Ingénierie quantique des métaux liquides et en surfusion

N. Jakse, et A. Pasturel

Mots clés : métaux et alliages liquides, dynamique moléculaire classique et *ab initio*, structure, thermodynamique, dynamique

Objectifs

Le fait que des liquides métalliques puissent atteindre des surfusions importantes repose sur l'existence d'un ordre local, incompatible avec un ordre cristallin, qui se développe dans le domaine liquide en surfusion. Le réarrangement nécessaire à la germination requiert alors, en l'absence de germes hétérogènes, une force motrice importante qui se manifeste dans des surfusions observées de l'ordre de la centaine de degrés. La coordinence moyenne de 12 observée dans les liquides métalliques conduit à proposer l'existence d'un ordre local de structure icosaédrique, dont on sait qu'elle n'est pas compatible avec l'invariance par translation des cristaux. Une étude de ce phénomène de surfusion d'un point du vue structural et dynamique est importante pour une meilleure compréhension des mécanismes à l'origine de la solidification (cristallisation, amorphisation).

Méthodologie

Les simulations atomistiques représentent un outil de choix pour l'investigation de l'ordre local des phases liquides métalliques à et des propriétés dynamiques et thermodynamiques qui en découlent. L'ingénierie quantique, qui constitue la réalisation de ces simulations fondée sur une description quantique (*ab initio*) de la liaison chimique soit directement, soit par l'intermédiaire d'interactions interatomiques paramétrées sur les calculs *ab initio*, est très performante. Lors de ces dernières années, nous avons montré que l'ingénierie quantique permet de prendre en compte aisément la complexité chimique dans une phase liquide et en particulier la présence d'impuretés, et de faire évoluer cette phase dans des conditions où les expériences sont difficiles à mettre en œuvre, par exemple dans le domaine de la surfusion, des très hautes températures ou des très hautes pressions, etc.

Résultats

En ce qui concerne les métaux liquides purs comme Al nous avons pu tester la relation de Stokes-Einstein qui relie le coefficient de diffusion et la viscosité ou la diffusion et l'entropie [1], en relation avec l'ordre icosaédrique. Nous avons étudié les propriétés dynamiques d'un grand nombre d'alliages métalliques liquides et surfondus , et notamment l'alliage eutectique $Au_{80}Si_{20}$ pour lequel la relation entre l'ordre local d'une structure liquide et ses propriétés dynamiques est la plus remarquable [2]. Cet alliage présente un eutectique profond qui lui confère une stabilité exceptionnelle du liquide dû à un ordre local chimique très important. Ce dernier entre en compétition avec l'ordre icosaédrique et détruit en partie ce dernier, favorisant les déplacements atomiques et conduit à un eutectique plus profond (Figure 1). La relation entre ordre icosaédrique et la diffusion ou la viscosité a été également mise en évidence dans les systèmes qui s'amorphisent facilement et peut être considérée comme applicable à tous les systèmes à forte densité (systèmes métalliques entre autres) caractérisée par le régime de rétrodiffusion. Nous avons étudié l'alliage eutectique $Au_{80}Si_{20}$ en contact avec une surface solide, en collaboration avec une équipe grenobloise du CEA [3] qui a mis en évidence des effets de surfusion de plus de 350°C lorsque cet alliage est en contact avec un substrat de silicium décoré par des pentagones d'or. Les simulations de dynamique moléculaire ont montré que les pentagones d'or de la surface et les motifs icosaédriques de la phase liquide se structuraient pour conduire à une interface solide/liquide très stable lors du refroidissement de la phase liquide. On monte donc que l'on est capable de mettre une technologie en œuvre où il est possible d'avoir des surfusions importantes pour un liquide en présence d'un substrat pourvu que la surface du substrat soit structurée de manière à présenter des symétries locales icosaédriques.

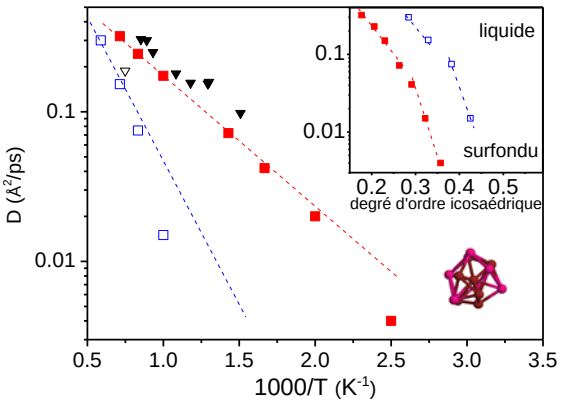

Figure 1 : *Evolution des coefficients de diffusion calculés pour l'or (carré vide) et l'alliage eutectique (carré plein) en fonction de la température. Triangles vide et plein sont les valeurs expérimentales pour l'or pur et l'alliage eutectique respectivement. En encart l'évolution des coefficients de diffusion en fonction du degré d'ordre icosaédrique.*

En ce qui concerne la formation des verres métalliques par trempe du liquide, nous avons montré pour l'alliage binaire $Cu_{64}Zr_{36}$ que l'ordre icosaédrique local joue un rôle important [4]. Il s'organise à plus longue distance en surfusion lors de la trempe pour former des chaines d'icosaèdres qui finissent par percoler, entrainant un changement de comportement dynamique à l'approche de la transition vitreuse. Les propriétés vibrationnelles particulières (pic de boson) qui en résultent dans la phase amorphe sont liées aux défauts locaux dans cet ordre icosaédrique, indépendamment de la nature chimique des éléments constituants

Perspectives

La présence d'impuretés dans la phase liquide des métaux a des conséquences importantes sur la solidification. Nous envisageons l'étude de l'hydrogène dans l'Al liquide et ses alliages, dans le but de mieux comprendre de l'évolution de son comportement dynamique en fonction de l'élément d'alliage. Sachant que la diffusion rapide de H entraine des porosités lors de la solidification, cette étude permettra d'envisager un meilleur contrôle des processus de solidification.

Fiche signalétique

Collaborations : INAC (CEA Grenoble). TU Delft
2 Thèses, R. Daudin, T.-L.-T. Nguyen
2 Post doc. A. Nassour. K. Lad.
Soutien financier : ANR Strudylis, Fondation Nanoscience MUSCADE
Réseau : réseau européen ETSF, GDR ModMat, ThermaHT
Partenariat industriel : Constellium Voreppe

Publications significatives

[1] N. Jakse, A. Pasturel, Sci. Rep. (nature) 3, 3135 (2013) ; N. Jakse, A. Pasturel, J. Phys.: Condens. Matter. 25, 285103 (2013).

[2] A. Pasturel, E.S. Tasci, M.H.F. Sluiter et N. Jakse, Phys. Rev. B 81, R140202 (2010).

[3] T.U. Schulli *et al.*, Nature 464, 1174, (2010)) ; R. Daudin, T. Nogaret, T. U. Schülli, N. Jakse, A. Pasturel, G. Renaud, Phys. Rev. B 86, 094103 (2012).

[4] K. N. Lad, N. Jakse, A. Pasturel, J. Chem. Phys. 136, 104509 (2012); N. Jakse, A. Nassour, A. Pasturel, Phys. Rev. B 85, 174201 (2012).