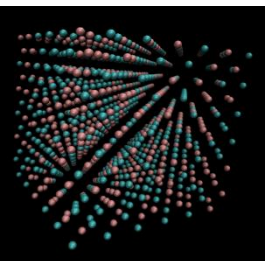


# Termodynamika i właściwości fizyczne stopów - zastosowanie w przemyśle



**Marcela Trybuła**

**Władysław Gąsior**

**Alain Pasturel**

**Noel Jakse**

—• Interdyscyplinarne studia doktoranckie z zakresu inżynierii materiałowej z wykładowym językiem angielskim •—

Instytut Metalurgii i Inżynierii Materiałowej im. A. Krupkowskiego Polskiej Akademii Nauk

Ul. Reymonta 25, 30-059 Kraków, tel. + 48 (12) 295 28 28, faks. + 48 (12) 295 28 04

<http://www.imim-phd.edu.pl/>

Projekt współfinansowany ze środków Unii Europejskiej w ramach Europejskiego Funduszu Społecznego

**Symposium „Inżynieria materiałowa dla przemysłu”, Krynica 11-13.05.2013**

# Plan:

## 1. Materiał badawczy

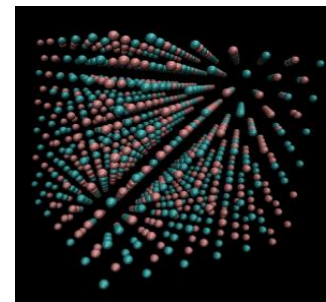
## 2. Eksperyment

Metodologia

## 3. Teoria

Metodologia

## 4. Podsumowanie

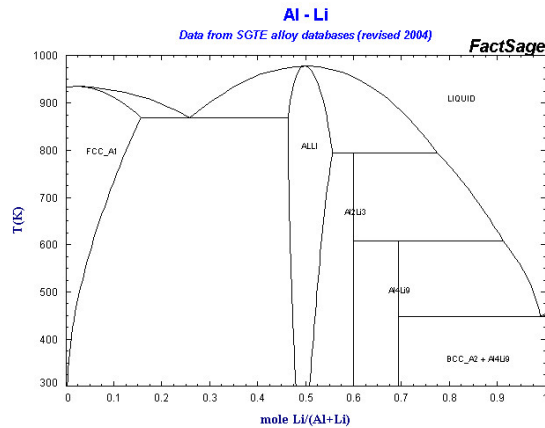




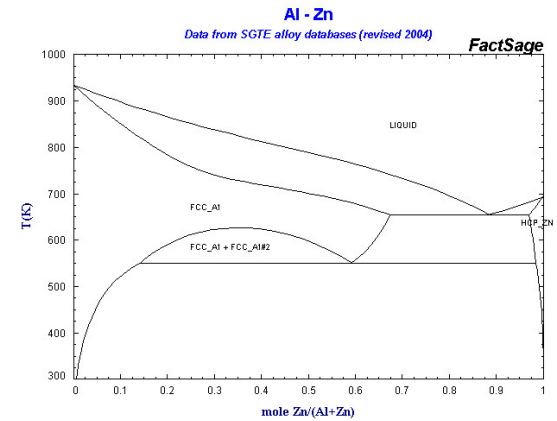
# Material badawczy:

Stopy:

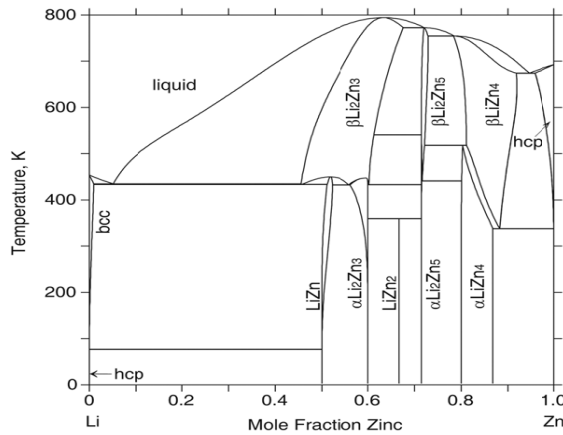
Al – Li



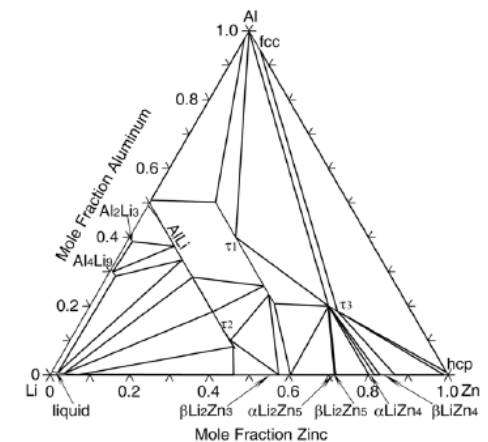
Al – Zn



Li – Zn



Al – Li – Zn



# Material badawczy:

## Stopy:

**Al – Li, Li – Zn, Al – Zn, Al – Li – Zn**

- \* nowe rozwiązania technologiczne:
  - materiały do magazynowania wodoru
    - stop Al – Li – Zn
- \* lekkie stopy metali: Al – Li, Li – Zn, Al – Li – Zn
  - mały ciężar właściwy, wysoki moduł Younga,
  - duża wytrzymałość
- \* znajomość równowag fazowych w obszarze bogatym w Al –
  - projektowanie i
  - kontrola właściwości stopów

## Eksperyment:

### Metodologia:

- \* metoda elektrochemiczna – pomiar siły elektromotorycznej (SEM)

$$\Delta G_i^{ex} = -zFE - RT \ln x_i$$

- \* metoda Roach-Henein – jednoczesny pomiar gęstości, lepkości i napięcia powierzchniowego (metoda swobodnego wypływu cieczy z otworu w tyglu pod wpływem grawitacji)

### Problemy:

dobór materiału na tygiel

wymagana duża objętość cieczy

## Teoria:

### Metodologia:

**Klasyczna dynamika molekularna – CMD**

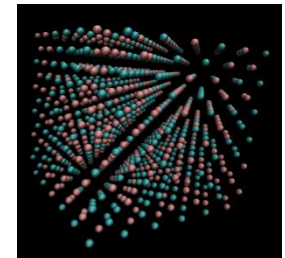
**Dynamika molekularna ab initio – AIMD**

**Metoda obliczeń diagramów fazowych - CALPHAD**



## Teoria:

- \* symulacja własności fizykochemicznych i strukturalnych –
  - opis natury oddziaływań
  - badanie dynamiki zachodzących procesów
- \* przewidywanie właściwości objętościowych (stałe sieciowe, stałe elastyczne, etc)
- \* opis właściwości energetycznych i powierzchniowych
- \* symulacja właściwości termicznych:
  - entalpia mieszania, ciepło właściwe, współczynnik ekspansji termicznej
- \* charakterystyka stopów wieloskładnikowych– termodynamika (Al-Li-Zn)
  - równowagi faz,
  - temperatura linii likwidus, solidus





## Klasyczna dynamika molekularna – CMD :

- potencjały oddziaływania:

Empirical Oscillating Pair Potential – **EOPP**

Embedded Atom Model – **EAM**

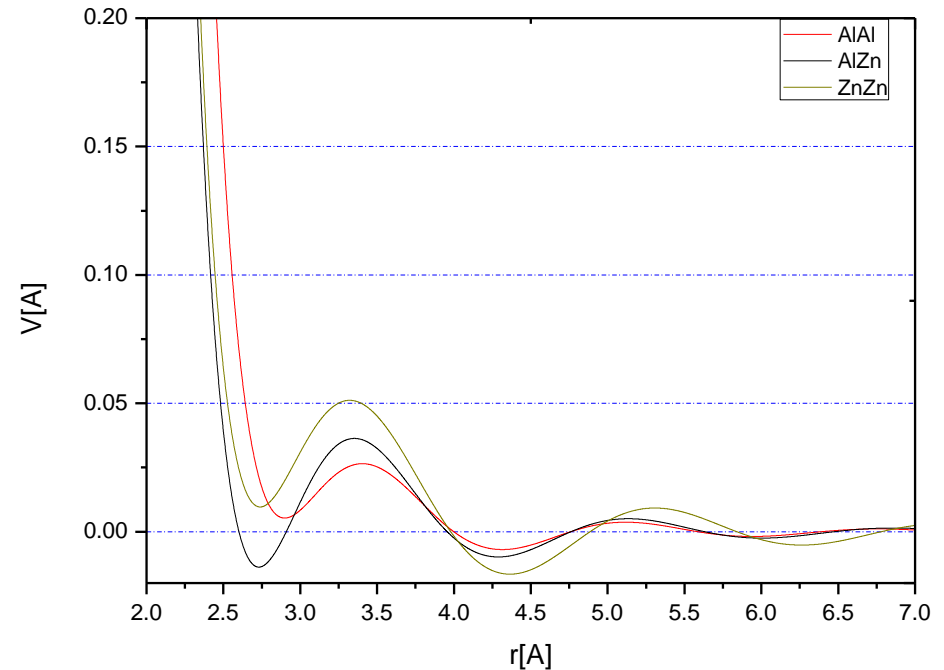
**Modified Embedded Atom Model - MEAM**

**Oprogramowanie:**

LAMMPS



Stop Al-Zn



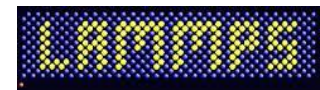
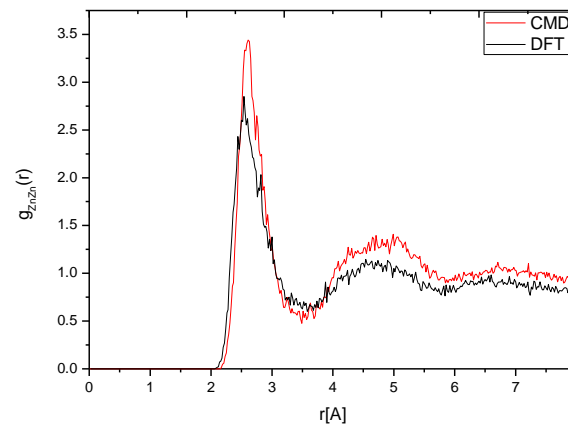
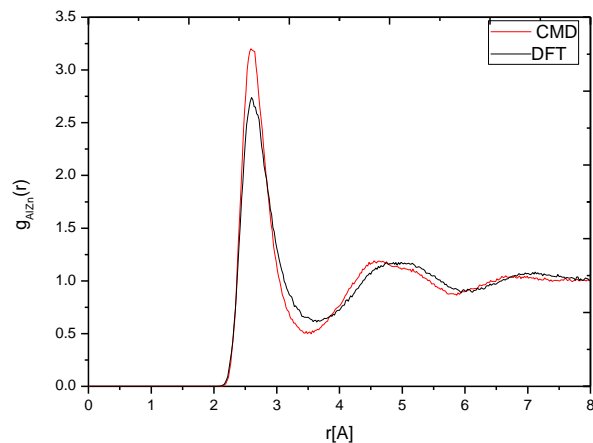
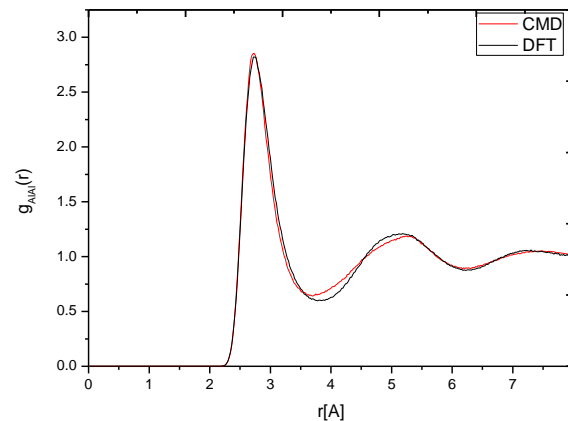


## Stop Al90-Zn10

### Właściwości strukturalne:

- \* Częstkowa radialna funkcja gęstości atomów –  
funkcja korelacji par -  $g_{ij}(\mathbf{r})$

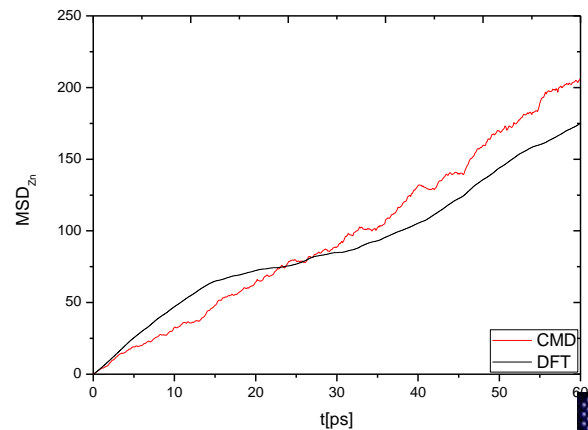
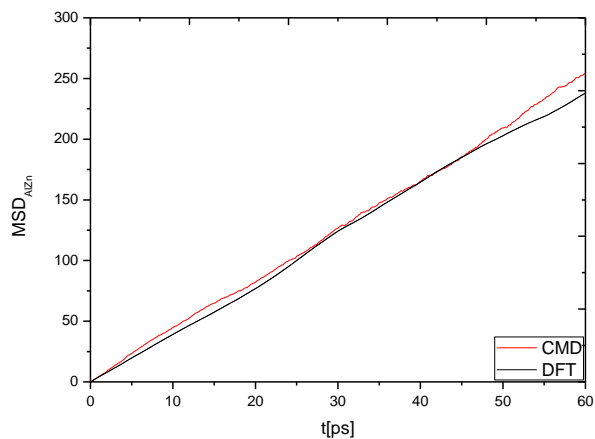
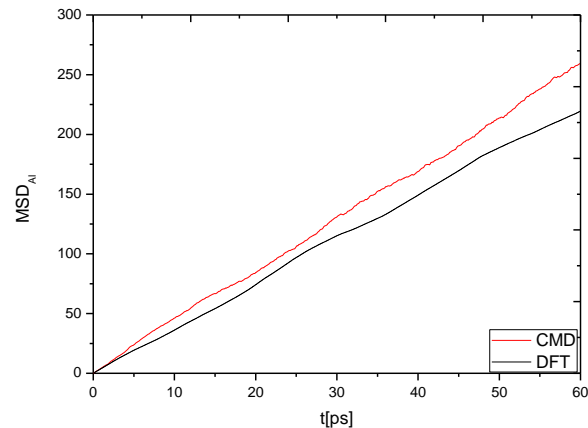
$$g(\mathbf{r}) = n(\mathbf{r}) / (4\pi\rho\Delta r)$$



## Stopy Al90-Zn10

### Właściwości transportowe - dyfuzja:

- MSD – Al w Al90Zn10 -  $MSD_{Al}$
- MSD – Zn w Al90Zn10 -  $MSD_{Zn}$
- MSD - Al90Zn10 -  $MSD_{AlZn}$



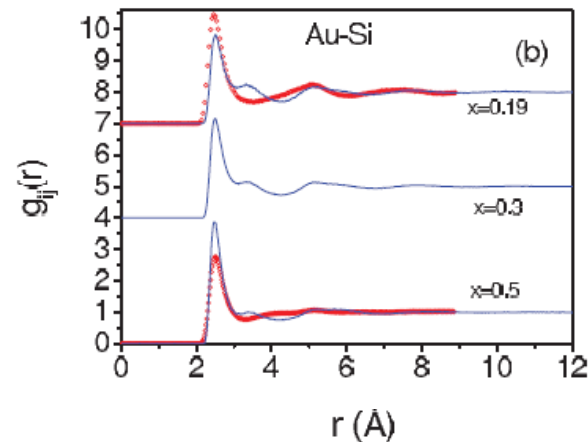
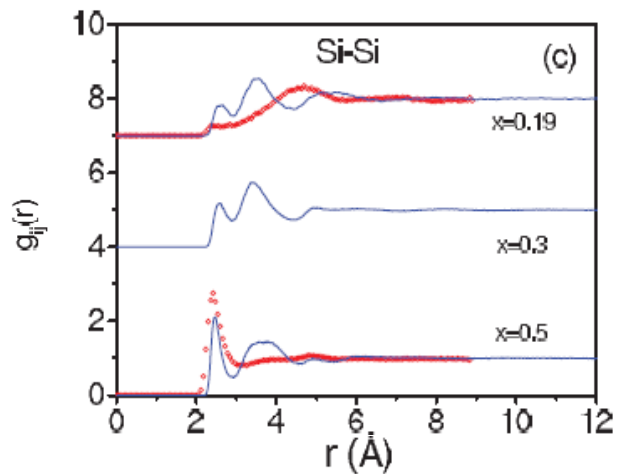
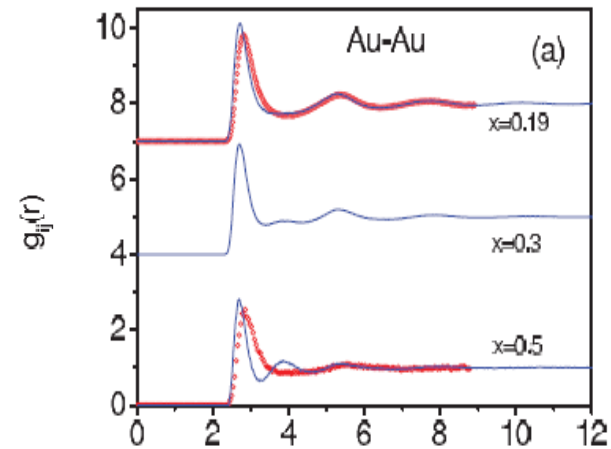


# Stop Au-Si

## Właściwości strukturalne:

- \* Częstkowa radialna funkcja gęstości atomów –  
funkcja korelacji par -  $g_{ij}(r)$

$$g(r) = \frac{n(r)}{4\pi\rho\Delta r}$$

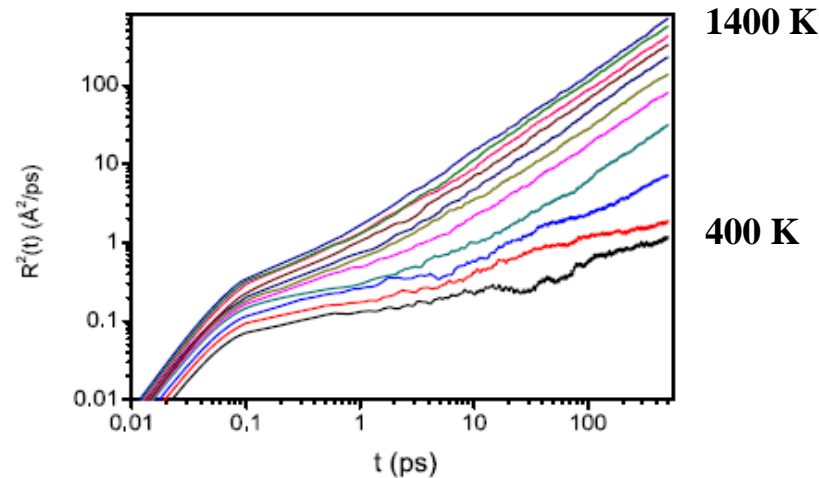




## Stop Au-Si

### Właściwości transportowe - dyfuzja:

- $\langle R^2(t) \rangle$  – Au w AuSi -  $\langle R^2(t) \rangle_{\text{Au/AuSi}}$
- $\langle R^2(t) \rangle$  – Si w AuSi -  $\langle R^2(t) \rangle_{\text{Si/AuSi}}$
- $\langle R^2(t) \rangle$  - AuSi -  $\langle R^2(t) \rangle_{\text{AuSi}}$

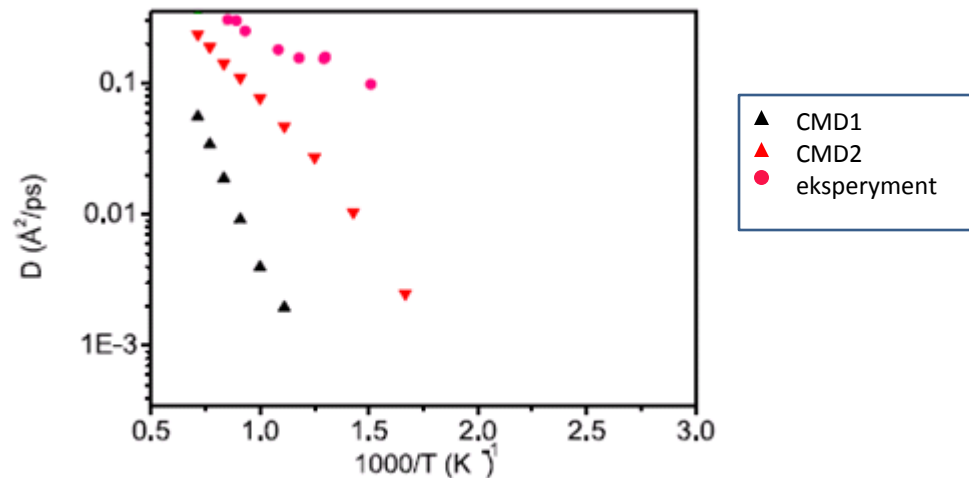


### Kwadrat średniego przesunięcia atomu – $\langle R^2(t) \rangle$

$$\langle R^2(t) \rangle = \frac{1}{N} \left\langle \sum_{i=1}^N [r_i(t) - r_i(t=0)]^2 \right\rangle$$

### Dyfuzja – $\langle R^2(t) \rangle$

$$D = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{\langle R^2(t) \rangle}{6t}$$



N.Jakse et al. *J.Phys.Condes.Matter.* **137** (2012)



## Metoda ab-initio:

### \* Teoria Funkcjonału Gęstości - DFT

kwantowo-mechaniczny opis oddziaływani między elektronami a rdzeniem atomowym

$$\hat{H} \Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) = E \Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N)$$

definicja funkcjonału korelacyjno-wymennego  $E_{xc}$ :

przybliżenie lokalnej gęstości – **LDA**

przybliżenie uogólnionego gradientu – **GGA**

baza zbioru orbitali – przybliżenie fal płaskich

kontrola zbieżności i dokładność obliczeń sił, ciśnienia, naprężeń

wprowadzenie pseudopotencjału – istotny do obliczeń metali z orbitalami powłok d i f

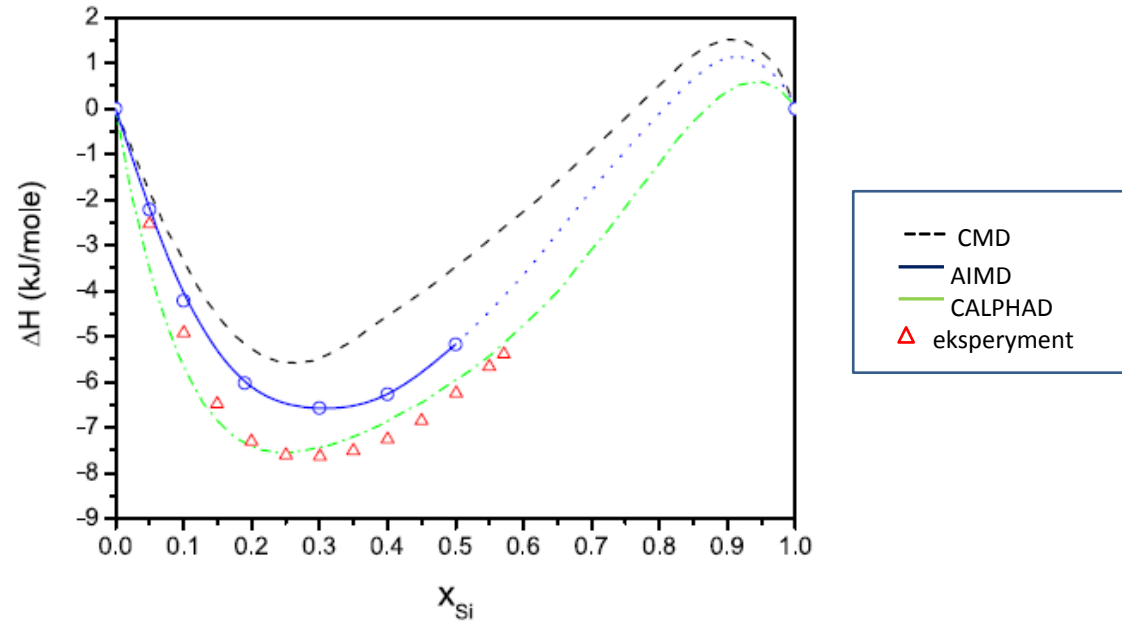
### Oprogramowanie:

GAUSSIAN – John Pople

VASP (Vienna ab-initio Simulation Package) – Georg Kresse i Jurgen Hafner

\* dynamika molekularna ab initio - AIMD

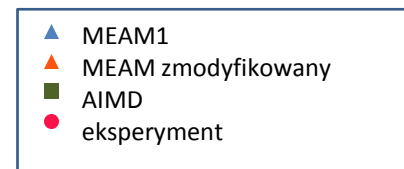
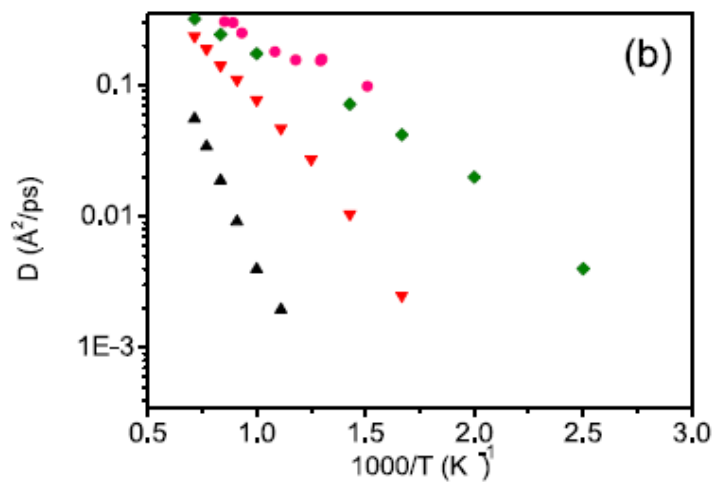
Entalpia mieszania  
Au-Si 1375K





\* dynamika molekularna ab initio - AIMD

współczynnik samo-dyfuzji  
Au w stopie Au-Si



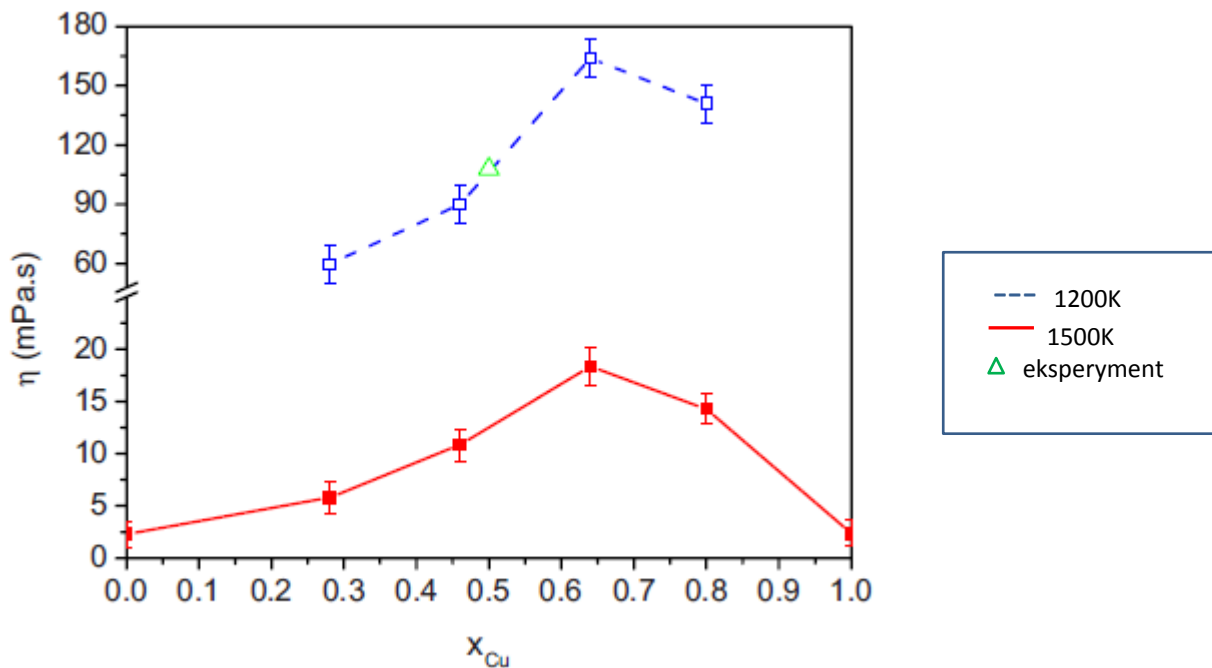
N.Jakse et al. *J.Phys.Condes.Matter.* **137** (2012)





\* dynamika molekularna ab initio - AIMD

lepkość  
Cu - Zr



N.Jakse and A.Pasturel *Phys Rev B*. **137** (2008)



## CALPHAD:

\* metody obliczenia diagramu fazowego – CALPHAD

konieczność posiadania danych eksperymentalnych –

dokładność modelowania równowag faz –

praktyczne zastosowanie w projektowaniu materiałów

**CALPHAD**

<http://www.calphad.org>

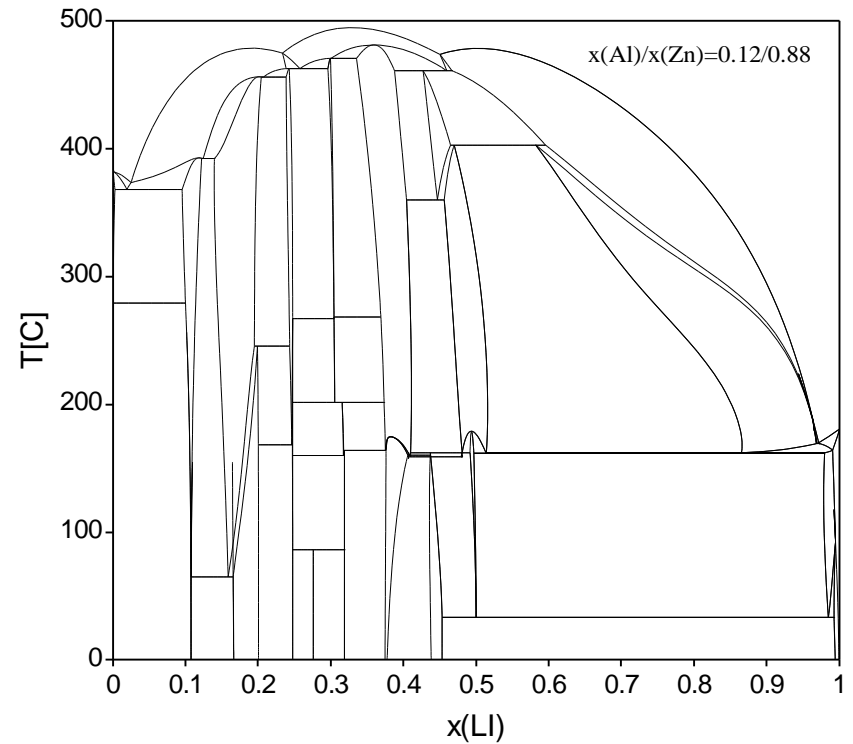
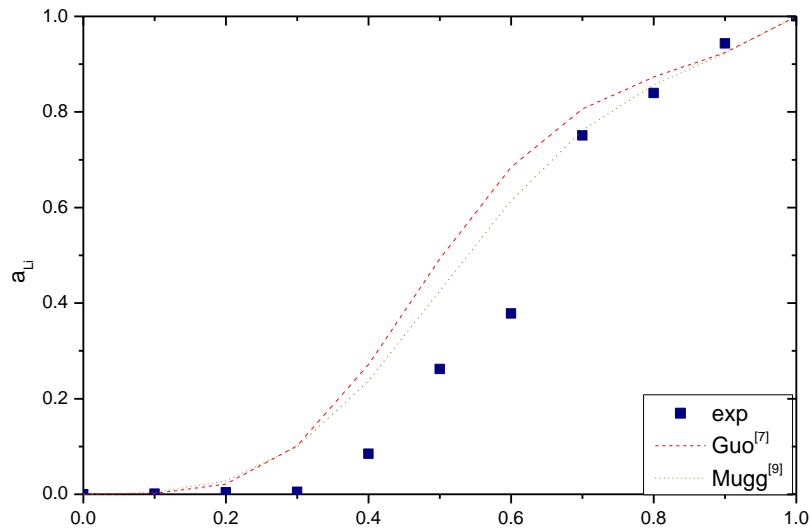
## Metodologia:

\* metody obliczenia diagramu fazowego – CALPHAD

### PANDAT

Al-Li-Zn 973 K

współczynnik aktywności litu



## Metodologia:

### \* metody obliczenia diagramu fazowego – CALPHAD

badanie relacji między składem a procesami (przejście fazowe) –  
temperatura krzywej likwidus

obliczanie funkcji termodynamicznych zależnych od temperatury, ciśnienia  
i składu chemicznego

modele termodynamiczne:

model podsieci – stały roztwór metaliczny

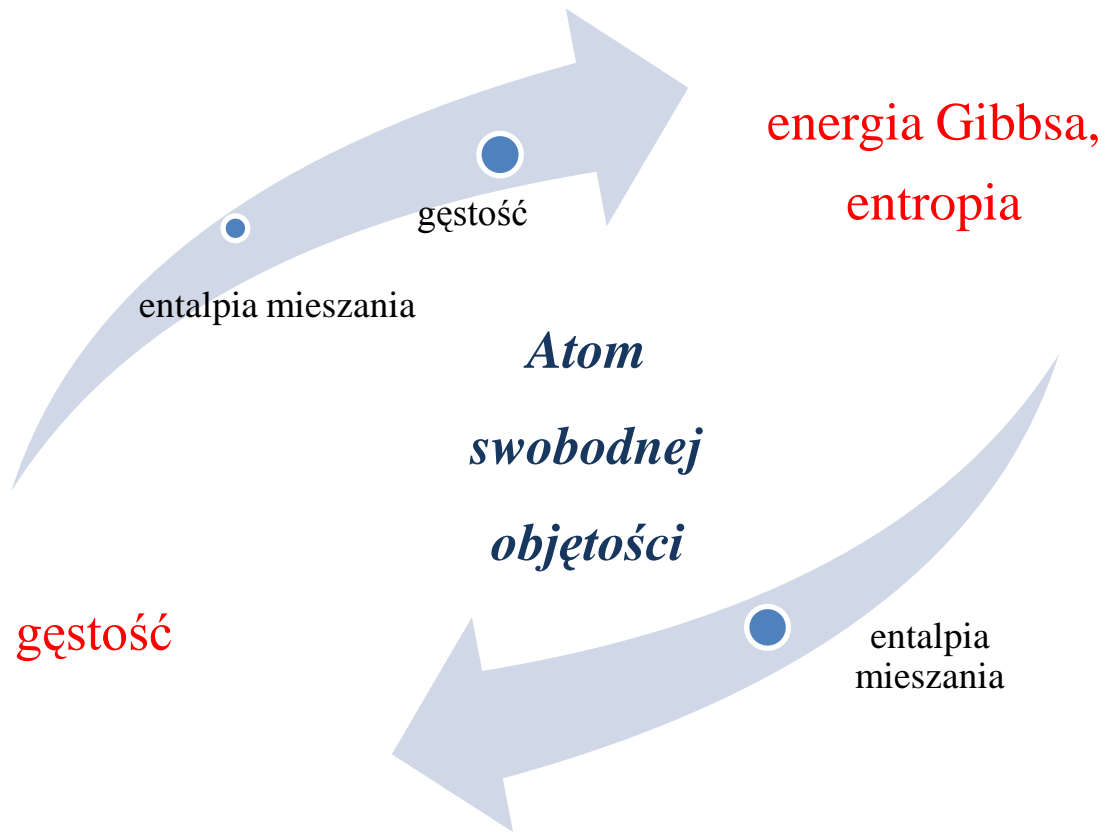
model „przypadkowe mieszanie” – *random mixing*

atomu centralnego – ciekłe roztwory metaliczne ??

**CALPHAD**

<http://www.calphad.org>

# Atom swobodnej objętości – FVM





## termodynamika

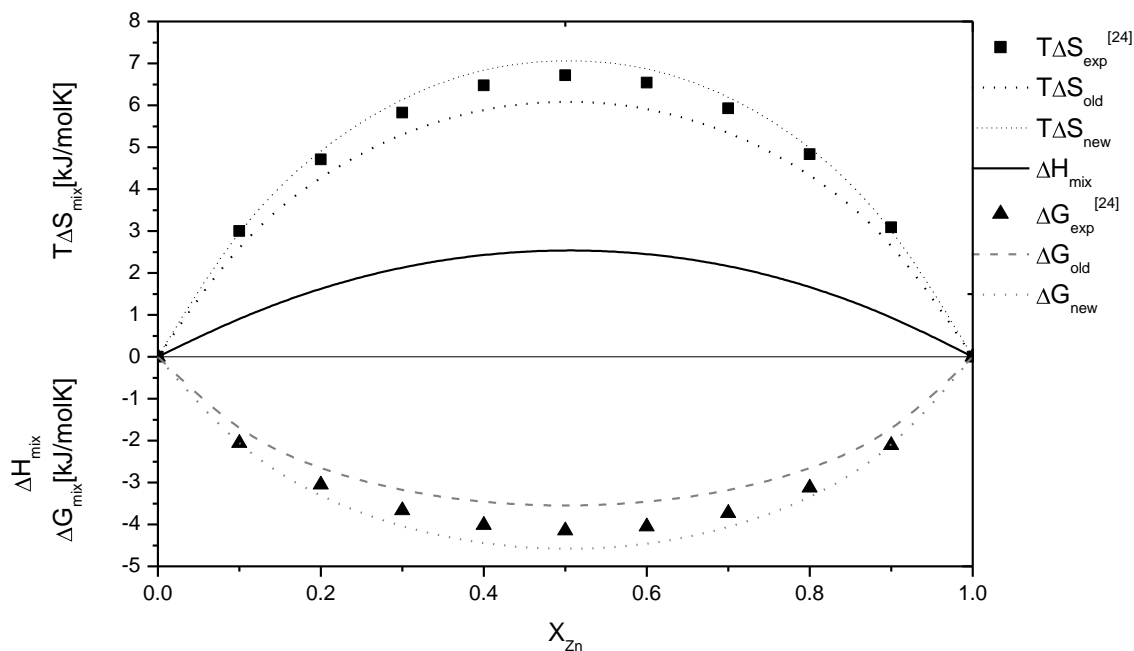
nadmiarowe funkcje

(energia Gibbsa,

entropia) z entalpii mieszania i gęstości



## Roztwory metaliczne



$\beta$	Al	Zn
old	0.52	0.54
new	<b>0.29</b>	<b>0.40</b>

Al-Zn - 1000K

## Podsumowanie:

- \* wzajemna komplementarność metod w ocenie właściwości fizykochemicznych, strukturalnych, transportowych:
  - klasyczna dynamika molekularna – CMD
  - metody ab-initio: DFT
  - metoda CALPHAD
- \* uniwersalność metody Roach-Henein –
  - jednoczesny pomiar gęstości, lepkości i napięcia powierzchniowego



## Zastosowanie:

- \* nierównowagowe krzepnięcie stopów
- \* modelowanie procesów technologicznych
- \* analiza procesów na granicy stop/żużel





## Dziękuję za uwagę



—• Interdyscyplinarne studia doktoranckie z zakresu inżynierii materiałowej z wykładowym językiem angielskim •—

Instytut Metalurgii i Inżynierii Materiałowej im. A. Krupkowskiego Polskiej Akademii Nauk

Ul. Reymonta 25, 30-059 Kraków, tel. + 48 (12) 295 28 28, faks. + 48 (12) 295 28 04

<http://www.imim-phd.edu.pl/>

Projekt współfinansowany ze środków Unii Europejskiej w ramach Europejskiego Funduszu Społecznego



