Modélisation à l'échelle atomique de l'alliage Fe-Al-Mn-C par des modèles de paires et des simulations Monte Carlo

Jérôme Dequeker Alexandre Legris Rémy Besson Ludovic Thuinet

UMET - Unité Matériaux Et Transformations
http://umet.univ-lille1.fr

Contexte

Le système **Fe-Al-Mn-C** est très étudié car, dans le domaine biphasé ferrite-austénite, il possède, pour une densité relativement faible, des propriétés mécaniques intéressantes pour l'industrie automobile, ce qui induit une diminution de la consommation en carburant des véhicules [1].
⇒ Compréhension de la formation des microstructures, et ce qu'elles impliquent sur les propriétés mécaniques, à l'aide de modélisations.

		DP600 Ref.	FeAl $\alpha+\gamma$	FeAl γ
Thickness Fr / Rr (mm)		1.7 / 2.1	1.5 / 1.8	1.3 / 1.7
Total Mass / vehicle (kg)		5.88	4.63	3.99
Weight saving / vehicle	kg	-	1.25	1.89
	%	-	21 %	32 %

Fig. 1 – Études préliminaires [1] sur l'allègement des longerons latéraux avant.

Objectifs

- Construire un **modèle d'amas** sur réseau (BCC et FCC) le plus réaliste possible pour décrire le système Fe-Al-Mn-C **ajusté sur des calculs *ab initio*** et éventuellement sur des résultats expérimentaux, en le décomposant en sous systèmes : les binaires **Fe-Al** et Fe-Mn ou encore le ternaire Fe-Al-Mn ;
- Calculer des **grandeurs thermodynamiques** (énergie libre, limites de solubilité et températures de transitions de phases) à partir du modèle énergétique qui sert d'hamiltonien aux calculs Monte Carlo réalisés dans l'ensemble canonique et grand canonique ;
- Comparer les résultats avec ceux issus de l'expérience ou obtenus grâce à une autre approche (CALPHAD par exemple).

Méthodologie : *ab initio*, Modèle d'amas, Monte Carlo

Dans le cadre du modèle d'amas (modèle d'Ising généralisé) restreint aux paires, l'énergétique du système s'écrit : $E = J_\phi + \sum_i J_1^i \sum_n p_n^i + \sum_q \sum_{i,j} J_2^{q,ij} \sum_{\{n,m<n\}_q} p_n^i p_m^j$, avec $i \in \{\mathrm{Al}, \mathrm{Mn}, \mathrm{C}, \text{lacunes}\}$ et q la portée du voisinage. Les paramètres J_ϕ, J_1^i et $J_2^{q,ij}$ sont ajustés sur une **base de données de calculs *ab initio*** (méthode dite directe) mais auraient pu l'être sur des données expérimentales (méthode inverse) pour des alliages simples, ce qui n'est pas le cas ici. Plusieurs modèles énergétiques dépendant de la base de données de calculs *ab initio* utilisée ont été obtenus.

Modèle \ E_{DFT}	Fer pur	1Al subs	2Al 1nn	2Al 2nn	2Al 3nn	$D0_3$	$B2$	$B32$
FeAl-IS2	⊠	⊠	⊠	⊠				
FeAl-IS2c	⊠	⊠	⊠	⊠		⊠	⊠	⊠
FeAl-IS3	⊠	⊠	⊠	⊠	⊠			
FeAl-IS3c	⊠	⊠	⊠	⊠	⊠	⊠	⊠	⊠

- « Fer pur » désigne une super-cellule contenant uniquement du fer ;
- « 1Al subs » correspond à une super-cellule contenant du fer et un atome d'Al en substitution ;
- « 2Al » est une paire d'atomes d'Al en substitution où le voisinage est exprimé par « X nn » ;
- $D0_3$, $B2$ et $B32$ sont des structures.

	FeAl-IS2	FeAl-IS2c	FeAl-IS3	FeAl-IS3c
J_1^{Al} (eV)	3.839	3.763	3.839	3.791
$J_2^{1,\mathrm{AlAl}}$ (eV)	0.036	0.196	0.036	0.196
$J_2^{2,\mathrm{AlAl}}$ (eV)	0.051	0.046	0.051	0.046
$J_2^{3,\mathrm{AlAl}}$ (eV)			-0.085	-0.005
J_ϕ (eV)	-16.612	-16.611	-16.612	-16.611

Des modèles de paires aux diagrammes de phases

Pour ces modèles, les coefficients de paires ($J_2^{q,ij}$) contiennent toute l'information sur les **phases stables** du système [2, 3].

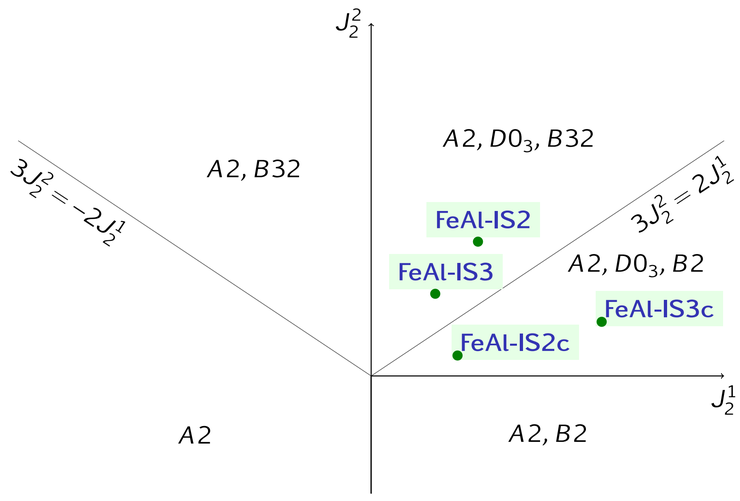


Fig. 2 – Phases stables à 0 K du réseau BCC dans le plan (J_2^1, J_2^2), d'après Finel [2].

Méthode d'analyse :

- Décomposition de la maille en 4 sous-réseaux (α, β, γ et δ) et instauration de paramètres d'ordre pour déterminer les composés (*cf.* Fig. 3) ;
- Calculs dans l'ensemble grand canonique et détermination des phases à l'aide des paramètres d'ordre (*cf.* Fig. 5) ainsi que des compositions limites à l'aide des sauts de composition (*cf.* Fig. 6) ;

Détermination des phases stables à 0 K en fonction de J_2^1 et de J_2^2 (*cf.* Fig. 2 pour les modèles aux seconds voisins et Réf. [2] pour les modèles aux troisièmes voisins)

FeAl-IS2 et FeAl-IS3 : $A2$, $D0_3$ et $B32$

FeAl-IS2c et FeAl-IS3c : $A2$, $D0_3$ et $B2$

Il n'y a pas d'incohérence avec la Fig 4.

Comparaison (*cf.* Figs. 1, 1, 1, 1 et 7) avec le diagramme de phases expérimental : Les modèles sans structures complémentaires ne prédisent pas le composé $B2$ présent dans le diagramme de phases ; ils ne seront donc pas retenus pour la suite. Le modèle FeAl-IS2c prédit un domaine biphasé $D0_3$-$B2$ qui n'est pas visible dans le diagramme de phases.

L'occupation p de chacun des 4 **sous-réseaux équivalents** α, β, γ et δ (*cf.* Fig. 3) est un **paramètre d'ordre** à longue portée décrivant la phase présente à sa stœchiométrie.

Structure	Paramètres d'ordre
$A2$	$p^\alpha = p^\beta = p^\gamma = p^\delta$
$B2$	$p^\alpha = p^\beta \neq p^\gamma = p^\delta$
$B32$	$p^\alpha = p^\gamma \neq p^\beta = p^\delta$
$D0_3$	$p^\alpha \neq p^\beta = p^\gamma = p^\delta$

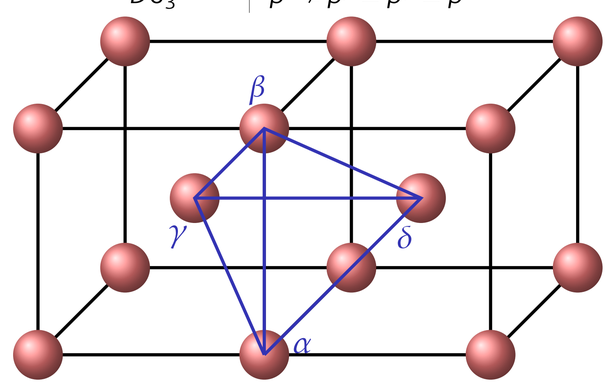


Fig. 3 – Sous-réseaux de la maille BCC définissant les paramètres d'ordre.

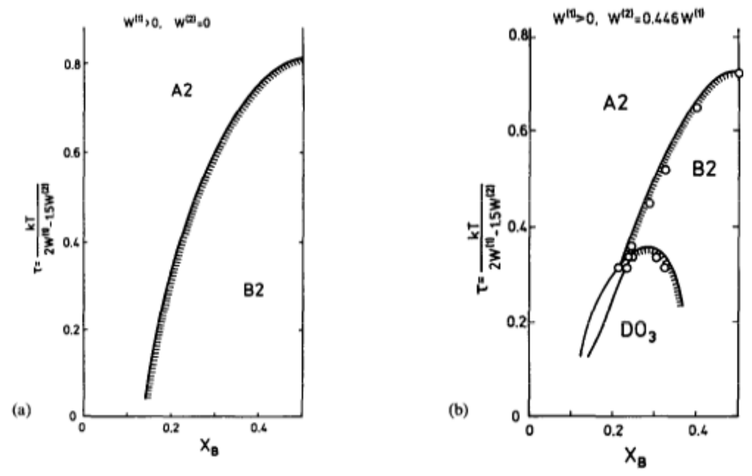


Fig. 4 – Diagrammes de phases génériques [3] pour différentes valeurs des coefficients énergétiques de paires dans le cadre d'un modèle aux seconds voisins ($J_2^q = W^{(q)}$). Le diagramme (b) est celui s'approchant le plus de l'expérience.

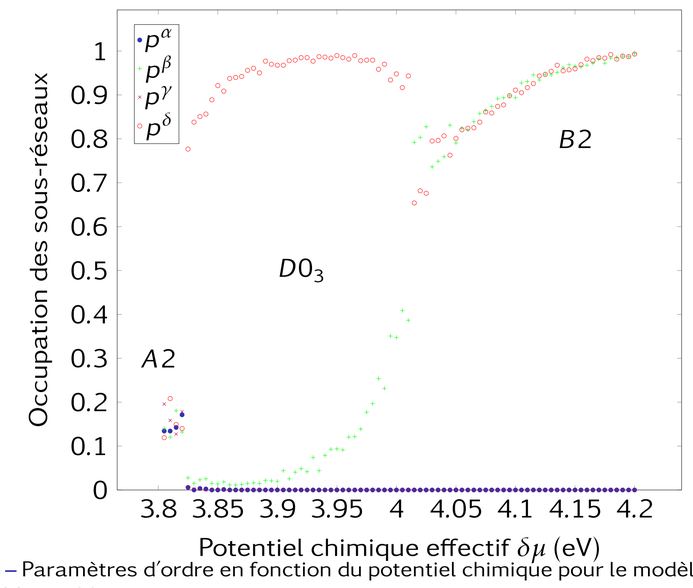


Fig. 5 – Paramètres d'ordre en fonction du potentiel chimique pour le modèle FeAl-IS2c à 400 K.

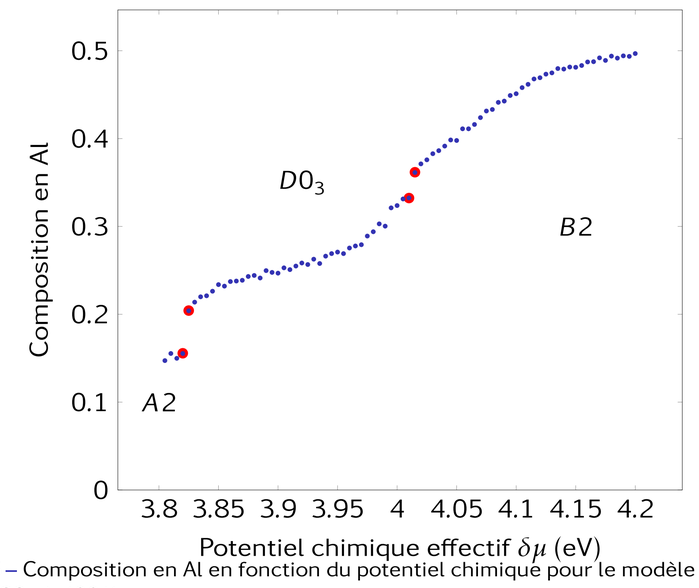
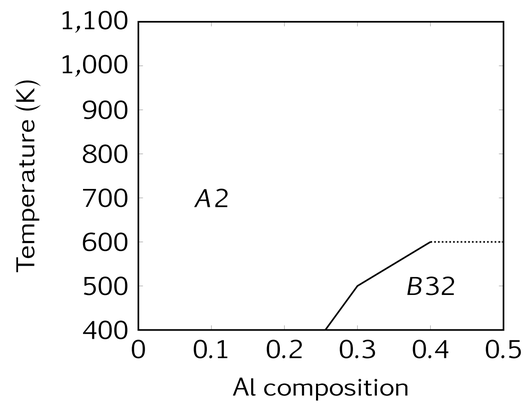
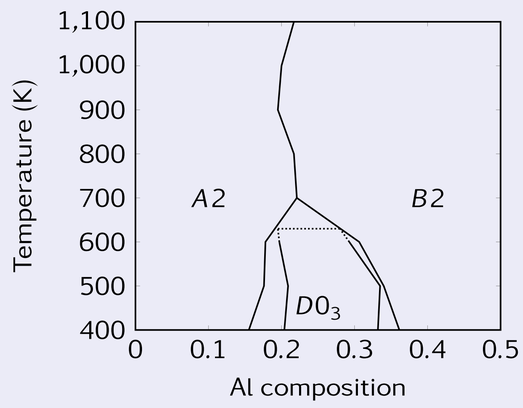


Fig. 6 – Composition en Al en fonction du potentiel chimique pour le modèle FeAl-IS2c à 400 K.

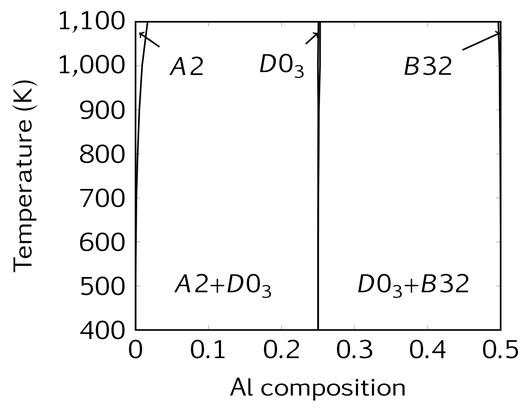
FeAl-IS2



FeAl-IS2c



FeAl-IS3



FeAl-IS3c

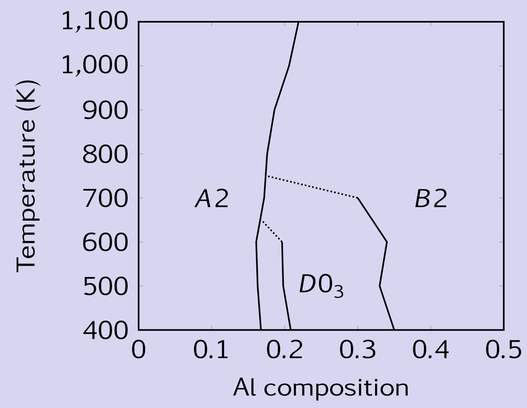


Diagramme de phases expérimental

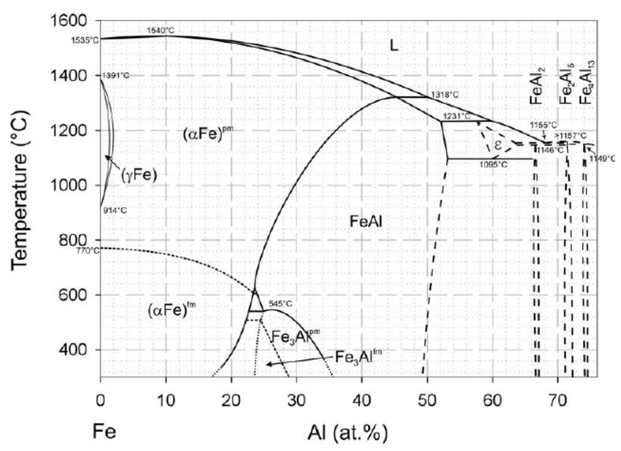


Fig. 7 – Diagramme de phases Fe-Al expérimental [4].

Perspectives

- Créer de nouveaux modèles
  - Augmenter la portée d'interaction des paires
  - Ajouter les espèces chimiques manquantes (Mn, C, lacunes)
  - Étudier l'influence des structures complémentaires dans la base de données de calculs *ab initio* en présence de Mn et de C
- Améliorer les modèles existants
  - Phonons (énergie de vibration)
  - Élasticité (énergie d'auto-interaction)
- Calcul de l'énergie libre
  - Prise en compte de l'entropie (Intégration thermodynamique)
- Analyser plus finement les simulations
  - Introduire des paramètres d'ordre à courte portée

Références

[1] I. Zuazo et al. "Low-Density Steels : Complex Metallurgy for Automotive Applications". In : *JOM* 66.9 (2014), p. 1747–1758.

[2] A. Finel. "Contribution à l'étude des effets d'ordre dans le cadre du modèle d'Ising : états de base et diagrammes de phase". Thèse de doct. 1987. URL : http://www.theses.fr/1987PA066372.

[3] H. Ackermann, G. Inden et R. Kikuchi. "Tetrahedron approximation of the cluster variation method for b.c.c. alloys". In : *Acta Metallurgica* 37.1 (1989), p. 1–7.

[4] F. Stein et M. Palm. "Re-determination of transition temperatures in the Fe–Al system by differential thermal analysis". In : *International Journal of Materials Research* 98.7 (207), p. 580–588.

Remerciements

Nous remercions l'ANR pour le financement de ce projet MatetPro « *MeMnAl Steels* » avec pour partenaire industriel ArcelorMittal. Nous remercions également le Centre de Ressources Informatiques de l'université de Lille 1 pour l'accès aux moyens de calcul.