

Apports de l'ingénierie quantique des métaux liquides à la compréhension de leur solidification

Alain Pasturel*, Noël Jakse*, Philippe Jarry⁺

*Laboratoire SIMaP, Grenoble INP

⁺ Constellium Centre de Recherches de Voreppe,
Commission thématique Coulée Solidification, SF2M

Introduction

Le fait que des liquides métalliques puissent atteindre des surfusions importantes [1] a remis en cause la conception historique, fondée sur la proximité des densités des phases liquide et solide et la faible énergie d'interface entre elles, qui attribuait aux liquides une structure proche de celle de la phase solide cristalline. Pour expliquer ce phénomène, Frank [2], dès 1952, a émis l'hypothèse qu'un ordre local, incompatible avec un ordre cristallin, 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 amena Frank 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.

Qu'est-ce qui se cache derrière le concept macroscopique d'énergie interfaciale liquide / solide ?

L'idée que les arrangements atomiques locaux dans la phase liquide peuvent être différents de ceux que l'on trouve communément dans les phases cristallines est à la base du concept d'énergie interfaciale et d'entropie de solidification. Dans le cadre de la théorie de germination proposée par Turnbull et Fischer [3], l'énergie interfaciale est une barrière que le matériau liquide doit franchir pour stabiliser les germes solides.

Les conditions de formation d'un germe stable et sa capacité à croître vont dépendre des processus de diffusion des espèces chimiques et donc de leur efficacité pour modifier les arrangements dans la phase liquide. Or nous verrons que cette diffusivité des espèces dépend directement de la nature de l'ordre local et de la compétition entre ordres locaux concurrents dans le liquide. Le problème est donc complexe et de forme implicite.

Lorsque la vitesse de refroidissement de la phase liquide est suffisamment rapide pour éviter la diffusion des espèces chimiques, on peut éliminer l'étape de formation de germes stables et obtenir des phases solides amorphes. C'est pourquoi l'étude des systèmes à compositions amorphisables a joué un rôle important dans la compréhension de la structure des liquides surfondus.

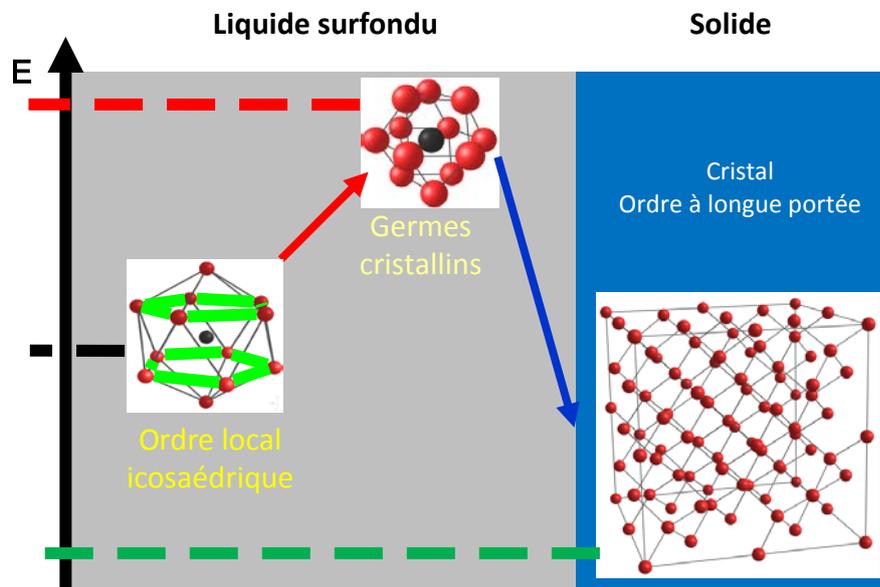


Figure 1 : Phénomène de surfusion dans les métaux : réarrangements importants des atomes pour passer de l'ordre local icosaédrique aux germes cristallins.

Insuffisance des caractérisations expérimentales, richesse des simulations atomistiques

Il se trouve que l'ordre local icosaédrique dans une phase liquide est très difficile à mettre en évidence expérimentalement car le caractère directionnel des interactions basées sur cet ordre local ne produit que des changements subtils des facteurs de structure mesurés, donnée expérimentale principale pour déterminer la structure d'un liquide à l'échelle atomique et qui nécessite la mise en œuvre d'expériences très sophistiquées. Dans ce contexte, les simulations atomistiques sont un outil de choix pour étudier les propriétés structurales, dynamiques et thermodynamiques des phases liquides métalliques. L'ingénierie quantique, qui constitue la réalisation de ces simulations en les fondant sur une description quantique (ou *ab initio*) de la liaison chimique est bien plus performante que des simulations classiques qui font appel à des interactions interatomiques paramétrées sur la base d'informations expérimentales macroscopiques. Lors de ces dix dernières années, nous avons montré que l'ingénierie quantique permet de déterminer de façon remarquable les propriétés structurales et dynamiques d'un grand nombre de phases liquides.

On peut aisément prendre en compte la présence d'impuretés dans une phase liquide et plus généralement sa complexité chimique, faire évoluer cette phase dans des conditions où les expériences sont difficiles à mettre en œuvre, par exemple dans le domaine de la

surfusions, des très hautes températures ou très hautes pressions, etc... . Le prix à payer est que l'ingénierie quantique est beaucoup plus couteuse en temps calcul et est donc d'une portée plus limitée en termes d'échelles spatiale et temporelle au regard des simulations classiques. Avec les moyens informatiques actuels, on peut cependant traiter sans difficulté la structure locale d'un liquide et ses propriétés dynamiques comme la diffusion ou la viscosité.

On peut alors aborder trois questions de fond concernant la solidification :

- ▶ L'ordre local icosaédrique est-il une propriété intrinsèque d'un matériau liquide métallique et si oui, comment évolue cet ordre dans le régime de surfusion ?
- ▶ Quel est l'impact de cet ordre icosaédrique sur les propriétés dynamiques d'un liquide métallique comme la diffusion et la viscosité qui sont deux grandeurs thermophysiques importantes dans la compréhension des procédés de solidification ?
- ▶ Qu'est-ce que la connaissance de l'ordre local dans les métaux liquides apporte du point de vue de la compréhension des phénomènes de germination ?

Nous nous proposons de répondre à ces questions en illustrant notre présentation par les exemples qui nous paraissent les plus pertinents.

La compétition entre l'ordre chimique local et l'ordre icosaédrique local gouverne la surfusion du métal liquide

Parmi les procédés expérimentaux qui permettent de surfondre un liquide métallique, une technique très particulière a été celle du tube à chute libre de Grenoble qui associe de façon originale impesanteur et traitement sans contact du liquide. Dans les années 1990, les expérimentateurs ont pu ainsi obtenir des surfusions de liquides métalliques à base de métaux réfractaires particulièrement importantes (de l'ordre de 900K pour le rhénium) et mettre en évidence pour la première fois l'apparition de phases métastables au cours de la solidification de gouttelettes de métaux purs comme le tantale et le rhénium [5]. La preuve expérimentale était faite que l'état surfondu d'un métal liquide pur pouvait conduire à la formation d'une phase solide de cristallographie différente de celle obtenue par solidification classique. Les années 2000 ont vu émerger d'autres techniques de surfusion basées sur la lévitation et plus faciles à mettre en œuvre. Une équipe de la DLR (Deutsche Luft und Raumfahrt) associée à une équipe française a conçu un dispositif de lévitation électromagnétique adapté aux expériences de diffusion de neutrons qui leur a permis de détecter la présence d'un ordre local icosaédrique dans les métaux liquides comme le fer, le nickel ou encore le zirconium [6]. Ces expériences n'apportent cependant qu'une preuve indirecte puisque basées sur la simulation du facteur de structure expérimental à grands vecteurs de diffusion (qui reflète essentiellement la contribution des atomes les plus proches) par différents types d'agrégats incluant l'icosaèdre. Enfin, une autre conclusion

importante de ces travaux est que l'ordre local icosaédrique existe quel que soit le métal étudié et semble s'intensifier quand la température diminue en particulier dans l'état surfondu. Ces conclusions rejoignent des résultats obtenus il y a une trentaine d'années par des simulations de dynamique moléculaire basées sur des interactions interatomiques de type Lennard-Jones. Il est cependant connu que ces interactions décrivent très mal les propriétés de cohésion des systèmes métalliques.

Faire un décompte des différents types d'ordres évanescents, statistiquement présents au sein du liquide métallique

Parallèlement aux travaux expérimentaux de l'équipe de la DLR, nous avons mis en œuvre des simulations de dynamique moléculaire *ab initio* pour une série d'éléments liquides dont le tantale, le zirconium et le nickel [7]. Pour avoir une analyse la plus exacte possible de la structure locale de ces liquides, nous avons dans un premier temps éliminé les excitations thermiques pour faire apparaître la topologie sous-jacente, appelée structure inhérente. Dans un deuxième temps, nous avons déterminé les structures locales pouvant être présentes dans la structure inhérente par des analyses tridimensionnelles de type polyèdre de Voronoi ou de type paires liées [8]. Ces analyses permettent de faire la distinction entre les motifs structuraux que l'on retrouve dans les réseaux cristallins (cubique à faces centrées, cubique centré ou hexagonal centré) et l'icosaèdre simple ou des motifs à symétrie icosaédrique plus complexes. Le résultat principal de nos études est la mise en évidence d'une compétition entre les motifs structuraux des réseaux cristallins correspondant aux phases cristallisées de ces éléments et des motifs icosaédriques plus ou moins complexes. Ainsi à titre d'exemple, pour le zirconium liquide, nous assistons à une compétition entre les motifs structuraux du réseau cubique centré, correspondant à la phase haute température du zirconium, et des polyèdres de Frank et Kasper qui présentent une symétrie pentagonale plus complexe que celle de l'icosaèdre. Dans le régime surfondu, on assiste à une forte augmentation des motifs structuraux du réseau cubique centré. Pour le tantale, on observe la compétition entre deux types de motifs structuraux, l'un correspondant à la phase cristallisée thermodynamiquement stable de l'élément, l'autre correspondant à la phase métastable détectée dans les expériences de la tour à chute libre de Grenoble [5] avec une évolution dans le domaine de la surfusion qui privilégie la forme métastable.

Effets d'alliage : une complexité au-delà des possibilités des mesures

Dans le cas des alliages liquides métalliques, la complexité de la structure et des propriétés augmente fortement même pour le cas le plus simple d'alliages binaires du fait de la présence d'espèces chimiques différentes. Du point de vue expérimental, la détermination de la structure d'un système à N composants nécessite la connaissance de $N(N+1)/2$ facteurs de structure, qu'il n'est souvent pas possible de déconvoluer dans le signal total mesuré. En particulier, on observe souvent l'apparition des phénomènes de mise en ordre chimique (les espèces chimiques différentes s'attirent) ou, inversement, des phénomènes de démixtion (les espèces chimiques identiques s'agrègent). L'influence de ces phénomènes sur l'ordre local icosaédrique combinée aux effets de température devient

alors extrêmement compliquée à étudier du point de vue expérimental. Avec la découverte des quasicristaux dans les alliages métalliques à base d'aluminium [9], de nombreuses études expérimentales ont été effectuées avec l'idée que ces liquides formant par solidification des phases quasicristallines devaient présenter un ordre icosaédrique important. L'analyse très indirecte de l'ordre local icosaédrique a été conduite qualitativement en comparant les positions des pics du facteur de structure total à des positions obtenues en partant d'un réseau icosaédrique modèle [10], ou en analysant la forme des facteurs de structure partiels [11] ou encore par la méthode de simulation des facteurs de structure à grands vecteurs de diffusion déjà utilisée pour les métaux purs [12].

Certains solutés renforcent l'ordre icosaédrique du liquide, d'autres le diminuent au profit de précurseurs des phases cristallines.

Du point de vue théorique, nous avons étudié comment la structure de l'aluminium liquide pouvait évoluer lorsqu'il est allié à un autre élément, en choisissant des compositions d'alliage connues soit pour former des phases quasicristallines, de type $Al_{80}Mn_{20}$, soit pour ne pas en former. Nous avons utilisé le même protocole de caractérisation structurale que pour les éléments purs et nous y avons ajouté une analyse de l'ordre chimique local. Nous avons trouvé que les deux systèmes présentaient

un ordre chimique prononcé et d'égale importance. La conséquence de cet ordre chimique est que le métal de transition, Mn ou Ni, est essentiellement entouré d'atomes d'aluminium. La différence entre les deux alliages provient des arrangements structuraux locaux puisque les atomes de Mn forment avec les atomes d'aluminium qui les entourent des motifs qui sont majoritairement à symétrie icosaédrique alors que ces arrangements deviennent largement minoritaires pour les atomes de nickel [13]. Il faut noter que les arrangements à symétrie icosaédrique autour des atomes de manganèse leur confèrent des propriétés magnétiques très particulières [14]. Nous avons prédit l'existence d'un ordre icosaédrique pour d'autres familles d'alliage à base d'aluminium, avec les terres rares comme élément d'alliage par exemple, alliages qui sont connus pour leur facilité à former des verres métalliques.

Pour conclure cette première partie, nous pouvons affirmer que l'ingénierie quantique représente à l'heure actuelle l'outil le plus pertinent pour comprendre la structure locale des phases métalliques liquides et surfondues qui apparaît, à travers les exemples choisis, beaucoup plus complexe que celle basée sur l'existence préférentielle d'icosaèdres.

La structure du liquide métallique gouverne ses propriétés dynamiques

Les propriétés dynamiques des matériaux liquides telles que la diffusion et la viscosité jouent un rôle central dans la compréhension des phénomènes de solidification. Malgré un arsenal impressionnant de techniques, les approches expérimentales peinent à fournir des données fiables même pour des métaux purs comme le fer ou l'aluminium [15], souvent pénalisées par des problèmes d'impuretés ou par des phénomènes de convection. La détermination des propriétés comme la diffusion et la viscosité par ingénierie quantique apparaît alors comme

une option prometteuse d'autant plus que ces calculs font appel à des algorithmes qui convergent parfaitement aux échelles de temps imposées par l'utilisation des approches *ab initio* [16]. Ces calculs permettent également de tester la relation de Stokes-Einstein qui relie le coefficient de diffusion à la viscosité, $D_{SE} = k_B T / 2\pi R \eta$, souvent utilisée par les expérimentateurs pour obtenir des coefficients de diffusion à partir de mesures de viscosité.

Les cages
icosaédriques
inhibent les
transports
atomiques

Nous avons étudié les propriétés dynamiques d'un grand nombre d'alliages métalliques liquides et surfondus mais c'est certainement pour l'alliage eutectique $Au_{80}Si_{20}$ que la relation entre l'ordre local d'une structure liquide et ses propriétés dynamiques est la plus remarquable. Le système binaire Au-Si présente un eutectique d'une profondeur de plus de 700°C, ce qui confère au liquide eutectique une stabilité exceptionnelle qui est due à un ordre local chimique très important [17]. Cet ordre chimique local entre en compétition avec l'ordre icosaédrique présent dans la phase liquide et retarde son apparition. Ainsi à 1063°C, point de fusion de l'or, l'ordre icosaédrique dans l'or pur représente 30% de l'ordre local alors qu'il n'est plus que de 20% dans l'alliage $Au_{80}Si_{20}$. A la température eutectique de 632°C, l'ordre icosaédrique est de 27% dans l'alliage alors qu'il avoisine les 40% dans l'or pur.

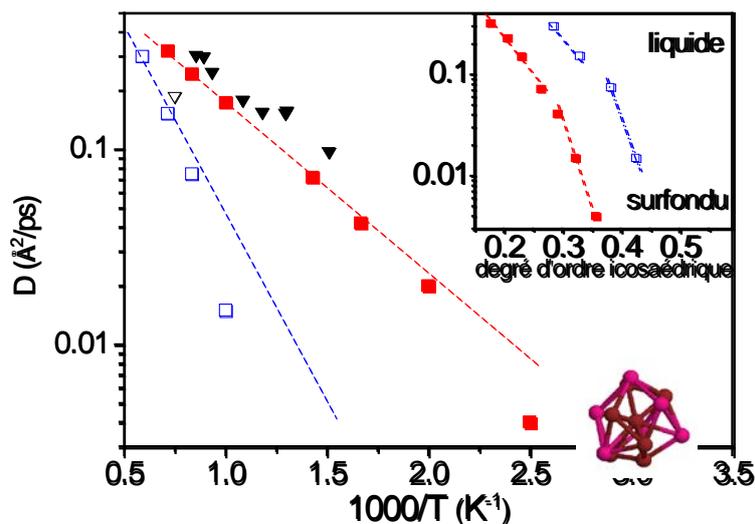


Figure 2 : Evolution des coefficients de diffusion calculés pour l'or liquide (carré vide) et l'alliage eutectique liquide (carré plein) en fonction de la température. Triangles vide et plein sont les valeurs expérimentales pour l'or pur et l'alliage eutectique respectivement [17]. En encart l'évolution des coefficients de diffusion en fonction du degré d'ordre icosaédrique.

Un ordre icosaédrique bien défini donne lieu à des effets de cage importants sur les atomes qui dans le régime de rétrodiffusion caractéristique des systèmes métalliques conduisent à un fort ralentissement des déplacements atomiques. Inversement, si l'ordre icosaédrique est en partie détruit par l'ordre chimique, on va favoriser les déplacements atomiques comme dans le cas de l'alliage eutectique. Les coefficients de diffusion calculés à 1400K corroborent ce scénario avec une valeur de 0.15 Å²/ps pour l'or pur et une valeur de 0.32 Å²/ps pour

l'alliage eutectique. Notons que les atomes de silicium et d'or diffusent à la même vitesse. A 700K, le coefficient de diffusion pour l'alliage eutectique est encore de $0.075 \text{ \AA}^2/\text{ps}$.

Cette relation entre ordre icosaédrique et propriétés dynamiques (diffusion, 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.

Déstabilisation ou stabilisation de la structure du liquide par un substrat cristallin : vers une ingénierie quantique de la germination

La compréhension de la germination hétérogène a été renouvelée par la mise en évidence du rôle important joué par l'ordre local imprimé au liquide métallique par un substrat cristallin : on parle en anglais d'effet « *template* ». Ainsi des modélisations de dynamique moléculaire ont montré que les inoculants classiques de l'aluminium, TiB_2 et Al_3Ti , impriment un ordre cubique aux couches d'atomes liquides à leur voisinage immédiat [18]. Dans ce cas le substrat cristallin tend à déstabiliser la structure icosaédrique du liquide en donnant un avantage aux précurseurs cubiques liquides de la Al CFC.

Un substrat cristallin bien choisi peut imprimer un ordre pré-cristallin au liquide adjacent

Mais qu'en est-il d'un liquide métallique en contact avec une surface solide qui présenterait des motifs icosaédriques ?

La réponse a été fournie très récemment par une équipe grenobloise [4] qui a mis en évidence des effets de surfusion de plus de 350°C lorsque l'alliage eutectique $\text{Au}_{80}\text{Si}_{20}$ est en contact avec un substrat de silicium décoré par des pentagones d'or (le pentagone peut être vu comme une face d'un icosaèdre).

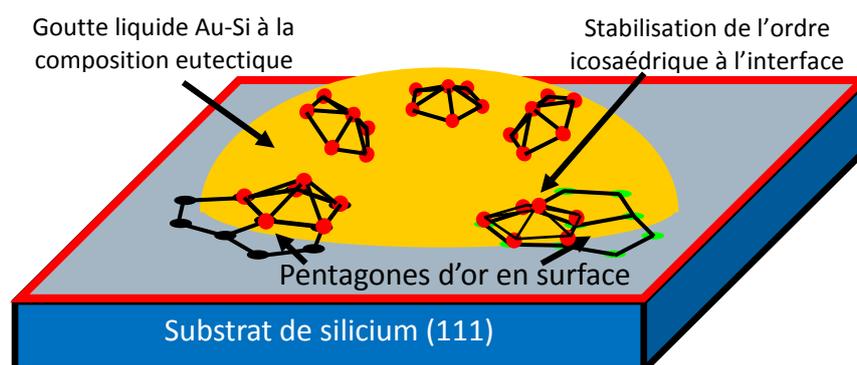


Figure 3 : Stabilisation d'un liquide Au-Si à la composition eutectique induite par la présence d'un ordre pentagonal d'atomes d'or sur le substrat.

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. D'autres systèmes étudiés ont conduit à une conclusion identique. On voit 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.

Conclusion : Nerval avait raison !

... du moins dans ce vers fameux : « un mystère d'amour dans le métal repose ». Les calculs *ab initio* sont aujourd'hui capables de prendre en compte ces mystères d'amour quantique entre les atomes des alliages métalliques liquides. Pour peu qu'on s'en donne la peine, on peut véritablement passer d'une situation où les calculs *ab initio* sont l'apanage d'une caste de théoriciens pointus, à une autre, fécondante pour l'industrie, où ils seront utilisés au service d'une ingénierie quantique des métaux liquides, pour le calcul de leurs propriétés thermophysiques, données d'entrée indispensables des modèles numériques de coulée, comme pour le contrôle fin des phénomènes de germination, ou de leur inhibition.

Références :

- [1] D. Turnbull, J. Chem. Phys. **20**, 411 (1952)
- [2] F.C. Frank, Proceedings of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences **215**, 43 (1952)
- [3] D. Turnbull et J.C. Fisher, J. Chem. Phys. **17**, 71 (1949)
- [4] T.U. Schulli, R. Daudin, G. Renaud, et al. Nature **464**, 1174 (2010)
- [5] L. Cortella, B. Vinet, P. Desré, A. Pasturel et al. , Phys. Rev. Lett. **70**, 1469 (1993)
- [6] T. Schenk, D. Holland-Moritz, V. Simonet, R. Bellissent et D.M. Herlach, Phys. Rev. Lett. **89**, 75507 (2002)
- [7] N. Jakse et A. Pasturel, Phys. Rev. Lett. **91**, 195501 (2003)
- [8] N. Jakse et A. Pasturel, Modern Phys. Lett. B, **20**, 655 (2006); *ibid* Phase Transitions **80**, 369 (2007)
- [9] D. Shechtman, I. Blech, D. Gratias et al. Phys. Rev. Lett. **53**, 1951 (1984)
- [10] V. Simonet, F. Hippert, M. Klein et al. Phys. Rev.B **58**, 5273 (1998)
- [11] M. Maret, T. Pomme, A. Pasturel et al. Phys. Rev.B **42**, 1598 (1990)
- [12] V. Simonet, F. Hippert, M. Audier et al. Phys. Rev.B **65**, 24203 (2001)
- [13] N. Jakse, O. LeBacq et A. Pasturel, Phys. Rev. Lett. **93**, 20780 (2004)
- [14] N. Jakse, O. LeBacq et A. Pasturel, Europhys. Lett. **74**, 275 (2006)
- [15] M.J. Assael, K. Kakosimos, R.M. Banish, J. Brillo et al. J. Phys. Chem. Ref. data **35**, 285 (2006)
- [16] N. Jakse, J.F.Wax et A. Pasturel, J. Chem. Phys. **126**, 234508 (2007)
- [17] A. Pasturel, E.S. Tasci, M.H.F. Sluiter et N. Jakse, Phys. Rev. B **81**, R140202 (2010)
- [18] J. Wang, A. Horsfield, U. Schwingenschloegl et al., Physical Review B, Vol: 82, (2010)