

ESTIMATIVA PELO MODELO MIEDEMA DAS ENTALPIAS DE FORMAÇÃO DE LIGAS FeNi¹

Sebastião de Andrade Loureiro²
Marcos Flávio de Campos³
Luís Marcelo Marques Tavares⁴

Resumo

Uma breve descrição do Modelo Miedema é apresentada. Este modelo permite prever, semi-empiricamente, as entalpias de formação de ligas e compostos intermetálicos. Este tipo de previsão é de grande utilidade no caso de estudos de processos de mecanossíntese. Por exemplo, o Modelo Miedema pode prever se ocorrerá amorfização ou não em processos de mecanossíntese. Outras previsões possíveis do Modelo Miedema são a ocorrência ou não de formação de soluções sólidas e estabilidade de compostos intermetálicos. Os sistemas discutidos no presente trabalho são o Fe-Ni, Ni-Zr, Mg-Ni, Fe-Zn e Zr-V-Nb.

Palavras-chave: Modelo de Miedema; Entalpia; Mecanossíntese.

ESTIMATIVE WITH THE MIEDEMA MODEL OF THE ENTHALPIES OF FORMATION OF FE-NI ALLOYS AND STAINLESS STEELS

Abstract

A brief description of the Miedema Model has been presented. This model allows the prediction, in a semi-empirical manner, of the formation enthalpies in alloys and intermetallic compounds. This kind of prediction is very useful when studying mechanical alloying processing. For example, the Miedema Model can predict if amorphization may happen or not during mechanical alloying. Other possible predictions from the Miedema Model are the solid solution formation and intermetallic stability. The systems discussed in the present work are Fe-Ni, Ni-Zr, Mg-Ni, Fe-Zn and Zr-V-Nb.

Key words: Miedema model; Enthalpy; Mechanical alloying.

¹ Contribuição técnica ao 63º Congresso Anual da ABM, 28 de julho a 1º de agosto de 2008, Santos, SP, Brasil

² ANI/INTER-TEC/PRO/EP - PETROBRAS . Av. República do Chile, 500 - 24º andar, Tel: 21 32122883, email: saloureiro@petrobras.com.br

³ EEIMVR- Universidade Federal Fluminense. Av. dos Trabalhadores, 420. Vila Santa Cecília. Tel: 24 33443030, email: mcampos@metal.eeimvr.uff.br

⁴ Laboratório de Tecnologia Mineral. PEMM/COPPE-UFRJ. Tel: 21 25628538, email: tavares@metalmat.ufrj.br

1 INTRODUÇÃO

O Modelo de Miedema é um modelo termodinâmico, de caráter semi-empírico, desenvolvido em meados da década de 70 e aplicável a sistemas metálicos (ligas, compostos intermetálicos, soluções metálicas em estado líquido, hidretos metálicos, etc.). Apesar de seus quase 40 anos, observa-se que este modelo é não muito conhecido e, conseqüentemente, pouco utilizado pela comunidade científica brasileira. Com o advento da técnica de mecanossíntese (*mechanical alloying*), o mesmo ganhou novo campo de aplicabilidade e vem sendo cada vez mais empregado em artigos científicos da área.

O presente trabalho tem por objetivos apresentar os fundamentos básicos do Modelo de Miedema e suas potenciais áreas de aplicação, contribuindo assim para a sua maior divulgação, bem como apresentar alguns exemplos de aplicação na área da mecanossíntese. Todavia, o leitor interessado em empregar o método na resolução de seus problemas é fortemente convidado a ler as referências básicas do modelo.^(1,2) Os sistemas analisados no presente trabalho são, além do Fe-Ni, também Ni-Zr, Mg-Ni, Fe-Zn e Zr-V-Nb.

2 ASPECTOS TEÓRICOS – EQUAÇÕES BÁSICAS PARA O CÁLCULO DA ENTALPIA DE FORMAÇÃO

O Modelo de Miedema (MM) foi inicialmente desenvolvido por A. R. Miedema e colaboradores na década de 1970,⁽¹⁾ sendo um modelo preditivo de caráter semi-empírico capaz de fornecer as entalpias de formação de compostos intermetálicos, óxidos, cloretos, sulfetos, fluoretos e hidretos, bem como a energia de formação de defeitos (intersticiais, lacunas etc.) que encontram aplicação especialmente para materiais intermetálicos. Por conseguinte, é possível levantar diagramas de fases energéticos que relacionam a entalpia de formação de compostos em estados distintos (solução sólida, amorfo etc.) em função da composição.

O MM se fundamenta no princípio básico de que cada átomo é uma célula macroscópica (bloco) constituinte da estrutura cristalina, e que as interações interfaciais entre as células são as responsáveis pela descrição e quantificação energética das interações físicas. Portanto, a energia é função da área superficial de contato entre células (átomos). Assim, pode-se entender o MM como um modelo atômico macroscópico caracterizado por um conjunto de células (átomos) como as células de Wigner-Seitz.

Dados dois átomos distintos em posições vizinhas na rede cristalina, a energia envolvida pode ser dividida em três componentes: energia química – calculada a partir das interações interfaciais –, energia estrutural ou topológica e energia elástica.^(1,2) A energia interfacial é função de três parâmetros físicos: área superficial, função trabalho (Φ) e densidade eletrônica superficial (η). A função trabalho é a barreira energética a ser vencida pelo fluxo eletrônico de um átomo para outro (para o caso de átomos com diferentes eletronegatividades). A contribuição energética advinda da função trabalho é sempre negativa (aumenta a entalpia química), pois o fluxo eletrônico é sempre no sentido B→A (assumindo $\Phi_A > \Phi_B$). A densidade eletrônica superficial é um parâmetro que estima a densidade eletrônica no contorno da célula. Para um cristal, as descontinuidades nos contornos provocadas pela presença de diferentes átomos devem ser amenizadas, de tal forma que o átomo mais eletronegativo cede densidade eletrônica para o menos eletronegativo. Por isso, essa contribuição é sempre positiva (diminui a entalpia

química). Miedema propôs uma equação empírica baseada nestes parâmetros que melhor representasse a energia envolvida para a solubilização de um átomo *A* na rede cristalina de *B* para os mais variados sistemas metálicos binários:

$$\Delta H_{A_em_B}^{interfacial} = \frac{V_A^{2/3}}{\frac{1}{2} \left(\frac{1}{\eta_A} + \frac{1}{\eta_B} \right)} \left[-P (\Phi_A - \Phi_B)^2 + Q (\eta_A - \eta_B)^2 - R \right] \quad (1),$$

onde *P*, *Q* e *R* são constantes que dependem do tipo de composto químico. Por exemplo, para uma liga metálica formada somente por metais de transição: *P*=4,5, *Q*=1 e *R*=0.

Corrigindo a concentração nominal de uma dada liga metálica para concentração superficial ($C_{a,b}^S$) e acrescentando um termo que estime o grau de contato entre as espécies atômicas distintas formadoras do composto intermetálico (F_B^A), a contribuição de natureza química, ou energia de formação (Tabela 1), passa a ser dada por:

$$\Delta H_{intermetálico_AB}^{químico} = C_A^S F_B^A \Delta H_{A_em_B}^{interfacial} \quad (2).$$

A contribuição elástica tem por fundamento as tensões e conseqüentes deformações geradas nas interfaces de células distintas. Tendo em vista que diferentes átomos apresentam volumes distintos quando dispostos em rede cristalina, se considerarmos um átomo (célula) *B* diluído na rede cristalina de um átomo *A* sendo, por exemplo, $V_B > V_A$, a célula *B* gera uma tensão na rede cristalina de *A* com conseqüente expansão da mesma. A esta expansão final total do sólido está relacionada uma energia. O MM propõe que a entalpia de natureza elástica seja descrita por:

$$\Delta H_{A_em_B}^{elástico} = \frac{2 Y_A G_B (W_A - W_B)^2}{4 G_B W_A + 3 Y_A W_B} \quad (3),$$

sendo *W* o volume corrigido da espécie, *Y* o módulo de Young e *G* o módulo de cisalhamento. Esta formulação da entalpia de formação elástica retrata o caráter macroscópico do modelo ao utilizar os parâmetros macroscópicos *Y* e *G*, bem como ao tratar os átomos individualmente como fatias constitutivas de dimensões macroscópicas. Os valores de *Y* e *G* utilizados nesse trabalho foram retirados do sítio <http://www.kasap.usask.ca/tables/mechanical>, fazendo-se uso dos valores para os materiais em estado policristalino.

A entalpia de origem estrutural/topológica retrata justamente o efeito de desestruturação da rede cristalina promovida pela amorfização do composto intermetálico ($A_m B_n$) em questão, dada por:

$$\Delta H_{AmBn}^{\text{topológico}} = \frac{3,5 (mT_{fa} + nT_{fb})}{2} \quad (4),$$

sendo T_f as temperaturas de fusão dos constituintes elementares. Uma contribuição estrutural extra a esta entalpia é considerada para compostos de metais de transição, e retrata o caráter semi-empírico do modelo, por ser um termo extraordinário inserido de modo a quantificar a observação empírica de que os metais de transição tendem a preferir determinado tipo de estrutura cristalina de acordo com sua posição na tabela periódica.

O cômputo da entalpia de formação pelo MM pode ser resumido segundo a Tabela 1, utilizando as equações (2), (3) e (4), para diferentes compostos.

Tabela 1 - Cômputo da Entalpia de Formação

	Solução Sólida	Composto Intermetálico	Liga Amorfa
Entalpia Química	SIM	SIM	SIM
Entalpia Elástica	SIM	NÃO	NÃO
Entalpia Estrutural [#]	SIM	NÃO	NÃO
Entalpia Topológica	NÃO	NÃO	SIM

[#] Somente para sistemas exclusivamente com metais de transição.

3 ASPECTOS TEÓRICOS – CÁLCULO DAS ENTALPIAS DE DEFEITOS CRISTALINOS E ROTA PARA MECANOSSÍNTESE

Uma outra vertente do método trata do cálculo das entalpias de formação de defeitos cristalinos. Neste, a entalpia de formação de lacunas é proporcional à energia superficial (tensão superficial) e, naturalmente, à área ($V^{2/3}$) e se aplica tanto para metais como ligas. Para efeito da quantificação das entalpias de tais defeitos, considera-se a abordagem macroscópica própria do MM acoplada ao modelo de Ising –que leva em consideração somente as interações entre átomos vizinhos, “em contato”. A entalpia de formação de desordem de anti-sítio é composta pelas partes química (A em B + B em A) e elástica (A em B + B em A), esta última descrevendo o efeito de tensão e deformação pela troca de posições atômicas (anti-sítio) ou formação de lacunas. Assim, a entalpia de formação de defeitos de Schottky é simplesmente dada pelo somatório: $\Delta H_A^{\text{lacuna}} + \Delta H_B^{\text{lacuna}}$ que quantifica, respectivamente, as entalpias de lacuna nos sítios α e β , respectivamente.⁽²⁾

Todavia, diferentemente do cálculo da entalpia de formação do composto intermetálico, a entalpia de defeito cristalino, seja qual este for, exige conhecimento da estrutura cristalina em questão, pois a quebra e criação de novas ligações químicas (aproximadas ao primeiro vizinho), intrínsecas à criação do defeito, são computadas como uma fração da entalpia de formação do próprio intermetálico. Como resultado, têm-se estabelecidas as entalpias de defeitos cristalinos somente para algumas poucas estruturas.

Alguns compostos de estrutura B2 (Fm3m) apresentam defeitos triplos. Para estes, a entalpia de formação é dada pela $\Delta H^{\text{lacunas}}$ (1 anti-sítio + 2 lacunas) acrescido da entalpia de defeito de anti-sítio. Todavia, em um sem-número de compostos intermetálicos, outros tipos de defeitos cristalinos são formados. Modder, Kuin e Bakker⁽³⁾ estenderam o cálculo de entalpia de defeitos de anti-sítio e tipo

lacuna (defeitos quádruplos) para compostos AB_2 com estrutura cúbica C15 ($GdAl_2$, $GdPt_2$, $GdIr_2$, $GdRh_2$ e $GdMg_2$). A existência de defeitos quádruplos (1 anti-sítio + 3 lacunas) é considerada plausível tendo em vista que com este tipo de defeito os átomos do tipo A permanecem em sua própria subrede –só os átomos B que ocupam posição na subrede α . Os autores correlacionaram a rota do produto final com os valores de entalpia previstos para estes defeitos pelo modelo de Miedema, encontrando boa concordância.

O cálculo das energias relacionadas aos defeitos de rede tem sido aplicado na previsão de rotas de produto final para compostos intermetálicos, pois correlaciona o tipo de defeito energeticamente favorável com a evolução estrutural (ganho de desordem) desses compostos quando submetidos a condições de alta taxa de resfriamento, irradiação, moagem de alta energia e outras técnicas capazes de desenvolver fases metaestáveis. Para a moagem de alta energia, dado um intermetálico binário qualquer, e estimadas das entalpias de formação para diferentes defeitos, tem-se de maneira resumida:

1. Se ΔH^{lacuna} ou correlata (como defeitos triplos) é a menor: o composto não sofre transformação e o sistema tende a evoluir para um estado nanoestruturado (defeitos de lacuna e de Schottky).
2. Se $\Delta H^{anti-sítio}$ é a menor: a fase intermetálica tanto pode evoluir para uma solução sólida quanto para um estado amorfo, isto porque, sob a ótica da ordenação atômica, ambos os estados se caracterizam por um ganho de desordem.

Em termos energéticos, pode-se descrever a moagem de alta energia de compostos intermetálicos conforme a Figura 1, onde E_a^c é a energia de ativação para cristalização, E_a^{nc} é a energia de ativação para nanocristalização e $E_a^{A,SS}$ é a energia de ativação para amorfização ou solução sólida.

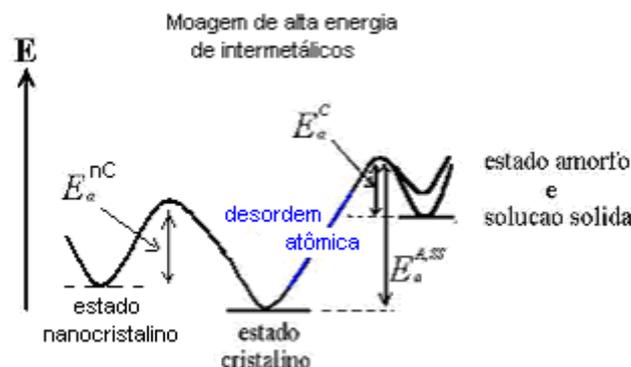


Figura 1 - Diagrama de energia para a mecanossíntese de intermetálicos

Normalmente, $E_a^{nc} \ll E_a^{A,SS}$, de tal maneira que os processos de amorfização são normalmente estabelecidos sob condições energéticas intermediárias. Caso contrário, a E_a^c é facilmente superada dando origem a fases cristalinas.

4 APLICAÇÕES NA MECANOSSÍNTESE

Neste item, alguns resultados da literatura relacionados a estudos de mecanossíntese de sistemas metálicos binários são apresentados. Objetivando uma avaliação da capacidade de previsibilidade do Modelo de Miedema, este foi aplicado a tais sistemas e seus resultados comparados aos respectivos dados experimentais.

Coube a Weeber e Bakker⁽⁴⁾ o primeiro trabalho correlacionando as previsões termodinâmicas do MM, notadamente o intermetálico CoGa de estrutura B2, às propriedades físicas do produto obtido pela moagem. De acordo com o MM, o intermetálico CoGa não amorfiza e não forma solução sólida pois a entalpia de formação de defeito triplo na subrede do Co (α) é a menor.

Gaffet,⁽⁵⁾ Abdellaoui e Gaffet⁽⁶⁾ e Gaffet, Abdellaoui e Malhouroux-Gaffet⁽⁷⁾ estudaram a mecanossíntese do sistema Ni-Zr e propuseram que a transformação de um sistema cristalino em amorfo ocorre em uma faixa restrita de parâmetros (temperatura, energia de choque entre corpos moedores e frequência de choques). A parte de tais considerações, o sistema Ni-Zr, nas proporções Ni₁₀Zr₇ e Ni₁₁Zr₉, tende a amorfização com entalpias de formação negativas (até -40kJ/Mol), segundo o MM (Figura 2).

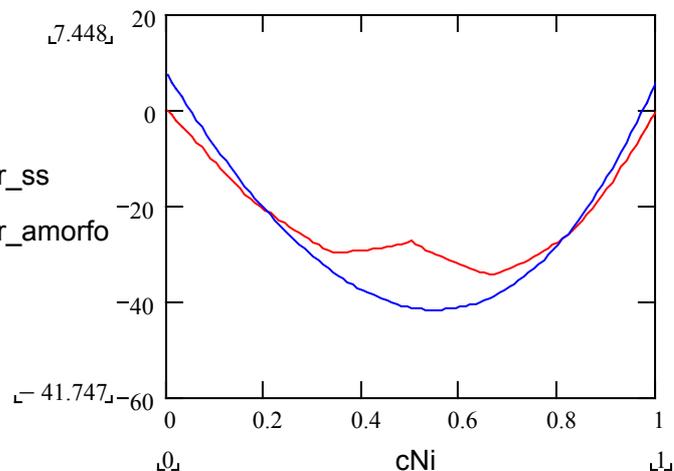


Figura 2 – Previsão da entalpia de formação (kJ/Mol) para solução sólida e fase amorfa no sistema Ni-Zr.

Liu et al.⁽⁸⁾ estudaram a capacidade de absorção de hidrogênio de ligas Mg_x-Ni_{100-x} (x=10-90) obtidas por mecanossíntese. Foi observada amorfização somente para as ligas com x≥30. A previsão do MM se mostra bastante consistente com os dados experimentais.

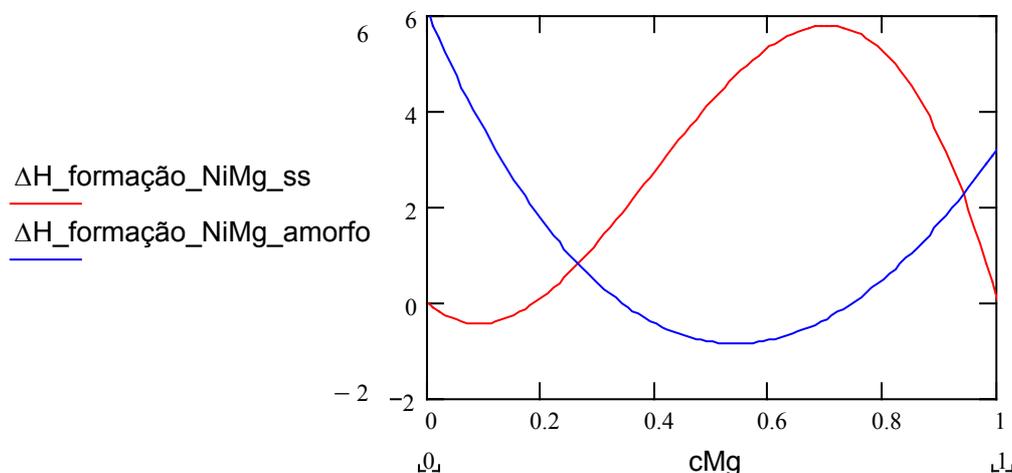


Figura 3 – Previsão da entalpia de formação (kJ/Mol) para solução sólida e fase amorfa no sistema Mg-Ni

A grande diferença de temperatura de fusão entre os metais Fe e Zn torna difícil a obtenção de uma liga homogênea pela fusão dos dois metais, comprometendo a qualidade do revestimento aplicado em ordem a prevenir a corrosão de folhas de aço. Uma alternativa tecnológica interessante é a mecanossíntese. Loureiro et al.,⁽⁹⁾ e Zhou, Chou e Lavernia⁽¹⁰⁾ e Loureiro⁽¹¹⁾ estudaram a mecanossíntese do sistema Fe-Zn. Diferentemente dos sistemas anteriores, a previsão do MM para o sistema Fe-Zn é a solubilização sólida do Zn no Fe (Figura 4), confirmada pelos dados experimentais.

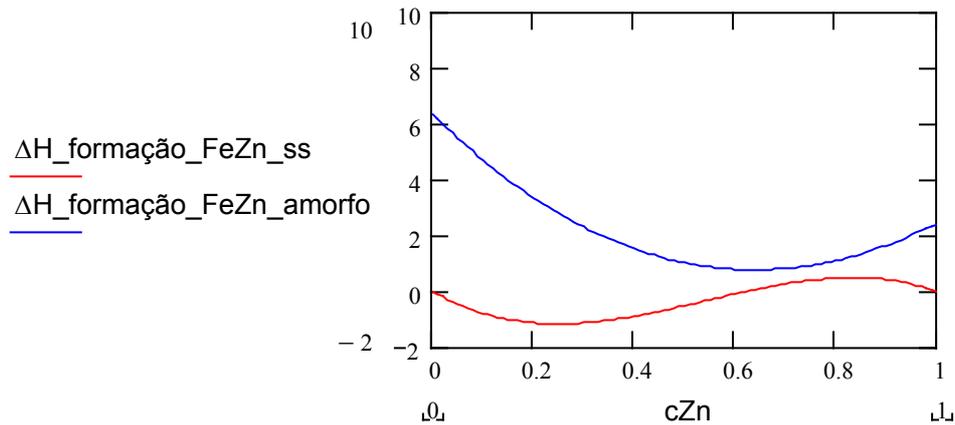


Figura 4 – Previsão da entalpia de formação (kJ/Mol) para solução sólida e fase amorfa no sistema Fe-Zn

A formação de uma solução sólida CFC também foi observada na moagem de alta energia de liga FeNi. A energia de defeito de empilhamento em ligas Fe-Ni (50/50) CFC foi determinada em um estudo prévio.⁽¹²⁾ Neste caso, o modelo Miedema foi útil em prever que não ocorreria amorfização da liga quando falhas de empilhamento foram introduzidas na estrutura cristalina por meio de moagem em moinho de alta energia. Ou seja, os resultados do Modelo de Miedema concordam com os dados experimentais obtidos, tendo em vista que as estimativas de entalpia de formação de solução sólida e estado amorfo (Figura 5) indicam que a liga FeNi tende à formação de uma solução sólida. Estes dados do Modelo Miedema também podem oferecer dados úteis para sinterização de pós. No IPT, o pesquisador Daniel Rodrigues misturou pó de ferro puro e pó de níquel puro, sinterizou em altas temperaturas (~1.100°C) obtendo uma solução sólida CFC Fe-Ni (50/50), em conformidade com o previsto pelo Modelo de Miedema.

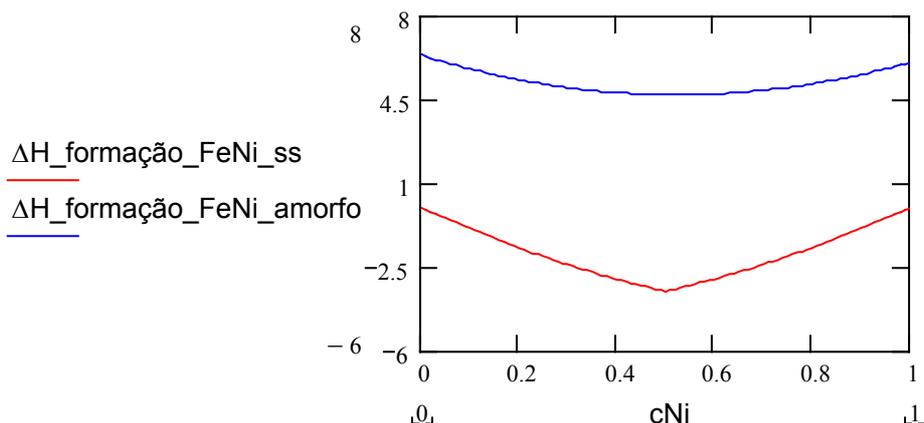


Figura 5 – Previsão da entalpia de formação (kJ/Mol) para solução sólida e fase amorfa no sistema Fe-Ni.

Outra aplicação do MM na área de ligas armazenadoras de hidrogênio diz respeito ao sistema Zr-V-Nb. A moagem de alta energia para as composições $Zr(Nb_xV_{1-x})_2$ ($0 < x \leq 0.65$) formadoras de fase de Laves hexagonal (C14) e cúbica (C15) forneceu um material amorfo para moagem com esferas de WC.^(11,13) A Tabela 2 indica que o tipo de defeito energeticamente favorecido é o de anti-sítio, indicativo de desordem estrutural do sistema cristalino C15. Este resultado em conjunto com a previsão de entalpia de formação de solução sólida e estado amorfo (Figura 6) indicam que o sistema tende a amorfização para a faixa de composição estudada.

Tabela 2 – Entalpia de Formação de defeitos cristalinos para a estrutura C15 calculada pelo Modelo de Miedema

Espécie Química	ΔH^{lacuna} (kJ/Mol)	$\Delta H^{anti-sítio}$ (kJ/Mol)	$\Delta H^{defeito_quádruplo}$ (kJ/Mol)
Zr	170	-	-
V	155	-	-
Nb	185	-	-
ZrV ₂	230(α) e 128(β)	86 (43)	269 (67,3)
ZrNb ₂ [#]	223(α) e 160(β)	6.2 (3.1)	260 (65)

[#] hipotético

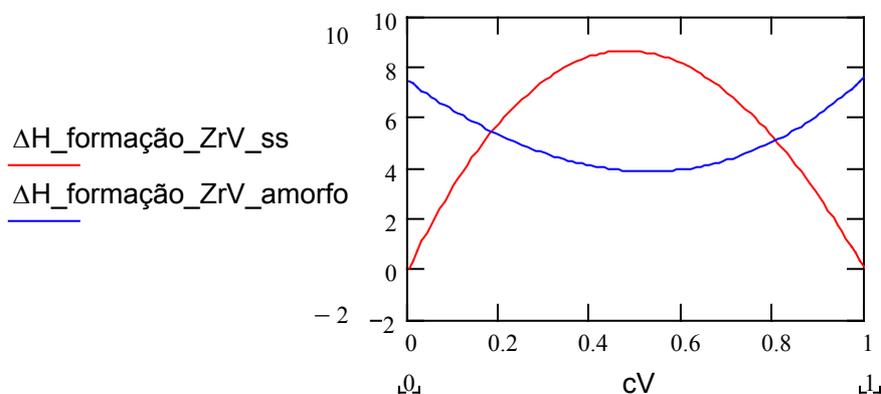


Figura 6 – Previsão da entalpia de formação (kJ/Mol) para solução sólida e fase amorfa no sistema Zr-V

5 CONCLUSÕES

Neste trabalho foram apresentadas as bases do Modelo de Miedema e suas potenciais aplicações. Resultados teóricos do modelo foram comparados com dados experimentais da literatura, notadamente para estudos de mecanossíntese/moagem de alta energia. Os resultados apresentados reforçam o entendimento dos autores de que o Modelo de Miedema deve ser empregado na análise prévia de sistemas metálicos com o intuito de trazer maior previsibilidade à técnica de mecanossíntese.

Por fim, cabe ressaltar que existem outros métodos de modelagem de energias de formação e consequentemente diagramas de fase. Talvez o mais famoso seja o método CALPHAD. Este método, inicialmente desenvolvido na década de 70, é um método a primeiros princípios envolvendo otimizações e minimizações de conjuntos de equações descritivas das energias livres de Gibbs para diferentes espécies químicas. Entretanto, como pode ser constatado em Suryanarayana,⁽¹⁴⁾ a previsão de extensão de solução sólida pelo MM é na grande maioria dos casos equivalente àquela obtida pelo método CALPHAD. Soma-se a isso a maior simplicidade de aplicação do método, o que faz do modelo de Miedema uma ferramenta útil para estudos de mecanossíntese.

REFERÊNCIAS

- 1 DE BOER, F.R., BOOM, R., MIEDEMA, A.R. *et al*, *Cohesion in Metals (Transition Metal Alloys), Cohesion and Structure*. 1 ed. Amsterdam, Elsevier Science Publishers, 1988.
- 2 BAKKER, H., "Enthalpies in Alloys: Miedemas's Semi-Empirical Model", *Materials Science Foundations*, v. 1, pp. 1-62, 1998.
- 3 MODDER, I.W., KUIN, M.J., BAKKER, H., "Estimates of the formation enthalpies of point defects in intermetallic compounds with the C15 structure and comparison with experiments", *Intermetallics*, v. 6, pp. 537-546, 1998.
- 4 WEEBER, A.W., BAKKER, H., "Amorphization by ball milling. A review", *Physica B*, v. 153, pp. 93-135, 1988.
- 5 GAFFET, E., "Planetary ball-milling: an experimental parameter phase diagram", *Materials Science and Engineering A*, v. 132, pp. 181-193, 1991.
- 6 ABDELLAOUI, M., GAFFET, E., "The Physics of Mechanical Alloying in a Planetary Ball Mill: Mathematical Treatment", *Acta Metallurgica et Materialia*, v. 43, n. 3, pp. 1087-1098, 1995.
- 7 GAFFET, E., ABDELLAOUI, M., MALHOUROUX-GAFFET, N., "Formation of nanostructured materials induced by mechanical processing", *Materials Transaction, JIM*, v. 36, n. 2, pp. 198-209, 1995.
- 8 LIU, W., WU, H., LEI, Y., *et al*, "Amorphization and electrochemical hydrogen storage properties of mechanically alloyed Mg-Ni", *Journal of Alloys and Compounds*, v. 252, pp. 234-237, 1997.
- 9 LOUREIRO, S.A., TAVARES, L.M., SALUSTIANO, AZ., SANTOS, D.S., "Macroscale and microscale evolutions of mechanically alloyed Fe-Zn systems", *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, v. 68, p. 1845-1855, 2007.
- 10 ZHOU, F., CHOU, Y.T., LAVERNIA, E.J., "Formation of Supersaturated Single-Phase bcc Solid Solutions in Fe-Zn Binary System by Mechanical Alloying", *Materials Transactions*, v. 42, n. 8, pp. 1566-1570, 2001.

- 11 LOUREIRO, S.A, "Mecanossíntese de Ligas Metálicas Binárias e Pseudo-Binárias: Correlações Macro e Microscópicas, Hidrogenação e Modelagem", tese de doutorado, 199 pag., UFRJ, 2006.
- 12 CAMPOS, M.F., LOUREIRO, S.A, RODRIGUES, D., SILVA, M.C.A, LIMA, N.B., "Estimative of the stacking fault energy for a FeNi(50/50) alloy and a 316L stainless steel", PTECH Conference, novembro de 2007, Búzios-RJ, submitted to Materials Science Forum.
- 13 LOUREIRO, S.A, FRUCHARD, D., RIVOIRARD, S., SANTOS, D.S., TAVARES, L. M., "Synthesis, hydrogenation and mechanical milling of pseudo-binary $Zr(Nb_xV_{1-x})_2$ ($0 < x < 0.65$) alloys". Materials Science Forum, v. 570, p. 45-51, 2008.
- 14 SURYANARAYANA, C., "Mechanical Alloying of Materials", *Progress in Materials Science*, v. 46, pp. 1-184, 2001.