

DE LA RECHERCHE À L'INDUSTRIE

cea den

Thermodynamique des phases amorphes
par la méthode **Calphad**
(**Calculation of Phase Diagrams**)

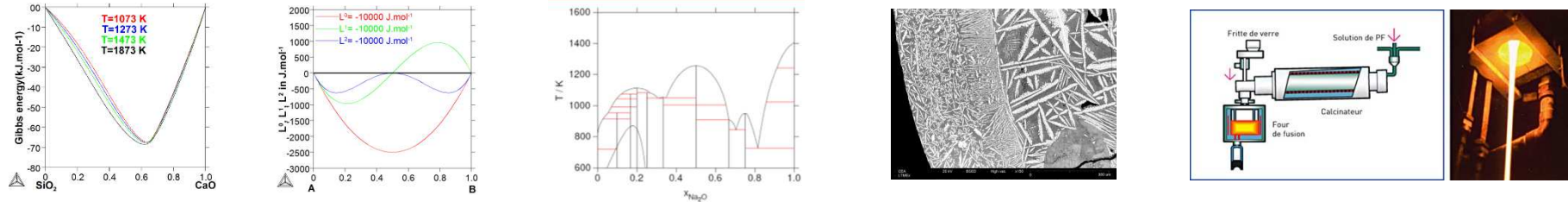
Modélisation du liquide
et
Exemple du “two state model”

S.Gossé¹,

¹DPC, SCCME, LM2T – Université Paris-Saclay
91191 Gif-sur-Yvette

JOURNÉE THÉMATIQUE DU GDR VERRES, PARIS

Contexte et objectifs



Journée thématique du GDR Verres (09/10/2017)

*Thermodynamique des phases amorphes par la méthode Calphad
(Calculation of Phase Diagrams)*

Modélisation du liquide et Exemple du “two state model”

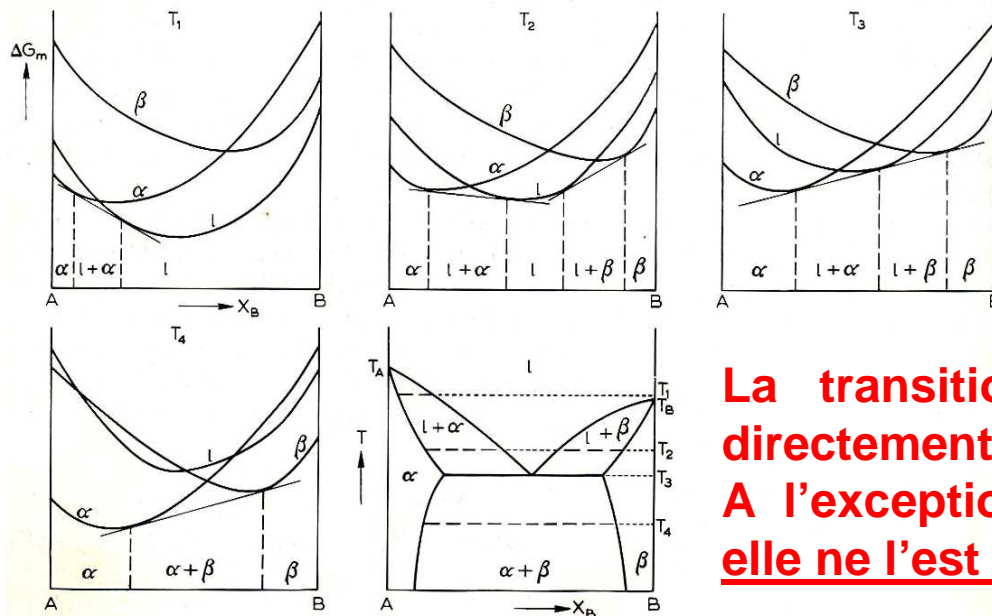
Etablir le lien entre la méthode Calphad et la modélisation thermodynamique du liquide et de phases amorphes

Exemples de mise en œuvre sur quelques cas simples pour une meilleure description des états métastables

La méthode CALPHAD décrit la thermodynamique des systèmes complexes au travers de la modélisation des fonctions d'enthalpie libre

➔
$$\min(G) = \min\left(\sum_{\alpha} m^{\alpha} G_m^{\alpha}(T, p, x_i^{\alpha} \text{ or } y_k^{(l,\alpha)})\right)$$

Aucune grandeur cinétique n'est insérée dans ces bases



A ce jour, il n'existe pas de bases de données Calphad dédiée aux systèmes vitreux

Ces systèmes sont décrits en extrapolant les propriétés thermodynamiques du liquide vers les basses températures

La transition vitreuse ne peut donc pas être directement considérée
A l'exception de quelques systèmes métalliques, elle ne l'est jamais

La méthode Calphad

La fonction d'enthalpie libre (solution de substitution)

MODELE DE SUBSTITUTION SOUS-REGULIERE POUR UN SYSTÈME A-B
Pour une solution, la fonction d'enthalpie libre (par mole) s'écrit :

$$G_m^\alpha = x_A \circ G_A + x_B \circ G_B + RT(x_A \ln x_A + x_B \ln x_B) + x_A x_B L_{AB}$$

$L_{A,B}$ correspond aux paramètres d'interaction binaires (${}^0L, {}^1L, {}^2L, \dots$) entre les espèces A et B

Dépendance en composition du ${}^{xs}G_{mix}^\alpha$ ➔ Polynôme de Redlich-Kister

$$L_{AB} = \sum_{v=0} (x_A - x_B)^v v_{L_{AB}} = {}^0L_{AB} + {}^1L_{AB} (x_A - x_B) + {}^2L_{AB} (x_A - x_B)^2 + \dots$$

Correspondance avec les grandeurs de mélange

Enthalpie libre de mélange :

$$G_{mix}^\alpha = G^\alpha - (x_A \circ G_A + x_B \circ G_B)$$

Enthalpie de mélange :

$$H_{mix}^\alpha = H^\alpha - (x_A \circ H_A + x_B \circ H_B)$$

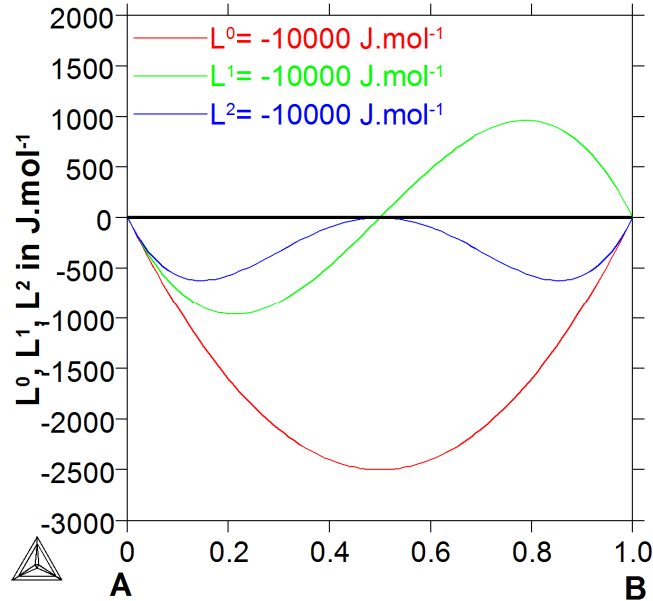
Cette grandeur peut être mesurée par calorimétrie

MODELE DE SUBSTITUTION SOUS-REGULIERE

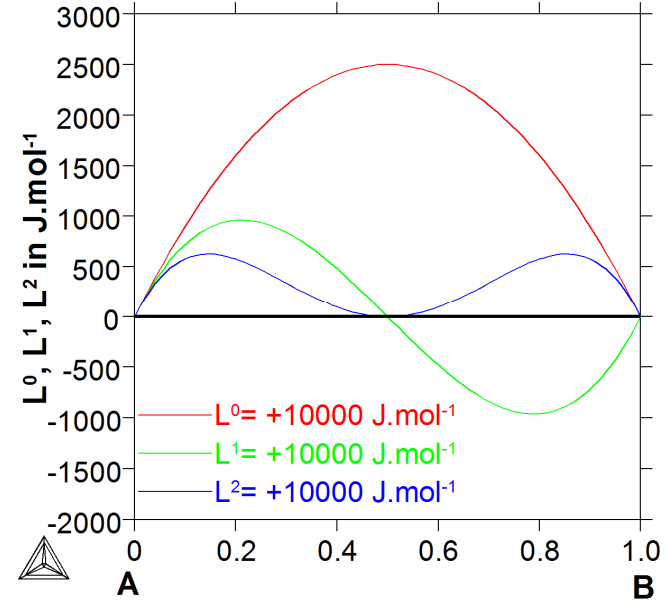
Dépendance en composition du $E G_m^\alpha \Rightarrow$ Polynôme de Redlich-Kister

Terme d'excès de la fonction d'enthalpie libre : $L_{AB} = \sum_{v=0} (x_A - x_B)^v v_{L_{AB}} = {}^0L_{AB} + {}^1L_{AB} (x_A - x_B) + {}^2L_{AB} (x_A - x_B)^2 + \dots$

$L_{AB} =$ Paramètres négatifs



$L_{AB} =$ Paramètres positifs



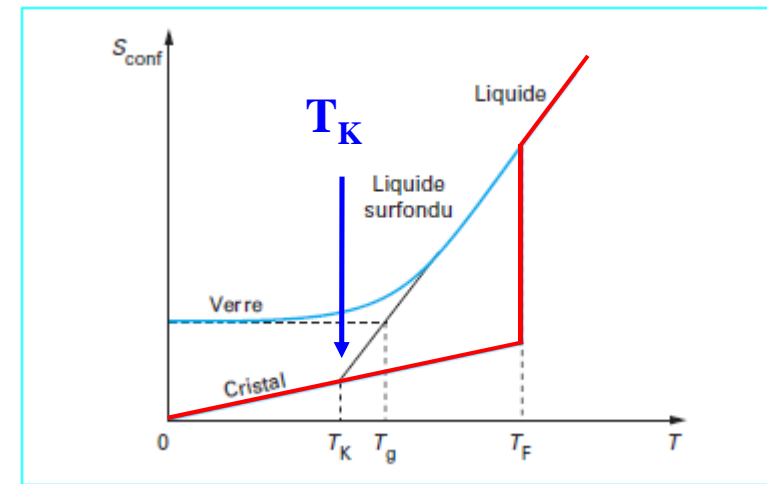
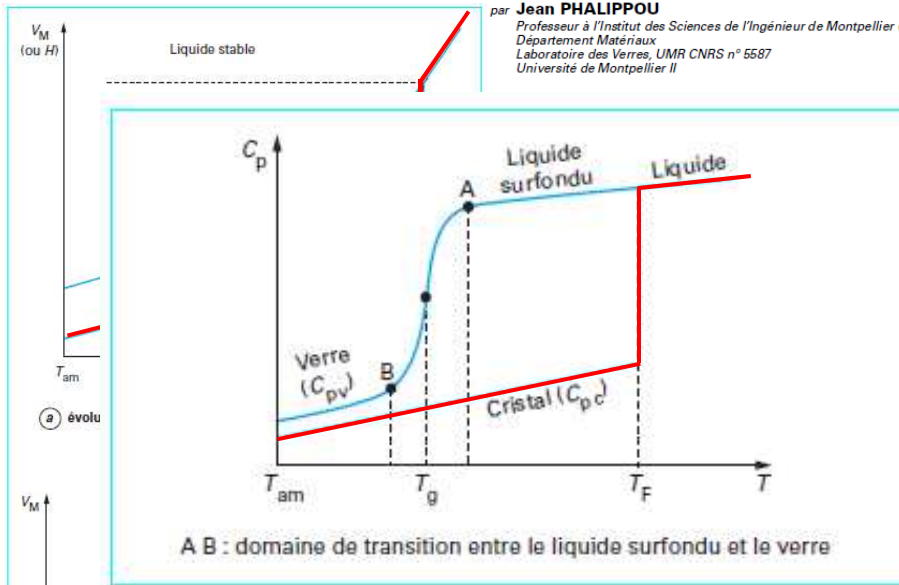
Thermodynamique des amorphes

La problématique du Cp pour le "two state model"

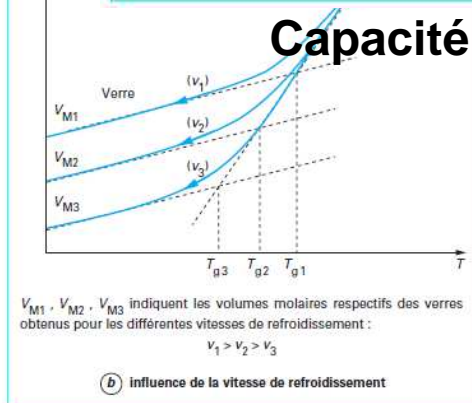
Du point de vue thermodynamique, la transition vitreuse peut être considérée comme une transition du 2nd ordre (saut de Cp, H et S restent continues)

Aspects théoriques

par Jean PHALIPPOU
Professeur à l'Institut des Sciences de l'Ingénieur de Montpellier (ISIM)
Département Matériaux
Laboratoire des Verres, UMR CNRS n° 5587
Université de Montpellier II



Capacité thermique



Entropie de configuration

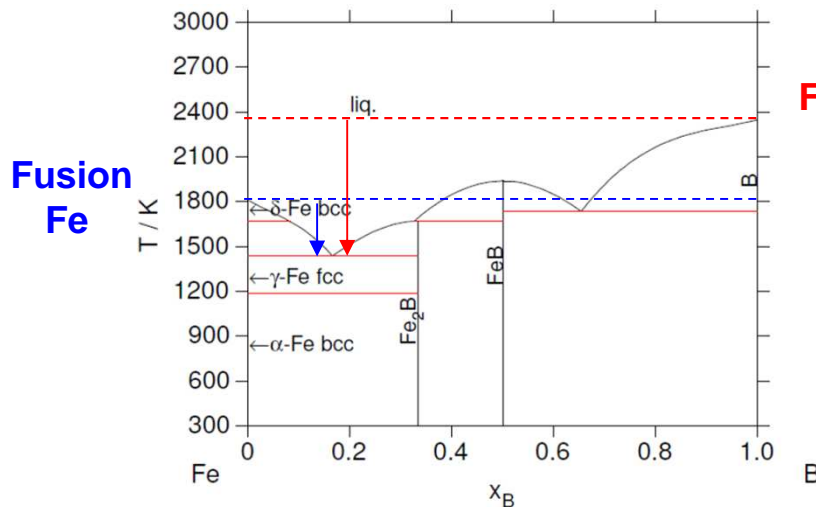
Température de Kauzmann

Lors d'un refroidissement infiniment lent, le liquide surfondu ne peut pas cristalliser. L'entropie devient égale à celle du cristal à la température T_K

Thermodynamic modelling
of liquids: CALPHAD approaches
and contributions from
statistical physics

Chandler A. Becker¹, John Ågren², Marcello Baricco³, Qing Chen⁴, Sergei A. Deckerov⁵,
Ursula R. Kattner¹, John H. Perepezko⁶, Gernot R. Pottlacher⁷, and Malin Selleby²

La description Calphad des phase liquides
nécessite d'être décrite au-delà de leurs
domaines d'existence : à très haute
température et en dessous du point de fusion
de l'élément pure ou de l'oxyde binaire (de
composition fixée)



Dans le système Fe-B

La description de l'eutectique :



nécessite d'extrapoler les propriétés des liquides
unaires plusieurs centaines de degrés en-dessous
des températures de fusion des éléments purs

Description du « two state model » selon J. Agren, 1988 et J. Agren et al., 1995

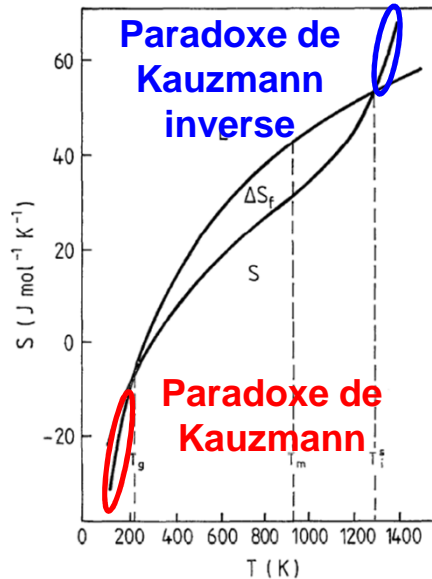


Fig. 2: The entropy of liquid and crystalline Al as a function of temperature in the stable and metastable region. ΔS_f denotes the entropy of fusion. Reproduced from /88Fec/.

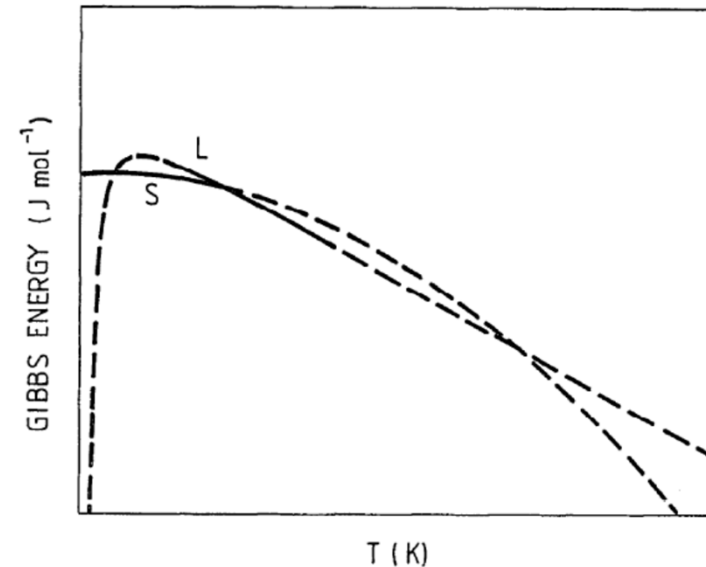


Fig. 1: Schematic diagram of Gibbs energy as a function of temperature for liquid and solid phases. Solid part of curves represent experimental data whereas dashed parts are obtained by extrapolation. The curves intersect at the normal melting point and at two temperatures yielding artificial phase stability.

Paradoxe de Kauzmann

Un liquide surfondu a très basse température présente une entropie plus faible que celle du cristal s'il se formait.

Dans un système réel, une transition vitreuse se produit à une température supérieure à la température de Kauzmann. Le paradoxe est ainsi évité car le verre a quasiment la même entropie que le solide cristallin.

Ces phénomènes sont liés à des problématiques d'extrapolation.

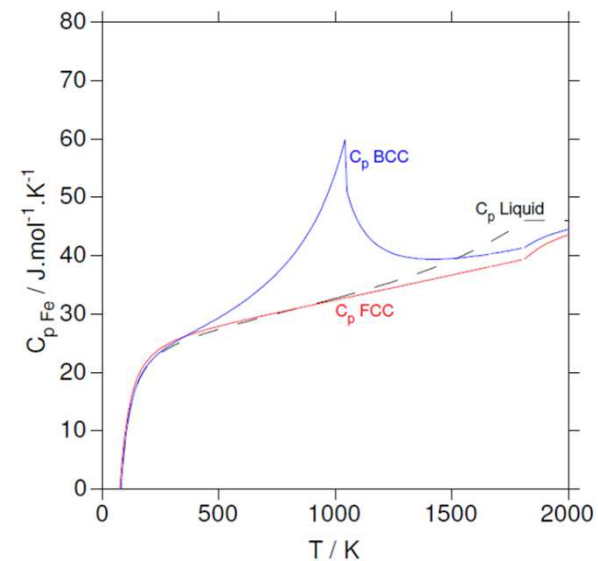
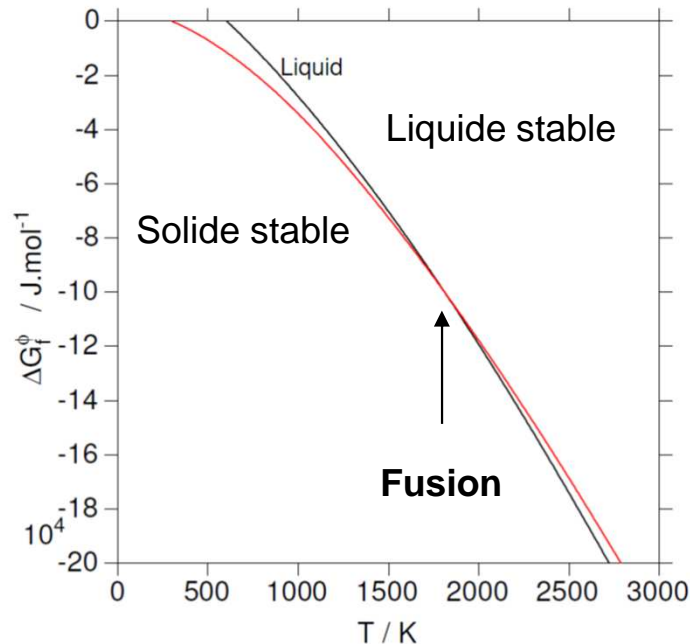
Description du « two state model » selon J. Agren, 1988 et J. Agren et al., 1995

Méthodologie SGTE

Dans les bases SGTE (unaire), Dinsdale propose que $C_p(\text{liq}) - C_p(\text{sol}) = 0$ à $0.5 T_{\text{fus}}$ et à $1.5 T_{\text{fus}}$

Cette approche permet d'éviter que les courbes d'enthalpie libre solide/liquide se croisent plusieurs fois : apparition de liquide basse température et solide haute température

Ce formalisme corrige des paradoxes de Kauzmann et Kauzmann inverse



Le problème de cette méthode est qu'elle prédit des valeurs de C_p qui sont irréalistes dans les domaines extrapolés

Description du « two state model » selon J. Agren, 1988 et J. Agren et al., 1995

Solidification en amorphe par le two state model

L'objectif de ce modèle est de prédire la phénoménologie du comportement thermodynamique des liquides à la fois vers les hautes et basses températures

Lorsque la température décroît, les propriétés du liquide approchent celles du cristal

Le liquide subit une baisse progressive de l'entropie et subit une « mise en ordre » progressive, appelée « **solidification amorphe** »

Dans un liquide (métallique pur), la majeure partie des atomes possèdent des degrés de libertés transitionnels (mobilité dans tout le système) alors qu'ils ne sont que vibrationnels dans un cristal, la différence d'entropie entre ces deux états vaut R .

Le two state model considère la perte progressive de degrés de liberté transitionnels ; les atomes peuvent avoir un état « liquid-like » ou « solid-like »

De ce fait, un paramètre d'ordre ξ est introduit dans la fonction d'enthalpie libre du liquide pour considérer la fraction d'atome dans l'état « liquid-like »

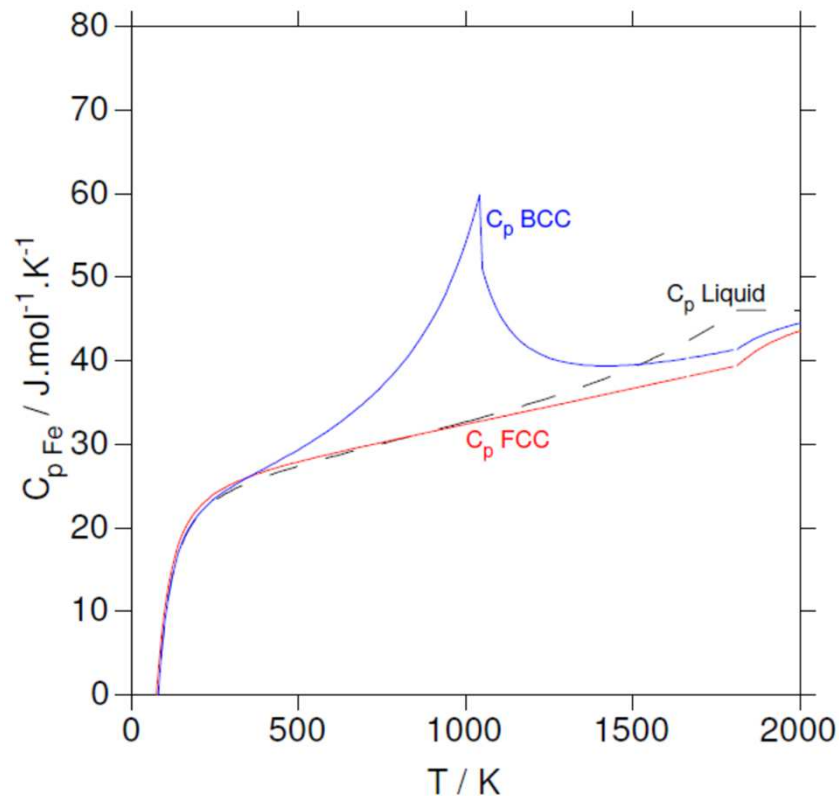
$$G_m^L = (1-\xi) {}^oG_m^{sol} + \xi {}^oG_m^{liq} + RT\{\xi \ln \xi + (1-\xi) \ln(1-\xi)\} \quad 5.1$$

where ${}^oG_m^{sol}$ and ${}^oG_m^{liq}$ are the molar Gibbs energy if all the atoms were in the solid-like state and liquid-like state respectively. The equilibrium value of ξ at a given temperature is the value that minimises the above expression.

Cas du Fer pur

Modeling of Thermodynamic Properties for Bcc, Fcc, Liquid, and Amorphous Iron

Qing Chen and Bo Sundman



Une des difficultés de la modélisation des phases liquides ou amorphes réside dans la description des C_p , souvent considérés constants à haute température

Des études expérimentales sur les phases liquides montrent que le C_p de métaux à bas points de fusion tendent vers $2R$

Les méthodes de calcul à l'échelle atomique montrent que l'enthalpie des liquides est quasi linéaire au-dessus du point de fusion

Ces valeurs quasi constantes de C_p sont expliquées par la compétition entre les évolutions de l'expansion thermique et du module de cisaillement

Modeling of Thermodynamic Properties for Bcc, Fcc, Liquid, and Amorphous Iron

Qing Chen and Bo Sundman

Cas du Fer pur

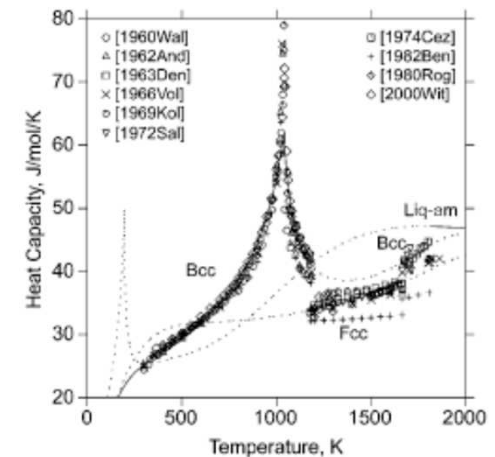
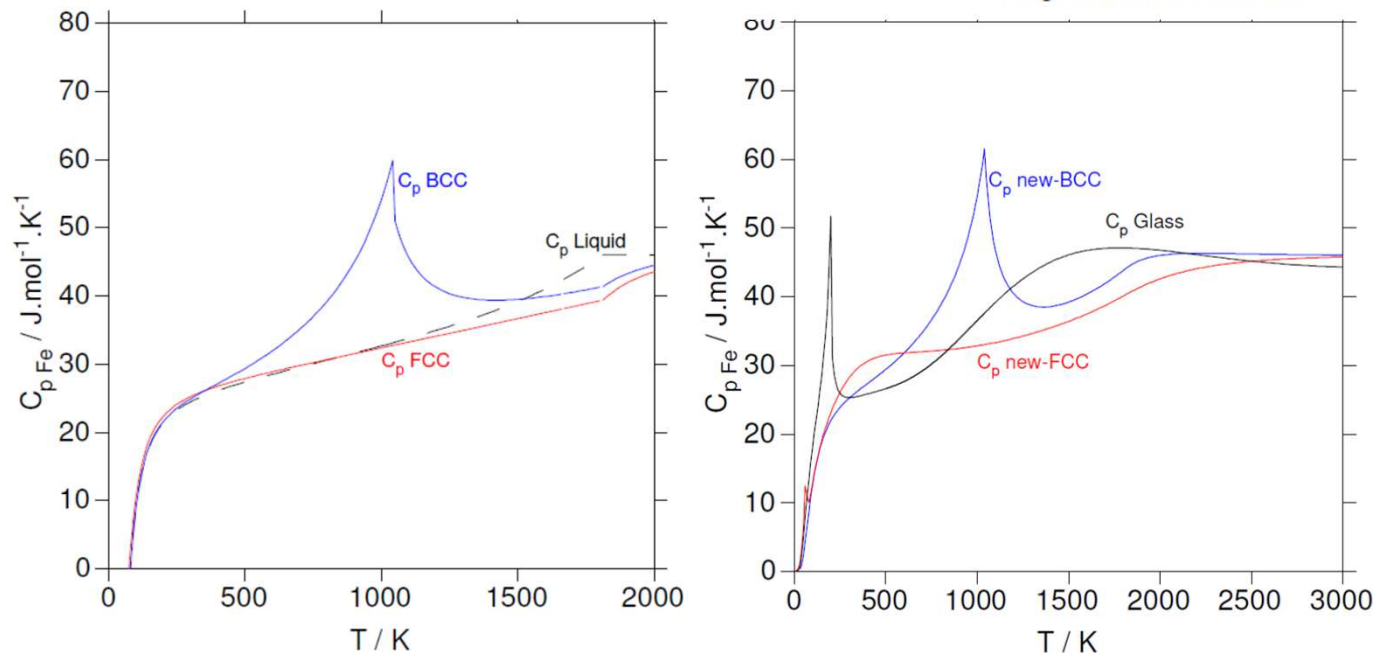


Fig. 5 Comparison between the calculated and experimental heat capacity of iron above room temperature

Les C_p ont été revus pour les phases du Fer pur : cette modélisation remplace les valeurs de C_p constants communément employés en modélisation Calphad.

A haute température, le C_p de la phase BCC tend très progressivement vers celui du liquide

Le C_p des phases liquide/amorphe sont traités selon une approche de « two state model »

Ce modèle permet de considérer dépendance du C_p à la température, utile pour les phases sensibles à l'amorphisation

CONCLUSION

Thermodynamique des amorphes

Modélisation des systèmes “amorphes” dans Calphad

Pour modéliser la transition vitreuse (L→Am) comme une transition du 2nd ordre, la fonction d'enthalpie libre de la phase amorphe doit être formalisée de telle sorte que les variations d'entropie ($\Delta S_{L \rightarrow Am}$) et d'enthalpie libre ($\Delta G_{L \rightarrow Am}$) deviennent nulles au-dessus de T_g

Sous T_g , $\Delta S_{L \rightarrow Am}$ tend vers le maximum d'entropie ΔS_{max} et $\Delta G_{L \rightarrow Am}$ tend vers ΔH_{max} à $T=0$ K

Modèle de Bormann

Considering a binary liquid phase the temperature dependence of the first order term in Eq. (5) is given by

$${}^0L_{A,B}^{liq} = A_0^{liq} + B_0^{liq} \cdot T + C_0^{liq} \cdot T^{-1} \quad (7)$$

where the last term ($C_0^{liq} T^{-1}$) corresponds to the excess specific heat contribution; it can easily be demonstrated that it yields a specific heat proportional to T^{-2} . The amorphous phase is described as a Redlich–Kister polynomial as well, with the same number of coefficients as for the liquid phase, except for the absence of the excess term related to specific heat:

$${}^0L_{A,B}^{am} = A_0^{am} + B_0^{am} \cdot T. \quad (8)$$

**Ne peut pas être appliqué
quand $T \rightarrow 0$ K**

Approche de Shao Transition Magnétique (T Curie)

$$\Delta G^{liq \rightarrow am} = -RT \ln(1 + \alpha) \cdot g(\tau) \quad (11)$$

where $\tau = T/T_g$ is the reduced temperature. $g(\tau)$ is expressed as a series expansion according to

$$g(\tau) = 1 - \left[\frac{79\tau^{-1}}{140p} + \frac{474}{497} \left(\frac{1}{p} - 1 \right) \times \left(\frac{\tau^3}{6} + \frac{\tau^9}{135} + \frac{\tau^{15}}{600} \right) \right] / D \quad \text{at } \tau > 1 \quad (12)$$

$$g(\tau) = - \left[\frac{\tau^{-5}}{10} + \frac{\tau^{-15}}{315} + \frac{\tau^{-25}}{1500} \right] / D \quad \text{at } \tau < 1$$

where p is a structure dependent parameter (for example $p = 0.40$ for b.c.c. phases) and D is given by

Association Solution Model

On the contrary, the Association Solution Model (ASM) has been applied to a number of liquid alloys [65–71]. According to this model, the short range ordered parts of the liquid phase are described as associates with a well-defined composition. The rest of the atoms are instead taken as randomly distributed.

Considering a binary A–B system and an $A_x B_y$ associate, it is assumed that n_{AxBy} moles of the associate are in equilibrium with n_A and n_B moles of free A and B atoms. The following expression is derived for the excess Gibbs free energy of the liquid phase:

$$G_m^{ex} = n_{AxBy} G_{AxBy}^0 + RT \left(n_A \ln \frac{n_A}{n} + n_B \ln \frac{n_B}{n} + n_{AxBy} \ln \frac{n_{AxBy}}{n} \right) + \frac{n_A n_B}{n} G_{A,B}^{ex} + \frac{n_A n_{AxBy}}{n} G_{A,AxBy}^{ex} + \frac{n_{AxBy} n_B}{n} G_{AxBy,B}^{ex} \quad (18)$$

**Ces modèles ont principalement été appliqués à des systèmes métalliques
(alliages ayant la capacité de former des phases amorphes : Fe-B, Cu-Zr, Ni-Zr, Cu-Mg-Y)**



Available online at www.sciencedirect.com



Intermetallics 11 (2003) 1293–1299

www.elsevier.com/locate/intermet

Intermetallics

JOURNAL OF APPLIED PHYSICS

VOLUME 88, NUMBER 7

Prediction of amorphous phase stability in metallic alloys

G. Shao^{a)}

*School of Mechanical and Materials Engineering, University of Surrey, Guildford,
Surrey GU2 7XH United Kingdom*

(Received 31 March 2000; accepted for publication 28 June 2000)

Driving forces for crystal nucleation in Fe–B liquid
and amorphous alloys

M. Palumbo^{a)}, G. Cacciamani^{b)}, E. Bosco^{a)}, M. Baricco^{a),*}

La transition vitreuse est considérée comme une transition du 2nd ordre



Available online at www.sciencedirect.com



Intermetallics 13 (2005) 409–414

Intermetallics



www.elsevier.com/locate/intermet

Available online at www.sciencedirect.com



Computer Coupling of Phase Diagrams and Thermochemistry 32 (2008) 295–314



www.elsevier.com/locate/calphad

Glass forming ability of multi-component metallic systems

G. Shao^{*}, B. Lu¹, Y.Q. Liu², P. Tsakirooulos

Thermodynamics and kinetics of metallic amorphous phases in the
framework of the CALPHAD approach

M. Palumbo^{*}, L. Battezzati

Ces formalismes peuvent être appliqués aux oxydes

FIN
Merci de votre attention

Stéphane Gossé
Commissariat à l'énergie atomique et aux énergies alternatives
Centre de Saclay | 91191 Gif-sur-Yvette Cedex
T. +33 (0)1 69 08 97 39 | F. +33 (0)1 69 08 92 21

DEN
DPC
SCCME
LM2T

Etablissement public à caractère industriel et commercial | R.C.S Paris B 775 685 019