



CÁLCULO DA ENERGIA DE FALHA DE EMPILHAMENTO EM METAIS USADOS EM LIGAS DE ALTA ENTROPIA UTILIZANDO O MÉTODO DA TEORIA DO FUNCIONAL DA DENSIDADE

Pedro H. S. Mancilha^{1*} e Francisco G. Coury²

1 - Departamento de Engenharia de Materiais (DEMa), Universidade Federal de São Carlos (UFSCar). Rodovia Washington Luís, km 235, São Carlos, CEP 13565-905, SP.

pedromancilha@estudante.ufscar.br

2 - Departamento de Engenharia de Materiais (DEMa), Universidade Federal de São Carlos (UFSCar), São Carlos, SP.

RESUMO

Devido à grande quantidade de composições possíveis, ligas de média e alta entropia apresentam um amplo espectro de propriedades, especialmente mecânicas, quando comparadas àquelas tradicionais. Dessa forma, o desenvolvimento de métodos que permitam conhecer de antemão o efeito da composição nas propriedades dessas ligas é fundamental para possibilitar o seu desenvolvimento com esforço experimental otimizado. Em especial, diversas ligas que exibem os efeitos de transformação de fases (TRIP) e maclagem (TWIP) durante a deformação tendem a exibir excelentes combinações de resistência e ductilidade. Como a energia de falha de empilhamento (EFE) trata-se de um parâmetro importante que tende a controlar esses mecanismos, no presente trabalho, duas rotas para se calcular a força motriz para esses efeitos via método da teoria do funcional da densidade foram testadas para os elementos Co, Cr e Ni através (i) da diferença de energia entre as estruturas cúbica de face centrada (cfc) e hexagonal compacta (hcp) otimizadas desses elementos e (ii) da diferença energética entre supercélulas. Através do primeiro método, as EFEs determinadas para as fases cfc dos elementos Co, Cr e Ni, considerando comportamento ferromagnético nos cálculos, foram, respectivamente, -96, 59, e 167 mJ/m²; considerando comportamento paramagnético, esses valores foram, respectivamente, respectivamente 140, 59, e 168 mJ/m². Já através do segundo método de cálculo das EFEs, os valores obtidos considerando ferromagnetismo foram, respectivamente, -86, 230 e 157 mJ/m²; os valores para os cálculos paramagnéticos foram, respectivamente, 165, 230 e 150 mJ/m². Uma discussão acerca das rotas de cálculo e da possibilidade de determinação da componente interfacial da EFE é apresentada.

Palavras-chave: *Energia de falha de empilhamento, teoria do funcional da densidade, propriedades mecânicas.*

INTRODUÇÃO

A energia de falha de empilhamento (EFE) é uma importante propriedade de materiais metálicos que possuem estrutura cúbica de face centrada (cfc). Nessa estrutura, a dissociação de linhas de discordância perfeitas, cujo vetor de Burgers é do tipo $\frac{1}{2}\langle 110 \rangle$, em duas parciais

com vetor de Burgers do tipo $\frac{1}{6}\langle 112 \rangle$ é energeticamente favorável segundo o critério de Frank para a reação de linhas de discordância. Essa dissociação dá origem a uma falha de empilhamento entre as linhas parciais, cujo afastamento depende da EFE [1].

Classicamente, a Equação (A), derivada a partir da consideração de que a falha de empilhamento se trata de uma camada de átomos com estrutura hexagonal compacta (hcp) em um cristal cfc, é utilizada para modelar a EFE [2].

$$EFE = 2\rho(\Delta G_{cfc \rightarrow hcp} + E_{st}) + 2\sigma \quad (A)$$

Nessa equação, ρ é a densidade atômica do plano (111) da estrutura cfc, $\Delta G_{cfc \rightarrow hcp}$ é a diferença entre as energias livres das estruturas cfc e hcp, E_{st} é a energia de deformação elástica da estrutura causada pela presença da falha de empilhamento, e σ é a energia interfacial entre a matriz cfc e a falha de empilhamento.

Atualmente, grande parte do interesse sobre essa propriedade deve-se à sua influência nos mecanismos de deformação que podem ser ativados quando a energia é baixa. De acordo com a literatura [3], EFEs abaixo de 20 mJ/m² estão associadas à ativação do efeito TRIP (*transformation-induced plasticity*) e energias entre 15 e 30 mJ/m², à do efeito TWIP (*twinning-induced plasticity*) na deformação plástica de aços, que estão por trás de diversas ligas com combinações excelentes de resistência mecânica e ductilidade.

Embora a EFE possa ser determinada experimentalmente, fazê-lo no âmbito de ligas de média (MEAs) e alta (LAEs) entropia demandaria a um grande esforço experimental. Nesse contexto, os métodos de simulação computacional baseados na mecânica quântica, sistema formal que descreve os materiais, são de grande importância de modo a guiar o desenvolvimento de ligas que exibam os efeitos TRIP e TWIP. Saber a EFE dos elementos puros é importante, pois permite traçar tendências e estimar alterações causadas ao substituir certo elemento em uma LAE. Um sistema de ligas muito importante em LAEs é o sistema CrCoNi [4], contendo ligas com altíssimos valores de tenacidade. Diversas ligas desse sistema possuem estrutura cfc, mas dentre esses elementos, somente o Ni possui essa estrutura quando puro. Os métodos computacionais de primeiros princípios, como aqueles baseados na teoria do funcional da densidade (DFT – *density functional theory*), possibilitam calcular a EFE de cristais cfc mesmo de elementos para os quais essa estrutura não é estável, o que é inviável de ser realizado experimentalmente. Assim, nesse trabalho, duas rotas para cálculo da EFE baseadas em DFT foram testadas para os elementos Co, Cr e Ni, três dos elementos mais usados em LAEs cfc.

MATERIAIS E MÉTODOS

As EFEs dos elementos puros Co, Cr e Ni considerando comportamento tanto paramagnético quanto ferromagnético foram determinadas através de cálculos computacionais realizados no software Quantum Espresso através de dois métodos distintos, empregando o funcional de correlação e troca Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE).

Método da diferença energética (i)

No método da diferença energética, as EFEs foram determinadas através das diferenças de energia por átomo entre as estruturas cfc e hcp otimizadas desconsiderando as componentes E_{st} e σ da Equação (A) para a EFE e considerando que as diferenças de energia livre nas condições de cálculo (a 0 K) correspondem às diferenças de energia interna. A Equação (B), derivada a partir da Equação (A), foi a expressão utilizada para calcular as EFEs.

$$EFE = \frac{8\Delta E}{a^2\sqrt{3}} \quad (B)$$

Nessa equação, ΔE é a diferença energética por átomo entre as estruturas cfc e hcp, ou seja, $E_{hcp} - E_{cfc}$, e a é o parâmetro de rede da estrutura cfc otimizada.

Os parâmetros empregados – energias cinéticas de corte para funções de onda (ecutwfc) e para densidade (ecutrho) e malha k – nos cálculos de otimização das estruturas cfc e hcp do Co, Cr e Ni, determinados em testes de convergência, encontram-se apresentados na Tabela 1.

Tabela 1: Parâmetros empregados nas otimizações das estruturas cfc e hcp do Co, Cr e Ni.

Estrutura	Co-cfc	Co-hcp	Cr-cfc	Cr-hcp	Ni-cfc	Ni-hcp
Malha k	36x36x36	25x25x15	28x28x28	20x20x12	40x40x40	30x30x18
ecutwfc (Ry)	200		160		120	
ecutrho (Ry)	1000		720		480	

Método da supercélula (ii)

No método da supercélula, a partir dos parâmetros de rede das estruturas cfc otimizadas, foram construídas supercélulas cfc perfeitas com 9 átomos para cada um dos elementos em questão. Essas supercélulas tratam-se de prismas retos cujas bases são losangos delimitados por vetores do tipo $\frac{1}{2}\langle 110 \rangle$, que estão contidos em um plano pertencente à família $\{111\}$ e correspondem a um plano A na sequência de empilhamento ABCABC... da estrutura cfc. Já as alturas das supercélulas são tais que as sequências de empilhamento nas supercélulas cfc perfeitas são ABCABCABCA. Essas supercélulas foram utilizadas no estudo [5]. Vistas de uma supercélula podem ser conferidas na Figura 1.

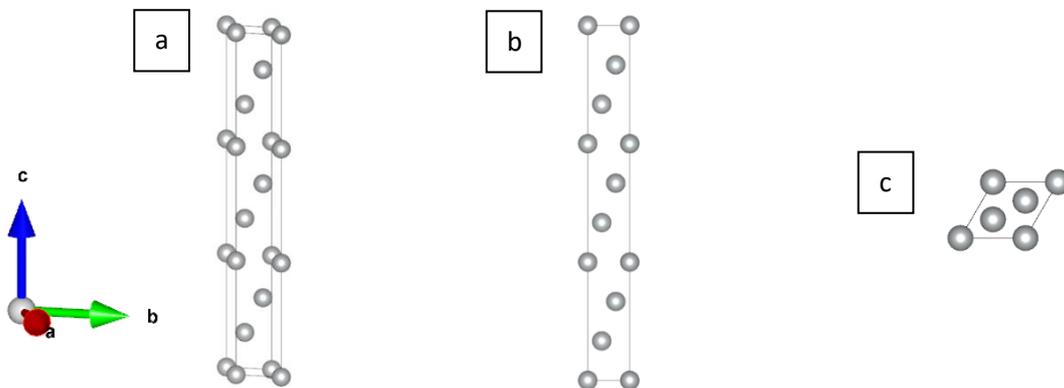


Figura 1: Supercélula perfeita: (a) vista em perspectiva, (b) vista lateral e (c) vista superior.

As falhas de empilhamento foram introduzidas nas supercélulas através do cisalhamento dos átomos do plano do topo de suas posições do tipo A para posições do tipo B, o que corresponde a um deslocamento de $\frac{1}{6}\langle 112 \rangle$ em cada um dos átomos do plano cisalhado. Então, as energias de falha empilhamento podem ser determinadas através da Equação (C).

$$EFE = \frac{4\Delta E}{a^2\sqrt{3}} \quad (C)$$

Nessa equação, ΔE é a diferença energética total entre as supercélulas falhada e perfeita, isto é, $E_{falha} - E_{perfeita}$, e a é o parâmetro de rede da estrutura cfc otimizada.

As energias cinéticas de corte empregadas nos cálculos de otimização, nos quais os parâmetros de rede das supercélulas foram mantidos constantes e foi permitido apenas que os átomos na falha e próximos à falha se movimentassem perpendicularmente aos planos compactos, foram as mesmas em relação àquelas utilizadas no método anterior para os elementos em questão. Já as malhas k utilizadas foram, respectivamente para os elementos Co, Cr e Ni, $12 \times 24 \times 3$, $12 \times 24 \times 3$ e $20 \times 40 \times 5$.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

As EFEs determinadas por ambos os métodos estão apresentadas na Tabela 2. Os valores calculados através de ambos os métodos para o Co e o Ni considerando comportamento ferromagnético são próximos aos reportados na literatura [5-7]. Apenas valores não magnéticos são apresentados para o Cr, já que as magnetizações absolutas das estruturas cfc e hcp convergiram para 0 nos cálculos realizados considerando comportamento ferromagnético.

Tabela 2: Energias de falha de empilhamento do Co, Cr e Ni (valores em mJ/m^2).

Método	Co	Co-ferromag.	Cr	Ni	Ni-ferromag.
i	140,84	-95,84	58,95	167,96	166,67
ii	164,86	-86,22	230,16	149,83	157,03

Desconsiderando a energia de deformação elástica da rede cristalina ao redor da falha de empilhamento, que é teoricamente pequena e desprezível, dado que a estrutura cfc e a estrutura hcp com $c/a = 1,633$ são estruturas compactas, as diferenças entre as EFEs ($EFE_{ii} - EFE_i$) calculadas através dos dois métodos apresentados devem corresponder a 2σ .

Para o Co e para o Cr, as EFEs calculadas pelo método da supercélula são mais positivas em relação às energias determinadas pelo método da diferença energética, conforme o esperado, já que a componente interfacial da EFE é teoricamente positiva, pois ela se trata do acréscimo de energia que decorre da diferente configuração que o plano interfacial à falha (vista aqui como uma camada hcp em um cristal cfc) assume em relação ao cristal perfeito. Considerando comportamento paramagnético, a diferença entre as EFEs calculadas para o Co é de $24,02 \text{ mJ/m}^2$, enquanto, quando ferromagnetismo é considerado, essa diferença é de $9,62 \text{ mJ/m}^2$. Ambos os valores são positivos e pequenos, como esperado para o termo 2σ . Por exemplo, segundo [8], para aços TWIP/TRIP, valores típicos de 2σ são da ordem de 16 a 24 mJ/m^2 , enquanto para ligas binárias Fe-Mn, da ordem de 30 a 66 mJ/m^2 . Para o Co, além disso, as EFEs considerando comportamento ferromagnético são negativas, mas, quando comportamento magnético não é considerado nos cálculos, as EFEs são positivas. Esse resultado sugere que o ferromagnetismo, adquirido abaixo da temperatura de Curie do Co, estabiliza a estrutura hcp frente a estrutura cfc e, muito provavelmente, está diretamente por trás da transformação alotrópica $\text{cfc} \rightarrow \text{hcp}$ pela qual o Co passa durante o resfriamento a partir do campo cfc, análogo ao que ocorre com o Fe. Para o Cr, no entanto, a diferença entre as EFEs corresponde a $171,21 \text{ mJ/m}^2$, valor excessivamente alto para o termo 2σ . Todavia, a razão c/a simulada para a estrutura hcp do Cr foi de 1,793, muito superior aos valores típicos da razão c/a de elementos hcp, que se encontram próximos ao valor teórico de 1,633 para o empilhamento hexagonal compacto de esferas rígidas; esse elevado valor está provavelmente relacionado ao comportamento magnético considerado em tal cálculo de otimização, isto é, paramagnetismo, uma vez que a estrutura hcp mais estável do Cr pode potencialmente ser antiferromagnética, assim sua estrutura termodinamicamente estável (cúbica de corpo centrado). É de se esperar, portanto, que na EFE determinada através do método da supercélula, exista uma componente de deformação elástica significativa, já que a estrutura hcp é incapaz de assumir a razão c/a

esperada para ela, pois quando os átomos da falha se deslocam no sentido de aumentar a razão c/a , eles se aproximam cada vez mais dos átomos do cristal ao redor da falha, fazendo com que a camada hcp ainda se encontre comprimida na condição do mínimo de energia, o que se traduz em uma componente de deformação elástica. Dada a elevada razão c/a simulada, além da compressão da falha, o cristal cfc ao seu redor deve ser significativamente deformado no processo de otimização, o que se traduz em mais energia de deformação elástica.

Para o Ni, as diferenças entre as EFEs são negativas, o que se configura como uma inconsistência em relação à teoria. A causa dessa inconsistência provavelmente está relacionada à incapacidade do funcional de correlação e troca empregado, o funcional PBE, em prever corretamente as estabilidades relativas do Ni. De acordo com [9], o alótropo hcp do Ni, que pode ser obtido experimentalmente, é paramagnético, e não ferromagnético. No entanto, segundo os cálculos realizados neste trabalho, para o Ni, a estrutura hcp ferromagnética é mais estável em relação à paramagnética, resultado esse coerente à literatura [9, 10], segundo a qual a estrutura hcp do Ni deveria ser fortemente ferromagnética. Assim, é possível inferir que as estabilidades relativas das estruturas cfc e hcp com e sem ferromagnetismo, embora representem bem a realidade no que diz respeito à EFE (os valores determinados através de ambos os métodos são, em geral, próximos ao esperado), não são precisas o suficiente para prever o valor da componente de energia interfacial. Além disso, deve-se ter em mente a existência de um problema de modelamento, já que, a rigor, existe uma componente de variação de energia livre associada à alteração do comportamento magnético ($\Delta G_{cfc \rightarrow hcp}^{mag}$) – que é incorporada em outras equações similares à equação (A) [11] – que não foi considerada no modelamento empregado e que deveria ser para possibilitar a determinação precisa da componente de energia interfacial. Por exemplo, nos cálculos em que foi considerado comportamento ferromagnético, a estrutura hcp infinita e a estrutura hcp da falha devem apresentar estruturas magnéticas diferentes, já que, ao redor da falha de empilhamento, existe um cristal cfc ferromagnético que influencia em sua estrutura magnética, fazendo com que exista uma diferença de energia livre entre a estrutura hcp infinita e a estrutura hcp desenvolvida na falha de empilhamento. Dessa forma, esses problemas de modelamento, aliados ao erro inerente à técnica de DFT, podem limitar a determinação precisa de propriedades como a componente interfacial da EFE.

CONCLUSÕES

As EFEs do Co, Cr e Ni foram calculadas através de dois métodos distintos, sintetizadas na Tabela 2, sendo que o primeiro considera apenas a diferença energética entre as estruturas cfc e hcp e o segundo, também as componentes de deformação elástica e energia interfacial. Ambos os métodos podem ser utilizados para estimar a EFE mediante um baixo esforço computacional. No entanto, determinar a componente interfacial da EFE pode ser inviável devido ao erro inerente ao método baseado em DFT (que, por exemplo, não prediz corretamente o comportamento magnético do Ni hcp) ou difícil, já que deve envolver uma maior esforço para modelar adequadamente as estruturas do ponto de vista magnético.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradem à Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP) pelo apoio (processo nº 2020/15097-3).

REFERÊNCIAS

[1] HULL, D.; BACON, D. J. Introduction to Dislocations. Amsterdam: Elsevier, 2011.

- [2] SUN, X. et al. Can experiment determine the stacking fault energy of metastable alloys? *Materials and Design*, 199, 109396, 1-10, 2021.
- [3] NAVA, E. I. G.; CASTILLO, P. E. J. R. D. Understanding martensite and twin formation in austenitic steels: A model describing TRIP and TWIP effects. *Acta Materialia*, 128, 120–134, 2017.
- [4] COURY, F. G.; ZEPON, G.; BOLFARINI, C. Multi-principal element alloys from the CrCoNi family: Outlook and perspectives. *Journal of Materials Research and Technology*, 15, 3461-3480, 2021.
- [5] TIAN, L. et al. A first principles study of the stacking fault energies for fcc Co-based binary alloys. *Acta Materialia*, 136, 215–223, 2017.
- [6] GAN, B.; TIN, S. Assessment of the effectiveness of transition metal solutes in hardening of Ni solid solutions, *Mater. Sci. Eng. A*, 527, 6809–6815, 2010.
- [7] ZHAO, W. et al. Tuning the plasticity of Ni-Mo solid solution in Ni-based superalloys by ab initio calculations, *Mater. Des.* 124, 100-107, 2017.
- [8] PIERCE, D. T. et al. The influence of manganese content on the stacking fault and austenite/ ϵ -martensite interfacial energies in Fe–Mn–(Al–Si) steels investigated by experiment and theory. *Acta Materialia*, 68, 238–253, 2014.
- [9] ZHARKOV, S. M.; ZHIGALOV, V. S.; FROLOV, G. I. A hexagonal close-packed phase in nickel films. *The Physics of Metals and Metallography*, 81(3), 328-330, 1996
- [10] PODGÓRNY, M.; GONIAKOWSKI, J. Magnetism of hexagonal 3d transition metals. *Physical Review B*, 42(10), 6683–6693, 1990.
- [11] LEE, S. et al. Design for Fe-high Mn alloy with an improved combination of strength and ductility. *Scientific Reports*, 7(1), 3573, 1-9, 2017.

STACKING FAULT ENERGY CALCULATION OF PURE METALS USED IN HIGH ENTROPY ALLOYS BY THE DENSITY FUNCTIONAL THEORY

ABSTRACT

Due to the large number of possible compositions, medium and high entropy alloys present a wide spectrum of properties, especially mechanical, when compared to traditional ones. Thus, the development of methods that allow knowing in advance the effect of composition on the properties of these alloys is essential to enable their development with optimized experimental effort. In particular, several alloys that exhibit the phase transformation (TRIP) and twinning (TWIP) effects during deformation tend to exhibit excellent combinations of strength and ductility. As the stacking fault energy (SFE) is an important parameter that generally controls these mechanisms, in the present work, two routes to calculate the driving force for these effects via a density functional theory (DFT) method were tested for Co, Cr and Ni through (i) the energy difference between the optimized face-centered cubic (fcc) and hexagonal close-packed (hcp) structures of these elements and (ii) the energy difference between supercells. Through the first method, the SFEs determined for the fcc phases of Co, Cr and Ni, considering ferromagnetic behavior in the calculations, were, respectively, -96, 59, and 167 mJ/m²; considering paramagnetic behavior, these values were, respectively, 140, 59, and 168 mJ/m². Through the second method of calculating the SFEs, the values obtained considering ferromagnetic behavior were, respectively, -86, 230 and 157 mJ/m², while the values for the paramagnetic calculations were, respectively, 165, 230 and 150 mJ/m². A discussion about the calculation routes and the possibility of determining the interfacial component of the SFE is presented.

Keywords: *Stacking fault energy, density functional theory, mechanical properties.*