 de julho a 3 de agosto de 2012, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

² Doutor em Eng. Metalúrgica e de Materiais, Depto. de Eng. Metalúrgica e de Materiais, Escola Politécnica da Universidade de São Paulo (Poli-USP), Brasil.

³ Prof. do Depto. de Eng. Metalúrgica e de Materiais, Poli-USP, Brasil.

⁴ Profª. do Depto. de Física dos Materiais e Mecânica, Instituto de Física, USP, Brasil.

1 INTRODUÇÃO

As ligas utilizadas para a fundição de tubos centrifugados para uso como fornos de reforma e pirólise correspondem fundamentalmente a duas classes de materiais. A primeira delas é composta de aços inoxidáveis estabilizados 20% Cr-25% Ni-Nb. A segunda classe importante são as superligas Ni-Fe-Cr (base do Inconel 660), modificadas com Nb e C, para aumentar a resistência à fluência, e Si, para aumentar a resistência à carburação. Em ambos os casos, as ligas são operadas continuamente por longo tempo (tipicamente 10 anos) em temperaturas elevadas (entre 700°C e 900°C, dependendo da aplicação e da zona do forno). Desta forma, espera-se que, ao final da vida útil, estes materiais se aproximem consideravelmente do equilíbrio termodinâmico.

Compósitos baseados em silicetos de metais refratários têm um grande potencial de aplicação como a próxima geração de materiais estruturais para temperaturas altas (acima de 1.200°C) (*ultrahigh-temperatures*). As temperaturas de operação almejadas, usualmente, superam aquelas alcançadas por superligas a base de níquel. Outra aplicação de ponta é como material de revestimento em dispositivos micro-eletrônicos.

A função do Nb e do C é formar partículas estáveis de NbC; sendo assim, os teores adicionados deveriam seguir a estequiometria deste carboneto. Porém, por razões de segurança, Nb é muitas vezes adicionado em excesso. De maneira geral, estas ligas supersaturadas em nióbio apresentam a formação de um siliceto ternário de Nb e Ni, conhecido como fase G, com composição dada por $Ni_{16}Nb_6Si_7$. A fase G foi igualmente observada em experimentos de envelhecimento em aços inoxidáveis com teores consideráveis de Nb. Neste caso, observou-se também a presença da fase sigma do sistema Fe-Cr, além dos carbonetos característicos destes aços. Há muita controvérsia na literatura quanto ao efeito destes precipitados sobre o comportamento em serviço da liga. Alguns autores creditam a esses precipitados uma queda da ductilidade a frio, observada nestas ligas após longo tempo de serviço. Há portanto a necessidade de se caracterizar o equilíbrio termodinâmico envolvendo esta fase.

A organização do presente trabalho é a seguinte: faremos na seção 2 um levantamento dos modelamentos dos binários já realizados; apresentamos os dados experimentais sobre o ternário Nb-Ni-Si na seção 3; os cálculos de primeiros princípios são descritos na seção 4; e por fim, o modelamento termodinâmico encontra-se na seção 5. A seção 6 traz nossas conclusões.

2 SISTEMAS BINÁRIOS

O binário Nb-Ni é de grande importância para superligas multicomponentes a base de Ni, por suas boas propriedades em altas temperaturas. Além disso, o binário é de alguma importância histórica, já que foi um dos primeiros sistemas metálicos em que fases amorfas foram sintetizadas por mistura mecânica. Diversas tentativas de modelamento termodinâmico foram levadas a cabo ao longo dos anos. Para o presente trabalho, decidimos utilizar a recente otimização de Chen e Du,⁽¹⁾ que leva em conta informações experimentais mais recentes, além de analisar criticamente os *assessments* anteriores.

O sistema binário Nb-Si é importante para ligas multicomponentes em aplicações de altas temperaturas. Alguns modelamentos termodinâmicos já foram realizados, com

diferentes modelos para as fases estáveis. Decidimos adotar o modelamento realizado por David et al.⁽²⁾

O diagrama de fases do sistema Ni-Si é de grande complexidade, apresentando diversas fases intermediárias, uma delas com três variantes em função da temperatura. Mesmo assim, dada a importância deste sistema para aplicações eletrônicas, existem vários modelamentos na literatura. A descrição adotada no presente trabalho é devida a Miettinen.⁽³⁾

3 DADOS PARA O SISTEMA NB-NI-SI

O sistema ternário Nb--Ni--Si é pouquíssimo estudado. A única investigação abrangente já realizada deve-se a Gladyshevskii, Koshel e Skolozdra,⁽⁴⁾ que, mesmo assim, limitaram-se à determinação de uma seção isotérmica a 800°C. Outros estudos limitam-se à caracterização cristalográfica das fases ternárias.

O diagrama proposto por Gladyshevskii, Koshel e Skolozdra,⁽⁴⁾ encontra-se na Figura 1. Na temperatura mencionada, o sistema apresenta algumas fases ternárias estáveis, indicadas na Tabela 1. Dentre elas, apenas a fase L (uma fase de Laves hexagonal, C14) e a fase V (tetragonal) apresentam alguma solubilidade, em forma de compostos de linha (*line compounds*). As demais fases – entre elas, a fase G, de particular interesse ao presente trabalho --- podem ser consideradas, na falta de maiores evidências, como compostos estequiométricos. Da Figura 1, percebe-se que, dentre as fases binárias, apenas a fase μ -Nb₇Ni₆ apresenta uma solubilidade considerável de um terceiro elemento (no caso, Si). Assim, a fase μ dissolve até cerca de 12 at% Si. A estrutura da fase ternária V não foi determinada com precisão. Por analogia a trabalhos realizados no sistema Co--Nb--Si, a estrutura da fase V foi relacionada à fase de estequiometria equivalente deste outro sistema. Por outro lado, há outra alternativa viável, tal qual indicado na Tabela 1 em comparação a uma fase de estequiometria parecida do sistema Co-Ge-Zr. Além disso, Gladyshevskii et al.⁽⁴⁾ não puderam determinar com precisão os equilíbrios envolvendo a fase H que, por este motivo, foi indicada em linhas tracejadas por aqueles autores.

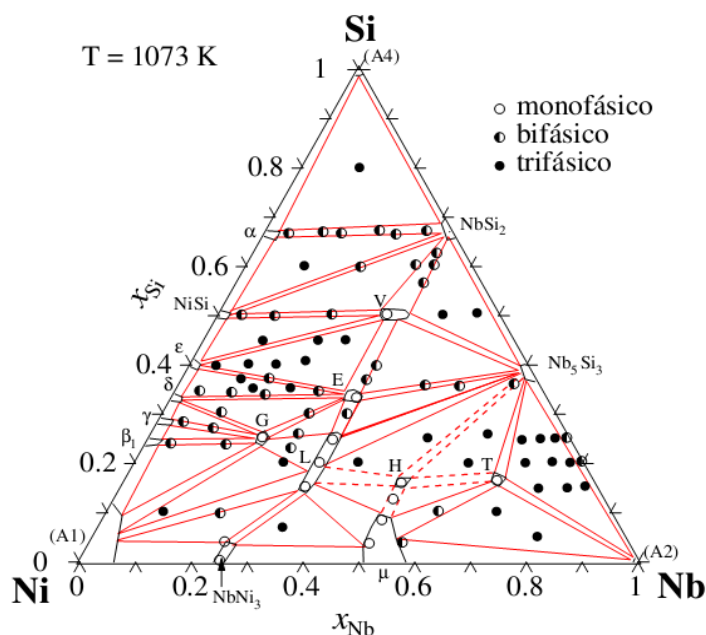


Figura 1. Seção isotérmica a 1.073 K (800°C) do sistema ternário Nb-Ni-Si (experimental).

Tabela 1. Fases ternárias do sistema Nb-Ni-Si

Fase	Símbolo de Pearson	Grupo espacial	Protótipo
E-NbNiSi	<i>oP12</i>	<i>Pnma</i>	Co ₂ Si
V- $\left\{ \begin{array}{l} \text{NbNiSi}_2 \\ \text{Nb}_3\text{Ni}_2\text{Si}_5 \end{array} \right.$	<i>tI56</i>	<i>I4/mmm</i>	Co ₃ Nb ₄ Si ₇
	<i>tI60</i>	<i>I4/mmm</i>	Co ₄ Ge ₇ Zr ₄
G-Nb ₆ Ni ₁₆ Si ₇	<i>cF116</i>	<i>Fm$\bar{3}m$</i>	Mn ₂₃ Th ₆
L-Nb(Ni _{1-x} Si _x) ₂	<i>hP12</i>	<i>P6₃/mmc</i>	MgZn ₂
T-Nb ₄ NiSi	<i>tP12</i>	<i>P₄/mcc</i>	CoNb ₄ Si
H-Nb ₃ Nb ₂ Si	<i>cF96</i>	<i>Fd$\bar{3}m$</i>	NiTi ₂

4 CÁLCULOS AB INITIO

Métodos de cálculo de estrutura eletrônica dentro da Mecânica Quântica, também chamados de métodos de primeiros princípios ou ab initio, são considerados atualmente confiáveis e robustos o suficiente para gerar informações necessárias ao modelamento de materiais complexos, sendo particularmente interessantes nos casos e condições em que há uma carência de dados experimentais. Existe uma grande gama de trabalhos publicados, combinando dados experimentais e de primeiros princípios ao cálculo de diagramas de fases, obedecendo ao protocolo Calphad ou a outros tipos de modelamento termodinâmico. Uma revisão recente do primeiro tipo de acoplamento citado foi feita por Turchi et al.,⁽⁵⁾ no último Ringberg Workshop sobre Termodinâmica Computacional em 2007.

A Teoria do Funcional da Densidade (*Density Functional Theory*, DFT) é o formalismo mais difundido para a execução de cálculos de primeiros princípios.⁽⁶⁾ É extremamente útil para determinar propriedades de materiais, dentre os quais ligas (soluções) metálicas e compostos intermetálicos. Dentro do esquema proposto por Kohn e Sham⁽⁷⁾ para a solução da equação de Schrödinger para um sistema composto por muitos núcleos e elétrons, encontram-se vários métodos com diferentes implementações computacionais. Dentre os métodos DFT, utilizaremos o *Full Potential--Linearized Augmented Plane Wave* (FP-LAPW), implementado pelo código computacional Wien2k.⁽⁸⁾

Os métodos ab initio são usualmente bastante precisos, sendo capazes de determinar o estado fundamental (a 0 K) de metais e compostos metálicos. Com o aumento do número de átomos na célula cristalina, o custo computacional torna-se cada vez maior. Por este motivo, a utilização de cálculos ab initio requer razoáveis recursos computacionais. Isto ocorre, sobretudo, quando se utiliza métodos “estado-da-arte” do tipo *Full Potential*, isto é, que tratam de maneira correta todas as regiões do espaço (inclusive a região próxima ao núcleo) e que incluem toda a característica nodal das funções de onda.

Os resultados dos cálculos ab initio estão esquematizados na Tabela 2. As energias de formação para diferentes compostos e estruturas foram calculadas para um valor de $K_{\max} \cdot R_{\text{MT}}$ de 8.0, e um número de até 100 k-pontos no espaço recíproco.

Os valores da Tabela 2 foram levados diretamente ao modelamento termodinâmico, descrito a seguir.

Tabela 2. Energias de formação dos compostos calculados de modo ab initio

Estrutura	$\Delta^f U$		
	(mRy)	(eV)	(kJ/mol)
Nb (CCC)	0	0	0
Ni (CFC, pm)	0	0	0
Ni (CFC, fm)	-4.776	-0.0650	-6.270
Si (diam.)	0	0	0
E-NbNiSi	-55.969	-0.7615	-73.473
V-Nb ₄ Ni ₄ Si ₇	-51.258	-0.6974	-67.289
V-Nb ₄ Ni ₄ Si ₆	-45.792	-0.6230	-60.113
V-Nb ₄ Si ₁₀	0.532	0.0072	0.698
G-Nb ₆ Ni ₁₆ Si ₇	-41.245	-0.5612	-54.144
L-NbNi ₂	-17.805	-0.2422	-23.373
L-NbSi ₂	-4.076	-0.0555	-5.351
L-Nb ₂ Ni ₃ Si	-37.493	-0.5101	-49.218
T-Nb ₄ NiSi	-28.729	-0.3909	-37.714
μ -Nb ₁ Nb ₂ Nb ₂ Nb ₂ Nb ₆	19.268	0.2621	25.294
μ -Nb ₁ Nb ₂ Nb ₂ Nb ₂ Ni ₆	-16.558	-0.2253	-21.736
μ -Nb ₁ Nb ₂ Nb ₂ Ni ₂ Nb ₆	23.054	0.3137	30.264
μ -Nb ₁ Nb ₂ Nb ₂ Ni ₂ Ni ₆	-5.277	-0.0718	-6.927
μ -Ni ₁ Nb ₂ Nb ₂ Nb ₂ Nb ₆	15.764	0.2145	20.694
μ -Ni ₁ Nb ₂ Nb ₂ Nb ₂ Ni ₆	-17.611	-0.2396	-23.118
μ -Ni ₁ Nb ₂ Nb ₂ Ni ₂ Nb ₆	17.844	0.2428	23.424
μ -Ni ₁ Nb ₂ Nb ₂ Ni ₂ Ni ₆	-12.306	-0.1674	-16.154
μ -Nb ₁ Nb ₂ Nb ₂ Nb ₂ Si ₆	-28.701	-0.3905	-37.677
μ -Nb ₁ Nb ₂ Nb ₂ Ni ₂ Si ₆	-23.055	-0.3137	-30.266
μ -Nb ₁ Nb ₂ Nb ₂ Si ₂ Nb ₆	5.241	0.0713	6.880
μ -Nb ₁ Nb ₂ Nb ₂ Si ₂ Ni ₆	-19.222	-0.2615	-25.234
μ -Nb ₁ Nb ₂ Nb ₂ Si ₂ Si ₆	-14.096	-0.1918	-18.505
μ -Ni ₁ Nb ₂ Nb ₂ Nb ₂ Si ₆	-36.045	-0.4904	-47.317
μ -Ni ₁ Nb ₂ Nb ₂ Ni ₂ Si ₆	-29.661	-0.4036	-38.938
μ -Ni ₁ Nb ₂ Nb ₂ Si ₂ Nb ₆	3.319	0.0452	4.357
μ -Ni ₁ Nb ₂ Nb ₂ Si ₂ Ni ₆	16.493	0.2244	21.651
μ -Ni ₁ Nb ₂ Nb ₂ Si ₂ Si ₆	-19.611	-0.2668	-25.745

5 MODELAMENTO TERMODINÂMICO

O protocolo Calphad (*Calculation of Phase Diagrams*) é um conjunto de métodos e modelos para a descrição termodinâmica de sistemas multifásicos e multicomponentes. O termo *protocolo* é bastante apropriado, já que, desde os seus primórdios, na década de 1970, o Calphad buscou padronizar os modelos termodinâmicos e os bancos de dados. A metodologia de trabalho dos pesquisadores da área foi sempre assinalar um grande valor às evidências experimentais, relativas ao equilíbrio entre fases. Os modelos, portanto, sempre procuraram ser definidos de forma mais abrangente possível, mesmo que, com isso, o significado físico de alguns deles tenha sido sacrificado.

Valores para cada um dos compostos calculados de maneira ab initio foram utilizados diretamente para o modelamento termodinâmico do ternário Nb--Ni--Si. Às

energias de formação dos compostos (Tabela 2), foi adicionada uma entropia vibracional, dada por um modelo harmônico na aproximação de Debye e também calculada de maneira ab initio.

Foram incluídos ainda no modelamento parâmetros de excesso, para modelar coerentemente as fases descritas como compostos de linha. Por fim, os parâmetros, calculados de maneira ab initio, foram ajustados de maneira a fornecerem a melhor concordância possível com os resultados experimentais. O resultado do modelamento encontra-se na Figura 2.

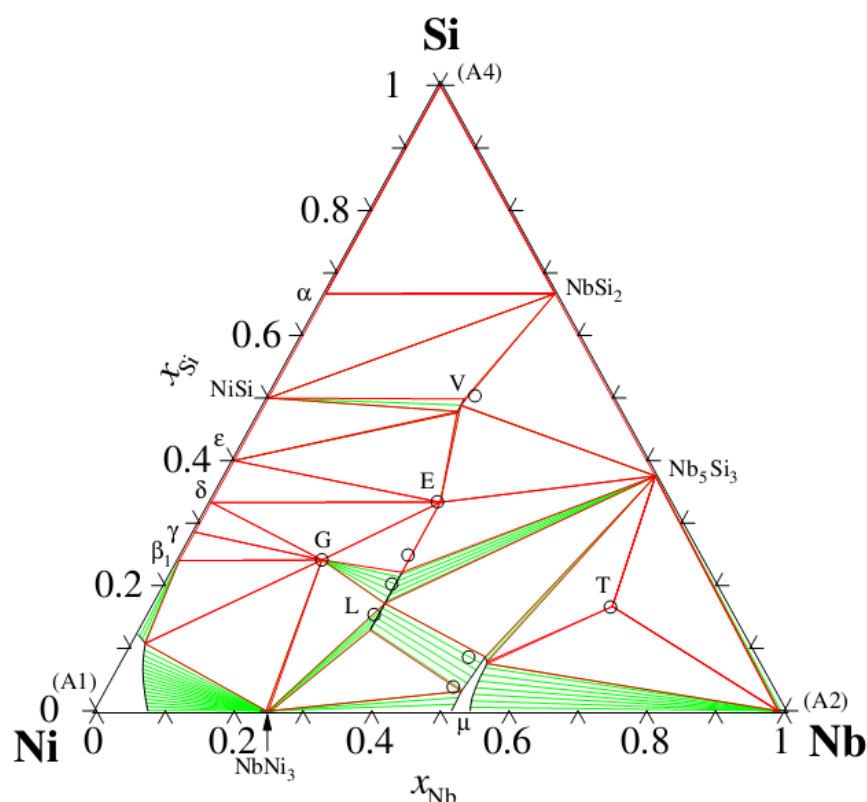


Figura 2. Isoterma a 1.073 K do sistema Nb-Ni-Si, de acordo com o presente trabalho.

6 CONCLUSÕES

Em apenas uma das regiões dos diagramas de fases não conseguimos um ajuste que poderíamos classificar como satisfatório. Esta é a região correspondente aos equilíbrios envolvendo as fases CFC, β_1 , NbNi₃, G e L. O diagrama experimental⁽⁴⁾ prediz *tie-triangles* entre as fases CFC, β_1 e G, e entre as fases CFC, NbNi₃ e L. No entanto, o segundo destes *tie-triangles* acontece entre as fases CFC, NbNi₃ e G (Figura 2). Portanto, há um problema com as estabilidades relativas entre as fases ternárias G e L. No entanto, nenhum valor dos parâmetros destas duas fases foi capaz de reproduzir o resultado experimental. O aumento da estabilidade da fase L leva a discrepâncias em outras partes do diagrama de fases.

Deste modo, concluímos com sucesso o modelamento termodinâmico do sistema ternário Nb-Si-Si a partir de dados ab initio. Utilizamos um número restrito de correções aos parâmetros de interação, que advêm do caráter misto do modelamento realizado. Com efeito, os estados de referência adotados para as energias de formação são ligeiramente diferentes dos experimentais. O estado de referência no modelamento Calphad é dado pelos elementos puros a partir de dados

experimentais,⁽⁹⁾ ao passo que nossa superfície de referência foi toda calculada de maneira ab initio. Outra possível fonte para as correções é a adoção de sistemas binários, de diferentes autores, sem correções ternárias para o sistema Nb-Ni-Si (à exceção da fase CFC). Por fim, nossa descrição da entropia vibracional é apenas uma primeira aproximação. Existem métodos bem mais precisos de calcular a contribuição dos fônons à energia livre. Por outro lado, a extrema simplicidade da aproximação de Debye, como empregada no presente trabalho, já permite verificar a grande utilidade dos métodos ab initio ao modelamento termodinâmico de materiais metálicos.

Os ajustes introduzidos, longe de representarem uma imperfeição da nossa metodologia, demonstram, ao equiparar os cálculos de primeiros princípios a resultados experimentais, a capacidade de colocar os métodos disponibilizados pela DFT ao alcance do calphad. Ainda mais, com cálculos e métodos mais precisos, a necessidade e valor absoluto de tais ajustes seriam ainda menores.

Agradecimentos

Agradecemos à Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (Fapesp, processo nº 2009/14532-9) pelo apoio financeiro.

REFERÊNCIAS

- 1 CHEN, H.; DU, Y. Refinement of the thermodynamic modeling of the Nb–Ni system. *Calphad*, v. 30, p. 308–315, 2006.
- 2 DAVID, N. et al. Thermodynamic description of the Cr–Nb–Si isothermal section at 1473K. *Intermetallics*, v. 14, p. 464–473, 2006.
- 3 MIETTINEN, J. Thermodynamic description of the Cu–Ni–Si system in the copper-rich corner above 700 °C. *Calphad*, v. 29, p. 212–221, 2005.
- 4 GLADYSHEVSKII, E. I.; KOSHEL', O. S.; SKOLOZDRA, R. V. Ternary Niobium–Nickel–Silicon system. *Inorganic Materials (Izvestiya Akademii Nauk SSSR, Neorganicheskie Materialy)*, v. 5, p. 1882–1884, 1969.
- 5 TURCHI, P. et al. Interface between quantum-mechanical-based approaches, experiments, and Calphad methodology. *Calphad*, v. 31, p. 4–27, 2007.
- 6 MARTIN, R. *Electronic Structure: basic theory and practical methods*. Cambridge (UK): Cambridge University Press, 2008.
- 7 KOHN, W.; SHAM, L. J. Self-consistent equations including exchange and correlation effects. *Physical Review*, v. 140, n. 4A, p. 1133–1138, 1965.
- 8 BLAHA, P. et al. *WIEN2k, A Full-potential linearized augmented plane wave package for calculating crystal properties (User's Guide)*. Viena, Áustria: Tech. Universität Wien, 2001.
- 9 DINSDALE, A. SGTE data for pure elements. *Calphad*, v. 15, p. 317-425, 1991.