

Thermodynamic, structural and thermophysical properties of liquid Al-Li-Zn

Marcela Trybuła

Streszczenie

Znajomość właściwości termodynamicznych, fizykochemicznych i strukturalnych ciekłych stopów jest niezbędna do projektowania materiałów o specjalnych właściwościach i przeznaczeniu, jak np. materiały do magazynowania wodoru. Zatem wiedza dotycząca wzajemnej korelacji między owymi właściwościami jest niezbędna do usprawnienia procesów technologicznych (topienie, odlewanie), które bywają dla wielu ciekłych stopów trudne do wykonania. W tym celu, konieczna jest znajomość natury oddziaływań między atomami oraz ich wzajemnego powinowactwa.

Główny przedmiot badań stanowiły trzy ciekłe stopy trójskładnikowe Al-Li-Zn, o składzie odpowiadającym trzem fazom międzymetalicznym obecnym w układzie Al-Li-Zn w stanie stałym. Podstawę dla analiz układu trójskładnikowego stanowiły badania składających się na niego trzech stopów dwuskładnikowych (Al-Li, Li-Zn, Al-Zn).

Niniejsza praca skupia się na opisie zależności pomiędzy strukturą, a właściwościami termodynamicznymi oraz transportowymi ciekłych stopów Al-Li-Zn. Analiza tych zależności przeprowadzona została z zastosowaniem szerokiej gamy metod eksperymentalnych oraz obliczeniowych. Eksperymentalne pomiary funkcji termodynamicznych mieszania oraz cząstkowych, zostały wykonane metodą ogniów galwanicznych. Właściwości fizykochemiczne badano odpowiednio z wykorzystaniem metody wypływu cieczy przez otwór na dnie naczynia (ang. Draining Crucible method, DC). Wśród zastosowanych metod obliczeniowych można wymienić symulacje dynamiki molekularnej klasycznej i ab initio (MD oraz AIMD). Charakterystyka chemicznego uporządkowania bliskiego zasięgu została przeprowadzona poprzez wyznaczenie parametru bliskiego zasięgu (CSRO) z obliczeń ab initio. Natomiast topologię lokalnego rozkładu atomów zbadano za pomocą metod: analizy najbliższych sąsiadów (ang. Common Neighbour Analysis, CNA) oraz wielościanów Voronoia (ang. Voronoi, Analysis, VA). Analiza właściwości fizykochemicznych została wzbogacona o dane uzyskane z obliczeń modelami półempirycznymi.

Analizy właściwości termodynamicznych i fizykochemicznych ciekłych stopów Al-Li-Zn, przeprowadzone w oparciu o opracowane w ramach niniejszej pracy parametry oddziaływania trójskładnikowego ujawniła silną stabilizację fazy ciekłej stopów Al-Li-Zn w obszarze bogatym w Al. Natomiast szczegółowa analiza trójwymiarowej struktury ciekłych stopów trójskładnikowych, obejmująca CNA i VA, pozwoliła zaobserwować zwiększony udział uporządkowania bliskiego zasięgu o charakterze ikozaedrycznym (ISRO), cechującego się pięciokrotną symetrią, dla dwóch faz międzymetalicznych. Analogiczne wnioski zostały wyciągnięte dla badanych stopów dwuskładnikowych posiadających w stanie stałym fazy międzymetaliczne. Analiza CNA i VA przeprowadzona dla stopów dwuskładnikowych umożliwiła dokładnie scharakteryzować uporządkowanie bliskiego zasięgu jak również pozostaje w zgodności z analizą termodynamiczną i fizykochemiczną. Analogiczne wnioski wynikają z zbadanej zależności między właściwościami transportowymi a strukturą badanych ciekłych trójskładnikowych stopów.

Przeprowadzone badania w rezultacie dały spójny i dokładny opis fazy ciekłej stopów Al-Li-Zn w zakresie właściwości fizykochemicznych, termodynamicznych i strukturalnych.

Abstract

The knowledge of thermodynamic, physicochemical and structural properties of liquid alloys is crucial for the design of advanced materials like hydrogen storage alloys. Therefore, understanding the relationships between these properties is necessary for the improvement of technological processes such as casting or melting, which for many alloys are difficult to perform. To achieve this, the knowledge of interactions between atoms and their mutual affinity is needed.

The main subject of the research were three liquid ternary Al-Li-Zn alloys of compositions corresponding to three intermetallic phases present in the solid state of the Al-Li-Zn system. Foundation for analysis of the ternary system was laid by the investigation of three constituent binaries: Al-Li, Li-Zn and al-Zn.

This thesis focuses on describing the relationship between structure and thermodynamic, and transport properties of the selected liquid Al-Li-Zn alloys. This relationship was analyzed using a wide variety of experimental and computational methods. Experimental measurements of thermodynamic functions were performed using the galvanic cell method. Physicochemical properties were investigated using the draining crucible method (DC). Within the computational methods applied, classical and ab initio molecular dynamics simulations can be mentioned. Chemical short-range order characteristics was obtained by computing the short-range order

parameter from ab initio molecular dynamics results. The topology of local atom arrangement was investigated using the Common Neighbor Analysis (CNA) and Voronoi Analysis (VA). Physicochemical properties analysis was supplemented by the data obtained using semi-empirical models.

The analyses of thermodynamic and physicochemical properties of liquid Al-Li-Zn alloys, performed using ternary interaction parameters developed within this thesis revealed strong stabilization of the liquid phase in the Al-rich range. Whereas, a detailed analysis of three-dimensional structure of the investigated liquid ternary alloys, including CNA and VA, allowed to observe an increase in icosahedral short-range order (ISRO), displaying five-fold symmetry, for two intermetallic phase compositions. Analogous conclusions were drawn for the investigated binary alloys possessing intermetallic phases in the solid state. CNA and VA analyses allowed to precisely characterize the short-range ordering as well as it was compatible with thermodynamic and physicochemical analyses. Similar conclusions were drawn from the investigation of relationship between transport properties and the structure of the investigated liquid ternary alloys.

The studies performed gave a coherent and detailed description of Al-Li-Zn alloys liquid phase, including physicochemical, thermodynamic and structural properties.

[Recenzja prof. J. Romanowskiej](#)

[Recenzja prof. M. Warzechy](#)