Modellizzazione termodinamica di fasi metalliche ordinate

G. Cacciamani

La modellizzazione termodinamica e la ottimizzazione dei sistemi intermetallici mediante l'approccio Calphad possono agevolare l'impiego dei diagrammi di stato come utile strumento in fase di progettazione, impiego e smaltimento dei materiali, in particolare metallici. L'approccio Calphad infatti, se per i sistemi a due o tre componenti si configura soprattutto come metodologia di ottimizzazione, per quelli di ordine superiore diventa un sempre più efficace metodo di previsione.
Nel presente articolo, dopo una breve illustrazione delle linee generali del processo di ottimizzazione termodinamica secondo l'approccio Calphad, vengono discussi i metodi di modellizzazione termodinamica delle fasi nell'ambito del "Compound Energy Formalism", con particolare riguardo alle fasi solide ordinate. Una attenta analisi cristallochimica che faccia particolare riferimento allo stato di coordinazione dei diversi costituenti all'interno del reticolo cristallino può fornire le basi per la selezione del più appropriato modello a sottoreticoli. Da questo punto di vista risulta particolarmente utile la definizione di "Atomic Environment Type" (AET) in base alla quale i diversi tipi strutturali possono essere classificati e raggruppati. Si propone infatti che, nel caso di fasi ordinate a struttura anche complessa, si possa fare riferimento agli AET, più che alle posizioni di Whyckoff (PW), per stabilire il più appropriato modello a sottoreticoli per ogni fase. Si mette inoltre in evidenza come una modellizzazione termodinamica che tenga conto delle relazioni ordine/disordine, peraltro già introdotta da tempo, possa essere estesa a più ampie famiglie di fasi strutturalmente correlate.

Parole chiave: modellizzazione termodinamica, CALPHAD, fasi metalliche ordinate

INTRODUZIONE

La progettazione e la preparazione dei materiali, il loro impiego ed infine il loro riciclaggio e smaltimento richiedono una dettagliata conoscenza delle proprietà costituzionali tra le quali, in particolare, la stabilità delle fasi e gli equilibri che intervengono al variare delle condizioni ambientali alle quali i materiali stessi sono sottoposti.
I diagrammi di stato rappresentano in modo completo e conciso tali informazioni, motivo per cui sono ampiamente usati in diversi campi: dalle leghe ai ceramici, dai semiconduttori alle miscele saline, ecc.
La loro applicazione a materiali reali é tuttavia ostacolata da due principali difficoltà:

1) i diagrammi di stato rappresentano condizioni di equilibrio mentre molti materiali reali sono ottenuti ed impiegati in condizioni metastabili;
2) le difficoltà di interpretazione e, soprattutto, di determinazione sperimentale crescono rapidamente con il numero di componenti del materiale (é già critica la determinazione di diagrammi di stato a 3-4 componenti), mentre i materiali reali (le leghe specialmente) raramente contengono meno di 5-6 costituenti.

L'approccio CALPHAD contribuisce a ridurre tali difficoltà perché permette di calcolare agevolmente gli equilibri di fase anche in sistemi multi-componenti e fornisce le basi termodinamiche per la successiva modellizzazione cinetica che può permettere di ottenere una simulazione del comportamento di materiali reali.

Gabriele Cacciamani
Dipartimento di Chimica e Chimica Industriale - Università di Genova, GENOVA

L'APPROCCIO CALPHAD

L'approccio CALPHAD [1] é stato introdotto all'inizio degli anni '70 da L Kaufman [2] e successivamente sviluppato da diversi autori [3-8]. Esso può essere schematicamente rappresentato dal diagramma a blocchi riportato in Fig. 1, costituito da quattro passi principali e da un meccanismo di feedback.

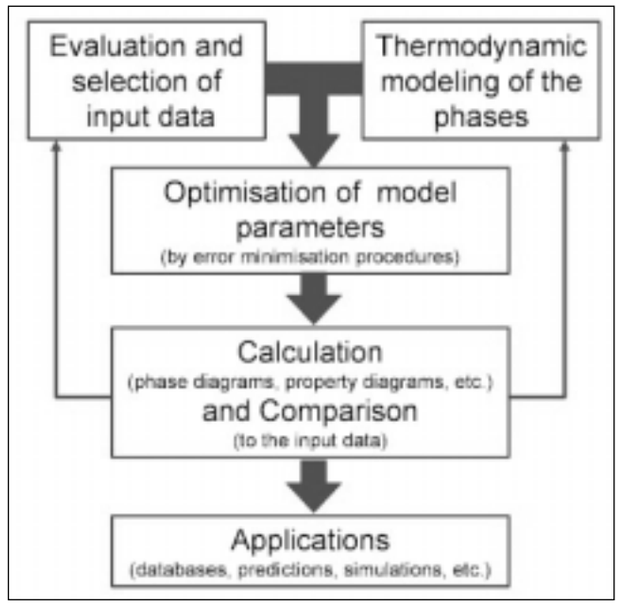

Fig.1: Rappresentazione schematica dell'ottimizzazione termodinamica secondo l'approccio Calphad

Fig.1: Schematic representation of the thermodynamic optimisation according to the Calphad approach

Nel suo complesso consiste nella determinazione della funzione energia libera di Gibbs (ossia della sua espressione in funzione delle variabili di stato: pressione, temperatura, composizione, ...) di ognuna delle fasi che intervengono nel sistema preso in esame. Una volta note le funzioni G(P,T,x) per ogni fase é possibile calcolare gli equilibri e quindi il diagramma di stato. Ciò costituisce il cosiddetto processo di ottimizzazione. I risultati ottenuti possono quindi essere utilizzati per il calcolo di grandezze termodinamiche ed equilibri tra loro consistenti, per l'implementazione di database, per la descrizione e per la previsione del comportamento di sistemi complessi.

Più in dettaglio, i passi del processo di ottimizzazione comprendono:

1) *La modellizzazione termodinamica delle fasi*, ossia la scelta, per ogni fase, della espressione funzionale di G(P,T,x) fisicamente più significativa. E' infatti possibile esprimere la dipendenza di G dalle variabili di stato, in particolare dalla composizione, in diversi modi, a seconda delle ipotesi che si adottano circa le modalità di interazione tra le diverse specie costituenti la fase. In ogni caso G dipenderà, oltre che dalle variabili di stato, da un certo numero di parametri empirici che dovranno essere valutati sulla base di un certo numero di informazioni sperimentali. Tanto più l'espressione di G è fisicamente fondata, tanto più saranno affidabili sue estrapolazioni al di fuori degli intervalli (di composizione, temperatura, ecc.) entro i quali può essere confrontata con dati sperimentali.
2) *La raccolta e selezione dei dati* da usare per valutare i parametri empirici che compaiono nelle espressioni delle energie libere delle fasi. Tutte le informazioni che possono essere più o meno direttamente correlate all'energia libera delle fasi devono essere utilizzate: tipici esempi possono essere valori di energia libera stessa o di altre grandezze termodinamiche, equilibri di fase, ecc. La loro origine sarà, nella maggior parte dei casi, di tipo sperimentale, ma può essere utile usare anche risultati di calcoli teorici basati sia su metodi ab-initio che su modelli semi-empirici. Un aspetto particolarmente delicato é la valutazione critica dell'attendibilità di ognuno dei dati impiegati e la conseguente assegnazione di un opportuno peso relativo ad ognuno di essi.
3) *La ottimizzazione dei parametri empirici* attraverso la risoluzione, con metodi di minimizzazione degli errori, del sistema di equazioni che correlano i dati selezionati al passo 2) con le funzioni energia libera delle fasi adottate al passo 1). Nonostante siano disponibili pacchetti software dedicati, é di fatto spesso necessario ricorrere a procedure di tipo "trial and error" per ottenere una soddisfacente ottimizzazione del sistema.
4) L'ultimo passo consiste nella *valutazione dei risultati dell'ottimizzazione* tramite il confronto tra grandezze ed equilibri calcolati e grandezze ed equilibri noti per altra via. Tale controllo deve inoltre comprendere una verifica della consistenza tra la descrizione del sistema in esame e quella di altri sistemi aventi componenti in comune. Un eventuale esito negativo, dovuto sia ad una insufficienza di dati in ingresso (e, conseguentemente, ad una insoddisfacente valutazione dei parametri empirici), sia alla inadeguatezza dei modelli termodinamici adottati, comporta la necessità di ripercorrere il processo di ottimizzazione ripartendo dal passo 1) o 2).

Una volta ottenuta una soddisfacente descrizione termodinamica del sistema in esame, questa può essere impiegata per varie applicazioni, può contribuire alla implementazione di database per la descrizione o previsione di sistemi più complessi, può essere impiegata come dato di ingresso in programmi di simulazione cinetica, ecc.

Uno degli aspetti più attraenti dell'approccio CALPHAD sta nel fatto che, all'aumentare del numero di componenti del sistema, tende a diminuire il numero di nuovi parametri empirici necessari per ottenere una soddisfacente descrizione delle funzioni energia libera delle fasi. In altri termini, se l'ottimizzazione di sistemi binari può richiedere la valutazione di un numero relativamente elevato di parametri (e, conseguentemente, un numero elevato di dati sperimentali), l'ottimizzazione di un sistema ternario può richiedere l'introduzione di un numero limitato di nuovi parametri (oltre a quelli già valutati per i sotto-sistemi binari componenti) e conseguentemente un numero relativamente limitato di nuovi dati sperimentali. In sostanza, all'aggiunta dell'ennesimo componente, l'energia libera di una fase può essere sempre più soddisfacentemente espressa come combinazione delle energie libere della fase stessa nei sistemi a n-1 componenti, senza l'ulteriore aggiunta di nuovi termini (e nuovi parametri empirici). Grazie a questo comportamento si può dire che l'approccio CALPHAD per i sistemi a 2-3 componenti si configura essenzialmente come un metodo di ottimizzazione, mentre per quelli a più componenti assume sempre più le caratteristiche di un metodo di previsione, quindi particolarmente interessante per lo sviluppo di materiali di interesse tecnologico.

IL "COMPOUND ENERGY FORMALISM" (CEF)

La modellizzazione termodinamica delle fasi é certamente uno dei punti cruciali nell'intero approccio CALPHAD in quanto la maggior o minore fondatezza dei modelli impiegati condiziona la capacità predittiva del metodo. Nel seguito l'attenzione verrà focalizzata sulla dipendenza di G dalla composizione, ossia sulla sua dipendenza dalle quantità relative delle diverse specie presenti nel sistema e da come esse interagiscono tra loro.

Tale dipendenza é spesso espressa attraverso il "Compound Energy Formalism". Esso consiste nel presupporre che le diverse specie che costituiscono una fase (atomi neutri, ioni, vacanze, ecc.) siano distribuite in uno o più sottoreticoli (siano essi reali, nel senso cristallografico del termine, o fittizi) e che in ognuno di questi possano avere un diverso tipo di interazione che a sua volta può dipendere, oltre che dalla composizione nel sottoreticolo stesso, anche dallo stato di occupazione degli altri sottoreticoli.

Da un punto di vista più formale si può ricordare che, in generale, l'energia libera di Gibbs di una fase può essere espressa come la somma di tre termini: uno di riferimento, uno di miscela ideale ed uno di miscela di eccesso:

$$G^{\varphi} = {}^{ref}G^{\varphi} + {}^{id}G^{\varphi} + {}^{ex}G^{\varphi}$$

Nel semplice caso di una soluzione binaria sostituzionale disordinata, nella quale cioè i componenti A e B si sostituiscono reciprocamente in modo perfettamente casuale i tre addendi assumono la forma:

$${}^{ref}G^{\varphi} = x_A\, G_A^{\varphi} + x_B\, G_B^{\varphi} \qquad (1a)$$

$${}^{id}G^{\varphi} = R\,T\,[x_A \ln(x_A) + x_B \ln(x_B)] \qquad (1b)$$

$${}^{ex}G^{\varphi} = x_A\, x_B\, \Sigma_{\nu}\, {}^{\nu}L_{A,B}^{\varphi}\, (x_A - x_B)^{\nu} \qquad (1c)$$

dove $\Sigma_{\nu}\, {}^{\nu}L_{A,B}^{\varphi}\, (x_A - x_B)^{\nu}$ è una serie polinomiale i cui coefficienti ${}^{\nu}L_{A,B}^{\varphi}$ (eventualmente dipendenti dalla temperatura) contengono i parametri empirici da valutare durante l'ottimizzazione.

In termini di sottoreticoli le espressioni (1) corrispondono alla miscela casuale di tutti i componenti in un unico sottoreticolo (A,B), ossia al caso in cui non esistano siti distinguibili da altri per quanto riguarda l'interazione tra i componenti della fase. Come esempi di fasi di questo tipo, oltre ovviamente alle soluzioni liquide, si possono citare le soluzio-

Phase type	Sublattice model	Examples	
Substitutional random solution	(A,B)	fcc (Co,Ni):	(Co,Ni)
Stoichiometric compound	$(A)_u(B)_v$	Al_3Ni:	$(Al)_3(Ni)_1$
Interstitial solution	$(A)_u(B,Va)_v$	bcc (Fe,N):	$(Fe)_1(N,\underline{Va})_3$
Substitutional ordered solution	$(A,B)_u(A,B)_v$	$MgCu_2$:	$(Cu,\underline{Mg})_1(\underline{Cu},Mg)_2$
Ionic crystal	$(Cations)_u(Anions)_v$	spinel:	$(\underline{Mg}^{2+},Al^{3+})_1(Mg^{2+},\underline{Al}^{3+})_2(O^{2-})_4$
Semiconductor with point defect	$(A,B,B^+)(A,A^-,B)(Va,e^-)(Va,h^+)$	GaAs:	$(\underline{As},Ga,Ga^+)(As,As^-,\underline{Ga})(\underline{Va},e^-)(\underline{Va},h^+)$

Tab. 1: Esempi di modelli a sottoreticoli usati per la descrizione termodinamica di diversi tipi di fasi.

Tab. 1: Examples of sublattice models adopted for the thermodynamic description of different phases.

ni solide terminali, tipicamente disordinate.
Il caso diametralmente opposto é costituito dai composti stechiometrici, nei quali si può invece presupporre che ogni componente occupi siti reticolari ben definiti e che non ci sia alcuna possibilità di sostituzione tra atomi diversi nello stesso sito. In termini di sottoreticoli ciò equivale a dire che ci sono almeno tanti sottoreticoli quanti componenti e che ogni sottoreticolo é occupato da un solo componente. In questo caso l'energia libera di Gibbs di un composto binario A_uB_v (sottoreticoli $(A)_u(B)_v$) può essere espressa come:

$$^{ref}G^{\varphi} = u/(u+v)\, G_A^{SER} + v/(u+v)\, G_B^{SER} + L_{A:B}^{\varphi} \qquad (2a)$$

$$^{id}G^{\varphi} = 0 \qquad (2b)$$

$$^{ex}G^{\varphi} = 0 \qquad (2c)$$

dove i primi due addendi della (2a) fissano lo stato di riferimento ed il terzo corrisponde all'energia libera di formazione del composto stesso a partire dagli elementi componenti nello stato di riferimento standard. $L_{A:B}^{\varphi}$ può dipendere dalla temperatura e contiene i parametri empirici da valutare nel processo di ottimizzazione. I termini di miscela (2b) e (2c) sono ovviamente nulli.
Molte fasi intermetalliche presentato tuttavia più o meno ampi intervalli di solubilità attorno ad una stechiometria di riferimento. In questi casi si può assumere che diversi siti reticolari siano presenti e che in ognuno di essi sia possibile una più o meno ampia sostituzione degli occupanti preferenziali da parte di altre specie. Ciò permette di modellizzare vari fenomeni (quali atomi interstiziali, atomi in anti-sito, lacune, ecc.) spesso all'origine della solubilità. Alcuni esempi di applicazione del CEF alla modellizzazione di diversi tipi di fasi sono riportati in Tabella 1.
Nel semplice caso di una fase binaria in cui sia ammessa la sostituzione tra atomi A e B nello stesso sottoreticolo (in cui cioè siano presenti due sottoreticoli $(A,B)_u(A,B)_v$ il primo preferenzialmente occupato da A, ma che può ospitare anche B; il secondo preferenzialmente occupato da B, ma che può ospitare anche A), l'energia libera di Gibbs può essere espressa come:

$$^{ref}G^{\varphi} = y_A'\, y_A''\, G_{A:A}^{\varphi} + y_A'\, y_B''\, G_{A:B}^{\varphi} + y_B'\, y_A''\, G_{B:A}^{\varphi} + y_B'\, y_B''\, G_{B:B}^{\varphi} \qquad (3a)$$

$$^{id}G^{\varphi} = R\,T\,\{u/(u+v)\,[y_A'\ln(y_A') + y_B'\ln(y_B')] + v/(u+v)\,[y_A''\ln(y_A'') + y_B''\ln(y_B'')]\} \qquad (3b)$$

$$\begin{aligned} ^{ex}G^{\varphi} = {} & y_A'\, y_B'\, y_A''\, \Sigma_\nu\, {}^{\nu}L_{A,B:A}^{\varphi}\,(y_A' - y_B')^{\nu} + \\ & + y_A'\, y_B'\, y_B''\, \Sigma_\nu\, {}^{\nu}L_{A,B:B}^{\varphi}\,(y_A' - y_B')^{\nu} + \\ & + y_A'\, y_A''\, y_B''\, \Sigma_\nu\, {}^{\nu}L_{A:A,B}^{\varphi}\,(y_A'' - y_B'')^{\nu} + \\ & + y_B'\, y_A''\, y_B''\, \Sigma_\nu\, {}^{\nu}L_{B:A,B}^{\varphi}\,(y_A'' - y_B'')^{\nu} \\ & + y_A'\, y_B'\, y_A''\, y_B''\, \Sigma_\nu\, {}^{\nu}L_{A,B:A,B}^{\varphi}\,(y_A' - y_B')^{\nu}\,(y_A'' - y_B'')^{\nu} \end{aligned} \qquad (3c)$$

Nelle (3) y_I' e y_I'' rappresentano le frazioni di sito occupate dall'elemento I rispettivamente nel primo e nel secondo sottoreticolo. Se $y_I' \neq y_I''$ il diverso stato di occupazione rende i due sottoreticoli distinguibili e la fase si dice ordinata. Se invece $y_I' = y_I'' = x_I$ i due sottoreticoli diventano indistinguibili, la fase si dice disordinata e anche le espressioni (3) si semplificano e diventano equivalenti alle (2).
Nella (3a) i vari termini $G_{I:J}^{\varphi}$ hanno la stessa forma delle (2a); corrispondono cioè alle energie libere di formazione di tutti i composti stechiometrici (stabili o metastabili) risultanti da tutte le possibili combinazioni dei diversi elementi nei diversi sottoreticoli. Sia i termini $G_{I:J}^{\varphi}$ della (3a) che i vari L della (3c) contengono quindi parametri empirici da ottimizzare.
A questo punto è facile immaginare la generalizzazione delle (3) a fasi a più componenti e più sottoreticoli.
Uno dei principali problemi legati all'uso del CEF è costituito dalla veloce proliferazione di termini di riferimento (del tipo di quelli presenti nell'espressione (3a)) e di termini di interazione (del tipo di quelli presenti nell'espressione (3c)) al crescere del numero di componenti e del numero di sottoreticoli. I primi inoltre corrispondono spesso alle energie libere di composti stechiometrici fittizi (metastabili) per i quali ovviamente nessun dato sperimentale diretto è disponibile; i secondi possono essere valutati sulla base di informazioni sperimentali, ma spesso non sono del tutto indipendenti dai primi.
E' pertanto importante, per evitare una inutile proliferazione di parametri empirici di difficile valutazione, ridurre al minimo il numero di sottoreticoli impiegati nella modellizzazione di una fase, pur preservando la fondatezza fisica del modello. Nel seguito verranno illustrati alcuni criteri recentemente proposti [8,9] per la formulazione di modelli a sottoreticoli di fasi ordinate. Tali criteri si basano sulle caratteristiche strutturali delle fasi stesse: è pertanto utile premettere alcune considerazioni sulla descrizione della struttura cristallina delle fasi.

MODELLIZZAZIONE DI FASI ORDINATE

Una descrizione convenzionale delle strutture cristalline comprende solitamente le seguenti informazioni: sistema cristallografico, reticolo di Bravais e gruppo spaziale, parametri reticolari della cella elementare, elenco degli atomi contenuti nella cella elementare e coordinate delle loro posizioni relative al sistema cristallografico ed agli assi della cella elementare stessa. E' uso comune poi identificare una certa struttura con un nome costituito dal simbolo di Pearson seguito dal prototipo, ossia la formula del primo composto per il quale detta struttura è stata individuata. Tale descrizione è riportata a titolo di esempio in Tabella 2 per alcune fasi di Laves.
Nel caso particolare della fase $MgCu_2$ si può osservare che gli 8 atomi di magnesio contenuti nella cella occupano le posizioni di coordinate

0,0,0; 0,1/2,1/2; 1/2,0,1/2; 1/2,1/2,0; 1/4,1/4,1/4; 1/4,3/4,3/4; 3/4,1/4,3/4; 3/4,3/4,1/4.

tra loro equivalenti dal punto di vista delle operazioni di sim-

Pearson Symbol and Prototype	Space Group and Number	Lattice Parametrs (nm)	Wyckoff Positions (WP)	Coordinates x,y,z	Occupancy	Polyhedron Code	Average Polyhedron Radius (nm)	AET
cF24	Fd-3m	a=0.6990	8a	0, 0, 0	Mg	$\mathbf{12}^{5.0},\mathbf{4}^{6.0}$	0.2930	16-a
$MgCu_2$	227		16d	5/8, 5/8, 5/8	Cu	$\mathbf{12}^{5.0}$	0.2685	12-a
hP12	$P6_3/mmc$	a=0.5170	2a	0, 0, 0	Zn	$\mathbf{12}^{5.0}$	0.2824	12-a
$MgZn_2$	194	c=0.8500	4f	1/3, 2/3, .063	Mg	$\mathbf{12}^{5.0},\mathbf{4}^{6.0}$	0.3069	16-a
			6h	.830, .660, 1/4	Zn	$\mathbf{12}^{5.0}$	0.2815	12-a
hP24	$P6_3/mmc$	a=0.4805	4e	0, 0, .094	Mg	$\mathbf{12}^{5.0},\mathbf{4}^{6.0}$	0.2853	16-a
$MgNi_2$	194	c=1.5770	4f'	1/3, 2/3, .844	Mg	$\mathbf{12}^{5.0},\mathbf{4}^{6.0}$	0.2853	16-a
			4f''	1/3, 2/3, .125	Ni	$\mathbf{12}^{5.0}$	0.2613	12-a
			6g	1/2, 0, 0	Ni	$\mathbf{12}^{5.0}$	0.2614	12-a
			6h	.167, .334, 1/4	Ni	$\mathbf{12}^{5.0}$	0.2614	12-a

Tab. 2: Descrizione strutturale e della coordinazione delle tre principali fasi di Laves

Tab. 2: Structure and coordination description of the three main Laves phases

metria del gruppo spaziale Fd3m. Tali gruppi di posizioni equivalenti vengono comunemente chiamate posizioni di Wyckoff (WP per brevità) ed individuate con una lettera preceduta da un numero indicante la molteplicità (ossia il numero) di diverse coordinate equivalenti, ossia comprese nella stessa WP. Si può dire quindi che nella struttura tipo $MgCu_2$ Mg occupa la posizione 8a mentre Cu occupa la 16d.

Tutti gli atomi che in una determinata struttura occupano la stessa WP "vedono" allo stesso modo il resto del reticolo cristallino intorno a sé e, in particolare, sono caratterizzati dallo stesso poliedro di coordinazione e dalla stessa disposizione di atomi partner nei vertici di quest'ultimo. Nel nostro caso ogni atomo di Mg si trova infatti al centro di un poliedro a 16 vertici dei quali 12 occupati da Cu e 4 da Mg, mentre ogni atomo di Cu é al centro di un icosaedro (12 vertici, di cui 6 occupati da Mg e 6 da Cu stesso).

Dal punto di vista della modellizzazione termodinamica é ragionevole ipotizzare che gli atomi che occupano la stessa WP, avendo lo stesso tipo di coordinazione, avranno anche lo stesso tipo di interazione con i loro vicini. Si può insomma stabilire una sorta di corrispondenza tra WP e sottoreticoli. La fase $MgCu_2$ verrà quindi modellizzata con due sottoreticoli come

$(\underline{Mg}, Cu)\ (Mg,\underline{Cu})_2$

dove il rapporto 1:2 riflette il rapporto 8:16 tra le molteplicità delle due WP. Il range di solubilità presentato da questa fase si può pensare dovuto ad un meccanismo di sostituzione: una certa frazione di atomi Cu può occupare siti del primo sottoreticolo, caratteristico del Mg e, viceversa, una certa frazione di atomi Mg può occupare siti del secondo sottoreticolo, caratteristico del Cu.

Nelle altre due fasi di Laves riportate in Tabella 2, $MgZn_2$ e $MgNi_2$, sono rispettivamente occupate 3 e 5 diverse WP. In base a quanto detto sopra occorrerebbero quindi rispettivamente 3 e 5 sottoreticoli per modellizzarle termodinamicamente. Si può però osservare che le posizioni 2a e 6h di $MgZn_2$ e 4f" 6g e 6h di $MgNi_2$ hanno lo stesso tipo di coordinazione. Lo stesso vale per le posizioni 4e e 4f' di $MgNi_2$. Si può allora assumere come ipotesi semplificativa che gli atomi che occupano WP con stessa (o simile) coordinazione possano essere raggruppati nello stesso sottoreticolo per la modellizzazione termodinamica. Ne consegue che tutte e tre le fasi di Laves riportate in tabella saranno descritte dallo stesso modello a 2 sottoreticoli introdotto per $MgCu_2$.

Tra il 1992 ed il 1997 Daams e Villars hanno sistematicamente analizzato tutte le strutture note appartenenti ai sistemi cristallografici a più alta simmetria (cubico [10], esagonale [11], romboedrico [12] e tetragonale [13]) proprio dal

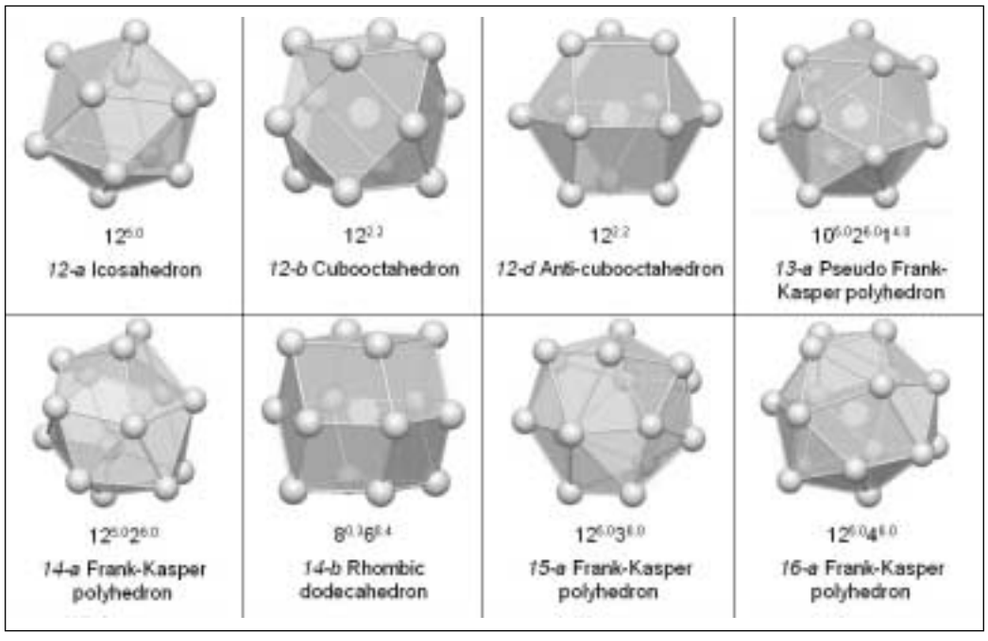

Fig.2: Alcuni tra gli AET più frequentemente presenti nelle strutture intermetalliche appartenenti ai quattro sistemi cristallografici a più alta simmetria.

Fig.2: Selection of the most frequent AET appearing in the intermetallic crystal structures belonging to the four higher symmetry crystallographic systems.

punto di vista della coordinazione. Essi hanno introdotto il concetto di "Atomic Environment Type" (AET): atomi che abbiano lo stesso poliedro di coordinazione o poliedri di coordinazione molto simili (nel senso che possono essere trasformati gli uni negli altri con piccole deformazioni) sono considerati avere lo stesso AET. Ovviamente tutti gli atomi di una stessa WP in una certa struttura hanno anche lo stesso AET, ma anche atomi appartenenti a WP diverse possono avere lo stesso AET, come per esempio indicato in Tabella 2 per le fasi di Laves appena discusse.
L'analisi sistematica condotta da Daams e Villars ha inoltre evidenziato che il numero totale di diversi AET é limitato a qualche decina (gli AET più frequenti nelle strutture intermetalliche sono riportati in Fig.2) e che nella maggior parte delle strutture note, benché complesse e caratterizzate dalla occupazione di numerose WP, sono difficilmente presenti più di 3 diversi AET contemporaneamente (si veda l'istogramma riportato in Fig.3). Se si assume quindi, come ipotesi semplificativa per la modellizzazione termodinamica, di fare riferimento agli AET più che alle WP, si può pensare di modellizzare la maggior parte delle fasi con non più di tre sottoreticoli.
Analoghe considerazioni sono state applicate, per esempio, alla fase χ (tipo α-Mn): in base ai differenti AET presenti (si vedano la Tabella 3 e la Fig.4) essa é stata modellizzata tramite 3 sottoreticoli con rapporto 5:12:12. Ovviamente in α-Mn tutti e tre sono occupati da Mn, ma esistono fasi binarie che corrispondono a diverse modalità di occupazione degli stessi sottoreticoli. Si possono citare come esempio:

$Mg_{17}Al_{12}$
che, se perfettamente ordinata, corrisponde al modello
$(Mg)_5(Mg)_{12}(Al)_{12}$

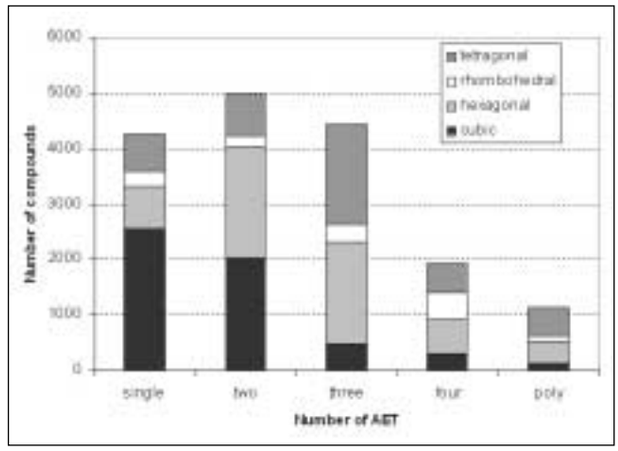

Fig.3: Numero dei composti in funzione del numero di diversi AET presenti nei relativi tipi strutturali. La distribuzione si riferisce a 16755 composti appartenenti ai quattro sistemi cristallografici a più alta simmetria.

Fig.3: Number of compounds as a function of the number of different AET present in their crystal structure type. The distribution has been obtained considering 16755 compounds belonging to the four higher symmetry crystallographic systems.

Ti_5Re_{24}
che, se perfettamente ordinata, corrisponde al modello
$(Ti)_5(Re)_{12}(Re)_{12}$

Il sistema binario Al-Mg contiene appunto $Mg_{17}Al_{12}$ mentre Er-Mg contiene la fase Er_5Mg_{24} tipo Ti_5Re_{24}: nel sistema ternario Al-Er-Mg recentemente ottimizzato [14] è stata quindi

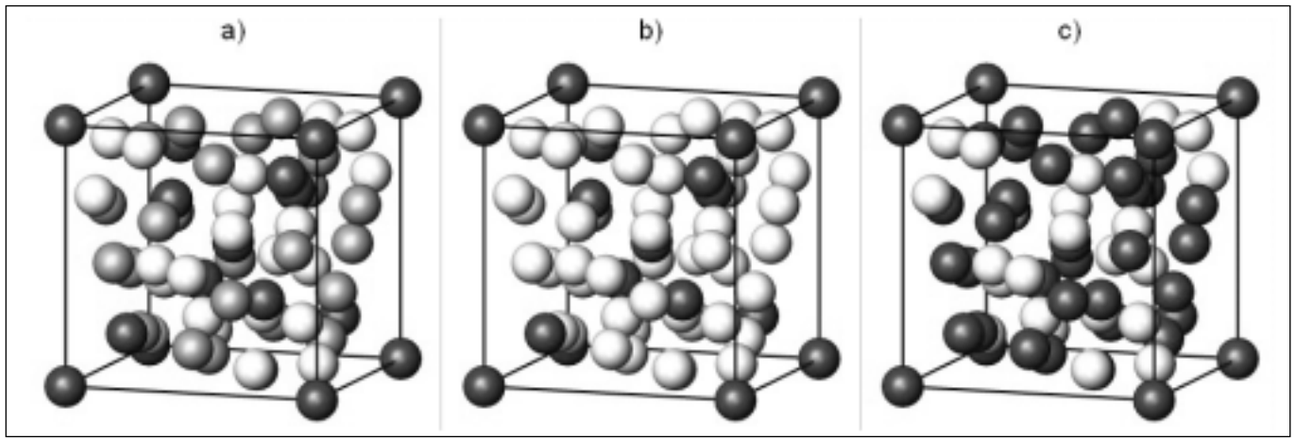

Fig.4: La cella unitaria della struttura tipo cI58-αMn e le sue varianti ordinate. In a) le diverse sfumature distinguono gli atomi con diverso AET. In b) è mostrato l'ordinamento tipo Ti_5Re_{24} (gli atomi scuri rappresentano il Ti); in c) l'ordinamento $Mg_{17}Al_{12}$ (gli atomi scuri rappresentano il Mg).

Fig.4: The unit cell of the cI58-αMn structure type and its ordered variants. In a) the different colors mark the atoms with different AET. In b) the Ti_5Re_{24} type ordering is shown (darker atoms represent Ti); in c) the $Mg_{17}Al_{12}$ ordering (darker atoms represent Mg).

Pearson Symbol and Prototype	Space Group and Number	Lattice Parametrs (nm)	Wyckoff Positions (WP)	Coordinates x,y,z	Occupancy	Polyhedron Code	Average Polyhedron Radius (nm)	AET
cI58	I(-4)3m	a=0.8894	2a	0, 0, 0	Mn	$\mathbf{12}^{5.0},\mathbf{4}^{6.0}$	0.2740	16-a
aMn	217		8c	.317,.317,.317	Mn	$\mathbf{12}^{5.0},\mathbf{4}^{6.0}$	0.2751	16-a
			24g'	.356,.356,.042	Mn	$\mathbf{8}^{5.0},\mathbf{2}^{4.1},\mathbf{2}^{3.1},\mathbf{1}^{6.0}$	0.2634	13-a
			24g"	.089,.089,.278	Mn	$\mathbf{12}^{5.0}$	0.2565	12-a

Tab. 3: Descrizione strutturale e della coordinazione del tipo strutturale cI58-aMn

Tab. 3: Structure and coordination description of the cI58-aMn structure type

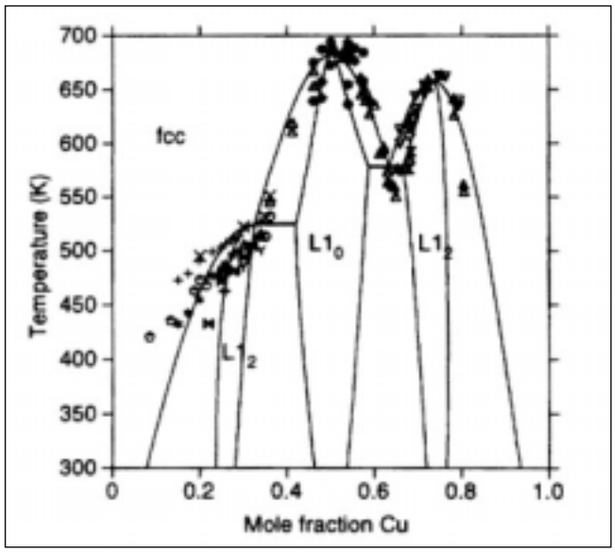

Fig.5: Ottimizzazione termodinamica del sistema Au-Cu [16] dove appaiono gli equilibri di ordinamento tra le fasi tipo cF4-Cu, cP4-AuCu$_3$ e tP4-AuCu.

Fig.5: Thermodynamic optimisation of the Au-Cu system [16] where the ordering equilibria among the cF4-Cu, cP4-AuCu$_3$ and tP4-AuCu phases appear.

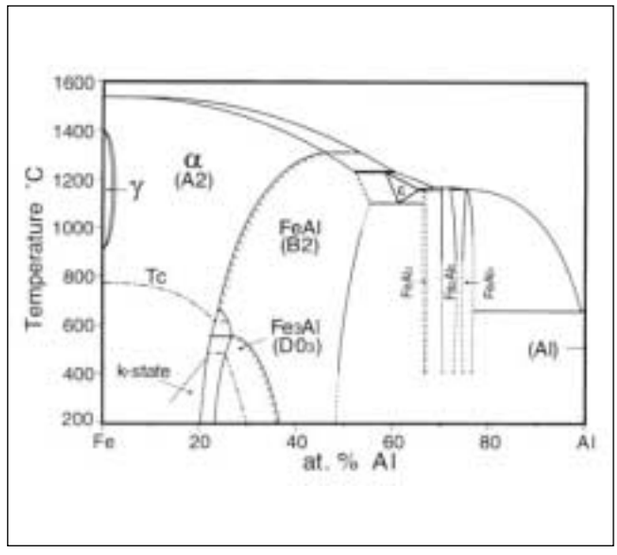

Fig.6: Ottimizzazione termodinamica del sistema Fe-Al [17] dove appaiono gli equilibri di ordinamento tra le fasi tipo cI2-W, cP2-CsCl e cF16-BiF$_3$.

Fig.6: Thermodynamic optimisation of the Fe-Al system [16] where the ordering equilibria among the cI2-W, cP2-CsCl and cF16-BiF$_3$ phases appear.

introdotta un'unica fase con modello $(Er,Mg)_5(Al,Mg)_{12}(Al,Mg)_{12}$ che è stata ottimizzata in modo da risultare stabile in due distinti intervalli di composizione prossimi rispettivamente a $Mg_{17}Al_{12}$ e Er_5Mg_{24}. Tale scelta, oltre ad essere più giustificata da un punto di vista cristallochimico, ha anche comportato una riduzione del numero di parametri empirici da valutare.

Analoghe considerazioni e suggerimenti sulla modellizzazione di fasi ordinate di struttura relativamente complessa sono riportate e più ampiamente illustrate in un lavoro recentemente pubblicato sulla rivista Calphad [9].

Esistono tuttavia casi in cui i criteri di semplificazione del modello a sottoreticoli ora presentati sono troppo grossolani e non permettono una soddisfacente riproduzione degli equilibri di fase verificati sperimentalmente. Un tipico esempio sono le fasi che, a partire da uno stesso reticolo cristallino di base, si distinguono per i diversi modi di ordinamento degli atomi.

MODELLIZZAZIONE DI RELAZIONI ORDINE/DISORDINE

E' noto che nei sistemi intermetallici possono intervenire diversi meccanismi di ordinamento. In questo contesto si considera l'ordinamento sostituzionale che si realizza quando gruppi di siti reticolari equivalenti (ossia appartenenti alla stessa WP) nella struttura disordinata assumono sistematicamente diversa occupazione. Ne consegue che tali gruppi di siti non sono più equivalenti e la nuova struttura, più ordinata, deve essere descritta diversamente. Nella nuova descri-

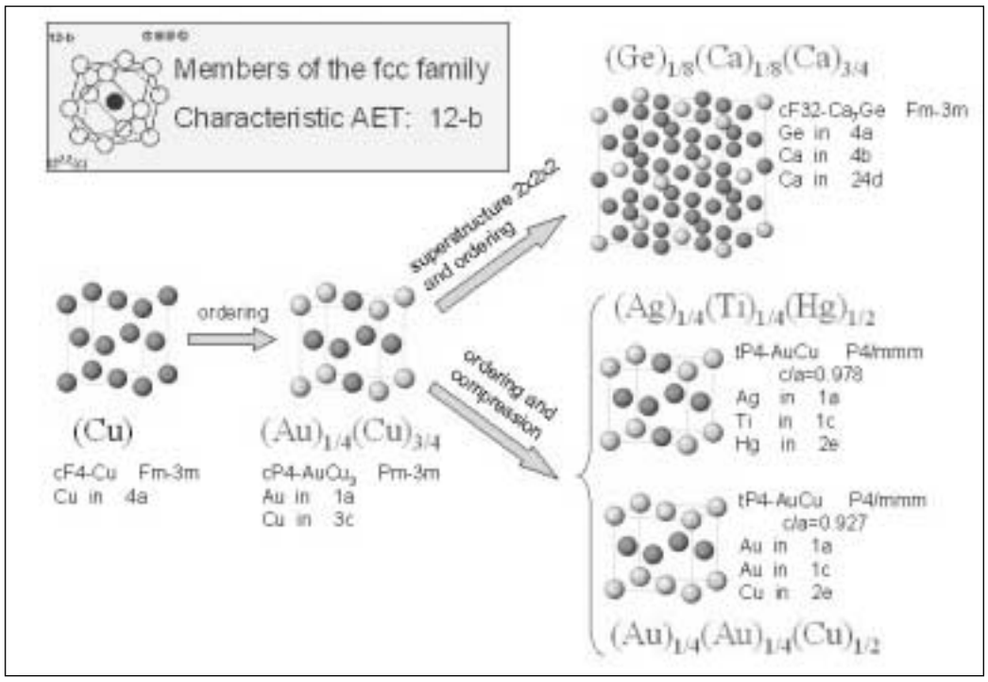

Fig.7: Esempio di alcune relazioni di ordinamento tra diverse strutture riconducibili al reticolo cubico a facce centrate. Tutti i siti reticolari sono caratterizzati dallo stesso AET 12-b.

Fig.7: Selected ordering relations among structures derived from the fcc lattice. All the lattice sites are characterised by the same AET 12-b.

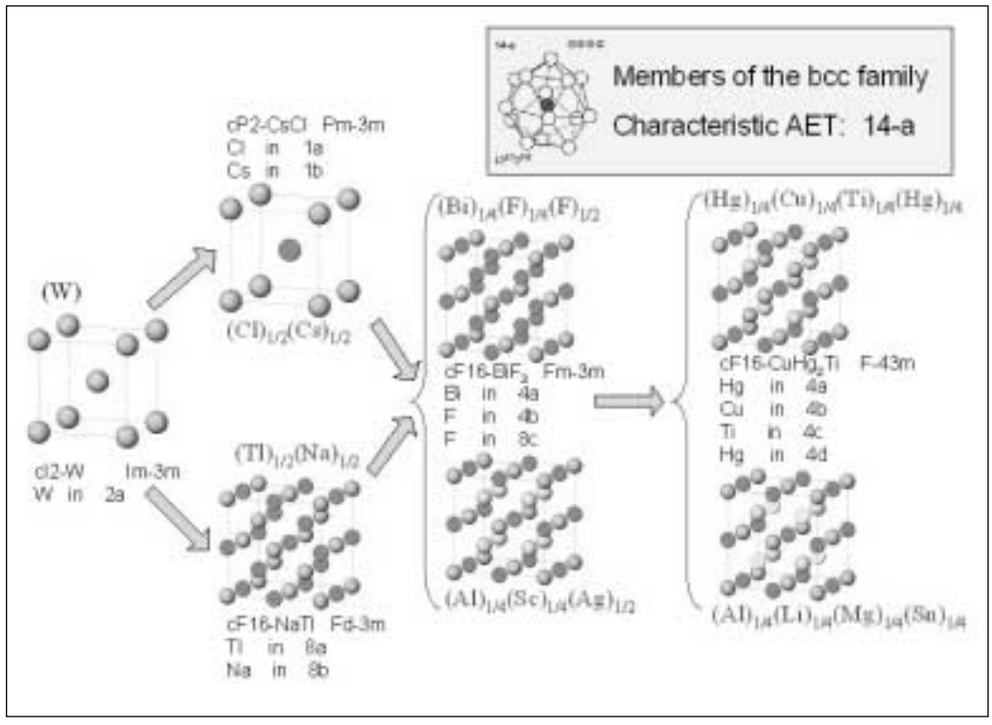

Fig.8: Esempio di alcune relazioni di ordinamento tra diverse strutture riconducibili al reticolo cubico a corpo centrato. Tutti i siti reticolari sono caratterizzati dallo stesso AET 14-a.

Fig.8: Selected ordering relations among structures derived from the bcc lattice. All the lattice sites are characterised by the same AET 14-a.

zione l'insieme di siti della WP genitrice risulta suddiviso in due nuove WP nello stesso gruppo spaziale o in un altro, a più bassa simmetria. Un tipico, ben noto esempio di ordinamento di questo genere è la formazione della struttura ordinata cP4-$AuCu_3$ a partire dalla disordinata cF4-Cu. Poiché nessun sito reticolare viene aggiunto, rimosso o spostato durante una tale trasformazione di ordinamento, ogni atomo mantiene, nella nuova struttura ordinata, lo stesso tipo di coordinazione (lo stesso AET) che aveva nella struttura disordinata. Secondo l'approssimazione illustrata nel precedente paragrafo, le nuove WP nate dall'ordinamento dovrebbero quindi rimanere unite nello stesso sottoreticolo. In altri termini fase ordinata e fase disordinata genitrice dovrebbero avere lo stesso numero di sottoreticoli. E' preferibile tuttavia adottare una modellizzazione più raffinata, che permetta, tra l'altro, di valutare parametri termodinamici correlati al fenomeno di ordinamento.

La modellizzazione termodinamica delle fasi legate da relazioni di ordinamento è stata introdotta da I. Ansara e B. Sundman [15] ed ulteriormente sviluppata da diversi autori [16]: secondo il modello proposto, due sottoreticoli nella fase ordinata devono corrispondere ad un sottoreticolo nella fase disordinata genitrice. Le due fasi sono quindi trattate come un'unica fase che può essere ordinata o disordinata a seconda dello stato di occupazione dei due sottoreticoli: identica occupazione rende i due sottoreticoli di fatto indistinguibili e rappresenta lo stato disordinato, mentre occupazioni diverse corrispondono ad uno stato ordinato, con maggiore o minor grado di ordinamento a seconda della maggiore o minore disparità di occupazione.

Dal punto di vista del calcolo, gli equilibri bifasici tra fasi ordinata e disordinata sono di fatto trattati come lacune di miscibilità all'interno di un'unica fase, il che permette di calcolare correttamente trasformazioni sia del primo che del secondo ordine nonché fenomeni critici e tri-critici. Da un punto di vista pratico, la descrizione combinata delle due fasi permette di ridurre il numero di parametri empirici indipendenti mediante l'imposizione di vincoli fisicamente significativi che contribuiscono quindi ad incrementare l'attendibilità delle estrapolazioni.

Sino ad ora tuttavia questo tipo di modellizzazione è stato applicato in un numero ristretto di casi, solo per gruppi di due o tre strutture tra loro legate da relazioni di ordinamento. Come tipici esempi di applicazione si possono citare le ottimizzazioni dei sistemi Au-Cu [17] (Fig.5) e Fe-Al [18] (Fig.6) dove é stato tenuto conto delle relazioni di ordinamento tra le fasi tipo cF4-Cu, cP4-$AuCu_3$ e tP4-AuCu, (basate sul reticolo fcc) nel primo caso, e cI2-W, cP2-CsCl e cF16-BiF_3 (basate sul reticolo bcc) nel secondo.

D'altro canto, entrambi i reticoli base, sia fcc che bcc, danno luogo a ben più ampie famiglie di strutture legate da semplici relazioni di ordinamento, qui parzialmente mostrate nelle Figure 7 e 8 rispettivamente. Può essere pertanto utile sviluppare gli attuali modelli in modo da poter tenere conto di tutte le possibili relazioni di ordinamento tra le fasi di una stessa famiglia attraverso una serie di vincoli e relazioni tra le rispettive energie libere. Ne dovrebbero risultare vantaggi sia teorici, nel senso di una più stretta correlazione tra termochimica e cristallochimica e di una incrementata capacità predittiva, che pratici, nel senso di una riduzione del numero di parametri empirici indipendenti da valutare sulla base di informazioni sperimentali.

CONCLUSIONI

Le capacità di estrapolazione e di previsione di equilibri di fase mediante l'approccio Calphad possono essere incrementate dal perfezionamento dei modelli termodinamici adottati per le singole fasi. A tale scopo è importante una attenta considerazione delle proprietà cristallochimiche delle fasi. E' stato sottolineato come, nell'ambito del "Compound Energy Formalism", la scelta dei modelli a sottoreticoli più appropriati può essere basata su una attenta analisi delle caratteristiche cristallografiche, e, in particolare, dello stato di coordinazione di ciascuna fase. Una sua descrizione in termini di "Atomic Environment Types" può essere particolarmente significativa al fine di individuare criteri cristallochimici per la selezione di modelli termodinamici adeguati alla descrizione di fasi intermetalliche ordinate di struttura anche complessa. D'altro canto, una particolare attenzione alle caratteristiche strutturali può anche permettere di individuare

famiglie di tipi strutturali tra loro legati da relazioni di ordinamento che possono essere utilmente tradotte in relazioni e vincoli tra parametri termodinamici. Ciò può comportare un incremento della significatività fisica dei modelli adottati nonché una riduzione del numero di parametri termodinamici indipendenti che devono essere valutati sulla base di informazioni di tipo sperimentale.

RIFERIMENTI

[1] N. Saunders and A.P. Miodownik, "CALPHAD (Calculation of Phase Diagrams): A Comprehensive Guide", Pergamon (Elsevier Science), 1998.
[2] L. Kaufman and H. Bernstein, "Computer Calculation of Phase Diagrams", Academic Press, New York, 1970.
[3] H.L. Lukas, E.Th. Henig and B. Zimmermann, Calphad 1, (1977) 225.
[4] I. Ansara, "Int. Met. Rev. 24(1) (1979) 20.
[5] H.L. Lukas, J. Weiss and E.Th. Henig, Calphad 6, (1982) 229.
[6] A.D. Pelton, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 87, (1983) 183.
[7] B. Sundman, B. Jansson, J.-O. Andersson, Calphad 9, (1985) 153.
[8] I. Ansara, T.G. Chart, A. Fernandez Guillermet, F.H. Hayes, U.R. Kattner, D.G. Pettifor, N. Saunders and K. Zeng, Calphad 21, (1997) 171.
[9] R. Ferro and G. Cacciamani, Calphad 26, (2002) 439.
[10] J.L.C. Daams, J.H.N. van Vucht, P. Villars, J. Alloys and Compounds 182 (1992) 1.
[11] J.L.C. Daams, P. Villars, J. Alloys and Compounds 197 (1993) 243.
[12] J.L.C. Daams, P. Villars, J. Alloys and Compounds 215 (1994) 1.
[13] J.L.C. Daams, P. Villars, J. Alloys and Compounds 252 (1997) 110.
[14] G.Cacciamani, A.Saccone, S.De Negri, R.Ferro, J. Phase Equilibria 23 (2002) 38.
[15] I. Ansara, B. Sundman, P. Willemin, Acta Metall. 36 (1988) 977.
[16] G. Cacciamani, Y.A. Chang, G. Grimvall, P. Franke, L. Kaufman, P. Miodownik, J.M. Sanchez, M. Schalin, C. Sigli, Calphad 21, (1977) 219.
[17] B. Sundman, S.G. Fries, W.A. Oates, Calphad 22, (1998) 335.
[18] O. Ikeda, I. Ohnuma, R. Kainuma, K. Ishida, Intermetallics 9, (2001) 755.

ABSTRACT

THERMODYNAMIC MODELLING OF ORDERED METALLIC PHASES

KEYWORDS:
thermodynamic modelling, Calphad, ordered metallic phases

The use of phase diagrams as a tool for the design, application and disposal of metallic materials is made easier by the thermodynamic modelling and optimisation of intermetallic systems according to the Calphad approach. This indeed may be considered an optimisation procedure for the simpler, two or three component systems, but it transforms to a predictive methodology for the more complex, higher order systems. The perdictive ability, however, depend on the selection of appropriate and physically sound thermodynamic models for the phases.
In this paper the optimisation procedure according to the Calphad approach is briefly described. Then the thermodynamic modeling of the phases according to the "Compound Energy Formalism" is discussed with particular attention to the sublattice models available for the description of ordered intermetallic phases.
The proliferation of empirical model parameters with the number of phase constituents and sublattices is evidenced. An accurate crystallo-chemical analysis with special attention to the coordination state of the different constituents in the crystal lattice may help in the selection of the best and simpler sublattice model. To this end the definition of "Atomic Environment Type" (AET) may be particularly helpful. In the paper it is suggested that, in the case of ordered intermetallic phases (also with complex crystal structure) the more appropriate sublattice models to be used in the thermodynamic optimisation may be referred to the AET instead of the Whyckoff positions.
Moreover, the importance of thermodynamic models accounting for the order-disorder relations is stressed. Such models, already introduced and used, may be extended to larger families of structurally related phases. A few examples of ordering relations in the structural families related to the fcc and bcc lattices are given.