



# UNIVERSITE M'HAMED BOUGARRA



- BOUMERDES -

FACULTE DES SCIENCES DE L'INGENIEUR

DEPARTEMENT

DE GENIE DES MATERIAUX

*LMMC : LABORATOIRE DES MATERIAUX*

*MINERAUX ET COMPOSITES*

## MEMOIRE

*En vue de l'obtention du Grade de magister*

En : Physique et Mécanique des Matériaux

**THEME :**

**Etude et élaboration des verres métalliques en couches minces Par la technique Melt-Spinning**

Présenté par :

*Mme CHETTOUH Ouahiba*

Devant le Jury :

<b>Kendil Djamel</b>	<b>M.C</b>	<b>E.N.S</b>	<b>Président</b>
<b>Iratni Aicha</b>	<b>M.C</b>	<b>UMBB</b>	<b>Examineur</b>
<b>Saidi Djafar</b>	<b>M.R</b>	<b>C.R.N.D</b>	<b>Examineur</b>
<b>Hamiane Messaoud</b>	<b>M.C</b>	<b>UMBB</b>	<b>Examineur</b>
<b>Abaidia Sadik El Hak</b>	<b>M.C</b>	<b>UMBB</b>	<b>Rapporteur</b>

- Soutenu le 13 Novembre 2006 -

# Résumé

L'état naturel des métaux et des alliages métalliques, dans les conditions standard, est un solide dans une phase cristalline. Afin de les obtenir sous forme amorphe ou vitreuse il est nécessaire de leur faire subir des traitements particuliers.

Parmi les procédés d'élaboration et de transformation de ces matériaux vers cet état qui est métastable on peut citer la technique dite « Melt-spinning ». Dans cette technique, l'alliage est refroidi à de très grandes vitesses ( $>10^5$  K/s) pour, faute d'éviter la nucléation, contrôler la croissance des phases cristallines dans la région du liquide surfondu entre la température de fusion et la température de transition vitreuse. Ces alliages obtenus par hypertrempe sont appelés verres métalliques et présentent des propriétés particulièrement attrayantes.

Ainsi, leurs propriétés mécaniques, telle que la dureté, est de loin supérieure aux alliages classiques. La résistance à la corrosion de ces alliages est aussi très élevée. Cet état métastable présente donc un intérêt technologique pour conception et la réalisation de matériaux de hautes performances.

Dans le but d'étudier les propriétés structurales et thermodynamiques de l'état vitreux de l'alliage binaire l' $\text{Al}_{80}\text{Ni}_{20}$ , nous avons considéré les conditions et critères de formabilité des verres métalliques. Notre étude a montré que bien que la composition de cet alliage est près d'un péritectique et donc ne remplit pas la condition de confusion, on peut obtenir ce matériau sous forme de verre essentiellement grâce au critère de la différence de taille entre les composants.

Nous avons entrepris une étude de simulation de l'évolution structurale et thermodynamique de cet alliage à l'échelle atomique. La simulation a été effectuée par la dynamique moléculaire en considérant des hypertrempes à des vitesses supérieures à  $10^{12}$  K/s.

La modélisation de la structure a été effectuée en considérant les interactions atomiques avec un potentiel du type « Embedded Atom Method », c'est-à-dire la méthode des atomes enfoncés. Ce choix est très important dans la simulation afin de refléter la réalité des interactions.

Partant d'une température supérieure à celle du liquidus, afin d'assurer l'homogénéité du liquide, et d'une structure cristalline du type Cubique à faces centrées, nous avons suivi l'évolution des positions atomiques dans la recherche de leurs métastabilités.

## Summary

The stable form of metals and alloys, in standard conditions are crystalline phases. However, to obtain in amorphous or glass form requires particular conditions. Among these elaboration techniques we can name the “Melt spinning”.

This technique, provides a possibility to bypass nucleation and control the growth in the undercooled liquid.

These amorphous alloys have interesting properties that are unusual in solid crystalline metals. As an example, hardness characteristics are drastically improved as well as corrosion protection one.

The aim of our study was an investigation to structural and thermodynamic properties of  $\text{Al}_{80}\text{Ni}_{20}$  binary alloy. The first task was the glass formation ability conditions. From our study, we have obtained that amorphous solid can be obtained in such composition due to the components size mismatch.

We undertook simulation in atomistic level of such structures in the molecular dynamics framework. We have considered in this simulation the real elaboration conditions like a rapid quenching processing of  $10^{12}$  k/s.

In the molecular dynamics simulation we have considered the interaction between atoms in the structure by the introduction of the Embedded Atom .Metal potential. This type of potential is important for accuracy of the obtained results.

During the simulation, we started from liquidus temperature with face centred cubic atomic positions as initial conditions. The atomic positions were traced during the whole simulation time and relevant properties were calculated.

## ملخص

المعادن أو السبائك المعدنية تكون عادة مواد صلبة في طور بلوري، ولتتحصل على الطور اللابلوري (Amorphe) تستخدم تقنيات خاصة.

من بين الإجراءات التي تتخذ للتحصل على هاذ الطور الشبه مستقر نذكر تقنية "Melt spinning" خلال هذه العملية تبرد السبيكة بسرعة كبيرة تفوق  $10^5$  k/s. حتى تتمكن من مراقبة نمو الأطوار البلورية في مناطق الأطوار السائلة. هذه السبائك المتحصل عليها بهذه الطريقة تسمى زجاج معدني، وتتميز بخصائص هامة. فالخصائص الميكانيكية مثل الصلابة تفوق بشكل معتبر خصائص السبائك البلورية العادية ومقاومة التآكل عند هذه السبائك مرتفعة جدا.

هذه الحالة الشبه مستقرة لها فائدة كبيرة في الميدان التكنولوجي، فهي تستخدم للحصول على مواد ذات فعالية عالية. بهدف دراسة الخصائص البنيوية والحرارية للحالة الزجاجية لسبيكة  $Al_{80}Ni_{20}$  أخذنا في الاعتبار شروط تشكل الزجاج المعدني.

دراستنا بينت أنه يمكن الحصول على هذه المواد في شكلها الزجاجي باستخدام شرط اختلاف أحجام المكونات، مع العلم أن مكونات هذه السبائك تقترب من الطور البريتيكتيك.

قمنا أيضا بدراسة نظرية للتطور البنيوي والحراري لهذه السبائك على المستوى الذري حيث قمنا باستخدام التحريك الجزيئي في حالة التبريد السريع ( $10^{12}$  k/s <).

في دراستنا النموذجية للبنية استخدم كمنوع (EAM) حتى نأخذ في الاعتبار التفاعلات الذرية. وهذا الاختيار مهم جدا في دراستنا حتى نتمكن من التعبير على حقيقة التفاعلات.

لقد بدأنا من درجات حرارة تفوق درجة الذوبان حتى نسمح بتجانس السائل ومن شبكة بلورية من نوع مكعب متمركز الوجوه.

خلال دراستنا قمنا بتتبع تطور المواضع الذرية للوصول إلى الحالة الشبه مستقرة.

# SOMMAIRE

<b>Chapitre 1 : Introduction générale</b>	<b>8</b>
1. Concept de base	9
2. Références	11
<b>Chapitre 2 : Formabilité des verres métalliques</b>	<b>12</b>
1. Introduction	12
2. Propriétés structurales	12
3. Propriétés thermodynamiques	15
4. Critères de formabilité	17
a) Critères de Turnbull	17
b) Eutectique	19
c) Diagramme TTT	20
d) Principe de confusion	24
e) Critère de la différence de taille des éléments	26
f) Critère de concentration	28
5. Conditions expérimentale pour la formation des verres	29
6. Conclusion	30
7. Références	31
<b>Chapitre 3 : Dynamique de la transition vitreuse</b>	<b>33</b>
1. Introduction	33
2. Théorie de la transition vitreuse (phénomène de relaxation)	33
3. Température de la transition vitreuse	34
4. Transports et dynamique de déplacement	34
a) Diffusion atomique et sa variation en fonction de la température	35
b) Décomposition spinodale	37
c) La Viscosité et sa variation en fonction de la température	39
5. Modèle du volume libre et couplage de modes	43
a) Le modèle du volume libre	43
b) Le modèle du couplage de modes	43
6. Conclusion	45
7. Références	46

## **Chapitre 4 : Etude de la formation d'un verre métallique d'un alliage binaire**

<b>Al-Ni</b>	<b>48</b>
1. Introduction :	48
2. Diagramme de phase	49
3. Critères thermodynamiques	50
4. Critère de taille	53
5. Cinétique de l'évolution cristalline	55
6. Transition de phase	56
7. Vitesse de refroidissement.	58
8. Modélisation et Melt- spinning	60
9. Conclusion	63
10. Références	65

## **Chapitre 5 : Modélisation structurale des verres métalliques par la dynamique moléculaire**

<b>moléculaire</b>	<b>67</b>
1. Introduction	67
2. Principes de bases	67
a) Propriétés structurales	70
b) Propriétés dynamiques	71
c) Propriétés thermodynamiques	72
3. Potentiels d'interaction Embedded atom method (E.A.M)	72
4. Ensembles statistiques	74
5. Déroulement d'une simulation	78
a) Thermalisation ou équilibration :	79
b) La partie production	80
6. Algorithme de la dynamique moléculaire	82
7. Application de la technique pour l'étude de l'alliage proposé	82
a) Introduction	82
b) Méthodologie	83
c) Résultats	84
d) Choix de la composition de l'alliage	85
e) Propriétés structurales	86
f) Propriétés Thermodynamiques	94
8. Conclusion	95

9. Références	96
<b>Chapitre 6. Partie expérimentale</b>	<b>98</b>
1. Technique de melt-spinning	98
a) Etapes d'élaboration	98
2. Références	100

# Chapitre 1. Introduction générale

L'obtention d'un alliage sous forme de verre exige le contrôle des facteurs favorisant (la cristallisation. Ceci est particulièrement plus difficile pour un alliage binaire, faute d'éviter complètement la nucléation, la synthèse se fait sous contrôle de la croissance.

La recherche dans le domaine des sciences des matériaux a montré que les verres métalliques ont des propriétés physico-chimiques largement supérieures aux alliages conventionnels. La valeur élevée de leur dureté les rapproche des verres par contre leur ductilité en flexion les compare aux métaux. Leur haute résistance à la corrosion est liée à leur composition chimique et présentent des pertes acoustiques même à température ambiante.

Leur utilisation se retrouve en tant que matériaux de renfort dans des composites, pour le renforcement des liants hydrauliques ciments et mortiers, pour le brasage des superalliages. Sur le plan magnétique ils présentent des propriétés exceptionnelles, leurs cycles d'hystérésis ayant des champs coercitifs très faibles et des perméabilités élevées associées à une résistivité électrique élevée font que ces matériaux soumis à des champs magnétiques alternatifs sont le siège de pertes faibles. Aussi ils trouvent des applications dans la construction des transformateurs de puissance [1].

Cependant, ces alliages ont l'inconvénient de devenir très fragiles à relativement basse température et vu la difficulté de les obtenir sous forme massique, ils sont souvent fabriqués sous forme de rubans, de fils ou encore de feuilles [2].

Buckel et Hilsh, puis P.Duwez étaient les premiers qui ont réussi à obtenir un solide métallique non cristallin par condensation de vapeur de métal sur un substrat refroidi en 1960 par le refroidissement rapide d'un liquide. Ce n'est qu'avec l'avancée de la technologie qu'en 1984 on a pu obtenir un échantillon de verre métallique de 10mm d'épaisseur de l'alliage  $Pd_{40}Ni_{40}P_{20}$ . Cependant, le palladium est un composant très coûteux.

L'Aluminium par contre est un élément très abondant dans la nature, de faible densité ( $2.70g/cm^3$ ) et très utilisé dans l'aéronautique et l'industrie de l'automobile. Allié au Nickel, l'aluminium acquiert des propriétés intéressantes.

Particulièrement sa dureté peut-être grandement améliorée par durcissement ou par précipitation.

Récemment, on a découvert que des alliages à multiples composants pouvaient être obtenus à l'état massique vitreux à des vitesses de refroidissement assez basses.

Le but de ce travail est l'étude et la simulation des conditions d'élaboration et des propriétés structurales et thermodynamiques d'un alliage binaire Al-Ni sous la forme vitreuse par solidification rapide dite « Melt-spinning ».

Pour cela, dans le premier chapitre nous allons introduire les caractéristiques des verres métalliques en présentant les modèles proposés dans la littérature.

Dans le chapitre deux on abordera la cinétique de l'obtention des verres métalliques, et les paramètres favorisant leur formabilité tels que la concentration, le nombre d'éléments, ou encore la différence de taille entre eux.

Dans le troisième chapitre, la thermodynamique de la métastabilité de ces alliages, les mécanismes responsables de leurs formations, ainsi que le phénomène de relaxation seront traités.

Le chapitre quatre portera sur l'étude des conditions de formation des verres métalliques des alliages binaires d'Al-Ni.

Dans le chapitre cinq nous allons donner l'étude de simulation par la dynamique moléculaire de ces alliages. La simulation de l'hypertrempe tel qu'obtenue par la technique Melt spinning, sera détaillée et les résultats obtenus seront comparés avec les résultats expérimentaux.

## **1. Concept de base :**

La modélisation de l'état amorphe dans les solides repose principalement sur deux modèles : le premier dit « modèle microcristallin » et le second modèle est appelé « modèle des sphères dures ».

Dans le premier modèle, on considère que les atomes sont arrangés dans de très petits cristaux dont la périodicité structurale à longue distance est absente, à cause de l'orientation aléatoire de ces microstructures. Ce modèle a été plus attirant à cause des pics proéminents dans les fonctions d'interférences de la diffusion. Cependant les pics de Bragg ne sont pas bien résolus et une analyse directe n'est pas possible.

Le deuxième modèle considère que les atomes forment une agglomération dense et aléatoire de sphères dures. C'est-à-dire ne contiennent pas de cavités internes pouvant accepter d'autres sphères (modèle de Bernal). Ces agglomérations aléatoires sont caractérisées par leur compacité et leurs fonctions de distribution radiale.

Une amélioration à ce modèle a été faite par Polk qui a généralisé le mode de remplissage des vides en permettant aux atomes des métaux d'occuper des structures compactes aléatoires moins denses que ceux de Bernal [3]. Ce modèle propose pour la structure de ces alliages un modèle compact dense dans lequel les petites sphères, qui représentent les atomes métalloïdes, ne sont pas autorisés à être les plus proches voisins.

Le développement de ces modèles a conduit à une première compréhension des mécanismes à l'échelle macroscopique dans la théorie des mélanges.

Le concept des mélanges idéaux dans lesquels  $\Delta H_{\text{mélange}} = 0$ , et l'énergie libre entièrement déterminé par l'entropie configurationnelle, est important, il définit la limite entre les mélanges avec une tendance d'un côté à l'agrégation ou à la séparation de phase et d'un autre côté à la tendance à la formation de composés.

Les premiers sont caractérisés par leur préférence à la coordination avec les atomes de même nature et les seconds avec les atomes d'espèces différentes. Ces distinctions sont applicables aussi bien aux solides qu'aux liquides, ils reflètent l'ordre à courte distance chimique en contraste avec l'ordre topologique à courte distance sans tenir compte des espèces chimiques.

Pour obtenir les solides amorphes plusieurs méthodes sont utilisées. On peut citer l'élaboration par condensation de vapeur, la préparation par réaction en phase solide et par broyage, et encore l'obtention par fusion laser ; Cependant, la technique d'élaboration la plus utilisée reste la trempe rapide tel que, la méthode dite « Melt-spinning » qui sera le thème de cette thèse.

## **2. Références :**

1. Alliages métalliques amorphes, Jean Bigot, techniques de l'ingénieur, M50, 1996.
2. Ultra-rapide solidification process, Ranjan Ray, Metals handbook, vol 7, p794, 1984.
3. Solid state physics; Editors: Henry Ehrenreich, Frederick Seitz, and David Turnbull, contributors: G.S.Cargill, Robert Gomer, E.L.Wolf, p274-299, 1975.

# Chapitre 2. Formabilité des verres métalliques

## 1. Introduction

L'arrangement atomique dans un solide amorphe présente une périodicité à courte distance, les coordonnées et les identités chimiques des atomes du solide présentent un désordre à longue distance. Les séparations des descriptions de l'homogénéité microscopique et macroscopique du solide amorphe et des types de structures à l'échelle atomique qu'ils possèdent sont plus pratiques et plus utiles. L'utilisation des coordonnées des atomes dans des régions aussi petites, produit une caractérisation utile de cet ordre de grandeur atomique. Cet ordre fait intervenir des corrélations à courte portée parmi les positions atomiques et les extensions de ces corrélations s'étend entre cinq à dix diamètres atomiques.

## 2. Propriétés structurales :

La caractérisation de l'arrangement atomique à courte distance est utile, elle peut-être exprimée par la fonction de distribution radiale  $g(r)$  qui donne la distribution et la coordination atomique par rapport à un atome central. La figure 1 représente la disposition atomique et leur correspondance dans la fonction de distribution radiale.

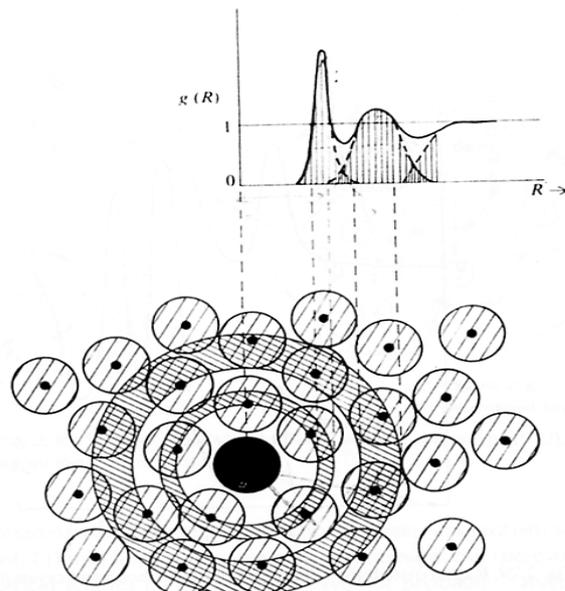


Figure 1 : Fonction de distribution radiale pour différents états de la matière ( $r$  est la distance d'un atome par rapport à l'atome d'origine).

Ainsi si on considère un système binaire, la fonction de distribution radiale  $g(r)$  peut être exprimée par :

$$g(r) = 4\pi r^2 \rho(r) = 4\pi r^2 \sum_{\alpha, \beta=A, B} \frac{C_\alpha f_\alpha f_\beta}{\langle f \rangle^2} g_{\alpha\beta}(r)$$

$$\langle f \rangle = \sum_{\alpha} C_\alpha f_\alpha \quad (2.1)$$

$g_{\alpha\beta}$  est la fonction de corrélation par paire

$C_\alpha$  et  $f_\alpha$  sont respectivement la concentration atomique et le facteur de diffusion atomique de l'élément  $\alpha$ .

On utilise souvent la fonction de distribution radiale réduite ou encore la fonction de corrélation par paire qui sont respectivement données par :

$$G(r) = 4\pi r^2 [\rho(r) - \rho_0] \quad \text{et} \quad g_{\alpha\beta}(r) = \frac{\rho(r)}{\rho_0} \quad (2.2)$$

Cette dernière expression donne la densité de probabilité pour qu'une particule soit séparée par une distance  $r$  de l'atome central.

$$\rho_0 = \frac{N}{V} \quad \text{est le nombre de densité moyenne.}$$

Le nombre moyen des plus proches voisins  $Z$  (nombre de coordination), par rapport à un atome central, est obtenu par le calcul de l'aire sous les courbes de la fonction de distribution radiale, c'est-à-dire

$$4\pi\rho_0 \int r^2 g(r) dr$$

Pour un système binaire  $A_x B_{1-x}$ , le facteur de structure peut être exprimé par :

$$\begin{aligned}
S_{ij} &= 1 + \rho_0 \int 4\pi r^2 \left[ g_{ij}(r) - 1 \right] \frac{\sin(kr)}{kr} dr \\
S_{NN} &= 1 + \rho_0 \int 4\pi r^2 \left[ g_{NN}(r) - 1 \right] \frac{\sin(kr)}{kr} dr \\
S_{NC} &= \rho_0 \int 4\pi r^2 g_{NC}(r) \frac{\sin(kr)}{kr} dr \\
S_{CC} &= C_A C_B \left[ 1 + \rho_0 \int 4\pi r^2 g_{CC}(r) \frac{\sin(kr)}{kr} dr \right] \\
\text{où } g_{NN}(r) &= C_A^2 g_{AA}(r) + C_B^2 g_{BB}(r) + 2C_A C_B g_{AB}(r) \\
g_{NC}(r) &= C_A C_B \left[ C_A g_{AA}(r) - C_B g_{BB}(r) - (C_A - C_B) g_{AB}(r) \right] \\
g_{CC}(r) &= C_A C_B \left[ g_{AA}(r) + g_{BB}(r) - 2g_{AB}(r) \right] \tag{2.3}
\end{aligned}$$

Où  $S_{NN}(k)$  et  $g_{NN}(r)$  représentent une structure moyenne indépendamment du type d'atomes concernés.

Aussi les fonctions de corrélation nombre-nombre correspondent à la distribution topologique des atomes des composants A et B alors que les fonctions de corrélation concentration-concentration  $S_{CC}(k)$  sont reliées à l'ordre ou la tendance à l'agrégation dans l'alliage, ce qui les rend aptes à y décrire l'ordre chimique.

Et on peut en déduire les facteurs de structure de Faber-Ziman :

$$\begin{aligned}
S_{AA}(q) &= S_{NN}(q) + \frac{2}{C_A} S_{NC} + \frac{1}{C_A^2} S_{CC}(q) - \frac{C_B}{C_A} \\
S_{BB}(q) &= S_{NN}(q) - \frac{2}{C_B} S_{NC}(q) + \frac{1}{C_B^2} S_{CC}(q) - \frac{C_A}{C_B} \\
S_{AB}(q) &= S_{NN}(q) + \left( \frac{1}{C_A} - \frac{1}{C_B} \right) S_{NC}(q) - \frac{1}{C_A C_B} S_{CC}(q) + 1
\end{aligned} \tag{2.4}$$

Finalement ce qui correspond, en fonction du nombre d'atomes à :

$$\begin{aligned}
S_{NN}(0) &= \left\langle \frac{(\Delta N)^2}{\bar{N}} \right\rangle \\
S_{CC}(0) &= \bar{N} \langle (\Delta C)^2 \rangle \\
S_{NC}(0) &= \langle \Delta N \Delta C \rangle
\end{aligned}
\tag{2.5}$$

Où  $N$  est le nombre total d'atomes,  $\langle (\Delta N)^2 \rangle$  est la moyenne du carré du nombre de fluctuations,  $\Delta C(0) = \frac{1}{N}(C_B \Delta N_1 - C_A \Delta N_2)$ ,  $\Delta N = \Delta N_A + \Delta N_B$ ,  $\Delta N_A = N_A - \bar{N}_A$ ,  $N_A$  et  $N_B$  sont les nombres locaux de particules A et B et  $\bar{N}_A$  et  $\bar{N}_B$  sont les nombres moyens de particules A et B.

### 3. Propriétés thermodynamiques :

Les propriétés thermodynamiques ainsi que la structure d'un liquide sont étroitement liées.

Ainsi, dans un liquide binaire, grâce aux fluctuations de la densité qui peut être mis en évidence par la fonction de corrélation de concentration radiale à travers les relations suivantes :

$$g_{CC}(r) = 4\pi r^2 \rho_{CC}$$

$$\rho_{CC}(r) = \frac{1}{2\pi^2 r} \int k \left[ \frac{S_{CC}(k)}{C_A C_B} - 1 \right] \sin(kr) dk$$

ou encore par l'intermédiaire de la transformée de Fourier :

$$\rho_{CC}(r) = \rho_0 C_A C_B \left\{ g_{AA}(r) + g_{BB}(r) - 2g_{AB}(r) \right\} \tag{2.6}$$

$\rho_{CC}$  est d'un intérêt pratique puisqu'elle décrit les fluctuations de la concentration ou encore l'ordre chimique à courte distance.

Pour un alliage de substitution dans lesquelles les atomes sont distribués aléatoirement,  $\rho_{CC} = 0$ , elle est positive pour les paires de mêmes natures et elle est négative pour les paires de natures différentes.

En utilisant l'énergie libre et l'enthalpie du mélange, ce facteur de structure s'exprime par :

$$S_{CC}(0) = \frac{C_A C_B}{\left[1 - 2C_A C_B w\right]}$$

$$w = \frac{\Delta H_m}{Nk_B T C_A C_B}$$

$$\text{et } \frac{w}{kT} = \left( \frac{2H_{AB} - H_{AA} - H_{BB}}{2} \right) \quad (2.7)$$

si  $w > 0$  alors on a agrégation

si  $w < 0$  alors on a formation de composés

Où  $w$  est appelée énergie d'Interchange [1].

L'enthalpie du mélange  $\Delta H_m$  se retrouve dans l'énergie libre à travers :

$$\Delta G_m = \Delta H_m - T\Delta S_m$$

$$\Delta S_m \text{ est l'entropie du mélange} \quad (2.8)$$

$$\Delta S_m = -R \left[ C_A \ln C_A + C_B \ln C_B \right]$$

La différence de l'entropie entre le liquide et le cristal nous permet de donner la variation de la capacité calorifique  $\Delta C_p$  sous l'expression :

$$\Delta S_m(T) = \int_{T_f}^T \frac{\Delta C_p}{T} dT \quad (2.9)$$

Pour l'analyse des processus de cristallisation et de la formation vitreuse, il est généralement suffisant de considérer la différence entre la chaleur spécifique  $\Delta C_p$  du liquide surfondu et du cristal correspondant.

Pour l'analyse des processus de cristallisation et de la formation vitreuse il est généralement suffisant de considérer la différence entre la chaleur spécifique  $\Delta C_p$  du liquide surfondu et du cristal correspondant.

#### 4. Critères de formabilité :

La possibilité ainsi que la facilité pour la formation d'un état vitreux métallique obéit à des critères précis. Parmi ceux-ci on peut citer essentiellement la vitesse de refroidissement.

Des études précédentes ont montrées que les alliages métalliques remplissant les critères suivants ont une grande probabilité à former un verre (Glass Forming Ability), c'est à dire qu'on peut les obtenir sous forme de verres à des vitesses relativement basses :

- Le nombre de composants dans le mélange est supérieur à 3.
- La différence des rapports de taille atomique parmi les constituants les plus importants est supérieure à 12%.
- Les chaleurs de mélange sont négatives.

$$\Delta G_m = \Delta H_f - T\Delta S_f$$

$$\Delta G_m = G_l - G_s$$

$\Delta H$  et  $\Delta S$  sont les enthalpies et les entropies de fusion respectivement

- Leur composition est proche de celle d'un eutectique profond.

##### a) Critères de Turnbull:

Les recherches de Turnbull sur la formabilité l'ont conduit au fait que la vitesse de nucléation cristalline diminue quand le degré de surfusion  $\Delta T = T_f - T$  augmente ( $T_f$  est la température de fusion) [2, 3]. La figure 2, donne l'évolution la vitesse de germination en fonction de la variation.

Si on utilise les températures réduites :

$$T_r = \frac{T}{T_f} \quad \text{et} \quad \Delta T_r = \frac{T_f - T}{T_f} \quad T_{rg} = \frac{T_g}{T_f}$$

Où  $T_g$  est la température de transition vitreuse qui sera décrite dans le deuxième chapitre.

La vitesse de germination sera alors décrit par :

$$I_n = \frac{K}{\eta} \exp\left(\frac{-b\alpha_n^3 \beta_n}{T_r \Delta T_r^2}\right) \quad (2.10)$$

Où  $K$  est une constante ;  $b$  est une constante qui dépend de la forme du nucléus,  $\alpha$  et  $\beta$  sont des paramètres qui dépendent du nombre d'Avogadro, du volume molaire du cristal et de la chaleur molaire de fusion ;  $\eta$  est la viscosité.

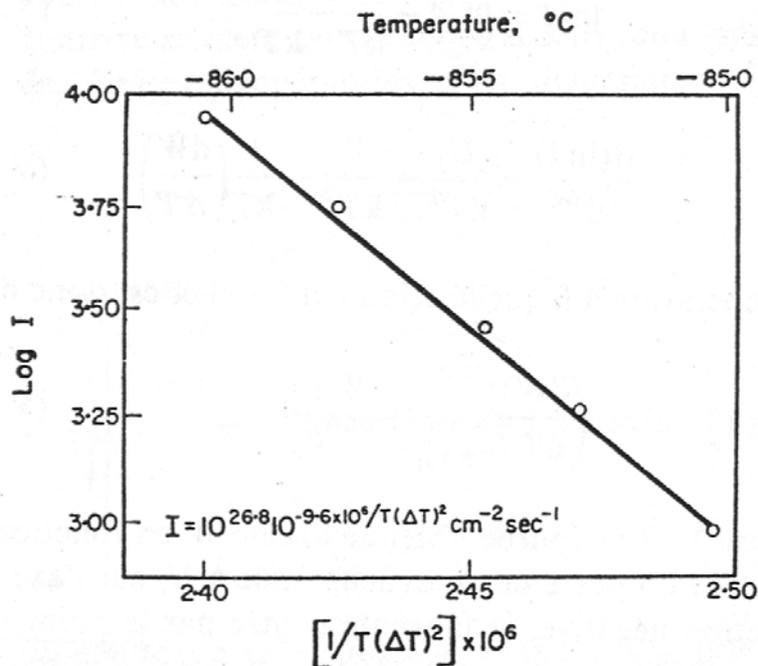


Figure 2 : Variation de la vitesse de germination en fonction de  $\frac{1}{(T_f - T)^2 \cdot T}$

- Si  $(\alpha_n \beta_n)^{1/3}$  est supérieur à 0,9 le liquide ne cristallisera pas.
- Et quand  $T_{rg} \geq \frac{2}{3}$  il n'y a plus de nucléation.

Le tableau 1 rassemble quelques exemples de surfusion pour des métaux purs :

Métal	Surfusion ( $\Delta T$ )	$\Delta T/T_f$
Al	195	0.21
Cu	236	0.17
Ni	319	0.18
Fe	295	0.16

Tableau 1 : Surfusion pour quelques métaux purs [4].

**b) Eutectique :**

Le point de fusion des compositions près d'un eutectique profond est bas et inférieur à la température de fusion de chaque constituant, voir la figure 3, donc le  $T_{rg}$  plus élevé.

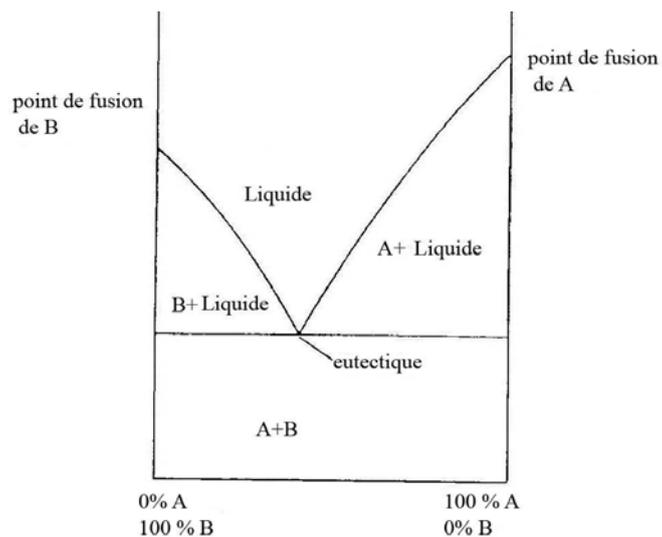


Figure 3 : diagramme de phase d'un système binaire simple avec eutectique.

Cela est dû au fait que pendant la solidification il y a réarrangement atomique et par conséquent, rupture des liaisons et donc difficulté de cristallisation et facilité pour le liquide surfondu de se transformer en verre. Cependant les facteurs cinétiques jouent un rôle important dans la formation de l'état vitreux, puisque si la vitesse de refroidissement n'est pas assez rapide le liquide eutectique cristallise en un mélange intime de A et B [5, 6, 7, 8].

La composition du mélange dépend également de la diffusion de ses composants vers les phases liquides environnantes favorisées par la température et le gradient de concentration. Cette diffusion est limitée par la viscosité, de ce fait les propriétés de la phase eutectique varient au cours de la solidification et de la fusion. Il faut aussi remarquer que le point eutectique est déterminé par le fait que les énergies libres du liquide et du solide sont égales :

$$G_l = G_s .$$

**c) Diagramme T.T.T (température, temps, taux de transformation) :**

La cinétique de transformation des phases liquide-solide et solide-solide qui procède par les mécanismes de germination et de croissance obéit généralement à une loi de transformation proposée par Avrami [9, 10, 11] :

$$f = 1 - \exp(-Kt^n) \tag{2.11}$$

Où  $t$  : est le temps de la transformation.

$f$ : le taux de conversion (fraction volumique).

$n$  varie de 1 à 4.

$$K = \frac{\pi}{3v} \text{ (Dans le cas d'une croissance sphérolitique).}$$

$v$  : vitesse de croissance

Dans les métaux liquides, le germe est sphérique et la croissance est dendritique. Du point de vue thermodynamique, la variation de l'enthalpie libre associée à la nucléation s'écrit :

$$\Delta G = 4\pi r^2 \sigma - \frac{4}{3} \pi r^3 \Delta G_v \tag{2.12}$$

$\Delta G_v$  est l'enthalpie libre de formation par unité de volume de la nouvelle phase  $\sigma$  est l'énergie interfaciale par unité de surface et  $r$  le rayon du nucléus.

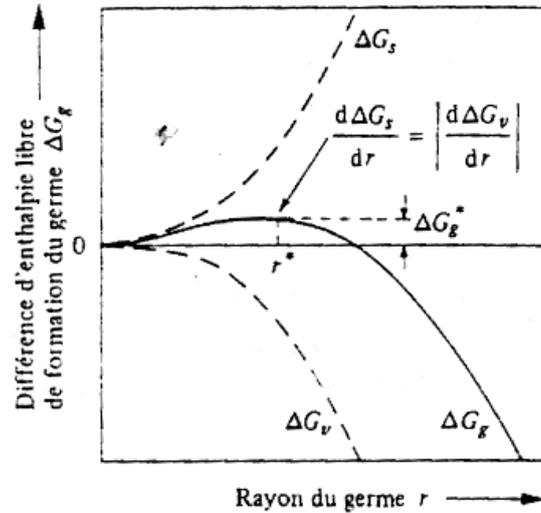


Figure 4 : Variation de l'enthalpie libre de formation d'un germe sphérique  $\Delta G_g$  en fonction du rayon  $r$  à un  $\Delta T$  donné ( $T < T_f$ ) [10].

$$\Delta G_{n,\max} = \frac{16\pi\sigma^3 T_f^2}{3\Delta H_v^2 (\Delta T)^2} = \frac{cte}{(\Delta T)^2} \quad (2.13)$$

Le rayon correspondant, c'est-à-dire pour lequel la phase stable se forme est donné par :

$$r_c = \frac{2\sigma T_f}{\Delta H_v \Delta T} = \frac{cte}{\Delta T} \quad (2.14)$$

Le nombre  $n_r$  de noyaux mélangés à  $n_0$  atomes est :

$$n_r = n_0 \exp\left(\frac{-\Delta G_n}{kT}\right) \quad (2.15)$$

Par exemple pour le Nickel dont la température de fusion  $T_f = 1725K$  et pour une surfusion de  $10K$ , la concentration  $n_r$  est infinitésimale et le processus de nucléation ne s'amorce pas.

Pour avoir au minimum un noyau par  $cm^3$  il faut que  $\Delta T = 320K$  ce qui n'est pas réaliste.

En fait, la nucléation s'amorce pour des surfusions de quelques degrés seulement car il y a des impuretés dans la phase liquide : c'est la nucléation hétérogène. On doit aussi tenir compte de l'intervention de nouvelles interfaces, celle entre le noyau solide de la nouvelle phase et l'impureté d'un côté et entre la phase liquide et l'impureté de l'autre et la barrière de potentiel :

$$\Delta G_{n,\max} = \frac{16\pi\sigma^3 T_f^2}{3\Delta H_v^2 (\Delta T)^2} f(\theta) \quad (2.16)$$

$$f(\theta) = \frac{(2 + \cos\theta)(1 - \cos\theta)^2}{4}$$

où  $\theta$  est l'angle entre le nucléus et l'impureté [7,10].

Après avoir atteint  $r_c$ , un germe créé à  $t=0$ , aura atteint au temps  $t>0$  un volume

$$V = \frac{4}{3} \pi v^3 t^3$$

Pour une croissance uniforme sphérolitique,  $v$  est la vitesse de croissance et  $v.t$  le rayon de la sphère au temps  $t$ .

$$v = \frac{kT}{3\pi l^2 \eta} \left[ 1 - \exp\left(-V_a \frac{\Delta G_v}{kT}\right) \right] \quad (2.17)$$

$l$  est le diamètre atomique moyen,

$V_a$  est le volume atomique moyen, et

$\eta$  : la Viscosité.

A partir des expressions d'Avrami on calcule les courbes de transformation des phases en fonction du temps et de la température pour différents taux de conversion (diagramme T.T.T).

La figure 5, donne un exemple d'un diagramme TTT. La première courbe est tracée pour  $f = 10^{-6}$ . Ces courbes nous permettent de trouver les vitesses de refroidissement critique  $\phi_c$  d'une substance donnée et qui est définie comme étant le refroidissement linéaire minimum auquel le liquide doit être refroidi pour prévenir la cristallisation.

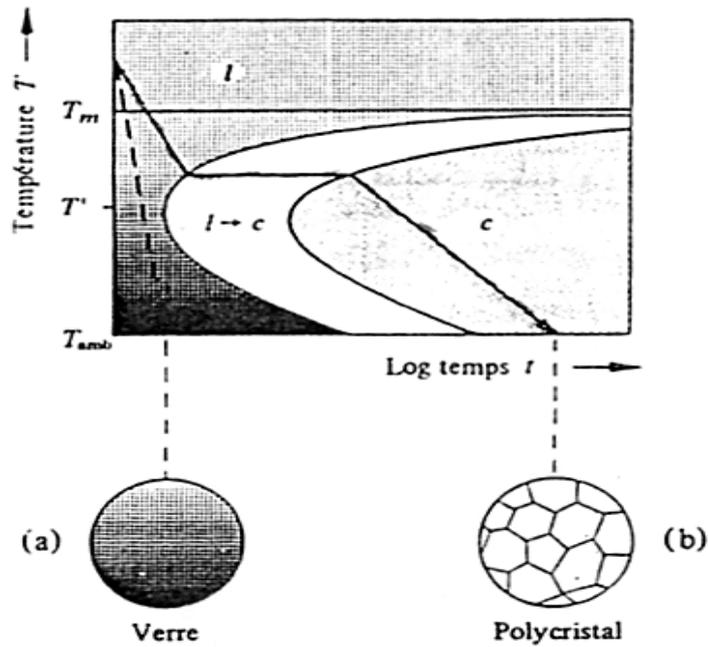


Figure 5 : Diagramme TTT pour la cristallisation d'un liquide. A vitesse très élevée (temps et refroidissement très court [10]). a) On solidifie le liquide sans cristallisation et on forme un verre. b) si la vitesse de refroidissement est suffisamment lente, on forme un polycristal.

D'après Sarjeant et Roy la vitesse de refroidissement critique  $\phi_c$  peut s'écrire comme [12]:

$$\phi_c = \frac{\Delta T_{nez}}{t_{nez}} = \frac{T_f - T_{nez}}{t_{nez}} = \frac{RT_f^2}{V\eta}$$

$\eta$  : viscosité (2.18)

$V$  : volume molaire

Une autre méthode pour obtenir ces courbes du taux de cristallisation est celle dite refroidissement continu (voir figure 6).

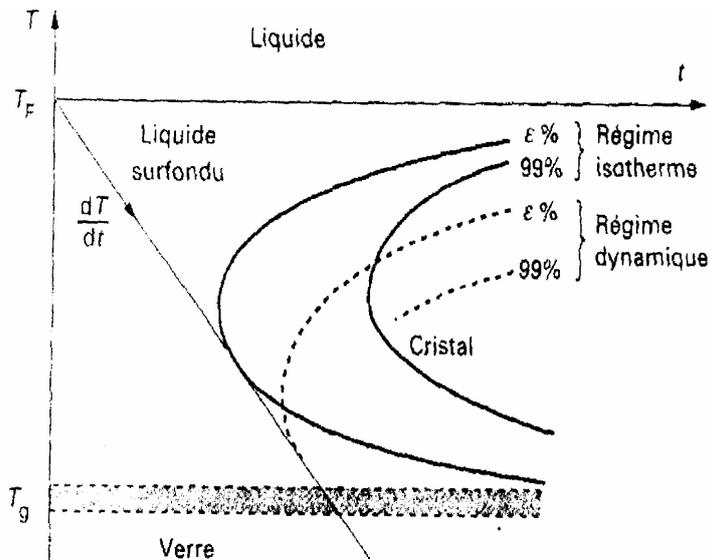


Figure 6 : diagramme TTT (en trait plein) et TRC (en pointillés) [10]

Pour un refroidissement imposé  $\frac{dT}{dt}$ , partant d'une température légèrement supérieure à la température de fusion  $T_f$ , le liquide entre dans un état métastable. Les courbes  $\varepsilon\%$  et  $99\%$  de cristallisation comparativement aux traitements isothermes sont déplacées vers les basses températures et les temps plus importants.

Pour un refroidissement lent, la droite  $\frac{dT}{dt}$  rencontre la courbe  $\varepsilon\%$ , le liquide surfondu cristallise. Au contraire si la droite représentant ce refroidissement évite la courbe  $\varepsilon\%$  aucun cristal n'apparaît dans le liquide surfondu. Poursuivant le refroidissement à des températures plus basses, le liquide surfondu se fige en passant dans le domaine de transition vitreuse et le verre est obtenu [9].

#### d) Principe de confusion :

Ce sont les alliages à plusieurs composants qui ont été obtenus sous forme de verre avec des vitesses de refroidissement relativement faibles. On en a tiré la conclusion que le grand nombre de composants dans un liquide inhibe la nucléation.

la barrière de Gibbs pour la formation d'un nucléus sphérique critique d'un intermétallique de concentration  $C$  à partir d'un liquide de concentration  $C_0$  et contenant  $n_c$  atomes dans le nucléus critique est donnée par :

$$\Delta G^c(C, C_0) = \frac{-n_c(T)\Delta G_v(C, C_0)}{2N_A} \quad (2.19)$$

Et le travail minimum  $W_f$  qu'il faut pour former une fluctuation de concentration contenant  $n$  atomes est:

$$W_f = \frac{n\Delta G_f(C, C_0)}{N_A} \quad (2.20)$$

$N_A$  : Nombre d'Avogadro

$\Delta G_f(C, C_0)$ : L'énergie de Gibbs isotherme de formation d'une mole de fluctuation de concentration de composition  $C$ , à partir d'une grande quantité de liquide dont la concentration moyenne est  $C_0$ .

on appelle  $P$  le rapport entre la barrière d'énergie de Gibbs  $\Delta G^c(C, C_0)$  et le travail minimum qu'il faut pour former une fluctuation de concentration de  $C_0$  à  $C$  et contenant  $n_c$  atomes est donné par :

$$P = \frac{\Delta G^c(C, C_0)}{W_f} = \frac{-\Delta G_v(C, C_0)}{2\Delta G_f(C, C_0)} \quad (2.21)$$

$$\Delta G_f(C, C_0) = \frac{1}{2} \left( \frac{\partial^2 \Delta G}{\partial C^2} \right)_{C=C_0} (C - C_0)^2$$

Quand  $P > 1$ , alors le travail minimum qu'il faut fournir pour former la fluctuation dans le liquide binaire est plus petit que la barrière d'énergie de nucléation et donc  $P = 1$  c'est à dire  $\Delta G_v = -2\Delta G_f$  est une condition critique pour la formation des fluctuations nucléantes.

Donc plus la valeur de la dérivée seconde de l'énergie est petite, plus le domaine où les fluctuations nucléantes sont dominantes est large.

Cette approche a montré que l'aptitude à former un verre augmente avec le nombre de composants. Dans le cadre de la nucléation homogène, il a été trouvé qu'un composant ajouté baisse la probabilité de la fluctuation de concentration par un facteur de 10.

La conclusion est que l'augmentation du nombre de composants contribue à la diminution de la probabilité de nucléation homogène est hétérogène dans les verres formés à partir de liquides à plusieurs composants.

Un tel liquide supportant une différence de taille atomique importante entre les atomes constituants met en évidence l'effet de confusion qui gêne la nucléation.

L'élévation de la viscosité résultant de la présence dans le liquide de petits atomes diminue le volume libre et diminue la fréquence de nucléation [13, 14].

Ce critère n'empêche pas que l'on puisse obtenir un verre métallique avec seulement deux composants.

### **e) Critère de la différence de taille des éléments :**

L'addition d'atomes  $B$  dans la structure  $A$  produit des déplacements des atomes par rapport aux nœuds du réseau, la distance entre deux atomes n'est plus constante. Si les atomes ont des dimensions très différentes, il existe une distorsion considérable de la structure du solvant quand on introduit le soluté [15, 16, 17, 18]. Il en résulte une énergie de déformation qui augmente l'énergie libre de la solution et rend cette dernière instable. L'enthalpie de distorsion pour un atome de soluté avec un facteur de taille atomique  $r$  est :

$$H = G V r^2$$

où  $G$  est le module de cisaillement de la matrice,

et  $V$  son volume atomique.

Si le diamètre atomique diffère de plus de 14% de celui du solvant la solubilité est faible [19], et selon Hume-Rothery nulle si :

$$r \geq \left( \frac{kT_f}{2GV} \right)^{1/2} \quad (2.22)$$

$T_f$  est la température de fusion.

Cette température de fusion diminue quand le décalage entre les tailles atomiques augmente. Pour un alliage binaire,  $T_f$  dépend de la distance atomique  $d_{AB}$ , des concentrations  $C_A$  et  $C_B$ , et des rayons atomiques  $R_A$  et  $R_B$ . La température de fusion est proportionnelle à [20] :

$$T_f \propto x_f^2 d_{AB}^2 \left[ 1 - \frac{4(\Delta R_{AB})^2}{x_f^2 d_{AB}^2} \right]$$

$$(\Delta R_{AB})^2 = C_A C_B (R_A - R_B)^2 \quad (2.23)$$

$$x_f = 0.15 \quad \text{pour la structure cc}$$

Egami et Waseda ont trouvé une corrélation entre la formabilité de la phase vitreuse et le décalage des tailles atomiques constituants dans les alliages binaires ainsi que leur composition. Cette corrélation est exprimée par la relation :

$$C_{\min} = \frac{0.1}{\left| \left( \frac{R_B}{R_A} \right)^3 - 1 \right|} \quad (2.24)$$

$C_{\min}$  est la composition minimum du soluté pour amorphiser la matrice.  $R_A$  et  $R_B$  sont respectivement les rayons de l'atome hôte  $A$  et de l'atome soluté  $B$  (voir figure 7).

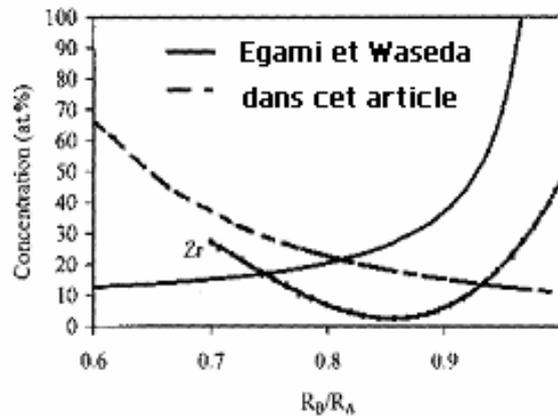


Figure 7 : Minimum de concentration d'atomes substitutionnels (ligne continue) et d'atomes interstitiels (ligne en tirets) exigé pour l'amorphisation. Une courbe compositionnelle pour un alliage massique à base de Zr (en pointillés).

L'instabilité topologique d'un réseau cristallin se produit quand un certain niveau de contraintes internes est atteint, conduisant à un nombre de coordination réduit, car seuls certains sont autorisés dans les cristaux pendant que plus de liberté topologique est autorisée dans les verres [21].

Si on fait un refroidissement rapide à des alliages liquides nous trouvons trois régimes définis par le rapport de taille tel que quand [22]:

$$0.95 \leq \frac{R_B}{R_A} \leq 1 \quad \text{la cristallisation se produit}$$

$$0.6 \leq \frac{R_B}{R_A} \leq 0.95 \quad \text{la phase vitreuse se forme}$$

$$\frac{R_B}{R_A} \leq 0.6 \quad \text{l'alliage se sépare en phases pures cristallines}$$

Les modèles expérimentaux de Mangesdorf et Washington montrent clairement qu'un mélange aléatoire de sphères de différentes tailles occupent toujours un volume plus petit que le volume total [23, 24] de ses constituants séparés tel que :

$$V = N_A V_A + N_B V_B \quad (\text{loi de Vegard})$$

**f) Critère de concentration :**

Le concept de volume atomique efficace conduit à admettre que les atomes ont une taille donnée dans une structure donnée, le volume atomique varie linéairement avec la composition et donc avec le paramètre de maille [25]. La figure 8 illustre la variation du paramètre de maille en fonction de la composition d'un système.

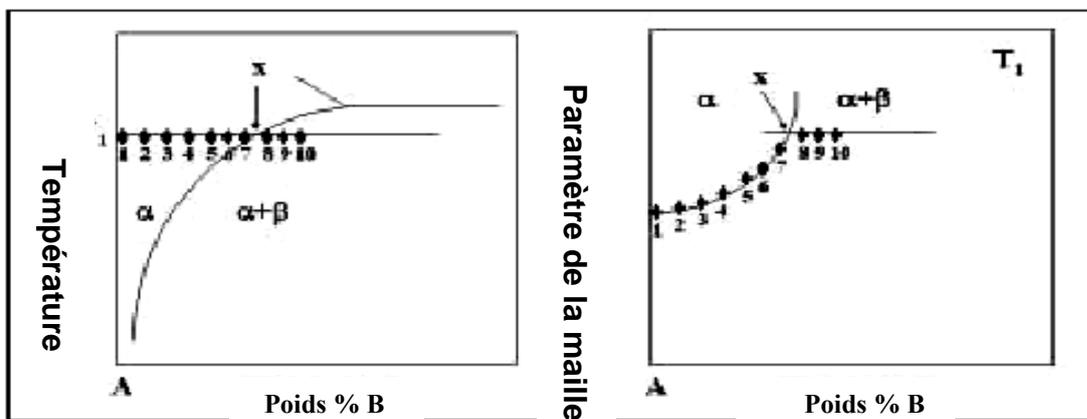


Figure 8 : Variation du paramètre du réseau en fonction de la composition à partir du diagramme de phase.

Du point de vue thermodynamique, la formation du verre est généralement favorable pour les systèmes et les domaines de concentration pour lesquels l'énergie libre de l'état métastable amorphe diffère le moins de l'état stable cristallin [26].

$$\Delta G_{mel} = \Omega X_A X_B + RT(X_A \ln X_A + X_B \ln X_B)$$

$X_A, X_B$  concentrations atomiques (2.25)

$\Omega$  : constante proportionnelle à la chaleur molaire du mélange

$G^E = \Omega X_A X_B$  est l'énergie en excès de l'alliage réel par rapport à la solution idéale.

Les propriétés thermodynamiques du liquide uniforme équivalent peuvent être déduites de ceux des constituants. Ainsi, par exemple pour l'alliage La-Al-Ni la valeur de la température

de cristallisation  $T_x$  augmente avec l'augmentation de Al mais diminue à partir d'une valeur maximale de Al (Voir fig 2.9).

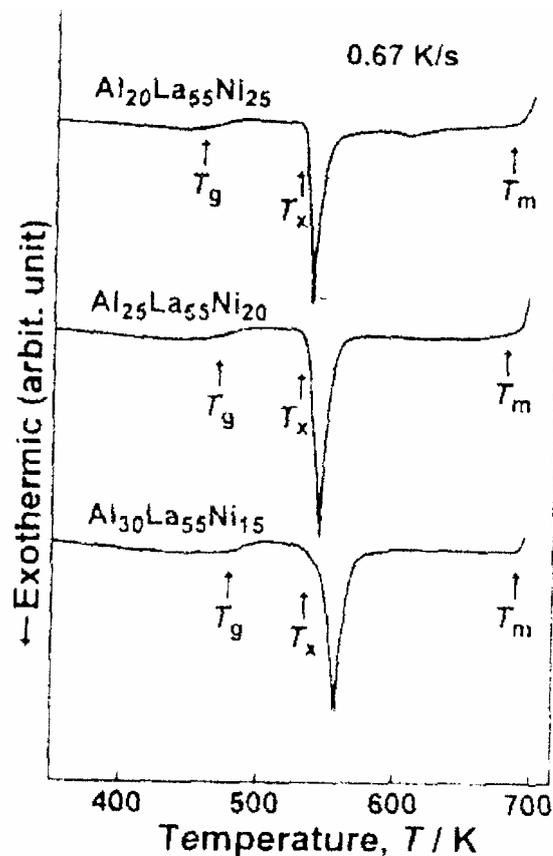


Figure 9 : Courbes de D.S.C. des alliages amorphes  $La_{55}Al_{45-x}Ni_x$  ( $x=15;20;25$  at%).

- Selon la composition, la cristallisation peut arriver par :
- Cristallisation primaire.
- Cristallisation polymorphe.
- Eutectique [27].

## 5. Conditions expérimentales :

Comme il a été souligné au chapitre 1, les propriétés thermo-physiques des verres métalliques sont très sensibles aux conditions d'élaboration. Particulièrement, les vitesses de refroidissement sont de l'ordre de  $10^5 \text{ K/s}$  dans la technique Melt-spinning [28].

Cependant, d'autres paramètres expérimentaux tel que la pression d'injection, la vitesse du substrat, le diamètre de la buse et l'inclinaison du jet sur la surface, agissent aussi sur la

morphologie du ruban et sur la microstructure de verre. La figure 10 illustre un schéma du dispositif Melt-spinning.

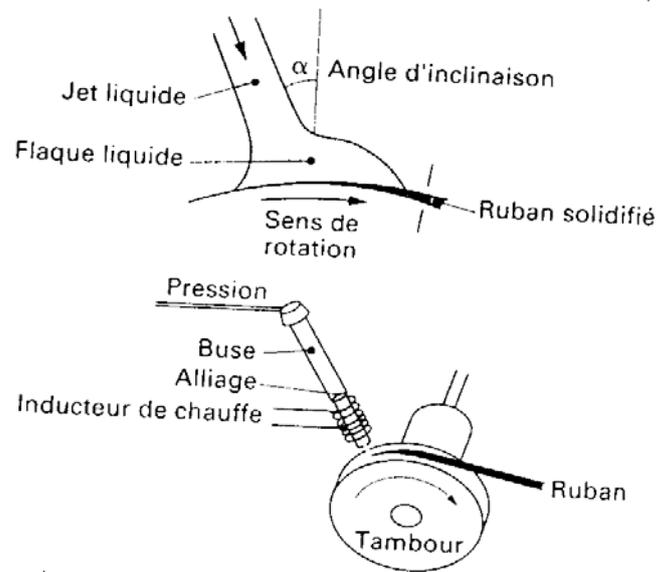


Figure 10 : Schéma de principe dispositif de trempe par Melt-Spinning

## 6. Conclusion :

D'après les différents critères déjà donnés, il apparaît qu'un solide non cristallin donné peut exister sous la forme d'arrangements différents suivant le mode de sa formation. Les microstructures formées dans les matériaux dépendent non seulement de la composition ou de la structure chimique du matériau mais aussi de l'existence du gradient de température ou de concentration à l'intérieur de celui-ci lors de sa transformation. Les microstructures sont également fortement influencées par l'énergie nécessaire [29] à la création des nouvelles interfaces.

## 7. Références :

1. Order and disorder in liquid alloys, Ben Alblas, thèse de doctorat, université de Groningen, Pays-Bas, p37, 1983.
2. Cinétique des changements de phase, J.Burk, p123, 1968.
3. Metals handbook, W.L.Jhonson, vol 2, p54, 1990.
4. J.H.Hollomon, D.Turnbull, Progress in metals, physics, Bruce Chalmers, chap7, p356, 1953.
5. Physics of amorphous materials, S.R.Elliott, p46, 1984.
6. Verres aspects théoriques. Jean Phalippou, techniques de l'ingénieur, 2001.
7. Métallurgie générale, J.Benard, A.Michel, J.Philibert, J.Talbot, p278, 1991.
8. Physique des transitions des phases, jacques Leblond , p10, 1999.
9. INRA, J.L.courtens, 2004.
10. Solidification structures of eutectique alloys, Franklin D.Lemkey, Wayne Craft, vol 9, metals handbook, 5eme impression, 1992.
11. Introduction à la science des matériaux, Jean Mercier, Gerard Zambelli, Wilfried kurz, p258 ; 246 –251, 1999.
12. Some comments on metallic glasses, B.Sprusil, H.W.Bergman, 1985.
13. Kinetic phase diagrams, Z.Chvoj, J.Sestak, A.Triska, p260, 1991.
14. Confusion principle and thermodynamics, P.J.Desré, 1996
15. On the effect of the number of components on glass forming hability, P.J.Desré, 1996.
16. Physique du solide, Charles Kittel, 5eme édition, p548, 1983.
17. An introduction to Metallurgy, Alan cottrell, p193, 1998.
18. Métallurgie structurale, théorie, A.cottrell, p191, 1955.
19. Physical metallurgy principles, Robert reed hill, p333, 1975.
20. Thermodynamic properties and metastability of bulk metallic glasses, H.J.Fecht , W.L.johnson, Elsevier, 2004.
21. Structure and theory of metallic phases, Peter Haasen, p140, 1997.
22. Effect of the atomic size distribution on glass forming ability of amorphous metallic alloys, O.N.Senkov, D.B.miracle, 2001.
23. Criteria for formation of metallic glasses: the role of atomic size ratio, Huyon jee lee; Tahir cagin,William johnson,William A.Goddard, 2003.
24. Models of disorder; the theoretical physics of homogeneously disordered systems;

J.M.Ziman, p100, 1979.

25. High temperature XRD investigations on phase's transformations, R.Montanari, 2004.

26. Metallurgical thermodynamics; D.R.Gaskell, p441, 1996.

27. Topics in applied physics, Glassy metals II, H.Beck, H.J.Guntherodt, p154, 1994.

28. Preparation and structural, thermal and hydrating characteristics of melt-spun Mg-Ni alloys, G.Friedlmeier, M.Arakawa, T.Hirai,E.Akiba, (Elsevier), 1999.

29. Matériaux non cristallins et science du désordre, Jo Perez, p21, 2001.

# Chapitre 3. Dynamique de la transition vitreuse

## 1. Introduction:

Ce sont les phénomènes de diffusion qui déterminent la dynamique d'un grand nombre de transitions de phases dont, le phénomène de nucléation et le phénomène de décomposition spinodale.

## 2. Théorie de la transition vitreuse :

Lorsque le liquide est dans un domaine de température où des déplacements relatifs des atomes peuvent se produire rapidement, le système s'adapte aux variations de température en modifiant ses positions relatives pour minimiser son énergie libre. Le système cherche à réduire l'entropie  $\Delta S$  qui correspond au désordre configurationnel, ce qui est reflété par la capacité calorifique  $C_p$  qui diminue brusquement des valeurs correspondantes à celles du liquide, jusqu'à des valeurs correspondantes à celles du cristal. On parle de relaxation structurale. Cette dernière est donc associée à un réarrangement atomique, une modification de la position des atomes, une diminution du volume libre comme on peut le voir dans la figure 1, jusqu'à presque extinction entraînant un épuisement de l'entropie configurationnelle de sorte que la viscosité devient considérable de même que le temps de relaxation.

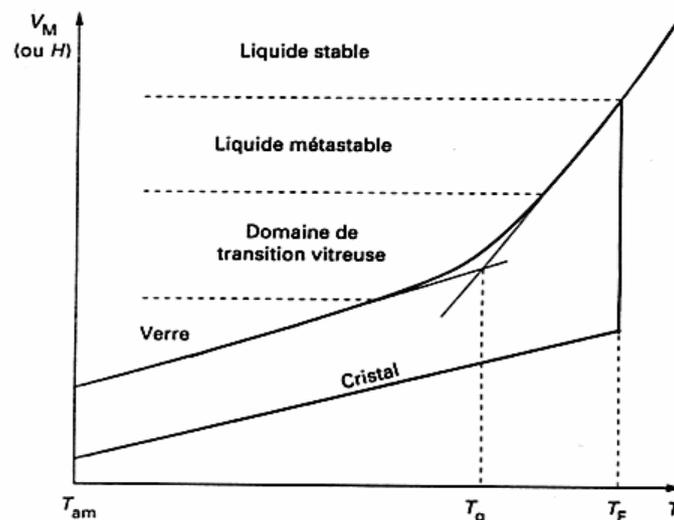


Figure 1 : Evolution du volume et de l'enthalpie ( $V$  et  $H$ ) depuis le liquide stable jusqu'au verre.

Remarquons que la relaxation structurale commence sur la distance des plus proches voisins ce qui est visible au maximum de facteurs de structure [1].

En résumé la transition vitreuse et une transition dynamique en conséquence des changements de la diffusivité, viscosité, et temps de relaxation [2]. Elle est le passage entre l'état d'équilibre métastable liquide surfondu, et l'état hors équilibre correspondant à un arrangement atomique figé à l'échelle de temps d'observation.

### 3. Température de la transition vitreuse :

La transition vitreuse est caractérisée par une température à laquelle un liquide refroidi atteint sans cristalliser un domaine de viscosité de l'ordre de  $10^8$  à  $10^{13}$  poises, ou encore à travers la valeur de la chaleur spécifique  $C_p$  qui augmente progressivement et commence à diminuer indiquant une relaxation irréversible, avec une augmentation de la température (voir figure 2).

Cette valeur acquiert un minimum et augmente rapidement dans le domaine de la transition vitreuse. On a remarqué que la température de transition vitreuse du système complètement relaxé coïncide avec la température du recuit [3], et que les premières ainsi que les dernières températures de transition vitreuse dépendent linéairement du logarithme de la vitesse de refroidissement. L'extrapolation de ces courbes se rencontre en un point qui est la température de transition vitreuse idéale ou température de Kauzmann, c'est-à-dire, la température à laquelle  $\Delta S=0$ . Cependant, cette température est très difficile [4] à observer expérimentalement. C'est aussi à cette température que la production du volume libre commence [5, 6].

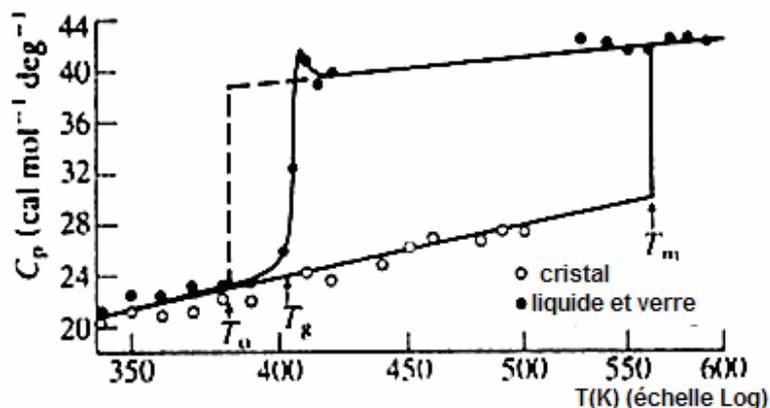


Figure 2 : Variation de la chaleurs spécifiques des phases cristallines et vitreuses de l'acétate de Lit hium

### 4. Transport et dynamique de déplacement :

La brusque augmentation de la viscosité ou la diminution de la chaleur spécifique au cours de l'hypertrempe est expliquée par les mécanismes de diffusion dans les liquides et les verres métalliques à travers des mouvements corrélés de groupes d'atomes.

**a) Diffusion atomique et sa variation en fonction de la température :**

La diffusion est le transport de masse d'une position d'équilibre à une autre sur une échelle atomique. Les diffusivités dans l'état liquide sont très supérieures à celle dans l'état solide.

Le coefficient de diffusion ou diffusivité est une grandeur thermiquement activée. Dans les structures cubiques la variation du coefficient de diffusion en fonction de la température suit la loi d'Arrhénus :

$$D = D_0 \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right) \quad (3.1)$$

où  $Q$  est l'énergie d'activation (J/mole)

$D_0$  est une constante indépendante de la température et de la concentration mais elle est fonction du système cristallin, des liaisons interatomiques de l'ensemble de la structure [7].

$D_0$  change de valeur autour de  $T_g$  et donc  $D$ , cette variation est d'une magnitude de l'ordre de 28, ce qu'on voit sur la figure 4.

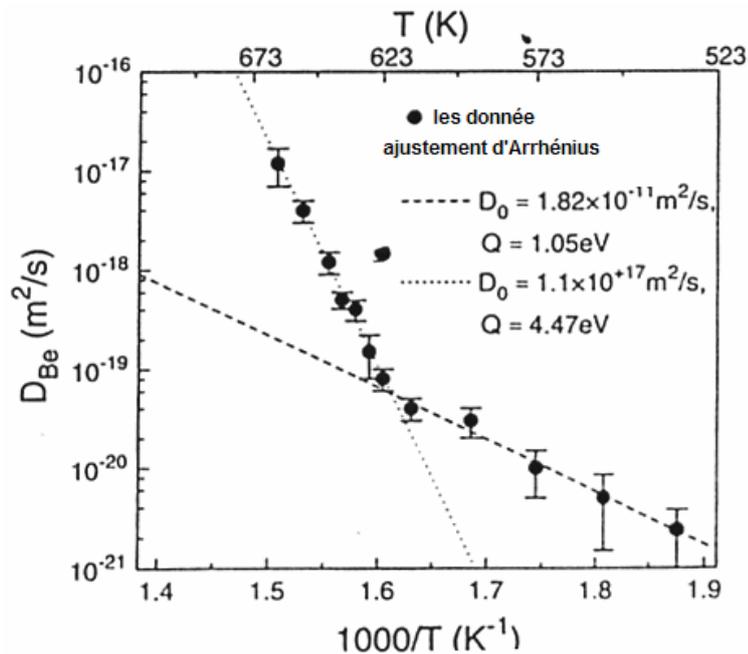


Figure 4 : Variation du coefficient de l'autodiffusion et l'ajustement selon la loi d'Arrhénus du Be dans  $Zr_{41.2}Ti_{13.8}Ni_{10}Cu_{12.5}Be_{22.5}$

Le phénomène de transport de matière dans les solides non cristallins est directement lié à la mobilité atomique et donc au concept de volume libre [8]:

$$D = D_0 \exp\left(\frac{-V_0}{V_f(T_g)}\right) \exp\left(\frac{-Q}{RT}\right) \quad (3.2)$$

$V_0$ : Volume minimal de la cavité susceptible de recevoir l'unité structurale mobile.

$V_f$ : Volume libre.

$$D = \left(\frac{\tau}{t_0}\right)^{-\frac{1}{x}} \left(\frac{\phi^2}{t_0}\right) \quad (3.3)$$

$\phi$  : Diamètre atomique.

$t_0$  : Paramètre fixant l'échelle des temps.

$0 < x < 1$  : Indique l'intensité des effets de corrélation  $x=1$  dans un gaz parfait et  $x=0$  pour un ensemble de particules en interaction maximale.

$\tau$  : Temps caractéristique moyen du mouvement atomique le plus rapide.

Cependant, les valeurs obtenues à partir de l'espace ne vérifient pas la loi d'Arrhénius mais sont de la forme suivante:

$$D = KT^2 \quad (3.4)$$

La dynamique moléculaire est arrivée à établir une règle générale pour les liquides [9] :

$$D = KT^n \quad \text{avec} \quad n = 1.7, \dots, 2.3 \quad (3.5)$$

et  $K$  : cte caractéristique du métal

En ce qui concerne l'interdiffusion :

$$D_{AB} = (x_A D_B + x_B D_A) ms \quad (3.6)$$

où  $x_A$  et  $x_B$  sont les fractions molaires des composants A et B

$s$  est le facteur additionnel de correction (facteur de Manning)

et  $m$  est le facteur thermodynamique

La variation du coefficient d'interdiffusion suit aussi la loi en  $T^2$ .

Après plusieurs expériences on est arrivé à conclure que  $D$  est une fonction de  $T^2$  mais qu'il y a une déviation près de la température de fusion.

C'est de la diffusion que dépend :

- La nature des phases formées
- La composition des phases formées
- La cinétique de croissance et l'existence de ces phases.

**b) Décomposition Spinodale :**

La diffusion intervient dans les réactions de composition qui se produisent dans les solutions non stœchiométriques. Cette décomposition peut faire intervenir en plus de la diffusion à courte distance (ordre), la diffusion à longue distance (spinodale). Ces deux régimes sont

séparés par les points d'inflexion de la courbe d'enthalpie libre  $\frac{d^2 G}{dx^2} = 0$ . Le lieu de ces

points en fonction de la température constitue la courbe spinodale (voir figure 5). Elle sépare les zones de composition où la transformation de phase nécessite l'activation thermique, c'est-à-dire, la formation d'une composition hétérogène par nucléation-croissance et l'obtention d'un alliage métastable et la transformation sans activation thermique mais à l'intérieur de laquelle les fluctuations de composition s'amplifient [10, 11, 12, 13].

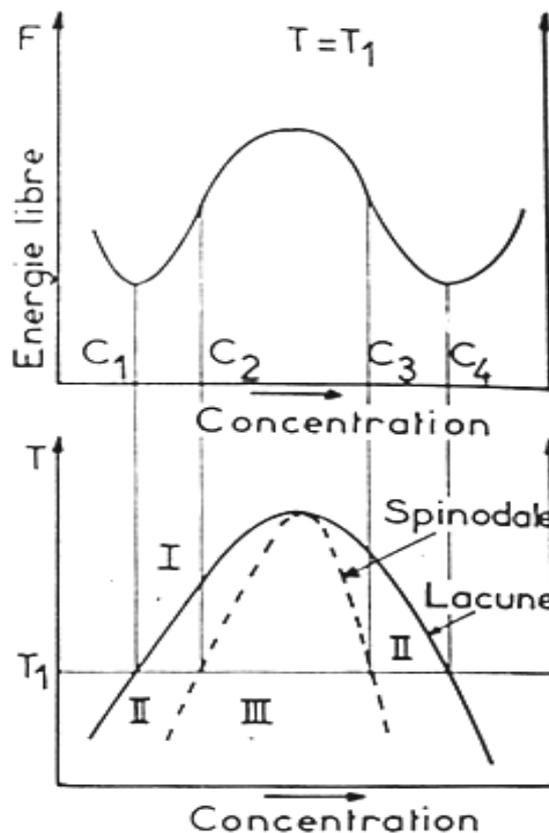


Figure 5 : a) Variation de l'énergie libre en fonction de la concentration à une température fixe.  
 b) Diagramme de phase d'un mélange avec une lacune de miscibilité.

La texture d'une microphase démixée vitreuse dépend jusqu'à un certain degré particulièrement des étapes initiales de ségrégation, du mécanisme est dynamique de la décomposition [14].

Quand on fait un refroidissement rapide la solution solide sursaturée qui en résulte se décompose en précipités métastables, les zones de Guinier Preston (GP) qui sont des zones riches en solutés cohérents ou semi cohérents avec la matrice (voir figure 6).

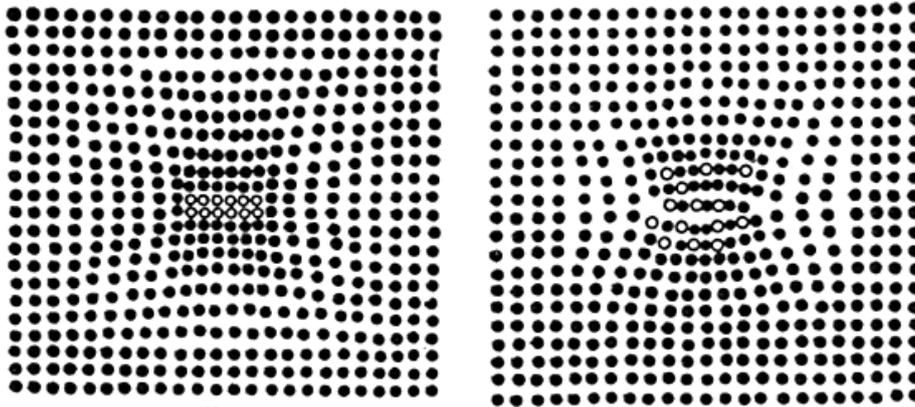


Figure 6 : a) Zones Guinier Preston 1 cohérentes et b) Zones Guinier Preston 2 semi cohérente avec la matrice

Dans le processus classique, quand la gouttelette compacte dépasse la barrière de nucléation, sa croissance s'accélère, par contre au voisinage de la spinodale, les gouttelettes ne sont pas compactes mais fractales, elles ne croissent pas par particules, mais sont formées par la coalescence de plusieurs agrégats dont le diamètre a la taille de la longueur de corrélation et espacés par une distance moyenne [15].

La différents aspects entre le processus de nucléation-croissance et la décomposition spinodale sont regroupés dans le tableau 1 [16] :

Nucléation-croissance	Décomposition spinodale
1-la nucléation se produit à l'intérieur d'une solution solide métastable sursaturée.	1-la décomposition Spinodale se produit dans une solution solide sursaturée qui est instable vis-à-vis des petites fluctuations en composition, alors la solution se décompose spontanément produisant des régions riches en A et en B.
2-le nucleus formé à refroidissement suffisant est une particule séparée distinctement d'une nouvelle phase qui peut avoir la structure cristalline différente de la matrice	2-le nucleus formé par le refroidissement suffisant n'est pas réellement une particule séparée distinctement de la nouvelle phase mais a la même structure cristalline et orientation que la phase parent.
3-c'est une large fluctuation de concentration dans un petit volume provoquant un changement de composition sur une courte distance.	3-au voisinage de la Spinodale il y a une petite fluctuation de concentration sur un volume large, donc produisant un changement de composition sur une longue distance. La transformation se produit simultanément à travers la matrice.
4-le processus de nucléation classique arrivent dans la région où le graphe de l'énergie libre en fonction de la composition à une courbure positive c'est-à-dire $g'' > 0$	4-la décompositions Spinodale se produit dans la région où le graphe de la courbure de l'énergie libre en fonction de la composition est négative c'est-à-dire $g'' < 0$
5-ceci est associé à l'établissement de l'interface distinct précipité/ matrice avec une barrière d'énergie surfacique positive. Conséquemment la barrière de nucléation qui existe doit être dépassée pour que la transformation commence. Ce processus est contrôlé par la diffusion	5-l'interface précipité/ matrice n'est pas initialement aigu mais diffus, sans posséder une discontinuité structurale distincte. associé à ce gradient d'énergie qui est surmonté par $g''$ si l'interface est largement diffuse. Dans cette situation extrême il n'y a pas de barrière d'énergie à la décomposition Spinodale. Cependant cette réaction est gouvernée par l'énergie d'activation de diffusion.
6-normalement il y a un temps d'incubation.	6-il n y a pas de temps d'incubation.
7-dans la région de nucléation et de croissance, le coefficient d'interdiffusion $D > 0$ se produit et les fluctuations de composition augmentent non exponentiellement avec le temps.	7-Dans la région Spinodale $D < 0$ se produit et les fluctuations de composition augmentent exponentiellement avec le temps

*Tableau 1 : Comparaison entre le processus de nucléation-croissance et la décomposition spinodale*

### **c) La viscosité et sa variation en fonction de la température :**

La fréquence de nucléation est diminuée par la viscosité et est ralentie brusquement dans la région de la température de la transition vitreuse  $T_g$  [17]. Plusieurs modèles sont proposés pour exprimer ce comportement :

**i) La loi d'Arrhénius** qui implique le mouvement de l'unité structurale et qui s'écrit :

$$\eta = \eta_0 \exp\left(\frac{-Q}{RT}\right)$$

$Q$  : est l'énergie d'activation (3.7)

$\eta_0$  est la viscosité quand la température est infinie

et  $T_0$  est la température à laquelle la viscosité divergerait

La loi d'Arrhénius est vérifiée en dessous de  $T_g$ .

Quand la viscosité est comprise entre  $10^{15}$  et  $10^{13}$  poises.

**ii) Loi de Volger-Fulcher** qui exige le fait que le processus d'écoulement repose sur un mouvement coopératif impliquant un groupe d'atomes, l'expression de la viscosité du liquide surfondu est décrite alors par :

$$\eta = \eta_0 \exp\left(\frac{B}{T - T_0}\right) \quad (3.8)$$

La figure 7 illustre la variation de la viscosité pour un système  $Pd_{40} Cu_{30} Ni_{10} P_{20}$

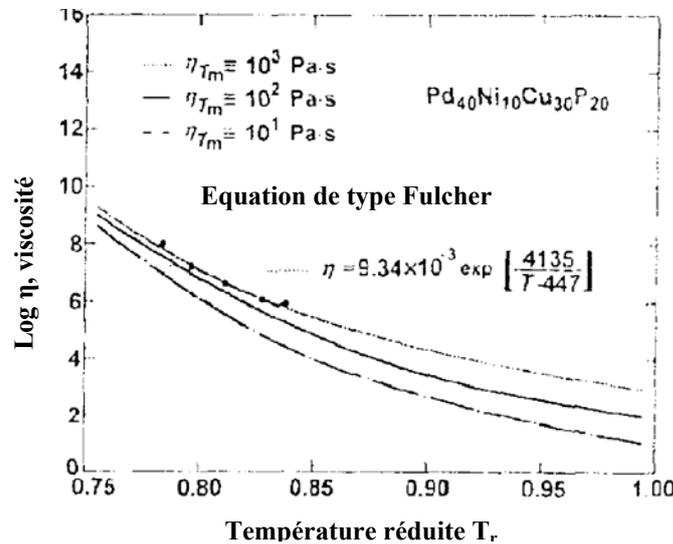


Figure 7 : Dépendance de la viscosité en fonction de la température dans le liquide surfondu pour l'alliage amorphe massif  $Pd_{40} Cu_{30} Ni_{10} P_{20}$ . Les courbes représentant les valeurs théoriques calculées à partir de l'équation de Fulcher utilisant différentes valeurs de viscosités minimum.

**iii) La loi hybride** qui est la plus proche de la réalité :

$$\eta = \eta_0 T \exp\left(\frac{Q}{RT}\right) \exp\left(\frac{B}{T - T_0}\right) \quad (3.9)$$

iv) **La loi d'Adams et de Gibbs** qui ont tenté de lier l'aspect de la relaxation avec les considérations de l'entropie en proposant :

$$\eta = \eta_0 \exp \frac{B}{TS_c}$$

$S_c$  est l'entropie de configuration (3.10)

$$S_c = \int_{T_0}^T \Delta C_p d \ln T$$

v) **Doolittle** a appliqué la théorie de volume libre pour exprimer la viscosité :

$$\eta = A \exp B \frac{V_{occ}}{V_f}$$

$$V_{occ} = V(\text{occupé à } T = 0^\circ K) = V_g (1 - \alpha_l T_g)$$

$\alpha_l$  est le coefficient d'expansion du liquide (3.11)

$A$  et  $B$  sont des constantes empiriques

$V_f$  est le libre du liquide

De cette équation découle l'équation empirique de Williams-Landel-Ferry :

$$\ln \left( \frac{\eta_g}{\eta} \right) = \frac{A(T - T_g)}{B + (T - T_g)} \quad (3.12)$$

vi) **Le modèle de Stokes-Einstein** met en évidence la relation entre la viscosité [18] et la diffusion:

$$\eta = \frac{kT}{3\pi\phi D}$$

$\phi$  est le diamètre de l'unité structurale (3.13)

Si les particules qui diffusent sont grandes devant celles du milieu et si les particules qui diffusent sont égales à celles du milieu alors :

$$\eta = \frac{kT}{2\pi\phi D} \quad (3.14)$$

Cette loi est valide au dessus de  $T_g$ . L'évolution de la viscosité se fait donc en deux grandes parties distinguables séparées par le changement abrupt qui exprime la presque divergence de la viscosité à la température finie  $T_0$  (voir figure 8).

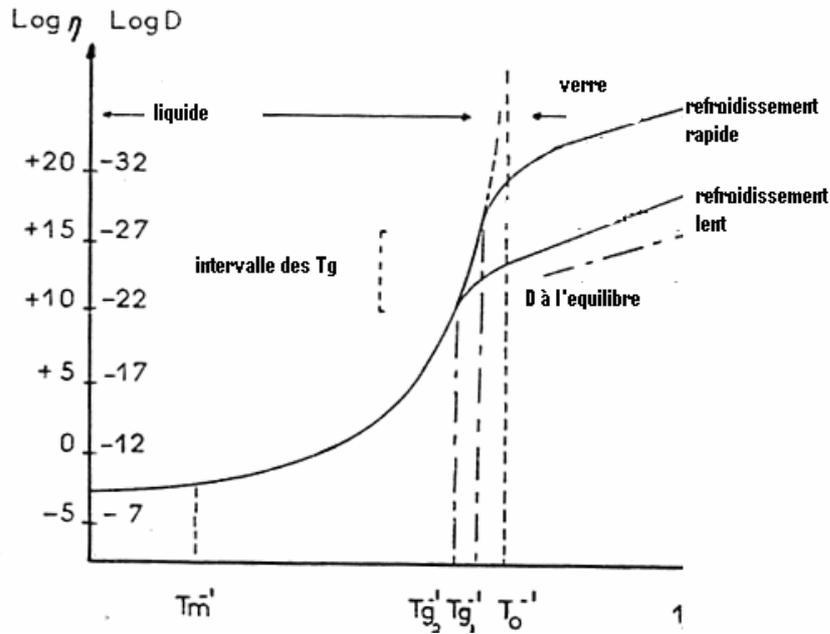


Figure 8 : Evolution de la viscosité et du coefficient de diffusion durant deux hypertrempe d'un liquide au dessus de  $T_g$ , et en dessous de  $T_g$

La viscosité reflète donc la relation de l'énergie thermique à une température donnée et les forces restructurant les positions des espèces vers un volume donné dans lequel les réarrangements atomiques peuvent arriver, c'est donc la grandeur la plus directement liée à la relaxation interne et selon Maxwell [19] :

$$\tau = \frac{\eta}{\mu} \quad (3.15)$$

$\tau$  temps du réarrangement atomique

$$\mu \text{ module de cisaillement } (\mu = 10^{11} \text{ dynes / cm}^2)$$

Ces considérations ont permis de classer les verres en liquides forts et liquides faibles ou fragiles. Les liquides forts sont des liquides dont la viscosité suit une loi du type d'Arrhénius sur toute la gamme des températures, et ceux dont le comportement est différent, sont dits faibles.

Ces verres dits aussi fragiles sont ceux soumis à une transition vitreuse prononcée sur un faible intervalle de température.

## 5. Modèle de volume libre et le couplage de modes :

### a) Le modèle du volume libre :

La viscosité et la diffusivité reflètent la mobilité atomique qui est proportionnelle à la concentration de défauts. Les défauts structuraux ne sont pas définis en termes géométriques mais en termes de sites qui jouent le rôle de catalyseur dans le processus de diffusion. Ces défauts n'ont pas de forme sphérique et consistent par exemple à la température ambiante en des espaces compris entre 9 atomes et plus.

Ce défaut est défini comme étant un site dans lequel le volume libre excède une valeur critique qui est de l'ordre du volume atomique.

Le volume libre est défini par :

$$V_f = V - V_c \quad (3.16)$$

$V_c$  est le volume de la maille de Voronoi d'un atome à l'état le plus dense du verre et  $V$  le volume de la maille de Voronoi supérieur à  $V_c$ .

Le changement du degré d'ordre de la structure atomique induit par la relaxation structurale est reflété par la distribution des vides interatomiques. Cette théorie suppose que la production du volume libre commence à la température de Kauzmann et évolue selon la relation :

$$V_f = V_0(T_k)^3(\alpha_l - \alpha_g)(T - T_k) \quad (3.17)$$

$\alpha_l$  : Coefficient d'expansion thermique linéaire du liquide.

$\alpha_g$  : Coefficient d'expansion thermique linéaire du verre.

Ce modèle convient aux verres faibles et suppose :

- 1) L'existence d'un certain volume local pour recevoir l'atome.
- 2) L'atome considéré possède une énergie suffisante pour sortir de son potentiel (rompre des liaisons) et occuper ce volume libre [20, 21].

### b) Le modèle du couplage de modes :

Ce modèle repose sur la considération que chaque particule vibre dans une cage formée par le voisinage jusqu'à ce qu'un phénomène de couplage de mode de vibrations entraîne l'ouverture de cette cage et la constitution d'une autre cage dans le voisinage immédiat.

Dans cette approche, le déplacement des atomes peut-être séparés en deux parties :

- Un mouvement de vibration autour d'un minimum d'énergie potentielle.
- Le saut occasionnel d'un atome d'un minimum d'énergie potentielle vers un minimum voisin.

Le premier mouvement est appelé mouvement interne à la cage et le second est appelé diffusion [22].

Au temps  $t_0$ , un atome est à la position  $x(t_0)$  et le déplacement de cet atome est donné par :

$$r(t) = x(t + \Delta t) - x(t_0)$$

et  $\left\langle |r(t)|^2 \right\rangle$  est le carré du déplacement moyenné sur tous les atomes d'un type donné

$$(3.18)$$

L'étude de la variation du temps de relaxation structurale a mis en évidence la relaxation dû à un mouvement vibratoire des atomes dans la cage formée par leurs voisins c'est la relaxation  $\beta$ , et à haute température la cage se désintègre et la relaxation structurale ou processus  $\alpha$  s'installe c'est-à-dire qu'on passe d'un mode de diffusion à longue portée [23] vers un mode local. La figure 8 illustre le changement des deux modes en fonction de la température.

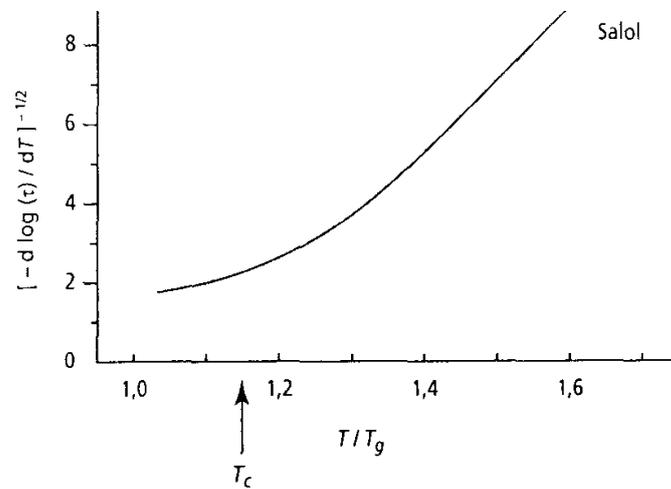


Figure 8 : Changement de régime pour la relaxation à une température  $T_c \approx 1.15T_g$

On peut aussi schématiser l'état vitreux par le biais de la fonction d'autocorrélation densité - densité de van Hove. Cette fonction est proportionnelle à la probabilité d'observer une particule «  $i$  » à l'instant «  $t$  » sachant qu'il y avait une particule «  $j$  » à l'instant  $t = 0$  à l'origine.

$$G(r, t) = \rho^{-1} \left\langle \rho(r, t) \rho(o, t) \right\rangle \quad (3.19)$$

$\rho(r)$  est la densité du nombre en  $r$  (nombre de particules par unité de volume)

et sa transformée de Fourier :

$$F_k(t) = \frac{1}{N} \langle \rho_k(t) \rho_{-k}(0) \rangle$$

$$F_k(0) = \frac{1}{N} \langle \rho_k(0) \rho_{-k}(0) \rangle$$

et

$$\phi_k = \frac{F_k(t)}{F_k(0)} = \frac{\langle \rho_k(t) \rho_{-k}(0) \rangle}{\langle \rho_k(0) \rho_{-k}(0) \rangle} \quad (3.20)$$

Dans le verre, les fluctuations de la densité sont bloquées car les relaxations de la structure ne se produisent plus et la fonction garde [2.8] une valeur non nulle :

$$\lim_{t \rightarrow \infty} \phi_k(t) = 0 \quad \text{état liquide}$$

$$\text{quand } t \mapsto 0 \quad (3.21)$$

$$\text{si } \lim_{t \rightarrow \infty} \phi_k(t) \neq 0 \quad \text{état vitreux}$$

## 6. Conclusion :

Le coefficient de diffusion varie selon la loi de Vogel-Fulcher au-dessus de la température de la transition vitreuse, et en accord avec la loi d'Arrhenius pour des températures en dessous de  $T_g$ .

Les grandeurs les plus importantes pour décrire la dynamique de l'état vitreux sont l'enthalpie libre et la mobilité atomique dont le caractère collectif est particulièrement prononcé dans le domaine de température autour de  $T_g$

Dans cette approche liée au comportement dynamique de la matière le paramètre crucial et le temps de relaxation  $\tau$  dont dépend la durée des modifications de configuration permettant au système de conserver son équilibre quand la température varie. Il est remarquable de constater que les liquides dits « fragiles » qui donnent lieu à la description satisfaisante avec la théorie de couplage de mode. Cette théorie ne peut donc s'appliquer au cas des liquides dits « forts ».

## 7. Références :

1. Dynamics of metastable metallic melts, A. Meyer, H. Frantz, J. Wuttke, 1997.
2. Dynamic mechanical analysis of Zr-Al-Cu alloys at and above the glass transition temperature, R. Rambousky, M. Moske, and K. Samwer, 1995.
3. Thermophysical properties of structurally relaxed Pd<sub>40</sub>Ni<sub>40</sub>P<sub>20</sub> samples, Wilde G, Gorler G.P, Willnecker R, Klose S.G, Fecht H, 1996.
4. Thermodynamics and kinetic of the undercooled liquid and the glass transition of the Zr<sub>41.2</sub>Ti<sub>13.8</sub>Cu<sub>12.5</sub>Ni<sub>10.0</sub>Be<sub>22.5</sub> alloy, R. Bush, Y.J. Kim, W.L. Johnson, 1994
5. On the stability limits of the undercooled state of Pd-Ni-P, P.G.Wide, S.G.Klose, W. Soellner, G.P. Gorler, K. Jeropoulos, R. Willnecker, H.J. Fecht, 1997.
6. Physical metallurgy, Peter Haasen, p 81, 82, 1996.
7. Metallurgical thermodynamics, D.R. Gaskell, p557, 645; 1996.
8. Atomic diffusion in supercooled liquid and glassy states of the Zr<sub>41.2</sub>Ti<sub>13.8</sub>Cu<sub>12.5</sub>Ni<sub>10</sub>Be<sub>22.5</sub> alloy, .U. Geyer, S. Schneider, and W.L. Johnson, 1995.
9. Diffusion in liquides, G.Frohberg, 1997.
10. Theory of structural transformation in solids, A.G. Khachaturyan , p98, 1983.
11. L'état métallique, Propriétés atomiques, Charles Henri de Novion, et, Daniel Lesueur, M35, 1979.
12. A small angle,neutron scattering study of decomposition and the dissolution of metastable precipitates in Al-Zn alloys, D.R.Allen, Phd these, 1987.
13. Spinodal decomposition, Kurt Binder, 1994.
14. Confusion principle and thermodynamics, J.P.Desré, p173, 1996.
15. Eléments de métallurgie physique diffusion, transformations; Y. Adda, J.M. Dupouy, J. Philibery, Y. Quéré, p918, 994, 1990.
16. Spinodal nucleation as a coalescence process, L. Monett and W. Klein, 1991.
17. Ferrous Physical metallurgy, Anil Kumar Sinha, 1989.
18. Diffusion in liquids metal and alloys, self and impurity diffusion, G. Frohberg, K.H. Kraatz, 1996.
19. Viscosité, Claude Wolff et Dominique Dupuis, Technique de l'ingénieur R2350, 1994.
20. Characterisation of free volume in atomics models of metallic glasses, Jilt Sietsma and Barend J.Thijsse, Physical Review, 1995.

21. Etude de la viscosité et de l'aptitude à vitrifier des systèmes liquides AgI-KI , Ga-Te , Ge-As-Se , Larbi Chabani, Thèse de doctorat, université Claude Bernard, Lyon, 1986.
22. The diffusion mechanism in amorphous  $\text{Ni}_{81}\text{B}_{19}$  studied by molecular dynamics simulations, Leonardus Daniel Van EE; These Phd, 1998.
23. Slow motion in a metallic liquid, A. Meyer, J. Wuttke, W. Petry, 1997

# Chapitre 4 : Etude de la formation d'un verre métallique d'un alliage binaire "Al-Ni"

## 1. Introduction :

Dans l'analyse de la dureté exceptionnelle des alliages d'aluminium nanostructurés (figure1), comparés aux alliages d'aluminium cristallins, le haut pourcentage de soluté contenu dans le système apparaît être un facteur important.

Une caractéristique remarquable des alliages contenant plus de 80 % d'atomes de composants de base et qui n'ont pas d'eutectique profond qui, était pourtant la ligne commune pour la facilité d'obtention de verres, la différence des tailles atomiques des constituants qui est supérieure à 12%, ainsi que la chaleur spécifique du mélange qui est négative semblent être des facteurs clés favorisant la formation de verres [1].

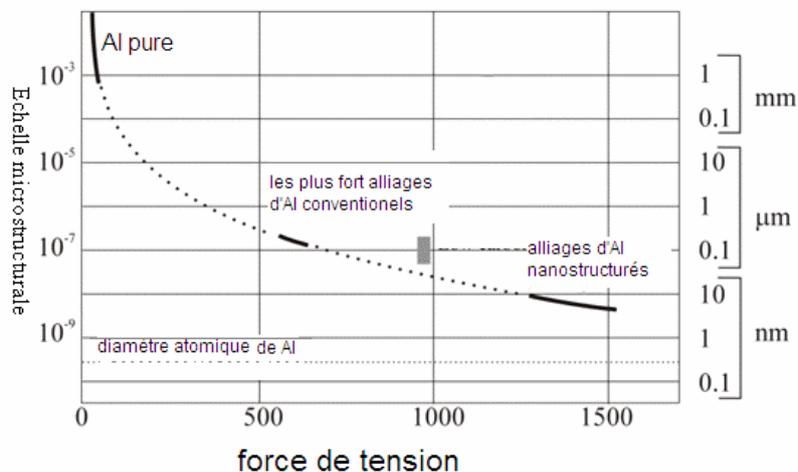


Figure 1 : Résistance à la tension en fonction de la microstructure.

L'énergie stockée due aux défauts, au raffinement du grain et la supersaturation sont des mesures cruciales du niveau de la métastabilité dans l'analyse de l'amorphisation des microstructures nanostructurés. Les phases présentes dans des alliages, durcis par précipitation, sont déterminées à partir des diagrammes de phases métastables [2].

## 2. Diagramme de phase :

La thermodynamique ne peut pas prévoir a priori les équilibres métastables qui sont de véritables équilibres thermodynamiques stables qui s'établissent en l'absence d'une phase cristallisée plus stable mais qui ne germent pas dans les conditions expérimentales [3].

Le diagramme de phase partiel dans lequel la composition en nickel est comprise entre 0 et 50 % est bien établi .L'eutectique est placée à 2,85 at% à 630 °C et 5.7% en poids de Nickel ou 2.7at% à 650 °C. la solubilité de Ni dans l'Al a été trouvée aux environs de 0,05 % en poids atomique ou 0.02 at% à 640°C .Sa température de formation péritectique à 1132-1133°C contient à peu près 28 % en poids de nickel (15 % atomes) [4]. Il est clair que la température de fusion augmente avec la concentration de Ni supérieure à 50% ensuite diminue

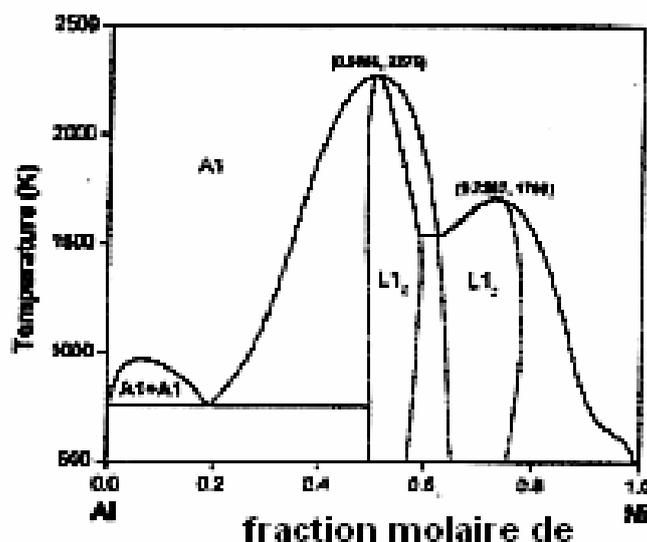
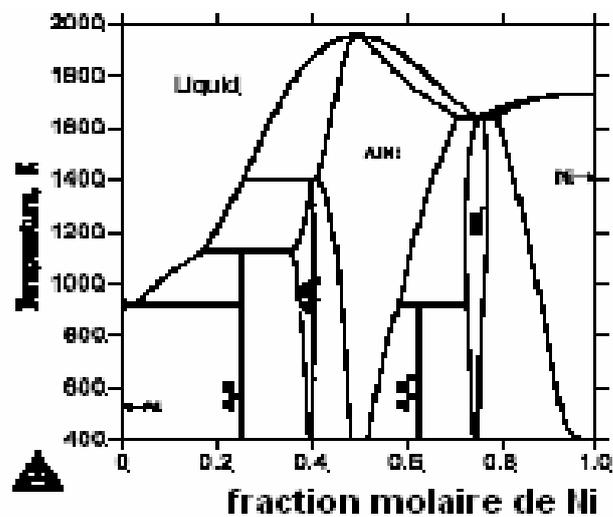


Figure 2 : a) Diagramme de phase du système binaire Al-Ni. b) Diagramme de phase métastable. [5, 6]

Si la concentration de Ni est supérieure à 50% il y a substitution d'atomes d'Al par des atomes Ni ce qui réduit la concentration électronique ; si la concentration en Ni est inférieure à 50%

pour ne pas augmenter la concentration électronique, il ne faut pas substituer des atomes *Al* aux atomes *Ni* mais supprimer des atomes *Ni*. De tels sites vacants sont dits lacunes de constitution et le composé est qualifié de lacunaire [7, 8].

### 3. Critères thermodynamiques :

Pour comprendre la stabilité des alliages *Al-Ni*, il faut remarquer que ce système est caractérisé par les interactions électroniques d (*Ni*)-d (*Ni*) et d (*Ni*)-p (*Ni*). Cette dernière devient plus importante avec l'augmentation de la concentration de l'aluminium et la liaison est hautement directionnelle dans les compositions riches en aluminium.

L'étude de cette stabilité relative des différentes superstructures nous amène à considérer l'énergie de formation de chaque structure  $\varphi$  :

$$\Delta E_{ord}(\varphi) = \Delta E_0(\varphi) - \Delta E_0(aléat., C_\varphi) \quad (4.1)$$

Les énergies de formation à droite dans l'équation ont été évaluées au volume d'équilibre de la structure ordonnée et de l'alliage amorphe respectivement [9, 10].

Les enthalpies de formation s'écrivent :

$$\Delta H(x_{Ni}) = E(Ni_{x_{Ni}} Al_{1-x_{Ni}}) - (1 - x_{Ni})E(Al) - x_{Ni}E(Ni) \quad (4.2)$$

Où  $E(Al)$ ,  $E(Ni)$ , et  $E(Ni_{x_{Ni}} Al_{1-x_{Ni}})$  sont les énergies totales par atomes et celle de l'alliage respectivement. La figure 3 montre que les enthalpies sont négatives pour les alliages *Al-Ni* ce qui donne un assez haut degré d'ordre chimique à courte distance [11, 12, 13].

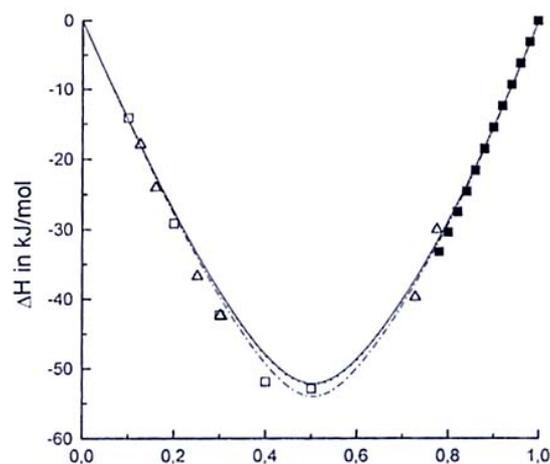


Figure 3 : Enthalpies de formation à 1800K et à 1700K des alliages *Al-Ni*

Le facteur de structure total obtenu à partir des propriétés thermodynamiques, nous permet de déterminer l'ordre local. La figure 4 illustre la dépendance du facteur de structure partiel pour les faibles valeurs du vecteur de diffusion  $q$ .

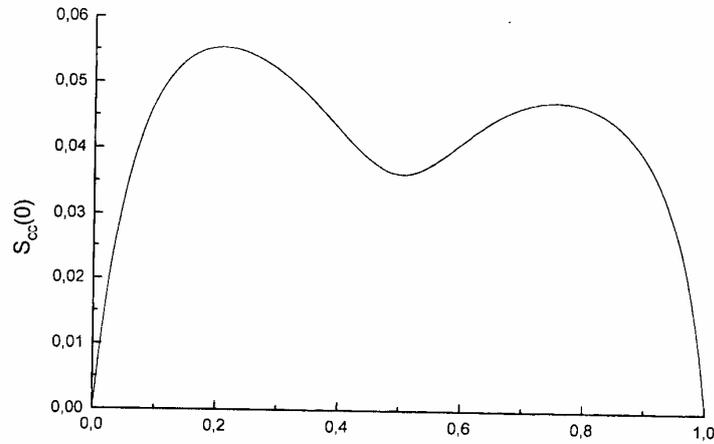


Figure 4 : Facteur de structure partiel des alliages Al-Ni à 1800K

Son expression est donnée par [14] :

$$S_{CC}(0) = \left( \frac{Nk_B T}{C_{Ni} C_{Al}} \right) \left( \frac{\partial^2 G}{\partial C_{Ni}^2} \right) \quad (4.3)$$

La transformée de Fourier de cette expression donne la fonction de distribution atomique des paires  $g(r)$ :

$$g(r) = \frac{2}{\pi} \int_{q_{\min}}^{q_{\max}} q [S(q) - 1] \sin qr \, dq \quad (4.4)$$

La figure 5 donne le profil de la fonction de corrélation partielle des paires du liquide

$Al_{80}Ni_{20}$  à  $T=1300K$ .

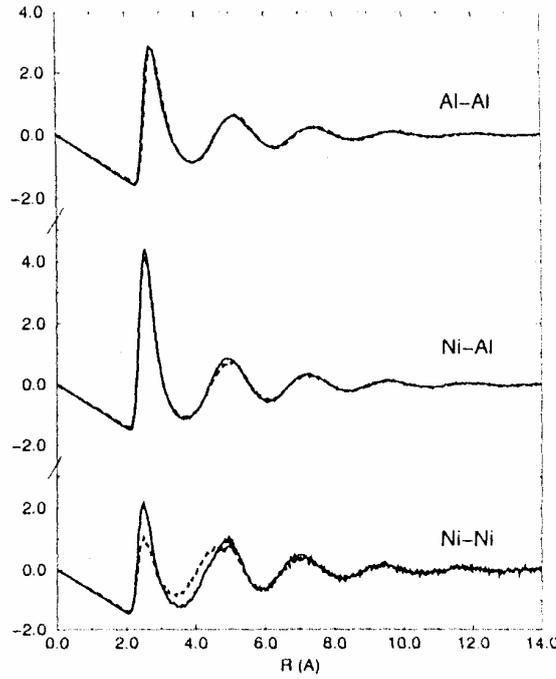


Figure 5 : Fonctions de corrélation partielle des paires du liquide  $Al_{80}Ni_{20}$  à  $T=1300K$

Le facteur de structure totale  $S(0)$ , dépend de la densité atomique moyenne, de la compressibilité isotherme  $K_T = 2.11 \cdot 10^{-11} N^{-1} m^2$ , et du facteur de dilatation :

$$\delta = \frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial c_{Ni}} \right)_{T,P} = -0.96$$

$V$  est le volume molaire du mélange

Pour l'alliage  $Al_{80}Ni_{20}$ , la température du liquidus est  $1260K$  et l'enthalpie de mélange  $\Delta H = -25.2 kJ/mole$  à  $1773K$ . La densité à l'état liquide  $\rho = 0.06 at./\text{Å}^3$ .

Les distances interatomiques et les nombres de coordination dans le liquide  $Al_{80}Ni_{20}$  sont pour les paires atomiques rassemblés dans le tableau-2 [15, 16] :

$Al_{80}Ni_{20}$		
Paires atomiques	$r_{ij}^{\circ} (\text{Å})$	$Z_{ij}$
Ni-Ni	2.36	
	2.98 $\Rightarrow \bar{r} = 2.63$	1.65
	2.98	6.7
Ni-Al	2.54	7.1
	3.50	3.8
	4.48	28.0
Al-Al	2.82	9.6
	4.9	
	5.57	36.8

Tableau 2 : Les distances interatomiques pour les paires atomiques et les nombres de coordination dans le liquide  $Al_{80}Ni_{20}$ .

#### 4. Critère de taille :

L'étude de l'ordre local nous amène à l'analyse microstructurale des phases obtenues. Pour plusieurs classes à base d'aluminium, la cristallisation initiale correspond à la formation de la phase primaire (c'est-à-dire l'Al) ce comportement est d'importance dans la compréhension du contrôle de la formation vitreuse.

Les calculs et mesures de volumes atomiques ont montré que pour les alliages concentrés, les volumes atomiques sont remarquablement plus petits que ceux attendus par la loi de Végard. La déviation négative de cette loi exprime la présence de l'ordre à courte distance dans le liquide (voir figure 6).

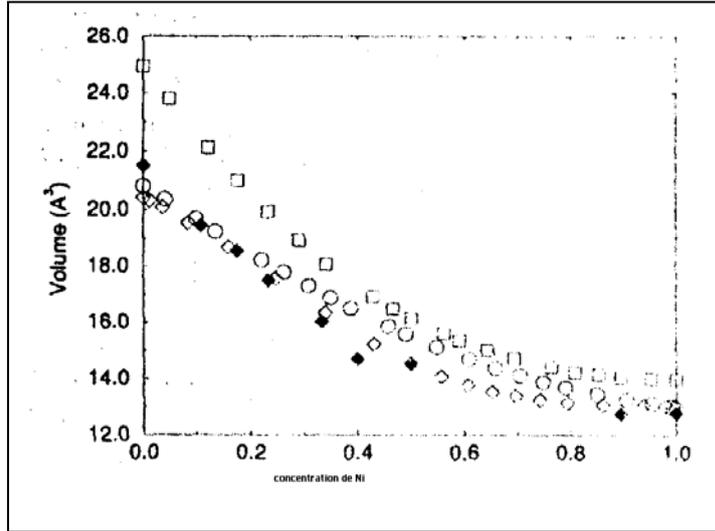


Figure 6 : Volumes atomiques calculés pour les alliages Al-Ni liquides à  $T=1900K$

En effet, le volume atomique d'un métal pur est donné par :

$$V = \frac{M}{\rho} \quad M : \text{masse atomique, et } \rho : \text{la densité}$$

Pour un système binaire le volume atomique est donné par :

$$V_{at} = \frac{C_A M_A + C_B M_B}{\rho_{all}} \quad (4.5)$$

$C_A, C_B, M_A, M_B$ , et  $\rho_{all}$

Sont respectivement les fractions atomiques et les masses atomiques respectivement et  $\rho_{all}$  la densité mesurée de l'alliage.

Dans les systèmes réels, l'excès de volume est :

$$V^E = V_{at} - V_{idéal} \quad (4.6)$$

$$V^E = \frac{C_A M_A + C_B M_B}{\rho_{all}} - \left( \frac{C_A M_A}{\rho_A} + \frac{C_B M_B}{\rho_B} \right)$$

La différence de taille entre l'atome d'Al et l'atome de Ni ( $R_{Al} = 1.582\text{Å}$  et  $R_{Ni} = 1.377\text{Å}$ ) crée l'instabilité topologique de la solution solide cristalline en compétition et facilite la formation de la phase amorphe. La figure 7 montre l'évolution et le contrôle de la nucléation, la surfusion qui est atteinte durant le refroidissement court-circuite la réaction de nucléation et la distribution de taille de nucléation  $C(n)$  qui se produit pendant le refroidissement, ne chevauche pas avec la taille critique du nucléus. A la température de cristallisation  $T_x$ , la

vitesse d'évolution de la chaleur montre un retard clair avant le début de la réaction de nucléation et un pic maximal associé à la nucléation et à la croissance continue. Les densités de particules dans la cristallisation primaire à base d'aluminium sont comprises entre  $10^{21}$  et  $10^{23}$  ce qui veut dire que la moyenne de séparation des cristaux [17, 18] est seulement de 100nm.

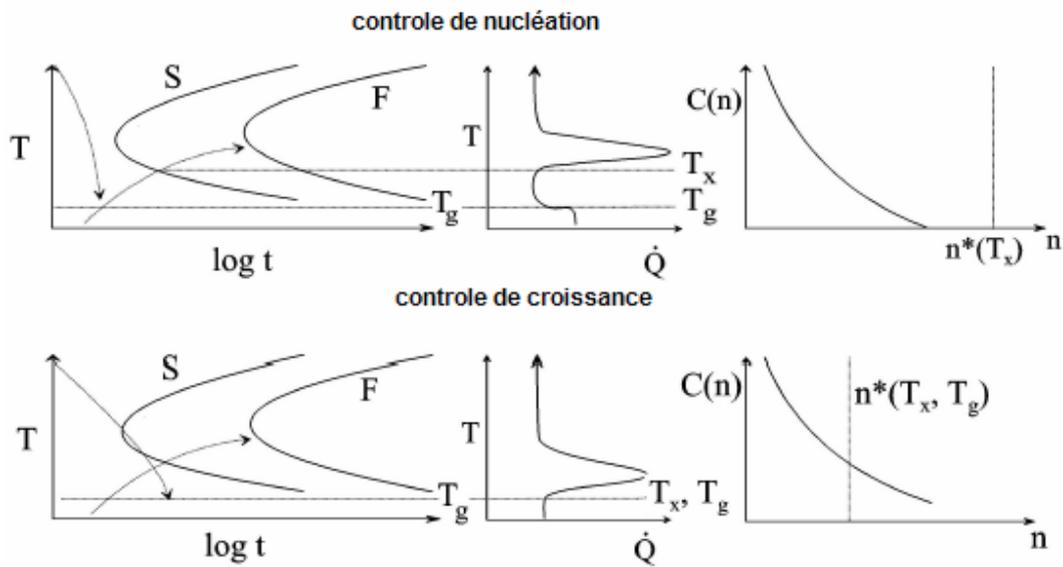


Figure 7 : Etapes de contrôle de nucléation et de croissance dans les alliages Al-Ni.

## 5. Cinétique de l'évolution cristalline :

La densité nanocristalline élevée est couplée à la présence de la haute densité de sites de nucléation dans le liquide surfondu.

Turnbull suggère que le soluté sert de catalyseur ou favorise des agrégations qui jouent le rôle de catalyseur.

La valeur estimée de la vitesse de nucléation stationnaire suivant une période transitoire est à peu près  $J = 5.10^{19} /m^3.s$

Le nombre de nanocristaux d'Al par unité de volume  $N(t)$  pour l'échantillon est relié en au temps de nucléation transitoire  $\tau$  à travers la relation suivante [19] :

$$N(t) = J \left[ t - \frac{\pi^2}{6} \tau - 2\tau \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-1)^n}{n^2} \exp\left(\frac{-n^2}{\tau}\right) \right] \quad (4.7)$$

## 6. Transition de phase:

Pendant le refroidissement rapide du liquide plusieurs verres métalliques ne montrent pas une température de transition vitreuse claire mais il y a un grand changement dans la capacité calorifique qui représente l'augmentation de la viscosité. La figure 8 donne la variation de la viscosité pour l'alliage Al-Ni à l'état liquide.

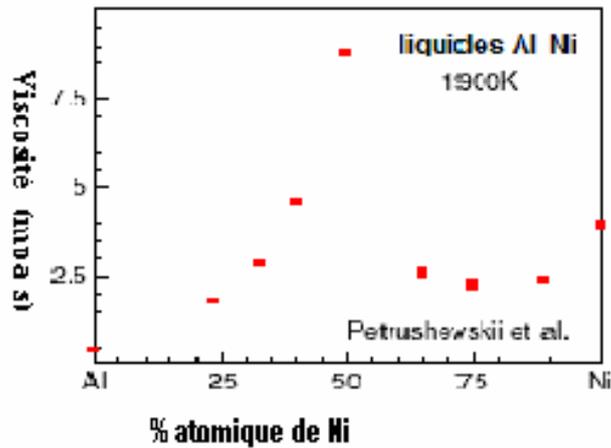


Figure 8 : Viscosité des alliages Al-Ni à l'état liquide

Dans les liquides binaires la taille de ces régions de phase séparées est estimée par :

$$x = \sqrt{Dt} \quad (4.8)$$

où  $D$  est le coefficient de diffusion.

L'évolution du coefficient d'autodiffusion du  $Ni$  dans les alliages riches en  $Al$  est donné dans la figure 9.

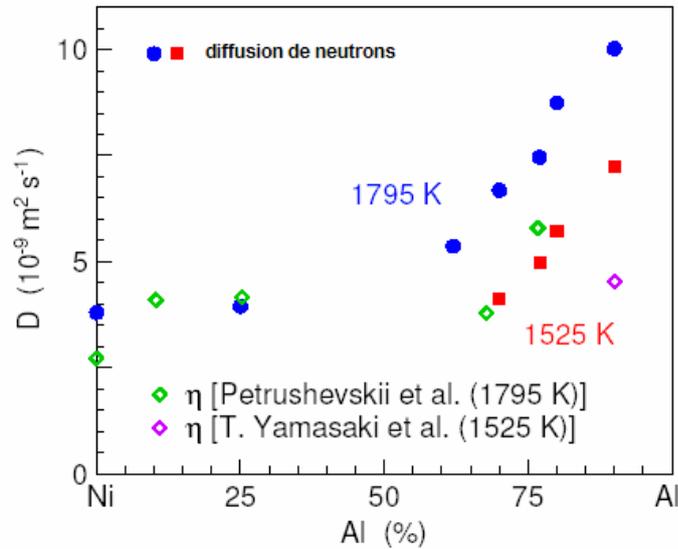


Figure 9 : Coefficients d'autodiffusion de Ni dans les alliages liquides Al-Ni ;

La vitesse de croissance d'une particule dans un champ de particules en compétition est donné par [20, 21]:

$$R \left( \frac{dR}{dt} \right) = D k (1 - y) \quad (4.9)$$

où  $R$  est le rayon de la particule,  $D$  le coefficient de diffusion,  $y$  la fraction solidifiée et  $k$  le rapport de partition de soluté :

$$k = \frac{C_B^{cris}}{C_B^{liq}} \quad (4.10)$$

S'il y a un excès de concentration du soluté, la vitesse de croissance augmente brusquement avec la surfusion, il y a piégeage de soluté.

Si la vitesse de croissance est trop élevée, pour qu'il y ait construction de sous-réseau dans la phase intermétallique et que la surfusion dépasse une valeur critique  $\Delta T_k$ , on atteint la transition de croissance de collision limitée c'est le piégeage du désordre (voir figure 10).

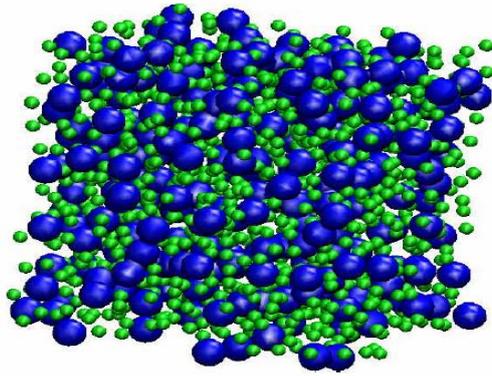


Figure 10 : Un état instantané de l'alliage  $Al_{80}Ni_{20}$  à 1750K, les sphères bleues représentent les atomes Ni et les verts l'Al)

## 7. Vitesse de refroidissement :

La fraction volumique des particules cristallines est contrôlée par la vitesse de refroidissement (voir figure 11).

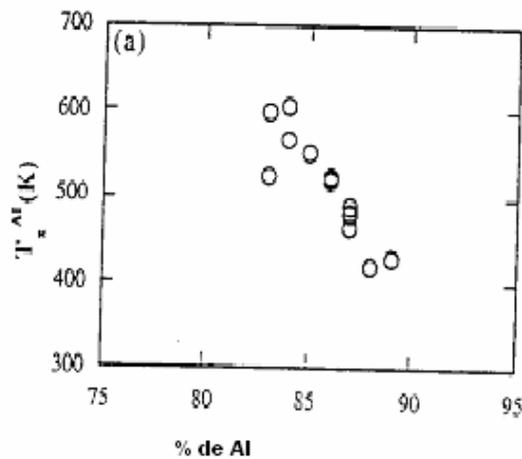


Figure 11 : Températures de précipitation dans les alliages Al-Ni

En changeant la vitesse de rotation du tambour en cuivre du système Melt Spinning, ou en changeant la température de l'alliage fondu, la microstructure du produit varie, figure 12 [22].

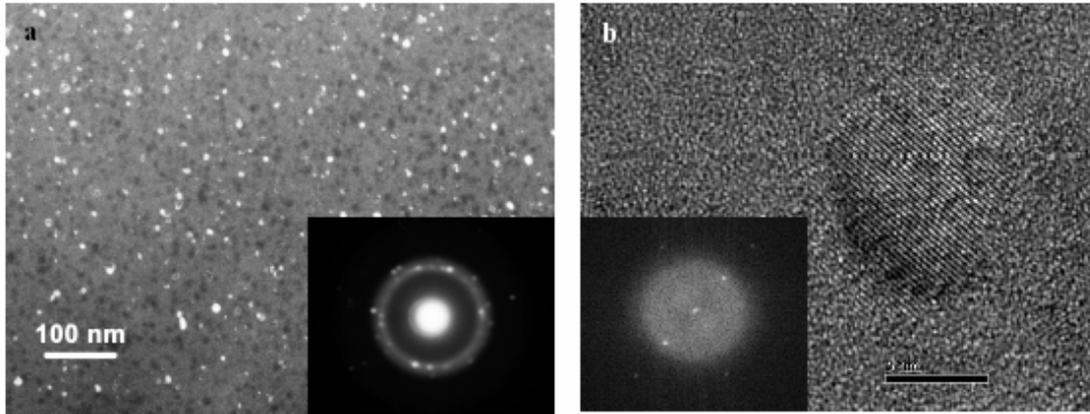


Figure 12 : a) Haute densité de nanocristaux ayant une taille de 12 nm environ dans une matrice amorphe  
 b) nanocristal de Al entouré par la phase amorphe [23].

Pour produire un ruban amorphe avec approximativement le même degré d'amorphisation, il est nécessaire que durant le processus de trempe, la surface du cylindre, la température du liquide, et la vitesse de l'écoulement du liquide soient constants ainsi que [24] :

$$V_{disque} = \frac{V_{trempe} T_{ins} \tan \alpha}{T_{trempe}} \quad (4.11)$$

Le raffinement des grains est dû à la dispersion des fragments de dendrites à travers le liquide et non à une nucléation indépendante. Le processus de réarrangement atomique peut-être de deux sortes :

- Diffusion limitée.
- Collision limitée.

Le premier cas est appliqué à la croissance des composés intermétalliques et est accompagné de formation vitreuse. Dans le cas de la collision limitée des processus interfaciaux ne sont pas diffusifs. La vitesse maximale de l'interface solide/liquide est approximativement la vitesse du son.

Précédant la formation vitreuse, la cinétique de collision limitée est surtout utilisée pour les métaux purs [25, 26].

Des expériences de solidification rapide indiquent que certains composants qui sont normalement ordonnés au solidus peuvent être forcés de se solidifier dans une forme cristalline chimiquement désordonnée.

Quand l'état stationnaire est atteint la distribution du soluté dans le liquide en face de l'interface est donnée par :

$$C_L = C_0 \left[ 1 + \frac{1 - k_0}{k_0} \exp \left( - \frac{V}{D_L} z \right) \right] \quad (4.12)$$

$D_L$  est le coefficient de diffusion du soluté dans le liquide et  $z$  est la distance à partir de l'interface.

À grande vitesse, la proportion de soluté n'a pas le temps suffisant de se répartir dans chaque sous-réseau. La vitesse de solidification à laquelle le paramètre d'ordre à longue distance à l'interface liquide-solide tend vers zéro est donnée par :

$$V_{p \rightarrow 0} = V_D \left[ \frac{T_c}{T_f} - 1 \right] \quad (4.13)$$

où  $T_f$  est point de fusion de la phase ordonnée et  $T_c$  la température à laquelle la phase solide deviendrait désordonnée durant le chauffage si la fusion pouvait être évitée et  $V_D$  la vitesse diffusive d'échange d'un atome entre le cristal et le liquide .

Il est bien convenu que la structure dendritique est d'autant plus fine que la chaleur est extraite plus rapidement pendant solidification. Le temps local pour une solidification complète est donné par [27] :

$$t_{sc} = \frac{H_{mT_l}^l - H_{mT_s}^s}{C_{pm}^l} \frac{1}{\dot{T}} \quad (4.14)$$

Dans lequel le numérateur est la variation d'enthalpie molaire de l'alliage entre liquidus et solidus et  $C_{pm}^l$  est la capacité thermique molaire du liquide.

Au niveau microscopique, les techniques de dynamique moléculaire ont été développées pour extraire des propriétés importantes de l'interface solide/liquide, ainsi que le coefficient cinétique et l'énergie libre interfaciale solide/liquide.

Les méthodes des simulations atomiques sont capables de déterminer avec précision l'anisotropie de ces paramètres [28].

## 8. Modélisation et Melt-spinning :

Les propriétés macroscopiques des matériaux dépendent des microstructures présentes à l'échelle mésoscopique. Les fortes influences des paramètres de traitement du matériau sur le développement de la microstructure, et de la microstructure sur les propriétés macroscopiques sont contrôlées par la taille des particules et les corrélations spatiales [29]. La modélisation des propriétés de transport thermique dans des matériaux fortement désordonnés, est entreprise à l'aide de simulation de type dynamique moléculaire afin de prévoir leurs comportements. Microscopiquement, le transport dans le régime hydrodynamique est gouverné par des collisions d'atomes non corrélés. Tous les atomes

contribuent d'une manière continue au déplacement carré moyen et la diffusion prend place à travers un écoulement visqueux comme dans l'équation d'Einstein.

Cependant quand la densité augmente, même dans le cas d'un système de sphères dures, la dynamique des particules réelles est plus compliquée et contrôlée par des corrélations complexes [30].

Il y a deux formulations pour lier le macroscopique au microscopique, d'abord la relation d'Einstein qui décrit le comportement asymptotique pour des temps longs [31] :

$$\left\langle r^2(t) \right\rangle = 2dDt \quad (4.15)$$

Ensuite la relation de Green-Kubo qui lie la fonction de corrélation au temps :

$$D = \frac{1}{d} \int_0^\infty \left\langle \vec{v}(0) \cdot \vec{v}(\tau) \right\rangle d\tau \quad (4.16)$$

Sur le plan expérimental, les processus de solidification rapide peuvent être divisés en deux catégories :

Ceux qui exigent une chaleur de transfert élevée du liquide vers un milieu externe, et ceux qui exigent une grande surfusion du liquide avant la solidification. C'est-à-dire, que la chaleur produite et dissipée seulement dans le liquide surfondu. Le domaine étant soumis à des conditions adiabatiques, une augmentation aiguë de la température se produit.

Il y a alors recalescence et le transfert de chaleur est considéré interne. Les valeurs élevées des chaleurs de transfert font que les vitesses de refroidissement sont très élevées. Comme la solidification se fait en un temps très court, il est difficile, voire impossible de mesurer la température avec précision durant la solidification, la prédiction numérique de la température est alors un outil efficace.

Dans le Melt spinning, le cas de conduction de la chaleur dans un film très mince, est considéré en utilisant la méthode de la dynamique moléculaire. La roue est modélisée en tant que réservoir refroidissant, avec une capacité calorifique finie [32]. Le mouvement des particules est résolu numériquement pour étudier le processus de transfert de l'énergie thermique.

L'objectif est d'étudier le comportement à l'équilibre avec des conditions aux limites périodiques, les paramètres du matériau et la configuration atomique dans un film mince.

Pour commencer une simulation, il est efficace d'initialiser les atomes sur un réseau de structure régulière. De préférence la structure dans laquelle notre alliage cristallise [33]. Les simulations actuelles peuvent dépasser  $0,7 \mu s$  et sont donc aptes à travailler avec des coefficients de diffusion de  $10^{-16} \text{ m}^2/\text{s}$ , ce qui limite l'analyse de la diffusion dans la zone de la transition vitreuse où l'effet de transport change de l'écoulement visqueux caractéristique des liquides au transport diffusif thermiquement activé qui se produit dans l'état solide. Le point essentiel des simulations est le couplage interatomique et cette approche apparaît dans notre choix du potentiel E.A.M. et de ses paramètres empiriques [34].

Dans la méthode du Melt- Spinning, la couche fine refroidit rapidement (voir figure 11) avec un bon contact thermique avec le disque. La balance thermique aura pour expression [35] :

$$h(T - T_d) = -\rho X \left( C \frac{dT}{dt} + \frac{Ldf}{dt} \right) \quad (4.17)$$

$h$  est le coefficient de transfert thermique à l'interface disque-couche,

$T$  et  $T_d$  sont les températures du liquide et du disque à l'interface,

$X, \rho, C$  et  $L$  sont respectivement l'épaisseur de la couche, la densité, la chaleur spécifique et la chaleur latente,

$f$  est la fraction liquide,

$(-df/dt)$  est la vitesse de solidification et

$-dT/dt$  la vitesse de refroidissement.

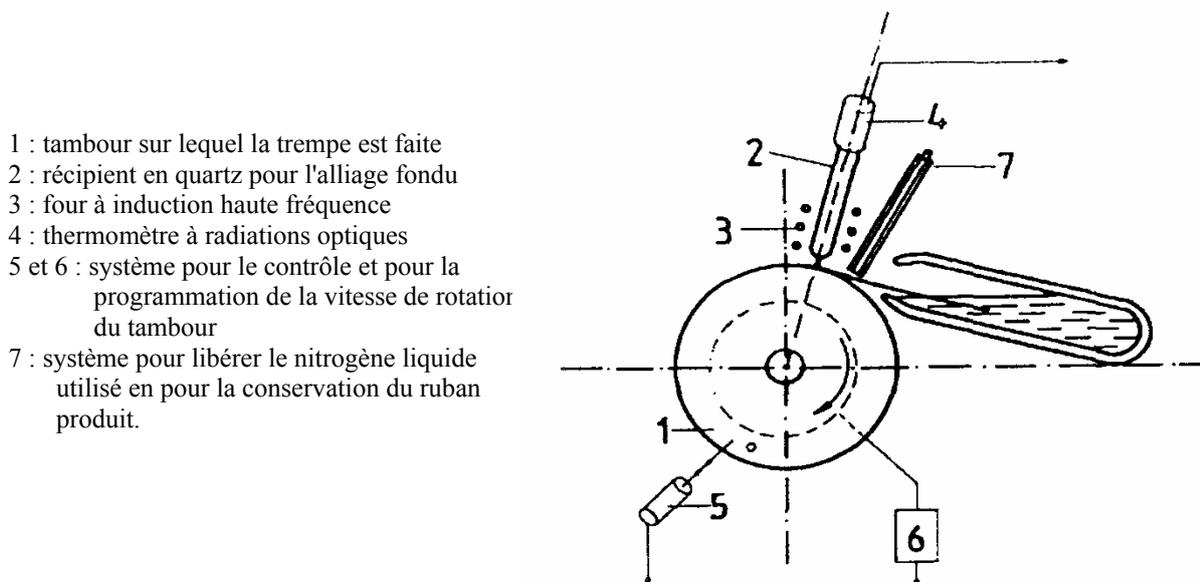


Figure 11 : Dispositif pour l'élaboration d'un ruban amorphe par Melt-Spinning.

Les modèles utilisés dans la formation du ruban, montre que son épaisseur dépend de la vélocité du disque et de la vitesse du flux de masse :

- Quand la vitesse augmente l'incorporation du gaz augmente entre le ruban et le disque réduisant le coefficient de transfert de chaleur.
- Nous voyons que la vitesse de refroidissement moyenne est directement proportionnelle au coefficient de transfert de chaleur et inversement proportionnelle à l'épaisseur du ruban aussi la vitesse de refroidissement augmente linéairement avec la vitesse du disque.

- Durant la solidification le liquide est surfondu jusqu'à la température de nucléation  $T_N$  avant que la solidification ne soit initiée, suivie par la recalescence pendant que la chaleur latente est produite rapidement.
- Durant la recalescence,  $\frac{dT}{dt}$  est large, la solidification est adiabatique.
- La solidification n'est pas en général terminée durant la recalescence.
- Les surfusions de nucléation peuvent être mesurées à partir de la répartition de la solidification.
- Durant la recalescence, on a trouvé qu'elles augmentaient linéairement avec la vitesse de refroidissement et par conséquent avec la vitesse du disque.

$$\Delta T_N \propto \frac{dT}{dt} \propto V$$

(Les surfusions dans le Melt Spinning sont à peu près de 100° à 200 ° K).

- Pour la surfusion de nucléation inférieure à la limite de l'hypertrempe L/C, c'est à dire, quand le coefficient de transfert dans l'équation (4.17) est négligeable, la recalescence est suivie par un état d'équilibre de croissance à une température constante  $T_G$ . Pendant l'état d'équilibre de croissance on a :

$$dT/dt = 0, \text{ alors :}$$

$$h(T_G - T_s) = \rho L v = \rho L \mu \Delta T_G$$

$$v = -X df/dt$$

$v$  est la vitesse de solidification,

$\mu$  le coefficient de mouvement de l'interface solide-liquide,

$\Delta T_G$  est la surfusion de croissance à l'état d'équilibre.

L'extraction de chaleur dans le substrat conduit l'interface solide-liquide à travers la couche de l'alliage avec une vitesse  $V$ . L'avantage de l'approche décrite est d'éviter la difficulté de repérer la limite de l'interface solide-liquide qui est diffuse sur une certaine épaisseur.

## 9. Conclusion :

Il est important de retenir que :

- 1) Les alliages Al-Ni montrent une stabilité thermique élevée dû à un ordre à courte distance car les alliages riches en Al ont des liaisons hautement directionnelles.
- 2) La taille des particules nanocristallines CFC -Al dispersées dans une matrice amorphe est déterminée par l'identité de l'élément soluté.
- 3) La concentration des fluctuations indique la présence possible de nucléus préexistant qui conduit au processus de croissance durant la précipitation de CFC Al
- 4) La croissance du grain a été observée dans plusieurs alliages amorphes à base d'aluminium qui ont des énergies d'activation faibles, c'est-à-dire, dans l'intervalle 1.3 à 1.7 eV.
- 5) Pour la modélisation du Melt Spinning, les points faibles sont liés à un manque de données empiriques de certains matériaux. Particulièrement, les effets de la cristallisation sur le comportement rhéologique. Un modèle plus réaliste doit être basé sur plus de données. Une recherche plus expérimentale et plus théorique dans ce domaine est nécessaire, puisque le mécanisme physique derrière les structures vitreuses est en général localisé à de très petites échelles, la modélisation atomique, est une méthode commune, pour élucider les fondements physiques des verres métalliques.

## 10. Références :

1. Formation and precipitation mechanism of nanoscale Al particles in Al-Ni base amorphous alloys, A.p. Tsai; T.kamiyama y.kawamura; A.Inoue and T. Masumoto; 1996.
2. Macrostructure et qualité, Gérard Lesoult, Technique de l'ingénieur, M11, M60, 1989.
3. Durcissement par précipitation des alliages d'Aluminium, Bruno Dubost et Pierre Sainfort, Techniques de l'ingénieur, M240, 1991.
4. Diagramme d'équilibre: alliages binaire, Jean Hertz, Techniques de l'ingénieur, M70, 1999.
5. Application of the cluster site approximation (CSA). Model to the fcc phase in Ni-Al system, F. Zhang, Y.A. Chang, H.S.Chen, W.A. Oates, 2002.
6. Modeling of the Al-Rich region of the Al-Co-Ni-Y system via computationnel and experimental methods for the development of high temperature Al based alloys, William Joseph Golumbfskie; these Phd, 2005.
7. Amorphous Aluminium alloys-Synthesis and stability, John H.Perepezko, Rainer J. Herbert, 2002.
8. Elevated temperature deformation behavior of nanostructured Al-Ni-Gd alloys, X.L.Shi, R.S.Mishra, and T.J.Watson, 2004.
9. Thermodynamic Modelling of multicomponents phase equilibria, Ursula R.Kattner, 1997.
10. Metals Reference Book, C.J.Smithells, p127, 1976.
11. Thermodynamics of liquid Al-Ni alloys, K.V. Grigorivitch, A.S. Krylov, 1998.
12. Metallurgical thermodynamics, D.R. Gaskell, p500, 1996.
13. Order and disorder in liquid alloys; Ben Albas, these de doctorat, Université de Groningen, Pays bas, p32, 1983.
14. Thermodynamics of liquid Al-Ni alloys, K.V. Grigorovitch, A.S.Krylov, 1998.
15. Embedded atom method study of structural thermodynamic and atomic transport properties of liquid Ni-Al alloys, Mark Asta, Dane Morgan, Babak Sadigh, J.D. Althoff and D. Fontaine, S.M. Foiles, 1999.
16. Structure of liquide  $Al_{80}Ni_{20}$ , M. Maret, T. Pomme; and A. Pasturel, P. Chieux, 1990.
17. Développement des nanocristaux dans les verres métalliques à base d'Aluminium, G. wide, R.I. Wu, et J. H Perepezpo, 2001.
18. Crystallization in  $Al_{88}Re_8Ni_4$  glass forming alloys, T.K. Croat, A.K. Ganopadhyay, and K.F. Kelton, 2002.
19. Metastable phases solidified from undercooled melts, Dieter M.Heilach; 2001.

20. Kinetic competition in undercooled liquid metals, J.H. Perepezko, 1995.
21. The nanocrystalline and supercooled states of alloys, A. Inoue, D.E. Laughlin, A.R. Yavari, K. Hono, 1999.
22. Thermodynamic and kinetic modelling of primary crystallisation in amorphous alloys, Marcello Baricco and Mauro Palumbo, 2004.
23. Nanocrystallisation of Al based glassy alloys, N. Boucharat et G. Wilde, 2004.
24. Production of amorphous ribbon with a nearly constant degree of amorphousness, E. Girt, S. Slulejmanovic, N. Bajrovic, M. Tais and N. Boric, 2000.
25. From metallic glasses to nanocrystalline solids, A.L. Greer, 2002.
26. Solidification, cristallisation et microstructures ; Gerard Lesoult, Techniques de l'ingénieur, M 58, 1986.
27. Controlled equilibria in nanoscale systems, Gerhard Wilde, 2005.
28. Atomistic and continuum modeling of dendritic solidification, J.J. Hoyt, Mark Asta, Alain Karma, 2003.
29. Modelling rapid solidification with the control volume method, J.H. Hattel and N.H. Pryds, 2001.
30. Structure and dynamics of Al and Ni based melts studied by inelastic neutron scattering, Suresh Mavila Chathoth, 2005.
31. David A. Kofke; [www.cheme.buffalo.edu/courses/ce530](http://www.cheme.buffalo.edu/courses/ce530).
32. Monte Carlo simulation of phase separation during thin film codeposition, C.D. Adams and D.J. Srolovitz, 1993.
33. Equilibration of heat conduction simulation in a very thin film using molecular dynamics, H. Xue and C. Shu, p60-71, 1999.
34. Diffusion in metallic glasses and supercooled melts, Franz Faupel, Weiner Frank, 2003.
35. Microstructure development during rapid solidification, B. Cantor, 2001.

# Chapitre 5 : Modélisation structurale des verres métalliques (Al-Ni) Par la dynamique moléculaire

## 1. Introduction :

La connaissance de la structure d'un matériau permet de comprendre et de prévoir son comportement lors d'une transformation physique. La compréhension comme la prévision sont considérablement facilitées lorsqu'on peut visualiser les structures [1].

La dynamique moléculaire consiste à étudier le mouvement des atomes en appliquant les lois de la mécanique classique Newtonienne. Ces mouvements correspondent à des vibrations autour d'un minimum d'énergie ou au passage d'un minimum à un autre. La recherche d'une conformation consiste alors à faire une minimisation de l'énergie. La subtile différence géométrique entre l'arrangement compact aléatoire et l'ordre cristallin local est évaluée dans l'espace réel par la modélisation.

Pour cela il y a différentes approches la plus directe est la dynamique moléculaire où les trajectoires individuelles de quelques centaines d'atomes sont suivies pendant une période de temps en suivant de près leurs interactions mutuelles, ainsi que leurs collisions [2].

Afin de simplifier la modélisation, plusieurs approximations peuvent être effectuées. Parmi celles-ci, l'approximation de Born Oppenheimer (ou adiabatique), dans laquelle les masses des noyaux sont très grandes devant celle des électrons, est souvent utilisée. Dans cette approximation on considère que les noyaux atomiques sont quasiment en permanence à l'équilibre vis-à-vis des électrons qui baignent dans un champ électrique généré par une moyenne temporelle des positions des électrons. Ce qui justifie le terme adiabatique car les noyaux ne perçoivent à leur échelle qu'un bain d'électrons et n'échangent que très peu de chaleur avec ces derniers [3].

## 2. Principe de base :

Pour les systèmes amorphes et vitreux, la dynamique moléculaire est absolument essentielle puisqu'elle mène à un modèle structural. Tout modèle théorique obtenu par la dynamique moléculaire devient acceptable s'il est cohérent avec toutes les expériences. Alors ce modèle devient acceptable pour être utilisé pour chercher un nouveau phénomène de l'état vitreux [4].

Un état macroscopique ou thermodynamique est défini des grandeurs d'état telle que la température, la pression et le nombre de particules. D'autre part, l'état microscopique ou mécanique est défini par les positions atomiques et les moments des atomes  $\{r_N, p_N\}$ . Cet espace multidimensionnel est appelé espace des phases.

La température est calculée à partir de l'énergie cinétique :

$$\frac{3}{2}KT = \frac{1}{2}m \langle v^2 \rangle$$

et le nombre de particules est donné par la densité

$$\rho = \frac{Nm}{L^3} \quad \text{et} \quad \frac{4}{3}\pi a^3 = \frac{L^3}{N}$$

La démarche de la dynamique moléculaire consiste à calculer la position d'un atome à l'instant  $t+\Delta t$  connaissant sa position à l'instant  $t$ . Les intervalles de temps  $\Delta t$  sont pris suffisamment courts pour que l'on puisse considérer les forces interatomiques constantes. La méthode consiste à partir de l'énergie potentielle calculée, à déterminer successivement les forces, l'accélération, la vitesse et la position atomique à tout instant de la simulation [5, 6]

$$E_p \rightarrow F_i \rightarrow a_i \rightarrow v_i \rightarrow r_i$$

Comme les phénomènes courants quantiques ne peuvent pas être simulés on tient compte de certains faits

$$F_i = \frac{-\partial U}{\partial r_i} \quad \text{et} \quad m_i \frac{\partial^2 \vec{r}_i}{\partial t^2} = \vec{F}_i.$$

Le Lagrangien s'écrit :  $L = \sum_i \frac{m \dot{x}_i^2}{2} - U(x_1, \dots, x_{3N})$

Les équations du mouvement :  $m \ddot{x}_i = -\frac{\partial U(x_1, \dots, x_{3N})}{\partial x_i}$  (5.1)

et l'intégral du mouvement :  $\sum_i \frac{m \dot{x}_i^2}{2} + U(x_1, \dots, x_{3N}) = E$

Comme la force résultante qui s'exerce sur chaque atome a une forme complexe, il n'y a pas de solution analytique. On fait donc un calcul numérique par itération et cela en utilisant des algorithmes comme l'algorithme de « Leap-Frog » qui a les mêmes résultats que l'algorithme du type « Verlet » mais en plus, contrôle facilement la température.

Le développement en série de Taylor des équations du mouvement peut être exprimé comme :

$$\begin{aligned}
r(t + \delta t) &= r(t) + v(t)\delta t + \frac{1}{2}a(t)\delta t^2 + b(t)\delta t^3 + c(t)\delta t^4 + \dots \\
r(t - \delta t) &= r(t) - v(t)\delta t + \frac{1}{2}a(t)\delta t^2 - b(t)\delta t^3 + c(t)\delta t^4 + \dots \quad (5.2) \\
r(t + \delta t) &= 2r(t) - r(t - \delta t) + a(t)\delta t^2 + 2c(t)\delta t^4 + \dots \\
\text{et } v(t) &= \frac{r(t + \delta t) - r(t - \delta t)}{2\delta t}
\end{aligned}$$

Le dernier terme dans le développement, en puissance 4, est négligeable on peut donc choisir un  $\Delta t$  10 fois plus grand que le précédent. Il faut aussi que le pas de temps soit 20 à 10 fois plus petit que le temps du phénomène le plus rapide, c'est-à-dire plus petit que la fréquence de

vibration la plus élevée ; par exemple  $\delta t < 0.5 \cdot 10^{-15} \text{ s}$  (femtoseconde) car  $\delta t \approx \frac{r}{v}$  où  $r$  est

la distance au plus proche voisin et  $v$  la vitesse correspondant à une température ambiante

$$v = \sqrt{\frac{3kT}{m}}.$$

La température d'un atome ou l'agitation thermique correspond à l'énergie cinétique.

On va supposer que la force exercée sur les atomes est constante pendant un pas et on va intégrer l'équation du mouvement en fonction du temps pour avoir la position. Pour cela nous établissons les cas de conservation artificiellement, au lieu d'utiliser les forces pour calculer le mouvement, on utilise les potentiels qui, pour des raisons de calcul, sont en général tronqués à une distance correcte pour réduire le temps de leurs calculs.

Afin de simuler la couche mince, des conditions périodiques aux limites sont utilisées pour minimiser les effets de la taille finie.

On ne tient compte que de la portée des interactions plus petites que  $L/2$ . Pour un atome donné, les interactions sont limitées aux voisins à des distances plus petites que  $r_c < L/2$  car

le calcul de  $\frac{N(N-1)}{2}$  distances dans chaque pas d'intégration consomment un temps significatif.

Le temps de calcul peut être réduit considérablement en utilisant la liste de Verlet.

A chaque atome on attribue une liste de voisins qui contient toutes les particules à l'intérieur du rayon de Verlet  $r_v$ , légèrement plus large que  $r_c$ .

Dans le calcul des forces agissant sur un atome donné seules les particules appartenant à cette liste sont considérées. Par conséquent, le déplacement maximal des particules entre deux événements est plus petit que «  $r_v - r_c$  ».

Pour un système de densité spécifique

$$\rho = N / V;$$

$N$  est le nombre de particules

et  $V$  un volume qui est cubique de longueur  $L(nm)$  obtenue en minimisant l'énergie libre et en respectant l'expansion volumique.

### a) propriétés structurales :

La dynamique moléculaire nous permet d'obtenir des grandeurs structurales telle que la fonction de distribution radiale et, à travers sa transformée de Fourier, le facteur de structure.

A partir du potentiel choisi on peut écrire :

$$\frac{U}{N} = 2\rho\pi \int_0^{\infty} u(r)g(r)r^2 dr \quad (5.3)$$

$$g(r) = \frac{V}{N} \frac{n(r)}{4\pi r^2 \Delta r} \quad (5.4)$$

où  $U$  est l'énergie potentielle totale,  $u(r)$  l'énergie par paires et  $n(r)$  et le nombre moyen de particules situées à une distance entre  $r$  et  $r+\Delta r$  d'une particule (voir figure 1).

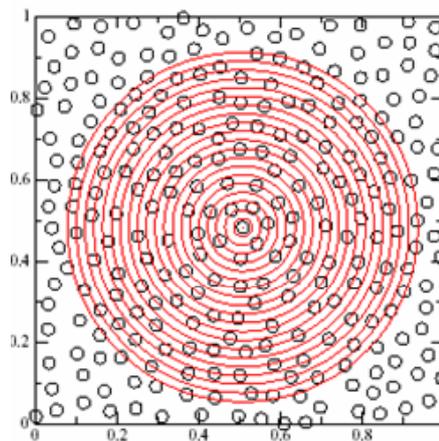


figure 1 : Principe de calcul de la fonction de distribution par paires : à partir d'une particule on détermine le nombre de paires situées dans les couronnes successives construites à partir de la discrétisation.

On aussi obtenir la mobilité atomique, à partir de la vitesse par :

$$\left\langle v_x(t) \right\rangle = \beta F_x \int_0^{\infty} \left\langle v_x(0) v_x(t) \right\rangle_0 dt$$

$$\beta = \frac{1}{kT} \quad (5.5)$$

$$\text{donc } \mu = \beta \int_0^{\infty} \left\langle v_x(0) v_x(t) \right\rangle_0 dt$$

où  $\left\langle \right\rangle_0$  est la moyenne à l'équilibre en absence de la perturbation  $F_x$ .

La fonction de corrélation des vitesses dont le calcul se fait à l'équilibre est définie par [7] :

$$C_{eq} = \left\langle v(t)v(0) \right\rangle \quad (5.6)$$

### **b) Propriétés dynamiques :**

Des grandeurs dynamiques tel que le coefficient de diffusion peuvent être obtenues à travers la fonction d'autocorrélation des vitesses :

$$D_A = \frac{1}{3} \int_0^{\infty} \left\langle v_i(t) v_i(0) \right\rangle_{i \in A} dt \quad (5.7)$$

La relation d'Einstein peut de réécrire le coefficient de diffusion par le calcul du déplacement moyen des particules :

$$\left\langle |r(t) - r(0)|^2 \right\rangle = 6D t + k \quad (5.8)$$

$k$  est une constante et  $\left\langle |r(t) - r(0)|^2 \right\rangle$  est le carré moyen de la distance [8].

Pour des temps suffisamment longs, on peut écrire :

$$D = \frac{1}{3} \frac{\left\langle |r_i(t) - r_i(0)|^2 \right\rangle}{2t} \quad (5.9)$$

### c) Propriétés thermodynamiques :

Les grandeurs thermodynamiques peuvent être évaluées à partir de la moyenne des fluctuations de l'enthalpie ou du volume, à une température donnée. La validité de ces formules suppose que le système est en équilibre thermodynamique [9].

La chaleur spécifique à pression constante sera :

$$C_P = \left( \frac{\delta H}{\delta T} \right)_{NP} = \frac{1}{k_B T^2} \langle \delta H^2 \rangle_{NPT} \quad (5.10)$$

La compressibilité thermique :

$$\beta_T = -\frac{1}{V} \left( \frac{\delta V}{\delta P} \right)_{NT} = \frac{1}{k_B T} \frac{\langle \delta V^2 \rangle_{NPT}}{\langle V \rangle_{NPT}} \quad (5.11)$$

Ou encore le coefficient d'expansion thermique :

$$\alpha = \frac{1}{V} \left( \frac{\delta V}{\delta T} \right)_{NP} = \frac{1}{k_B T^2} \langle \delta H \delta V \rangle_{NPT} \quad (5.12)$$

Le degré de correspondance entre les modèles de la dynamique moléculaire et des systèmes physiques dépend essentiellement de la nature de l'énergie potentielle employée [10].

### 3. Potentiels d'interaction. Méthode des atomes enfoncés ou Embedded atom method (E.A.M) :

On pourra choisir pour le potentiel un formalisme capable de décrire les propriétés que l'on désire reproduire par exemple dans les métaux où le caractère localisé des liaisons est important.

Les métaux liquides peuvent être considérés comme un fluide à deux composants d'électrons quasi libres, couplés par les interactions de coulomb aux ions [3].

Le potentiel EAM est une récente approche utilisée pour simuler l'interaction entre les atomes des métaux et des composants intermétalliques, il est basé sur le théorème de Hohn-Kohn qui stipule que la contribution de l'énergie d'un atome sur ses voisins est une fonction de l'intensité électronique locale due à tous les atomes avoisinants, il s'exprime comme [11, 12, 13] :

$$E = \sum_i F(\rho_i) + \sum_{i < j} \phi(r_{ij})$$

$$\rho_i = \sum_{i \neq j} \rho_j^{at}(r_{ij})$$

$\rho_j^{at}(r_{ij})$  est la contribution atomique dans le voisinage des atomes

$F(\rho_i)$  est l'énergie d'enfoncement de l'atome  $i$  (5.13)

$$\phi(r_{ij}) = \frac{Z_i(r)Z_j(r)}{4\pi\epsilon_0}$$

$Z_i$  et  $Z_j$  sont les charges effectives de chaque type d'atomes

$\phi(r_{ij})$  est l'énergie potentielle par paires à courte portée

En fait, non seulement on admet que les interactions ont une portée finie, car tendent à zéro, les interactions au rayon de coupure  $r_c$ , et ainsi conserver l'énergie du système isolé, mais aussi leurs dérivées premières et secondes doivent y être nulles.

Après avoir choisi le formalisme, il convient de sélectionner les paramètres, c'est-à-dire, choisir à la fois les fonctions qui vont composer les éléments ainsi que leurs variables [3].

Les fonctions d'interaction par paires sont paramétrées ainsi que la densité électronique et on cherche successivement pour chaque paramètre un minimum local.

Des chercheurs comme Robertson, Heine et Payne ont proposé une stratégie pour réduire le nombre de paramètres à ajuster, pour cela les fonctions potentielles sont optimisées en minimisant les carrés des déviations moyennes des propriétés [14].

Dans notre alliage binaire *Al-Ni* sept fonctions sont nécessaires pour décrire le système :

$$\phi_{Al-Al}, \phi_{Ni-Ni}, \rho_{Ni}, \rho_{Al}, F_{Ni}, F_{Al}, \text{ et } \phi_{Al-Ni}$$

Les fonctions d'enfoncement et les potentiels d'interaction sont en général indiqués [15] pour ajuster des propriétés physiques d'un système tel que le paramètre de maille  $a$ , les constantes élastiques  $C_{11}, C_{12}, C_{44}$ , et donc le module compressibilité [16].

$$B = \Omega \frac{d^2 E}{dV^2} = \frac{C_{11} + 2C_{12}}{3}$$

$\Omega$  : est le volume atomique

Pour l'alliage *Al-Ni*,  $B_2$ , ces valeurs sont données dans le tableau 3 par [17] :

	Expérimental	E A M
$a_0$ (Å)	2.88	2.86
$E_0$ (ev /at)	-4.50	- 4.47
$C_{11}$ ( $10^{11}$ pa)	1.99	2.00
$C_{12}$ ( $10^{11}$ pa)	1.37	1.40
$C_{44}$ ( $10^{11}$ pa)	1.16	1.20

Tableau 1 : Paramètre utilisés pour la détermination du potentiel E.A.M. pour l'alliage Al-Ni

Dans ce potentiel, le rayon cut-off est de  $5.954\text{Å}$ , la portée de l'interaction est au 6<sup>ème</sup> voisin, mais la contribution du 6<sup>ème</sup> voisin est négligeable.

Les densités d'équilibre sur les atomes sont :

$$\bar{\rho}_{Ni} = 1 \quad \text{et} \quad \bar{\rho}_{Al} = 1.0124$$

#### 4. Ensembles statistiques :

Les méthodes de simulation par dynamique moléculaire permettent de considérer la dépendance des propriétés vitreuses des vitesses de refroidissement ou encore des potentiels interatomiques. Pour cela, on considère le mouvement d'un nombre constant de particules dans une boîte dont la taille et la forme sont constantes. Le système est supposé être libre de toute force extérieure et donc l'énergie totale est conservée. C'est l'ensemble microcanonique ( $\mathbf{N}, \mathbf{V}, \mathbf{E}$ ) et il y a difficulté à le comparer avec l'expérience.

Nous pouvons le généraliser pour d'autres ensembles, comme l'ensemble canonique ( $\mathbf{N}, \mathbf{V}, \mathbf{T}$ ) dans lesquelles les systèmes peuvent échanger de la chaleur avec l'environnement. Dans ce cas l'introduction de forces aléatoires pour représenter le bain thermique conduit généralement à changer la dynamique microscopique du système qui n'est plus celle observée expérimentalement [18].

Quand la simulation se fait à température constante dans l'ensemble ( $\mathbf{N}, \mathbf{V}, \mathbf{T}$ ) le système est conceptuellement couplé à un bain de chaleur, le bain de chaleur introduit des fluctuations d'énergie qui sont nécessaires pour garder une température fixe. La procédure pour atteindre les fluctuations d'énergie est de rajouter aux équations du mouvement des forces de contraintes. En effet puisque l'énergie cinétique moyenne est une constante du mouvement, à cause de son couplage avec la température, nous appliquons une méthode pour contraindre l'énergie cinétique à avoir une valeur donnée.

Pour équilibrer le système, l'énergie est ajoutée ou drainée en pondérant les vitesses :

$$v_i^{nou} = v_i^{anc} \alpha$$

$$\alpha = \sqrt{\frac{T_0}{T}}$$
(5.14)

où  $T = \frac{2E_c}{3Nk_B}$  est la température instantanée

et  $T_0$  la température initiale

L'application de ce facteur à chaque pas d'intégration ne conduit pas à une dynamique moléculaire Newtonienne car la mécanique Newtonienne implique que soient conservées l'énergie et la quantité de mouvement donc il faut introduire un terme  $\xi(r, p)$  assimilé à un coefficient de friction garantissant que  $\dot{T}_f = 0$  tel que

$$\dot{P} = F_i - \xi(r, P)P$$

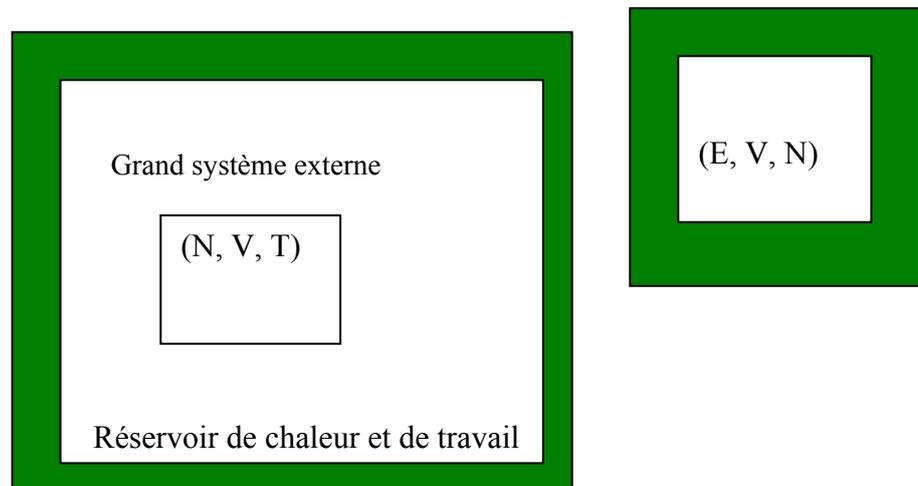
$$\xi = \frac{d(\ln s)}{dt} \quad \text{et} \quad \dot{s} = \xi s$$
(5.15)

Ou encore selon **Nosé-Hoover** :

$$\dot{\xi} = \frac{f}{Q}k(T - T_r)$$

T : température instantanée ; et  $T_r$  la température de référence ; Q : masse de Nosé

Le système consiste en N atomes réels et les particules du bain sont couplées aux particules réelles. La particule du bain est elle-même sujette à une équation du mouvement qui est simplement fonction de l'énergie cinétique et de la température désirée. On introduit dans les équations du mouvement un degré de liberté supplémentaire, s, assimilable au thermostat du système (le thermostat fait partie intégrale du système)



Dans l'approche de Nosé-Hoover :

$$v_i = s \dot{r}_i = \frac{p_i}{m_i s}$$

$$U_s = (f + 1) k_B T \ln s$$

$$E_c = \frac{1}{2} Q \dot{s}^2$$

Q : masse de Nosé est un paramètre d'inertie thermique qui régule les fluctuations de la température.

$$Q = f k_B T_d \tau^2 \quad (5.16)$$

f : nombre de degré de liberté

s : nouvelle variable de thermostatisation

P<sub>s</sub> : le moment correspondant.

T : la température instantanée.

T<sub>d</sub>: la température désirée, τ est un multiple du pas de temps tel que, par exemple, le coefficient de diffusion soit constant.

$$H_N(r, s, p, p_s) = H(r, \frac{p}{s}) + \frac{p_s^2}{2Q} + (3N + 1)kT \ln s \quad (5.17)$$

Le Lagrangien s'écrit :

$$L = \sum_i \frac{m s^2 \dot{x}^2}{2} - U(x, \dots, x) + \frac{Q \dot{s}^2}{2} - (3N + 1)k_B T \ln s \quad (5.18)$$

D'où découlent les équations du mouvement contraintes :

$$\ddot{r} = \frac{F_i}{m_i s^2} - 2 \frac{\dot{s} \ddot{r}}{s} \quad (5.19)$$

$$Q \ddot{s} = \sum_i m_i \dot{r}_i^2 s - \frac{(3N + 1)k_B T}{s}$$

Q est un paramètre qui détermine la vitesse de contrôle de la température et doit être choisie. Si elle est trop petite, la fréquence du degré de liberté fictive est trop grande [19]. Un pas de temps plus petit est nécessaire pour l'intégration numérique. Si elle est trop grande l'échange d'énergie entre le système réel et le bain est trop petit, l'échange se fait trop lentement, la thermostatisation n'est pas efficace (voir figure 2).

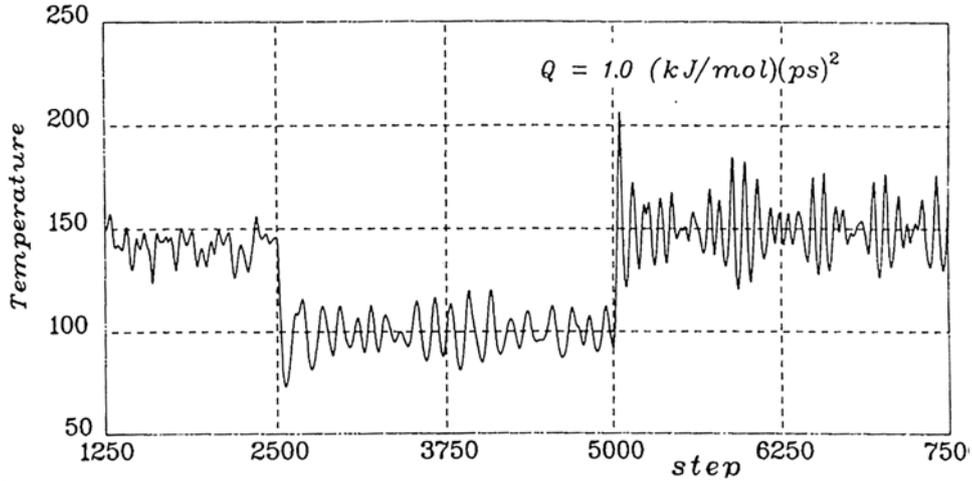


Figure 2 : Evolution de la température entre 1250 et 2500 pas l'exécution a été faite avec la méthode M.D standard à 2500 pas  $T_{eq} = 100K$  et à 5000 pas  $T_{eq} = 150K$ .

Pour l'ensemble  $(N, P, T)$ , si on fixe la pression, alors le volume devient la variable conjuguée de la pression et pourrait fluctuer (la pression est maintenue constante en changeant le volume qui va équilibrer une pression interne et une pression externe), le système n'est plus isolé mais en contact avec l'extérieur. Si le système est adiabatique, le nombre de particules et la pression sont constants, l'énergie totale interne n'est pas conservée. La quantité conservée est l'enthalpie  $H$  et l'ensemble  $(N, P, T)$  devient  $(N, P, H)$ . Pour permettre les fluctuations du volume on introduit le volume  $V$  en tant que nouvelle variable dynamique et donc les équations du mouvement vont changer.

Si le système est soumis à une pression, les distances entre particules vont changer et les coordonnées sont remplacées [20] par des coordonnées pondérées.

L'énergie totale du système est autorisée à fluctuer pour l'échange de travail ou de chaleur entre la cellule de simulation et le système étendu.

Le volume de la cellule de simulation est considéré en tant que degré de liberté additionnel.

$$s = \frac{r}{V^{1/3}} \quad \text{et} \quad \dot{s} = \frac{v}{V^{1/3}}$$

il s'ensuit :

(5.20)

$$V(r) = V(V^{1/3}s) \quad \text{et} \quad E_c(P) = \frac{1}{2} m V^{2/3} \sum_i \dot{s}_i^2$$

$$U = U(d_1 V^{1/3}, \dots, d_{3N} V^{1/3}) + PV$$

$$\text{et} \quad E_c = \sum_i \frac{m V^{2/3} \dot{d}_i^2}{2} + \frac{M \dot{V}^2}{2}$$

Le Lagrangien s'écrit alors:

$$L = \sum_i \frac{mV^{2/3} \dot{d}_i^2}{2} - U(d_1V^{1/3}, \dots, d_{3N}V^{1/3}) + \frac{M\dot{V}^2}{2} - PV$$

et les nouvelles équations du mouvement [21, 22, 23] :

$$\begin{aligned} \ddot{s} &= \frac{F_i}{m_i V^{1/3}} - \frac{2s\dot{V}}{3V} \\ \ddot{V} &= \frac{P_p - P}{m_p} \end{aligned} \quad (5.21)$$

$F_i$  est la force ins tan tan ée

$$P_p = \frac{1}{V} (Nk_B T - \frac{1}{2} \sum_i r_i F_i)$$

M est interprété comme la masse de piston, dont le mouvement comprime ou décompresse le matériau.

Bien que la dynamique du système dépende de la valeur de M les trajectoires moyennes sont indépendantes de la valeur de M.

En combinant les deux cas (Nosé-Hoover, Andersen), le système est en équilibre avec un thermostat ou un barostat fictif, le Lagrangien s'écrit :

$$\begin{aligned} L &= \frac{1}{2} \sum m_i s^2 V^{2/3} \dot{d}_i^2 - E_p(d_i V^{1/3}) + \frac{1}{2} M \dot{V}^2 - PV + Q \dot{s} - (3N+1)k_B T_{ext} \ln s \\ d_i &= \frac{r_i}{L} \end{aligned} \quad (5.22)$$

**Remarques :**

- La relaxation d'un état de non équilibre à l'état d'équilibre à température constante ne correspond pas au processus réel dans l'expérience.
- Le processus de relaxation est introduit artificiellement pour contrôler la température.
- La vitesse de relaxation est déterminée par la valeur de la masse Q, elle est rapide pour Q petit et lente pour Q grand.

## 5. Déroulement d'une simulation :

Notre but est d'obtenir l'alliage liquide sous forme solide amorphe ,on donc veut créer une interface entre deux parties du matériau ,l'une à l'état solide et l'autre à l'état liquide pour ce faire on procède par les trois étapes suivantes :

- Initialisation
- Equilibration
- Production

L'initialisation est le choix de l'état initial : on part en général d'une conformation optimisée

c'est-à-dire l'énergie étant minimale  $\frac{dE_p}{dr_i} = F_i = 0$

Avant de commencer une simulation il faut définir les positions et les vitesses initiales des particules. Les vitesses sont distribuées aux particules selon la loi de Boltzmann :

$$f(v_x)dv_x = \sqrt{\frac{m}{2k_B\pi T}} \exp\left(-\frac{mv_x^2}{2k_B T}\right)dv_x \quad (5.23)$$

La vitesse moyenne du particule est alors donnée par :

$$\left\langle \frac{v_i^2}{m_i} \right\rangle = \frac{kT_0}{m_i} \quad (5.24)$$

$T_0$  est la température de départ

### a) La thermalisation ou équilibration :

Pour trouver les coordonnées qui minimisent l'énergie totale, on emploie plusieurs stratégies: les positions atomiques sont itérativement changées pour pousser les coordonnées vers le minimum accessible le plus proche jusqu'à  $F_i = 0$

En effet, après la phase de mise en température initiale, la température est changée progressivement par paliers (par exemple 10 K pour 10 fs) jusqu'à atteindre la température choisie. Les vitesses initiales des atomes sont attribuées au hasard selon une distribution gaussienne. Les vitesses sont recalibrées pour que l'énergie cinétique moyenne soit égale à

$$\frac{3}{2} RT$$

Durant chaque palier on effectue un certain nombre d'itérations afin de recalculer les positions des atomes avec un pas d'intégration  $\delta t$ .

Pour cela on relie les particules réelles au bain par un terme de couplage qui est le deuxième terme de la partie droite de l'équation:

$$\dot{P} = F_i - \xi \dot{P}_i(r) \quad (5.25)$$

Ceci revient à dire que la particule du bain est elle-même sujette à une équation du mouvement :

$$\ddot{\xi} = \frac{1}{Q} \left[ \sum_{i=\&}^N m_i v_i^e - NkT_d \right] \quad (5.26)$$

Qu'on veut rendre nulle.

L'énergie associée conservée est :

$$E_{NH} = \frac{1}{2} \sum_i m_i v_i^2 + E_{pot}(r_i) + \frac{1}{2} Q \dot{\xi}^2 + NkT_d \xi \quad (5.27)$$

L'équilibre est établi si le système arrive à définir les valeurs moyennes des énergies cinétiques et potentielles après environ 12000 pas de temps. Durant l'équilibration une quantité physique  $A$  approche sa valeur d'équilibre  $A_0$  par :

$$A(t) = A_0 + B \exp\left(\frac{-t}{\tau}\right) \quad (5.28)$$

$\tau$  : *temps de relaxation*

Pour  $\tau$  court nous attendons l'équilibration et collectons les paramètres à l'équilibre du système.

Pour  $\tau$  très long la M.D. n'est pas appropriée.

Pour les cas intermédiaires nous pouvons mesurer  $A_0$  même si nous ne l'atteignons pas.

### **b) La partie production :**

Dans cette partie, les équations du mouvement sont intégrées pour tous les atomes, toutes les quantités d'intérêt sont calculées le long de la trajectoire dans l'espace de phase [1].

La figure 3 illustre les étapes temporelles d'une simulation typique de la dynamique moléculaire.

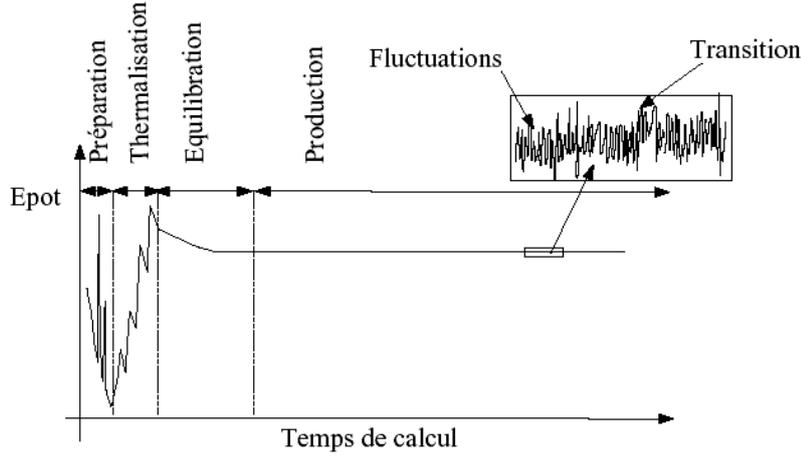


Figure 3 : Etapes d'une simulation M.D.

L'intégrateur de Verlet pour le thermostat de Nosé-Hoover est :

$$\begin{aligned}
 r_i(t + \delta t) &= r_i(t) + v_i(t)\delta t + \left[ a_i(t) - v_i(t)\dot{\xi}(t) \right] \frac{\delta t^2}{2} \\
 \xi(t + \delta t) &= \xi(t) + \dot{\xi}(t)\delta t + \ddot{\xi}(t) \frac{\delta t^2}{2} \\
 v_i(t + \delta t) &= v_i(t) + \left[ a_i(t) - v_i(t)\dot{\xi}(t) \right] \frac{\delta t}{2} + \left[ a_i(t + \delta t) - v_i(t + \delta t)\dot{\xi}(t + \delta t) \right] \frac{\delta t}{2} \\
 \dot{\xi}(t + \delta t) &= \dot{\xi}(t) + \left[ \ddot{\xi}(t) + \ddot{\xi}(t + \delta t) \right] \frac{\delta t}{2}
 \end{aligned}
 \tag{5.29}$$

Si les moyennes temporelles ne dépendent pas des conditions initiales le système est dit ergotique [3, 4]. Pour qu'un atome se déplace sur une distance égale à sa taille avec une vitesse égale à la vitesse moyenne dans le fluide le pas d'intégration est de l'ordre de  $10^{-15}$ s. Le nombre de pas que l'on peut réaliser est typiquement de l'ordre de  $10^5$  à  $10^7$  ce qui nous amène à pouvoir suivre un phénomène au maximum sur un intervalle de temps qui va jusqu'à  $10^{-8}$ s. Dans le cas des liquides surfondus, le temps de relaxation peut atteindre 1000 s et plus. Une solution consiste à moyenner sur une partie des degrés de liberté microscopique et à construire un modèle où le nouveau temps de la simulation est de plusieurs ordres de grandeur supérieure au temps microscopique [8].

On rappelle qu'une grandeur macroscopique correspondant à une observable microscopique s'écrit :

$$A = \langle A' \rangle = \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{T} \int_0^T A[r(t), p(t)] dt$$

## 6. Algorithme de la dynamique moléculaire :

### 1)- composition du système :

- Définir le nombre d'atomes.
- Définir le type d'atomes.
- Définir les masses spécifiques des atomes.
- Définir les interactions atomiques.

### 2)- initier les valeurs à $t=0$ :

- Donner les positions des particules
- Donner les vitesses des particules
- Mise à jour de la position du thermostat  $\xi(t)$ ,  $v(t)$ ,  $\dot{\xi}(t)$  et de l'accélération  $\ddot{\xi}(t)$

### 3)- Définition du pas de temps $\Delta t$ .

### 4)-processus de simulation :

- calculer la position à  $t+\Delta t$ .
- Calculer la force à  $t+\Delta t$ .
- calculer les vitesses à  $t+\Delta t$ .
- analyser ce qu'il faut à  $t+\Delta t$
- incrémenter le temps par  $\Delta t$

### 5) Analyser les résultats [14]

## 7. Application à l'alliage :

### a) Introduction :

La simulation a été effectuée en utilisant un potentiel d'interaction du type embedded-atom pour l'alliage *Ni-Al*, *B2* de Y.Mishin, M.J.Mehl et D.A.Papaconstantopoulos, année 2002.

L'évolution de structure et des propriétés thermodynamiques de l'alliage binaire a été faite au dessous et au dessus de la température de fusion.

Le code de simulation utilisé pour l'analyse de la dynamique moléculaire est le XMD de Jon Rifk ; [jon.rifkin@uconn.edu](mailto:jon.rifkin@uconn.edu) à l'université du Connecticut).

Au départ une équilibration du système a été effectuée dans les conditions standard de pression et de température.

La génération des configurations initiales (positions et des vitesses initiales) a été faite en tenant compte de la densité de l'alliage et du volume de la structure correspondant à cette composition.

La simulation classique par la dynamique moléculaire traite le système dans l'approche microcanonique (NVE). Cependant pour notre cas pour le contrôle du processus de thermalisation et du phénomène de l'hypertrempe il est nécessaire d'ajouter un paramètre de contrôle de la quantité de chaleur du système. Pour cet effet, on considère l'ensemble canonique (NVT) avec un thermostat de contrôle de la température [18, 19] du type

Nosé-Hoover.

Dans cette approche, le degré de liberté supplémentaire du système correspond au facteur d'équilibration temporel entre les variables.

### **b) Méthodologie :**

La méthode adoptée pour la simulation du système est de permettre à l'ensemble de se stabiliser à des températures supérieures à la température de fusion ( $10^\circ$  supérieure) pendant une période (approximativement 10ns). Après cela, on fait un refroidissement contrôlé par les paramètres du thermostat.

Un système de 1500 atomes a été étudié dont 1200 atomes d'Al et 300 de Ni du système  $Al_{80}Ni_{20}$  dans une boîte cubique avec des limites périodiques. La température initiale est de  $1500^\circ K$ . La vitesse de refroidissement est de  $10^{12} K/s$ .

Le suivi des positions et des vitesses de l'ensemble du système est effectué périodiquement.

La difficulté rencontrée dans la simulation et le contrôle de la température et d'éviter les fluctuations lors du processus.

Le thermostat de Nosé-Hoover couple le système en question au bain de contrôle de la température selon l'équation :

$$v^{nouv} = v^{anc} \sqrt{\frac{T_0}{T}}$$

où  $T_0$  est la température initiale et  $T$  la température instantanée.

La première étape de notre modélisation est de tester la convergence et la stabilité de notre approche. Plusieurs simulations ont été effectuées, sur le système à étudier, en faisant varier le « pas », ainsi que les critères de convergence.

Le pas a été varié de 0.24fs à 1.2fs. La figure 4 montre la stabilité de l'énergie du système au-delà de 50fs. Les fluctuations au voisinage de 100fs correspondent aux fluctuations locales dans l'énergie cinétique.

Dans ces simulations la température initiale a été fixée à 1500°K.

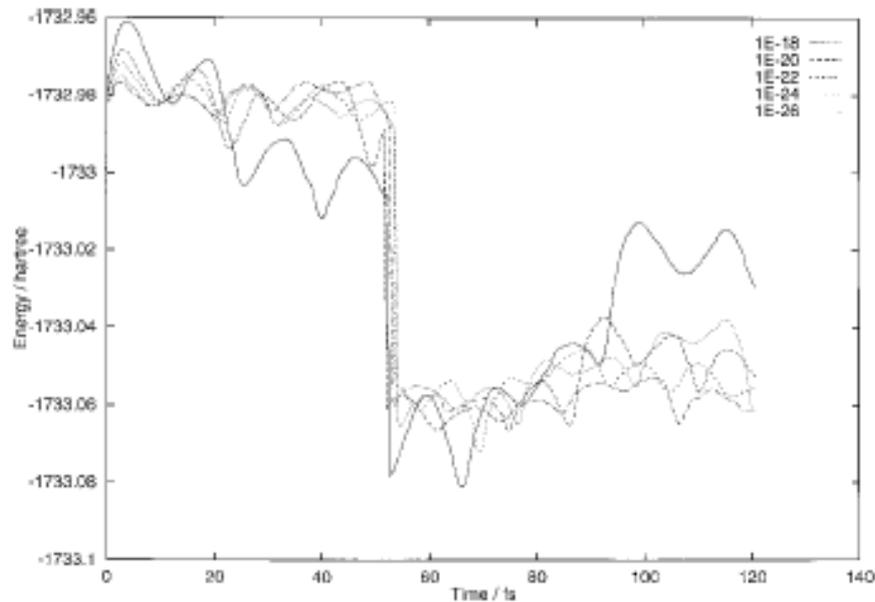


Figure 4 : Variation de l'énergie totale du système en fonction des conditions de simulation

### c) Résultats

Une série de simulation a été faite dans les mêmes conditions que la précédente afin de voir l'effet de la stabilité de la température ainsi que sur l'énergie cinétique.

La figure 5 montre l'évolution de la température en fonction du temps. On remarque les larges oscillations de ce paramètre diminuent avec l'augmentation de la masse de Nosé et sont les plus petites pour  $Q = (10^{-22} \text{ KJ/mole}) (\text{ps})^2$ .

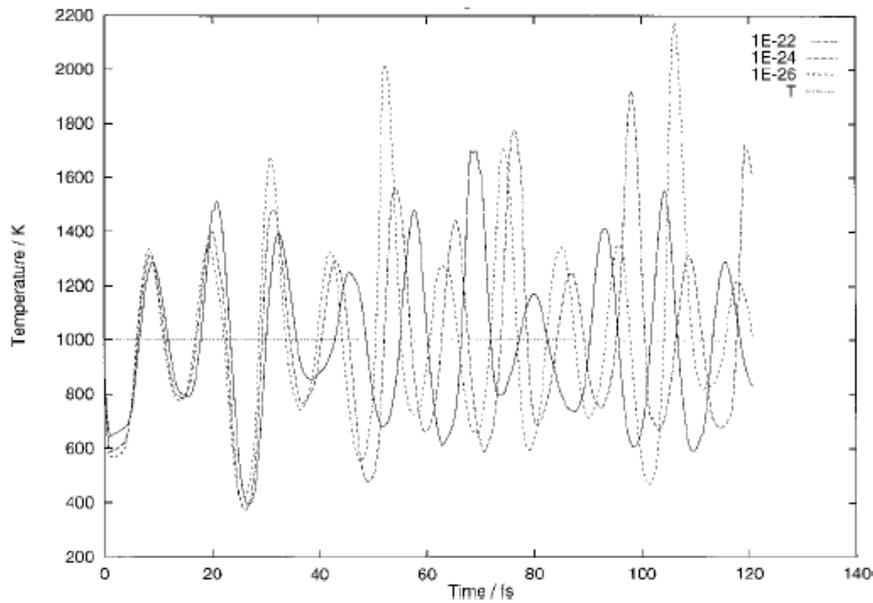


Figure 5 : Fluctuation de la température du système en fonction du temps de simulation pour différentes conditions

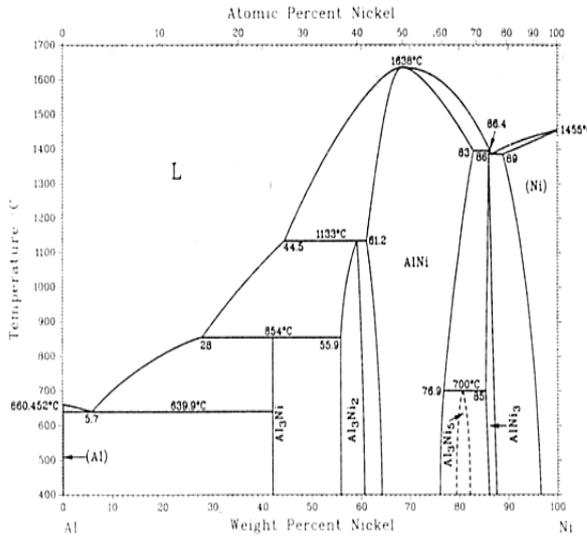
#### **.d) Choix de la composition de l'alliage :**

En tenant compte des différentes phases à l'équilibre dans le diagramme de phase, on peut constater que la solidification des alliages Al-Ni selon leurs compositions.

En tenant compte des différentes phases à l'équilibre dans le diagramme de phase, on peut constater que la solidification des l'alliages Al-Ni selon leurs compositions, peuvent cristalliser dans une structure orthorhombique  $Al_3Ni$  jusqu'à une teneur de 50%.

La formation d'une structure C.F.C quant à elle, apparaît pour des teneurs en Al au voisinage de 75%.

Le diagramme de phase dans la figure 6 montre que la température de fusion de l'alliage augmente avec la teneur des atomes de Ni avec un maximum au voisinage de 50% à 1638°C.



Phase	Composition, wt% Ni	Pearson symbol	Space group
(Al)	0 to 0.24	<i>cF4</i>	$Fm\bar{3}m$
Al <sub>3</sub> Ni	42	<i>oP16</i>	$Pnma$
Al <sub>3</sub> Ni <sub>2</sub>	55.9 to 60.7	<i>hP5</i>	$P\bar{3}m1$
AlNi	61 to 83.0	<i>cP2</i>	$Pm\bar{3}m$
Al <sub>3</sub> Ni <sub>5</sub>	79 to 82	...	$Cmmm$
AlNi <sub>3</sub>	85 to 87	<i>cP4</i>	$Pm\bar{3}m$
(Ni)	89.0 to 100	<i>cF4</i>	$Fm\bar{3}m$

Figure 6- Le diagramme de phase du système Al-Ni, ainsi que les principales phases existantes

### e) Propriétés structurales :

La structure et les propriétés physico-chimiques des liquides à l'équilibre peuvent être décrits en termes de fonction de distribution des paires  $g(r)$ .

Comme il a été déjà mentionné la fonction  $g(r)$  représente la probabilité trouver un nombre d'atomes à un instant donné et à une distance  $r$  de l'atome de référence.

L'analyse des fonctions de corrélation des paires partielles et des facteurs de structures à 1000K c-à-d à l'état solide que nous avons trouvé comparé aux résultats trouvés à 1525K

c-à-d à l'état liquide:

### i) Fonction de corrélation des paires $g_{AlAl}(r)$ et facteur de structure $S_{AlAl}(r)$ à $T=1525K$ [24]

Les figures 7 et 8 regroupent les résultats de la simulation pour les fonctions de corrélation des paires  $g_{AlAl}(r)$  et facteur de structure  $S_{AlAl}(r)$  à  $T=1525K$ .

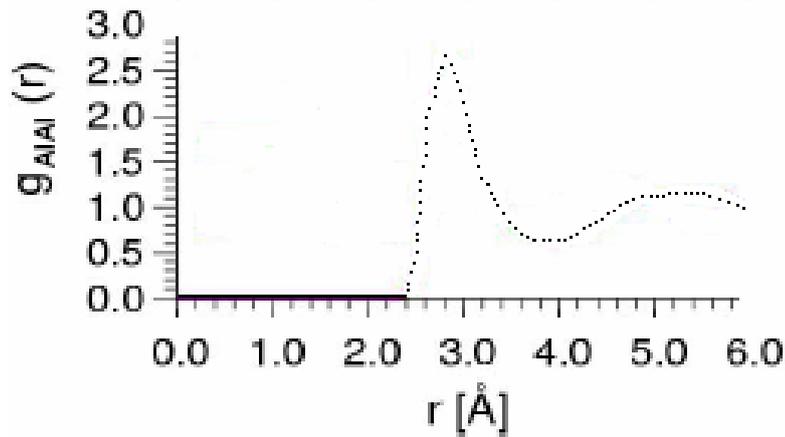


Figure 7 : Fonction de corrélation des paires  $g_{Al-Al}(r)$  à  $T=1525K$

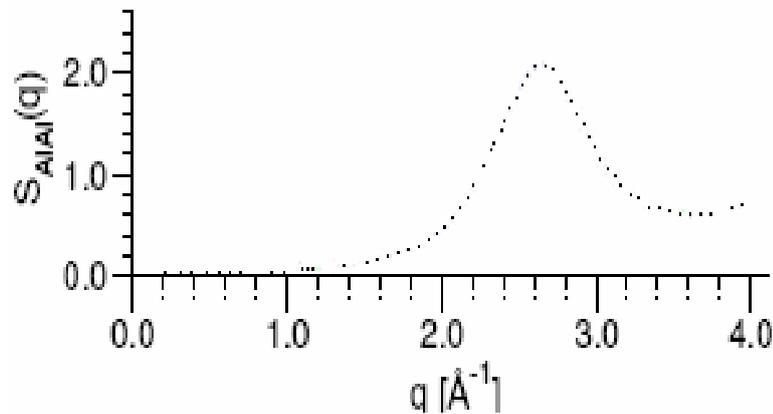


Figure 8 : Facteur de structure  $S_{Al-Al}(q)$  à  $T=1525K$

L'analyse de ces courbes fait apparaître que :

- **Pour  $g_{NiNi}(r)$**

Le premier de  $g(r)_{max1} = 2.7$  se trouve à  $r = 2.9\text{Å}$  et

Le deuxième pic de  $g(r)_{max2} = 1.2$  à  $r = 5.3\text{Å}$

- **Pour  $S_{NiNi}(q)$**

Il n'y a pas de prépic et le premier pic est à  $q = 2.7\text{Å}^{-1}$  ce qui correspond à  $d = 2.32\text{Å}$

**ii) Fonction de corrélation des paires  $g_{AlAl}(r)$  et facteur de structure  $S_{AlAl}(q)$  à  $T=1000K$**

Les figures 9 et 10 regroupent les résultats de la simulation pour la fonction de corrélation des paires  $g_{AlAl}(r)$  et facteur de structure  $S_{AlAl}(q)$  à  $T=1000K$ .

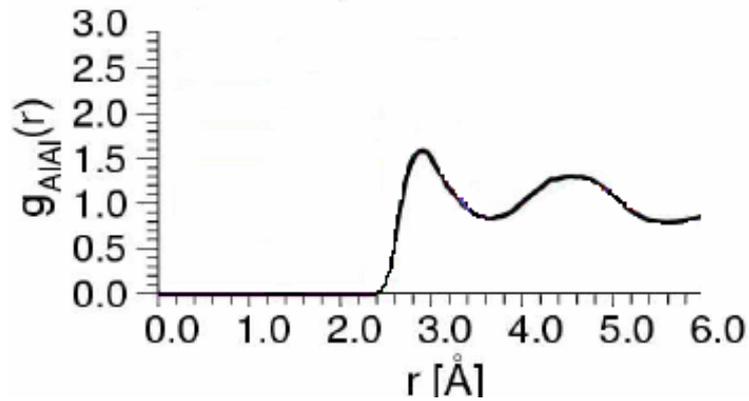


Figure 9 : Fonction de corrélation des paires  $g_{Al-Al}(r)$  à  $T=1000K$

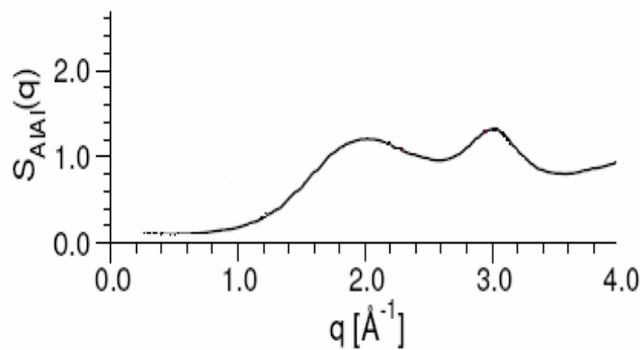


Figure 10 : Facteur de structure  $S_{Al-Al}$  à  $T=1000K$

L'analyse de ces courbes fait apparaître que :

- **Pour  $g_{Al-Al}(r)$  :**

Le premier pic  $g(r)_{max1} = 1.65$  se trouve à  $r = 2.85 \text{ \AA}$ .

Le deuxième  $g(r)_{max2} = 1.4$  est à  $r = 4.5 \text{ \AA}$ .

- **Pour  $S_{Al-Al}(r)$**

Il y a un prépic à  $q_p = 1.9 \text{ \AA}^{-1}$  Comme

$$q = 4\pi \sin\theta / \lambda \quad \text{et} \quad dq = 2\pi / q^2 \quad d_p = 3.30 \text{ \AA}$$

Le premier pic est à  $q = 2.9 \text{ \AA}^{-1}$  donc  $d = 2.16 \text{ \AA}$ .

### iii) Résultats et discussion

Les résultats de la simulation sont regroupés dans le tableau 2. On peut conclure qu'avec l'abaissement de la température, l'intensité du premier pic de  $g_{Al-Al}$  a diminué ainsi que la distance aux plus proches voisins mais il s'est élargi.

Le deuxième pic par contre s'est intensifié.

Il y a émergence d'un prépic dans le facteur de structure  $S_{AlAl}$  à  $T=1000K$  et donc un ordre chimique à moyenne distance (plus grand que la distance aux plus proches voisins) s'est installé.

Ce prépic à amplitude positive traduit la tendance des atomes d'Al à former des agrégats de même nature.

On remarque que  $d_{pic}$  est de 30% différent de  $r_1$  donc la longueur de corrélation du prépic est  $d=4.29\text{\AA}$ . C'est-à-dire la distance entre les agrégats d'Al.

A  $T=1525K$ , il y a un ordre à courte distance et la longueur de corrélation dans les liquides donnée par James:

$d=1.23 (2 \Pi/q)$  est vérifiée.

T (K)	$g_{max1}(r)$	$r_1 (A^\circ)$	$g_{max2}(r)$	$r_2 (A^\circ)$	$d_{pic} (A^\circ)$	$d_{prépic} (A^\circ)$
1000	1.65	2.85	1.4	4.5	2.16	3.30
1525	2.7	2.9	1.2	5.3	2.36	-

Tableau 2 : Résultats de la fonction de corrélation des paires et facteur de structure à  $T=1000K$  et  $1525 K$

#### **iv) Fonction de corrélation des paires $g_{Ni-Ni}(r)$ et facteur de structure $S_{Ni-Ni}(r)$ à $T=1525K$**

Les figures 11 et 12 regroupent les résultats de la simulation pour la fonction de corrélation des paires  $g_{Ni-Ni}(r)$  et facteur de structure  $S_{Ni-Ni}(r)$  à  $T=1525K$

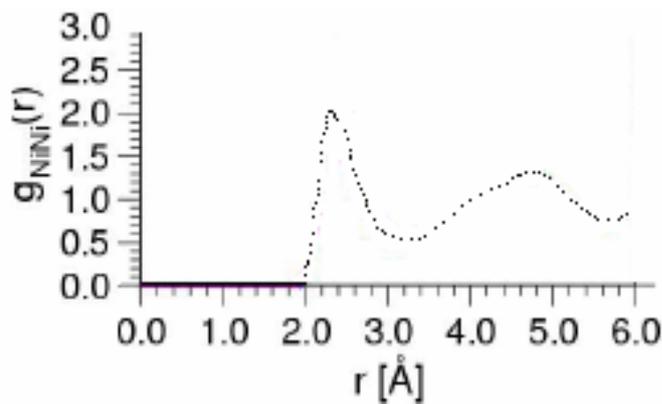


Figure 5.11 : Fonction de corrélation des paires  $g_{Ni-Ni}(r)$  à  $T=1525K$

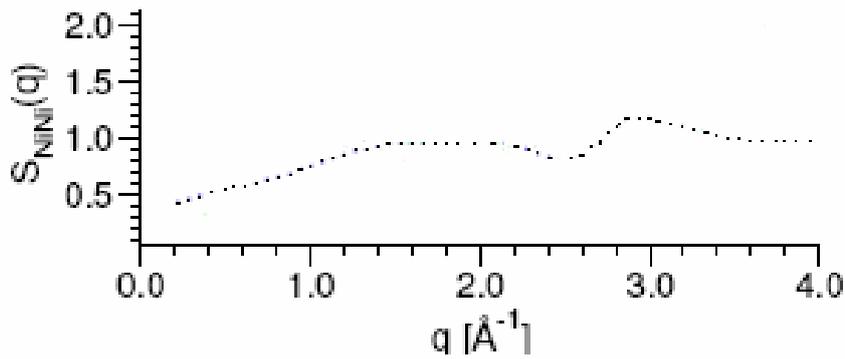


Figure 12 : Facteur de structure  $S_{Ni-Ni}(r)$  à  $T=1525K$

L'analyse de ces courbes fait apparaître que :

- **Pour  $g_{NiNi}(r)$**

Le 1<sup>er</sup> pic  $g(r)_{\max 1}=2.0$  est à  $r = 2.4\text{Å}^\circ$  et

Le 2<sup>ème</sup> pic  $g(r)_{\max 2}=1.4$  à  $r = 4.7\text{Å}^\circ$

- **Pour  $S_{NiNi}(r)$**

Il y a 2 pics le 1<sup>er</sup> à  $q_1=1.5\text{Å}^{-1}$  donc  $d_1=4.18\text{Å}^\circ$  et Le 2<sup>ème</sup> à  $q_2=2.9\text{Å}^{-1}$  donc

$d_2=2.16\text{Å}$

**v) Fonction de corrélation des paires  $g_{NiNi}(r)$  et facteur de structure statique  $S_{NiNi}(q)$  à**

**$T=1000K$**

Les figures 13 et 14 regroupent les résultats de la simulation pour la fonction de corrélation des paires  $g_{Ni-Ni}(r)$  et facteur de structure  $S_{Ni-Ni}(r)$  à  $T=1000K$

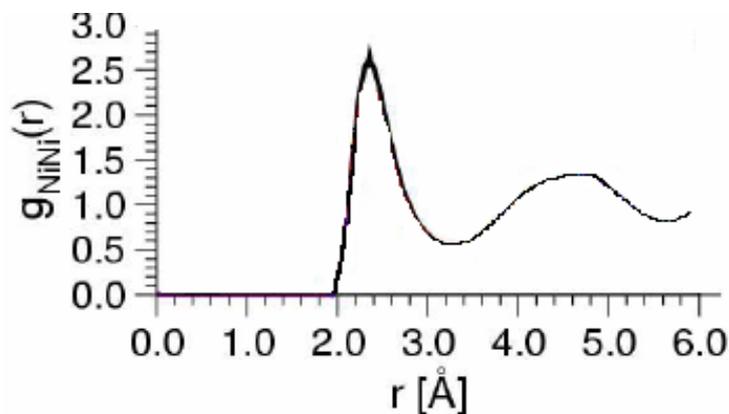


Figure13 : Fonction de corrélation des paires  $g_{Ni-Ni}(r)$  à  $T=1000K$

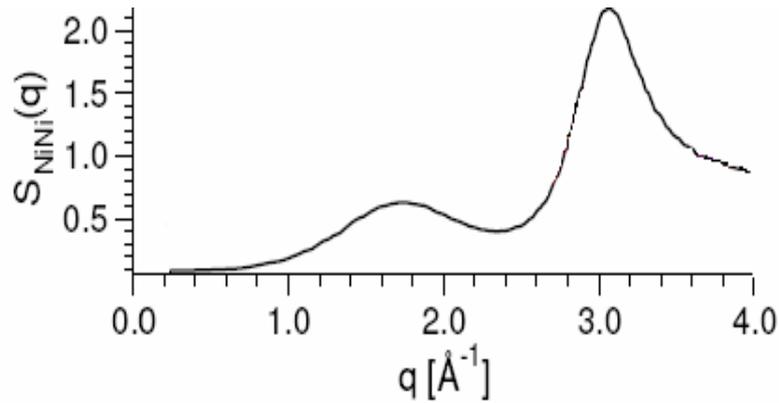


Figure 14 : Facteur de structure  $S_{Ni-Ni}(q)$  à  $T=1000K$

L'analyse de ces courbes fait apparaître que :

- **Pour  $g_{NiNi}(r)$**

Le 1<sup>er</sup> pic  $g(r)_{\max1}=2.8$  se trouve à  $r = 2.3\text{Å}$

Le 2<sup>ème</sup> pic  $g(r)_{\max2}=1.5$  à  $r = 4.5\text{Å}$

- **Pour  $S_{NiNi}(r)$**

Le prépic est à  $q_p=1.75 \text{ Å}^{-1}$  alors  $d_p= 4.18\text{Å}$  et

Le pic est à  $q=3.1\text{Å}^{-1}$  et  $d=2.02\text{Å}$

### vi) Résultats et discussion

Les résultats de la simulation sont regroupés dans le tableau 3. On peut conclure que, à  $T=1000K$ ,  $g_{NiNi}$  est particulièrement intense, ce qui traduit que la couche des 1ers voisins est relativement bien définie et peu étalée, et donc peut être un ordre à courte distance.

En plus la présence d'un prépic dans  $S_{NiNi}$  vient appuyer la présence d'un ordre chimique à courte distance et moyenne distance dont la longueur de corrélation est  $d= 5.43\text{Å}$ .

La distance  $Ni-Ni$  est plus petite que la distance  $Al-Al$ .

Nous remarquerons l'ébauche d'un prépic à  $T=1525K$  ce qui prouve que l'ordre à courte distance existe même dans les liquides.

T (K)	$g_{\max1}(r)$	$r_1 (\text{Å})$	$g_{\max2}(r)$	$r_2 (\text{Å})$	$d_{\text{pic}} (\text{Å})$	$d_{\text{prépic}} (\text{Å})$
1000	2.8	2.3	1.5	4.54	2.02	4.18
1525	2.0	2.4	1.4	4.7	2.16	4.18

Tableau 3 : Résultats de la fonction de corrélation des paires et facteur de structure à  $T=1000K$  et  $1525 K$

**vii) Fonction de corrélation des paires  $g_{AlNi}(r)$  et facteur de structure à  $T=1525K$**

Les figures 15 et 16 regroupent les résultats de la simulation pour la fonction de corrélation des paires  $g_{AlNi}(r)$  et facteur de structure à  $T=1525K$

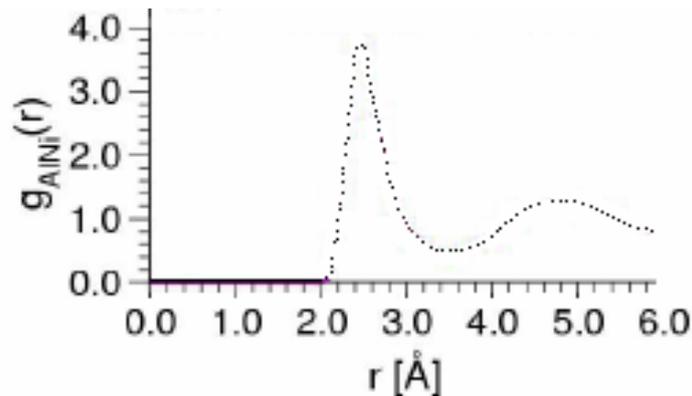


Figure 15 : Fonction de corrélation des paires  $g_{Al-Ni}(r)$  à  $T=1525K$

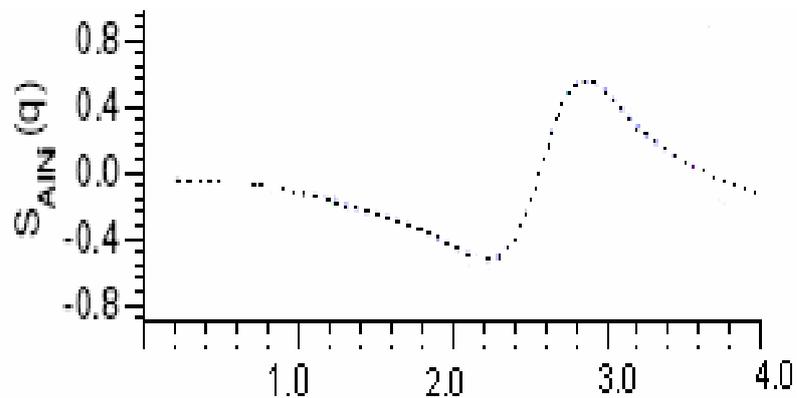


Figure 16 : Facteur de structure  $S_{Al-Ni}(q)$  à  $T=1525K$

L'analyse de ces courbes fait apparaître que :

- **Pour  $g_{AlNi}(r)$**

Le premier pic  $g(r)_{max1} = 3.8$  à  $r = 2.45\text{Å}$  et  $g(r)_{max2} = 1.3$  à  $r = 4.8\text{Å}$

- **Pour  $S_{AlNi}(q)$**

Le preminimum se trouve à  $q_p = 2.15\text{Å}^{-1}$  c-à-d  $d_p = 2.92\text{Å}$  et

Le pic à  $q = 2.9\text{Å}^{-1}$  donc  $d = 2.16\text{Å}$

**viii) Fonction de corrélation des paires  $g_{AlNi}(r)$  et facteur de structure  $S_{AlNi}(q)$  à  $T=1000K$**

Les figures 17 et 18 regroupent les résultats de la simulation pour la fonction de corrélation des paires  $g_{AlNi}(r)$  et facteur de structure à  $T=1000K$

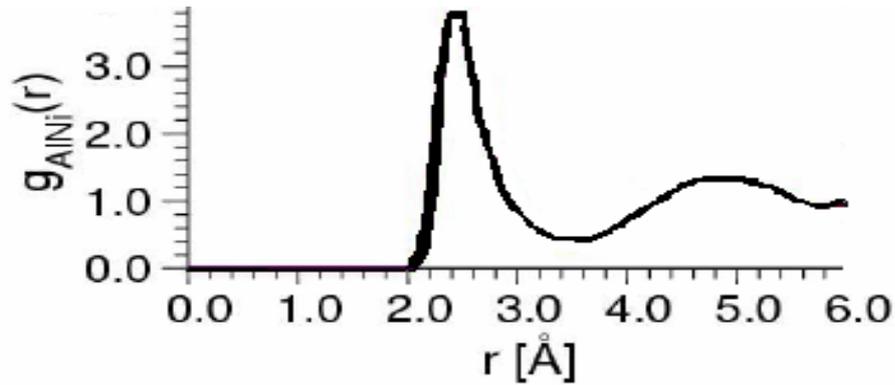


Figure 17 : Facteur de corrélation des paires  $g_{Al-Ni}(r)$  à  $T=1000K$

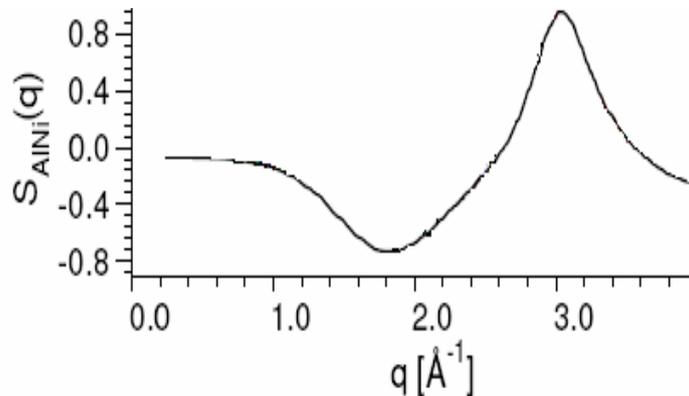


Figure 18 : Facteur de structure  $S_{AL-Ni}(q)$  à  $T=1000K$

L'analyse de ces courbes fait apparaître que :

- **Pour  $g_{AlNi}(r)$**

Le premier pic de  $g(r)_{max1} = 3.9$  trouve à  $r = 2.4\text{Å}$

Le deuxième pic de  $g(r)_{max2} = 1.5$  à  $r = 4.8\text{Å}$

- **Pour  $S_{AlNi}(r)$**

Le preminimum se trouve à  $q_p = 1.75\text{Å}^{-1}$  donc  $d_p = 3.58\text{Å}$  et

Le premier pic à  $q = 3.1\text{Å}^{-1}$  et  $d = 2.02\text{Å}$

**ix) Résultats et discussion**

Les résultats de la simulation sont regroupés dans le tableau 4. On peut conclure que, la distance Al-Ni est plus petite que celle de Al-Al et de Ni-Ni.

La fonction  $g_{AlNi}$  est plus intense que  $g_{AlAl}$  ou encore  $g_{NiNi}$  ce qui montre que les atomes d'Al ont tendance à se faire entourer d'atomes Ni. Ceci est appuyé par le prépic à amplitude négative (preminimum) dans  $S_{AlNi}$  et qui est la traduction de la formation d'unités structurales composés d'atomes de natures différentes sur une longueur de  $d_{prépic} (corrigée) = 4.65\text{Å}$ .

T (K)	$g_{max1}(r)$	$r_1 (\text{Å}^\circ)$	$g_{max2}(r)$	$r_2 (\text{Å}^\circ)$	$d_{pic} (\text{Å}^\circ)$	$d_{prépic} (\text{Å}^\circ)$
1000	3.9	2.4	1.5	4.8	2.02	3.58
1525	3.8	2.45	1.3	4.8	2.16	2.92

Tableau 3 : Résultats de la fonction de corrélation des paires et facteur de structure à  $T=1000K$  et  $1525 K$

**f) Propriétés Thermodynamiques :**

L'étude de l'excès de l'entropie et de l'entropie de configuration associé à l'alliage fondu et à la phase métastable obtenue par la dynamique moléculaire a été faite à travers l'analyse des données de la relation suivante :

$$S = 2\pi\rho \int g(r) \left[ \ln(g(r) - (g(r) - 1))r^2 dr \right]$$

Le résultat de la simulation est donné sur la figure 19.

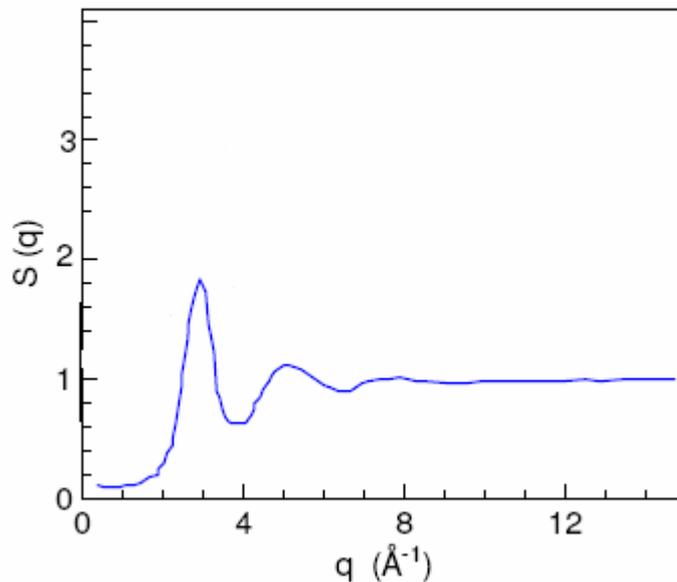


Figure 19 : Entropie  $S(q)$  de  $Al_{80}Ni_{20}$  à  $T=1000K$

## Résultats et discussion

L'entropie présente un premier pic à  $q_1=3A^{-1}$  et un deuxième pic à  $q_2 = 5 A^{-1}$  correspondant à  $d_1=2.09\text{Å}$  et  $d_2=1.259\text{Å}$ .

- Ce résultat exprime la présence d'équilibres locaux en ces positions et donc un état de métastabilité. Les fluctuations de l'entropie prouvent l'existence de barrière d'énergie que les atomes en mouvement doivent franchir.
- L'entropie converge rapidement vers sa valeur asymptotique sans périodicité ce qui confirme que l'ordre n'existe qu'à courte et moyenne distance.
- Les maximums de l'entropie expriment la position de sites. C'est-à-dire des positions d'équilibre.

Le 1er site se trouve à  $d=1.64\text{Å}$  et le 2ème à  $d=2.84\text{Å}$ . Alors que la distance aux 1er voisins dans  $g_{Al-Ni}$  est de  $r=2.3\text{Å}$  et aux 2ème voisins à  $r=4.8\text{Å}$

On voit donc un décalage entre la position des sites vacants et la position des atomes.

- Les atomes se trouvent en dehors des sites donc en des positions instables ce qui confirme le désordre.

## 8. Conclusion

Après le refroidissement rapide de l'alliage  $Al_{80}Ni_{20}$  liquide l'analyse structurale a confirmé son obtention sous forme d'un verre métallique c'est-à-dire la présence de nanocristaux de  $AlNi_3$  dans une matrice amorphe. Ceci car il y a présence de prépic aussi bien dans le facteur de structure  $S_{NiNi}$  que  $S_{AlAl}$  et donc ordre chimique et topologique à courte distance, mais surtout la présence d'un préminimum dans le facteur de structure dans  $S_{Al-Ni}$  qui est la signature de la forte interaction  $Al-Ni$

L'entropie de configuration confirme la métastabilité de ces composés ainsi que la théorie du volume libre.

Cette composition n'est pas proche d'un eutectique profond, cet alliage est binaire, la différence de taille des composants est  $>12\%$ , et la chaleur du mélange à l'état liquide largement négative  $\Delta H_{\text{mélange}}(Al_{80}Ni_{20}) = -25.2\text{KJ/mole}$ , permet de le classer avec les alliages décrits dans la théorie, "verre marginal".

## 9. Références :

1. Initialisation à la modélisation moléculaire, Renée Paugam, 2004.
2. <http://www.math.ubc.ca/~feldman/demos/pendulum>
3. Étude de comportement mécanique de tantale sous pression par dynamique moléculaire, Pierre Mathieu Anglade, p37, 82, 2005.
4. Molecular dynamic simulation of network glasses. David A. Drabold ;departement of physics and astronomy, Ohio university Athens, .  
<http://www.phy.ohiou.edu/~drabold/software.html>.
5. <http://aph.huji.ac.il/feldman/statistical.htm#lectures>.
6. Dieter W. Heerman, computer simulation methods in theoretical physics, p24, 1990.
7. Etude des protéines à haute pression hydrostatique par simulation de dynamique moléculaire, Emanuel Paci, Thèse de doctorat, 1996.
8. Simulation of crystallisation and glass formation processes for binary Pd-Ag Metal alloys, H.H. Kart, M Uludogan, T. Cagin, and M. Tomak, 2004.
9. Les méthodes numériques de la dynamique moléculaire, Christophe chipot, 2003.
10. Hybridised nearly-free-electron tight-binding-bond approach to interatomic forces in disordered transition –metal alloys modelling of metallic glasses, Ch. Hausleitner et J. Hafner, 1992.
11. Computer simulation of atomic structure and plastic deformation of Cu<sub>64</sub>Zr<sub>36</sub> bulk metallic glasses, E. Levchenko, 2004.
12. Molecular dynamics study of the local symmetry changes in metallic liquids, Kreth, 2004.
13. Interatomic potentials for monoatomic metals from experimental data and ab initio calculations, Y. Mishin, D. Farkas, M. J. Mehl, D.A. Papaconstantopoulos, 1999.
14. Introduction à la dynamique moléculaire, Patrice Chantrenne et Sebastian Voltz, 2002.
15. Simulation of bulk and grain boundary diffusion in B<sub>2</sub> Al-Ni; Benjamin J. Soulé de Bas, 2001.
16. In fundamentals aspects of deformation and high temperature ordered intermetallics, M.H. Yoo and C.L. Fu, 1991.
17. Embedded atom potential for B<sub>2</sub> Ni-Al, Y. Mishin, M.J. Mehl and D.A. Papaconstantopoulos, 2002.
18. A Hamiltonian formulation for recursive multiple thermostats in a common timescale, Benedict J. Leimkuhler, Christopher R. Sweet, 2004.

19. <http://www.math.ubc.ca>.
20. Modeling in materials science, Leonid Zhigilei, 2005.
21. Modélisation dynamique et thermodynamique des agrégats et molécules complexes, Bernard Rousseau, 2005.
22. Molecular dynamics study of the melting –freezing behaviour in equimolar Lennard-Jones binary FCC system: Bond strength effect on the glass forming ability, H.W. Han, D.J. Kim and H.K. Chang, 2002.
23. Equilibration of heat conduction simulation in a very thin film using molecular dynamics, H. Xue and C. Shu, 1999.
24. Structure and dynamics of Al and Ni based melts studied by inelastic neutron scattering, Suresh Mavila Chathoth, (2005).

# Chapitre 6. Partie expérimentale

## 1. Technique de Melt-spinning:

### a) Etapes d'élaboration :

Les proportions des composants sous forme de poudre de l'alliage sont pesées avec précision, mélangées et pressées en boulettes. Ces boulettes, sont mises dans un creuset en quartz dans un four à induction et chauffées au-dessus des températures de fusion de chacun des composants.

On maintient ensuite, à peu près quinze minutes à cette température le mélange de manière à assurer la fusion.

Le liquide est projeté par la pression d'un gaz le poussant à sortir à travers un orifice qui l'injecte contre la surface externe d'un tambour en bronze de 21cm de diamètre, refroidi dans une atmosphère de gaz inerte à la température ambiante.

Ce tambour tourne avec une vitesse linéaire comprise entre 10 et 30 mètres par seconde. A l'impact du jet il se forme une petite boule de liquide ou flaque en équilibre sur le substrat mobile, d'où sort le ruban avec une épaisseur de 10 à 30 micromètres.

La figure 1 donne le schéma de principe du dispositif Melt-Spinning, Les paramètres expérimentaux agissant sur la morphologie du ruban et sur la vitesse de trempe sont :

- La pression d'injection avec laquelle l'épaisseur du ruban augmente,
- la vitesse du substrat avec laquelle inversement elle diminue, la largeur elle, dépend du flux de liquide introduit c'est-à-dire de la pression et du diamètre de la buse (orifice).
- L'inclinaison du jet sur la surface agit sur la morphologie du ruban et sur la vitesse de trempe.

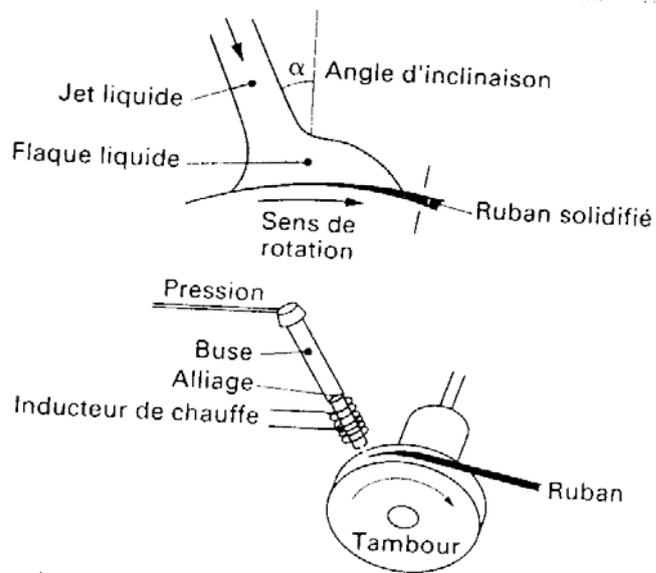


Figure 1 : Schéma de principe dispositif de trempe par Melt-Spinning

Lorsque la vitesse du substrat diminue, la bille s'allonge dans la direction du mouvement, ce qui augmente le temps de contact.

L'épaisseur du ruban est donnée par la relation empirique suivante [1]:

$$e = Q^A v^{-B} \theta^m$$

$$\theta = \frac{l}{v}$$

$l$  est longueur de la flaque.

$A, B, m$  : sont des constantes.

$Q$  : est le débit du liquide

$V$  : vitesse de la roue.

## **2. Références :**

1. Alliages métalliques amorphes, Jean Bigot, techniques de l'ingénieur, M50, 1996.