



HAL
open science

Déformation dans l'intervalle de transition vitreuse de verres métalliques

Marc Bletry

► **To cite this version:**

Marc Bletry. Déformation dans l'intervalle de transition vitreuse de verres métalliques. Matériaux. Institut National Polytechnique de Grenoble - INPG, 2004. Français. NNT: . tel-00009893v1

HAL Id: tel-00009893

<https://theses.hal.science/tel-00009893v1>

Submitted on 3 Aug 2005 (v1), last revised 4 Aug 2005 (v2)

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

Table des matières

Remerciements	i
Introduction	v
1 Etude bibliographique	1
1.1 Les verres métalliques	1
1.1.1 Généralités	1
1.1.2 La relaxation structurale	5
1.1.3 La diffusion dans les verres métalliques	7
1.1.4 La cristallisation des verres métalliques	8
1.1.5 Les verres métalliques massifs	11
1.2 Propriétés mécaniques	12
1.2.1 Introduction	12
1.2.2 Déformation hétérogène des verres métalliques	13
1.2.3 Déformation homogène des verres métalliques	17
1.2.4 Effet de la cristallisation sur les propriétés mécaniques	25
1.2.5 Effet de la déformation sur la cristallisation	27
1.3 Modèles de déformation des verres métalliques	28
1.3.1 Modèle du volume libre : approche de Spaepen	28
1.3.2 Approche d'Argon	30
1.3.3 Modèle des défauts quasi ponctuels (DQP) de Perez	32
1.3.4 Bilan sur les modèles de déformation	34
1.3.5 Evolution du taux de volume libre	35
2 Techniques expérimentales	41
2.1 Elaboration	41
2.2 Caractérisation	44
2.2.1 Calorimétrie différentielle	44
2.2.2 Diffraction des rayons X	46

2.2.3	Diffraction des neutrons	46
2.2.4	Microscopie électronique	48
2.3	Essais mécaniques	48
2.3.1	Compression	48
2.3.2	Frottement intérieur : pendule de torsion	50
2.3.3	Frottement intérieur : flexion de lame haute fréquence	53
3	Résultats expérimentaux	55
3.1	Stabilité thermique et cristallisation	55
3.1.1	DSC : essais à différentes vitesses de chauffe	55
3.1.2	DSC : mesures isothermes	57
3.1.3	Diffraction de neutrons <i>in situ</i>	60
3.2	Compression	63
3.2.1	Introduction	63
3.2.2	Essais à vitesse de déformation constante	63
3.2.3	Sauts de vitesse	68
4	Analyse en volume libre	75
4.1	Loi de comportement $\dot{\epsilon}(\sigma)$	75
4.1.1	Ajustement de la loi de comportement	76
4.1.2	Volume d'activation	77
4.1.3	Energie d'activation, terme pré-exponentiel	78
4.2	Analyse en viscosité : courbe maîtresse	79
5	Taux de défauts dépendant de la déformation	83
5.1	Limites de l'approche à taux de défauts indépendant de la déformation	83
5.2	Loi de comportement en régime stationnaire	85
5.3	Etude paramétrique	86
5.3.1	Rapport des paramètres a_x/k_r	86
5.3.2	Concentration d'équilibre des défauts ($c_{f,eq}$)	89
5.3.3	Terme de fréquence ($\dot{\epsilon}_{0,c}$)	90
5.3.4	Bilan sur l'étude paramétrique	91
5.4	Application aux essais de compression	92
5.4.1	Hypothèses sur $c_{f,eq}$	92
5.4.2	Evaluation de a_x/k_r et $\dot{\epsilon}_{0,c}$	93

6	Modélisation de la déformation élasto-viscoplastique	97
6.1	Modèle	97
6.2	Etude paramétrique	99
6.2.1	Etude paramétrique des régimes transitoires	99
6.2.2	Indétermination des paramètres \mathbf{a}_x , \mathbf{k}_r et $\dot{\epsilon}_{0,c}$	110
6.2.3	Bilan de l'étude paramétrique	111
6.3	Comparaison avec l'expérience	112
6.3.1	Résultats de Kawamura	112
6.3.2	Modélisation des essais de sauts de vitesse	113
6.4	Essais de déformation-relaxation	117
6.4.1	Résultats expérimentaux	117
6.4.2	Etude paramétrique des séquences de relaxation	119
6.4.3	Etude de la recharge après relaxation	120
6.4.4	Modélisation des essais	123
6.5	Frottement intérieur	125
6.5.1	Flexion de lame haute fréquence	125
6.5.2	Pendule de torsion	126
6.5.3	Modélisation des essais de frottement intérieur	129
	Conclusion - perspectives	133
A	Méthode de détermination des paramètres	137
A.1	Présentation de la méthode	137
A.2	Exploitation des résultats expérimentaux	140
B	Différentes approches des essais de relaxation	143
B.1	Première approche : taux de défauts constant avec la déformation	143
B.2	Tentative de prise en compte d'une composante anélastique	146
C	Algorithme génétique	149
D	Durcissement dû à la cristallisation	153
	Bibliographie	157

Remerciements

Une thèse est une longue aventure et il y a évidemment beaucoup de monde qui la rend possible et/ou agréable. Je voudrais témoigner ici de ma gratitude envers tous ceux qui ont pu m'aider, de près ou de loin, à un moment ou à un autre, sans oublier trop de monde, j'espère... Forcément, il est difficile d'être clair pour les non initiés...

Merci à Jean-Marc Chaix et Didier Bouvard pour m'avoir accueilli respectivement au Laboratoire de Thermodynamique et Physico-Chimie Métallurgique et au Laboratoire de Génie Physique et Mécanique des Matériaux, ainsi qu'à Jean-Louis Soubeyroux et Eric Beaugnon, qui m'ont accueilli au Consortium de Recherches pour l'Émergence de Technologies Avancées.

Je tiens à remercier Lindsay Greer qui m'a fait l'honneur de présider le jury de cette thèse et de l'intérêt qu'il a porté à mon travail. Je remercie également Gérard Le Caer et Jean-Marc Pelletier qui ont bien voulu assumer la charge fastidieuse d'examineur avec enthousiasme.

J'ai eu la joie de réaliser cette thèse sous la direction de Pierre Guyot, Jean-Jacques Blandin et Jean-Louis Soubeyroux. Il m'est impossible de faire autrement que de vous remercier simultanément et de vous dire toute ma reconnaissance et mon amitié. Ces trois années ont été une période de pur bonheur grâce à vous, en même temps qu'un apprentissage des exigences du métier de chercheur, une initiation à certaines techniques expérimentales, à la façon de bien parler et/ou présenter des résultats, de bien voyager en Hongrie... il est difficile de trouver les mots qui conviennent, s'il en existe...

Ma reconnaissance va également à Yves Bréchet qui a contribué par des conseils et suggestions cruciaux à certaines étapes de mon travail, doublé de discussions toujours fort intéressantes sur des sujets divers et variés, allant de l'histoire des couleurs au Moyen-Age à la hauteur des piles de documents dans certain ministère.

Marc de Boissieu, super chef de groupe !, a doublement contribué à ma thèse : d'une part, par des conseils éclairant sur la diffraction des rayons X, d'autre part en prenant en main la gestion du cas "jambe cassée", ce qui lui a donné beaucoup de travail et s'est révélé vital pour mes trois derniers mois de thèse, qu'il reçoive ici l'expression de ma profonde gratitude.

Merci à Frédéric Livet qui sait intégrer à peu près tout ce que rencontrent les thésards dans mon genre, et qui m'en a fait profiter, d'où un gain de temps précieux.

Un immense merci à Patricia Donnadiou qui s'est rendu disponible pour encadrer le stage

de Rym Benaboud et dans la dernière semaine de panique a bien voulu passer au MET quelques échantillons. Merci également pour les conseils sur la marche à suivre pour "la suite des opérations" et bien plus encore.

Merci à mes co-occupants de bureau, sans qui la vie aurait été bien triste voire impossible (par ordre plus ou moins chronologique) : Myriam Nicolas puis Dumont (mémoire d'un séjour à Budapest incluant vol de mes papiers, mesures de DSC, ballet etc. etc.) Frédéric Picca (grand maître de \LaTeX , de débogage du C, conseil de mise en page et de musique digne de ce nom, et présent jusque dans les derniers moments, ceux où l'on ne dort plus beaucoup et où il faut boucler ! et qui me distrait par un ciné bienvenu). Merci également à Virginie Chamard, toujours prête à donner son avis sur la bonne façon de présenter, de rédiger les CV et autres lettres de motivation, discuter les ajustements de loi en relation (ca arrive) avec des points expérimentaux, ou d'inviter à dîner avant le ciné de façon impromptue lors de ma phase terminale. Merci aussi à Sonia Francoual (vive les QC !) et Arnaud Fuschmann.

Merci à Jean-Louis Chemin, toujours disponible et efficace, qui a rendu possible les manips de rayons X : on se demande bien ce qui fonctionnerait droit sans lui ici, et pas uniquement en ce qui concerne les manips.

Ma gratitude va également à Stéphane Coindeau - du CMTC - qui a consacré beaucoup de temps à examiner aux rayons X mes échantillons et travaillé sur leur caractérisation, à John Dunlop - quasi voisin de bureau - avec qui on peut parler algorithmes génétiques, jazz et bien d'autres choses, à Ludovic Lae pour des indications précieuses sur "comment résoudre des équations différentielles numériquement" et d'autres trucs inavouables, à Sébastien Gravier, qui sait ce que sont les verres véritable moulin à idées sur ce qui peut bien se passer dedans (bon courage à toi pour la suite) et toujours de bon conseil (ah ! les mécaniciens !) enfin à Rym Benaboud, stagiaire de quelques mois, qui a mis beaucoup de soin à l'examen au MET de mes échantillons. Enfin, sans Charles Jossier, du GPM2, il est clair qu'il y aurait eu bien peu de résultats à présenter : le mot "merci" est donc un peu faible, mais que dire d'autre ?

Michèle Adrien et Monique Raso ont sauvé ma thèse du naufrage administratif à plusieurs reprises (à l'occasion de déplacements, de renouvellements de contrat, de prolongation de contrats,...) qu'elles en soient ici infiniment remerciées.

Pierre-Frédéric Sibeud, au CRETA, m'a rendu mille services qui facilitaient bien les choses au cours des phases d'élaboration : merci pour tout cela.

Certaines mesures de DSC ont été conduites à l'université de Physique de Budapest : je tiens à remercier particulièrement Janos Lendvai pour son accueil toujours extrêmement agréable qui s'est renouvelé à trois reprises. Merci par la même occasion à Georges Martin pour des échanges sur la localisation de la déformation dans les verres, et un véritable petit cours sur les calculs de perturbation, lors de la conférence ICSMA à Budapest, puis à travers quelques mails par la suite : cela m'a été extrêmement profitable et m'a donné envie d'y revenir un jour ou l'autre.

Les essais de frottement intérieur ont été effectués à l'Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne, à l'Institut de Physique de la Matière Complexe. Je remercie particulièrement Robert Schaller qui m'y a accueilli et a répondu à mes questions concernant cette technique expérimentale tout à fait nouvelle pour moi et donné des idées précieuses sur la marche à suivre, ainsi qu'Olivier Coureau qui n'a pas ménagé sa peine (c'est le moins que je puisse dire !) pour mener les expériences, me faire comprendre ce qu'il se passait avant, pendant et après et me faire découvrir Lausanne, et notamment une fondue tout à fait mémorable ! Merci également à Jean-Luc Martin pour une intéressante discussion sur la manière de mesurer une densité de défauts par des essais mécaniques... cela reste encore à faire dans le cas des verres.

Merci à tous les autres amis et collègues (grenoblois, lyonnais, suisses, hongrois), dont je n'ose même pas esquisser une liste, tant ils sont nombreux...

Enfin, last but clearly not least, merci à mes parents pour... tout. En ce qui concerne ces trois dernières années, merci à mon père, relecteur attentif et qui connaît si bien les verres, et à ma mère pour m'avoir supporté à chaque instant. Il y aurait tant à dire...

Introduction

Les verres métalliques sont des matériaux relativement récents - une quarantaine d'années tout au plus - produits d'abord sous forme de rubans d'épaisseur environ 0,1 mm par trempe sur roue (*melt spinning*) puis depuis environ 20 ans sous forme massive, c'est-à-dire dont la plus petite dimension est de l'ordre du centimètre. Ces matériaux présentent des caractéristiques uniques, liées à leur structure amorphe, et font l'objet d'intenses recherches, aussi bien par des approches théoriques qu'expérimentales. Un des sujets d'intérêt majeurs sont les propriétés mécaniques des verres et notamment leur grande aptitude à la déformation à haute température.

L'objet de ce travail est d'étudier le mode de déformation dit homogène de verres métalliques massifs à base de zirconium. Ce mode de déformation est de toute première importance dans une perspective de mise en forme des verres.

Ce mémoire est structuré en six chapitres principaux. Le premier chapitre est une étude bibliographique du sujet. Le phénomène de transition vitreuse est tout d'abord introduit, ainsi que les caractéristiques essentielles des systèmes amorphisables. Puis les principaux résultats concernant les propriétés mécaniques à basse et haute température sont exposés. Le chapitre se poursuit par la présentation de trois modèles de déformation des verres métalliques, le modèle de Spaepen des volumes libres, l'approche d'Argon et le modèle des défauts quasi-punctuels de Perez.

Le deuxième chapitre présente les techniques expérimentales utilisées. Tout d'abord, les méthodes de production des verres métalliques massifs à base de zirconium sont décrites, puis les techniques de caractérisation, à savoir la calorimétrie différentielle à balayage (DSC), la diffraction des rayons X et des neutrons et enfin la microscopie électronique en transmission. Les essais mécaniques sont ensuite présentés. En premier lieu les essais de compression, qui permettent de caractériser les propriétés élasto-plastiques des verres, puis le frottement intérieur et la vibration de lame haute fréquence, qui permettent de caractériser les propriétés élastiques et anélastiques des verres.

Le troisième chapitre présente les résultats expérimentaux. On discute d'abord la stabilité thermique des verres (détermination des températures caractéristiques, cinétique de cristallisation, nature des phases cristallines, etc.). Puis sont introduits les résultats des essais de compression qui sont discutés de façon préliminaire dans le cadre d'approches traditionnelles en terme de sensibilité à la vitesse de déformation et de viscosité.

Le quatrième chapitre analyse les résultats des essais de compression en utilisant une loi de comportement fondée sur une approche en "volume libre", ce qui permet une évaluation des volumes d'activation ainsi qu'une discussion plus poussée de la signification physique des paramètres déduits. Sont principalement discutées les valeurs des volumes d'activation, d'énergie et d'entropie d'activation. Cette étude sous l'angle des volumes libres se fait moyennant une hypothèse qui est l'indépendance de la concentration des défauts d'écoulement vis à vis de la déformation.

Le cinquième chapitre explore la possibilité de déterminer ou d'approcher certains paramètres pour une loi de volume libre prenant en compte la variation du taux de défauts au cours de la déformation. On analyse l'impact des différents coefficients du modèle sur le niveau de contrainte à l'état stationnaire en fonction de la vitesse de déformation puis on s'attache à évaluer les paramètres adéquats pour décrire les résultats expérimentaux. Cette approche cependant ne peut rendre compte des régimes transitoires des courbes contrainte-déformation. Pour ce faire, une prise en compte de la composante élastique est ajoutée à l'approche du volume libre dans le chapitre six.

Le sixième chapitre présente donc une modélisation élasto-viscoplastique des essais de compression mais également d'essais de déformation-relaxation, ainsi qu'une étude paramétrique. Enfin, des mesures de frottement intérieur sont présentées et le modèle est confronté à ce type d'essais, ce qui tend à montrer les limites de cette approche pour ces conditions particulières de déformation.

Chapitre 1

Etude bibliographique

1.1 Les verres métalliques

1.1.1 Généralités

Verre et cristal

La matière condensée, à basse température, prend généralement à l'équilibre une structure cristalline : les atomes sont périodiquement organisés à grande distance et ils sont positionnés

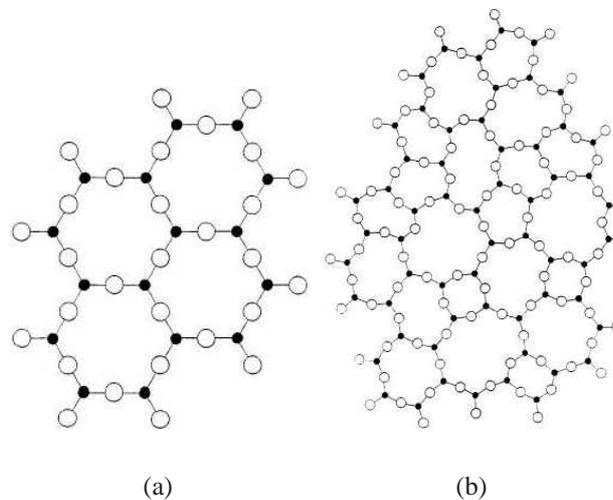


FIG. 1.1: Structure type d'un cristal (a) et d'un amorphe (b), analogie à deux dimensions dans le cas de la silice (tiré de [Zachariasen 1932]).

sur les noeuds des mailles d'un réseau cristallin et respectent la symétrie de translation. Ainsi, connaissant la position des atomes dans la maille et les vecteurs de translation, on connaît toutes les informations concernant la structure du matériau : il y a une corrélation des positions à longue

distance (figure 1.1.a). Cette organisation structurale se manifeste par la présence de pics de Bragg sur les spectres de diffraction.

A l'inverse, à l'état vitreux les positions atomiques ne sont corrélées qu'à courte distance, c'est à dire sur des distances qui ne vont guère plus loin, en général, que quelques voisins (figure 1.1.b). Les atomes sont plutôt positionnés comme des billes dans un sac. Le diagramme de diffraction de ces matériaux ne présente, de ce fait, pas de pic de Bragg. A courte distance, toutefois, se manifeste un ordre chimique local : la probabilité de présence d'un atome à côté d'un autre atome dépend de leur nature chimique.

La transition vitreuse : constatations expérimentales

La manière habituelle de produire un verre, consiste à refroidir le matériau liquide suffisamment rapidement pour que la cristallisation n'ait pas le temps de se produire. L'abaissement de la température entraîne une augmentation de la viscosité du liquide, qui résulte en un figeage du liquide en verre.

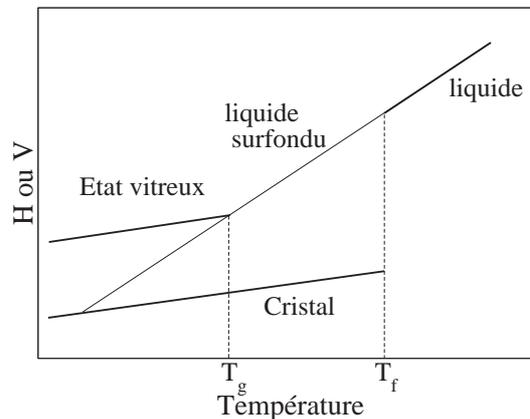


FIG. 1.2: Variation de l'enthalpie (H) ou du volume (V) en fonction de la température.

Il est possible de mesurer l'évolution d'une variable thermodynamique pour suivre plus précisément ce phénomène (par exemple, le volume spécifique ou l'enthalpie, cf. figure 1.2). La diminution de température entraîne une diminution du volume spécifique. A T_m (point de solidification ou de fusion (*melting* en anglais)) deux phénomènes peuvent se produire : soit le liquide cristallise, ce qui entraîne une discontinuité (ΔV_f ou ΔH_f) dans la courbe volume spécifique (ou enthalpie) en fonction de la température puis le solide cristallisé continue de se contracter, avec toutefois une pente moindre que celle du liquide (environ 1/3), soit le liquide passe à l'état surfondu et la courbe de refroidissement est continue. Dans ce deuxième cas, tout se passe comme si le système ignorait la cristallisation et le volume spécifique continue de diminuer. A partir d'une certaine température T_g , la pente de la courbe commence à diminuer brutalement pour devenir voisine de celle du solide cristallin. Ce coude dans la courbe de refroidissement sera appelé température de transition vitreuse.

On voit donc qu'il n'y a pas de discontinuité en H (ou en V) au passage de la transition vitreuse, il en va de même pour la viscosité (cf. [Busch 2000]).

A pression constante, la température de transition vitreuse n'est pas constante mais varie avec la vitesse de refroidissement : plus le refroidissement est rapide, plus la transition vitreuse a lieu à haute température, comme un phénomène activé thermiquement.

Il est possible de déterminer T_g par des mesures de calorimétrie différentielle à balayage (DSC). Classiquement, le thermogramme s'apparente à la figure 1.3. On peut alors distinguer trois points caractéristiques : T_{g1} , qui est le décrochement par rapport à la courbe de l'état vitreux, T_{g2} , le point d'inflexion et T_{g3} , le point où le matériau se raccorde au comportement du liquide surfondu.

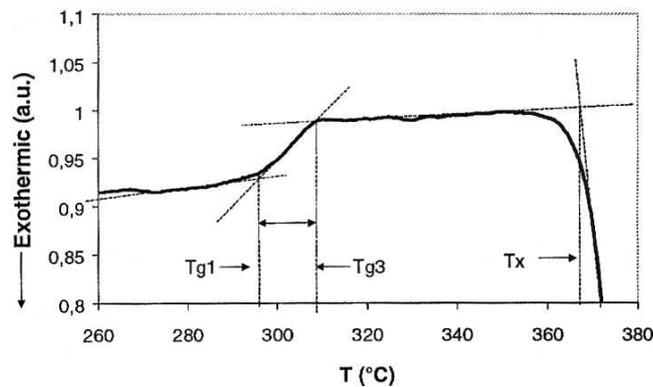


FIG. 1.3: Thermogramme type d'un verre métallique, tiré de [Van de Moortele et al. 2001].

D'un point de vue thermodynamique, le verre peut être considéré comme un liquide dans lequel l'arrangement configurationnel n'est plus capable d'atteindre son minimum d'énergie libre. La transition vitreuse possède un caractère relaxationnel : l'"accident" qui définit T_g est simplement le résultat d'une égalité entre le temps de relaxation de la structure et celui de l'expérience : les verres ne sont donc pas des états à l'équilibre thermodynamique, ce sont des états hors d'équilibre. Pour les substances qui peuvent être surfondues, les propriétés du liquide surfondu sont dans la continuité du liquide stable (c'est à dire du liquide à $T > T_m$).

Notion de température fictive

Les propriétés du verre ne peuvent pas être décrites par l'usage des variables thermodynamiques classiques : il est nécessaire d'inclure des paramètres supplémentaires qui peuvent caractériser l'état de configuration (le degré d'ordre) du liquide au moment où il a été figé. La représentation la plus simple est d'utiliser un seul paramètre supplémentaire z .

Considérons la variation de volume d'un système idéal en fonction de la température (T) à pression constante. [AB] représente (cf. figure 1.4) la courbe d'équilibre d'un verre stabilisé, c'est

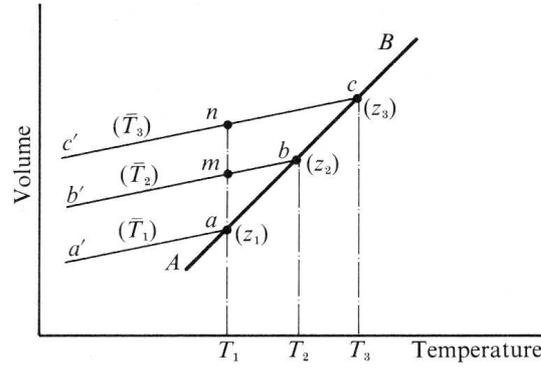


FIG. 1.4: Définition des températures fictives, tiré de [Zarzicky 1991].

à dire celle qu'on obtiendrait pour des expériences de durée illimitée (la cristallisation étant exclue). Considérons trois points sur cette courbe, a, b et c pour lesquels les degrés d'ordre sont respectivement z_1 , z_2 et z_3 . Pour une expérience réalisée dans un intervalle de temps limité (vitesse de refroidissement plus grande), le liquide suit le chemin Bbb', la rupture au point b représente la transition vitreuse à la température T_2 . Pour une expérience dans un intervalle de temps plus court, le chemin sera celui des points Bcc' et la transition vitreuse se produira en c correspondant à la température T_3 . Les points a, m et n représentent les états vitreux à la température T_1 ayant respectivement les degrés d'ordre z_1 , z_2 et z_3 . Dans le domaine de l'état vitreux (à gauche de [AB]), des changements de température rapides déplacent le point décrivant l'état du système suivant des droites $z = \text{constante}$ parallèles à aa' ou bb'. Sur la ligne [AB] où à sa droite, l'état du système peut être modifié de façon réversible.

Le paramètre z peut être pris égal à la température d'équilibre du liquide au moment du refroidissement correspondant au T_g idéal sur chaque courbe de la figure 1.4. Ce paramètre configurationnel sera appelé "température fictive" du système. Les verres de la figure 1.4 auront donc respectivement les températures fictive \bar{T}_1 , \bar{T}_2 et \bar{T}_3 .

Volume libre

Le volume libre x d'un verre se définit comme le volume en excès par rapport à l'état compact :

$$x = \frac{V - V^*}{V^*} \quad (1.1)$$

où V est le volume du verre et V^* le volume de l'état compact. Comme on peut le voir sur la figure 1.4, le volume d'un verre, et donc son volume libre, évolue comme sa température fictive : il y a équivalence directe entre les deux.

Les formulations ci-dessus permettent une explication des anomalies des quantités V et H observées dans les verres soumis à un réchauffage. Considérons trois verres formés à trois vitesses de refroidissement $U_1 < U_2 < U_3$ et réchauffés à la vitesse intermédiaire U_2 (cf. figure 1.5). Le verre

2, ayant une température fictive \bar{T}_2 et réchauffé à la même vitesse que lors de son élaboration, est constamment à l'équilibre et montrera une transition vitreuse à $T_g = T_2$. Le verre 1 a la température fictive la plus basse (\bar{T}_1) et tendra à augmenter sa température de configuration lors du réchauffement avant de rejoindre la courbe d'équilibre conduisant à une pente plus importante. Le verre 3, avant d'atteindre la courbe d'équilibre, essaiera tout d'abord d'abaisser sa température fictive \bar{T}_3 , qui est trop élevée, produisant le minimum visible sur la figure 1.5.a.

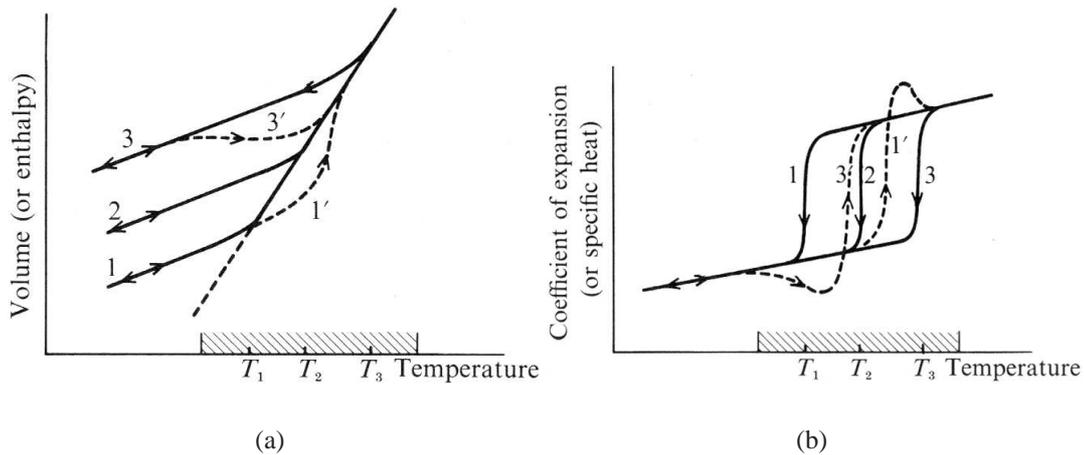


FIG. 1.5: Comportement de verres ayant des températures fictives différentes : (a) volume ou enthalpie, (b) coefficient de dilatation ou chaleur spécifique. La surface hachurée correspond à l'intervalle de transformation. Tiré de [Zarzicky 1991].

Le même phénomène se produira pour les quantités α (coefficient de dilatation) et C_p (capacité calorifique) (figure 1.5.b). Le verre 2 manifestera une courbe de réchauffage identique à celle du refroidissement, alors que le verre 1 fera apparaître un maximum et le verre 3 un minimum.

1.1.2 La relaxation structurale

Lorsqu'un verre est maintenu à une température $T < T_g$, il présente le phénomène de relaxation structurale. Le verre subit des réarrangements atomiques tendant à rapprocher la température fictive T_f de la température de traitement isotherme. Ainsi, la densité du verre va tendre à augmenter. Russew et Sommer ([Russew and Sommer 2003]), ont montré que dans le cas de verres base Pd, cette variation de densité peut atteindre environ 0,2 %. Cette variation de densité a été confirmée par des mesures de temps de vie de positrons (PAS *Positron Annihilation Spectroscopy*) sur des nuances base Zr ([Suh and Dauskardt 2003],[Nagel et al. 1998]). La relaxation structurale peut être suivie par des expériences de diffraction des rayons X ([Mao et al. 1995]) qui manifestent l'existence de deux mécanismes associés à la relaxation structurale : des mouvements atomiques radiaux qui tendent à augmenter la densité du verre (*topological short-range ordering* ou TSRO)

et des mouvements locaux qui augmentent l'ordre chimique à courte distance (*chemical short-range ordering* ou CSRO) mais laissent inchangée la densité (voir aussi [Taub and Spaepen 1980]). L'augmentation de densité est accompagnée d'une augmentation de module d'Young ([Koebrugge et al. 1992]) qui peut atteindre 10 % dans le cas de rubans amorphes base Pd.

La relaxation structurale entraîne une variation de l'enthalpie associée à la transition vitreuse mesurée par DSC, directement proportionnelle à la variation de densité :

$$(\Delta H)_{fv} = K\Delta v_f \quad (1.2)$$

où $(\Delta H)_{fv}$ est la variation d'enthalpie et Δv_f la variation de densité - ou de volume libre - dues à la relaxation structurale. Slipenyuk et Eckert ([Slipenyuk and Eckert 2004]) trouvent pour K , dans le cas d'un alliage $Zr_{55}Cu_{30}Al_{10}Ni_5$, environ 552 kJ/mol (cf. figure 1.6). Cette valeur de K peut être interprétée comme l'énergie de formation d'un défaut de type "lacunaire" (c'est à dire d'un trou de taille environ égale à la taille moyenne d'un atome) dans le verre, ce qui lui confère une valeur environ 2,5 fois supérieure à celle trouvée dans le zirconium cristallisé. Les auteurs soulignent que dans un cristal, une lacune possède en général un volume environ égal à la moitié du volume atomique en raison de la relaxation élastique du réseau autour de la lacune, ce qui pourrait expliquer l'essentiel de ces différences d'énergie.

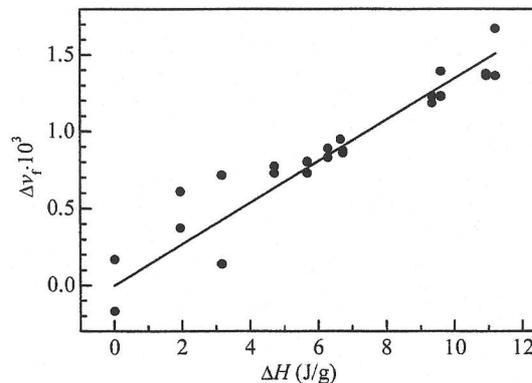


FIG. 1.6: Corrélation entre les variation de volume libre et d'enthalpie pour un verre $Zr_{55}Cu_{30}Al_{10}Ni_5$, tiré de [Slipenyuk and Eckert 2004].

L'effet de la relaxation sur la cristallisation est complexe. En effet, elle peut d'une part ralentir la cristallisation en diminuant les coefficients de diffusion, ainsi Zumkley et al. ([Zumkley et al. 2001]) ont constaté une forte diminution des coefficients de diffusion du fer et du bore dans un verre base Zr sous l'effet de la relaxation structurale ; elle peut d'autre part favoriser la cristallisation en raison de la mise en ordre chimique qui lui est associée.

1.1.3 La diffusion dans les verres métalliques

Les matériaux cristallins possèdent deux modes principaux de diffusion : la diffusion par mécanisme lacunaire, qui se produit pour les atomes situés sur les sites du réseau, ou bien par diffusion interstitielle, dans ce cas de petits atomes situés entre les sites du réseau cristallin peuvent migrer par saut entre les atomes du réseau. Dans le cas des amorphes, la situation est moins nette, en raison de l'absence de réseau cristallin.

Expérimentalement, en ce qui concerne les verres métalliques, on constate un changement de pente dans le régime de diffusion lors du passage de la transition vitreuse. La figure 1.7 présente l'évolution du coefficient de diffusion du Be dans deux verres massifs. Dans les deux cas, le changement de pente a lieu à la température de transition vitreuse et résulte en une moins grande dépendance du coefficient de diffusion à la température à l'état vitreux, le coefficient de diffusion devenant ainsi plus élevé que ce que prédirait l'extrapolation des valeurs du liquide surfondu.

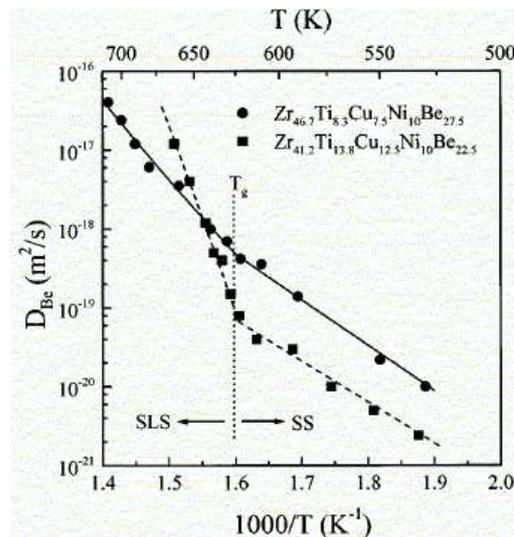


FIG. 1.7: Evolution expérimentale (points) du coefficient de diffusion du Be dans deux verres massifs : le changement de régime se fait à la température de transition vitreuse dans les deux cas, tiré de [Geyer et al. 1996].

Geyer et al. ([Geyer et al. 1996]) proposent de décrire l'évolution de la pente par l'apparition d'un phénomène coopératif dans la diffusion du Be lorsque le matériau passe de l'état amorphe à l'état liquide surfondu. La prise en compte de ce comportement collectif se fait par l'introduction d'un terme entropique, ce qui permet alors de décrire l'ensemble des résultats expérimentaux à partir d'une seule enthalpie d'activation et un changement de la valeur du terme entropique au passage de la transition vitreuse. Des mesures de résonance magnétique nucléaire ([Tang et al. 1998]) tendent à montrer que la diffusion du beryllium dans les verres Vitrelloy 1 et 4 se fait via un mécanisme impliquant la réorganisation de plusieurs atomes, dans les zones à forte concentration de volume libre. Ils rapprochent le terme entropique du terme de volume libre proposé par

Spaepen ([Spaepen 1977]) qui s'écrit $\exp(-\gamma v^*/v_f)$. Greer ([Greer 1999]) souligne qu'en ce qui concerne le Be dans un verre $Zr_{41,2}Ti_{13,8}Cu_{12,5}Ni_{10}Be_{22,5}$, il semble qu'il y ait un changement de mécanisme de diffusion lors du passage de la transition vitreuse. Au-dessus de la transition vitreuse (liquide surfondu) la diffusion s'effectuerait par des mécanismes collectifs, et en dessous de la température de transition vitreuse, le beryllium diffuserait essentiellement par l'intermédiaire de site de volume libre analogue à des lacunes. Faupel et al. ([Faupel et al. 1990]) par des mesures de coefficient de diffusion en fonction de la pression et par mesure de l'effet d'isotopie arrivent à la conclusion que pour un verre métallique relaxé le mécanisme de diffusion n'est pas dû à des défauts de type lacunaire et doit impliquer 10 à 30 atomes. Toutefois, ils notent que la diffusion dans les verres métalliques est accélérée par l'irradiation du matériau (connue pour produire des lacunes dans les matériaux cristallins) (cf. [Averback and Hahn 1988]) et que la formation de vides type Kirkendall a été observée lors d'expériences d'interdiffusion de verres métalliques non relaxés ([Schröder et al. 1985]). Ainsi, il semble qu'à l'état amorphe, la diffusion - au moins pour les petits atomes - soit assurée par un mécanisme impliquant des "lacunes", c'est-à-dire des zones où une fluctuation de volume libre a une taille supérieure à celle de l'atome diffusant, et que la relaxation conduite à un changement de mécanisme, lequel deviendrait de nature essentiellement coopérative, comme dans la zone de liquide surfondu ([Rätzke et al. 1992],[Tang et al. 1999]). La dynamique moléculaire (cf. [Teichler 1997]) a montré que deux mécanismes de diffusion peuvent exister, en fonction de la composition, pour un verre binaire Cu-Zr. Pour les alliages pauvres en Zr, la diffusion se produirait essentiellement par des processus coopératifs faisant intervenir des chaînes ou des anneaux d'atomes (cf. aussi [Wenwer et al. 1997]) et pour une composition élevée en Zr la diffusion se ferait davantage par sauts atomiques individuels.

Enfin, *a priori*, on s'attendrait à ce que la relation de Stokes-Einstein (c'est à dire $\eta D = \text{cste}$, où η est la viscosité et D le coefficient de diffusion) soit respectée dans le cas des verres. Toutefois, il semble qu'expérimentalement (cf. [van den Beukel 1988] et [Duine et al. 1993]) ce soit plutôt la relation $\eta D^2 = \text{cste}$ qui soit observée par ces matériaux, même si cette relation est un peu délicate à établir. Duine et al. constatent même une rupture de la relation $\eta D^2 = \text{cste}$ pour un matériau relaxé, faisant disparaître, apparemment, toute corrélation entre diffusion et viscosité, ce qui pourrait être attribué au changement de mécanisme de la diffusion lors de la relaxation structurale.

1.1.4 La cristallisation des verres métalliques

Les verres sont des matériaux hors d'équilibre et vont donc avoir tendance à cristalliser par traitement thermique.

La théorie classique de la germination décrit la cristallisation d'un matériau en deux étapes : nucléation des germes cristallins puis croissance de ces germes. La fraction volumique cristallisée s'écrit alors :

$$x_e(t) = \frac{4\pi}{3V_0} \int_0^t I(\tau) \left[\int_\tau^t g(t') dt' \right]^3 d\tau \quad (1.3)$$

où V_0 est le volume de l'échantillon, $I(\tau)$ le taux de germination dépendant du temps, $g(t')$ la vitesse de croissance linéaire dépendant du temps. En supposant que le volume se transforme de manière homogène, la prise en compte du chevauchement des zones cristallisées conduit finalement à :

$$x(t) = 1 - \exp(-x_e(t)) \quad (1.4)$$

où $x(t)$ est la vraie fraction volumique cristallisée. Cette loi est du type Johnson-Mehl-Avrami (JMA) :

$$x(t) = 1 - \exp[-(kt)^n] \quad (1.5)$$

où k contient les termes cinétiques et n , l'exposant d'Avrami, donne des informations sur la dimensionnalité de la transformation, qu'elle soit contrôlée par la propagation d'une interface ou par la diffusion. Si le taux de nucléation dépend du temps, $n = m + 1$, où m est la dimensionnalité de la transformation de phase pour une croissance d'interface et la moitié de la dimensionnalité pour un mécanisme diffusionnel. Classiquement, la plus grande valeur attendue de n est 4, pour une croissance interfaciale à géométrie sphérique et dont la nucléation se fait à vitesse constante (cf. tableau 1.1 pour la liste des exposants d'Avrami "classiques").

Croissance	géométrie	nucléation	n
Interfaciale	plane	rapidement épuisée	1
Interfaciale	cylindrique	rapidement épuisée	2
Interfaciale	sphérique	rapidement épuisée	3
Interfaciale	sphérique	à taux constant	4
par diffusion	plane	rapidement épuisée	0,5
par diffusion	cylindrique	rapidement épuisée	1
par diffusion	sphérique	rapidement épuisée	1,5
par diffusion	sphérique	à taux constant	2,5

TAB. 1.1: Valeurs de l'exposant d'Avrami en fonction des modes de croissance.

Toutefois, dans le cas des verres, on peut trouver des exposants d'Avrami plus grands que 4 (cf. [Pradell et al. 1998]). [Kelton 1993] et [Pradell et al. 1998], par exemple, discutent les limites de l'approche JMA et proposent d'améliorer ce modèle, que ce soit, respectivement, par une modélisation numérique type dynamique d'amas ou par une prise en compte de la variation du taux de nucléation et de croissance.

Une autre approche consiste à considérer l'exposant d'Avrami local, défini par :

$$n(x) = \frac{\partial \ln[-\ln(1-x)]}{\partial \ln(t-\tau)} \quad (1.6)$$

où x est la fraction cristallisée, t le temps et τ un temps d'incubation. Cf. par exemple [Gao et al. 2003]. Classiquement, dans ce cas-là, on obtient des résultats du type de la figure 1.8, qui présente l'évolution de l'exposant d'Avrami local en fonction de la fraction cristallisée, déduit des mesures de DSC.

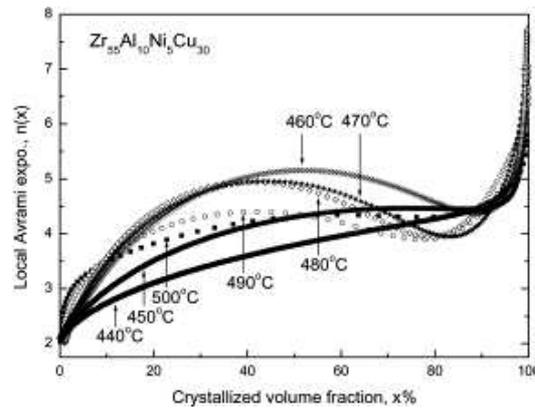


FIG. 1.8: Evolution du coefficient d'Avrami local en fonction de la fraction cristallisée pour différentes températures d'isotherme, tiré de [Gao et al. 2003].

La variation de l'exposant d'Avrami s'explique alors en terme de changement du mécanisme influent : le début de la cristallisation (figure 1.8) se ferait par un mécanisme de nucléation croissance unidimensionnel puis graduellement deviendrait de plus en plus tridimensionnel. Toutefois, l'interprétation des valeurs de n très élevées reste délicate.

Wang et al. ([Wang et al. 2003a]) ont étudié l'impact de la vitesse de trempe sur la cristallisation des verres métalliques. Ils trouvent que la cinétique de cristallisation n'est pas influencée par ce facteur, en revanche le coefficient d'Avrami local est très influencé, passant par un extremum, ainsi que l'énergie d'activation apparente. Wang et al ([Wang et al. 1999]) ont montré que la pression peut accélérer fortement la nanocristallisation pour des pressions de l'ordre de 4 GPa au moins, et favorise la formation de matériaux nanocristallisés, empêchant la croissance de gros grains et peut même sélectionner les phases qui apparaissent. Wei et al. ([Wei et al. 1998]) ont montré que la morphologie des cristaux formés dépend de la température : pour un matériau cristallisé dans la zone de liquide surfondu, la cristallisation se fait sous forme dendritique, alors qu'une cristallisation ayant lieu depuis l'état amorphe donne lieu à l'apparition de cristaux sphériques. En outre, l'énergie d'activation de la cristallisation est plus élevée si le processus se déroule à $T < T_g$.

En règle générale, les cristaux formés sont de petite taille, ainsi dans des nuances base Zr des cristaux de taille inférieure à 10 nm ont été observés, certaines compositions conduisant à l'apparition d'une phase quasicristalline (cf. [Van de Moortèle 2002]).

1.1.5 Les verres métalliques massifs

Les verres métalliques fabriqués à partir de l'état fondu par trempe rapide ont été découverts en 1960 [Klement et al. 1960]. En raison de leur haute vitesse critique de trempe (10^4 à 10^6 K/s), seuls, des rubans d'une épaisseur maximale d'environ 0,1 mm ont pu tout d'abord être élaborés.

Plus récemment, on a découvert que certains alliages amorphes pouvaient être élaborés avec des vitesses critiques inférieures à 10^3 K/s, dans les systèmes Pd-Ni-P ([Bagley and DiSalvo 1973]) et Pd-Cu-Si ([Chen 1974]) pour lesquels des diamètres critiques de 0,3 et 3 mm, respectivement, par trempe à eau ont pu être obtenus. A partir de l'année 1988, un nombre croissant de systèmes amorphisables sous forme massive a été découvert. Tout d'abord dans les systèmes base Mg ([Inoue et al. 1988]) puis base Zr ([Inoue et al. 1990], [Peker and Johnson 1993]), base Fe ([Inoue et al. 1997c]), base Co ([Inoue et al. 1998]), etc. Pour un système Pd-Ni-Cu-P l'épaisseur maximale vitrifiable est de 72 mm ([Inoue et al. 1997b]). Pour les systèmes base Zr, entre 25 et 30 mm selon leur composition ([Inoue and Zhang 1995], [Johnson 1996]). Pour ces derniers systèmes, les vitesses critiques de trempe sont de l'ordre de 0,1 K/s

Les règles permettant de repousser la cristallisation, donc d'obtenir une grande aptitude au formage, suivent principalement deux critères : suppression de la germination en augmentant l'énergie d'interface liquide-solide et suppression de la croissance cristalline en rendant difficile les réarrangements à longue distance (diffusion) des atomes. Les alliages amorphes dotés d'une grande aptitude à la vitrification (GFA, *Glass Forming Ability*) obéissent à des règles semi-empiriques (cf. par exemple [Inoue 2000] pour une revue) :

1. plusieurs composants (au moins 3 et très souvent 5) sont requis.
2. différence de taille atomique d'au moins 12 % entre les constituants principaux.
3. eutectiques profonds dans les diagrammes de phase des alliages afin de freiner les mouvements atomiques.
4. énergie de mélange négative entre les principaux éléments.

Les verres formés selon ces règles possèdent un $\Delta T = T_X - T_g$ important (où T_X est la température de début de cristallisation et T_g la température de transition vitreuse), ce qui va autoriser l'étude des propriétés mécaniques à chaud.

La capacité d'un système à former un amorphe massif est extrêmement sensible à la composition. Par exemple, dans un système ZrTiAlHfCuNi, une variation de composition de 2 % en aluminium peut empêcher la formation de l'amorphe (figure 1.9) (cf. par exemple [Soubeyroux et al. 2001], [Soubeyroux and Claret 2001a]).

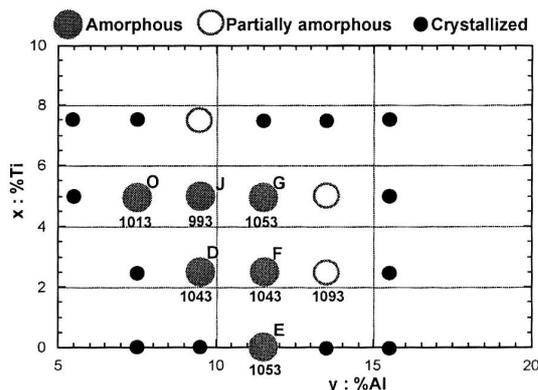


FIG. 1.9: Amorphisabilité en fonction de la composition en titane et en aluminium pour le système $Zr_{65-x-y}Ti_xAl_yCu_{22}Ni_{13}$: de faibles variations de composition peuvent rendre l'alliage facilement amorphisable ou au contraire impossible à produire sous forme massive, tiré de [Soubeyroux and Claret 2001a].

1.2 Propriétés mécaniques des verres métalliques : caractérisation expérimentale

1.2.1 Introduction

A température ambiante, les verres métalliques présentent des contraintes à rupture très élevées (jusqu'à plus de 2 GPa pour les verres base Zr) associées à des déformations élastiques particulièrement importantes (plus de 3 %). Macroscopiquement, ils montrent un comportement fragile (rupture sans déformation plastique préalable) mais on relève la présence de bandes de cisaillement, caractéristiques d'une activité plastique locale : ainsi, ce mode de déformation est appelé mode hétérogène.

A haute température ($T > 0,8T_g$) le matériau peut suivre un mode homogène de déformation, pour lequel les bandes de cisaillement disparaissent totalement, et tout le matériau participe à la déformation. Le verre peut subir dans ce mode là des déformations allant jusqu'à plus de 10 000 % en traction ([Inoue et al. 1997a]).

Dans ce chapitre, nous présentons d'abord les faits expérimentaux concernant le mode hétérogène, puis le mode homogène. Nous nous intéressons ensuite à la rupture des verres métalliques massifs. Enfin, nous abordons la cristallisation des verre métalliques et ses effets sur leurs propriétés mécaniques.

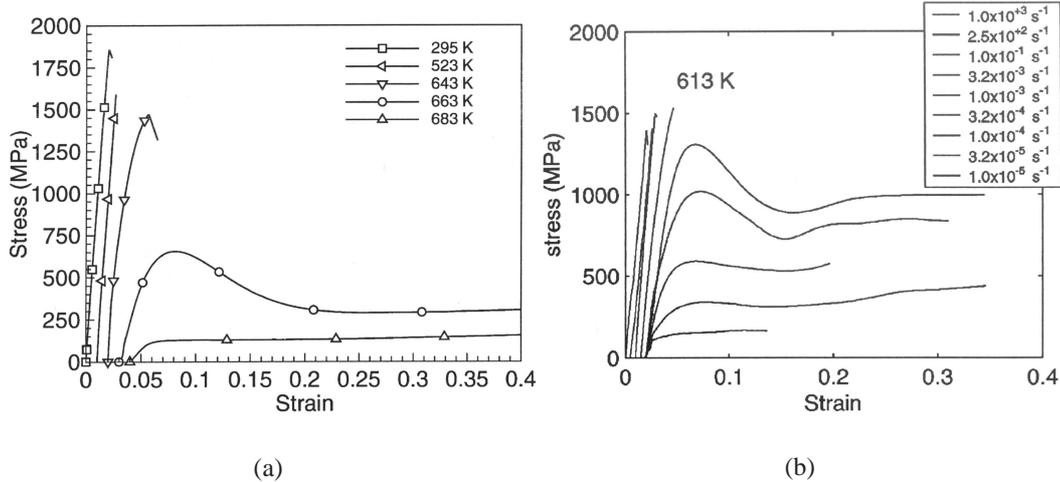


FIG. 1.10: Courbes contrainte-déformation a) effet de la température (on voit aussi l'apparition d'oscillations de la contrainte pour les plus hautes vitesses de déformation), tiré de [Lu et al. 2003], b) effet de la vitesse de déformation, tiré de [Johnson et al. 2002].

1.2.2 Déformation hétérogène des verres métalliques

Généralités

Le mode hétérogène est caractérisé par la présence de bandes de cisaillement inclinées d'environ 45° par rapport à l'axe de traction ou de compression [Pampillo 1975]. Dans ce mode, le matériau ne présente qu'une faible aptitude à la déformation totale : de l'ordre de quelques % seulement. Toutefois, pour un verre de composition Zr-Ta-Cu-Ni-Al, Xing et al. [Xing et al. 2001] ont pu observer un comportement élastique-plastique allant jusqu'à 7 % de déformation totale. Cela semble dû, pour ce matériau, à la forte tendance des bandes de cisaillement à réaliser des branchements entre bandes. Le même phénomène a pu être observé dans le système Zr-Ti-Cu-Ni-Al-Ga [Uriarte-Mentec 2002]. Yokoyama et al. [Yokoyama et al. 2001] ont constaté que le laminage à froid d'un verre métallique entraîne l'augmentation simultanée de la déformation plastique à rupture et de l'énergie absorbée lors d'un essai Charpy.

Structure des bandes

La structure du verre dans les bandes de cisaillement est modifiée par rapport à celle du matériau de base. La déformation agit de manière à diminuer l'ordre chimique dans la bande ([Pampillo 1972]), qui peut être restauré par un traitement de relaxation. Si l'on redéforme le matériau après polissage des faces, les bandes de cisaillement réapparaissent au même endroit : le matériau subit un adoucissement rémanent tant qu'un traitement de relaxation n'a pas été effectué ([Chen 1973], [Pampillo and Chen 1974], [Polk and Turnbull 1972], [Spaepen 1977]). L'apparition et la

propagation des bandes de cisaillement sont associées, dans la partie plastique d'une courbe de compression uniaxiale, à des chutes brutales de la contrainte et à une déformation très rapide du matériau ([Wright et al. 2001]). L'adoucissement des bandes semble pouvoir s'expliquer par une diminution locale de la densité du verre causée par la déformation. Des observations en microscopie électronique ([Donovan and Stobbs 1981]) ont en effet montré une diminution de la densité de l'ordre de 10 % dans les bandes. Récemment ([Li et al. 2002a], [Li et al. 2002b]) des zones de faible densité d'environ 1 nm de diamètre et de concentration approximativement égale à 1 pour 100 nm^3 ont été mises en évidence dans les bandes de cisaillement mais pas dans le matériau non déformé.

Un autre argument fort en faveur d'un adoucissement dans les bandes de cisaillement est le faciès de rupture des verres métalliques. En effet, à température ambiante, les verres métalliques possèdent des faciès de rupture très caractéristiques, ramifiés en veines ([Pampillo and Reimschuessel 1974]). Un faciès type est présenté sur la figure 1.11.

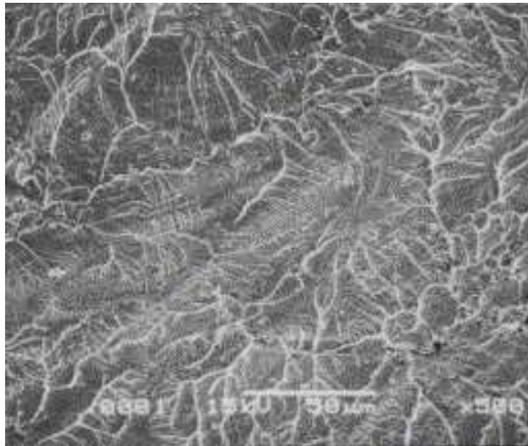


FIG. 1.11: Faciès type d'une rupture en compression à faible vitesse de déformation, tiré de [Mukai et al. 2002].

L'origine de ces veines est généralement attribuée à des instabilités de type Saffman-Taylor (cf. [Spaepen 1975]) (cette instabilité correspond à une digitation due à la propagation d'un fluide de faible viscosité dans un liquide plus visqueux). Localement, dans la bande de cisaillement, le matériau subit un adoucissement. La rupture peut alors être assimilée à l'écartement rapide de deux surfaces planes entre lesquelles se trouve une couche de fluide de plus faible densité et donc de relativement faible viscosité. Dans ces conditions, des instabilités peuvent se propager avec des longueurs d'ondes au moins égales à :

$$\lambda_0 = 2\pi \frac{\gamma L''}{\sigma_n^f} \quad (1.7)$$

où γ est la tension de surface de la couche fluide, L'' l'épaisseur de l'échantillon et σ_n^f la contrainte

à rupture normale au plan de cisaillement. Ce formalisme est issu de la modélisation de la propagation d'un fluide dans un autre par Mullins et Sekerka ([Mullins and Sekerka 1964]). S'il semble peu probable que l'élévation de température dans les bandes de cisaillement puisse être responsable de cette baisse de viscosité, la situation paraît différente dans le cas de la rupture. En effet, lors de sa rupture, un verre émet de la lumière (cf. figure 1.12). Gilbert et al. ([Gilbert et al. 1999]) ont réalisé des mesures d'émission lumineuse pendant des essais Charpy. En atmosphère ambiante, leurs mesures spectroscopiques révèlent un rayonnement de corps noir d'une température de 3175 K environ. En atmosphère d'azote, le spectre est décalé vers le rouge et témoigne d'une température de corps noir d'environ 1400 K. Les surfaces de rupture des deux types d'essais (dans l'air ou dans l'azote) présentent des traces de matériau fondu, manifestant l'intense échauffement durant la rupture. La température plus élevée pour la rupture dans l'air s'expliquerait par la pyrolyse du matériau fraîchement exposé.

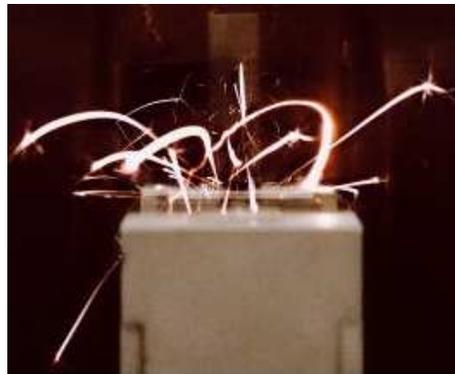


FIG. 1.12: Emission lumineuse au cours d'un essai Charpy sur un verre massif de composition $Zr_{41,2}Ti_{13,8}Cu_{12,5}Ni_{10}Be_{22,5}$, tiré de [Gilbert et al. 1999].

Critère de plasticité des verres métalliques

Les critères de plasticité peuvent donner de précieux renseignements sur les mécanismes de déformation intervenant dans les matériaux. Donovan ([Donovan 1989]) a entrepris d'établir le critère de plasticité d'un verre métallique massif base Pd et a établi que le meilleur semble être le critère de Mohr-Coulomb : $\tau_c = k_0 - \alpha\sigma_n$, où τ_c est la contrainte de cisaillement critique, σ_n la contrainte normale au plan de cisaillement et k_0 et α sont deux constantes liées à l'énergie de liaison entre les défauts d'écoulement (k_0) ainsi qu'à la taille et l'énergie de liaison de ces mêmes défauts (α). Ce critère est utilisé pour les roches et les polymères. Il observe que la très haute limite élastique de ces matériaux ne plaide pas en faveur d'un mécanisme de déformation basé sur les dislocations mais plutôt d'un contrôle par les liaisons interatomiques. Des expériences sous pression hydrostatique ([Lewandowski and Lowhaphandu 2002]) menées sur des verres base Zr ont montré une dépendance de l'angle de rupture à la pression, et aucune dépendance apparente à

la pression hydrostatique des contraintes d'écoulement, que ce soit en traction ou en compression. La dépendance à la contrainte normale au plan de cisaillement ne semble pas liée à une dépendance à la pression hydrostatique. Il n'a toutefois pas encore été possible de mener des expériences sous des pressions hydrostatiques de l'ordre de grandeur de la limite élastique, pressions nécessaires pour observer une possible dépendance du critère de plasticité à ce paramètre.

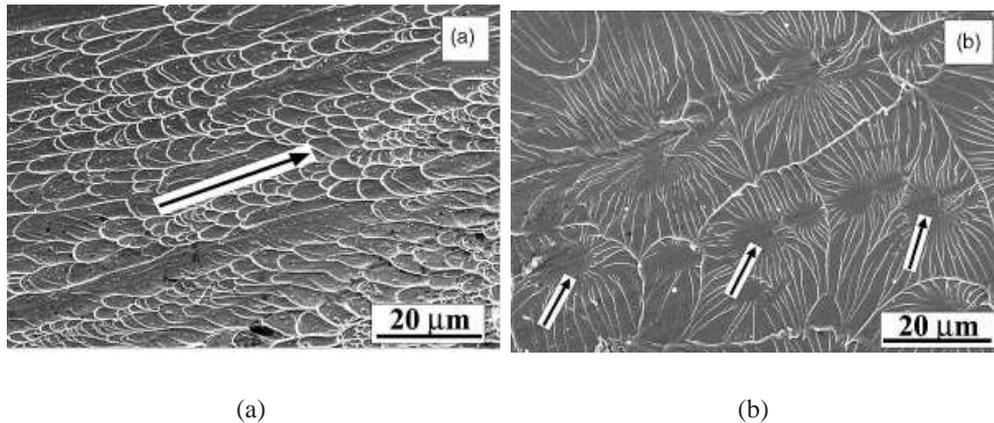


FIG. 1.13: Faciès de rupture à faible vitesse de déformation pour un verre $Zr_{59}Cu_{20}Al_{10}Ni_8Ti_3$ a) en compression b) en traction, tiré de [Zhang et al. 2003]. On observe en traction l'apparition de zones circulaires au sein desquelles se développent les structures en veines observées en compression.

La rupture porte elle aussi la trace du critère de plasticité. Les faciès (cf. figure 1.13), les angles et les contraintes de rupture varient selon le mode de sollicitation ([Zhang et al. 2003]). En compression, l'angle de rupture est plus faible qu'en traction (Zhang et al. trouvent respectivement 43° et 54° pour un verre $Zr_{59}Cu_{20}Al_{10}Ni_8Ti_3$), la contrainte à rupture vaut alors 1,69 GPa en compression et 1,58 GPa en traction. La différence d'angle de rupture plaide en faveur d'un critère type Mohr-Coulomb (comme suggéré dans [Donovan 1989]) : les déviations par rapport à l'angle de cisaillement pur (45°) s'expliqueraient - dans les deux cas - par un effet combiné des contraintes normales et de cisaillement sur le plan de rupture. En outre, les faciès de rupture se révèlent différents. En traction (figure 1.13.b), le faciès est une combinaison de structures radiales - circulaires - au sein desquelles se sont développées des structures en veines. Les auteurs considèrent que la rupture en traction s'initie par des cavités circulaires analogues à des cupules dans les matériaux cristallins, cavités initiées par la contrainte normale de traction, et qui se propagent en développant une structure en veines. En compression (figure 1.13.a), la rupture serait essentiellement contrôlée par le cisaillement.

Transition du mode hétérogène au mode homogène

La transition du mode homogène au mode hétérogène a été notamment étudiée par Neuhäuser et Stössel [Neuhäuser and Stössel 1985], par des expériences de flexion qui ont mis en évidence une activation thermique du phénomène : pour une température élevée ou une vitesse de déformation plus faible, le matériau se déforme de manière homogène, dans le cas contraire de manière inhomogène. Par exemple, pour un verre de composition $\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{40}\text{B}_{20}$, l'énergie d'activation de la transition homogène / hétérogène vaut environ 0,32 eV (cf. figure 1.14, qui présente la variation de la vitesse de déformation critique en fonction de la température).

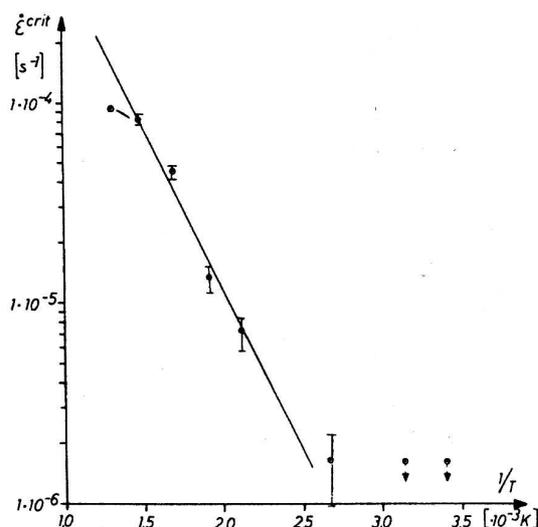


FIG. 1.14: Transition du mode homogène au mode hétérogène en fonction de la température et de la vitesse de déformation, tiré de [Neuhäuser and Stössel 1985].

1.2.3 Déformation homogène des verres métalliques

Le mode homogène se caractérise par une très grande ductilité et l'absence de bandes de cisaillement : l'ensemble du matériau participe à la déformation. Nous allons dans un premier temps présenter les principaux résultats concernant la viscosité des verres métalliques puis, dans un deuxième temps, les régimes transitoires (*overshoots*, *undershoots* et oscillations). La troisième partie portera sur les effets que la déformation plastique peut avoir sur différentes propriétés physiques des verres métalliques, la quatrième partie traitera des propriétés anélastiques et enfin seront abordées les relations entre cristallisation et déformation.

Régime stationnaire

La viscosité d'un matériau se définit comme sa résistance à l'écoulement. Elle est le rapport de la contrainte de cisaillement à la vitesse de cisaillement (elle s'écrit : $\eta = \frac{\tau}{\dot{\gamma}}$, où τ est la contrainte

de cisaillement et $\dot{\gamma}$ la vitesse de cisaillement ¹).

Lors du chauffage d'un verre, on assiste à une diminution progressive de sa viscosité (cf. figure 1.15). Cette dépendance est généralement bien décrite par une loi de Vogel-Fulcher-Tammann (VFT), qui s'écrit :

$$\eta = \eta_0 \exp\left(\frac{D^*T_0}{T - T_0}\right) \quad (1.8)$$

où D^* est le paramètre de fragilité du verre. Un verre fort possède un indice de fragilité élevé (environ 150 pour la silice pure) et correspond à des verres dont la viscosité varie lentement pendant le refroidissement ce qui permet une mise en forme aisée du matériau par les verriers.

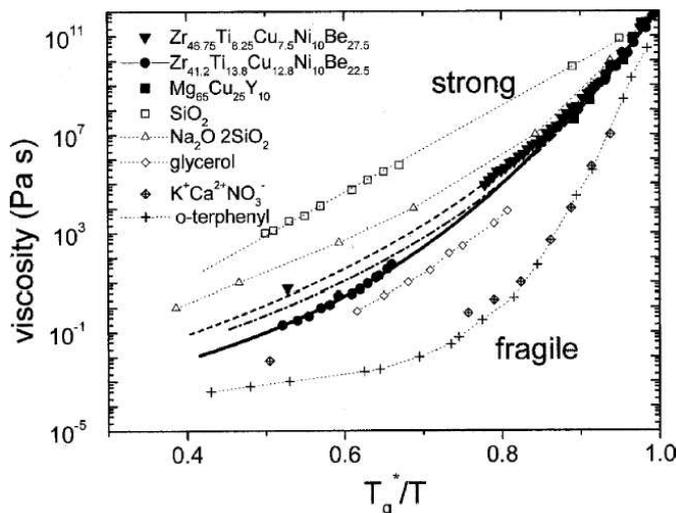


FIG. 1.15: Variation de la viscosité pour les verres métalliques Vitrelloy 1 et 4 en fonction de T_g^*/T , comparée à d'autres types de verres (minéraux ou organiques), tiré de [Busch et al. 1998].

La viscosité des verres métalliques peut aussi être évaluée, à température constante, en fonction de la contrainte ou de la vitesse de déformation. Il est connu que de telles mesures (cf. par exemple [Lu et al. 2003], [Kato et al. 1998]) font apparaître une transition d'un comportement newtonien à un comportement non-newtonien du verre (cf. figure 1.16.a et c), c'est à dire que la viscosité du matériau dépend de la contrainte - ou de la vitesse de déformation. A faible vitesse de déformation, la viscosité est indépendante de la vitesse de déformation : c'est le domaine newtonien, et lorsque la vitesse de déformation augmente suffisamment, la viscosité diminue : c'est le domaine non-newtonien.

Il est possible de regrouper toutes ces mesures de viscosité, en fonction de la température et de la vitesse de déformation, sur une courbe maîtresse unique. Par exemple, en reportant en

¹Les relations $\tau = \sigma/\sqrt{3}$ et $\dot{\gamma} = \sqrt{3}\dot{\epsilon}$ conduisent à la relation : $\eta = \frac{\sigma}{3\dot{\epsilon}}$ où η est la viscosité, σ la contrainte uniaxiale et $\dot{\epsilon}$ la vitesse de déformation uniaxiale.

ordonnée les mesures de viscosité à différentes vitesses de déformation normalisées par la viscosité newtonienne et en abscisse le produit de la vitesse de déformation par la viscosité newtonienne multiplié par un coefficient de décalage thermiquement activé. Dans ce cas, les mesures ainsi regroupées suivent une loi de la forme $1 - \exp\left(-\frac{1}{\dot{\epsilon}}\right)$ (cf. figure 1.16.b) ([Kato et al. 1998]), voir aussi [Wang et al. 2003b].

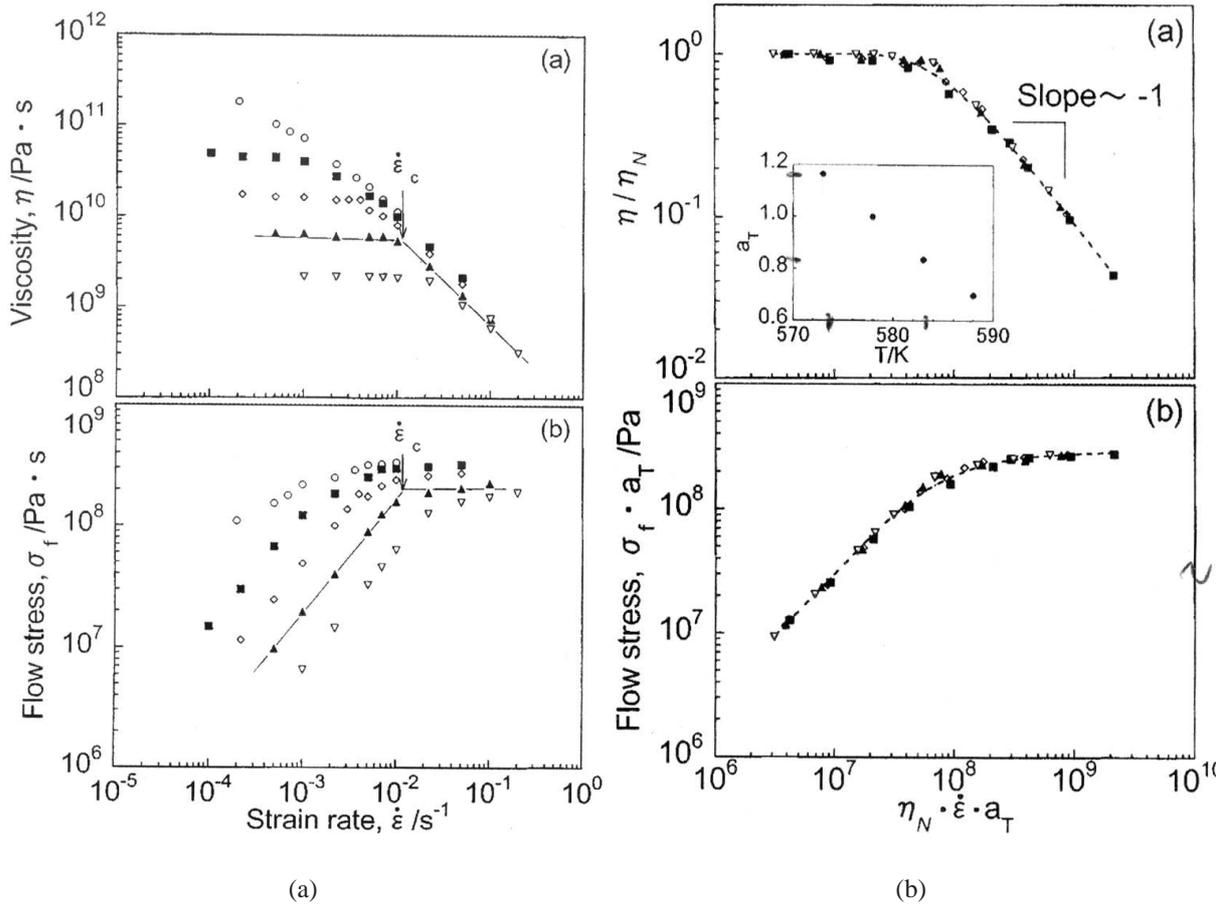


FIG. 1.16: a) viscosité et contrainte en fonction de la vitesse de déformation : le domaine newtonien correspond aux branches horizontales de la viscosité : elle ne varie pas avec la vitesse de déformation b) courbe maîtresse obtenue à partir des données représentées en a), tiré de [Kato et al. 1998].

Enfin, la transition entre la viscosité newtonienne et la viscosité non-newtonienne, comme la vitesse de déformation critique dans le cas de la localisation, présente elle aussi une activation thermique, comme on peut le constater figure 1.17 qui présente les domaines en vitesse de déformation correspondant au domaine newtonien, non newtonien et au mode hétérogène dans le cas d'un verre $Zr_{41.2}Ti_{13.8}Cu_{12.5}Ni_{10}Be_{22.5}$.

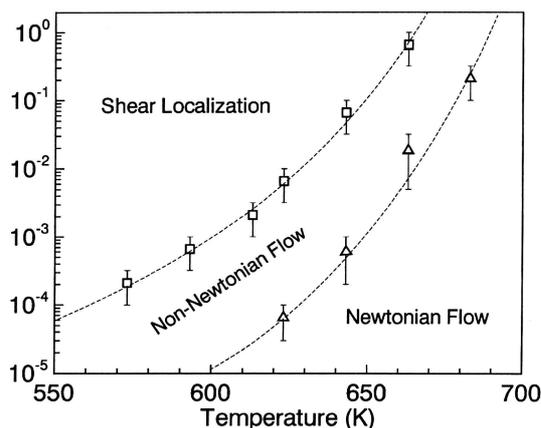


FIG. 1.17: Cartes des domaines de déformation newtonien, non-newtonien et hétérogène : domaines de vitesse de déformation en fonction de la température, tirée de [Lu et al. 2003].

Régimes transitoires

Les verres métalliques présentent, lors d'essais uniaxiaux (traction ou compression) et sous certaines conditions, un phénomène d'*overshoot* : à vitesse constante, la contrainte passe par un maximum, puis rediminue jusqu'à atteindre une valeur "plateau"; ce phénomène est favorisé par une température relativement basse et/ou une vitesse de déformation élevée (figure 1.18.a et b).

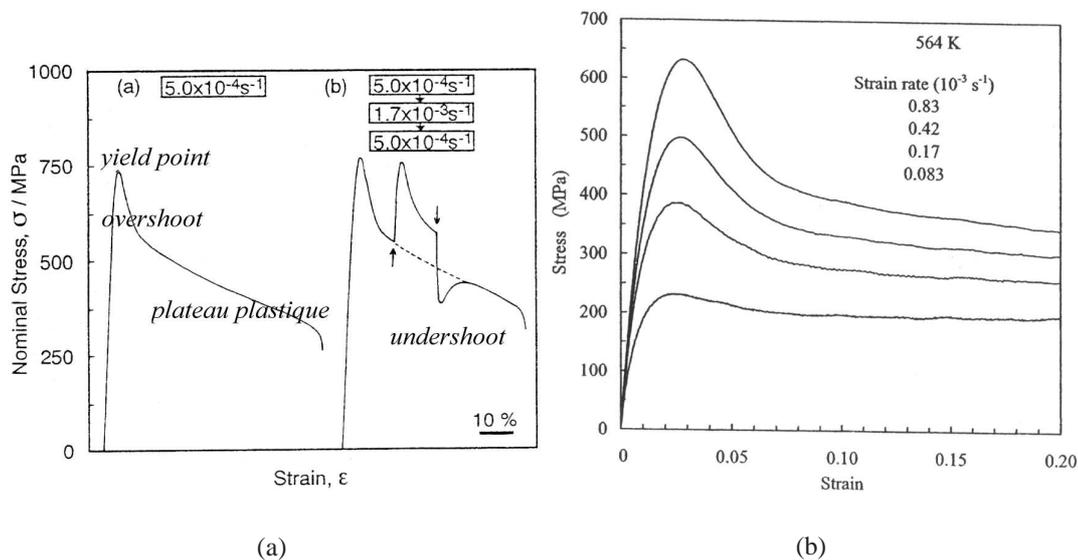


FIG. 1.18: a.a) courbes de traction types, tirées de [Kawamura et al. 1999], illustrant les *undershoots*, les *overshoots*, le *yield point* d'un *overshoot* et les plateaux plastiques, a.b) effet de la vitesse de déformation : on note l'apparition d'un *undershoot* quand la vitesse de déformation rediminue b) augmentation de l'amplitude des *overshoot* avec la vitesse de déformation (tiré de [de Hey et al. 1998]).

Un recuit préalable à la déformation peut entraîner l'apparition d'un pic de contrainte ([de Hey et al. 1998]), d'autant plus grand que le traitement de recuit est long (figure 1.19.a). Ce traitement correspond de fait à un traitement de relaxation. Aux *overshoots*, correspondent des *undershoots* lorsqu'on effectue un essai de saut de vitesse en diminuant la vitesse de déformation : dans ce cas, la contrainte passe par un minimum avant de réaugmenter pour atteindre une valeur constante (figure 1.19.b).

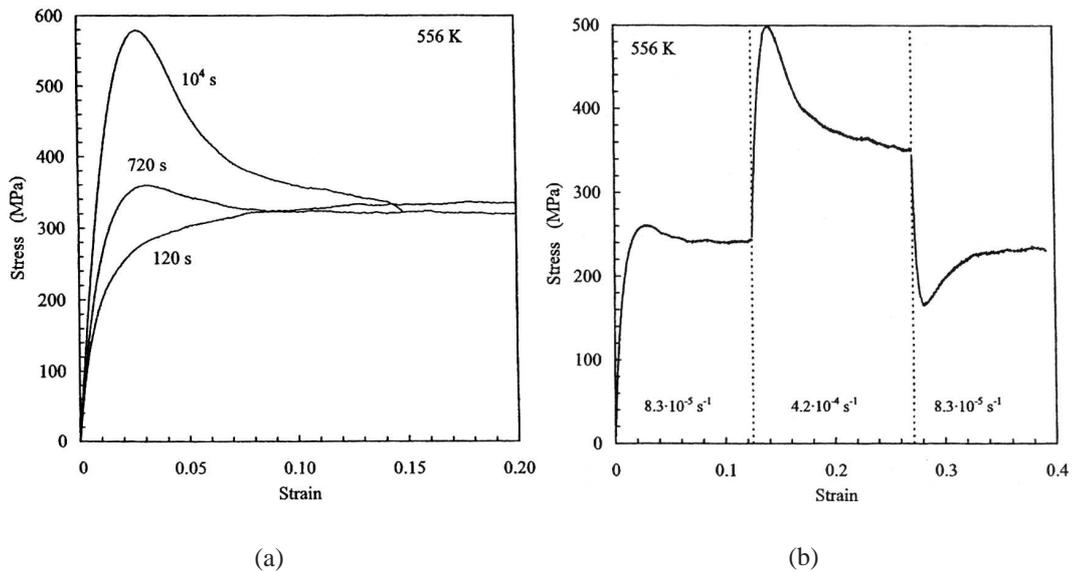
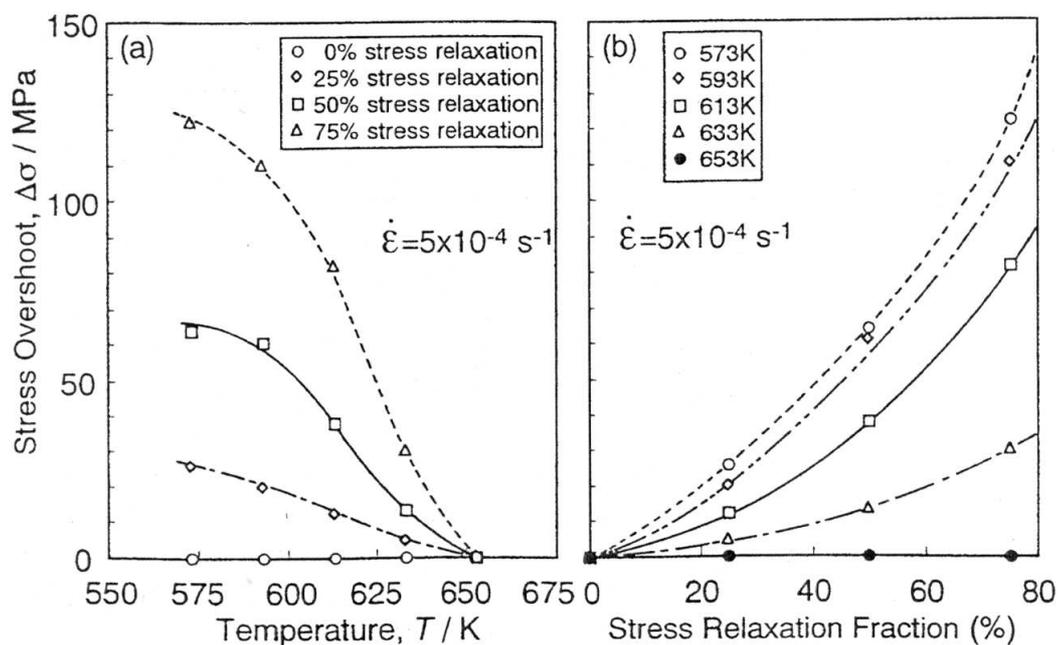
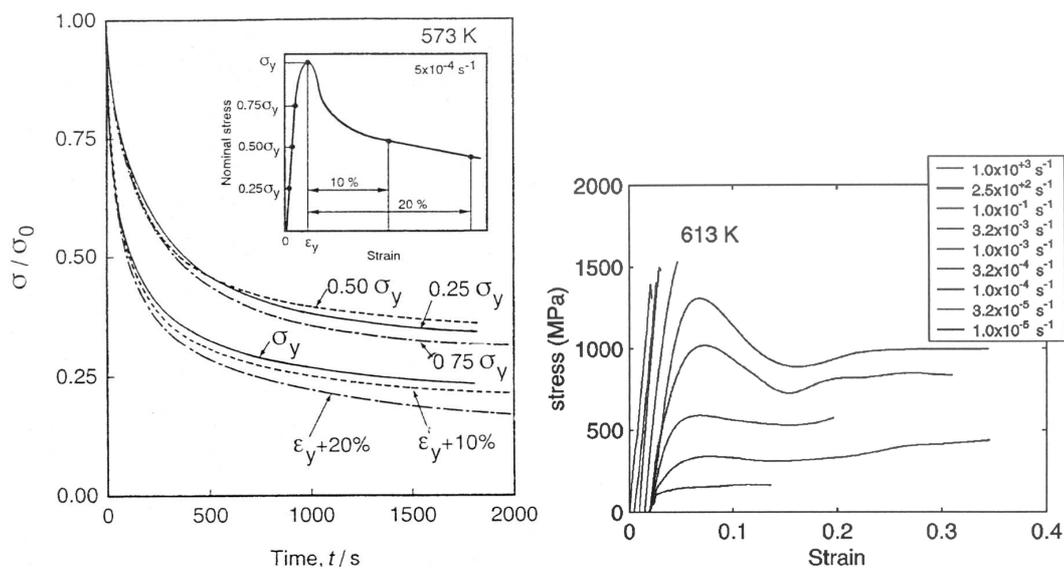


FIG. 1.19: a) apparition et augmentation d'amplitude d'un *overshoot* en fonction du temps de relaxation préalable à la déformation b) *undershoot* associé à un *overshoot* lors d'essais de sauts de vitesse de déformation, figures tirées de [de Hey et al. 1998]

Kawamura et al. [Kawamura et al. 1999] ont étudié les *overshoots* pour des verres métalliques base Zr et ont dégagé plusieurs tendances : pour des expériences de sauts de vitesse, plus le saut de vitesse est important, plus l'amplitude de l'*overshoot* augmente. De la même façon, après un essai de relaxation, l'*overshoot* est d'autant plus grand que la fraction de contrainte relaxée est importante (figure 1.20.a). En outre, des essais de relaxation pratiqués avant et après le pic de contrainte montrent l'existence de deux régimes de relaxation : le matériau relaxe plus et plus vite à partir du pic de contrainte et au-delà, que dans la première partie de la déformation (figure 1.20.b). Récemment, des expériences de compression ont permis de faire apparaître des oscillations de contrainte pour des vitesses de déformation élevées (cf. figure 1.20.c).



(a)



(b)

(c)

FIG. 1.20: a) dépendance de l'amplitude de l'*overshoot* avec la température (courbes de droite) et la relaxation de contrainte (courbe de gauche), b) modification du régime de relaxation selon la position de l'essai par rapport à l'*overshoot*, tiré de [Kawamura et al. 1999], c) apparition d'oscillations pour les fortes vitesses de déformation, tiré de [Johnson et al. 2002].

Déformation plastique et propriétés physiques

La déformation plastique des verres métalliques en altère certaines propriétés physiques. De Hey et al. ([de Hey et al. 1997], [de Hey et al. 1998], [van Aken et al. 2000]) ont étudié l'impact de la déformation plastique sur la structure de verres métalliques base Pd et base La par des mesures de chaleur spécifique en DSC, en fonction de la température. Leurs résultats montrent que la déformation plastique induit une modification de la courbe de chaleur spécifique en fonction de la température, modification qui dépend de la vitesse de déformation (cf. figure 1.21). Les matériaux déformés présentent un profil de C_p intermédiaire entre un échantillon relaxé et un échantillon brut de coulée ; de plus, plus la vitesse de déformation est élevée, plus les courbes se rapprochent du matériau non relaxé : la déformation plastique induit un désordre structural dont l'ampleur croît avec le caractère non newtonien de la déformation ([Chen et al. 2001], [Kato et al. 2001]).

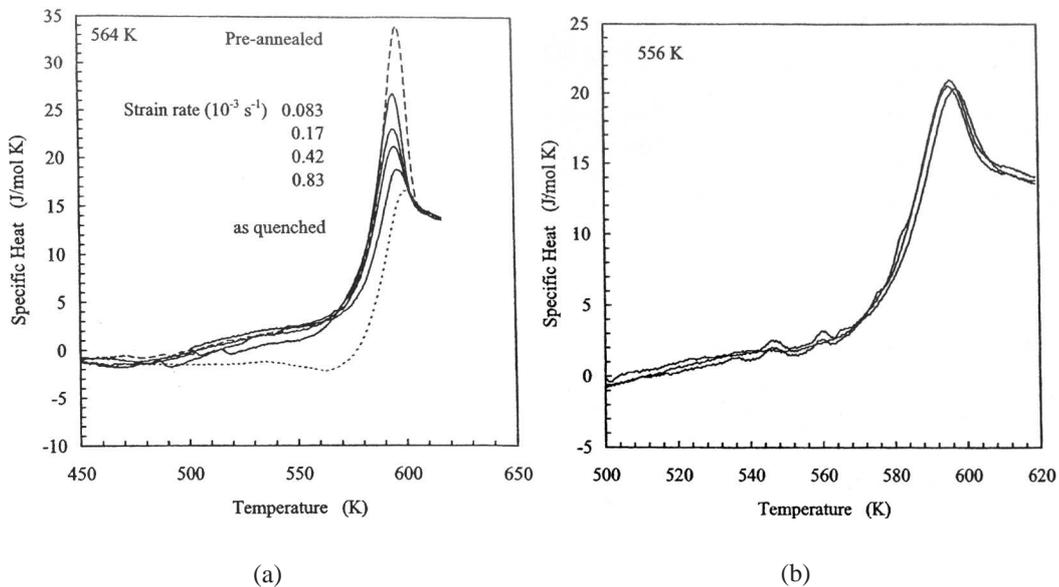


FIG. 1.21: a) mesures de C_p sur des échantillons déformés à différentes vitesses (cf figure 1.19) ainsi que sur un échantillon brut de coulée et sur un échantillon relaxé : plus la vitesse de déformation est élevée, plus la courbe de C_p ressemble à l'échantillon brut de coulée b) mesures de C_p sur des échantillons relaxés pendant des temps différents puis déformés : la déformation a restauré une même courbe de C_p pour les trois échantillons (cf figure 1.19) [de Hey et al. 1998].

La déformation plastique d'un matériau relaxé entraîne une diminution de son module de cisaillement et de sa densité (ou une augmentation de son volume libre), effet inverse de la relaxation structurale ([Harms et al. 2003]). La figure 1.22 présente l'évolution du module et de la densité en fonction du temps lors d'expériences de relaxation structurale et la restauration de la densité initiale par des essais de déformation.

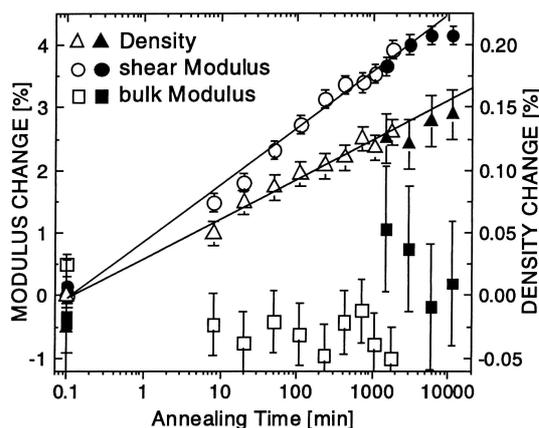


FIG. 1.22: Evolution de la densité et des modules de cisaillement et de Young pour un verre métallique en fonction du temps de relaxation (symboles vides) et suite à un essai de déformation plastique de 12 % en compression (symboles pleins) - les points sans traitement ont été insérés à 0,1 min., tiré de [Harms et al. 2003]. On constate que la déformation plastique permet d'annuler l'augmentation de densité due à la relaxation structurale.

La déformation affecte aussi la cristallisation des verres métalliques. Des mesures de DSC et de résistivité électrique ([Jin et al. 2001]) ont montré que pour certains verres (Zr-Al-Cu), la déformation entraîne une diminution de la température de cristallisation, alors que pour certaines autres familles (Fe-Zr) cet effet n'est pas observé. Des mesures de la température d'un échantillon en cours de déformation ont montré que la déformation plastique possède deux effets, pouvant être contradictoires : l'un - qu'ils qualifient de désordre structural - se manifeste par une variation d'enthalpie et aurait tendance à ralentir la cinétique de cristallisation, l'autre, qui tend à augmenter la température de l'échantillon - effet d'échauffement - aurait tendance à accélérer la cristallisation ([Kato et al. 2003]).

La relaxation structurale, comme nous l'avons déjà signalé, modifie certaines propriétés physiques des verres, notamment les propriétés mécaniques. L'augmentation de module d'Young a déjà été citée. Par ailleurs, Taub et Spaepen ([Taub and Spaepen 1980]) ont établi que la viscosité d'un verre augmente linéairement avec le temps au cours de la relaxation structurale. Deng et Argon ([Deng and Argon 1986]) ont mis en évidence une diminution du module de perte sous l'effet du vieillissement lors d'expériences de frottement intérieur (cf. aussi [Pelletier et al. 2000]), une augmentation de la dureté du matériau et une diminution de l'allongement à rupture du verre. Ramamurty et al. ([Ramamurty et al. 2002]) ont observé une modification de la surface de rupture et une diminution de la résilience du matériau sous l'effet de la relaxation structurale.

Enfin, une forte relaxation structurale entraîne généralement la disparition de la structure en veines des faciès de rupture. Il a été montré que ces veines peuvent être restaurées par irradiation ([Gerling et al. 1983]) ou par déformation à chaud ([Inoue et al. 1993]).

Anélasticité

Les verres métalliques peuvent présenter une contribution anélastique non négligeable à la déformation, c'est à dire une fraction de déformation recouvrable mais avec un délai lorsque l'on arrête l'essai mécanique. Une technique importante qui permet l'étude de la déformation anélastique est le frottement intérieur (présenté au chapitre 2). Des mesures en fonction de la température ([Argon 1985b]) ont montré une augmentation forte de la dissipation associée à la transition vitreuse (cf. figure 1.23).

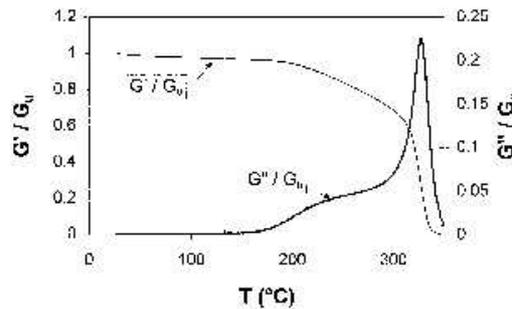


FIG. 1.23: Variation avec T du module élastique et du module de perte (viscoélastique) à 1 Hz et à la vitesse de chauffe de 1 K/min sur un verre base Pd, tiré de [Pelletier et al. 2002].

On constate aussi une augmentation de la dissipation quand l'amplitude du stimulus augmente ([Fursova and Khonik 2002a]) et une diminution associée à un maintien en température isotherme, c'est-à-dire, à la relaxation structurale ([Fursova and Khonik 2002b]). Par contre, des mesures réalisées sur un verre élaboré sous forme massive et par melt spinning ([Bobrov et al. 2003]) ne font apparaître aucune différence entre ces deux verres pourtant dans des états de relaxation très différents, en raison de leur mode d'élaboration respectifs.

1.2.4 Effet de la cristallisation sur les propriétés mécaniques

La cristallisation partielle d'un verre influence fortement ses propriétés mécaniques, dans des proportions variables selon le taux de cristallisation. Les caractéristiques mécaniques du composite amorphe / cristal peuvent passer par un maximum en fonction du taux de cristallisation.

A température ambiante, la dureté augmente de façon monotone avec la fraction cristallisée. Par contre, la contrainte à rupture et le module d'Young passent par un maximum pour une fraction cristallisée d'environ 40 % et des cristaux de taille nanométrique (cf. figure 1.24). En outre, le faciès de rupture évolue lui aussi : il passe d'une structure en veines à un faciès de rupture fragile ([Xing et al. 1998]).

Il semble toutefois qu'il existe une différence entre les matériaux cristallisés partiellement lors de leur élaboration et ceux cristallisés ensuite. Les premiers possèdent des caractéristiques méca-

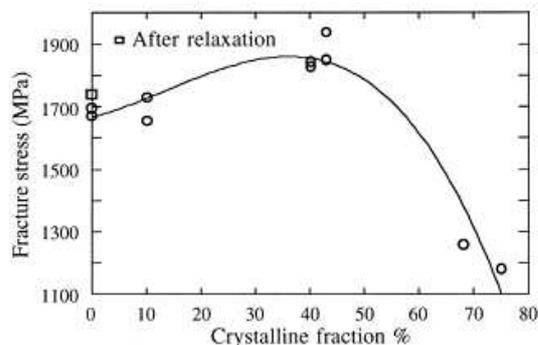


FIG. 1.24: Evolution de la contrainte à rupture en fonction du taux de cristallisation : dans ce cas, on observe le passage par un maximum, tiré de [Xing et al. 1998].

niques globalement dégradées (ductilité) alors que les seconds, pour des taux de cristaux inférieurs à 40 %, voient leur dureté augmenter ([Leonhard et al. 1998]).

La cristallisation ([Pelletier et al. 2000]) entraîne une diminution du pic de frottement intérieur qui peut s'expliquer par la diminution de la mobilité atomique associée à la formation de cristaux au sein du verre.

On peut trouver plusieurs pistes quant à l'origine physique de la modification des propriétés mécaniques du matériau à température ambiante. Tout d'abord, en raison de leur petite taille, il paraît raisonnable de penser que les cristaux sont plus durs que la matrice amorphe, ce qui tend à augmenter la dureté du composite verre/cristal. Ensuite, Greer ([Greer 2001]) suggère que l'amélioration des propriétés mécaniques est largement dûe à la modification de composition attendue de la matrice (en effet, la cristallisation primaire ne se fait pas à composition constante). Enfin, les cristaux peuvent gêner la propagation des bandes de cisaillement, ce qui entraînerait également une augmentation de la contrainte à rupture.

En mode homogène, la cristallisation partielle entraîne une forte augmentation de viscosité - ou de contrainte d'écoulement. On trouve assez peu de travaux dans la littérature. On peut citer Tsao et Spaepen ([Tsao and Spaepen 1985]) qui décrivent l'évolution de la viscosité d'un verre métallique en fonction du temps au cours de sa cristallisation par l'équation d'Einstein, ils écrivent donc :

$$\eta_{eff} = \eta(1 + 2,5f_c(t)) \quad (1.9)$$

où f_c est la fraction cristallisée en fonction du temps (donnée par l'équation de Johnson-Mehl-Avrami), η la viscosité de l'amorphe pur et η_{eff} la viscosité du mélange amorphe + particules cristallines. Il convient de rappeler que cette loi n'est valable que pour des concentrations relativement faibles de cristaux (maximum environ 10 %).

Par ailleurs, la séparation de phase qui peut précéder la cristallisation (la séparation de phase

correspond à l'apparition de zones vitreuses enrichies en un ou plusieurs constituants chimiques) peut également contribuer à augmenter la viscosité du verre ([Wang et al. 2003b]). Simultanément, la décroissance du module mesuré par frottement intérieur lors de la transition vitreuse est décalée vers des températures d'autant plus hautes que le traitement est long.

1.2.5 Effet de la déformation sur la cristallisation

La déformation plastique des verres, comme nous l'avons vu, modifie nombre de leurs propriétés physiques. Elle peut influencer notamment sur leur cristallisation. Chen et al. ([Chen et al. 1994]) ont ainsi observé qu'un verre métallique base aluminium soumis à un essai de flexion à température ambiante subit une cristallisation dans les bandes de cisaillement. De la même façon, Kim et al. ([Kim et al. 2002]) ont mis en évidence une forte concentration de cristaux dans les bandes de cisaillement lors d'expériences de nanoindentation à température ambiante. Les cristaux formés sont les mêmes que ceux obtenus hors contrainte à haute température. L'explication avancée par les auteurs est que le coefficient de diffusion du verre est augmenté dans les bandes de cisaillement en raison de l'augmentation de volume libre associée à la formation des bandes, rendant possible la cristallisation à relativement basse température. Jiang et al. ([Jiang et al. 2003]) ont effectué des essais de flexion à $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ sur des échantillons base Al et ont eux aussi observé une grande concentration de cristaux dans les bandes de cisaillement ainsi que sur la surface de rupture. Lee et al. ([Lee et al. 2004]) en déformant en condition quasi statique des verres à température ambiante observent une diminution de la taille du pic de cristallisation par rapport au matériau brut de coulée, indiquant une cristallisation partielle homogène induite par la déformation, ainsi qu'une disparition de la transition vitreuse. Ces expériences quasi statiques ont permis de montrer que cet effet favorable à la cristallisation peut être obtenu de façon massive dans le matériau, au point de modifier les résultats de DSC.

A l'inverse, Saida et al ([Saida et al. 2002]) ont observé, par des essais de compression à chaud, que la déformation non-newtonienne d'un verre de composition $\text{Zr}_{65}\text{Al}_{7,5}\text{Ni}_{10}\text{Cu}_{12,5}\text{Pd}_5$ empêche la précipitation de la phase quasicristalline primaire. Ils expliquent leurs résultats par le fait que la déformation non newtonienne induit un désordre structural important et peut dégrader l'ordre à courte distance qui, dans ces verres, serait de nature icosaédrique, empêchant ainsi la germination de la phase quasicristalline ordinairement observée.

Il apparaît ainsi que la déformation peut avoir pour effet d'accélérer la cinétique de cristallisation, si elle permet d'augmenter la diffusion dans le matériau. A l'inverse, la déformation plastique peut aussi avoir pour conséquence une diminution de l'ordre chimique local défavorable à la cristallisation. L'action de la déformation va alors dépendre du chemin de cristallisation suivi par le matériau et donc essentiellement de sa composition.

1.3 Modèles de déformation des verres métalliques

1.3.1 Modèle du volume libre : approche de Spaepen

Ce modèle est basé sur l'approche de Cohen et Turnbull ([Cohen and Turnbull 1959; 1961; 1970]) pour rendre compte de la diffusion dans les liquides et du phénomène de transition vitreuse par un modèle de percolation, précisé par Cohen et Grest ([Cohen and Grest 1979]).

Ce modèle décrit la diffusion par le saut d'un atome dans un trou de taille critique (i.e. suffisamment grand) et repose, pour décrire la viscosité, sur la relation de Stokes-Einstein :

$$D\eta = \frac{kT}{3\pi a_0} \quad (1.10)$$

où D est le coefficient de diffusion, a_0 le diamètre d'une sphère ayant le même volume que le volume moléculaire et η la viscosité.

Le volume libre est le volume atomique moyen en excès par rapport à l'état le plus compact. Cohen et Turnbull prennent pour volume de référence le volume de Van der Waals de la molécule. La distribution du volume libre s'écrit :

$$p(v) = \frac{\gamma}{v_f} \exp\left(-\frac{\gamma v}{v_f}\right) \quad (1.11)$$

où v_f est le volume libre moyen ($v_f = \frac{V_f}{N}$: volume libre total divisé par le nombre total de molécules), γ est un facteur géométrique qui corrige le chevauchement du volume libre entre deux sites, donc compris entre 0,5 et 1.

La diffusion peut se produire sur les sites voisins d'une "pseudo-lacune" de taille supérieure ou égale à une taille critique v^* . La probabilité totale de trouver un trou de taille supérieure à v^* est :

$$P(v^*) = \int_{v^*}^{\infty} p(v)dv = \exp\left(-\frac{\gamma v^*}{v_f}\right) = c_f \quad (1.12)$$

Spaepen a étendu le modèle du volume libre des liquides aux verres métalliques ([Spaepen 1977]) et l'a adapté pour décrire le comportement plastique des verres métalliques. Les différentes composantes détaillées ci-après (défauts, diffusion, biais) sont illustrées par le schéma présenté figure 1.25. La vitesse de déformation $\dot{\gamma}$ est le produit de la fraction de sites potentiels pour un saut (c.a.d., où le volume libre est supérieur à v^*) par le nombre de sauts net par seconde dans la direction de la contrainte appliquée. La fraction de sites potentiels est donnée par l'équation 1.12. La contrainte de cisaillement τ exerce une force τa sur un atome, où a est l'aire projetée de l'atome sur le plan de cisaillement. Quand cet atome fait un saut de longueur λ , le travail accompli est $\tau a \lambda$. Comme λ vaut à peu près un diamètre atomique, le travail vaut $\tau \Omega$, où Ω est le volume de matière participant à l'événement de plasticité. L'énergie libre de l'atome après le saut est donc diminuée

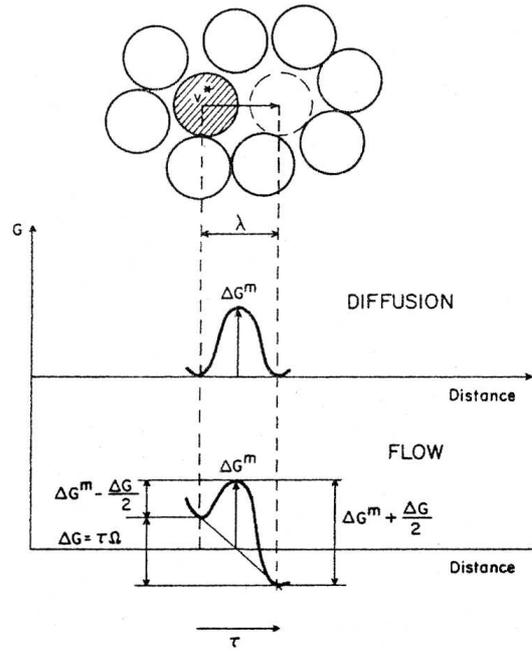


FIG. 1.25: Mécanisme élémentaire de la déformation selon l'approche de Spaepen, tiré de [Spaepen 1977].

de $\Delta G = \tau\Omega$. Le nombre net de sauts par seconde peut alors être calculé comme la différence entre un flux dans le sens de la contrainte à travers une barrière d'activation $\Delta G^m - \frac{\Delta G}{2}$ et un flux de retour à travers une barrière $\Delta G^m + \frac{\Delta G}{2}$. On a alors pour le flux net l'expression :

$$v \left[\exp\left(-\frac{\Delta G^m - \tau\Omega/2}{kT}\right) - \exp\left(-\frac{\Delta G^m + \tau\Omega/2}{kT}\right) \right] \quad (1.13)$$

où v est la fréquence de vibration atomique (fréquence de Debye). Pour la vitesse de déformation plastique, on a finalement l'expression :

$$\dot{\gamma} = \exp\left(-\frac{\gamma v^*}{v_f}\right) 2v \sinh\left(\frac{\tau\Omega}{2kT}\right) \exp\left(-\frac{\Delta G^m}{kT}\right) \quad (1.14)$$

On peut en déduire une expression de la viscosité newtonienne η_N . Aux faibles contraintes, ou à haute température, on a : $2 \sinh\left(\frac{\tau\Omega}{2kT}\right) \sim \frac{\tau\Omega}{kT}$, d'où :

$$\eta_N = \frac{\tau}{\dot{\gamma}} = \frac{kT}{v\Omega} \exp\left(\frac{\gamma v^*}{v_f}\right) \exp\left(\frac{\Delta G^m}{kT}\right) \quad (1.15)$$

Dans cette expression, la viscosité est bien indépendante de la contrainte : c'est, par définition, la viscosité newtonienne.

Le coefficient de diffusion dans un processus aléatoire à trois dimensions est donné par : $D = \frac{1}{6}\Gamma\lambda^2$, où Γ est la fréquence de saut et λ la distance de saut. Dans le même esprit que pour la vitesse

de déformation, on a :

$$D = \frac{1}{6} v \exp\left(-\frac{\gamma v^*}{v_f}\right) \exp\left(-\frac{\Delta G^m}{kT}\right) \lambda^2 \quad (1.16)$$

En combinant les équations 1.15 (viscosité newtonienne) et 1.16 (diffusion), on obtient la relation :

$$D\eta = \frac{kT}{6(\Omega/\lambda^2)} \quad (1.17)$$

qui est l'équation de Stokes-Einstein. Il n'est pas étonnant que nous puissions la retrouver puisque, comme nous l'avons vu ci-dessus, le modèle du volume libre la postule dans la formulation de Cohen et Turnbull.

En notant que l'on a, d'après [Cohen and Turnbull 1959], $v_f = \frac{T-T_0}{B} \gamma v^*$ (où T_0 et B sont des paramètres thermodynamiques du matériau), on peut écrire :

$$\eta_N = K \exp\left(\frac{B}{T-T_0}\right) \exp\left(\frac{\Delta G^m}{kT}\right) \quad (1.18)$$

L'équation 1.18 peut être utilisée pour décrire la variation de la viscosité newtonienne d'un verre en fonction de la température.

1.3.2 Approche d'Argon

Argon ([Argon 1979]) émet l'idée que sous l'application d'une faible contrainte aux basses températures ($T \ll T_g$), seuls quelques sites isolés de volume libre, ceux avec la plus petite énergie d'activation, peuvent être transformés dans un temps significatif à l'échelle de l'essai, induisant des "zones cisailées" dans une matrice en déformation élastique, gardant ainsi la mémoire de leur état précédent. Ces zones cisailées induisent une déformation élastique retardée ou anélasticité, avec une faible proportion de déformation irréversible (plastique).

Argon et Shi [Argon 1983] proposent également une interprétation des résultats de frottement intérieur en terme de distribution des énergies d'activation (liée à la distribution du volume libre). Plus la température est élevée, plus le nombre de sites pouvant donner lieu à une dissipation augmente. De plus, les sites les plus abondants sont ceux à plus fortes énergie d'activation (ils correspondent à une fraction de matériau ayant un volume libre plutôt faible). Le vieillissement du matériau entraîne une diminution du nombre de sites disponibles (diminution du volume libre) qui explique la diminution de la dissipation pour les matériaux recuits. L'augmentation de la fréquence d'essai pour des mesures de frottement intérieur entraîne un décalage vers les plus hautes températures du pic de frottement interne qu'Argon attribue à la réponse d'un phénomène thermiquement activé en résonance avec le stimulus dont la fréquence varie. On peut alors, en faisant l'hypothèse qu'au même niveau de frottement intérieur pour différentes fréquences correspond le même pro-

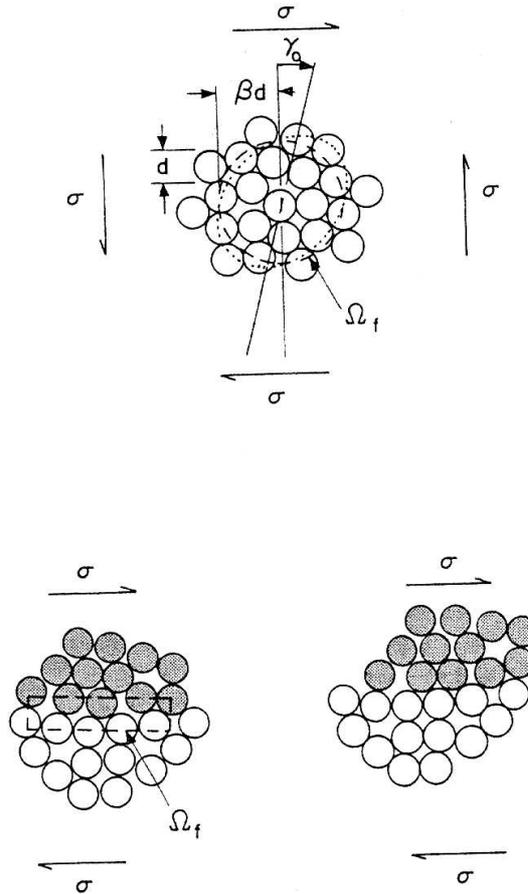


FIG. 1.26: Mécanisme élémentaire de la déformation selon l'approche d'Argon, tiré de [Argon 1979].

cessus, tracer la fonction de distribution de l'énergie d'activation en fonction de la température ainsi que l'évolution de v_G , le facteur de fréquence du phénomène. Si l'on fait l'hypothèse qu'il existe une distribution de temps de relaxation très étalée en température (≥ 100 K) au sein du verre, le frottement intérieur total est donné par ([Nowick and Berry 1972], [Argon 1985a]) :

$$\tan \delta(\omega) = A \int_{-\infty}^{+\infty} p(\ln \tau) \delta_D\left(\frac{1}{\omega}\right) d(\ln \tau) \quad (1.19)$$

où τ est la période caractéristique pour la température T de l'essai d'un élément de la distribution de temps de relaxation, ω est la fréquence du stimulus, A est un facteur d'échelle, $p(\ln \tau)$ est la distribution des temps de relaxation, et δ_D la distribution de Dirac.

$$p(\ln \tau) = \frac{1}{A} (\tan \delta(\omega))_{\omega} = \frac{1}{\tau^0} \quad (1.20)$$

A plus haute contrainte, un plus grand nombre de sites de volume libre peuvent se transformer en sites cisailés. Comme la structure initiale est un empilement aléatoire de sphères dures

(en première approximation), les structures cisailées seront elles aussi aléatoirement réparties et statistiquement similaires à la structure d'origine. Ainsi, la structure est-elle régénérée, avec sa capacité de subir une déformation tout au long du processus. En outre, elle perd la mémoire de son état originel ce qui permet une déformation arbitrairement grande et irréversible (plastique).

Argon s'intéresse également au comportement plastique - asymptotique - c'est à dire à forte contrainte, où la composante anélastique peut être négligée. Dans son approche, les mouvements atomiques ne sont plus envisagés simplement comme des sauts d'atomes dans un trou de taille suffisante, mais plutôt comme des réarrangements du volume libre sous l'effet de la contrainte dans une zone où sa concentration est élevée (énergie d'activation suffisamment faible) et concerne donc une zone de taille plus grande que dans l'optique de Spaepen. Argon dérive alors une équation de la déformation plastique qui prend la forme :

$$\dot{\gamma} = \alpha \gamma_0 v_G \exp\left(-\frac{\Delta\varepsilon + \gamma_0 \hat{\tau} \Omega_f}{kT}\right) \sinh\left(\frac{\sigma \gamma_0 \Omega_f}{kT}\right) \quad (1.21)$$

où α représente la fraction volumique de sites où a lieu la déformation (que l'on peut donc rapprocher de la concentration en défauts dans l'approche de Spaepen) ainsi que d'autres constantes numériques, γ_0 est la déformation locale d'un site, v_G la fréquence de vibration, $\Delta\varepsilon$ l'énergie de déformation élastique stockée dans la zone cisailée, $\hat{\tau}$ est la contrainte limite théorique de cisaillement, Ω_f le volume de la zone cisailée et σ la contrainte appliquée. On remarque que cette équation est de la même forme que celle proposée par Spaepen, à ceci près que le volume incriminé - en première approximation - est plus grand pour Argon et son mécanisme moins précisé : il s'agit d'un réarrangement par cisaillement des atomes contenus dans une "poche de volume libre".

1.3.3 Modèle des défauts quasi ponctuels (DQP) de Perez

Mobilité moléculaire

L'approche DQP ([Perez 1992; 2001]) repose sur la notion de défauts, qui sont des fluctuations d'enthalpie et d'entropie autour de la valeur d'équilibre au sein du matériau, fluctuations liées à des variations de densité. Ces variations peuvent être positives ou négatives (on parle alors de défauts type p ou n, cf. [Srolovitz et al. 1981]). Dans le cadre du modèle DQP, la mobilité moléculaire est décrite comme un processus coopératif. Autrement dit, les mouvements atomiques possèdent une hiérarchie : les mouvements les plus "faciles" se produisent en premiers, permettant l'occurrence de mouvements plus complexes. Le temps caractéristique moyen τ_1 du mouvement élémentaire (le plus rapide), prend la forme :

$$\tau_1 = \tau_{10} \exp\left(\frac{U_1}{kT}\right) \quad (1.22)$$

où τ_{10} est un temps de vibration atomique et U_1 la hauteur de barrière à franchir lors du saut élémentaire. On définit alors le temps $\tau(t)$ du mouvement hiérarchiquement corrélé de la manière suivante :

- pour $t \rightarrow 0$, $\tau(t) = \tau_1$
- pour $t \rightarrow \infty$, $\tau(t) \rightarrow \tau_{mol}$, où τ_{mol} est une valeur finie
- pour $\tau_1 < t < \tau_{mol}$, $\tau(t)$ est une fonction croissante qui s'écrit :

$$\tau(t) = \tau_1 \left(\frac{t}{t_0} \right)^{1-\chi} \quad (1.23)$$

où t_0 est un paramètre fixant l'échelle des temps et $0 < \chi < 1$ indique l'intensité des effets de corrélation : $\chi = 1$ pour des particules sans interaction (gaz) et $\chi = 0$ pour une corrélation maximale (solide cristallin), respectivement on a alors : $\tau_{mol} \rightarrow \tau_1$ et $\tau_{mol} \rightarrow \infty$.

On peut alors écrire le temps caractéristique moléculaire du processus hiérarchiquement corrélé :

$$\tau_{mol} = t_0 \left(\frac{\tau_1}{t_0} \right)^{\frac{1}{\chi}} \quad (1.24)$$

d'où on déduit une expression du coefficient de diffusion :

$$D = \frac{\Phi_a^2}{t_0} \left(\frac{\tau_1}{t_0} \right)^{-\frac{1}{\chi}} \quad (1.25)$$

où Φ_a est la dimension moyenne de l'entité mobile.

χ dépend de l'état microstructural du matériau et surtout des liaisons qui en assurent la cohésion, c'est à dire de C_d la concentration en défauts quasi ponctuels qui dépend de la température pour l'état liquide surfondu et, pour un verre, hors relaxation structurale, est donnée par :

$$C_d(T_g) = \frac{\Delta C_p T_g}{N_A C_T \Delta H_f} \quad (1.26)$$

où ΔC_p est la différence de capacité calorifique entre le liquide surfondu et le verre, N_A le nombre d'unités structurales, C_T dépend notamment de T_g et est de l'ordre de 3.

Déformation

Schématiquement, la déformation d'un verre selon cette approche se déroule comme suit : l'application d'une contrainte entraîne tout d'abord des mouvements moléculaires qui ont préférentiellement lieu sur les défauts quasi ponctuels, entraînant un réarrangement local pour lequel la configuration favorisée sera celle qui accomode le mieux la déformation locale en cisaillement. A ce stade, la déformation macroscopique sera la résultante de la somme de toutes les déformations

microscopiques. Elle est recouvrable lorsque l'on supprime la contrainte et donc de nature anélastique. Puis, si la contrainte est appliquée suffisamment longtemps, les zones cisailées vont grandir par réarrangement local des molécules en bordure de zone (appelée micro-domaines cisailés ou mdc). La bordure de zone peut se décrire par une dislocation de Somigliana à laquelle correspond une énergie élastique stockée : si l'on supprime la contrainte le matériau peut revenir à son état antérieur par contraction de ces dislocations. Enfin, pour des temps d'application encore plus longs, les micro-domaines cisailés vont pouvoir se rejoindre, annulant l'énergie élastique stockée dans la bordure des mdc. La déformation devient alors irréversible, c'est à dire viscoplastique. La vitesse de déformation totale peut alors s'écrire ([Pelletier et al. 2002]) :

$$\dot{\varepsilon} = \frac{\sigma_0}{\eta} \left[1 - \left(1 + \frac{\chi kT}{U_\beta} \ln \left(\frac{\eta}{\eta_0} \right) \right)^{2/3} \right] \quad (1.27)$$

L'application de ce modèle dans le cas d'essais de compression a été largement développée pour les polymères amorphes (cf. [Chabert 2002]) et son extension aux verres métalliques a été amorcée (cf. [Van de Moortèle 2002]).

1.3.4 Bilan sur les modèles de déformation

Ces trois modèles de déformation ne sont pas totalement équivalents. Le modèle des défauts quasi-ponctuels fait appel à la notion de phénomènes hiérarchiquement corrélés, alors que le modèle d'Argon repose essentiellement sur l'idée de distribution des phénomènes. Ces deux approches possèdent toutefois certaines similarités, notamment dans l'idée que la déformation anélastique précède la déformation plastique, et en est la cause par le recouvrement de domaines cisailés, qui sont nucléés et croissent en taille dans le cas DQP, et sont seulement nucléés par la contrainte dans l'approche d'Argon.

La théorie des volumes libre proposée par Spaepen, elle, ne décrit que la composante plastique de la déformation et ne prend pas en compte la composante anélastique. Ce modèle ne permettra donc pas à priori de rendre compte d'une aussi grande diversité d'essais mécaniques que l'approche DQP ou l'approche d'Argon - notamment les phénomènes révélés par les essais de frottement intérieur. Toutefois, il a le mérite d'un formalisme d'une grande simplicité et c'est pourquoi il sera utilisé dans la suite de ces travaux. Par ailleurs, le modèle de Spaepen tel qu'il a été présenté ci-dessus nécessite à tout le moins de prendre en compte la variation de la microstructure du verre provoquée par la relaxation structurale et la possibilité de création de défauts par la déformation plastique, puisqu'autrement il est impossible de rendre compte de phénomènes transitoires tels que les *overshoots* ou les oscillations. C'est cette approche qui est présentée dans la suite de ce chapitre.

1.3.5 Evolution du taux de volume libre

Le volume libre peut évoluer de deux manières dans un verre métallique : soit sa concentration tend vers la concentration d'équilibre thermodynamique métastable (relaxation structurale), soit, sous l'effet de la déformation plastique, sa concentration augmente. Ces deux influences sur le taux de volume libre sont présentées dans ce paragraphe, en adoptant le point de vue de Spaepen, c'est à dire que l'analyse va reposer sur la notion de défauts dont la concentration se note c_f et qui représente les zones de l'amorphe où le volume libre a une concentration supérieure à une certaine valeur critique.

Annihilation des défauts La cinétique d'évolution du volume libre (cf. [Van den Beukel and Sietsma 1990]), d'après les mesures de viscosité en fonction du temps, en tenant compte de $x_{eq} = T - T_0/B$, s'écrit :

$$\frac{dc_f}{dt} = k_r c_f (c_f - c_{f,eq}) \quad (1.28)$$

où k_r est la constante de relaxation structurale et $c_{f,eq}$ le taux de défauts à l'équilibre. k_r s'écrit :

$$k_r = C_0 \exp\left(-\frac{E_r}{kT}\right) \quad (1.29)$$

et $c_{f,eq}$:

$$c_{f,eq} = \exp\left(-\frac{1}{x_{eq}}\right) \quad (1.30)$$

Van den Beukel et Sietsma ont développé une technique expérimentale de suivi du taux de volume libre dans un verre par mesures de DSC. Leur approche repose sur l'idée que l'annihilation du volume libre est un phénomène exothermique et sa création est endothermique. Ainsi, ils posent que $\Delta U = \beta \Delta x$ (pour mémoire, cette relation paraît confirmée expérimentalement, cf. [Slipenyuk and Eckert 2004]), c'est à dire une proportionnalité directe entre la variation de l'énergie interne d'un échantillon (U) et sa variation de volume libre, d'où une contribution du volume libre à la chaleur spécifique qui s'écrit :

$$\Delta C_p = \frac{d\Delta U}{dT} = \beta \frac{dx}{dT} \quad (1.31)$$

Ainsi, qualitativement (cf. figure 1.27), on peut décrire une mesure de DSC comme suit : pendant la trempe rapide qui produit le verre, un excès de volume libre par rapport au liquide surfondu à l'équilibre est emprisonné (B à C sur la figure). Par la suite, pendant une mesure de DSC, lorsque la température augmente, la première partie de la mesure (C à D) correspond à l'annihilation du volume libre en excès par rapport au taux d'équilibre métastable : c'est un phénomène exother-

mique. A D, le taux de volume libre est à l'équilibre, toutefois la température augmentant, le verre doit à présent créer du volume libre (phénomène endothermique), mais il ne peut tout d'abord le faire suffisamment vite (D à E) puis la température devient suffisamment élevée pour que les phénomènes se fassent assez vite pour que le verre demeure à l'équilibre.

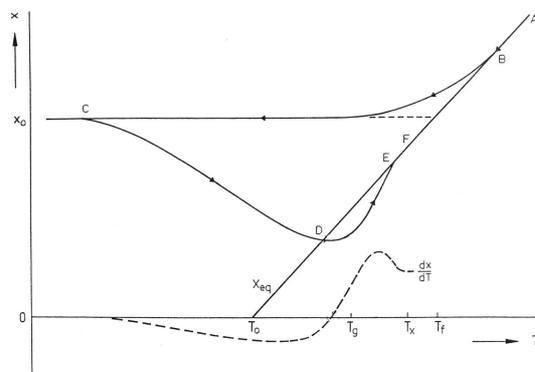


FIG. 1.27: Schéma représentant l'évolution du volume libre pendant la production d'un verre (A à C) et une mesure de DSC (C à F), tiré de [Van den Beukel and Sietsma 1990].

En appliquant le modèle décrit ici, Van den Beukel et Sietsma parviennent à reproduire des courbes expérimentales obtenues sur des échantillons bruts de coulée, recuits 1 H ou 50 H (cf. figure 1.28). Ils montrent en outre ([Tuinstra et al. 1995]) que la prise en compte de la mise en ordre chimique locale permet d'améliorer l'accord modélisation - expérience, mais n'est pas critique pour la mesure du taux de volume libre.

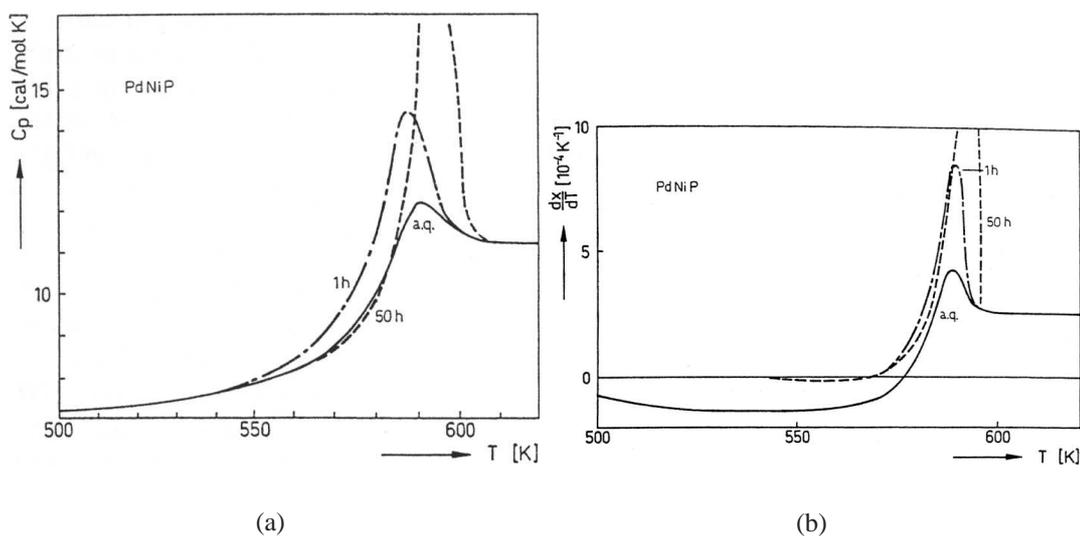


FIG. 1.28: a) courbes de C_p mesurées sur trois échantillons : brut de coulée, relaxé 1H, relaxé 50 H, b) modélisation de ces trois états selon le modèle de van den Beukel et Sietsma, tiré de [Van den Beukel and Sietsma 1990].

Création de volume libre par déformation plastique Van den Beukel et al. proposent en outre de compléter l'équation cinétique de l'évolution du taux de défauts (équation 1.28) par un terme de création $P(c_f, \dot{\epsilon}, T)$. En faisant l'hypothèse que le taux de volume libre créé est proportionnel à la déformation, c'est à dire :

$$dx \propto d\epsilon \quad (1.32)$$

et en tenant compte de $c_f = \exp\left(-\frac{1}{x}\right)$, $P(c_f, \dot{\epsilon}, T)$ s'écrit :

$$P(c_f, \dot{\epsilon}, T) = a_x \dot{\epsilon} c_f \ln^2 c_f \quad (1.33)$$

où a_x est le facteur de proportionnalité. Ainsi, l'équation d'évolution du taux de défauts tenant compte de la création du volume libre par la déformation, s'écrit :

$$\frac{dc_f}{dt} = a_x \dot{\epsilon} c_f \ln^2 c_f - k_r c_f (c_f - c_{f,eq}) \quad (1.34)$$

On peut en déduire une solution stationnaire, pour une vitesse de déformation donnée, qui donne un taux d'équilibre dynamique des défauts :

$$c_f^* = c_{f,eq} + \frac{a_x}{k_r} \dot{\epsilon} \ln^2 c_f^* \quad (1.35)$$

Qualitativement, ce modèle prévoit que pour une faible vitesse de déformation, il n'y a pas d'*overshoot* si le taux initial de défauts est supérieur à c_f^* . Ceci explique aussi que les courbes contrainte - déformation obtenues en traction sans *overshoot* montrent un durcissement du matériau qui tend asymptotiquement vers une valeur constante : ce durcissement correspond à l'annihilation des défauts en excès par rapport à la concentration d'équilibre dynamique. A l'inverse, les courbes présentant un *overshoot* manifestent un adoucissement permanent, correspondant à la création des défauts : comme le taux de défauts augmente asymptotiquement vers le taux d'équilibre dynamique, la contrainte s'adoucit asymptotiquement vers une valeur plateau (figure 1.29).

Expérimentalement, le terme a_x de l'équation 1.34 diminue quand la température augmente. Van Aken et al. expliquent cela par l'augmentation de mobilité atomique quand la température augmente qui restaurerait ainsi plus rapidement le désordre créé par la déformation. On peut toutefois se demander si cet effet n'est pas déjà pris en compte dans l'activation thermique de k_r ?

de Hey et al. ([de Hey et al. 1998]) ont montré sur des échantillons déformés plastiquement qu'un *overshoot* correspond bien à une étape de création de volume libre et que la diminution de la contrainte est liée à une augmentation du taux de défauts. La figure 1.30 présente le résultat de leurs mesures : des éprouvettes trempées aux différents stades d'un *overshoot* et dont le taux de défauts est évalué par des mesures de DSC selon la procédure présentée ci-dessus et est mis en regard de l'*overshoot* correspondant.

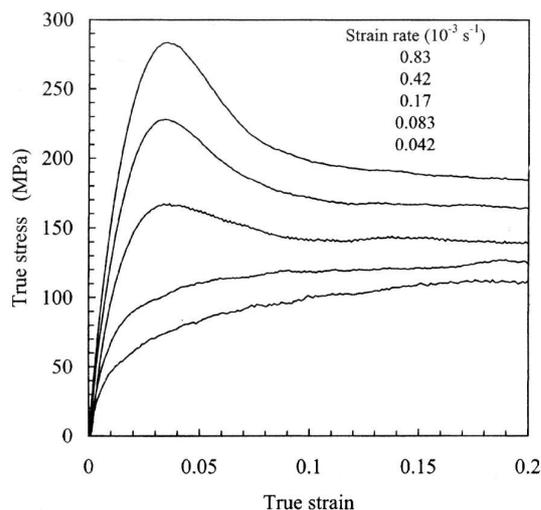


FIG. 1.29: Courbes contrainte-déformation à plusieurs vitesses de déformation : on voit apparaître l'*overshoot* avec l'augmentation de la vitesse et le plateau passe d'un durcissement asymptotique quand il n'y a pas d'*overshoot* (annihilation des défauts en excès) à un adoucissement asymptotique, correspondant à la création des défauts, tiré de [de Hey et al. 1998].

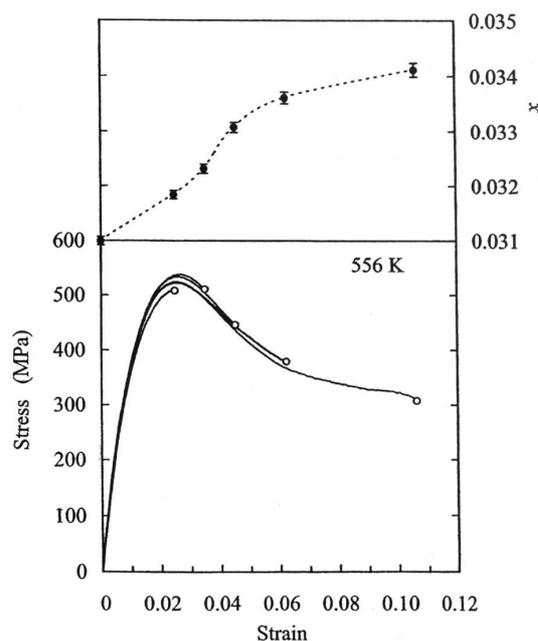


FIG. 1.30: Courbes du bas : courbes contraintes déformation de 6 échantillons interrompus à différents point de l'*overshoot*, courbes du haut : taux de défauts déduits des mesures de DSC sur ces échantillons : on observe l'augmentation de la concentration de défauts avec l'adoucissement de l'*overshoot*, tiré de [de Hey et al. 1998].

Bilan

Dans ce chapitre bibliographique ont été passées en revue diverses caractéristiques des verres métalliques et spécialement des verres massifs, qui font l'objet de cette étude, ainsi que trois théories portant sur la déformation de ces matériaux. Les principales caractéristiques à retenir sont :

1. Il existe une température dite température de transition vitreuse, qui dépend de la vitesse de chauffe, à laquelle le matériau subit la transition liquide \leftrightarrow verre. En dessous de cette température, le verre est hors d'équilibre thermodynamique, ce qui peut se représenter par la notion de température fictive T_f , température pour laquelle le matériau serait à l'équilibre thermodynamique, indépendamment de la température ambiante. Lorsqu'un verre est maintenu à une température $T < T_f$, il subit le phénomène de relaxation structurale qui s'accompagne, notamment, d'une augmentation de la densité du matériau.
2. Les verres massifs peuvent être produits selon certaines règles semi-empiriques. Ils nécessitent généralement des alliages à au moins trois composants. Pour les verres à base de Zr, cela varie classiquement entre 4 et 5.
3. Les verres possèdent deux régimes de déformation. Le premier est dit hétérogène, pour les basses températures (typiquement $T < 0,8.T_g$) et/ou les hautes vitesses de déformation. Dans ce régime, le matériau ne présente pas de plasticité macroscopique. La déformation est alors localisée dans des bandes de cisaillement et la limite élastique peut atteindre 2 GPa dans le cas des verres base Zr. A plus haute température et/ou faible vitesse de déformation, le matériau se déforme de manière homogène : il n'apparaît pas de bandes de cisaillement et la déformation plastique se généralise à tout le matériau, qui peut subir des déformations plastiques très importantes. Dans ce second mode, l'analyse en viscosité des verres montrent qu'ils possèdent deux régimes : l'un qualifié de newtonien, pour lequel la viscosité est indépendante de la vitesse de déformation, et l'autre, non-newtonien, pour lequel la viscosité diminue quand la vitesse de déformation augmente.
4. Trois théories de la déformation plastique des verres ont été présentées. L'approche de Spaepen du volume libre, l'approche d'Argon et l'approche des défauts quasi-ponctuels. La première considère que la déformation plastique est due à des sauts atomiques dans des cavités de taille atomique assimilables à des lacunes. Ce premier modèle ne prend pas en compte la déformation anélastique. La seconde approche a été proposée par Argon, qui considère que la déformation plastique a lieu par des réarrangements atomiques locaux - essentiellement des cisaillements - impliquant des zones où la concentration de volume libre le permet. La déformation plastique résulte dans ce dernier modèle de la coalescence de deux ou plus de ces zones cisillées. L'anélasticité correspond à la relaxation

des contraintes par les zones qui n'ont pas coalescé quand la sollicitation mécanique est supprimée. Enfin, l'approche des défauts quasi-ponctuels repose sur le concept de mouvements hiérarchiquement corrélés, impliquant des micro domaines cisailés dont la coalescence conduit à la déformation plastique irréversible. Dans ce cadre, la nucléation et la croissance de ces domaines correspond à la composante anélastique de la déformation.

5. L'approche de Spaepen a été retenue pour ces travaux, et doit être complétée par la prise en compte de la variation du taux de volume libre sous l'effet de la relaxation structurale (annihilation / création thermique) et de la déformation plastique (création), afin de rendre compte de phénomènes transitoires comme les *overshoots*, les *undershoots* et les oscillations de contrainte.

Chapitre 2

Techniques expérimentales

Dans ce chapitre vont être présentées les différentes techniques expérimentales utilisées. L'élaboration par injection du liquide dans un moule en cuivre est exposée en premier lieu, puis sont abordées les différentes techniques de caractérisation structurale utilisées au long de l'étude (DSC, diffraction des rayons X, microscopie électronique), enfin, les essais mécaniques effectués sont introduits, à savoir des essais de compression, des mesures de frottement intérieur et des essais de flexion de lame.

2.1 Elaboration

Le but de cette étude est d'explorer le comportement mécanique de verres métalliques massifs dans le domaine dit "homogène". Une famille de verres amorphisables sous forme massive est celle des verres base zirconium. Trois compositions différentes ont été sélectionnées, à savoir les verres D', D'' et J' dont les compositions sont données dans le tableau 2.1.

Verre	Zr	Al	Cu	Ti	Ni
D'	52,5	10	22	2,5	13
D''	52,5	10	27	2,5	8
J'	50	10	22	5	13

TAB. 2.1: Composition des trois verres étudiés dans ces travaux, les compositions sont données en % at.

L'élaboration de ces verres, réalisée au CRETA du CNRS Grenoble, se fait en trois étapes :

- préparation des métaux : coupe et pesée des éléments métalliques purs à 99,99 % (zirconium, titane, nickel, cuivre et aluminium) avec une erreur d'environ 0,1 % en masse. Le zirconium subit un traitement de recuit préalable (4 heures à 1000 °C sous vide secondaire) afin de diminuer la quantité d'oxygène dissoute.

- élaboration d'un pré-alliage : plusieurs cycles de fusion et mélange sont réalisés en creuset froid par induction en atmosphère d'argon. L'homogénéisation est assurée par le brassage magnétique. Le chauffage / refroidissement du mélange est répété tant que la température de solidification varie d'un cycle à l'autre (elle est mesurée à l'aide d'un pyromètre optique). A chaque cycle, la température est maintenue entre 1050 et 1100 °C pendant à peu près une minute et 3 à 6 cycles sont nécessaires pour obtenir une température de solidification constante.
- injection du pré-alliage : fusion par induction du pré-alliage puis injection sous pression positive d'argon dans un moule en cuivre refroidi à l'eau (le schéma de principe de cette installation est présenté figure 2.1.a, la photo du montage figure 2.1.b. La figure 2.1.c montre l'enceinte dans laquelle est réalisée l'injection, avec le socle en cuivre sur lequel est déposé le moule en cuivre refroidi à l'eau). Le moule peut être de géométrie variable (plaques de 1 à 3 mm d'épaisseur et de 10 cm de long, cylindre de 5 mm de diamètre et 10 cm de long, des échantillons produits à partir de ces différents moules sont présentés figure 2.1.d). La température de l'alliage n'est pas mesurée au cours de cette étape de l'élaboration.

Un paramètre important de l'élaboration est la pression d'injection, qui résulte de la différence de pression imposée entre la partie supérieure du dispositif (contenant le creuset froid) et la partie inférieure (contenant le moule en cuivre). Les premières élaborations des échantillons cylindriques ont été faites sous une différence de pression de 200 kPa. Les échantillons produits contenaient une assez forte proportion de bulles, surtout la nuance J'. Lors des campagnes d'élaboration ultérieures, la différence de pression a été abaissée à 150 kPa, ce qui a entraîné la disparition des bulles dans les échantillons fabriqués.

Une fois les échantillons élaborés des mesures de DSC et de diffraction X sont menées systématiquement sur le centre de rondelles découpées aux deux extrémités pour s'assurer de leur qualité structurale.

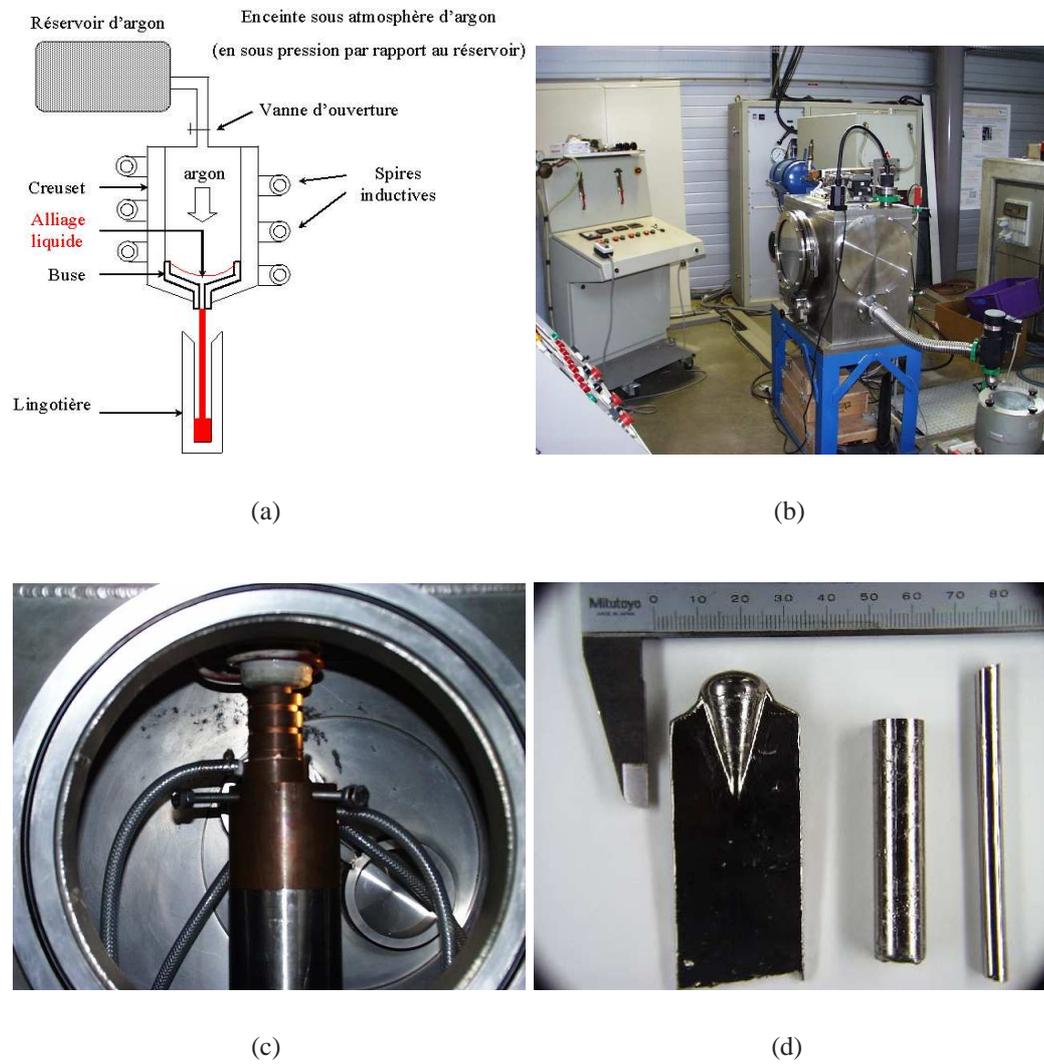


FIG. 2.1: a) schéma du dispositif d'injection, b) photo du dispositif d'injection c) photo de la buse et de la lingotière, disposées pour l'injection d) exemple d'échantillons élaborés (plaque et cylindres).

2.2 Caractérisation

Différentes techniques de caractérisation ont été utilisées. Elles permettent de s'assurer du caractère amorphe des échantillons élaborés, de connaître leurs températures caractéristiques (T_g et T_x), et d'obtenir des informations sur la cristallisation. Les principales techniques utilisées ont été la calorimétrie différentielle à balayage (DSC), la diffraction des rayons X et des neutrons et dans une moindre mesure la microscopie électronique en transmission.

2.2.1 Calorimétrie différentielle

La calorimétrie différentielle à balayage (DSC) repose sur la comparaison des flux de chaleur ou des températures entre une référence inerte (cf. figure 2.2) (ici un porte échantillon vide) et un échantillon à caractériser qui subit des transformations de phase exo- ou endothermiques. Dans le cas des verres ces mesures permettent de déterminer les températures de transition vitreuse (endothermique) et de cristallisation (exothermique) des verres pour différentes vitesses de chauffe et, pour des maintiens isothermes, de déterminer la cinétique de cristallisation à une température donnée. Il est aussi possible d'évaluer le taux de cristallisation. En première approximation, la fraction cristallisée f_c est égale à :

$$f_c = 1 - \frac{H_{restant}}{H_{total}} \quad (2.1)$$

où $H_{restant}$ est l'enthalpie de cristallisation de l'échantillon partiellement cristallisé et H_{total} l'enthalpie totale de cristallisation. Cette hypothèse est délicate dès lors que la cristallisation possède plusieurs pics, et suppose par ailleurs une enthalpie de cristallisation constante tout au long du processus de cristallisation, c'est-à-dire, notamment, une cristallisation à composition constante. Il faut avoir conscience de ces restrictions dans la suite de l'étude lorsque sera évoqué le taux de cristallisation mesuré par DSC.

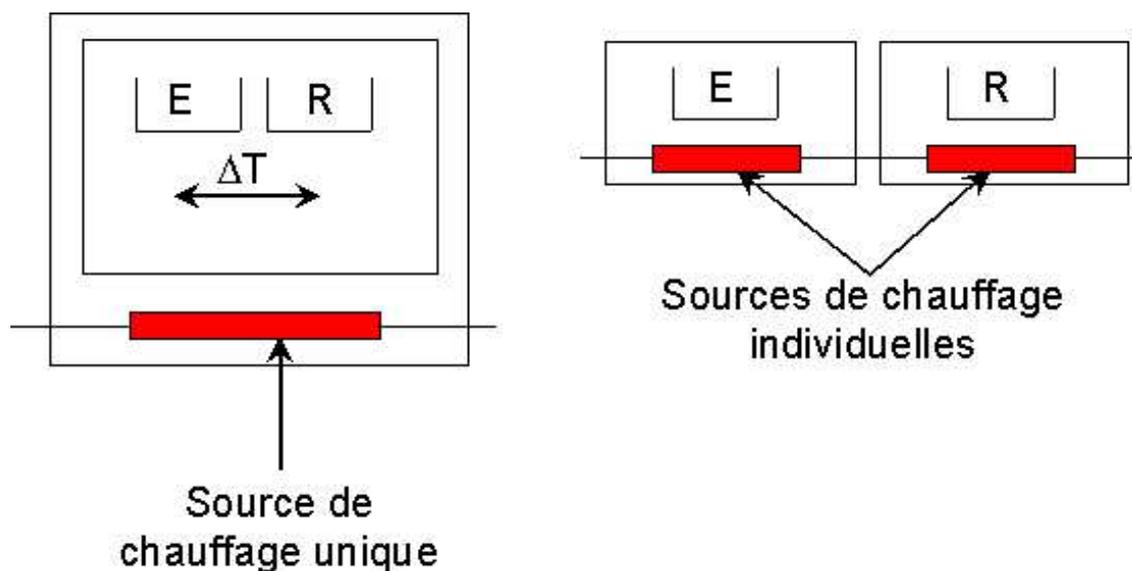


FIG. 2.2: Schéma de principe de la DSC. Il existe deux types de DSC. Le premier type est la DSC à flux de chaleur (à gauche sur la figure), où échantillon et référence sont dans la même enceinte alimentée par la même source de chaleur. Les changements de capacité calorifique ou d'enthalpie de l'échantillon E entraînent une différence de température relative entre la référence et l'échantillon qui sont enregistrées. Il est possible de remonter aux variations d'enthalpie par des expériences de calibration. Le deuxième type de DSC (à droite) est la DSC à compensation de puissance, pour laquelle échantillon et référence sont dans des enceintes séparées, dotées de système de chauffe autonome. Dans ce cas, la température de l'échantillon est maintenue égale à celle de la référence en faisant varier la puissance des fours ; l'énergie requise pour ce faire est une mesure des variations d'enthalpie ou de capacité calorifique relatives entre référence et échantillon.

Les essais à vitesse de chauffe constante pour être quantifiés doivent être corrigés en tenant compte d'une ligne de base en raison de la dérive de la cellule. Cette ligne de base est déterminée par un deuxième balayage à la même vitesse de chauffe après que l'échantillon ait subi la cristallisation : cette mesure est retranchée du premier balayage.

Les mesures isothermes doivent elles aussi être corrigées d'une ligne de base qui est une valeur constante, théoriquement, tout au long de la mesure. En pratique, on note une très légère dérive linéaire avec le temps, qui doit être également corrigée.

Les expériences de DSC ont été menées dans trois laboratoires : au CRETA (Grenoble), à l'université Eötvös de physique de Budapest, et au LTPCM (Grenoble). Au CRETA, l'installation de DSC est un appareil Netzsch DSC 404 S, à l'université de Budapest un montage Perkin-Elmer DSC 2C, et au LTPCM un Perkin Elmer *Diamond DSC*.

2.2.2 Diffraction des rayons X

Les mesures de diffraction X sur le matériau renseignent sur son état structural : l'absence de pics de Bragg et la présence d'anneaux de diffusion correspondent à l'état amorphe. Le spectre de diffraction d'un amorphe présente en effet plusieurs bosses - les anneaux de diffusion - liées à l'ordre à courte distance au sein du matériau. Par ailleurs, lorsque se produit la cristallisation, le spectre de rayons X permet d'obtenir des renseignements sur la nature des phases qui se forment (leur cristallographie et leurs paramètres de maille) et sur leur taille de grain (largeur des pics). Nos mesures de diffraction ont été conduites au CRETA, au LTPCM et au CMTC. Les mesures effectuées ont été des scans θ - 2θ .

L'appareillage du LTPCM est une anode tournante en cuivre (longueur d'onde 1,54 Å) utilisant un monochromateur graphite. L'échantillon est disposé sur le cercle ϕ d'un montage 4 cercles Huber (cf. figure 2.3) et, dans notre cas, un détecteur ponctuel est utilisé pour acquérir le spectre de diffraction. L'ensemble est piloté par le logiciel SPEC.

Les mesures effectuées au CRETA ont permis de s'assurer systématiquement de l'état amorphe des échantillons élaborés. Elles ont été menées sur un appareil Philips $\theta/2\theta$ à tube en cuivre.

Enfin, les mesures conduites au CMTC l'ont été sur des diffractomètres SIEMENS D500, goniomètre $\theta/2\theta$ et ont servi à une caractérisation structurale des matériaux ainsi qu'à l'identification des phases cristallisées et à la détermination de leurs paramètres de maille.

2.2.3 Diffraction des neutrons

La diffraction de neutrons possède l'avantage de pouvoir sonder un plus grand volume de matière que la méthode des rayons X ce qui permet de contrôler une large partie du volume d'un échantillon. Par contre, le dispositif de diffraction de neutron utilisé ici ne permet pas de détecter

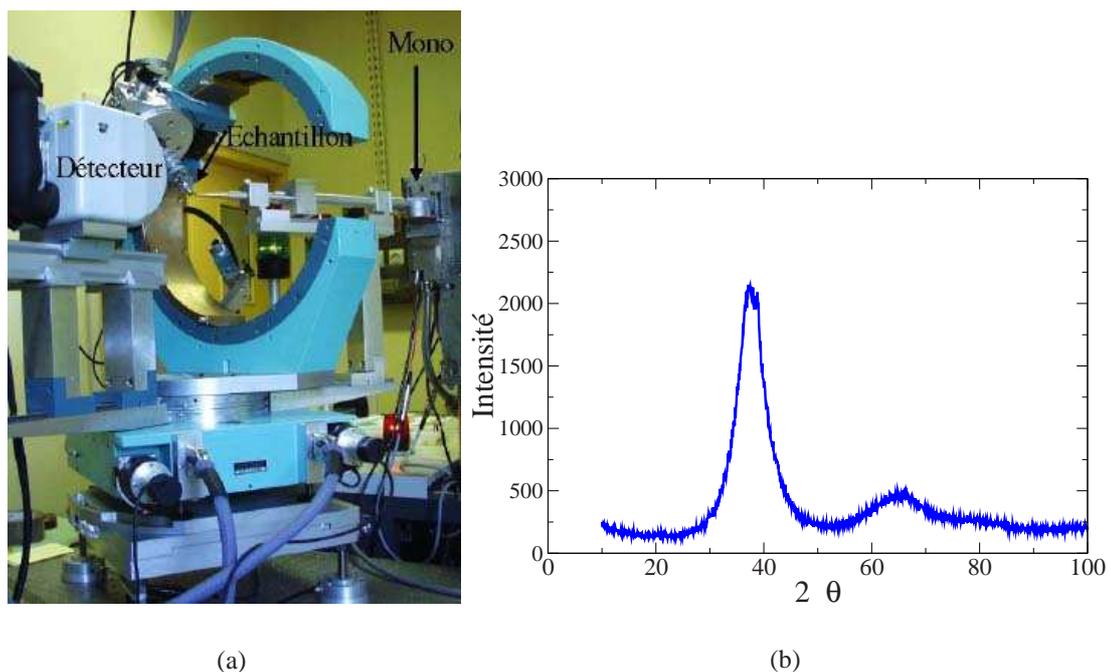


FIG. 2.3: a) montage de diffraction des rayons X du LTPCM. Le détecteur installé (sur la gauche) est une caméra CCD qui n'a pas été utilisée pour ces travaux b) courbe intensité vs 2θ type pour un matériau amorphe obtenu sur ce dispositif expérimental : le spectre de rayons X ne présente aucun pic de Bragg.

des cristaux de taille typiquement inférieure à 20 nm.

Les essais de diffraction de neutrons ont été réalisés sur le diffractomètre D1B de l'Institut Laue-Langevin (ILL) de Grenoble, qui est équipé d'un détecteur de 400 cellules sensibles à la position, couvrant un angle 2θ de 80° et permettant d'enregistrer un spectre toutes les cinq minutes. La longueur d'onde utilisée est $2,524 \text{ \AA}$.

Deux types de mesures ont été réalisées : les premières à température ambiante pour s'assurer du caractère amorphe des échantillons élaborés et les secondes étaient des mesures de cristallisation *in situ* qui permettent de suivre l'apparition des phases cristallines ainsi que leur nature.

Pour les mesures *in situ*, deux types de parcours thermiques ont été suivis (cf. figure 2.4). Le premier, qualifié de rapide, consiste en une montée à 2 K.min^{-1} depuis la température ambiante jusqu'à 1020 K et l'autre, qualifié de lent, suit initialement la même vitesse de montée en température avec des maintiens d'une durée de 2 heures à 655, 675, 695, 715 et 775 K, c'est-à-dire de part et d'autre de la transition vitreuse pour cette vitesse de montée en température et au voisinage du premier pic de cristallisation, dans le cas de nos verres.

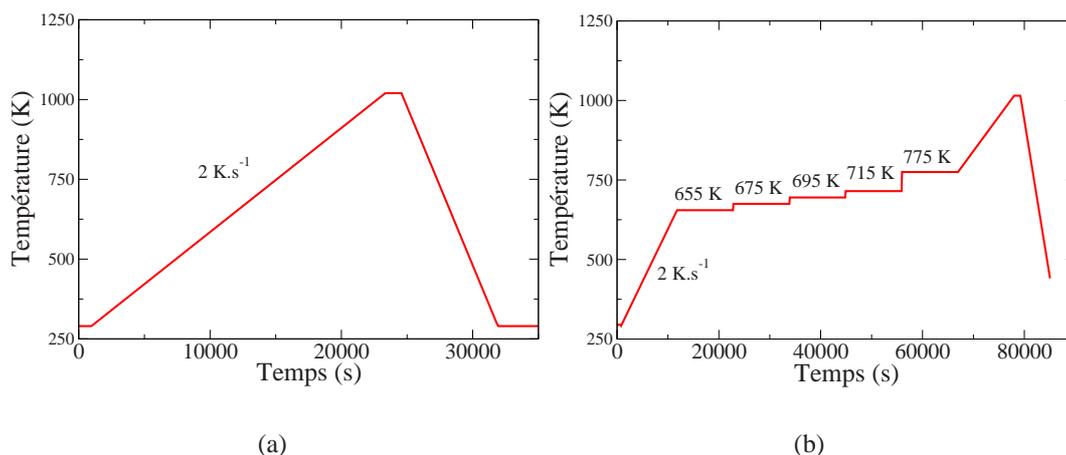


FIG. 2.4: a) et b) représentent les deux parcours thermiques suivis lors des expériences de diffraction de neutrons in situ. La vitesse de montée est de 2 K.min^{-1} dans les deux cas. Pour l'essai le plus lent (celui incluant des paliers) les températures sont situées de part et d'autre de la température de transition vitreuse pour cette vitesse de montée et jusqu'à une température supérieure au deuxième pic de cristallisation de ces verres. Les températures des paliers sont indiquées sur la figure b.

2.2.4 Microscopie électronique

La microscopie électronique en transmission a été utilisée pour caractériser l'état amorphe et surtout partiellement cristallisé après traitement en DSC ou après essais mécaniques. Cette technique de caractérisation permet d'avoir accès à la forme des cristaux, à leur taille et donne une idée de l'homogénéité de la cristallisation. En outre, elle est beaucoup plus sensible que la diffraction de rayons X et permet d'observer des cristaux de taille inférieure à 10 nm, ce que ne peuvent pas réaliser les mesures de diffraction X ou de neutrons.

Le microscope utilisé est un modèle JEOL 3010 300 kV. Les échantillons sont découpés en tranches d'environ $100 \mu\text{m}$ d'épaisseur puis percés par bombardement ionique d'argon dans un appareil pips Gatan modèle 691 en mode "top top" sous une tension de 4 V.

2.3 Essais mécaniques

Deux types d'essais mécaniques ont été conduits : des essais de compression (menés au GPM2) ainsi que des essais de frottement intérieur (menés à l'EPFL, au sein du laboratoire IPMC).

2.3.1 Compression

Les essais de compression ont été préférés aux essais de traction en raison de leur plus grande facilité de mise en œuvre puisqu'il n'y a pas de risque de rupture sur d'éventuelles bulles ou cris-

tallites primaires contenues dans le matériau, et la hauteur de l'échantillon diminuant pendant la déformation, il est plus aisé d'assurer l'homogénéité thermique tout au long de l'essai. En outre, ils consomment moins de matériau, aspect non négligeable en raison de la quantité de matière produite, et l'usinage des éprouvettes est plus simple que celui des éprouvettes de traction. Toutefois, les essais de compression, malgré leur simplicité apparente, présentent des difficultés, notamment liées au frottement des mors sur les échantillons. Cela peut se manifester par un aspect en barillet des échantillons au cours de la déformation.

Les éprouvettes de compression ont été usinées dans des barreaux amorphes de 5,5 mm de diamètre par la société Outillex à l'aide d'un tour à commande numérique CN TRANSMAB 500. Des sillons en forme de spirale ont été tracés par électro-érosion sur les faces parallèles supérieure et inférieure des éprouvettes de compression, afin de permettre une meilleure lubrification en cours de compression. Les éprouvettes sont de forme cylindrique, d'une hauteur de 8 mm et d'un diamètre de 5 mm.

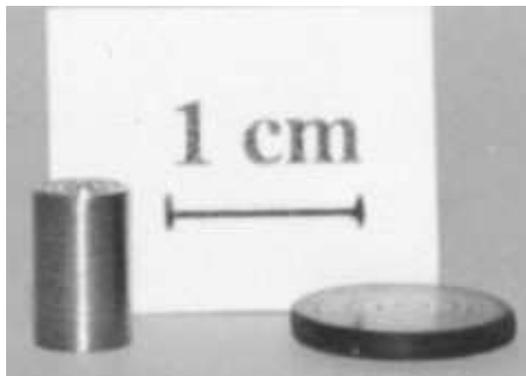


FIG. 2.5: A gauche : éprouvette de compression, à droite, une éprouvette ayant été déformée. On distingue sur la surface supérieure la spirale creusée afin de favoriser la lubrification en cours de déformation.

Les essais de compression ont été conduits sur une machine ADAMEL DY 26 de 100 kN pilotée par ordinateur.

Des essais à vitesse constante de déformation, des sauts de vitesse de déformation ainsi que des essais de relaxation ont été effectués. L'éprouvette et les mors de compression étaient contenus dans un four à lampes qui autorise une montée en température à la vitesse de 10 K/min. Les mesures de température se faisaient par deux thermocouples situés à l'intérieur des mors supérieurs et inférieurs, à quelques mm de la surface. L'un des deux thermocouples servait également à la régulation de la température. La mesure précise de la température de l'échantillon ainsi que la régulation de la température du four n'ont toutefois pas été sans poser quelques problèmes : lors de la première campagne d'essais de compression, la température du four oscillait de deux degrés environ autour de la température de consigne, pendant une durée variant de une à trois minutes avant de se stabiliser, ce qui se traduit par des oscillations de la contrainte de quelques MPa sur les

courbes de compression. En outre, le four avait tendance à dériver (augmentation de la température) au cours de l'essai, d'environ deux à trois degrés en une demi-heure.

Les essais ont été conduits dans l'intervalle de transition vitreuse (entre 673 et 703 K), intervalle déterminé par DSC pour une vitesse de montée en température de 10 K/min. Les vitesses de déformation utilisées sont comprises entre $2,5 \times 10^{-4}$ et $5 \times 10^{-3} \text{ .s}^{-1}$.

Enfin, il faut noter que différentes campagnes d'essais menées sur le même verre, mais issues de différentes coulées, n'ont pas produit des résultats totalement reproductibles. Si le comportement général des verres a bien été toujours le même - comme par exemple la présence d'*overshoots* pour les mêmes vitesses de déformation aux mêmes températures, etc. - les niveaux de contrainte ont pu varier de 30 à 60 MPa pour une même vitesse de déformation et une même température. Cela pourrait s'expliquer par une différence de réglage du four d'une série d'essais à l'autre, toutefois de telles différences de niveau de contrainte ont été observées lors d'une même série d'essais portant sur deux coulées différentes : il semble alors plus probable que ces différences de niveau de contrainte soient à attribuer à une dispersion de la structure des verres avec leur élaboration, que ni la diffraction des rayons X ni la DSC n'ont pu mettre en évidence.

2.3.2 Frottement intérieur : pendule de torsion

Principes généraux

Le frottement intérieur d'un matériau est sa capacité à dissiper l'énergie mécanique en chaleur, même aux petites déformations, supposées se produire dans le domaine élastique. Les mesures du frottement qui ont été réalisées se font à l'aide d'un pendule de torsion. Il s'agit alors d'imposer une sollicitation cyclique en déformation de la forme : $\gamma = \gamma_0 \sin \omega t$, avec des amplitudes très petites.

Pour un matériau purement élastique (qui obéit à la loi de Hooke : $\tau = G\gamma$) la contrainte est également sinusoïdale de même fréquence et en phase avec la déformation : $\tau = G\gamma_0 \sin \omega t$. Pour un matériau purement visqueux ($\tau = \eta\dot{\gamma}$), la contrainte a toujours la même fréquence que la déformation mais est en quadrature de phase : $\tau = \eta\omega\gamma_0 \sin(\omega t + \pi/2)$

Le cas des verres est intermédiaire : on parle de matériau viscoélastique. Dans ce cas la contrainte présente un déphasage compris entre 0 et $\pi/2$, noté ϕ , appelé angle de perte : $\tau = \eta\omega\gamma_0 \sin(\omega t + \phi)$. La contrainte peut alors être considérée comme formée de deux composantes : l'une ($\tau_0 \cos \phi$) en phase avec la déformation et l'autre ($\tau_0 \sin \phi$) en quadrature avec la déformation. On peut alors définir deux modules : le module de stockage, noté G' ($G' = \frac{\tau_0}{\gamma_0} \cos \phi$) qui correspond à l'énergie emmagasinée dans l'échantillon sous forme élastique, et le module de perte, noté G'' ($G'' = \frac{\tau_0}{\gamma_0} \sin \phi$) qui caractérise l'énergie mécanique dissipée par l'échantillon.

Il est possible d'utiliser une notation complexe pour faciliter ce type de représentation. Dans ce cas, une sollicitation en déformation s'écrit : $\gamma^* = \gamma_0 e^{i\omega t}$, d'où une réponse : $\tau^* = \tau_0 e^{i\omega t + \phi}$ et un module complexe : $G^* = \frac{\tau^*}{\gamma^*} = G' + iG''$ (G' peut aussi être appelé module réel et G'' module

imaginaire).

Présentation du dispositif expérimental

Les expériences de frottement intérieur ont été réalisées à l'Institut de Physique de la Matière Complexe (IPMC) de l'Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne (EPFL), à l'aide d'un pendule de torsion (figure 2.6) nommé LUTH. Les éprouvettes sont des parallélépipèdes de dimensions $60 \times 4 \times 1 \text{ mm}^3$ découpés par électroérosion dans des plaques de 3 mm d'épaisseur.

Le couple de torsion est créé par l'interaction entre un aimant et des bobines d'Helmoltz parcourues par un courant sinusoïdal. Il est transmis par l'intermédiaire d'une tige verticale de forte rigidité fixée à l'extrémité supérieure de l'échantillon. La déformation est mesurée par un système optique. Le matériau se trouve dans une enceinte isolée des vibrations par un système de suspension pneumatique. Un système de pompage est raccordé à cette enceinte ; il permet d'atteindre un vide de 10^{-6} torr. Les mesures sont faites dans une atmosphère de 5 torr d'hélium. L'échantillon est placé dans un four fabriqué à partir de la technologie THERMOCOAX et peut également être refroidi à l'azote liquide, ce qui permet un bon contrôle des vitesses de chauffe comme de refroidissement. La température de l'échantillon est déterminée en utilisant la température mesurée au niveau du four par un thermocouple et en corrigeant la différence de température entre le four et l'échantillon.

La déformation est mesurée à l'aide de la déflexion d'un faisceau laser sur un miroir (cf. figure 2.6) placé sur la tige de torsion. Le déplacement d du faisceau est mesuré grâce à une cellule photo-électrique. L'angle de torsion ϕ s'écrit alors :

$$\phi = \arctan\left(\frac{d}{2L}\right) \quad (2.2)$$

où L est la longueur du bras optique entre le miroir et la cellule. La déformation ε s'écrit donc :

$$\varepsilon = \frac{\beta}{\alpha} \frac{b\phi}{c} \quad (2.3)$$

où c est la longueur de l'échantillon, b son épaisseur et α et β des coefficients qui dépendent de la géométrie de l'échantillon.

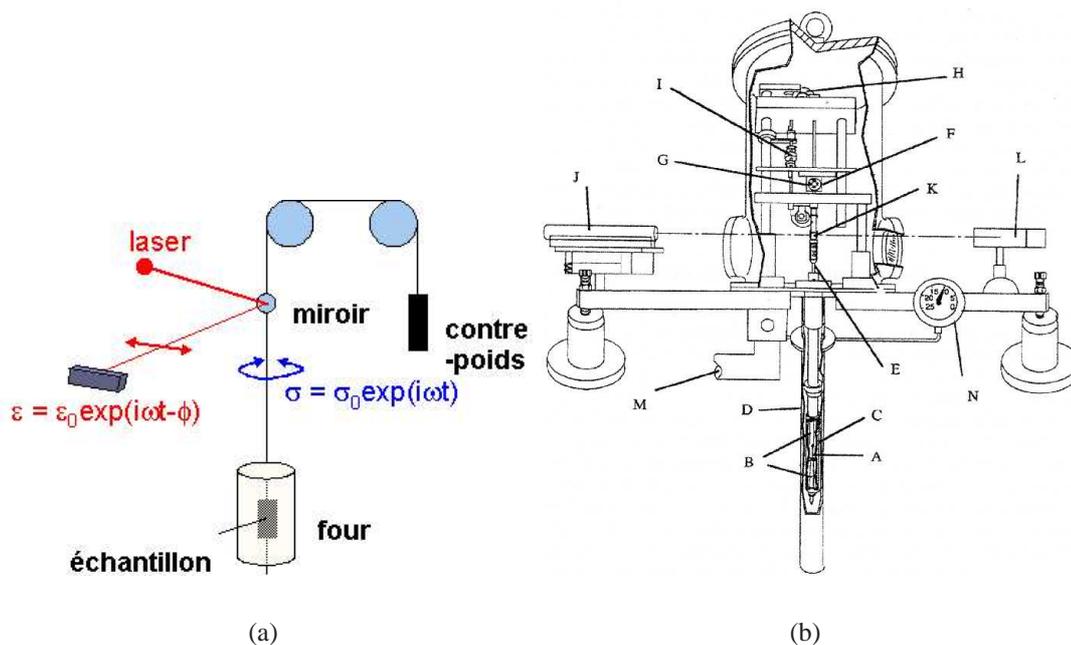


FIG. 2.6: a) schéma du principe des mesures de frottement intérieur en torsion. La contrainte σ est appliquée par l'intermédiaire de bobines électromagnétiques et la déformation ε résultante est mesurée par un système laser b) schéma du pendule de torsion en mode forcé (tiré de [Couteau 2004]) : A - échantillon, B - attaches, C - four, D - cryostat, E - tige rigide de torsion, F - bobines d'Helmholtz, G - aimants permanents, H - système de suspension, I - contre-poids, J - laser, K - miroirs, L - cellule photo-électrique linéaire, M - raccord au système de pompage, N - jauge de pression type Bourdon

2.3.3 Frottement intérieur : flexion de lame haute fréquence

La technique de flexion de lame à haute fréquence permet une mesure précise du module d'Young. Une lame de longueur l et d'épaisseur b est fixée par des fils d'acier à ses deux noeuds de vibration du mode fondamental. Une électrode placée au centre de la lame forme un condensateur avec celle-ci. En appliquant une tension alternative haute fréquence à ce condensateur, la lame est excitée à sa fréquence de résonance. Un système de modulation-démodulation de fréquence permet d'exciter en permanence la lame. Lorsque l'excitation est coupée, le signal électrique sortant du démodulateur donne la fréquence de résonance de la lame et la mesure de la décroissance des oscillations libres donne le décrément logarithmique. La fréquence de résonance f_r permet alors de déterminer le module d'Young grâce à l'équation suivante [Vittoz et al. 1963] :

$$E = \frac{0,947\rho l^4 f_r^2}{b^2} \quad (2.4)$$

où E est le module d'Young de la lame, b son épaisseur, l sa longueur et ρ sa densité.

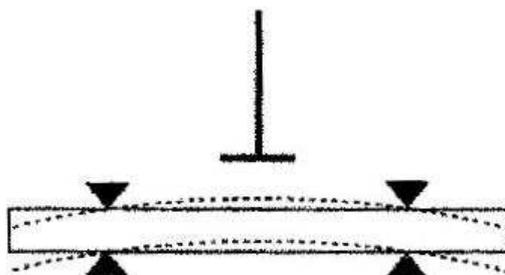


FIG. 2.7: Schéma du principe de fonctionnement des mesures de flexion de lame : la partie supérieure représente le point d'application de la tension, l'échantillon parallélépipédique est fixé en deux points qui sont les noeuds de son mode de vibration fondamental (tiré de [Couteau 2004]).

Le frottement intérieur, lui, est donné par le décrément logarithmique, et s'écrit :

$$\tan \phi = \frac{1}{n\pi} \ln\left(\frac{A_i}{A_{i+n}}\right) \quad (2.5)$$

où A_i et A_{i+n} sont les amplitudes des i -ème et $i+n$ -ième oscillations.

Les mesures ont été effectuées à l'IPMC (EPFL) sur un dispositif dénommé XYLOPHONE. Le système de flexion haute fréquence est disposé dans un four à atmosphère contrôlée.

Bilan

Dans ce chapitre ont été introduites les techniques expérimentales utilisées tout au long de ce travail.

Tout d'abord les techniques d'élaboration des verres massifs. Elles font appel à la fusion des éléments métalliques dans un creuset froid sous atmosphère d'argon, puis à l'injection du préalliage dans un moule en cuivre refroidi à l'eau, toujours en présence d'argon. Ces techniques permettent de produire des échantillons avec deux géométries principales : plaque et cylindre, ces derniers ayant des diamètres de 5 mm. Les échantillons pour essais mécaniques ont été découpé au tour numérique et par électroérosion.

Puis ont été introduites les techniques de caractérisation. Tout d'abord la calorimétrie différentielle à balayage (DSC) qui permet une étude de la stabilité thermique des verres, la mesure de leurs températures caractéristiques lors d'un réchauffement, une évaluation de leur qualité structurale ainsi que du taux de cristallisation d'un échantillon.

Ensuite les techniques de diffraction, de rayons X et de neutrons, ont été introduites. Elles permettent toutes deux de caractériser la qualité structurale des verres produits et d'étudier leur cristallisation, *post-mortem* ou *in-situ*, respectivement. Enfin la microscopie électronique en transmission (MET) qui permet une caractérisation structurale des matériaux a été brièvement présentée.

Enfin ont été introduits les essais mécaniques. Tout d'abord les essais de compression, qui autorisent des mesures à vitesse de déformation constante, ou bien des essais de sauts de vitesse de déformation, ou bien encore de relaxation de contrainte. Ces mesures permettent une étude en viscosité et donnent accès au comportement plastique des verres. Ensuite, les mesures de frottement intérieur et de flexion de lame, à très faible amplitude de déformation, qui explorent principalement les propriétés élastiques et anélastiques des verres. La technique de flexion de lame haute fréquence permet notamment d'évaluer la variation du module d'Young des verres en fonction de la température.

Chapitre 3

Résultats expérimentaux

Dans ce chapitre sont présentés les résultats de différents essais réalisés tout au long de ce travail, à savoir tout d'abord l'étude de la stabilité thermique du matériau amorphe, essentiellement par des mesures de calorimétrie différentielle à balayage (DSC), qui permettent d'évaluer les températures caractéristiques des verres T_g et T_X , de caractériser la cinétique de cristallisation des différents verres, d'évaluer des taux de cristallisation, etc., ainsi que par des mesures de diffraction de neutrons *in-situ* et de rayons X. Puis sont introduits les essais de compression (auxquels seront couplés des essais de caractérisation post-mortem (microscopie électronique, diffraction des rayons X, DSC)), essais qui se divisent en deux catégories : essais à vitesse de déformation constante et essais de sauts de vitesse de déformation.

3.1 Stabilité thermique et cristallisation

3.1.1 DSC : essais à différentes vitesses de chauffe

Les mesures de DSC à vitesse de chauffe constante permettent de déterminer les valeurs de T_g et de T_X . A partir d'essais à différentes vitesses de chauffe, il est possible d'évaluer l'énergie d'activation des phénomènes de cristallisation et de transition vitreuse par une analyse de Kissinger.

Les thermogrammes types obtenus pour les nuances D et J sont présentés figure 3.1. Ils montrent les différences dans le processus de cristallisation pour chacune des familles de composition qui s'effectue avec un ou deux pics exothermiques. Les valeurs de T_{g2} et T_X déterminées par ces essais sont regroupées dans le tableau 3.1.

La famille de composition J présente deux pics de cristallisation (T_{X1} et T_{X2}) alors que la famille D n'en présente qu'un seul. Le premier pic, dans le cas de la nuance J, réduit nettement la zone de liquide surfondu ce qui amoindrit la stabilité structurale du verre. Ceci apparaîtra clairement dans les mesures isothermes.

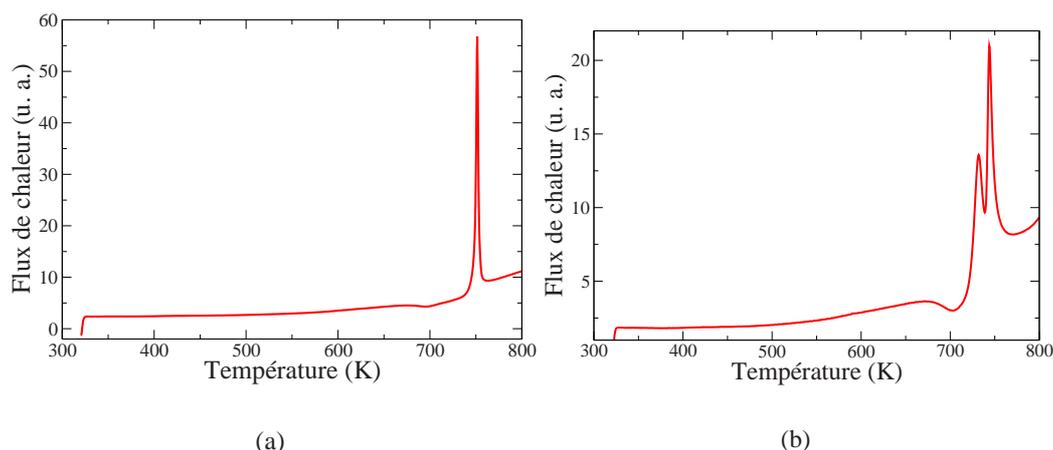


FIG. 3.1: a) DSC d'un verre D' : il n'existe qu'un pic de cristallisation b) pour un verre J' : il existe deux pics de cristallisation.

Verre	T_{g2} (K)	T_{X1} (K)	T_{X2} (K)	ΔT (K)
D'	659	761	-	102
D''	663	745	-	82
J'	663	722	739	59

TAB. 3.1: Températures caractéristiques des verres D', D'' et J' pour une vitesse de chauffe de 8 K/min.

Des mesures de DSC réalisées à différentes vitesses de chauffe permettent d'évaluer l'énergie d'activation des différents pics d'un thermogramme par une analyse de Kissinger. C'est ce qui a été réalisé pour le verre D'' en effectuant des mesures à 2, 8, 16 et 32 K/min. L'analyse de Kissinger est fondée sur la relation de Johnson-Mehl-Avrami et amène la relation suivante, entre l'énergie d'activation d'un pic et la vitesse de chauffe α :

$$\ln \left(\frac{\alpha}{T_p^2} \right) = \ln C - \frac{E}{R.T_p} \quad (3.1)$$

où T_p est la température du pic (fonction de α) et E est l'énergie d'activation du pic. Cette énergie d'activation contient les énergies d'activation des termes de nucléation et des termes de croissance. Le pic de cristallisation de la nuance D'' présente une énergie d'activation apparente de 4,4 eV (cf. figure 3.2). Dans le cas de verres $Zr_{41}Ti_{14}Cu_{12.5}Ni_{10-x}Fe_xBe_{22.5}$ ([Zhuang et al. 1999]), l'énergie d'activation du pic de cristallisation varie entre 4,92 et 6,26 eV (elle augmente avec la teneur en fer). Dans le cas d'un verre $Zr_{55}Cu_{30}Al_{10}Ni_5$, Liu et al ([Liu et al. 2002]) trouvent pour l'énergie d'activation du pic de cristallisation une valeur d'environ 2,38 eV.

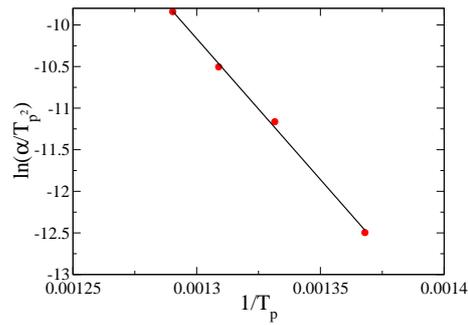


FIG. 3.2: Tracé de Kissinger pour le pic de cristallisation de la nuance D''. Energie d'activation : 4,4 eV.

3.1.2 DSC : mesures isothermes

La cristallisation à température constante a aussi pu être caractérisée en DSC par des mesures isothermes à quatre températures différentes pour le verre D'' (figure 3.3) après une montée rapide à la température d'isotherme (320 K/min). De ces mesures on peut déduire une évaluation de $x(t)$, la fraction cristallisée en fonction du temps en écrivant (les limites de cette approximation ont été discutées dans la partie calorimétrie différentielle du chapitre Techniques Expérimentales) :

$$x(t) = \frac{\int_0^t h(t) dt}{H_0} \quad (3.2)$$

où $h(t)$ est le flux de chaleur à l'instant t et H_0 l'enthalpie totale du pic de cristallisation (on a $H_0 = \int_0^\infty h(t) dt$).

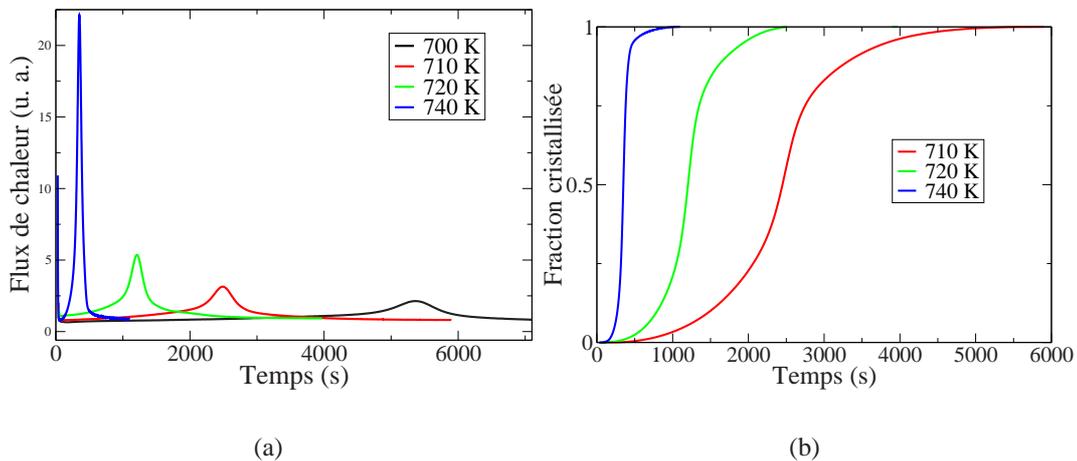


FIG. 3.3: (a) Isothermes pour le verre D'' avec montée à 320 K/min, (b) évolution de la fraction cristallisée déduite des mesures présentées en a).

Liu et al. ([Liu et al. 2002]) trouvent pour le verre $Zr_{55}Cu_{30}Al_{10}Ni_5$ une cinétique relativement similaire avec celle trouvée ici pour le même $T/T_{g1} \approx 1,06$, soit un taux de cristallisation de 90 %

atteint en environ 500 s (à comparer avec la figure 3.3.b, courbe à 710 K).

L'énergie d'activation de la cristallisation E peut aussi être évaluée par des mesures isothermes à différentes températures. Si l'on écrit que t_x est le temps nécessaire à une certaine température T pour que la fraction transformée soit égale à x , à partir de l'équation JMA, il vient immédiatement :

$$t_x = K \exp\left(-\frac{E}{nRT}\right) \quad (3.3)$$

où K est une constante, n l'exposant d'Avrami et les autres paramètres ont leur sens habituel. Cette valeur d'énergie d'activation ne peut toutefois pas se comparer directement à celle obtenue par la méthode de Kissinger dans le cas où la cristallisation ne se fait pas à composition constante.

En utilisant le temps pour lequel le matériau est cristallisé à 30 % ($t_{x=0,3}$) pour les trois températures 710, 720 et 740 K, on trouve une énergie d'activation apparente de 2,7 eV. Cette énergie doit encore être multipliée par l'exposant d'Avrami n , d'après l'équation 3.3, ce qui conduit à des énergies d'activation extrêmement élevées, de l'ordre de 9 eV.

Une analyse un peu plus détaillée des résultats peut être faite en traçant $\ln(\ln(\frac{1}{1-x}))$ en fonction de $\ln(t)$, où x est la fraction cristallisée déduite des mesures de DSC et t le temps. Si le phénomène de cristallisation ne se réalise que suivant un seul mécanisme, ces courbes doivent être des fonctions affines de pente n (l'exposant d'Avrami) et d'ordonnée à l'origine $n \ln(k)$. Or (figure 3.4) ce tracé des résultats révèle l'existence d'un mécanisme de cristallisation plus complexe puisqu'au moins deux ou trois domaines peuvent être observés systématiquement, quelque soit la température de mesure. Pour la courbe à 720 K, par exemple, on a 1) $n \approx 3,2$, 2) $n \approx 7,58$, et 3) $n \approx 1,8$. De tels résultats ont été observés dans d'autres systèmes comme les ternaires Zr-Cu-Ni ([Wang et al. 2003a]) pour lesquels l'exposant d'Avrami local peut dépasser 6 ou bien le système Zr-Cu-Al ([Wei et al. 1998]) pour lequel l'exposant d'Avrami varie entre 1,5 et 3,5.

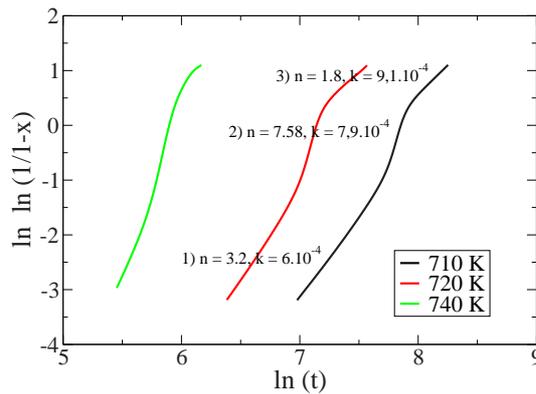


FIG. 3.4: Tracé de $\ln(\ln(\frac{1}{1-x}))$ vs $\ln(t)$ pour trois températures d'isothermes différentes (710, 720 et 740 K) avec montée rapide (320 K/min). Pour un mécanisme unique de cristallisation suivant la loi JMA ($x(t) = 1 - \exp(-kt^n)$), ces courbes devraient être des droites. Les valeurs de k et de n déduites des mesures ont été insérées pour la courbe à 720 K.

Ces résultats ne peuvent être interprétés simplement, d'une part car l'approche de Johnson-Mehl-Avrami implique l'existence d'un seul couple (n, k) , ce qui revient à dire que l'on devrait avoir des droites sur le graphe $\ln(\ln(\frac{1}{1-x}))$ vs $\ln(t)$ et, de plus, les valeurs $n > 4$ n'ont pas de sens physique clair.

Le traitement thermique que subissent les échantillons pendant un essai de compression a été reproduit en DSC, en utilisant une vitesse de chauffe de 10 K/min pour atteindre la température visée. Un tel traitement entraîne une cristallisation un peu plus rapide comme on peut le constater sur la figure 3.5 qui montre l'évolution de la fraction cristallisée en fonction du temps pour deux vitesses de montée en température.

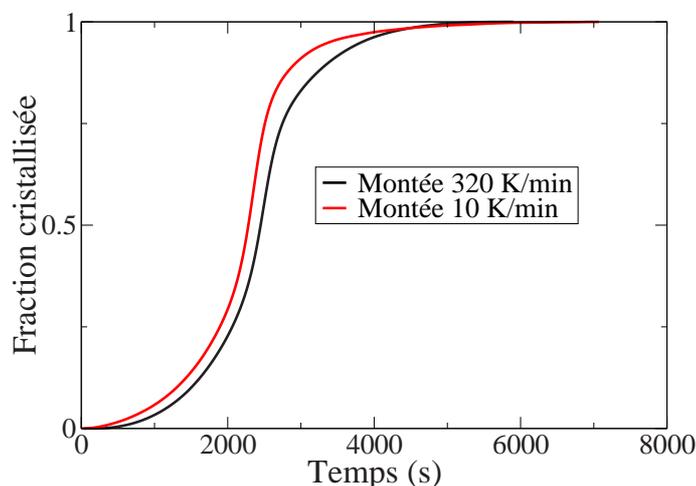


FIG. 3.5: Comparaison de l'évolution de la cinétique de cristallisation pour deux vitesses de chauffe différente : 320 K/min et 10 K/min : la vitesse de chauffe plus lente voit sa cinétique de cristallisation accélérer.

La comparaison des nuances D'' et J' révèle la plus grande stabilité thermique de la première, ce qui paraît normal eu égard à son plus grand domaine surfondu. Alors que ces deux nuances ont à peu près la même température de transition vitreuse, dans le cas d'une isotherme à 710 K avec une vitesse de chauffe de 10 K/min (figure 3.6), le maximum du pic de cristallisation pour la nuance D'' se situe à environ 2350 s contre seulement 400 s pour le premier pic de cristallisation dans le cas de la nuance J' : la cristallisation se produit beaucoup plus vite pour la composition J'.

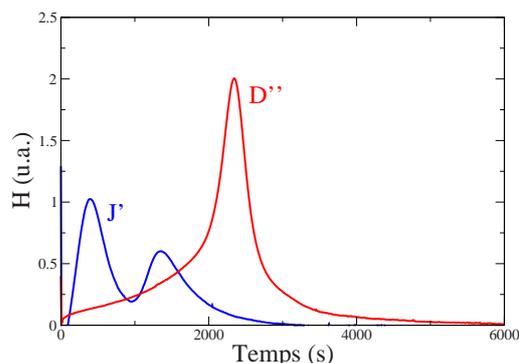


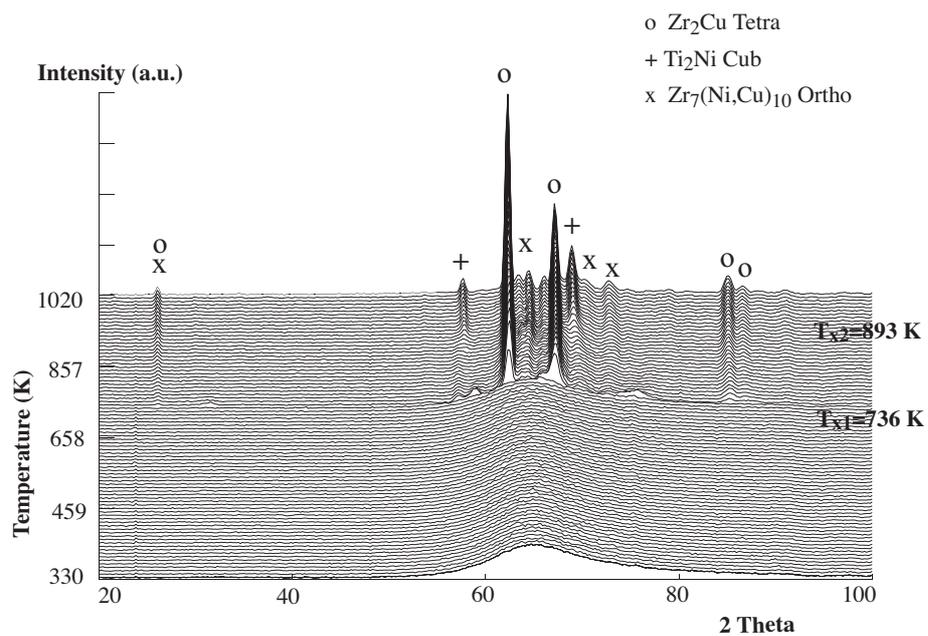
FIG. 3.6: Comparaison des isothermes à 710 K (vitesse de chauffe 10 K/min) entre les nuances D'' (en rouge) et J' (en bleu) : la nuance J' est nettement moins stable que la nuance D'' (la cristallisation démarre sans doute au cours de la montée en température).

3.1.3 Diffraction de neutrons *in situ*

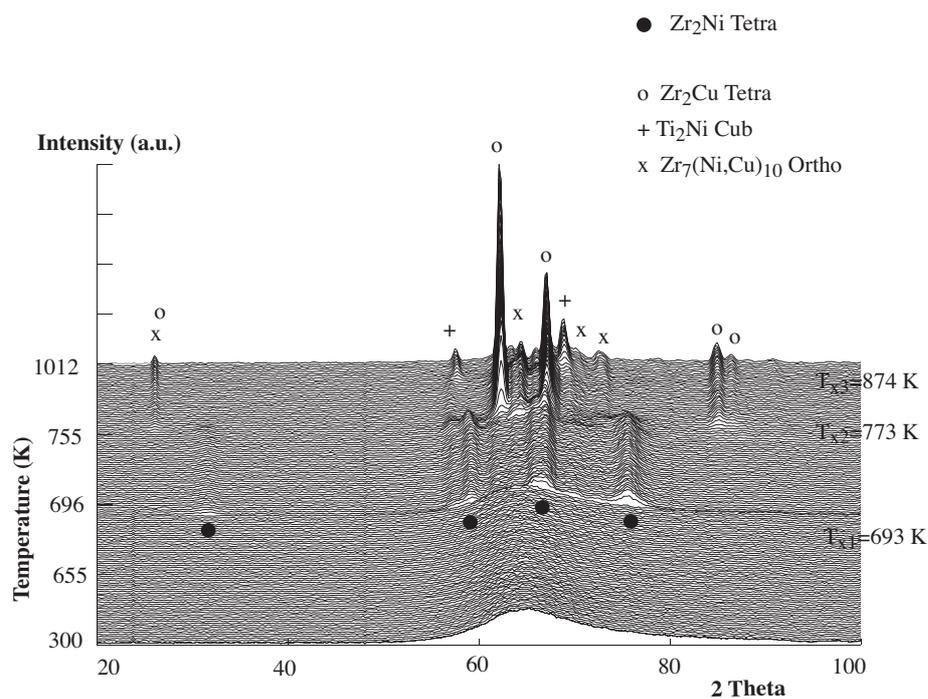
La cristallisation d'amorphes de composition Zr-Ti-Al-Cu-Ni proches de celles étudiées ici, a été menée par des mesures de diffraction de neutron *in-situ*, corrélées à la DSC (cf. [Soubeyroux and Claret 2001a;b]). Pour ces alliages, le parcours de cristallisation varie selon la teneur en Ti : pour une teneur de 2,5 % de Ti, une phase quasicristalline apparaît en premier, alors que pour une composition en Ti de 5 %, c'est une phase Zr_2Ni qui précipite la première, puis, ces deux phases étant métastables, Zr_2Cu ainsi que d'autres phases apparaissent à plus haute température.

La diffraction *in situ* des neutrons permet de suivre l'apparition des phases et de la corréler avec les pics observés en DSC. Les figures 3.7 et 3.8 présentent les résultats de ces mesures pour les nuances D'' et J'. On constate que le chemin de cristallisation de ces deux nuances est très différent. En effet, lors du traitement thermique "rapide" (comparer les figures 3.7.a et 3.8.a) (c'est à dire une chauffe à vitesse constante de $2 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$), la composition D'' cristallise directement sous une forme stable Zr_2Cu tétraédrique (le Zr pouvant être substitué par du Ti et le Cu par du Ni) ainsi que quelques phases minoritaires comme Ti_2Ni cubique et $Zr_7(Ni,Cu)_{10}$ alors que la composition J' forme tout d'abord une phase tétraédrique métastable Zr_2Ni qui se décompose ensuite en Zr_2Cu tétraédrique et $Zr_7(Ni,Cu)_{10}$ orthorhombique et Ti_2Ni cubique (cf.[Soubeyroux and Claret 2001b]).

Le traitement lent ne modifie pas le chemin de cristallisation de la nuance J' qui passe par les mêmes étapes au cours de sa cristallisation (comparaison des figures 3.8.a et b). Par contre la nuance D'', lors du traitement lent, passe par la phase intermédiaire tétraédrique métastable Zr_2Ni (différence entre les figures 3.7.a et b) qui se décompose à plus haute température en Zr_2Cu tétraédrique, pour aboutir à la même structure que lors du traitement rapide.

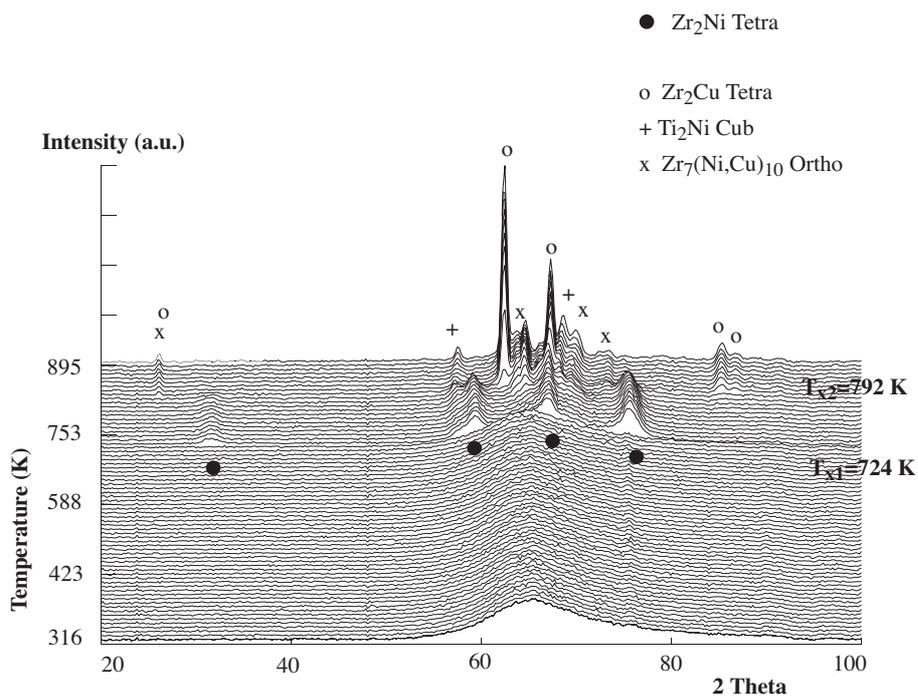


(a)

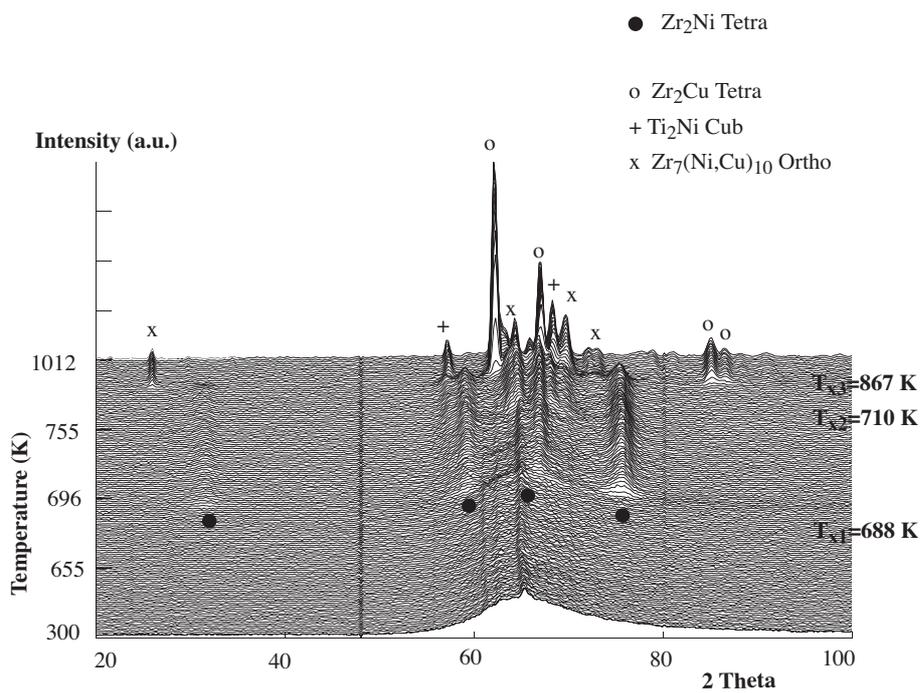


(b)

FIG. 3.7: Diffraction de neutrons *in situ* réalisée sur des échantillons de composition D". a) suivant le chemin thermique "rapide" b) suivant le chemin thermique "lent" (ces deux chemins thermiques ont été présentés au chapitre 2).



(a)



(b)

FIG. 3.8: Diffraction de neutrons *in situ* réalisée sur des échantillons de composition J'. a) suivant le chemin thermique "rapide" b) suivant le chemin thermique "lent".

3.2 Compression

3.2.1 Introduction

Les expériences de compression uniaxiale ont permis d'effectuer différents types d'essais : tout d'abord, les essais conventionnels, pendant lesquels la vitesse de déformation est maintenue constante du début à la fin de l'essai (ces essais ont été effectués sur les trois nuances (D', D'' et J') à trois ou quatre températures différentes), et ensuite des essais de sauts de vitesse de déformation, qui permettront d'évaluer les paramètres d'activation du matériau, sur les nuances D' et D''.

3.2.2 Essais à vitesse de déformation constante

Etat amorphe

Sur les trois nuances, des essais conventionnels ont été effectués à vitesse de déformation constante pour différentes températures. Les résultats pour les essais à $5 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ sont présentés figure 3.9. Le premier élément à noter est la très grande déformabilité des verres à ces températures : ils peuvent facilement être déformés jusqu'à plus de 100 %. Le deuxième point important est la très forte activation thermique de la contrainte d'écoulement : sur un intervalle de 20 K, la contrainte chute d'environ 200 MPa à 20 MPa, soit un facteur 10. On peut aussi noter l'apparition de petits *overshoots* pour les verres D' et J' déformés à 683 K (figure 3.9.a et c). Enfin, les courbes contrainte-déformation présentent, sur le plateau plastique, un écrouissage apparent significatif. Dans le cas du verre D', ce durcissement peut être dû à la friction des mors. En effet, en considérant une loi de frottement conduisant à une augmentation de la contrainte en fonction de la déformation de la forme :

$$\sigma = \sigma_0 \left[1 + \frac{\mu}{3\sqrt{3}} \frac{D_0}{H_0} \exp\left(\frac{3\varepsilon}{2}\right) \right] \quad (3.4)$$

où σ_0 est la contrainte d'écoulement initiale, μ le coefficient de frottement, D_0 le diamètre initial de l'éprouvette, H_0 sa hauteur initiale et ε la déformation, et en prenant $\mu \approx 0,2$ (ce qui est la valeur maximale à laquelle on puisse raisonnablement s'attendre pour le coefficient de frottement) le durcissement attendu est inférieur à 10 % de la contrainte initiale pour une déformation de 1. Par contre, les verres D'' et J' montrent des durcissements nettement plus importants et dont l'origine est difficile à établir.

Cristallisation et déformation

Pour les verres D'' et J', un durcissement important apparaît pour les essais à 703 K après une déformation d'environ 0,7 et 0,25 respectivement. En effet, ce durcissement s'explique par la

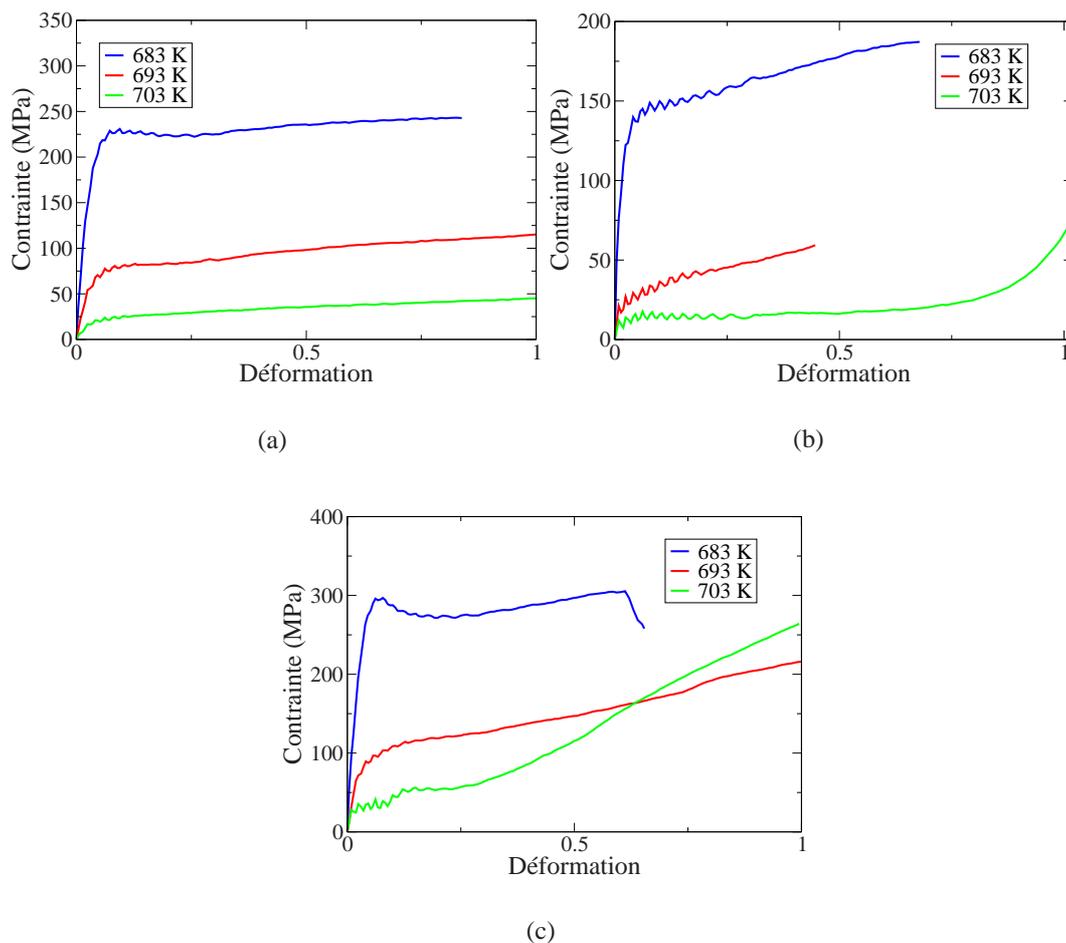


FIG. 3.9: Essais à vitesse de déformation constante ($5 \times 10^{-4} \text{.s}^{-1}$) pour les nuances D' (a), D'' (b) et J' (c). Les oscillations de la contrainte visibles au début des courbes correspondent aux oscillations de la température du four d'environ 2 K autour de la consigne avant de stabiliser.

crystallisation de l'échantillon en cours de déformation. Cette cristallisation partielle, dans le cas du verre D'', a été mise en évidence par des observations au MET qui révèlent une taille de grain de l'ordre de 15 à 30 nm (figure 3.10), des mesures de rayons X (figure 3.11.a) et des mesures de DSC qui montrent que le taux de cristallisation de l'échantillon en fin d'essai de compression vaut environ 60 % (ce taux est déduit de l'enthalpie de cristallisation de l'échantillon divisée par l'enthalpie de cristallisation d'un verre brut de coulée, comme cela a été présenté au chapitre 2). Cette valeur du taux de cristallisation est compatible avec le cliché de diffraction obtenu en MET présenté à la figure 3.10.c. On a pu rendre compte de l'effet durcissant de la cristallisation à l'aide du modèle de Brown et Clarke ([Brown and Clarke 1975]) qui repose sur la notion d'une contrainte retour exercée par des précipités indéformables sur une matrice en déformation plastique (cf. annexe D).

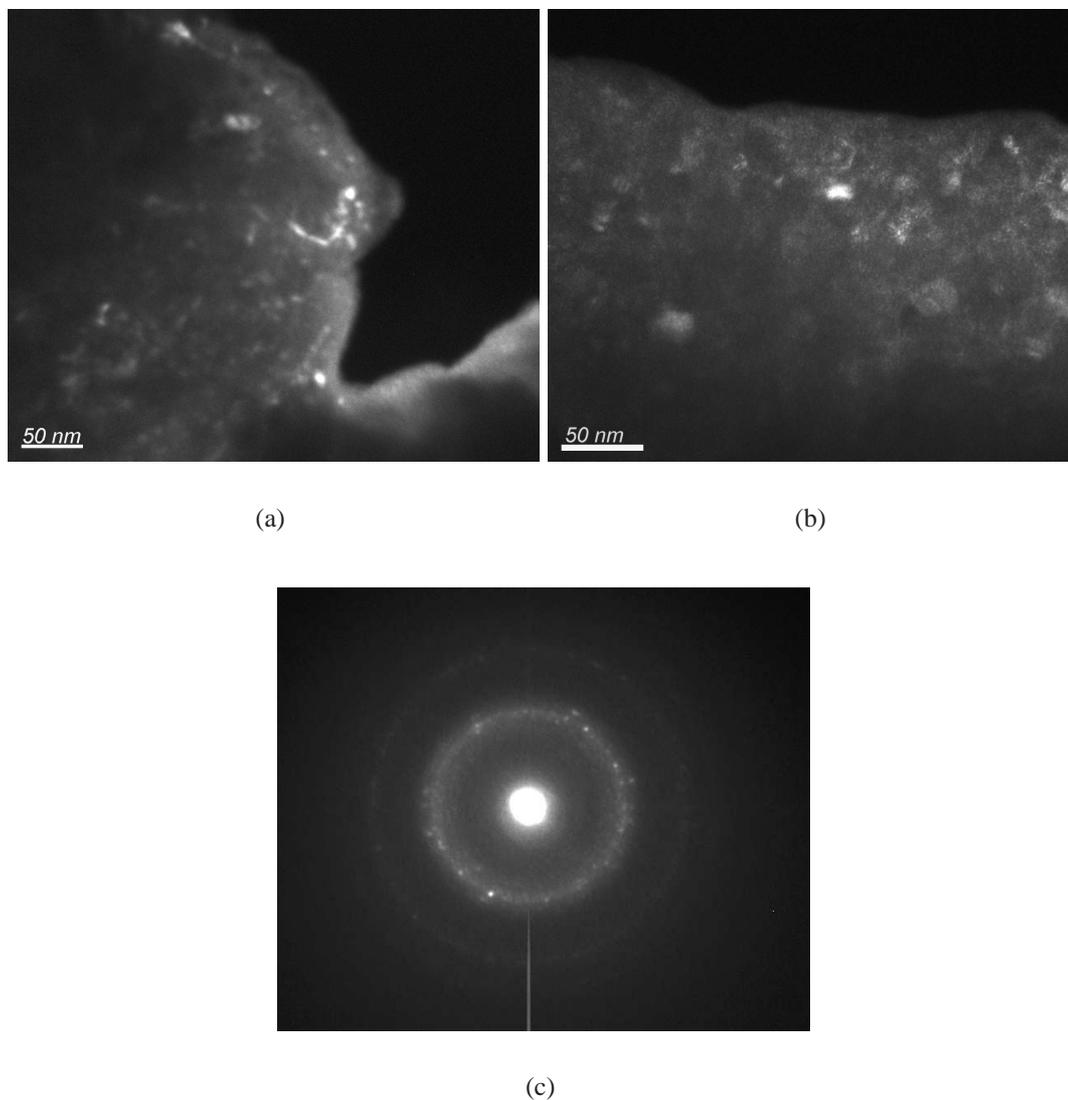


FIG. 3.10: a et b) images en champ sombre obtenues en microscopie électronique à transmission sur l'échantillon D'' durci en compression à 703 K : les cristaux ont une taille comprise entre 15 et 30 nm et semblent répartis de façon homogène dans tout l'échantillon c) est le cliché de diffraction de l'image a. On devine des cercles de diffusion du verre et on voit clairement les tâches de diffraction des nanocristaux. Ce cliché est compatible avec un taux de cristallisation d'environ 60 %.

Si la cristallisation d'un échantillon entraîne un fort durcissement de celui-ci, la déformation plastique semble avoir aussi un impact important sur la cristallisation de l'échantillon.

Les mesures de DSC ont permis d'évaluer le taux de cristallisation de l'échantillon de verre D'' déformé à 703 K à environ 60 %, alors que le taux attendu d'après des mesures de DSC ayant suivi le même parcours thermique est d'environ 6 % (cf. figure 3.12). La déformation plastique semble donc avoir, ici, accéléré fortement la cinétique de cristallisation de l'échantillon. Il convient toutefois de considérer ces résultats avec prudence, notamment en raison de l'incertitude qui peut exister sur les températures entre la température isotherme d'un échantillon de DSC et celle d'un échantillon déformé en compression...

La comparaison entre un échantillon D'' cristallisé à 720 K en DSC et l'échantillon durci en compression à 703 K montre une différence importante au niveau des spectres X (figure 3.11.b) : celui qui a été déformé possède deux pics de moins que l'échantillon cristallisé en DSC. Ce sont les pics de la phase Zr_2Ni tétraédrique. En outre, ces deux diagrammes de diffraction ont été indexés avec une phase Zr_2Ni cubique à grande maille (ici, 12,08 Å), phase approximante d'un quasicristal. Jusque là cette phase n'avait pas été observée lors de la cristallisation de cette nuance (D''), toutefois, une composition proche (notée F, cf. figure 1.9, p. 12 et [Soubeyroux and Claret 2001a]) "transite" par cette phase avant de cristalliser finalement sous une forme identique à celle des compositions J' et D''. Cette phase dite "big cube" a été rencontrée dans différentes compositions de verres base Zr au cours de leur cristallisation (cf. par exemple [Baricco et al. 2001] et [Li and Saida 2000]).

Cette comparaison semble indiquer que la déformation plastique favorise la formation d'une phase métastable "big cube", néanmoins ces deux essais n'ayant pas été réalisés aux mêmes températures, il conviendrait de confirmer cette hypothèse par des essais complémentaires.

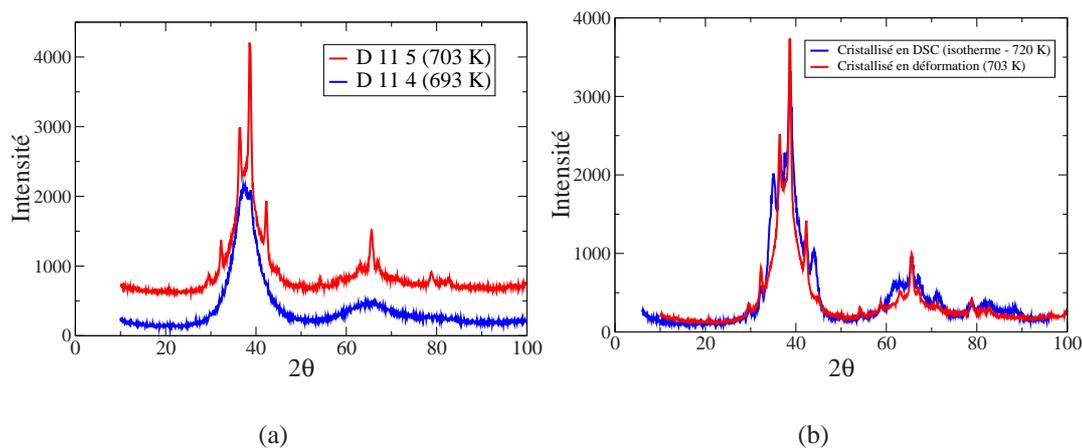


FIG. 3.11: Comparaison des diagrammes de diffraction de rayons X a) pour les échantillons D-11-4 (déformé à 693 K et n'ayant pas subi de durcissement anormal) et D-11-5 (déformé à 703 K et ayant subi un fort durcissement anormal). Ces mesures montrent que la cristallisation est responsable du durcissement intense de l'échantillon déformé à 703 K b) pour l'échantillon D-11-5 et un échantillon cristallisé en DSC à la température de 720 K : leurs spectres de diffraction montrent des différences, notamment l'échantillon cristallisé en compression ne présente pas de pic aux angles $2\theta = 35,2^\circ$ et $44,4^\circ$.

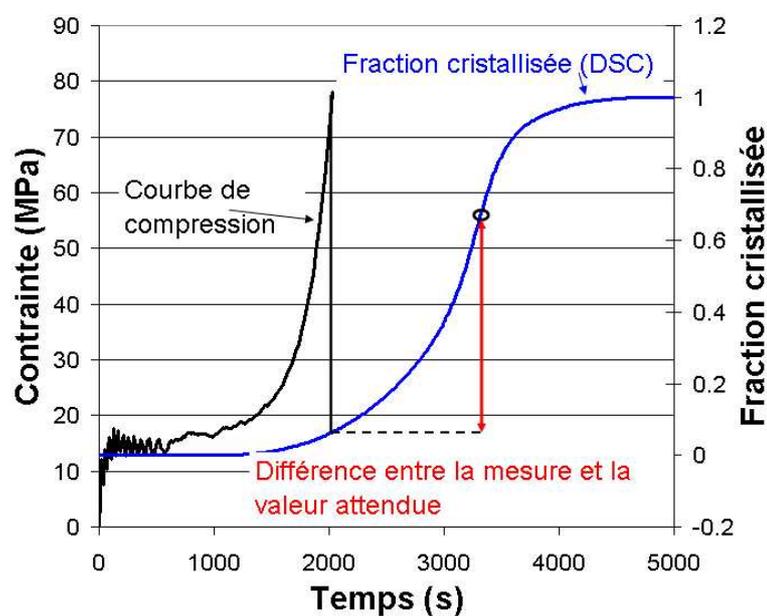


FIG. 3.12: Superposition de la courbe de compression de l'échantillon durci à 430°C et de l'évolution de la fraction cristallisée déduite des mesures de DSC pour la même vitesse de chauffe et un isotherme à la même température (430°C).

3.2.3 Sauts de vitesse

Les sauts de vitesse de déformation permettent d'évaluer la sensibilité à la vitesse de déformation ainsi que la variation de la viscosité en fonction de la vitesse de déformation.

Résultats

Les résultats pour les verres D' et D'' sont présentés sur la figure 3.13. Ces expériences n'ont pas été réalisées sur la nuance J' en raison de la présence d'une trop grande quantité de bulles dans les échantillons. Les essais de sauts de vitesse de déformation ont été réalisés pour des températures allant de 683 à 703 K sur les nuances D' et D'', et les vitesses de déformation utilisées sont : $2,5 \times 10^{-4}$, 5×10^{-4} , 1×10^{-3} , $2,5 \times 10^{-3}$ et $5 \times 10^{-3} \text{ .s}^{-1}$, sauf pour deux essais : le verre D' à 683 K a été déformée jusqu'à la vitesse maximale de $2,5 \times 10^{-3} \text{ .s}^{-1}$, et pour le verre D'' à 703 K, la séquence des vitesses de déformation a commencé à $5 \times 10^{-4} \text{ .s}^{-1}$, dans les deux cas en raison d'un niveau de contrainte respectivement trop haut ou trop bas.

On constate que des *overshoots* de contrainte apparaissent au fur et à mesure que la température d'essai diminue et que la vitesse de déformation augmente.

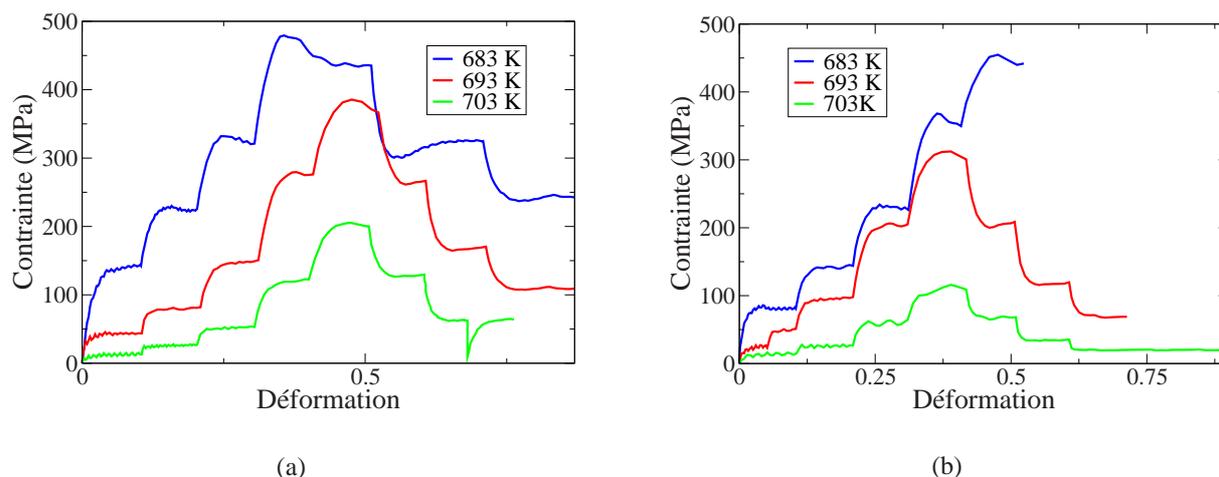


FIG. 3.13: a) sauts de vitesse de déformation pour le verre D' à trois températures (en outre, sur l'essai à 703 K, un essai de relaxation de contrainte a été réalisé à $\varepsilon \approx 0,7$) b) et à quatre températures pour le verre D''. Les vitesses de déformation sont : $2,5 \times 10^{-4}$, 5×10^{-4} , 10^{-3} , $2,5 \times 10^{-3}$ et $5 \times 10^{-3} \text{ .s}^{-1}$.

Ces résultats confirment la forte sensibilité de la contrainte à la vitesse de déformation, c'est à dire le caractère viscoplastique des verres métalliques lorsqu'ils sont déformés dans la zone de transition vitreuse. Aux faibles vitesses et aux fortes températures, le matériau accède très rapidement à une valeur stationnaire de la contrainte. En revanche, aux fortes vitesses et/ou aux faibles températures, on voit l'apparition d'*overshoots*.

Il est intéressant de comparer les essais à vitesse de déformation constante et les essais de sauts de vitesse. Un exemple est présenté sur la figure 3.14 pour le verre D' : on constate qu'après une succession de trois sauts de vitesse, croissante puis décroissante, la contrainte revient à son niveau initial mesuré à la même vitesse de $5 \times 10^{-4} \text{ .s}^{-1}$. Une caractéristique remarquable des verres métalliques étudiés dans ce travail est que, pour une vitesse donnée, le niveau de contrainte ne dépend pas du parcours mécanique qui a précédé : le même niveau de contrainte est retrouvé après les sauts de vitesse pour la vitesse de déformation $5 \times 10^{-4} \text{ .s}^{-1}$.

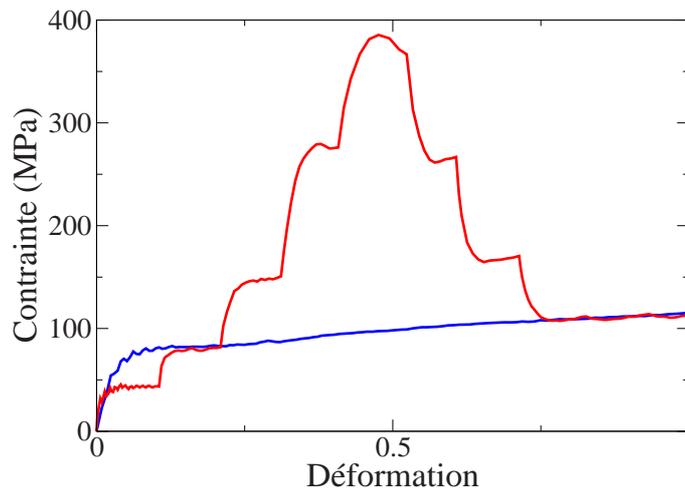


FIG. 3.14: Comparaison pour le verre D' de l'essai à vitesse constante ($5 \times 10^{-4} \text{ .s}^{-1}$) et des sauts de vitesse à 693 K.

Sensibilité à la vitesse de déformation

Dans les polycristaux, on représente souvent le comportement à chaud par une loi du type :

$$\sigma = K\dot{\epsilon}^m \quad (3.5)$$

et la valeur de m renseigne sur les mécanismes de déformation préférentiellement activés : $m = 1$ correspond à la diffusion (comportement newtonien), $m \approx 0,5$ au glissement aux joints de grains, $m \approx 0,2$ ou $0,3$ au mouvement des dislocations (ces deux derniers mécanismes ne sont évidemment pas attendus dans les verres). Cet exposant peut varier au cours d'un essai mécanique, toutefois, ordinairement, ses variations correspondent aux transitions d'un mécanisme de déformation à un autre. m s'obtient en écrivant :

$$m = \frac{\partial \ln \sigma}{\partial \ln \dot{\epsilon}} \quad (3.6)$$

Dans le cas des polycristaux déformés à vitesse de déformation très faible et à haute température, le comportement peut être newtonien (fluage diffusionnel). Quand la vitesse de déformation

augmente et/ou la température diminue, en général m diminue et tend vers 0,5 (superplasticité), ou 0,2 - 0,3 (mouvement de dislocations).

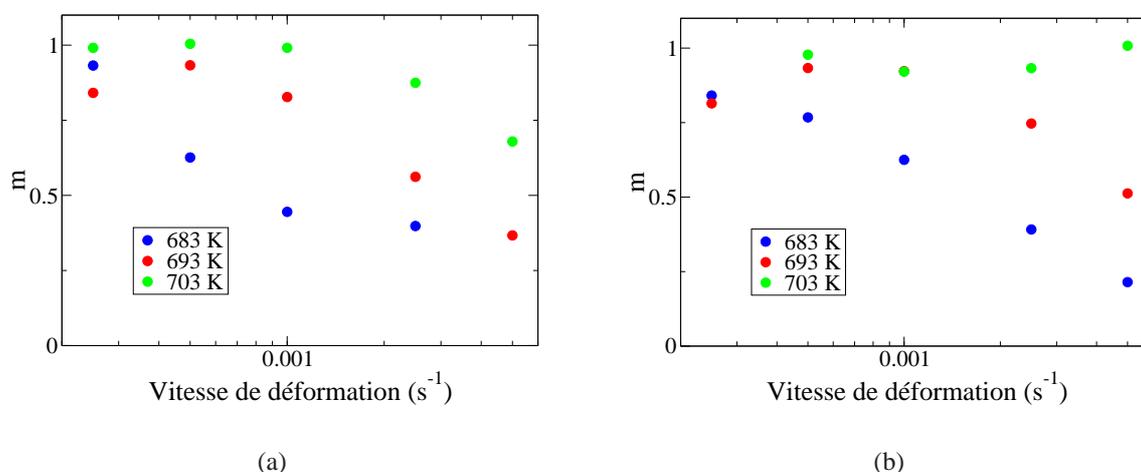


FIG. 3.15: Sensibilité à la vitesse de déformation en fonction de la vitesse de déformation pour trois températures différentes, pour les verres D' (a) et D'' (b).

La figure 3.15 présente la valeur du coefficient de sensibilité à la vitesse de déformation pour les verres D' et D'' en fonction de la vitesse de déformation à trois températures différentes. On remarque tout d'abord qu'à haute température (T_{g3}) le verre possède un comportement newtonien ($m = 1$), puis que le coefficient de sensibilité à la vitesse de déformation se met à diminuer continûment dès que la température diminue et/ou que la vitesse de déformation augmente, sans tendre vers une valeur plateau. Cette décroissance continue est observée dans un large domaine de vitesse de déformation. Cette évolution suggère plutôt l'existence d'un mécanisme unique à l'origine de la déformation dans le domaine expérimental étudié, avec un biais croissant par rapport au comportement newtonien.

Analyse en viscosité

Viscosité Les mesures de sauts de vitesse permettent de déduire la viscosité du matériau en fonction de la vitesse de déformation pour chaque température, par définition :

$$\eta = \frac{\sigma}{3\dot{\epsilon}} \quad (3.7)$$

où η est la viscosité, σ la contrainte et $\dot{\epsilon}$ la vitesse de déformation uniaxiale. Le facteur 3 vient de ce que la viscosité se définit en cisaillement par $\eta = \tau/\dot{\gamma}$, avec $\tau = \sigma/\sqrt{3}$ et $\dot{\gamma} = \sqrt{3}\dot{\epsilon}$. Ici on prend pour σ la valeur de contrainte des *overshoots*, quand il y a lieu, plutôt que celle du plateau associé, afin d'obtenir des valeurs de viscosité à isostructure - autant que possible.

Les résultats déduits des sauts de vitesses sont présentés sur la figure 3.16. La transition du domaine newtonien au domaine non-newtonien apparaît clairement (viscosité constante ou non quand la vitesse de déformation varie) ;

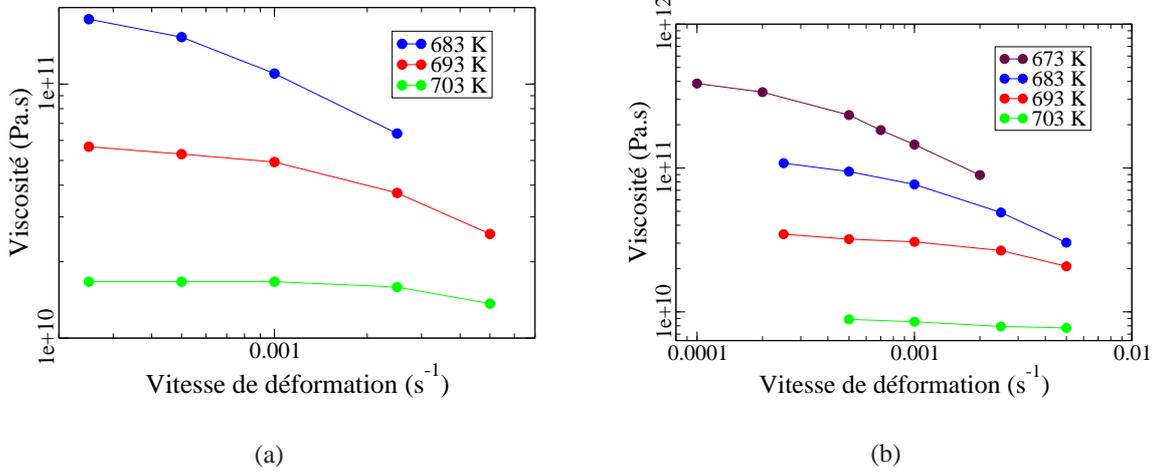


FIG. 3.16: Viscosité en fonction de la vitesse de déformation pour les verres D' (a) et D'' (b) déduite des sauts de vitesse de déformation pour les quatre températures, avec $\eta = \sigma/3\dot{\epsilon}$.

Viscosité newtonienne : énergie d'activation et terme pré-exponentiel La viscosité newtonienne pour chaque température est donnée par la limite vers laquelle tend la viscosité aux faibles vitesses de déformation. La viscosité newtonienne est thermiquement activée et les deux façons classiques d'écrire la dépendance de la viscosité avec la température sont soit la loi VFT soit une loi Arrhénienne. Dans un intervalle de température aussi étroit, les deux écritures sont valables l'une et l'autre et nous choisissons ici d'utiliser une loi arrhénienne, donc de la forme :

$$\eta_N = \eta_0 \exp\left(\frac{E}{kT}\right) \quad (3.8)$$

La figure 3.17 présente l'analyse de l'activation thermique de la viscosité newtonienne pour les verres D' et D''.

L'énergie d'activation apparente de la viscosité newtonienne est de 5,1 eV dans le cas du verre D' et 5,7 eV dans le cas du verre D'', et le terme de fréquence η_0 vaut respectivement 2×10^{-27} et 9×10^{-32} Pa.s. A titre de comparaison, [Kato et al. 1998] trouvent $E = 5$ eV et $\eta_0 = 3,7 \times 10^{-48}$ Pa.s pour le verre Pd₄₀Ni₁₀Cu₃₀P₂₀, [Kawamura et al. 2001] trouvent 3,8 eV pour le verre Zr₆₅Al₁₀Ni₁₀Cu₁₅. Les valeurs de l'énergie d'activation et du terme pré exponentiel seront discutées au chapitre 4, toutefois on peut déjà constater que celles mesurées pour nos verres sont de l'ordre de grandeur de ce qui est trouvé dans la littérature.

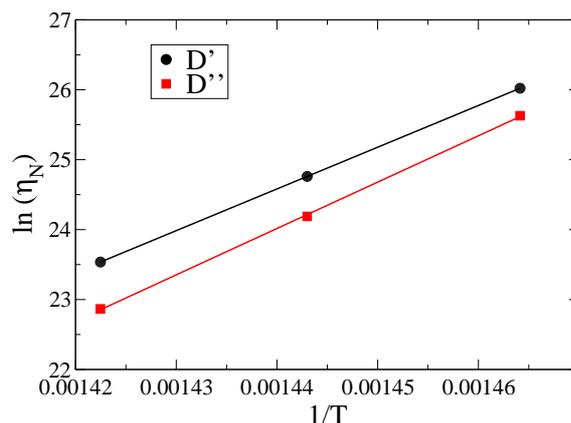


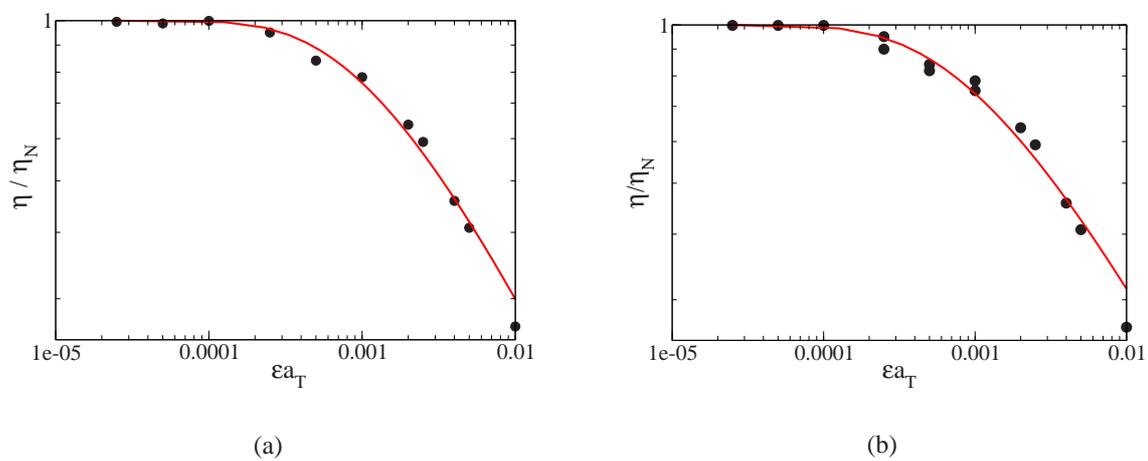
FIG. 3.17: Détermination de l'énergie d'activation de la viscosité newtonienne pour les verres D' et D''.

Courbe maîtresse Suivant une procédure décrite notamment dans [Kato et al. 1998] et [Kawamura et al. 2001], il est possible de produire des courbes maîtresses à partir de ces données en utilisant les variables suivantes : en ordonnée, la viscosité réduite η/η_N où η est la viscosité pour différentes vitesses de déformation et η_N la viscosité newtonienne pour la même température, et en abscisse le produit $\dot{\epsilon}a_T$ où $\dot{\epsilon}$ est la vitesse de déformation (dont dépend la viscosité) et a_T représente une translation de déformation, qui permet de superposer les courbes normalisées par la viscosité newtonienne, en choisissant une température de référence. Il est alors possible de regrouper toutes les valeurs de viscosité sur une courbe unique, en choisissant ici 693 K. Elles obéissent alors à une loi de la forme :

$$\frac{\eta}{\eta_N} = 1 - \exp\left(-\frac{B}{\dot{\epsilon}a_T}\right)^\beta \quad (3.9)$$

Pour le verre D' (figure 3.18.a), $B = 0,021$ et $\beta = 0,61$, pour le verre D'' (figure 3.18.b), $B = 0,03$ et $\beta = 0,55$ (cf. [Kato et al. 1998] et [Kawamura and Inoue 2000]).

Les valeurs d'exposants β trouvées ici sont un peu plus faibles que ce qui est classiquement observé dans la littérature (généralement entre 0,8 et 0,9). Le terme B peut s'interpréter en l'inverse d'un temps caractéristique, qui vaut alors environ 20 à 30 s. Kato et al. [Kato et al. 1998] trouvent 180 s pour un verre $\text{Pd}_{40}\text{Ni}_{10}\text{Cu}_{30}\text{P}_{20}$. Ces approches restent largement phénoménologiques, et il est difficile de relier ces grandeurs à des paramètres caractéristiques de la structure des verres.

FIG. 3.18: Courbes maîtresses pour les verres D' (a) et D'' (b) selon l'équation 3.9.

Bilan

Dans ce chapitre ont été présentés les résultats expérimentaux. Il existe principalement deux types de résultats : les essais mécaniques et les mesures structurales (que ce soit la caractérisation structurale *post-mortem* ou bien l'étude de la stabilité structurale qualitative).

Tout d'abord, les analyses DSC ont montré que les verres produits possèdent un intervalle de transition vitreuse large et une bonne stabilité thermique. L'étude couplant DSC et diffraction de neutrons a permis d'établir la nature des phases et leur ordre d'apparition en cours de cristallisation. Ces phases ne sont pas les mêmes suivant que le verre est de la famille de composition D ou J. La famille D cristallise directement sous la forme Zr_2Cu tétraédrique (essentiellement) alors que les verres J passent par une phase métastable Zr_2Ni tétraédrique avant de former la phase stable Zr_2Cu tétraédrique. Les mesures isothermes de DSC ont permis de montrer que l'approche phénoménologique classique de Johnson-Mehl-Avrami rend difficile l'interprétation physique des résultats.

Les essais de compression uniaxiale ont montré la grande déformabilité de ces matériaux dans le mode homogène et la forte activation thermique de la contrainte d'écoulement. Les essais à 703 K associés à des mesures de DSC et de diffraction des rayons X ont montré que la cristallisation entraîne un fort durcissement du matériau au cours de sa déformation. De plus, il semble que les phases formées dans l'échantillon D' ne soient pas les mêmes suivant que l'échantillon cristallise en cours de déformation ou non. Ces expériences ont révélé la formation d'une phase intermédiaire, dite "big cube", inobservée jusque-là pour ces compositions. Enfin, il semble possible de dire que la déformation plastique entraîne une accélération de la cristallisation pour la famille D.

Enfin, les essais de sauts de vitesse ont permis de réaliser une analyse en viscosité qui montre l'existence d'un domaine newtonien et d'un domaine non-newtonien. La viscosité newtonienne possède une énergie d'activation apparente comprise entre 5 et 6 eV pour les nuances D' et D''. Toutes les données de viscosité peuvent être regroupées sur une courbe maîtresse unique.

Chapitre 4

Analyse en volume libre, taux de défauts indépendant de la déformation

Dans ce chapitre est présentée l'analyse des résultats des essais mécaniques via le formalisme du volume libre, essentiellement suivant l'approche de Spaepen. Puis les paramètres physiques déduits sont discutés en fonction des différents modèles présentés dans la bibliographie.

4.1 Loi de comportement $\dot{\epsilon}(\sigma)$

L'équation constitutive de la vitesse de déformation plastique déduite de l'approche de Spaepen s'écrit, en sollicitation uniaxiale :

$$\dot{\epsilon} = \exp\left(-\frac{\gamma v^*}{v_f}\right) 2\nu \exp\left(-\frac{\Delta G^m}{kT}\right) \sinh\left(\frac{\sigma V}{2\sqrt{3}kT}\right) \quad (4.1)$$

où, le terme $c_f = \exp(-\gamma v^*/v_f)$ correspond à une **concentration de défauts d'écoulement** qui, par hypothèse, ne dépend que de la température. Le terme $2\nu \exp(\Delta G^m/kT)$ correspond à la fréquence de migration des défauts et le terme $\sinh(\sigma V/2\sqrt{3}kT)$ est le biais introduit par la contrainte ; le coefficient $\sqrt{3}$ vient de la relation $\tau = \sigma/\sqrt{3}$ qui est le passage d'une sollicitation en cisaillement à une sollicitation uniaxiale, qui doit intervenir puisque la loi de Spaepen est écrite pour un cisaillement et les essais mécaniques réalisés ici sont des sollicitations uniaxiales. L'équation (4.1) peut s'écrire :

$$\dot{\epsilon} = \dot{\epsilon}_0 \sinh\left(\frac{\sigma V}{2\sqrt{3}kT}\right) \quad (4.2)$$

avec :

$$\dot{\epsilon}_0 = c_f(T)\dot{\epsilon}_{0,c} = c_f(T)2\nu \exp\left(-\frac{\Delta G^m}{kT}\right) \quad (4.3)$$

La concentration en défauts c_f peut être prise, en première approximation, égale à $c_{f,eq}$: cela suppose que le matériau a eu le temps de réaliser la mise à l'équilibre thermique, ce qui paraît plausible puisque les températures d'essai se situent dans l'intervalle de transition vitreuse, où le taux de défaut est proche de l'équilibre, par définition, et où les phénomènes diffusifs peuvent se produire rapidement. Le taux de défauts à l'équilibre pour une température donnée ($c_{f,eq}$) est généralement décrit par une loi type VFT ou bien par une loi d'Arrhénius. Dans cette analyse, on fait l'hypothèse que :

$$c_f(T) = c_{f,eq}(T) = c_{f_0} \exp\left(-\frac{\Delta G^c}{kT}\right) \quad (4.4)$$

4.1.1 Ajustement de la loi de comportement

La détermination du volume d'activation doit être faite à partir des couples $(\sigma, \dot{\epsilon})$ issus des essais expérimentaux. Dans le cas où des *overshoots* sont présents, la question se pose de la contrainte à retenir : contrainte pic ou contrainte plateau. En effet, l'équation 4.2 s'appuie sur une relation univoque entre la contrainte et la vitesse de déformation (pour une température donnée). Afin de se rapprocher de conditions isostructures, il est préférable de retenir les contraintes maximales des *overshoots*.

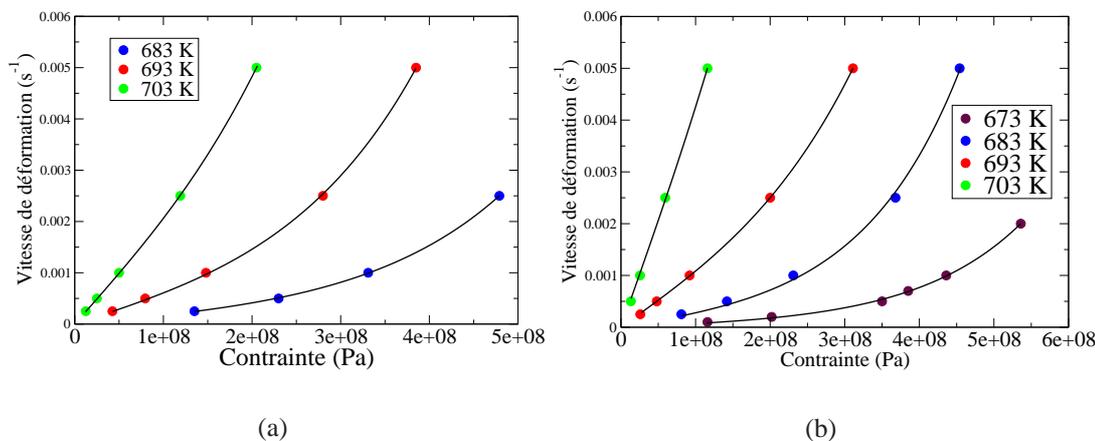


FIG. 4.1: Vitesse de déformation en fonction de la contrainte mesurée par sauts de vitesse, a) pour le verre D' et b) pour le verre D''. Les courbes en noir représentent l'ajustement de la loi de comportement pour chaque température, les valeurs des paramètres se trouvent dans le tableau 4.1.

Les paramètres déduits de cet ajustement sont présentés dans le tableau 4.1. L'ajustement peut se faire correctement pour des volumes d'activation fluctuant de 10 % autour des valeurs présentées et de 25 % en ce qui concerne le paramètre $\dot{\epsilon}_0$. Ces valeurs sont proches de celles trouvées dans le verre $Zr_{55}Cu_{30}Al_{10}Ni_5$ par Reger-Leonhard et al. (cf. [Reger-Leonhard et al. 2000]).

Verre Température (K)	D'		D''	
	$\dot{\epsilon}_0$ (s^{-1})	V (\AA^3)	$\dot{\epsilon}_0$ (s^{-1})	V (\AA^3)
673			$4,7 \times 10^{-5}$	226
683	$2,6 \times 10^{-4}$	201	$3,4 \times 10^{-4}$	242
693	$9,2 \times 10^{-4}$	206	$1,9 \times 10^{-3}$	181
703	$3,4 \times 10^{-3}$	193	$8,2 \times 10^{-3}$	168

TAB. 4.1: Paramètres de la loi en sinus hyperbolique (équation 4.2) L'essai sur le verre D'' à 673 K a été réalisé sur une éprouvette issue d'une coulée différente des trois autres.

4.1.2 Volume d'activation

Les valeurs élevées du volume d'activation suggèrent des mouvements atomiques coopératifs. Pour se fixer les idées, il est possible d'évaluer un volume atomique moyen Ω dans les verres D'' et D', évalué par une simple moyenne pondérée. Il vaut environ 13\AA^3 . Les volumes d'activation trouvés ici (cf. tableau 4.1) impliquent, dans cette approximation, que 13 à 19 atomes sont impliqués dans un événement de plasticité. Toutefois, pour écrire complètement le travail de la force, il ne suffit pas d'écrire qu'il est égal à σV , mais il faut prendre en compte la déformation locale et donc écrire qu'en fait $V = \epsilon_0 v_0$, où v_0 est le volume de la zone concernée par le mouvement atomique dans le cas de Spaepen. Ainsi, si l'on fait l'hypothèse que $\epsilon_0 = 1$, l'événement de plasticité décrit dans le cadre de l'approche de Spaepen implique le déplacement de 10 à 20 atomes d'une distance égale au diamètre atomique. Par ailleurs, si $\epsilon_0 < 1$, le nombre d'atomes impliqués dans l'événement croît en proportion inverse.

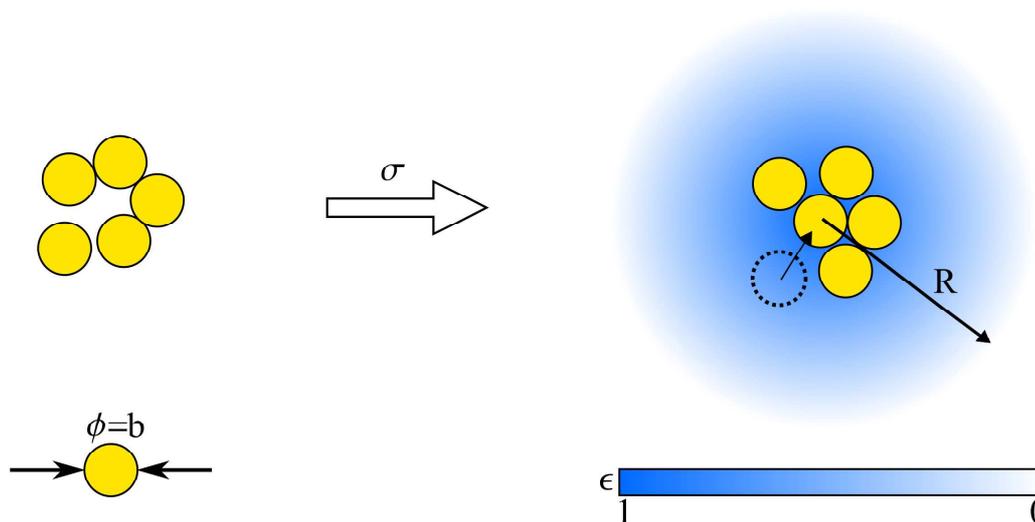


FIG. 4.2: Schéma 2D illustrant la sphère de rayon R dans laquelle existe un gradient de déformation suite au saut d'un atome, déformation qui va de 1 au centre à 0 à la surface de la sphère, pour des atomes de diamètre $\Phi = b$.

L'approche de Spaepen postule le saut d'un atome dans un trou de taille suffisante, ce qui paraît contradictoire avec des valeurs élevées du volume d'activation. Néanmoins, on peut imaginer que le déplacement d'un atome ne se fait pas sans un certain déplacement de ses proches voisins, déplacement qu'il faudrait alors prendre en compte dans le travail de la force à l'échelle atomique, et donc inclure dans le volume d'activation. On peut ainsi estimer, dans l'approche de Spaepen, que le saut d'un seul atome influence les atomes voisins sur une sphère de rayon R (cf. figure 4.2). Pour l'atome réalisant le saut, la déformation ε_0 vaut 1. Les autres atomes, contenus dans la sphère de rayon R , se déplacent d'une fraction du diamètre atomique noté x_i et donc pour eux : $\varepsilon_i = x_i/b < 1$ (où b est le diamètre atomique moyen). Le travail de la contrainte appliquée σ est par suite : $W = \sigma b^2 N \bar{x}_i$ (avec $\bar{x}_i < b$), d'où $W = \sigma V = \sigma b^2 \sum_i x_i$ et $V^* = b^3 \sqrt{\bar{\varepsilon}_i} = \Omega N \bar{\varepsilon}_i$, ε_i variant de 0, à la périphérie, à 1 au centre. On a alors : $N \bar{\varepsilon}_i = V/\Omega$. Avec $\Omega \approx 13 \text{Å}^3$, $V \approx 200 \text{Å}^3$, en prenant $\bar{\varepsilon}_i = 0,5$, on trouve $N = 31$ atomes.

Il est aussi possible d'expliquer ces valeurs du volume d'activation par l'approche d'Argon, qui postule, elle, que la déformation implique des zones circulaires de quelques atomes de rayon, ce qui correspondrait tout à fait à l'ordre de grandeur des valeurs trouvées. Comme les deux approches conduisent à la même relation fondamentale (équation 4.2 ci-dessus), il est difficile de les distinguer sur cette seule base.

4.1.3 Energie d'activation, terme pré-exponentiel

Compte-tenu du fait qu'on a constaté une légère dépendance du volume d'activation avec la température, il paraît nécessaire d'évaluer l'impact de cette dépendance sur l'énergie d'activation déjà évaluée au chapitre 3 dans le cas de la viscosité newtonienne. D'après les relations 4.3 et 4.5 il vient :

$$\dot{\varepsilon}_0 = 2\nu \exp\left(-\frac{\Delta G^m}{kT}\right) c_{f_0} \exp\left(-\frac{\Delta G^c}{kT}\right) = 2\nu c_{f_0} \exp\left(-\frac{\Delta G^m + \Delta G^c}{kT}\right) \quad (4.5)$$

Il faut toutefois noter que par cette méthode n'est mesurée que la partie enthalpique $\Delta H^m + \Delta H^c$ de l'énergie libre d'activation totale $\Delta G^m + \Delta G^c$: la contribution entropique $\Delta S^m + \Delta S^c$ se retrouve dans le terme de fréquence.

	$2\nu \exp(\Delta S/k) (s^{-1})$	$\Delta H^m + \Delta H^c (eV)$
D'	$3,67 \times 10^{36}$	5,45
D''	$3,18 \times 10^{42}$	6,23

TAB. 4.2: Paramètres d'activation du terme $\dot{\varepsilon}_0$ de la relation 4.2.

La somme des énergies d'activation ($\Delta H^m + \Delta H^c$) ainsi déduites (en traçant $\ln(\dot{\varepsilon}_0)$ en fonction de $1/T$) sont supérieures à 5 eV. Reger-Leonhard et al. ([Reger-Leonhard et al. 2000]) ont trouvé dans le cas d'un verre $Zr_{55}Cu_{30}Al_{10}Ni_5$ une énergie d'activation d'environ 4,2 eV. En tenant compte de

l'énergie d'activation associée à la variation du taux de défauts (ΔH^c) (cf. [Daniel et al. 2002]), Daniel et al. concluent que, pour ce verre, l'énergie de migration ΔH^m vaut environ 1,7 eV. Les verres D' et D'' présentant des températures caractéristiques proches du verre $Zr_{55}Cu_{30}Al_{10}Ni_5$ et des compositions relativement voisines, il paraît fondé d'estimer que l'énergie de migration ΔH^m soit du même ordre de grandeur pour ces trois verres. Toutefois le même calcul ne peut être fait ici, puisque l'énergie ΔH^c n'est pas connue pour les verres D' et D''.

Les facteurs de fréquence, eux, prennent des valeurs très grandes, supérieures de plus de vingt ordres de grandeur à la fréquence de Debye (environ $10^{13} s^{-1}$). Des résultats aussi élevés sont classiquement observés dans les verres métalliques. Par exemple, pour un verre $Pd_{40}Ni_{40}P_{20}$, Deng et al. ([Deng et al. 1993]) trouvent des facteurs de fréquence variant entre 10^{34} et $10^{42} s^{-1}$. Dans le cas des verres D' et D'', dans l'approche de Spaepen, si l'on pose $\nu \approx 10^{13}$, il faut alors que : $10^{31} < \exp\left(\frac{\Delta S^m + \Delta S^c}{k}\right) < 10^{42}$ d'où : $71.k < \Delta S^m + \Delta S^c < 97.k$, où k est la constante de Boltzmann. Ces valeurs sont entachées d'une grande incertitude, compte-tenu des fortes énergies d'activation mesurées. Toutefois, de telles valeurs d'entropie sont observées dans le cas des verres dans les mesures de diffusion (cf. [Faupel et al. 2003]) et interprétées le plus souvent comme la signature d'un phénomène impliquant de nombreux atomes lors d'un événement de diffusion. Pour la diffusion, Faupel et al. notent une distribution de ΔS allant de 19 à 56.k selon la composition du verre. Les mouvements de diffusion sont donc de nature coopératives, comme apparemment les mouvements de plasticité, c'est à dire que le mécanisme élémentaire semble impliquer un nombre élevé d'atomes.

L'approche DQP, elle, explique ces hautes valeurs du terme de fréquence par le caractère hiérarchiquement corrélé du mécanisme de déformation, sans faire appel à des termes entropiques élevés.

4.2 Analyse en viscosité : courbe maîtresse

La théorie du volume libre donne pour expression de la viscosité (avec $\dot{\epsilon}_0 = c_f 2\nu \exp\left(\frac{\Delta G^m}{kT}\right)$) :

$$\eta = \frac{\sigma}{3\dot{\epsilon}} = \frac{\sigma}{3\dot{\epsilon}_0 \sinh\left(\frac{\sigma V}{2\sqrt{3}kT}\right)} \quad (4.6)$$

D'où (cf. p. 29) la viscosité newtonienne :

$$\eta_N = \frac{\sigma}{3\dot{\epsilon}} = \frac{2\sqrt{3}kT}{3\dot{\epsilon}_0 V} \quad (4.7)$$

En prenant le rapport des équations 4.6 et 4.7, il vient :

$$\frac{\eta}{\eta_N} = \frac{\sigma V / 2\sqrt{3}kT}{\sinh(\sigma V / 2\sqrt{3}kT)} = \frac{x}{\sinh x} \quad (4.8)$$

qui est l'équation d'une courbe maîtresse obtenue en normalisant la viscosité par la viscosité newtonienne pour chaque température et en prenant la variable réduite $\sigma V / 2\sqrt{3}kT$, où V est le volume d'activation déduit de l'analyse précédente (cf. tableau 4.1 p. 77). La figure 4.3 représente la courbe maîtresse et les points expérimentaux. Cette courbe maîtresse se révèle être une bonne description de la viscosité du verre en fonction de la température et de la contrainte et ne nécessite pas l'usage d'un paramètre de décalage, contrairement aux approches plus habituelles rencontrées dans la littérature (cf. p. 73).

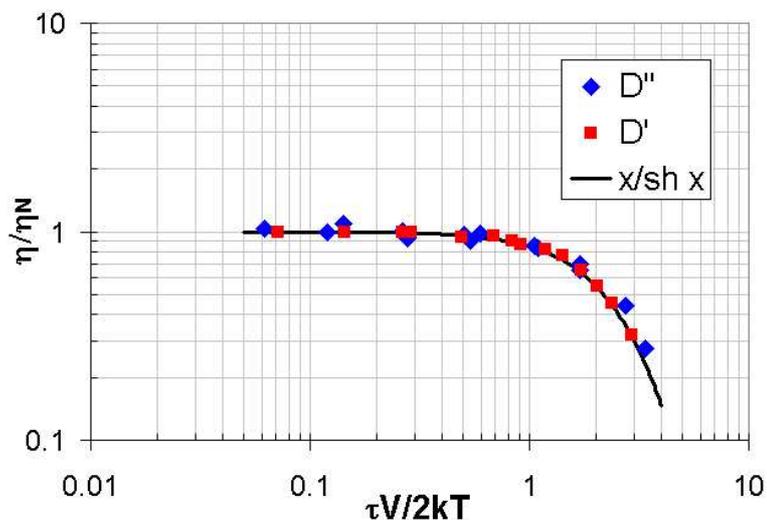


FIG. 4.3: Courbe maîtresse selon l'équation 4.8 pour les verres D' et D''.

Bilan

Ce chapitre a présenté l'analyse en volume libre des essais de compression, en suivant principalement l'approche de Spaepen, avec l'hypothèse que la concentration de défauts ne dépend que de la température.

Cette analyse permet de rendre compte des variations de la contrainte d'écoulement par rapport à la vitesse de déformation, et de déduire des paramètres d'activation : les valeurs de volume d'activation trouvées sont de l'ordre de 200 \AA^3 , avec une légère dépendance à la température, et les énergies d'activation varient entre 5,5 et 6,2 eV, selon la composition du verre. Ces valeurs font penser que les mouvements à l'origine de la déformation plastique présentent un caractère coopératif. Le facteur de fréquence possède une valeur très élevée qui, dans le cadre du volume libre, peut être interprétée comme étant d'origine entropique.

Le formalisme de Spaepen permet aussi de regrouper les mesures de viscosité en fonction de la vitesse de déformation et de la température sur une courbe maîtresse unique qui ne nécessite pas d'utiliser de facteur de décalage.

Chapitre 5

Analyse en volume libre à taux de défauts dépendant de la déformation

Ce chapitre introduit l'analyse des résultats expérimentaux en tenant compte de la variation du taux de défauts avec la déformation. Il porte sur l'analyse du régime stationnaire de la déformation. Dans la première partie sont discutées les équations constitutives de l'état stationnaire - relation de Spaepen et équation de la concentration stationnaire des défauts. Dans une deuxième partie, une étude paramétrique permet de mettre en évidence l'impact des différents paramètres du modèle sur la contrainte d'écoulement à différentes vitesses de déformation. Enfin, la troisième partie présente une comparaison des résultats de la littérature avec les valeurs des paramètres déduits pour nos verres, moyennant une hypothèse sur le taux de défauts à l'équilibre.

5.1 Limites de l'approche à taux de défauts indépendant de la déformation

Dans le chapitre précédent, la contrainte des couples contrainte/vitesse de déformation utilisée pour ajuster la loi en sinus hyperbolique était celle, quand il y en avait, du sommet du pic des *overshoots*. L'argument principal était que le sommet de l'*overshoot* correspond à un état isostructural caractéristique du début de l'essai, alors que le plateau plastique lui succédant correspond plutôt à un état d'équilibre dynamique stationnaire de la structure du matériau. La figure 5.1.a présente la différence de contrainte entre l'*overshoot* et celle du plateau lui succédant obtenus lors des essais de sauts de vitesse sur le verre D' à 683 K présenté figure 3.13.b.

Il est possible de déduire, à partir de l'équation 4.2 et de la valeur de contrainte des plateaux d'écoulement et des sommets des *overshoots*, la variation relative du taux de défauts associée à l'*overshoot*, en écrivant :

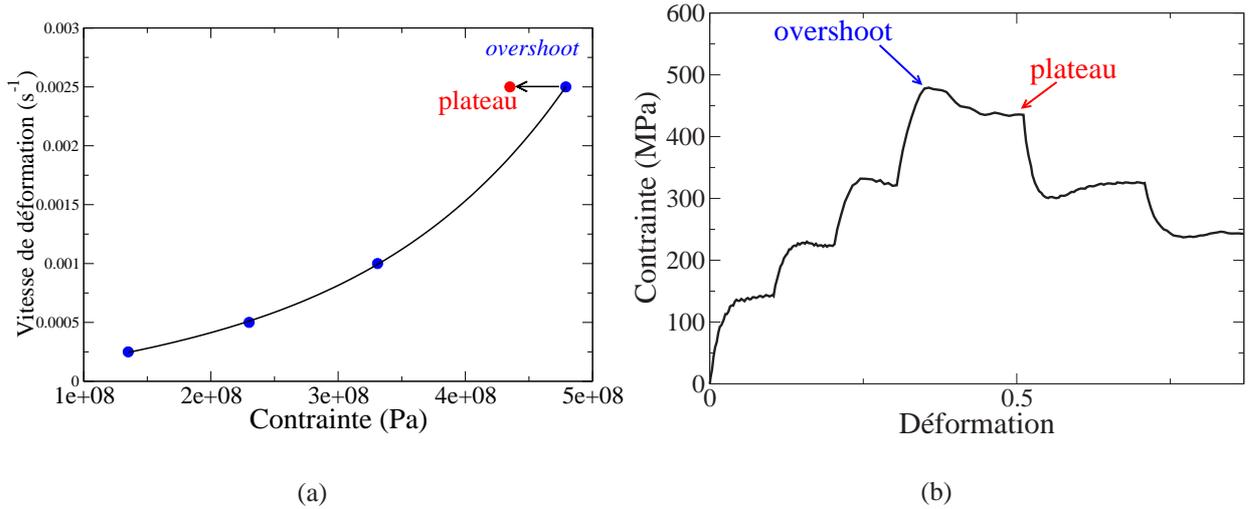


FIG. 5.1: a) Différence de contrainte entre l'*overshoot* et le plateau lui succédant pour la même vitesse de déformation à la même température, ces résultats sont issus de l'essai sur le verre D' à 683 K présenté en b).

$$\frac{c_s}{c_o} = \frac{\sinh(\sigma_o V / 2\sqrt{3}kT)}{\sinh(\sigma_s V / 2\sqrt{3}kT)} \quad (5.1)$$

où c_s et c_o sont respectivement le taux de défaut à l'état stationnaire - c'est à dire sur le plateau plastique - et au sommet de l'*overshoot*, et σ_s et σ_o les contraintes associées. Nous connaissons ces valeurs dans le cas du verre D' à 683 K et pour $\dot{\epsilon} = 2,5 \times 10^{-3} \text{ .s}^{-1}$ (cf. figure 5.1) le rapport c_s/c_o vaut environ 1,3. A cet *overshoot* est donc associée une augmentation du taux de défauts d'à peu près 30 %. Ce calcul montre que le taux de défauts peut varier beaucoup.

Il est également possible d'essayer d'ajuster la loi proposée par Spaepen (équation 4.2) en utilisant comme valeur de contrainte non pas la valeur du maximum de l'*overshoot*, mais celle du plateau. Dans ce cas, la qualité de l'ajustement est dégradée - ce qui tend à confirmer que l'hypothèse du taux de défauts indépendant de la déformation utilisée au chapitre précédent est admissible : les valeurs de contrainte sur les pics correspondent à une faible variation du taux de défaut et permettent de s'abstraire de la variation de ce paramètre (et donc de l'équation 5.2 qui suit) pour évaluer le volume d'activation. A l'inverse, cela montre que l'approche du chapitre 4 est incapable de décrire de manière satisfaisante les couples contrainte/vitesse de déformation des plateaux plastiques, autrement dit de l'état stationnaire, pour des vitesses de déformation élevées. Pour ce faire, il devient nécessaire de prendre en compte la variation du taux de défauts dans le matériau en cours de déformation : c'est ce qui est fait dans ce chapitre.

5.2 Loi de comportement en régime stationnaire

Dans l'approche suivie au chapitre 4, le taux de défauts dans le matériau était supposé constant au cours de la déformation, il ne variait qu'avec la température. Il est possible de sortir de cette hypothèse en écrivant que la concentration de défauts varie avec la vitesse de déformation selon l'équation 5.2, déjà présentée dans le chapitre *Etude bibliographique* (page 37). En faisant l'hypothèse que $dx \propto d\varepsilon$ (où x est le taux de volume libre et ε la déformation) et en tenant compte de la relation $c_f = \exp(-1/x)$, l'équation cinétique du taux de défauts d'écoulement s'écrit :

$$\frac{dc_f}{dt} = a_x \dot{\varepsilon}_p c_f \ln^2 c_f - k_r c_f (c_f - c_{f,eq}) \quad (5.2)$$

Cette équation se compose du terme statique (second terme de 5.2) et d'un terme dynamique de création de défauts par la déformation (premier terme de 5.2). Le point essentiel de cette équation, pour ce chapitre, est sa forme stationnaire. En effet, sur un plateau plastique $dc_f/dt = 0$ ce qui permet de déduire la forme du taux de défauts à l'état stationnaire (équation 5.3) sur un plateau plastique :

$$c_f^* = c_{f,eq} + \frac{a_x}{k_r} \dot{\varepsilon} \ln^2 c_f^* \quad (5.3)$$

Cette équation est implicite en c_f^* toutefois, il est possible de la résoudre si l'on connaît les différents paramètres ($c_{f,eq}$, a_x , k_r) pour en déduire l'évolution du taux de défauts à l'état stationnaire en fonction de la vitesse de déformation.

On peut alors réécrire 4.1 :

$$\dot{\varepsilon} = c_f^* \dot{\varepsilon}_{0,c} \sinh \left(\frac{\sigma V}{2\sqrt{3}kT} \right) \quad (5.4)$$

où c_f^* est la concentration de défauts stationnaire correspondant aux plateaux plastiques.

A partir des équations 5.4 et 5.3 et des couples expérimentaux $(\sigma, \dot{\varepsilon})$, il est possible de proposer un système de quatre équations à quatre inconnues - les coefficient $\dot{\varepsilon}_{0,c}$, le volume d'activation V , la concentration de défauts à l'équilibre $c_{f,eq}$ et le rapport a_x/k_r - ce qui permettrait à partir de quatre couples expérimentaux de déterminer ces quatre paramètres. Toutefois, ces équations étant non linéaires, il n'existe pas une solution unique de quadruplet $(\dot{\varepsilon}_{0,c}, V, c_{f,eq}, a_x/k_r)$. Le détail de cette analyse est présenté en annexe A ; il ressort de cette analyse que, d'une part, il sera possible d'imposer des contraintes fortes aux paramètres a_x/k_r et $\dot{\varepsilon}_{0,c}$ à même d'orienter la détermination des autres paramètres dans la suite de cette étude. En effet, pour un volume d'activation fixé et un taux de défauts à l'équilibre $c_{f,eq}$ donnée, il est possible de déterminer les valeurs de a_x/k_r et $\dot{\varepsilon}_{0,c}$ de manière univoque à partir de deux couples $(\sigma, \dot{\varepsilon})$.

5.3 Etude paramétrique

Les paramètres intervenant dans la loi de comportement étant difficiles à atteindre expérimentalement, à l'exception du volume d'activation, il est intéressant d'estimer l'importance des contributions de chacun de ces paramètres sur la contrainte plateau. Pour cette étude, les valeurs des paramètres sont fixées à des ordres de grandeur proches de ce que l'on trouve dans la littérature, ou à des valeurs déterminées expérimentalement dans cette étude. Les valeurs des paramètres utilisées sont données dans le tableau 5.1. Parmi elles, l'ordre de grandeur du volume d'activation est dans la fourchette de celles déterminées dans l'analyse en volume libre. Le taux de défauts à l'équilibre $c_{f,eq}$ et le paramètre de relaxation structurale k_r correspondent aux ordres de grandeur trouvés dans un verre base Zr à même T/T_g (cf [Wen et al. 2003] et [Daniel et al. 2002]). Le paramètre a_x a l'ordre de grandeur proposé par van Aken et al. ([van Aken et al. 2000]) dans un ruban base La et dans la fourchette trouvée par Heggen et al. ([Heggen et al. 2004]) pour un verre massif base Pd. Le paramètre $\dot{\epsilon}_{0,c}$ est fixé semi-arbitrairement, puisqu'il faut que le produit $c_f * \dot{\epsilon}_{0,c}$ soit de l'ordre de grandeur du paramètre $\dot{\epsilon}_0$ déterminé lors de l'analyse en volume libre.

a_x/k_r	$c_{f,eq}$	$\dot{\epsilon}_{0,c}$	V	T
10^{-13} s^{-1}	10^{-12}	10^9 s^{-1}	200 \AA^3	693 K

TAB. 5.1: Valeurs des paramètres utilisées dans l'étude paramétrique.

Dans le cas du régime stationnaire (plateau plastique), comme on le voit sur l'équation 5.3, c'est le rapport des paramètres a_x et k_r qui constitue un paramètre clef, et non les deux coefficients pris individuellement. Les trois paramètres essentiels (a_x/k_r , $c_{f,eq}$ et $\dot{\epsilon}_{0,c}$) vont être successivement passés en revue en étudiant l'impact de leur variation individuelle sur la valeur de la contrainte plateau pour différentes vitesses de déformation.

5.3.1 Rapport des paramètres a_x/k_r

Une augmentation de a_x/k_r , le rapport du coefficient de création du volume libre sur le coefficient de relaxation, entraîne une augmentation de la concentration d'équilibre stationnaire et donc une diminution de la contrainte d'écoulement. Cela est confirmé par la simulation : les figures 5.2 montrent l'effet d'une variation du rapport a_x/k_r sur la contrainte plateau : plus le rapport a_x/k_r est élevé, plus la contrainte d'écoulement est faible. Son effet se fait sentir essentiellement à forte vitesse de déformation, puisque c'est pour les fortes vitesses que l'augmentation de la concentration en défauts à l'état stationnaire c_f^* s'éloigne le plus de la concentration d'équilibre $c_{f,eq}$.

Il faut noter, en outre, que la dépendance de la contrainte d'écoulement avec a_x/k_r (figure 5.2.b) a un comportement *grosso-modo* sigmoïdal. Pour les fortes valeurs de a_x/k_r , elle tend vers 0 et pour les plus faibles valeurs elle tend vers leur valeur de contrainte correspondant à $c_f = c_{f,eq}$.

Par exemple, à la vitesse de déformation de $5 \times 10^{-3} \text{ .s}^{-1}$, la contrainte d'écoulement tend vers $3,83 \times 10^8 \text{ Pa}$ qui est, pour ce jeu de paramètres et à cette vitesse de déformation, la contrainte d'écoulement hors création de défauts ($a_x = 0$) c'est à dire pour $c_f = c_{f,eq}$.

Le coefficient de sensibilité à la vitesse de déformation (figure 5.2.c) tend à diminuer lorsque la valeurs de a_x/k_r augmente, par contre son évolution avec la vitesse de déformation reste la même et les résultats à faible a_x/k_r sont analogues à ceux obtenus pour les essais à plus basse température (cf. figure 3.15). Il faut toutefois garder à l'esprit que, en toute rigueur, la comparaison ne peut être faite que pour les faibles vitesses de déformation, c'est à dire celle pour lesquelles il n'y a pas d'*overshoot*, puisque la présente analyse n'est valable que pour les plateaux, c'est à dire l'état stationnaire. Dans le cas des résultats expérimentaux, la valeur du coefficient de sensibilité à la vitesse de déformation est surévaluée, dans le cas des *overshoots*, par rapport à celle qui serait obtenue à partir des contraintes des plateaux plastiques.

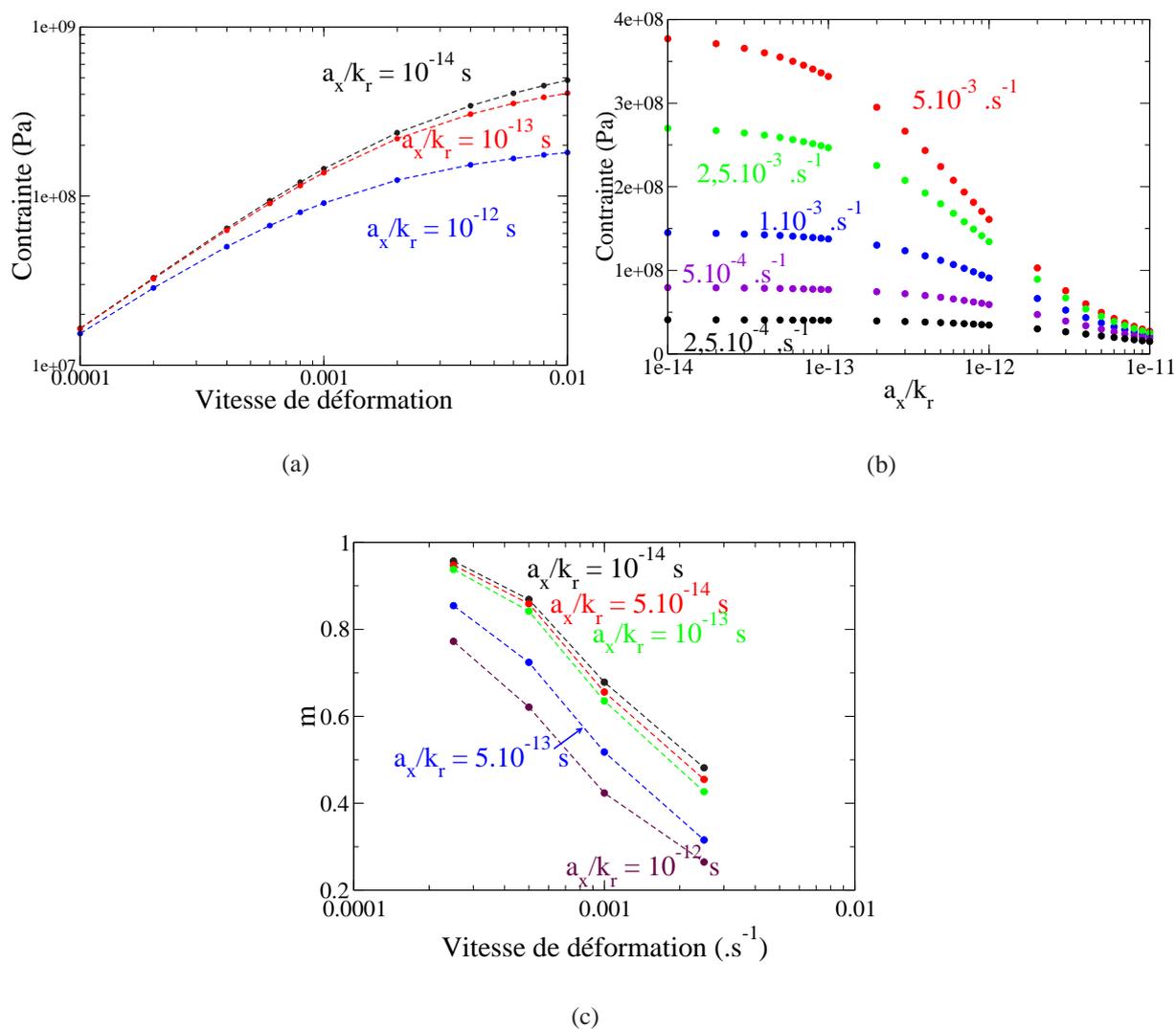


FIG. 5.2: a) Valeurs de la contrainte à l'état stationnaire en fonction de la vitesse de déformation pour différentes valeurs du paramètre a_x/k_r b) Effet de la variation de a_x/k_r pour trois vitesses de déformation c) variation du coefficient de sensibilité à la déformation en fonction de la vitesse de déformation pour différentes valeurs de a_x/k_r .

5.3.2 Concentration d'équilibre des défauts ($c_{f,eq}$)

Une augmentation de $c_{f,eq}$ entraîne une diminution de la contrainte d'écoulement (cf. figure 5.3). En outre, pour les très fortes valeurs de $c_{f,eq}$, la variation de concentration stationnaire d'une vitesse de déformation à l'autre devient moins significative, voire négligeable, ce qui modifie l'allure de la dépendance de la contrainte par rapport à la vitesse de déformation. A l'extrême, pour les plus fortes valeurs de $c_{f,eq}$, l'équation d'équilibre du taux de défauts devient négligeable, comme dans le cas des faibles valeurs de a_x .

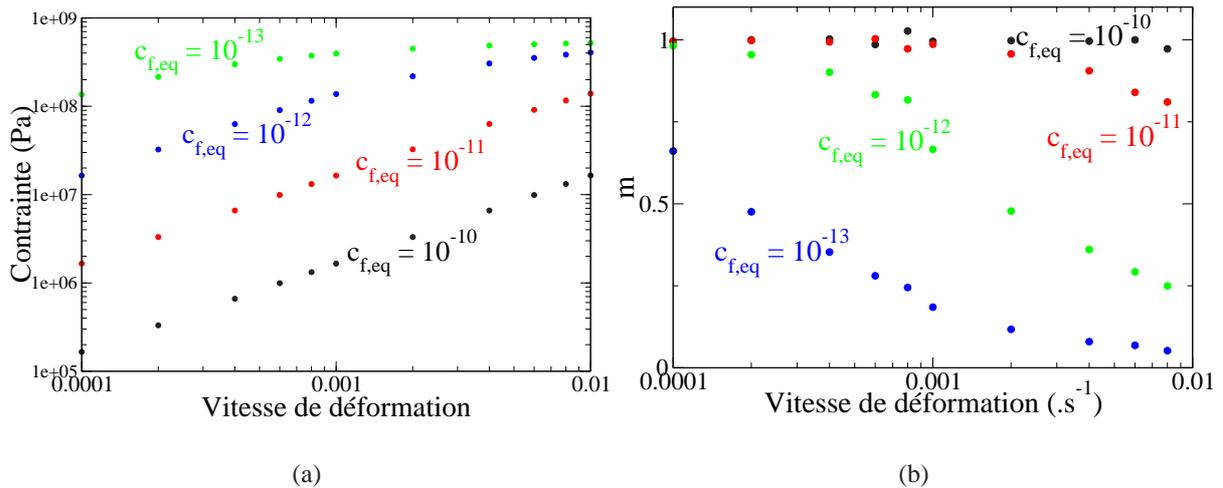


FIG. 5.3: a) valeurs de la contrainte à l'état stationnaire en fonction de la vitesse de déformation pour différentes valeurs du paramètre $c_{f,eq}$ b) évolution du coefficient de sensibilité à la vitesse de déformation en fonction de la vitesse de déformation pour différentes valeurs de $c_{f,eq}$.

Plus précisément, la figure 5.3.a montre l'existence de deux régimes possibles : l'un gouverné par $c_{f,eq}$ et l'autre gouverné par a_x/k_r . Le premier correspond aux $c_{f,eq}$ élevés, pour lesquels la contrainte varie fortement avec la vitesse de déformation. Cela vient du fait que pour un grand $c_{f,eq}$, la variation de la concentration de défauts entre deux vitesses de déformation est négligeable devant la concentration d'équilibre des défauts $c_{f,eq}$. Ainsi, le terme c_f^* peut être pris constant et égal à $c_{f,eq}$, si bien que pour "suivre" la vitesse de déformation, il faut faire varier fortement la contrainte. A l'inverse, pour les faibles $c_{f,eq}$ la variation de la contrainte avec la vitesse de déformation devient nettement plus faible puisque dans ces cas-là, la concentration de défauts d'une vitesse de déformation à l'autre varie proportionnellement beaucoup et ainsi la contrainte n'a pas besoin de varier autant pour adapter la vitesse de déformation. A cela s'ajoute le fait que pour les valeurs élevées de $c_{f,eq}$ le niveau de contrainte est globalement plus bas, ce qui fait entrer la loi de comportement dans un régime linéaire et pour les faibles concentrations d'équilibre, la loi de comportement passe à un régime exponentiel (cf. paragraphe ci-dessous sur le terme $\dot{\epsilon}_{0,c}$) : les deux effets sont difficiles à décorrélérer puisqu'ils se produisent simultanément.

Le coefficient de sensibilité à la vitesse de déformation (figure 5.3.b) montre que les fortes valeurs de $c_{f,eq}$ sont associées à un régime newtonien (coefficient de sensibilité égal à 1) et une diminution de $c_{f,eq}$ entraîne une transition vers un régime où le coefficient de sensibilité à la vitesse de déformation devient dépendant de la vitesse de déformation, et diminue lorsque celle-ci augmente. Ces courbes suggèrent que les résultats expérimentaux (cf. figure 3.15) traduisent un $c_{f,eq}$ élevé pour les essais à haute température et un $c_{f,eq}$ plus bas pour les essais à plus basse température, ce qui est tout à fait cohérent. Les différentes valeurs de $c_{f,eq}$ choisies ici traduisent bien la transition observée expérimentalement dans le comportement du coefficient de sensibilité à la vitesse de déformation.

5.3.3 Terme de fréquence ($\dot{\epsilon}_{0,c}$)

La diminution du paramètre $\dot{\epsilon}_{0,c}$ conduit à une augmentation de la contrainte pour une même vitesse de déformation (figure 5.4), ce qui est normal puisque ce terme apparaît comme un facteur de fréquence dans l'équation de la vitesse de déformation plastique en fonction de la contrainte : pour maintenir la vitesse de déformation, une diminution de $\dot{\epsilon}_{0,c}$ doit être compensée par une augmentation de la contrainte.

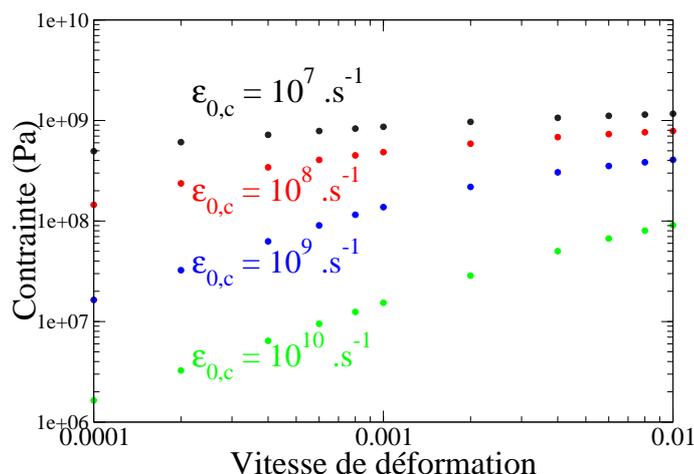


FIG. 5.4: Valeurs de la contrainte à l'état stationnaire en fonction de la vitesse de déformation pour différentes valeurs du paramètre $\dot{\epsilon}_{0,c}$

En outre, on constate une transition d'un régime où la contrainte varie beaucoup avec la vitesse de déformation à un régime où elle varie faiblement. Cela provient du niveau de contrainte global. En effet, à un faible $\dot{\epsilon}_{0,c}$ correspond un fort niveau de contrainte pour lequel la loi de comportement $\dot{\epsilon} = c_f \dot{\epsilon}_{0,c} \sinh(\sigma V / 2\sqrt{3}kT)$ passe en régime exponentiel, pour lequel la contrainte devient presque indépendante de la vitesse de déformation, alors que pour un grand $\dot{\epsilon}_{0,c}$ la contrainte étant plus faible pour une même vitesse de déformation, le régime s'approche plutôt d'un comportement

linéaire, c'est-à-dire où la contrainte est proportionnelle à la vitesse de déformation. Ces tendances sont donc issues de la présence d'un sinus hyperbolique dans la loi de comportement.

5.3.4 Bilan sur l'étude paramétrique

Cette étude paramétrique a permis de dégager l'influence des différents paramètres sur la valeur de la contrainte d'écoulement. Il en ressort que la valeur de chacun des paramètres est dépendante de celles des autres paramètres afin de reproduire une même relation $\dot{\epsilon}(\sigma)$. Par exemple, une forte augmentation de $c_{f,eq}$ doit être compensée par une diminution de $\dot{\epsilon}_{0,c}$ afin d'assurer un produit $c_{f,eq} \times \dot{\epsilon}_{0,c}$ constant pour les faibles vitesses de déformation, et une augmentation proportionnelle du rapport a_x/k_r pour maintenir constante la variation relative du taux de défauts d'une vitesse de déformation à l'autre.

Le terme $\dot{\epsilon}_{0,c}$ souffre d'une forte indétermination. En effet, les ajustements de la loi en sinus hyperbolique réalisés au chapitre 4 donnent une valeur unique $\dot{\epsilon}_0$ pour chaque température alors que ce paramètre d'ajustement $\dot{\epsilon}_0$ est égal à $c_f \dot{\epsilon}_{0,c}$. Ainsi, indépendamment des différentes contributions à ce terme, le paramètre $\dot{\epsilon}_{0,c}$ est fixé par le taux de défauts au sein du matériau afin de reproduire les relations $\dot{\epsilon}(\sigma)$ expérimentales.

Il existe deux origines au comportement non-newtonien des verres : d'une part, pour les fortes contraintes, le comportement exponentiel du sinus hyperbolique rend la contrainte de moins en moins dépendante de la vitesse de déformation, et, d'autre part, pour les grandes vitesses de déformation, une augmentation du taux de défauts à l'état stationnaire qui, elle aussi, entraîne une diminution de la contrainte tendant à écarter le matériau d'un comportement newtonien. En pratique, ces deux phénomènes s'additionnent puisque les fortes contraintes sont associées aux grandes vitesses de déformation.

Pour chacun des paramètres, pris individuellement, on peut dégager son influence principale :

1. Une augmentation du rapport a_x/k_r entraîne une diminution forte de la contrainte d'écoulement, puisqu'une augmentation forte du taux de défauts à l'équilibre stationnaire lui est associée.
2. Une augmentation de $c_{f,eq}$ - le taux de défauts à l'équilibre - entraîne également une diminution forte de la contrainte et le matériau tend à avoir un comportement newtonien.
3. Une augmentation du paramètre $\dot{\epsilon}_{0,c}$ conduit à une diminution de la contrainte d'écoulement avec un comportement newtonien.

5.4 Application aux essais de compression

5.4.1 Hypothèses sur $c_{f,eq}$

Le paramètre $c_{f,eq}$ est difficile à évaluer a priori dans le cas de nos verres. Par définition, il découle du taux de volume libre par la relation :

$$c_{f,eq} = \exp\left(-\frac{1}{x_{eq}}\right) \quad (5.5)$$

Cette équation implique qu'une faible incertitude sur x , le taux de volume libre, entraîne une très forte incertitude sur le taux de défauts. Par exemple, en passant de $x = 0,04$ à $0,03$ (soit une variation de 25 %), le taux de défauts passe de $1,4 \times 10^{-11}$ à $3,3 \times 10^{-15}$, soit plus de quatre ordres de grandeur.

Les variations de volume libre dans les verres sont évalués par des mesures de ΔC_p en DSC, en supposant que $dx \propto dH$, où H est l'enthalpie associée à la transition vitreuse. Le taux d'équilibre de volume libre, x_{eq} , est une caractéristique thermodynamique du matériau et s'obtient à partir de la relation :

$$x_{eq} = \frac{T - T_0}{B} \quad (5.6)$$

Cette démarche a été suivie par Daniel et al. ([Daniel et al. 2002]) dans le cas d'un verre $Zr_{55}Cu_{30}Al_{10}Ni_5$. Ils ont montré que plusieurs jeux de paramètres B et T_0 sont à mêmes de décrire les variations expérimentales de ΔC_p . Ces jeux de paramètres sont présentés au tableau 5.2. Puisque ce verre est massif - comme les nôtres - et est également à base de zirconium, il paraît plausible qu'à même T/T_g , les taux de défauts des différentes nuances étudiées ici (D', D'', J') et de ce verre soient sensiblement du même ordre de grandeur.

Paramètre	jeu 1	jeu 2	jeu 3	jeu 4
$B(K)$	7000	5500	4000	3000
$T_0(K)$	469.6	491.5	531.4	530.2

TAB. 5.2: Valeurs possibles de B et T_0 évaluées pour le verre $Zr_{55}Cu_{30}Al_{10}Ni_5$ dans [Daniel et al. 2002].

Ces quatre jeux de paramètres conduisent à des valeurs de la concentration d'équilibre en défauts très différentes (presque six ordres de grandeur pour une température donnée, cf. tableau 5.3), toutefois leur dépendance avec la température est sensiblement la même : l'incertitude sur $c_{f,eq}$ porte donc sur l'ordre de grandeur de la concentration en défauts, mais pas sur sa sensibilité à la température.

Le verre $Zr_{55}Cu_{30}Al_{10}Ni_5$, étudié par Daniel et al., possède un $T_{g,1}$ d'environ 656 K, alors que les verres D' et D'' ont un $T_{g,1}$ d'environ 667 K. Il est possible d'évaluer le taux de défauts à

l'équilibre attendu pour chacun des jeux de paramètres du tableau 5.2 à même $T/T_{g,1}$ que les essais de saut de vitesse conduits pour les nuances D' et D'' (tableau 5.3).

$T(K)$	$c_{f,eq,1}$	$c_{f,eq,2}$	$c_{f,eq,3}$	$c_{f,eq,4}$
673	$1,55 \times 10^{-16}$	$9,60 \times 10^{-15}$	$4,88 \times 10^{-14}$	$1,28 \times 10^{-10}$
683	$9,07 \times 10^{-16}$	$5,55 \times 10^{-14}$	$4,15 \times 10^{-13}$	$6,20 \times 10^{-10}$
693	$4,57 \times 10^{-15}$	$2,72 \times 10^{-13}$	$2,72 \times 10^{-12}$	$2,48 \times 10^{-9}$
703	$1,97 \times 10^{-14}$	$1,12 \times 10^{-12}$	$1,39 \times 10^{-11}$	$8,27 \times 10^{-9}$

TAB. 5.3: Valeurs de $c_{f,eq}$ évaluées pour le même T/T_g dans le verre $Zr_{55}Cu_{30}Al_{10}Ni_5$.

Compte-tenu de ce que ces différents jeux conduisent au même ordre de grandeur pour x et possèdent à peu près la même dépendance avec la température, on choisit arbitrairement de retenir le deuxième jeu de paramètres pour la suite.

5.4.2 Evaluation de a_x/k_r et $\dot{\epsilon}_{0,c}$

A partir de ces hypothèses sur $c_{f,eq}$, il est possible d'évaluer la valeur des paramètres a_x/k_r et $\dot{\epsilon}_{0,c}$ grâce à l'approche présentée ci-dessus. Pour déduire des paramètres raisonnables (cf. annexe A) il est important de disposer d'au moins une valeur de contrainte plateau succédant à un *overshoot* et de deux couples ($\sigma, \dot{\epsilon}$) au moins. Ces deux conditions sont remplies, dans notre cas, par un essai, présenté ici, effectué sur la nuance D', à savoir les sauts de vitesse à 683 K (nuance D', figure 3.13.a). Il est tout de même possible de déterminer des jeux de paramètres pour les essais de sauts de vitesse de déformation pour lesquels au moins deux plateaux plastiques ont été obtenus, ce qui n'exclut que l'essai à 673 K sur la nuance D'' (figure 3.13.b). Toutefois, lorsque les paramètres sont déduits uniquement à partir de couples ($\sigma, \dot{\epsilon}$) issus de plateaux atteints sans *overshoots*, le système conduit parfois à des valeurs du paramètre a_x/k_r négatives (cf. tableau 5.4).

Verre	D'		D''	
	Température (K)	$\dot{\epsilon}_{0,c} (s^{-1})$	$\dot{\epsilon}_{0,c} (s^{-1})$	$a_x/k_r (s)$
673			$4,7 \times 10^{11}$	$5,16 \times 10^{-17}$
683		$4,40 \times 10^9$	$7,36 \times 10^9$	$-4,76 \times 10^{-15}$
693		$3,36 \times 10^9$	$6,87 \times 10^9$	$4,83 \times 10^{-16}$
703		$3,06 \times 10^9$	$6,67 \times 10^9$	$4,04 \times 10^{-14}$

TAB. 5.4: Valeurs des paramètres déduites des essais de sauts de vitesse (cf. figure 3.13) et à partir du deuxième jeu de paramètres proposé dans [Daniel et al. 2002].

Les valeurs du tableau 5.4 montrent les limites de la détermination des paramètres. En effet, il apparaît des valeurs négatives pour le rapport a_x/k_r dans le cas du verre D' à 703 K et du verre D'' à 683 K, alors que ces deux coefficients (a_x et k_r) sont définis positifs. Ces valeurs ont été déduites à partir de couples contrainte/vitesse de déformation sans *overshoot*, c'est-à-dire sans

forte variation du taux de défauts. Or, la détermination du rapport a_x/k_r ne peut se faire de manière fiable qu'à partir de couples contrainte/vitesse de déformation associés à une forte variation du taux de défauts. Ainsi, dans le cas de comportements sans *overshoot*, une incertitude de 5 % environ sur la contrainte du plateau (ou sur le volume d'activation) peut conduire à une valeur positive du rapport a_x/k_r , par contre dans le cas d'un couple contrainte/vitesse de déformation associé à un *overshoot* significatif, une telle incertitude sur la contrainte plateau, ou sur le volume d'activation, ne peut pas conduire à une valeur négative du rapport a_x/k_r .

Le cas du verre D' à 683 K est représenté figure 5.5. L'ajustement tenant compte de la variation du taux de défauts permet une bonne description des couples $(\sigma, \dot{\epsilon})$ des plateaux : cela est particulièrement clair pour l'essai à $2,5 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ qui comporte un *overshoot* marqué. Dans ce cas, l'*overshoot* est bien décrit par le formalisme du chapitre 4 pour lequel le taux de défauts ne dépend que de la température, alors que le plateau est bien décrit par le formalisme du chapitre 5, pour lequel on considère l'état stationnaire de la déformation, avec un taux de défauts suivant l'équation 5.3. Les paramètres calculés à partir des différents jeux de paramètres proposés au tableau 5.3 conduisent tous à la même courbe $\dot{\epsilon} = f(\sigma)$: ils sont donc tous strictement équivalents de ce point de vue-là.

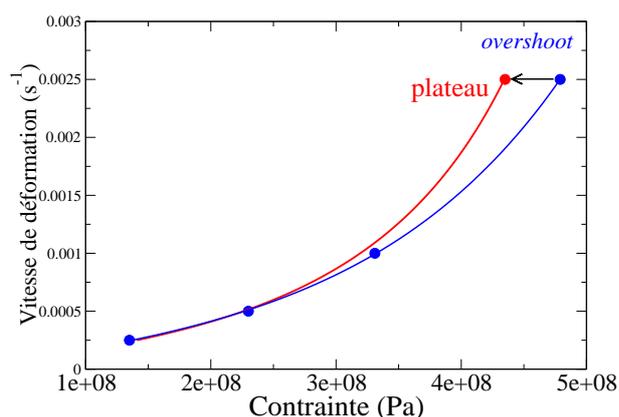


FIG. 5.5: Ajustement suivant les deux approches : avec prise en compte de la variation du taux de défauts (courbe rouge) ou sans prise en compte de la variation du taux de défauts due à la déformation (courbe bleue). La prise en compte de la variation du taux de défauts permet de décrire les contraintes plateau (cela est particulièrement visible pour le point à $2,5 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$). Ces résultats sont issus de l'essai sur le verre D' à 683 K présenté figure 3.13.a.

Bilan

Il a été possible d'évaluer la variation du taux de défauts associée à un *overshoot* dans le cas du verre D' déformé à 683 K, et montré la nécessité de la prendre en compte dans la loi de comportement. Cela a été fait à l'aide de l'équation proposée par de Hey et al.

L'étude paramétrique du système a permis de montrer que le caractère non newtonien de la déformation des verres peut être lié à deux origines : soit le régime exponentiel du sinus hyperbolique, à forte contrainte, soit une forte variation du taux de défauts, à forte vitesse de déformation.

La confrontation avec les résultats expérimentaux nécessite la connaissance du taux de défauts d'équilibre. Or, on ne peut connaître que la variation du taux de défauts avec la température, mais non son ordre de grandeur absolu à une température donnée. Ainsi, moyennant un choix relativement arbitraire du taux de défauts à l'équilibre dans le cas de nos verres, il a été possible de rendre compte de la dépendance de la contrainte à l'état stationnaire (contrainte plateau) avec la vitesse de déformation. Dans le cas où les couples contrainte/vitesse de déformation utilisés pour déterminer les paramètres de la loi de comportement ne sont pas associés à des *overshoots* significatifs, les rapports a_x/k_r sont entâchés d'une forte incertitude.

Chapitre 6

Modélisation de la déformation élasto-viscoplastique

Ce chapitre décrit le modèle de déformation proposé pour décrire le comportement élastique et plastique des verres métalliques. Tout d'abord sont introduites les deux équations fondamentales du modèle, puis l'étude de l'influence des différents paramètres est présentée. Dans la deuxième partie du chapitre sont présentés et discutés les paramètres permettant la description des essais de sauts de vitesse de déformation, puis les essais de déformation-relaxation sont présentés et modélisés. Les essais de frottement intérieur et une tentative de modélisation sont présentées dans la troisième partie.

6.1 Modèle

Dans le chapitre 4, les résultats expérimentaux étaient analysés avec l'approche dite de volume libre de Spaepen, avec toutefois une hypothèse qui revenait à considérer le taux de défauts d'écoulement c_f comme étant indépendant de la déformation. Dans le chapitre 5, une analyse des résultats à l'état stationnaire - tenant compte de la variation du taux de défauts avec la vitesse de déformation - a été esquissée. Toutefois, les essais de compression montrent l'existence de régimes transitoires, *overshoots* oscillations de contrainte. Ces régimes transitoires ne peuvent pas être décrits à l'aide du seul modèle envisagé au chapitre 5. Pour être modélisés, ils nécessitent au moins la prise en compte de la composante élastique de la déformation des verres. C'est ce modèle qui est introduit ci-dessous.

La prise en compte de la composante élastique est faite en incluant un terme $\dot{\sigma}/E$ dans la description de la vitesse de déformation totale du verre, équation alors couplée avec l'équation cinétique d'évolution du taux de défauts proposée par de Hey et al. (voir par exemple [de Hey et al. 1997]). Le comportement mécanique du matériau est alors décrit par le système d'équations

couplées suivant :

$$\dot{\epsilon}_T = \frac{\dot{\sigma}}{E} + c_f \dot{\epsilon}_{0,c} \sinh\left(\frac{\sigma V}{2\sqrt{3}kT}\right) \quad (6.1)$$

$$\dot{c}_f = a_x \dot{\epsilon}_p c_f \ln^2 c_f - k_r c_f (c_f - c_{f,eq}) \quad (6.2)$$

où $\dot{\epsilon}_T$ est la vitesse de déformation totale, E est le module d'Young, c_f est la concentration instantanée en défauts, $\dot{\epsilon}_{0,c}$ est un terme contenant l'énergie de migration des défauts et le terme entropique de vibration, V est le volume d'activation, a_x est le terme de création des défauts, $\dot{\epsilon}_p$ la vitesse de déformation plastique, k_r la constante de relaxation structurale et $c_{f,eq}$ le taux de défauts à l'équilibre, pour une température donnée.

Ce système décrit la déformation comme résultant de deux contributions : élastique (premier terme de 6.1) et plastique (deuxième terme de 6.1). En première approximation, le module d'Young est pris indépendant du taux de volume libre.

Lorsque le matériau se déforme à contrainte constante, la vitesse de déformation élastique est nulle. Le niveau de contrainte du plateau n'est donc fixé que par le terme plastique, qui dépend du taux de défauts. Ainsi, pour une vitesse de déformation et une température données, le niveau de contrainte sera fixé par le taux de défauts existant dans l'état stationnaire correspondant c_f^* , le terme $\dot{\epsilon}_{0,c}$ et le volume d'activation V (cf. chapitre 5). Pour mémoire, c_f^* est donnée par :

$$c_f^* = \frac{a_x}{k_r} \dot{\epsilon} \ln^2 c_f^* + c_{f,eq} \quad (6.3)$$

Un paramètre essentiel est le rapport a_x/k_r , qui fixe le taux de défauts à l'état stationnaire pour une vitesse de déformation donnée. Plus ce rapport est petit et plus le taux de défauts à l'état stationnaire est faible et donc plus la contrainte est élevée pour une même vitesse de déformation. Eu égard à la contrainte d'écoulement, les coefficients a_x et k_r ont des effets strictement inverses. Cela cesse d'être vrai pour les états transitoires (*overshoots*, oscillations et essais de relaxation), c'est à dire lorsque la concentration de défauts est amenée à varier. Dans ces situations, ces deux coefficients n'intervenant pas de la même manière dans l'équation 6.2, leurs effets cessent d'être strictement inverses pour devenir qualitativement différents.

Deux autres paramètres ne sont pas apparus jusqu'ici : en premier lieu la concentration initiale de défauts, c_{fi} , qui est le taux de volume libre contenu dans le matériau au début de l'essai et qui dépend donc de l'élaboration et des traitements thermiques subis par le verre (à tout le moins, la montée en température pour effectuer l'essai de compression). Les mesures du taux de défauts effectuées par de Hey et al. montrent qu'un *overshoot* correspond à un taux de défauts initial inférieur au taux d'équilibre stationnaire c_f^* . En second lieu, le module d'Young : il va se révéler d'une importance cruciale pour l'étude des régimes transitoires, puisque ceux-ci sont des compromis entre

les régimes plastique et élastique.

6.2 Etude paramétrique

6.2.1 Etude paramétrique des régimes transitoires

Pour l'étude des différents régimes de déformation, la valeur des paramètres est la même que celle utilisée au chapitre 5 pour l'étude paramétrique de la contrainte plateau. Les éléments importants à étudier ici sont l'influence de ces paramètres sur les régimes transitoires, à savoir sur l'apparition et l'importance des *overshoots* et des oscillations de contrainte.

Les valeurs des paramètres utilisées pour l'étude paramétrique sont données dans le tableau 6.1. Parmi elles, le module d'Young est d'un ordre de grandeur inférieur à sa valeur indiquée par les essais de flexion de lame haute fréquence (cf. ci-dessous) et est pris proche de la pente à l'origine des courbes de compression. Cela s'est avéré nécessaire pour rendre compte des régimes transitoires observés expérimentalement, ce point étant discuté plus loin dans ce chapitre. Le taux de défaut initial est pris égal à $c_{f,eq}$. Les autres paramètres, encore une fois, prennent la même valeur qu'au chapitre 5.

a_x	k_r	$c_{f,eq}$	c_{fi}	$\dot{\epsilon}_{0,c}$	E	V	T
10^{-2}	10^{11} s^{-1}	10^{-12}	10^{-12}	10^9 s^{-1}	10^{10} Pa	200 \AA^3	693 K

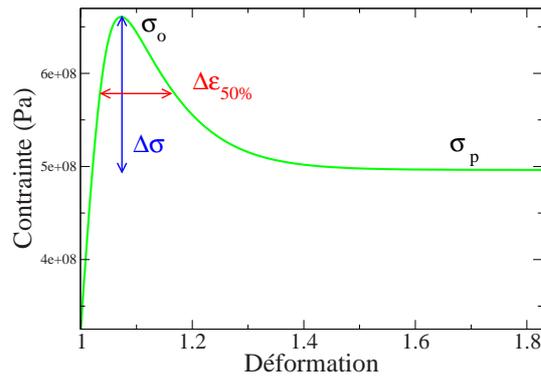
TAB. 6.1: Valeurs des paramètres utilisées dans l'étude paramétrique.

Les *overshoots* sont caractérisés par deux paramètres : leur amplitude en contrainte, c'est à dire la différence entre le sommet du pic de contrainte et le plateau de l'état stationnaire, normalisée par la contrainte du plateau (noté $\Delta\sigma/\sigma_p = (\sigma_o - \sigma_p)/\sigma_p$, où σ_o est la contrainte maximale du pic (o pour *overshoot*) et σ_p est la contrainte de l'état stationnaire ou plateau), et par leur étendue en déformation, c'est-à-dire leur largeur à mi-hauteur $\Delta\epsilon_{50\%}$ (cf. figure 6.1).

Coefficient de création du volume libre (a_x)

Le paramètre a_x est le coefficient de création du volume libre avec la déformation. Il intervient dans l'équation cinétique du taux de défauts (équation 6.2).

On observe qu'une valeur très faible de a_x tend à faire disparaître les *overshoots*, ce qui est logique puisque dans ce cas la concentration d'équilibre stationnaire c_f^* diminue et s'approche de la concentration d'équilibre $c_{f,eq}$ et que l'équilibre peut alors se faire plus rapidement, sans entraîner d'*overshoot*. A l'inverse, une valeur élevée de a_x entraîne l'apparition d'un *overshoot* puis d'oscillations de la contrainte, dues à la non linéarité des équations (6.1) et (6.2). Ces oscillations

FIG. 6.1: Illustration des paramètres caractéristiques des *overshoots*.

de contrainte correspondent à des oscillations de la concentration en défauts. Le modèle décrit de façon satisfaisante l'apparition des oscillations pour les fortes vitesses de déformation.

Plus précisément, l'amplitude des *overshoots* mesurée par le rapport $\Delta\sigma/\sigma_p$ tend vers 0 lorsque a_x tend vers 0 (figure 6.2.b), ce qui est dû au fait que le taux de défauts stationnaire tend, lui, vers $c_{f,eq}$: il y a de moins en moins de défauts à créer et cela peut se faire sans forte augmentation de la contrainte, alors que lorsque a_x augmente, l'amplitude des *overshoots* croît suivant une loi puissance. Cette mesure de l'amplitude des *overshoots* témoigne essentiellement de la vitesse avec laquelle l'état stationnaire est atteint. Ainsi, pour les faibles valeurs de a_x , l'état stationnaire est atteint moins vite que lorsque a_x est plus élevé, ce qui explique l'évolution en sens inverse entre le paramètre a_x et la mesure de l'amplitude des *overshoots* en déformation.

Coefficient de relaxation (k_r)

Le coefficient de relaxation, k_r , a l'effet inverse du coefficient a_x pour ce qui concerne la variation de la contrainte plateau, puisque celle-ci est fixée par l'équation du taux de défauts stationnaire (équation 6.3) et que dans cette équation c'est le rapport a_x/k_r qui intervient. En revanche, une variation de k_r n'a pas les mêmes conséquences qu'une variation de a_x sur les régimes transitoires, comme cela a été évoqué dans le paragraphe précédent de ce chapitre : dans ce cas-là il faut considérer l'équation d'évolution de la concentration de défauts, où les coefficients a_x et k_r n'interviennent pas de manière strictement opposée. En effet, si la diminution de k_r fait apparaître un *overshoot*, et a en cela l'effet inverse du coefficient a_x , ses effets sur la variation de $\Delta\sigma/\sigma_p$ et $\Delta\epsilon_{50\%}$ sont très différents. Comme le montre la figure 6.3, une diminution de k_r entraîne une augmentation simultanée des deux paramètres $\Delta\sigma/\sigma_p$ et $\Delta\epsilon_{50\%}$. Le coefficient de relaxation k_r , lorsqu'il diminue, tend à entraîner un établissement de plus en plus lent de l'état stationnaire de la concentration de défauts, ce qui explique l'augmentation du paramètre $\Delta\epsilon_{50\%}$, et par ailleurs une diminution de k_r signifie une augmentation de c_f^* et donc du Δc_f auquel est associée l'amplitude d'*overshoot* $\Delta\sigma/\sigma_p$.

De plus, même en diminuant fortement sa valeur, ce qui correspondrait à l'effet inverse d'une

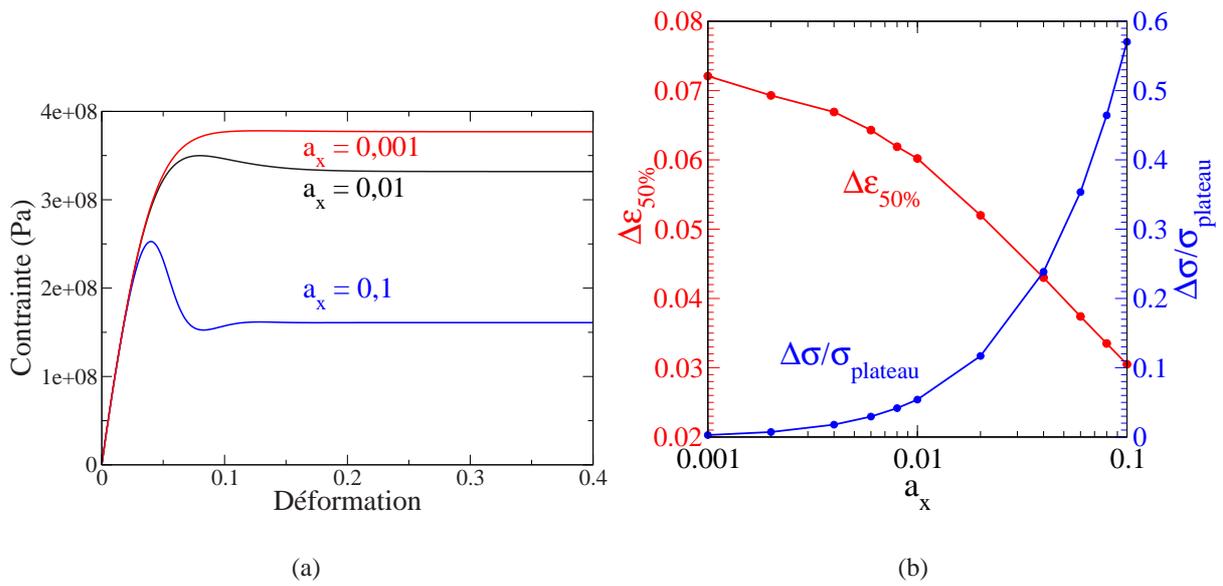


FIG. 6.2: Influence du coefficient de création du volume libre (a_x) sur le comportement mécanique. a) courbe contrainte déformation ($\dot{\varepsilon} = 5 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$) b) influence de a_x sur l'amplitude des *overshoots* (mesurée par le rapport $\sigma_o - \sigma_p / \sigma_p$) et la largeur à mi-hauteur ($\Delta\varepsilon_{50\%}$) pour des essais de déformation à $5 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$.

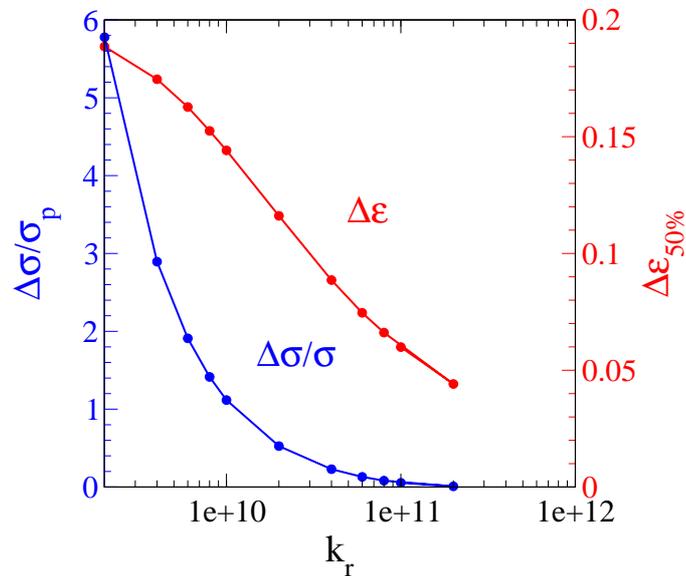


FIG. 6.3: Influence du coefficient de relaxation du volume libre (k_r) sur le comportement mécanique : effet de la variation de k_r sur les *overshoots*.

augmentation de a_x , il n'apparaît pas d'oscillations de la contrainte. Ces dernières doivent donc sans doute être attribuées à la présence de la composante plastique de la vitesse de déformation dans le terme de création des défauts, composante absente du terme de relaxation structurale.

Concentration d'équilibre des défauts ($c_{f,eq}$)

La concentration d'équilibre des défauts, $c_{f,eq}$, intervient aussi dans l'équation de la cinétique d'évolution du taux de défauts. A une augmentation de $c_{f,eq}$ est associée la disparition d'un *overshoot* (figure 6.4). Cela peut se comprendre ainsi : le taux d'équilibre stationnaire c_f^* (équation 6.3) est

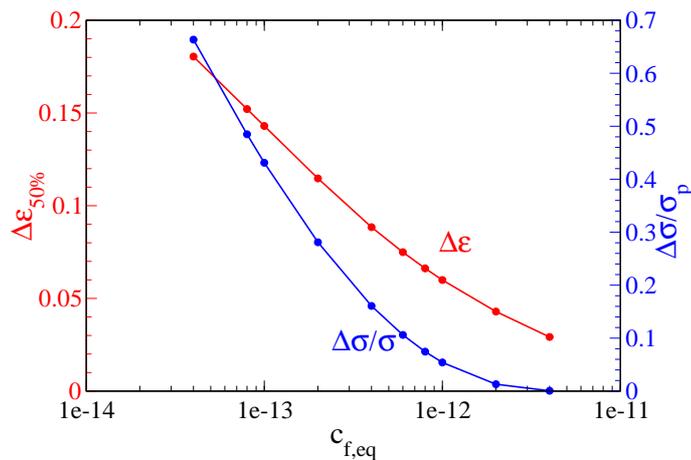
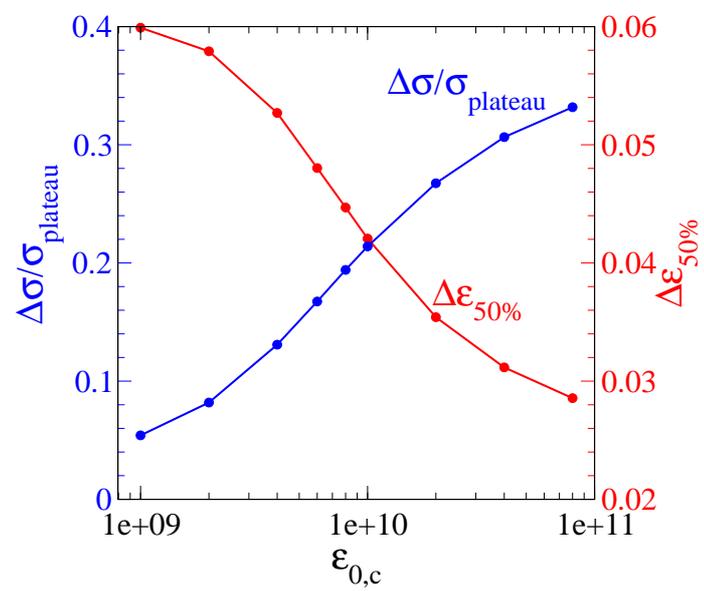


FIG. 6.4: Influence de la concentration d'équilibre des défauts ($c_{f,eq}$) sur le comportement mécanique : effets sur les *overshoots* d'une variation de $c_{f,eq}$ à une vitesse de déformation de $5 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$.

la somme de deux termes : un terme constant ($c_{f,eq}$) et un terme qui dépend de la vitesse de déformation et des paramètres a_x et k_r . Quand $c_{f,eq}$ augmente, les taux stationnaires tendent à être contrôlés uniquement par le taux d'équilibre, la variation associée au terme a_x/k_r devenant marginale (cf. figure 6.4). Les deux paramètres ($\Delta \sigma / \sigma_p$ et $\Delta \varepsilon_{50\%}$) varient dans le même sens puisque plus $c_{f,eq}$ augmente, moins le $\Delta \sigma$ est important et moins le temps nécessaire à atteindre l'état stationnaire est grand également.

Terme de fréquence ($\dot{\varepsilon}_{0,c}$)

Le terme de fréquence $\dot{\varepsilon}_{0,c}$ intervient dans l'expression de la vitesse de déformation plastique. Ce paramètre influence l'amplitude des *overshoots* : plus $\dot{\varepsilon}_{0,c}$ est élevé, plus l'état stationnaire est atteint rapidement, ce qui correspond à la diminution de $\Delta \varepsilon_{50\%}$ (figure 6.5). Une augmentation de $\dot{\varepsilon}_{0,c}$ entraîne par contre une augmentation de $\Delta \sigma / \sigma_p$.

FIG. 6.5: Influence du terme de fréquence ($\dot{\epsilon}_{0,c}$) sur l'amplitude des *overshoots*.

Concentration initiale des défauts (c_{fi})

La concentration initiale des défauts influence l'amplitude des oscillations et des *overshoots*. Plus la concentration initiale de défauts (c_{fi}) est élevée, plus les oscillations sont d'amplitude faible, voire disparaissent (cf. figure 6.6.a), de même que les *overshoots* (cf. figure 6.6.b).

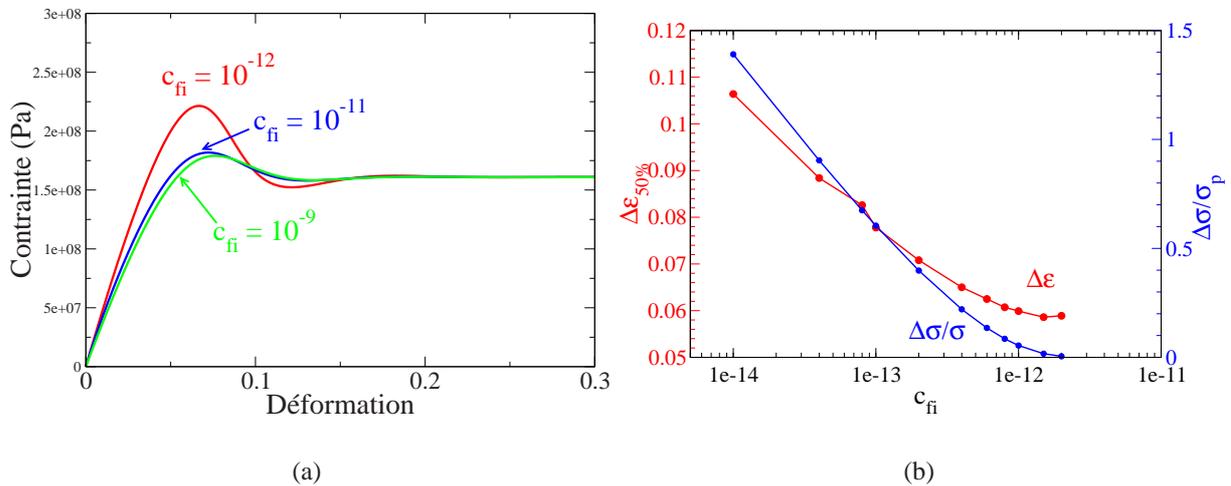


FIG. 6.6: a) effet de la variation de la concentration initiale de défauts c_{fi} , $\dot{\epsilon} = 5.10^{-3} \text{ s}^{-1}$ pour le jeu de paramètre a_x et k_r ordinaire b) influence de la variation de c_{fi} sur l'amplitude des *overshoots*.

Une augmentation de c_{fi} entraîne la diminution simultanée de $\Delta\epsilon_{50\%}$ et $\Delta\sigma/\sigma_p$ (figure 6.6.b). Ceci est logique, puisque à c_{fi} plus élevé, la concentration de défauts approche la concentration d'équilibre stationnaire et ainsi l'équilibre se fait plus rapidement. Toutefois, on note (figure 6.6.a) que dans certaines conditions, même avec des valeurs de c_{fi} extrêmement élevées, supérieures à c_f^* , un *overshoot* peut persister. Cela se produit lorsque la vitesse de déformation est suffisamment grande et que la constante de relaxation structurale k_r est grande elle-aussi : dans ce cas, les défauts disparaissent pendant que le matériau est essentiellement en régime élastique, ce qui amène leur concentration à une valeur inférieure à c_f^* et provoque un *overshoot* malgré que c_{fi} ait été plus grand que c_f^* .

Il est intéressant aussi de comparer quelque peu le premier palier de l'essai à 673 K sur la nuance D'' avec un jeu de paramètres suggéré par un algorithme génétique développé dans le cadre de ce travail (cf. annexe C) (figure 6.7) et adapté pour bien reproduire la première étape de la déformation : cela permet de montrer l'influence de la concentration initiale des défauts sur la pente initiale de la courbe contrainte-déformation.

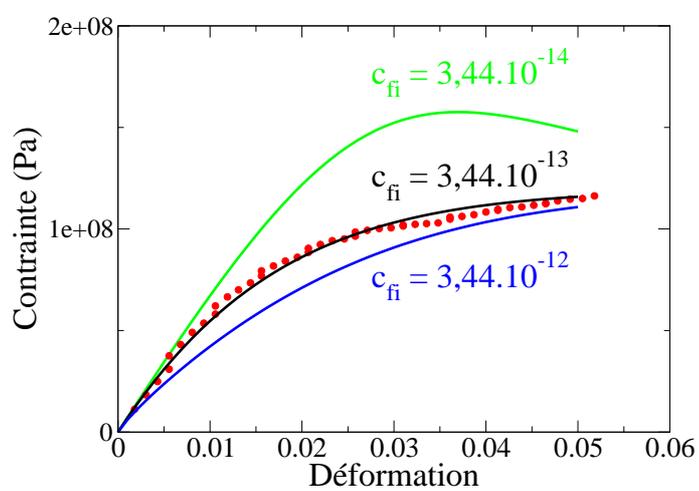


FIG. 6.7: Courbe contrainte déformation pour un essai à $1 \times 10^{-4} \text{ .s}^{-1}$, $T = 673 \text{ K}$ sur la nuance D'' (points rouges), la courbe ajustée est déduite de l'algorithme génétique.

Module d'Young

Le module d'Young n'a pas d'impact sur la contrainte plateau - la composante élastique de la déformation n'intervient ni dans le terme plastique ni dans le taux d'équilibre stationnaire des défauts. Par contre, le module a une influence marquée sur les régimes transitoires. Comme le montre la figure 6.8.a, un module d'Young élevé tend à faire disparaître les oscillations, mais par contre entraîne l'augmentation d'amplitude de l'*overshoot*. A l'inverse, la diminution du module entraîne l'apparition d'oscillations qui s'étalent de plus en plus au fur et à mesure que le module diminue, tout en voyant diminuer leur amplitude. A l'extrême, les oscillations disparaissent totalement si le module est suffisamment bas.

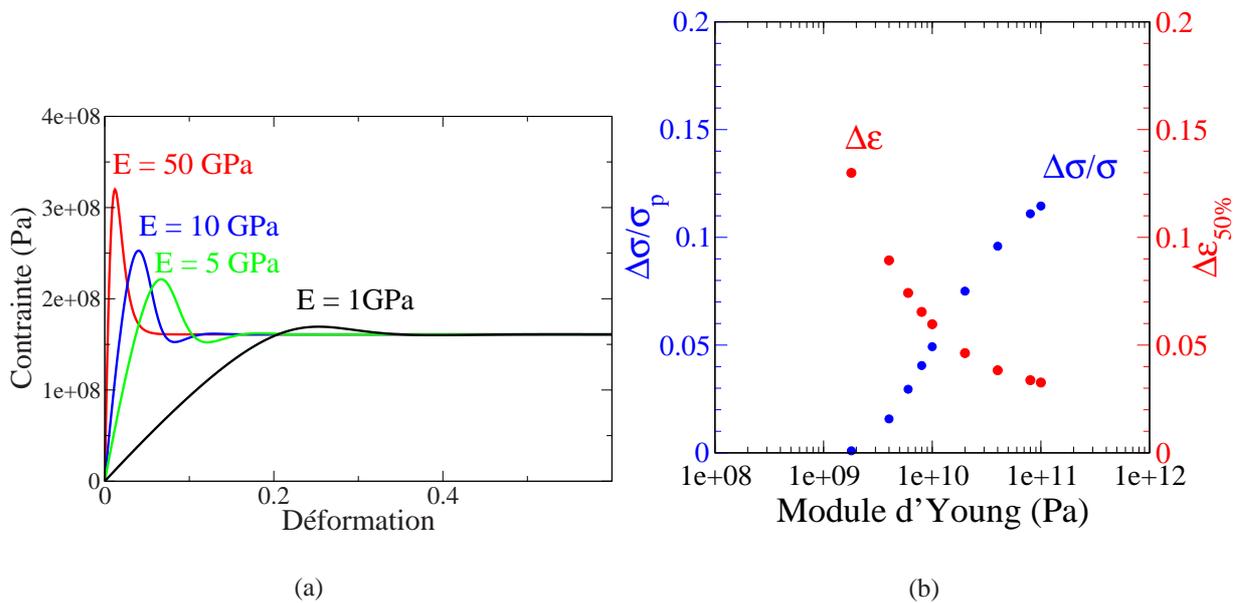


FIG. 6.8: Influence du module d'Young (E) sur le comportement mécanique. a) courbe contrainte-déformation à vitesse constante ($\dot{\varepsilon} = 5 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$) b) influence du module d'Young sur l'amplitude des *overshoots*.

Les deux paramètres amplitude de l'*overshoot* ont une évolution inverse quand le module varie (figure 6.8.b). Une augmentation de module entraîne une augmentation du paramètre $\Delta\sigma/\sigma_p$ tout à fait compréhensible puisqu'une augmentation de module ne fait pas varier σ_p alors qu'elle entraîne une augmentation de contrainte proportionnelle au module. A l'inverse, le paramètre $\Delta\varepsilon_{50\%}$ diminue rapidement quand le module augmente.

Lien entre variation du taux de défauts et contrainte

L'apparition des *overshoots* se comprend bien à partir du modèle. Elle correspond à la phase d'ajustement à partir du taux initial ($\varepsilon = 0$) de défauts pour atteindre la concentration stationnaire demandée par la vitesse de déformation imposée. La figure 6.9 présente la superposition d'une courbe contrainte-déformation et de la concentration des défauts. Il apparaît que le maximum de l'*overshoot* correspond au tout début de la phase de création des défauts et que très rapidement celle-ci permet à la composante plastique de la vitesse de déformation de faire chuter la contrainte. La fin de l'*overshoot* correspond à l'établissement du régime stationnaire.

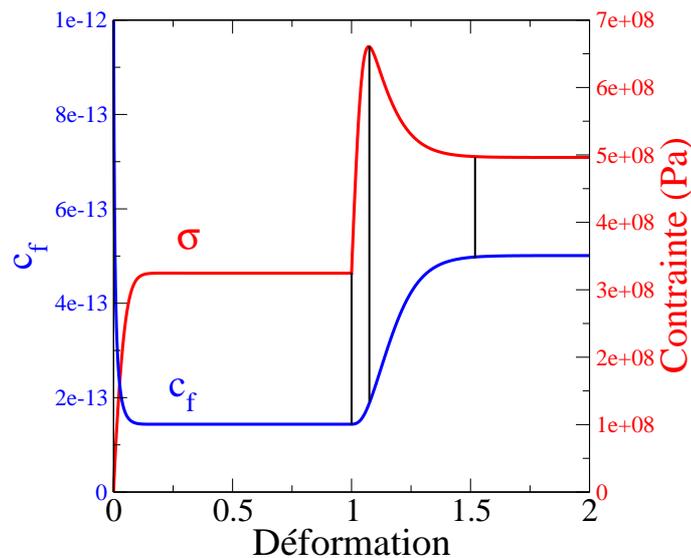


FIG. 6.9: Superposition d'une courbe contrainte-déformation d'un saut de vitesse de déformation, présentant un *overshoot* et de la variation de la concentration de défauts correspondante. Les paramètres sont : $c_{f,eq} = 10^{-13}$, $c_{fi} = 10^{-12}$.

La situation des oscillations est plus complexe. La figure 6.10 présente en détail les résultats de la modélisation concernant les oscillations. La figure 6.10.a permet de comparer une courbe contrainte-déformation d'une oscillation avec les composantes plastique et élastique de la vitesse de déformation totale (ici : $5 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$). Le maximum de contrainte de l'*overshoot* ne correspond à aucun des extrema en vitesse, ni de la vitesse de déformation plastique, ni de la vitesse de déformation élastique. Dans le même ordre d'idées, les oscillations ne correspondent pas directement à des extrema de la concentration de défauts (figure 6.10.b), et la vitesse de déformation plastique peut même avoir son maximum décalé par rapport à la concentration maximum de défauts (figure 6.10.c), même si ce décalage est très faible dans ce cas là.

Tous ces effets de décalage peuvent être compris, a priori, comme résultant de la superposition de la composante plastique et de la composante élastique. Il est connu qu'un matériau élastoplastique se voit associer une constante de temps égale au rapport de sa viscosité (composante plas-

tique) sur son module (composante élastique). Ainsi ces décalages entre les extrema des courbes contrainte-déformation avec la concentration de défauts, les composantes élastique et plastique, etc. sont liés au rapport η/E , où η est la viscosité du verre.

Pour résumer, les conditions d'apparition des oscillations de contrainte sont les suivantes :

- module d'Young pas trop élevé
- augmentation de la concentration de défauts importante pour atteindre celle de l'état stationnaire à la même vitesse de déformation imposée
- coefficient de création du volume libre a_x suffisamment élevé

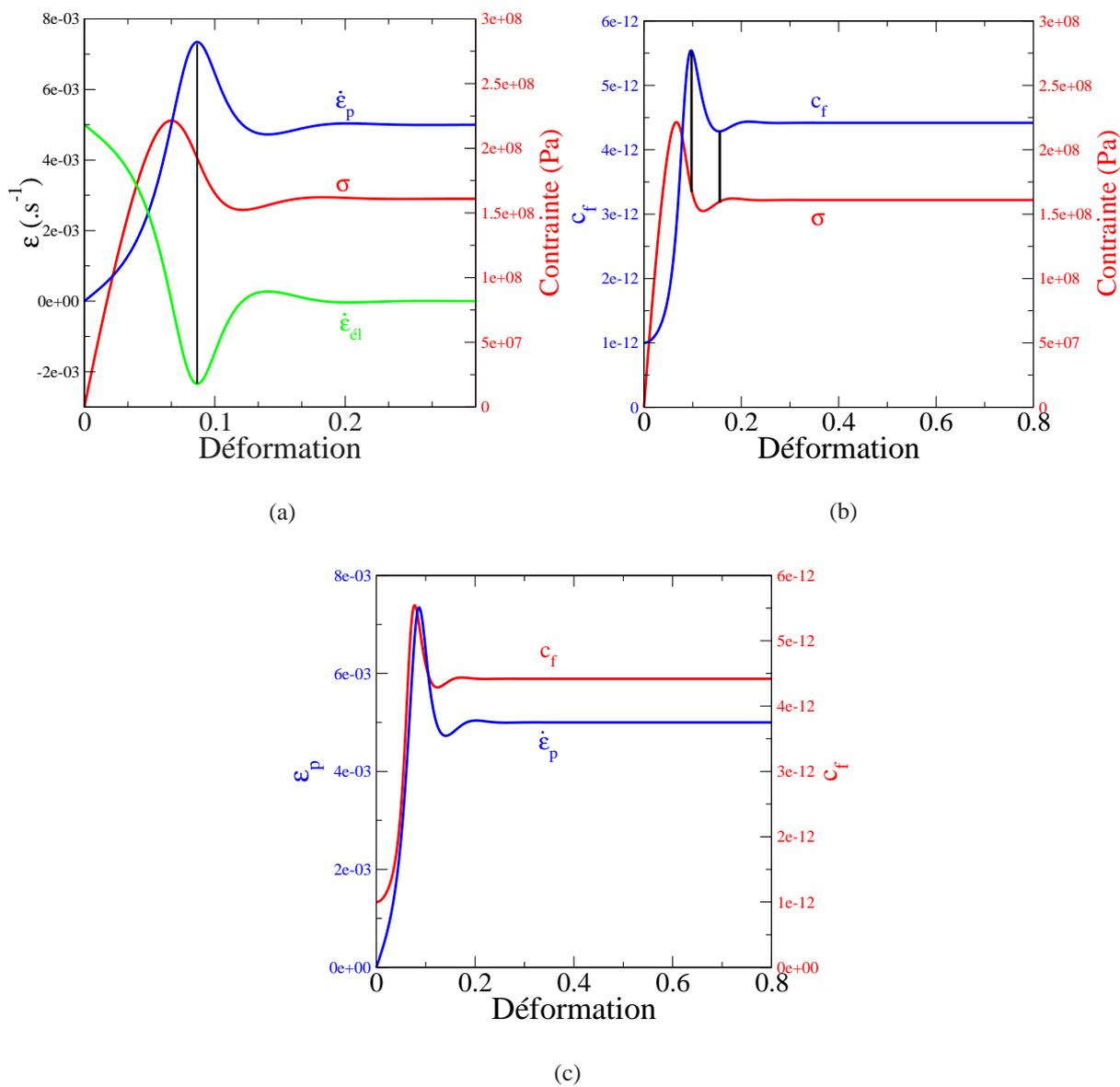


FIG. 6.10: Etude des oscillations a) comparaison de la courbe contrainte-déformation et des composantes plastique et élastique de la vitesse de déformation b) comparaison de la courbe contrainte-déformation et de la concentration de défauts d'écoulement c) comparaison de la concentration de défauts d'écoulement et de la composante plastique de la vitesse de déformation totale. Les paramètres utilisés ici sont : $\dot{\epsilon} = 5 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$, $E = 5 \text{ GPa}$, $a_x = 0,1$.

Rapport a_x/k_r

Le rapport a_x/k_r , comme cela a été discuté au chapitre 5, est un paramètre clef : il apparaît dans l'équation 6.3 de la concentration stationnaire de défauts . Pour un rapport donné a_x/k_r , le taux de défauts à l'état stationnaire - tous autres paramètres inchangés - est constant, et donc pour une même vitesse de déformation, la contrainte du plateau est constante. Toutefois, si les valeurs de a_x et k_r changent, à rapport constant, la vitesse de variation de la concentration de défauts sera très différente et conditionnera l'apparition et l'amplitude des *overshoots* et des oscillations, comme on peut le voir figure 6.11.a. Des termes a_x et k_r faibles entraîneront l'apparition d'*overshoots* de grande amplitude et étalées en déformation, puisque l'équilibre mettra du temps à s'établir, alors que des coefficients a_x et k_r élevés entraîneront une diminution de l'amplitude et de la largeur des *overshoots*, voire l'apparition d'oscillations de contrainte. Pour un rapport a_x/k_r constant, l'amplitude $\Delta\varepsilon_{50\%}$ suit une loi puissance en fonction de la valeurs des paramètres a_x et k_r .

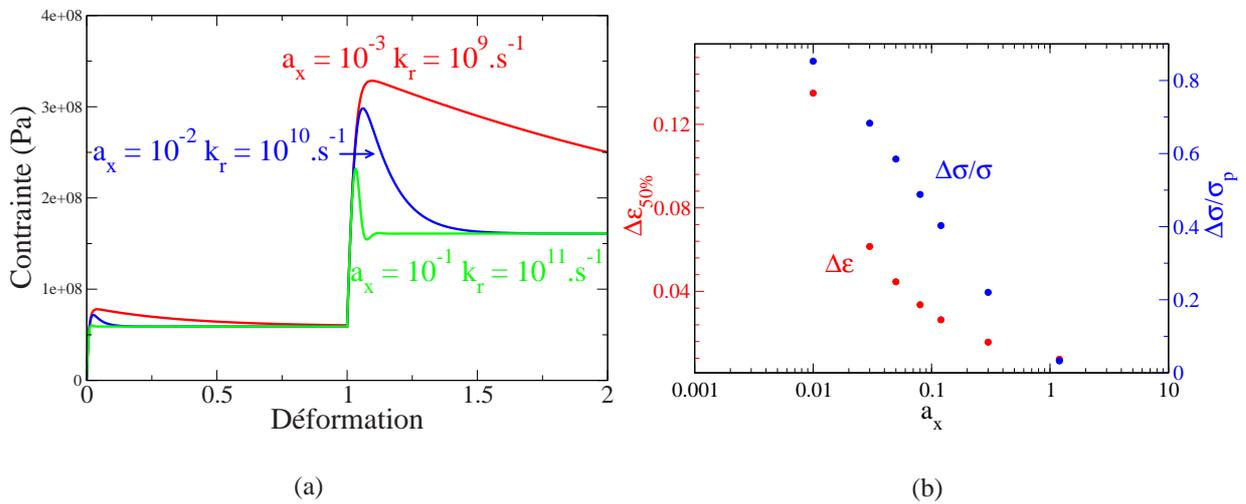


FIG. 6.11: Influence du rapport a_x/k_r . a) courbe contrainte-déformation d'un saut de vitesse ($\dot{\varepsilon}_1 = 5 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$, $\dot{\varepsilon}_2 = 5 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$) b) dépendance de l'amplitude des *overshoots* en fonction de l'ordre de grandeur des paramètres a_x et k_r , donné ici par la valeur de a_x .

6.2.2 Indétermination des paramètres a_x , k_r et $\dot{\varepsilon}_{0,c}$

Comme cela a été discuté au chapitre précédent, il est impossible de déterminer un jeu unique de paramètres ($a_x/k_r, \dot{\varepsilon}_{0,c}$ et $c_{f,eq}$) à partir des couples expérimentaux $(\sigma, \dot{\varepsilon})$ issus des plateaux. La figure 6.12 montre que cette difficulté demeure lorsque l'on prend en compte les régimes transitoires : avec des jeux de paramètres très différents (quatre ordres de grandeur sur $c_{f,eq}$) on obtient des *overshoots* similaires.

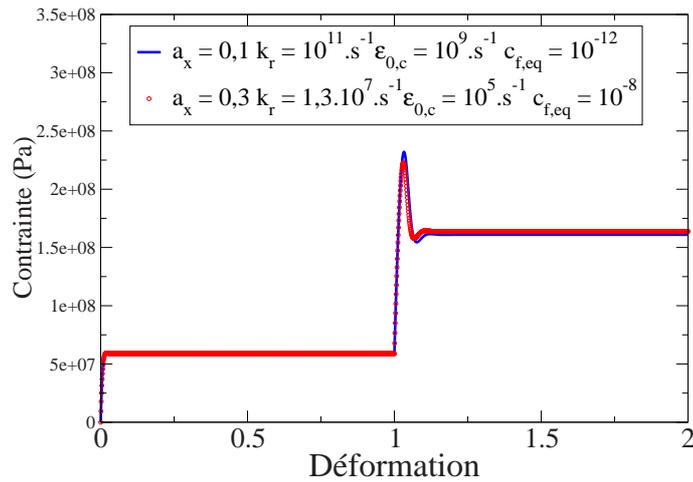


FIG. 6.12: Indétermination des différents paramètres. Courbe contrainte-déformation d'un saut de vitesse ($\dot{\epsilon}_1 = 5.10^{-4} \text{ s}^{-1}$, $\dot{\epsilon}_2 = 5.10^{-3} \text{ s}^{-1}$).

6.2.3 Bilan de l'étude paramétrique

Cette étude a permis de dégager l'influence des différents paramètres du modèle sur les régimes transitoires.

Les paramètres a_x et k_r n'ont pas des effets similaires : une augmentation de a_x entraîne une augmentation d'amplitude des *overshoots* puis l'apparition d'oscillations de contrainte. La diminution du paramètre k_r , elle, entraîne bien une augmentation d'amplitude des *overshoots*, mais un régime d'oscillations ne lui est jamais associée si a_x n'est pas suffisamment grand. En outre, pour a_x les paramètres $\Delta\epsilon_{50\%}$ et $\Delta\sigma/\sigma_p$ varient en sens inverse, alors qu'ils varient dans le même sens sous l'effet d'une variation de la constante de relaxation structurale k_r .

En ce qui concerne le module d'Young, les grandeurs caractéristiques des *overshoots*, $\Delta\epsilon_{50\%}$ et $\Delta\sigma/\sigma_p$, varient en sens inverse sous l'effet d'une variation de E (une augmentation de E entraîne une augmentation de $\Delta\sigma/\sigma_p$ et une diminution de $\Delta\epsilon_{50\%}$), comme dans le cas d'une variation de a_x . En outre, une diminution du module d'Young peut entraîner l'apparition d'oscillations de contrainte, là encore comme pour le paramètre a_x .

Une augmentation de $\dot{\epsilon}_{0,c}$ entraîne une diminution de $\Delta\epsilon_{50\%}$ et une augmentation de $\Delta\sigma/\sigma_p$, mais jamais l'apparition d'oscillations de contrainte.

L'augmentation de $c_{f,eq}$ entraîne une diminution d'amplitude des *overshoots* (conjointement, des deux paramètres $\Delta\epsilon_{50\%}$ et $\Delta\sigma/\sigma_p$).

Une forte augmentation de la concentration initiale de défauts c_{fi} peut entraîner une diminution notable de la limite élastique et de l'amplitude du ou des premiers *overshoots*, en fonction de la cinétique de mise à l'équilibre du matériau.

Le poids de chacun des paramètres peut être grossièrement évalué en regardant l'effet de la variation d'un facteur 10 du paramètre sur le facteur $\Delta\sigma/\sigma$. Cette évaluation est présentée pour

chacun des paramètres dans le tableau 6.2. Aucun des paramètres ne se dégage comme étant déterminant par rapport aux autres, même si k_r semble avoir une influence légèrement plus forte.

paramètre	a_x	$1/k_r$	$1/c_{f,eq}$	$1/c_{fi}$	$\dot{\epsilon}_{0,c}$	E
effet sur $\Delta\sigma/\sigma$	$\times 10$	$\times 20$	$\times 8$	$\times 3,5$	$\times 10$	$\times 2$

TAB. 6.2: Poids des paramètres : effet mesuré sur $\Delta\sigma/\sigma$ suite à la multiplication par 10 de chacun des paramètres successivement.

Enfin, l'indétermination des couples de paramètres relevée au chapitre 5 demeure : il est possible de reproduire une courbe à l'identique en faisant varier de plusieurs ordres de grandeur différents paramètres comme a_x , k_r , $\dot{\epsilon}_{0,c}$ et $c_{f,eq}$.

6.3 Comparaison avec l'expérience

6.3.1 Résultats de Kawamura

L'effet de la vitesse de déformation sur l'amplitude des *overshoots* dans la zone de transition vitreuse a été étudiée par Kawamura et al. [Kawamura et al. 1999] sur un verre $Zr_{65}Al_{10}Ni_{10}Cu_{15}$. Le modèle prédit une dépendance du paramètre $\Delta\sigma$ conforme à ce qui est trouvé expérimentalement (cf. figure 6.13). Les paramètres utilisés ici pour la modélisation n'ont pas été ajustés pour décrire les résultats de Kawamura et al. mais sont les paramètres utilisés tout au long de cette étude paramétrique.

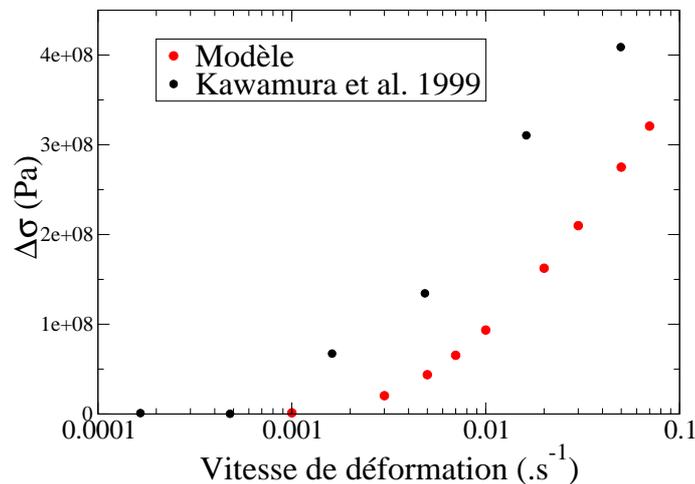


FIG. 6.13: Influence de la vitesse de déformation sur le paramètre $\Delta\sigma$, en rouge les prédictions du modèle pour le jeu de paramètres utilisé jusqu'ici et en noir des résultats expérimentaux tirés de [Kawamura et al. 1999].

6.3.2 Modélisation des essais de sauts de vitesse

Les essais de sauts de vitesse ne comportant pas d'*overshoot* marqué (essentiellement les essais à 693 et 703 K) peuvent être modélisés à l'aide d'une large gamme de paramètres, à partir des différents triplets ($c_{f,eq}, a_x/k_r, \dot{\epsilon}_{0,c}$) qui ont été déterminés au chapitre 5 pour chaque température. Ces combinaisons de paramètres, correspondant aux différents $c_{f,eq}$ possibles, sont complètement indifférenciables du point de vue de la modélisation des essais mécaniques : chacun d'entre eux décrit strictement le même comportement mécanique.

La figure 6.14 présente l'ajustement réalisé à partir du jeu numéro 2 proposé au chapitre 5. Les deux courbes du modèle correspondent au même rapport a_x/k_r , toutefois celui qualifié de "rapide" sur la figure a été réalisé avec $a_x = 2.10^{-2}$ et celui qualifié de "lent" avec $a_x = 2.10^{-5}$ (dans le premier cas, la mise à l'équilibre se fait plus rapidement que dans le second puisque les constantes cinétiques a_x et k_r sont plus grandes). De l'un à l'autre, il apparaît un comportement apparemment différent, puisque lorsque le modèle est en configuration "lente" le système n'a pas le temps d'atteindre l'équilibre tant la concentration initiale de défauts est élevée, si bien que les plateaux plastiques présentent un niveau de contrainte trop bas et un écrouissage permanent, un peu comme celui observé expérimentalement pour le verre D". Le système ne réalise l'équilibre que vers la fin de l'essai. Toutefois, pour obtenir un tel comportement il faut des valeurs de a_x et k_r tellement faibles que les *overshoots* prendraient des proportions incompatibles avec ce qui est observé expérimentalement : l'origine du durcissement constaté au chapitre 3 ne peut donc *a priori* pas se trouver ici et, de plus, cela conforte l'idée que a_x est nettement supérieur à 10^{-5} .

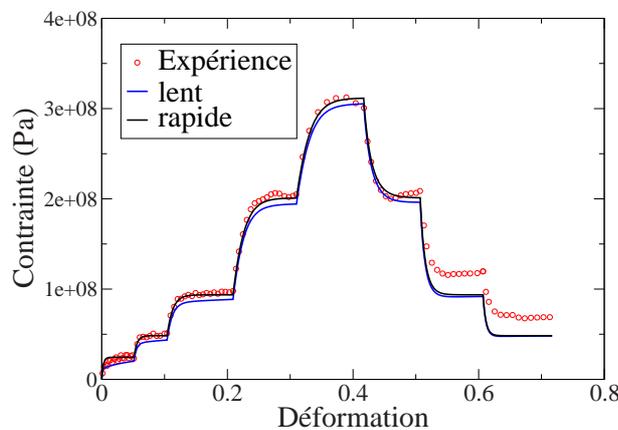


FIG. 6.14: Comparaison modèle / expérience pour le verre D'' à 693 K. Les paramètres utilisés sont : $a_x = 2.10^{-2}$ avec $k_r = 4,2.10^{13} \text{ .s}^{-1}$ pour la courbe "rapide" et $a_x = 2.10^{-5}$ avec $k_r = 4,2.10^{10} \text{ .s}^{-1}$ et pour les deux, les autres paramètres valent : $c_{f,eq} = 2,72 \times 10^{-13}$, $\dot{\epsilon}_{0,c} = 6,9.10^9 \text{ .s}^{-1}$ et $E = 1 \text{ GPa}$.

Dans le cas de l'essai à 703 K pour le verre D', l'évaluation du chapitre 5 propose une valeur négative du rapport a_x/k_r . Toutefois, il est possible de reproduire de façon satisfaisante les résultats

expérimentaux à l'aide de valeurs déterminées par l'algorithme génétique - ou bien approchées "à la main" - cf. figure 6.15.a. L'ajustement par le modèle de cette courbe expérimentale ne décrit pas correctement l'*overshoot* observé pour la plus grande vitesse de déformation. Toutefois il n'est pas exclu qu'un jeu de paramètres permet de décrire de manière plus satisfaisante cet *overshoot*, mais cela n'a pas été possible dans le cadre de la procédure utilisée.

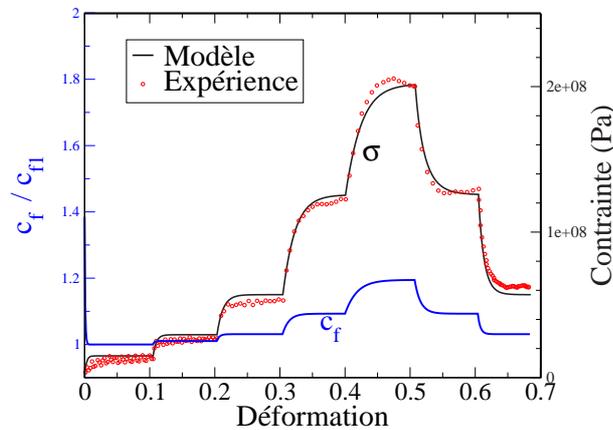


FIG. 6.15: Verre D' à 703 K (points rouges) vs modèle pour le jeu de paramètres suivant : $a_x = 1,3 \times 10^{-2}$, $k_r = 3 \times 10^{11} \text{ .s}^{-1}$, $c_{f,eq} = 1,12 \times 10^{-12}$, $\dot{\epsilon}_{0,c} = 3,6 \times 10^9 \text{ .s}^{-1}$ et $E = 6 \text{ GPa}$. La courbe noire est la courbe contrainte déformation prédite par le modèle et la courbe bleue la variation du taux de défauts prédite par le modèle également (le taux de défauts est normalisé par le taux du régime stationnaire du premier plateau plastique).

Les deux autres essais aux plus hautes températures (à savoir, verre D' à 693 K et D'' à 703 K) sont présentés figure 6.16.a et b, respectivement. Pour ces deux expériences, le modèle permet une description satisfaisante des courbes contrainte - déformation.

Néanmoins, on observe un durcissement sur les courbes expérimentales qui n'est pas reproduit par la modélisation (figure 6.16.a et b). Ce durcissement est observé pour la nuance D'', pour les essais à vitesse de déformation constante dans les conditions où il n'y a pas d'*overshoot*. D'après les équations 6.1 et 6.2, un durcissement peut correspondre soit à un $c_f < 0$ qui pourrait être dû à une variation du paramètre a_x ou du paramètre k_r , soit à une évolution structurale entraînant une diminution du volume d'activation, V , ou du paramètre $\dot{\epsilon}_{0,c}$.

L'essai sur la nuance D' à 683 K comportant un *overshoot* marqué est présenté figure 6.17.a. Le modèle a du mal à décrire la forme globale de l'*overshoot* : la cinétique de redescende de la contrainte ne correspond pas tout à fait à ce qui a été observé expérimentalement. Le même problème se pose pour le verre D'' à 673 K (figure 6.17) : la forme des *overshoots* et leur amplitude ne sont pas bien reproduites.

Enfin, à chaque fois il a été nécessaire d'utiliser des valeurs apparentes du module d'Young anormalement basses (moins de 10 GPa), alors que l'on s'attend à des valeurs du module d'Young du verre de l'ordre de 80 GPa, ainsi que cela sera confirmé par les mesures de flexion de lame

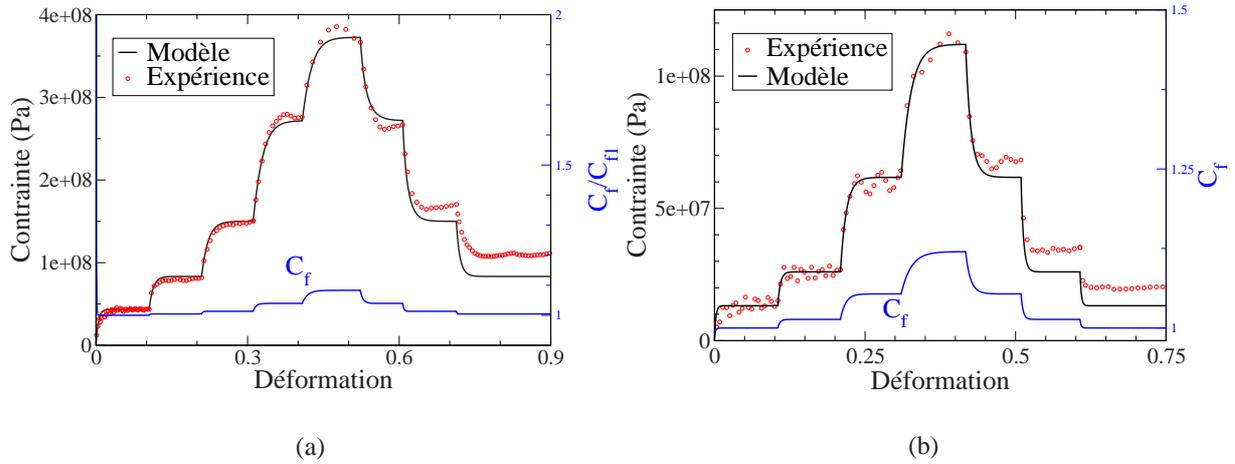


FIG. 6.16: a) Verre D' à 693 K (points rouges) vs modèle pour le jeu de paramètres suivant : $a_x = 1 \times 10^{-2}$, $k_r = 1,7 \times 10^{12} \cdot s^{-1}$, $c_{f,eq} = 2,72 \times 10^{-13}$, $\dot{\epsilon}_{0,c} = 3,4 \times 10^9 \cdot s^{-1}$ et $E = 1$ GPa. La courbe noire est la courbe contrainte déformation prédite par le modèle et la courbe bleue la variation relative du taux de défauts (normalisée par le taux de défauts de l'état stationnaire du premier plateau plastique) b) verre D'' à 703 K (points rouges) vs modèle pour le jeu de paramètres suivant : $a_x = 1 \times 10^{-2}$, $k_r = 2,48 \times 10^{11} \cdot s^{-1}$, $c_{f,eq} = 1,12 \times 10^{-12}$, $\dot{\epsilon}_{0,c} = 6,67 \times 10^9 \cdot s^{-1}$ et $E = 600$ MPa, le taux de défauts est normalisé de la même façon qu'en a).

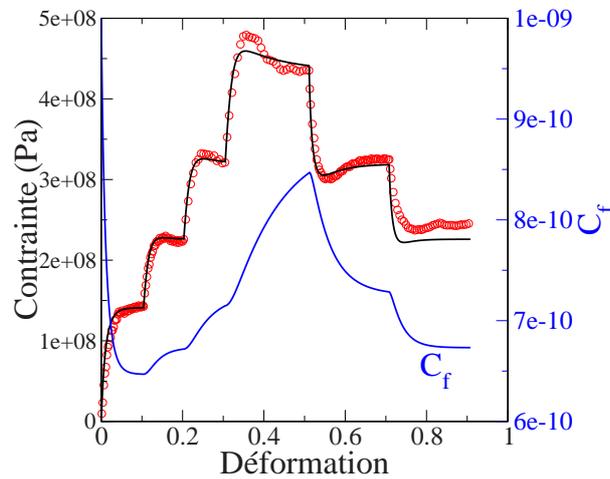


FIG. 6.17: Comparaison modèle / expérience pour le verre D' à 683 K. Les paramètres utilisés sont : $a_x = 6 \times 10^{-3}$, $k_r = 2,515 \times 10^7 \cdot s^{-1}$, $c_{f,eq} = 6,2 \times 10^{-10}$, $c_{fi} = 10^{-9}$, $\dot{\epsilon}_{0,c} = 3,95 \times 10^5 \cdot s^{-1}$ et $E = 15$ GPa.

haute fréquence présentées au paragraphe 6.4. L'origine de cette faible valeur est peut-être liée au fait que notre modèle ne tient pas compte de la composante anélastique de la déformation des verres métalliques et qu'il faut la compenser par une valeur basse du module pour d'obtenir une description satisfaisante des états transitoires.

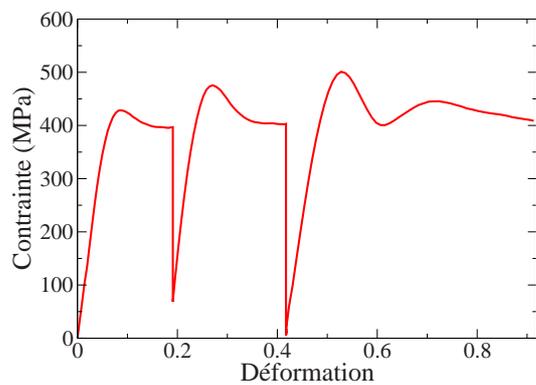
6.4 Essais de déformation-relaxation

6.4.1 Résultats expérimentaux

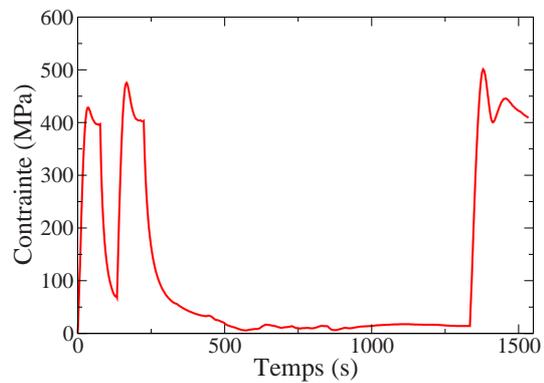
Plusieurs essais de déformation-relaxation ont été effectués, dans le but de voir l'impact d'une modification de la concentration en défauts sur la réponse mécanique du matériau. Ils sont présentés sur la figure 6.18. Il apparaît que les verres déformés à haute température relaxent énormément en contrainte, qui tend rapidement vers 0 au cours des essais de relaxation. Le premier essai (figures a et b) montre qu'une relaxation entraîne une augmentation de l'amplitude de l'*overshoot* observé lors de la recharge, comme l'avaient déjà noté Kawamura et al. [Kawamura et al. 1999] (ici une relaxation de 1 minute environ, figure 1.20.a). Pour une relaxation plus longue encore (17 minutes) il apparaît une oscillation de contrainte. Cet essai présente en outre des petites variations de la contrainte dans l'essai de relaxation le plus long entre 500 et 1000 s en raison de la régulation thermique du four qui s'est avérée difficile à maîtriser pour un essai de relaxation aussi long.

Le deuxième essai (figures c et d) permet de suivre l'impact d'une durée de relaxation variable sur l'amplitude de l'*overshoot*, en complément de l'essai précédent. Cet essai montre une décroissance de l'amplitude de l'*overshoot* quand le temps de relaxation décroît. L'*overshoot* disparaissant tout à fait pour une relaxation inférieure à 8 s. Par ailleurs, cet essai a été effectué sur un échantillon issu d'une coulée différente de l'autre et présente un niveau de contrainte inférieur de 100 MPa pour la même vitesse de déformation et la même température.

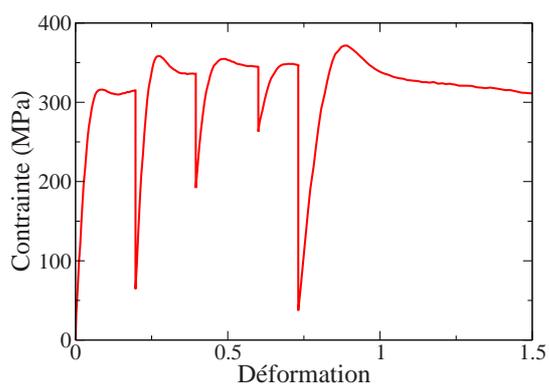
Il est possible d'analyser les résultats des essais de relaxation par différentes approches. Quelques possibilités sont rapidement esquissées et discutées dans l'annexe B. Dans la suite de ce chapitre, toutefois, les essais présentés figure 6.18 sont envisagés dans le cadre du modèle à variables internes étudié jusqu'ici.



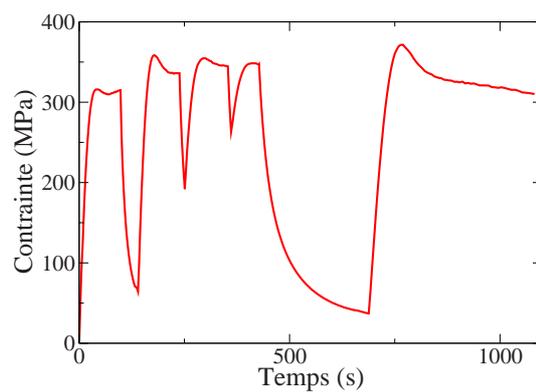
(a)



(b)



(c)



(d)

FIG. 6.18: Essais de relaxation à 683 K, vitesse de déformation : $2,5 \cdot 10^{-3} \text{ .s}^{-1}$. Courbes contrainte-déformation (a, c) et contrainte-temps (b, d). Ces essais ont été effectués sur des échantillons issus de coulées différentes.

6.4.2 Etude paramétrique des séquences de relaxation

L'analyse paramétrique a jusqu'ici porté sur des essais à vitesse de déformation constante, aussi est-il essentiel d'évaluer l'importance des différents paramètres sur le comportement du modèle en relaxation. Le paramètre clef sera le paramètre $t_{1/2}$, temps au bout duquel la moitié de la contrainte plateau est relaxée.

Les essais de relaxation consistent à imposer une vitesse de déformation totale nulle à l'éprouvette, d'où, à partir de l'équation 6.1 :

$$\dot{\sigma} = -E c_f \dot{\epsilon}_{0,c} \sinh\left(\frac{\sigma V}{2\sqrt{3}kT}\right) \quad (6.4)$$

dont est tirée $\sigma(t)$ par intégration.

Un essai de relaxation type est présenté figure 6.19. Cette figure montre que la vitesse de déformation plastique tombe rapidement à des valeurs très petites, de même que la vitesse de déformation élastique, puisque celle-ci est l'opposée de la vitesse de déformation plastique.

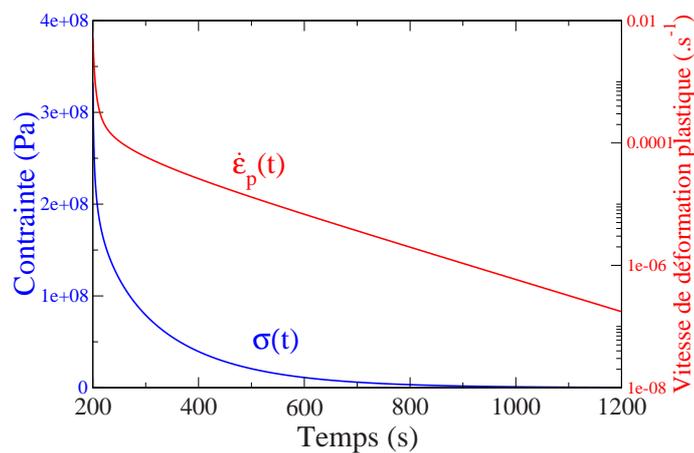


FIG. 6.19: Essai de relaxation simulé par le modèle. La figure présente l'évolution de la contrainte et de la vitesse de déformation plastique en fonction du temps.

Pour cette étude, on s'est limité aux paramètres qui n'affectent pas le plateau plastique, à savoir le module d'Young E et les paramètres a_x et k_r , à rapport a_x/k_r constant.

Une diminution du module d'Young entraîne une augmentation de $t_{1/2}$, c'est-à-dire une diminution rapide de la vitesse de relaxation comme le montre la figure 6.20. Ceci est attendu : en effet, l'équation 6.4, montre que plus le module d'Young E diminue plus on s'attend à voir diminuer la vitesse de relaxation $\dot{\sigma}$. $t_{1/2}$ semble suivre une loi puissance en fonction du module d'Young, sauf pour les plus fortes valeurs de E , puisque pour celles-ci $t_{1/2}$ tend asymptotiquement vers 0 (figure 6.20.a), la vitesse de relaxation devenant très grande.

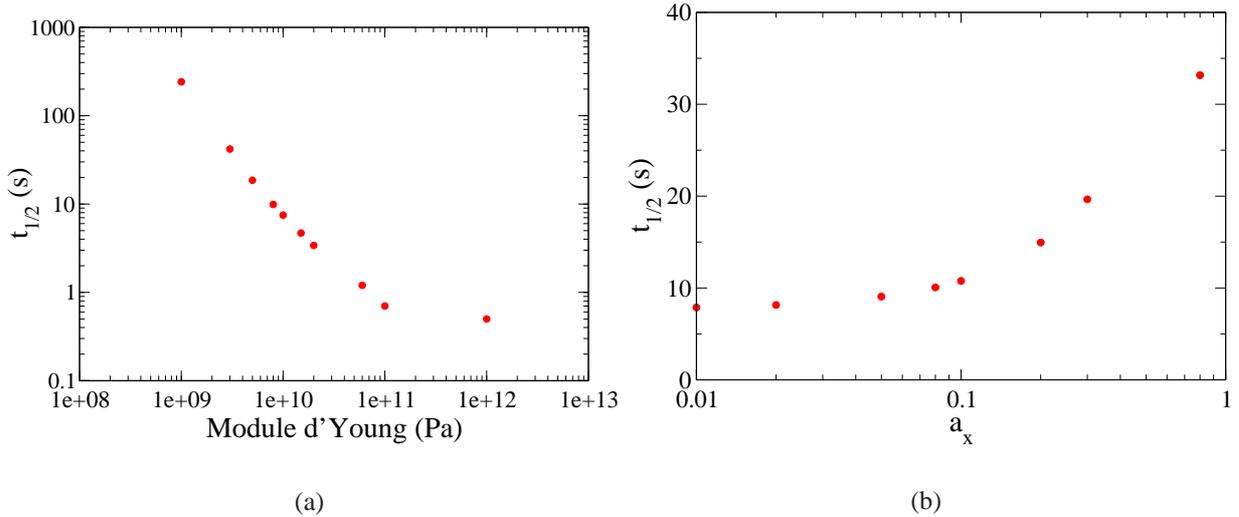


FIG. 6.20: a) Influence du module d'Young sur la vitesse de relaxation : $t_{1/2}$ en fonction du module d'Young. Ces essais ont été simulés avec les valeurs suivantes : $\dot{\epsilon}_{0,c} = 10^7 \text{ .s}^{-1}$, $a_x = 0,8$, $k_r = 1,62 \times 10^9 \text{ .s}^{-1}$, $V = 200 \text{ \AA}^3$, $c_{f,eq} = 10^{-11}$, $T = 693 \text{ K}$, $\dot{\epsilon} = 5 \times 10^{-3} \text{ .s}^{-1}$ b) Influence de l'ordre de grandeur des paramètres a_x et k_r sur la vitesse de relaxation $t_{1/2}$ en fonction de a_x . Ces essais ont été simulés avec les valeurs suivantes des paramètres : $\dot{\epsilon}_{0,c} = 10^7 \text{ .s}^{-1}$, $a_x/k_r \approx 5 \times 10^{-11} \text{ .s}^1$, $V = 200 \text{ \AA}^3$, $c_{f,eq} = 10^{-11}$, $T = 693 \text{ K}$, $\dot{\epsilon} = 5 \times 10^{-3} \text{ .s}^{-1}$.

La figure 6.20.b montre que, à rapport a_x/k_r constant, $t_{1/2}$ augmente avec a_x . Cela se comprend encore une fois à partir de l'équation 6.4. Cette équation montre que la vitesse de relaxation est proportionnelle au taux de défauts c_f . Or, à rapport constant, si a_x et k_r sont élevés, il va s'ensuivre que lors d'un essai de relaxation de contrainte où la vitesse de déformation plastique est petite, le taux de défauts est essentiellement contrôlé par k_r , la constante de relaxation structurale. Autrement dit, pour a_x et k_r élevés, le taux de défauts diminue rapidement dans le matériau et c_f diminuant, $\dot{\sigma}$ diminue proportionnellement, ce qui entraîne l'augmentation de $t_{1/2}$. A priori, il doit y avoir saturation de ce phénomène, puisque le taux de défauts ne peut tomber en dessous de $c_{f,eq}$. De la même façon, pour des valeurs arbitrairement petites de a_x et k_r , le taux de défauts ne peut pas dépasser le taux présent au début de la relaxation, c'est à dire pour un plateau, c_f^* , et donc $t_{1/2}$ ne pourra pas être plus bas que la valeur correspondante.

Du point de vue du poids respectif de ces deux paramètres, le module d'Young semble avoir un effet plus important sur $t_{1/2}$ que sur le rapport a_x/k_r .

6.4.3 Etude de la recharge après relaxation

On vient de voir l'impact d'une variation du paramètre a_x , à rapport a_x/k_r constant, sur la vitesse de relaxation, via le paramètre $t_{1/2}$: $t_{1/2}$ augmente quand a_x augmente. Le maintien d'une valeur constante de ce rapport est associé à un niveau de contrainte plateau fixé. Cependant, il est possible

de maintenir le plateau constant en compensant les variations de a_x , non plus par une variation de k_r mais par une variation de $c_{f,eq}$ ou par une variation de $\dot{\epsilon}_{0,c}$. Le paragraphe qui suit illustre l'effet du choix du paramètre ajusté pour compenser la variation d' a_x sur, d'une part, la vitesse de relaxation, et d'autre part la variation de l'amplitude de l'*overshoot*.

Dans le cas d'une compensation par $c_{f,eq}$, une augmentation de a_x , qui est associée à une diminution de $c_{f,eq}$, entraîne une augmentation de $t_{1/2}$ et une augmentation de l'amplitude de l'*overshoot* (cf. figure 6.21). Dans le cas d'une compensation par $\dot{\epsilon}_{0,c}$, une augmentation de a_x , qui est associée à une diminution de $\dot{\epsilon}_{0,c}$, entraîne toujours une augmentation de $t_{1/2}$, mais conduit à une diminution de l'amplitude de l'*overshoot* (cf. figure 6.22). Ce résultat souligne la complexité de l'interaction des paramètres entre eux sur la réponse mécanique dans les régimes transitoires.

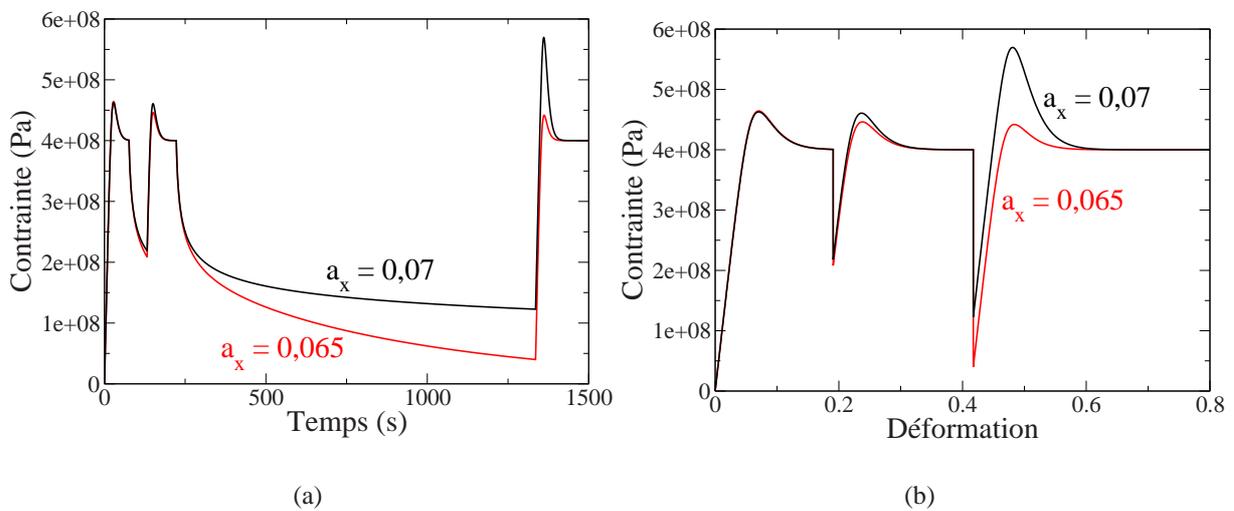


FIG. 6.21: Influence du paramètre a_x (compensé par $c_{f,eq}$) a) courbes temps-déformation correspondante b) courbes contrainte-déformation. Ces essais ont été simulés avec les valeurs suivantes : $a_x = 0,065$ ou $a_x = 0,07$ et $c_{f,eq} = 4,38 \cdot 10^{-13}$ ou $c_{f,eq} = 2 \cdot 10^{-14}$ et pour tous : $k_r = 2 \cdot 10^{10} \cdot s^{-1}$, $\dot{\epsilon}_{0,c} = 4,40 \cdot 10^7 \cdot s^{-1}$, $c_{f,i} = 2 \cdot 10^{-13}$, $V = 242 \text{ \AA}^3$, $T = 683 \text{ K}$, $E = 9 \text{ Gpa}$.

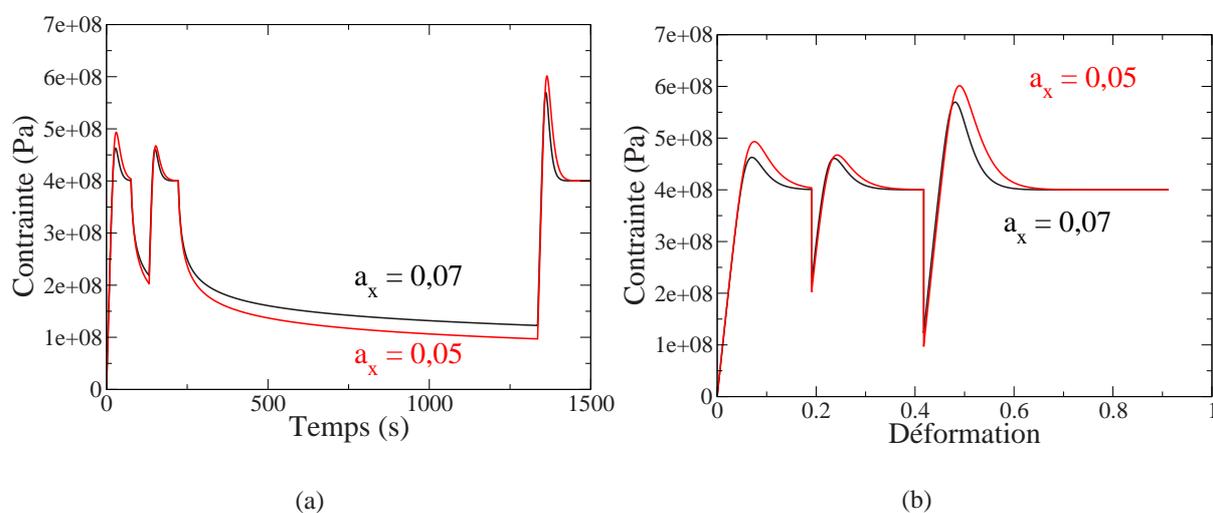


FIG. 6.22: Influence du paramètre a_x (compensé par $\dot{\epsilon}_{0,c}$) a) courbes contrainte-déformation b) courbes temps-déformation correspondante. Ces essais ont été simulés avec les valeurs suivantes : $a_x = 0,05$ ou $a_x = 0,07$ et $\dot{\epsilon}_{0,c} = 6,01 \cdot 10^7 \text{ .s}^{-1}$ ou $\dot{\epsilon}_{0,c} = 4,40 \cdot 10^7 \text{ .s}^{-1}$ et pour tous : $k_r = 2 \cdot 10^{10} \text{ .s}^{-1}$, $c_{f,eq} = 2 \cdot 10^{-14}$, $c_{f,i} = 2 \cdot 10^{-13}$, $V = 242 \text{ \AA}^3$, $T = 683 \text{ K}$, $E = 9 \text{ Gpa}$.

6.4.4 Modélisation des essais

A partir de cette étude, il est possible de proposer un jeu de paramètres qui décrit aussi bien que possible les résultats expérimentaux pour l'essai présenté figure 6.18.a et b. En prenant : $a_x = 0,019$, $k_r = 10^{10} \text{ .s}^{-1}$, $\dot{\epsilon}_{0,c} = 6,64 \times 10^7 \text{ .s}^{-1}$, $c_{f,eq} = 6,5 \times 10^{-13}$, $c_{f,i} = 2 \times 10^{-12}$, $E = 8 \text{ Gpa}$ et $V = 242 \text{ \AA}^3$ et $T = 683 \text{ K}$, le modèle donne une description relativement satisfaisante de la croissance d'amplitude des *overshoots* avec le temps de relaxation (cf.figure 6.23). Par ailleurs, il reste à explorer la possibilité d'obtenir une oscillation de contrainte pour la troisième séquence à vitesse de déformation constante, mais en tout état de cause, même lors de l'étude des oscillations dans le paragraphe 6.1.2, il n'a pas été possible de générer des oscillations dont le second pic soit d'une amplitude aussi forte que celle du premier comme observé expérimentalement.

L'essai présenté figure 6.18.c et d a été reproduit avec les paramètres suivants : $a_x = 0,019$, $k_r = 10^{10} \text{ .s}^{-1}$, $\dot{\epsilon}_{0,c} = 6,64 \times 10^7 \text{ .s}^{-1}$, $c_{f,eq} = 2,19 \times 10^{-12}$, $c_{f,i} = 10^{-9}$, $E = 8 \text{ GPa}$ et $V = 242 \text{ \AA}^3$ et $T = 683 \text{ K}$, qui sont les mêmes paramètres que ceux utilisés pour reproduire l'essai précédent, sauf en ce qui concerne $c_{f,i}$ et $c_{f,eq}$, qui a été modifié pour rendre compte de la différence de contrainte expérimentale lié à la différence de coulée. La comparaison modèle-expérience est présentée sur la figure 6.23.c et d. La modélisation est correcte, mais on constate une évolution de la contrainte plateau particulière : celle-ci varie avec la déformation, ce qui est impossible à reproduire à l'aide du modèle, toutefois, l'origine de cette variation de la contrainte plateau reste indéterminée. La littérature fait rarement cas d'une telle variation de la contrainte d'écoulement pour les verres métalliques déformés à vitesse constante.

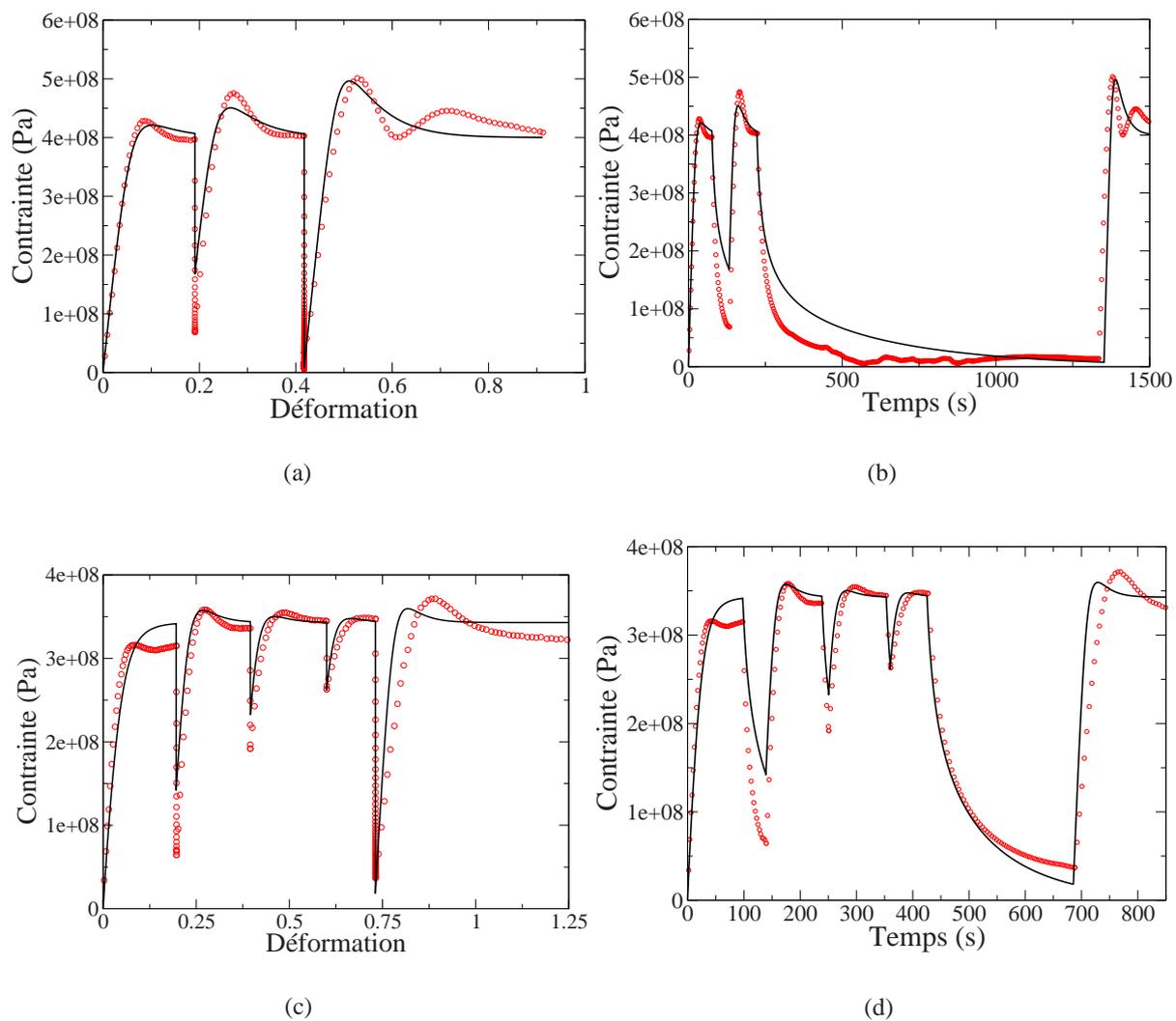


FIG. 6.23: Comparaison modèle (ligne noire) - expérience (points rouges) a) courbe contrainte-déformation b) courbe contrainte-temps pour l'essai présenté figure 6.18.a et b. c) courbe contrainte-déformation d) courbe contrainte-temps pour l'essai présenté figure 6.18.c et d.

6.5 Frottement intérieur

6.5.1 Flexion de lame haute fréquence

Les mesures de flexion de lame, comme cela a été présenté dans le chapitre *Techniques expérimentales*, permettent d'évaluer, par la fréquence du mode propre de vibration, la variation du module d'Young en fonction de la température. Les mesures ont été effectuées sur un échantillon de composition D'' et sont présentées figure 6.24.

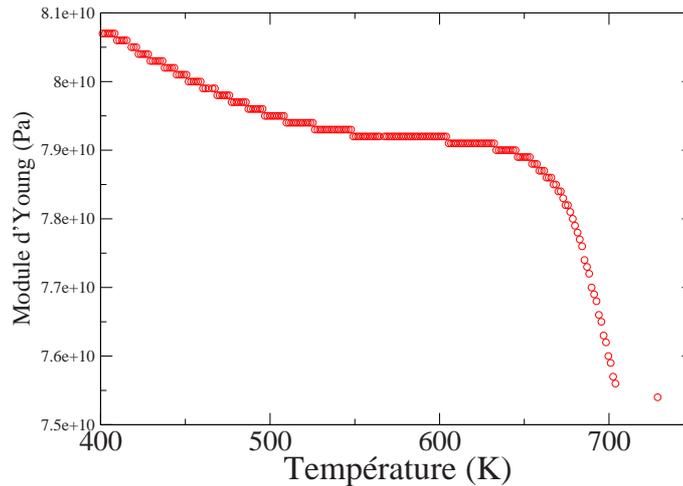


FIG. 6.24: Mesures réalisées à l'EPFL sur le dispositif Xylophone : module d'Young déduit du mode propre de vibration en fonction de la température (le mode propre est directement proportionnel au module d'Young), la fréquence du mode propre est supérieure à 2 kHz.

La valeur du module mesurée est de l'ordre de 80 GPa à basse température, ce qui est comparable à ce qui est généralement trouvé pour les nuances base Zr. On remarque une diminution du module d'Young lors de la transition vitreuse et une augmentation importante du frottement intérieur dans la même gamme de température. Cette diminution du module est d'environ 5 % entre 650 et 700 K, la fin de la transition vitreuse, et se produit donc dans l'intervalle des essais de compression présentés ci-dessus (ils ont été effectués entre 673 et 703 K).

6.5.2 Pendule de torsion

Les mesures de module et de frottement intérieur en pendule de torsion ont été effectuées en fonction de la fréquence pour différentes températures et en fonction de la température à fréquence constante. Des résultats caractéristiques sont présentés figure 6.25. Ces essais n'ont pas pu être menés à aussi haute température que les essais de compression en raison de leur grande durée, qui aurait exposé les échantillons à des phénomènes de relaxation et de cristallisation trop intenses.

La courbe de frottement intérieur en fonction de la température (figure 6.25.a) montre l'augmentation de $\tan \phi$ classiquement observée dans ces matériaux à l'approche de la transition vitreuse. Ces essais ont été menés de la façon suivante : tout d'abord montée en température à 10 K/min jusqu'à 680 K (fréquence du pendule = 1 Hz, figure 6.25.a) puis, arrivé à cette température, retour à 550 K et à partir de là, mesures en fonction de la fréquence par pas de 25 K, entre 550 K et 675 K (figure 6.25.b), puis refroidissement à 10 K/min jusqu'à la température ambiante. Pendant les mesures en fonction de la fréquence (durée totale : environ 6 H), la relaxation structurale a entraîné une diminution relativement forte du frottement intérieur, comme cela apparaît en comparant les courbes de chauffage et de refroidissement, figure 6.25.a.

Sur les courbes en fonction de la fréquence (figure 6.25.b), la dépendance de $\log(\tan(\Phi))$ avec $\log(\omega)$ est linéaire sur une large gamme de fréquence, et sa pente α vaut environ 0,32 à 675 K, et diminue quand la température diminue.

On remarque que la variation du module réelle est nettement plus forte dans le cas des mesures en pendule de torsion (supérieure à 50 % dans l'intervalle de transition vitreuse) que dans le cas des mesures de flexion de lame (environ 5 %). Cette différence est liée à la fréquence de sollicitation des deux techniques. Le pendule de torsion stimule l'échantillon avec des fréquences égales ou inférieures à 1 Hz, alors que les mesures de flexion de lame se font à des fréquences supérieures à 2 kHz. Dans le premier cas, le module réel mesuré inclut en fait une composante anélastique (cf. [Perez 2001]) dont les essais à haute fréquence permettent de s'affranchir.

Le frottement intérieur permet également de caractériser l'effet de la cristallisation et du vieillissement sur les propriétés anélastiques des verres (figure 6.26). Le vieillissement physique entraîne une diminution de $\tan \phi$ et une augmentation du module réel. La cristallisation proprement dite, qui apparaît à 800 K, donne lieu à des phénomènes complexes. Elle est accompagnée d'une variation forte et non monotone des deux modules. Puis, une fois la cristallisation terminée, on n'observe plus de variation de ces propriétés, le matériau est devenu irréversiblement stable.

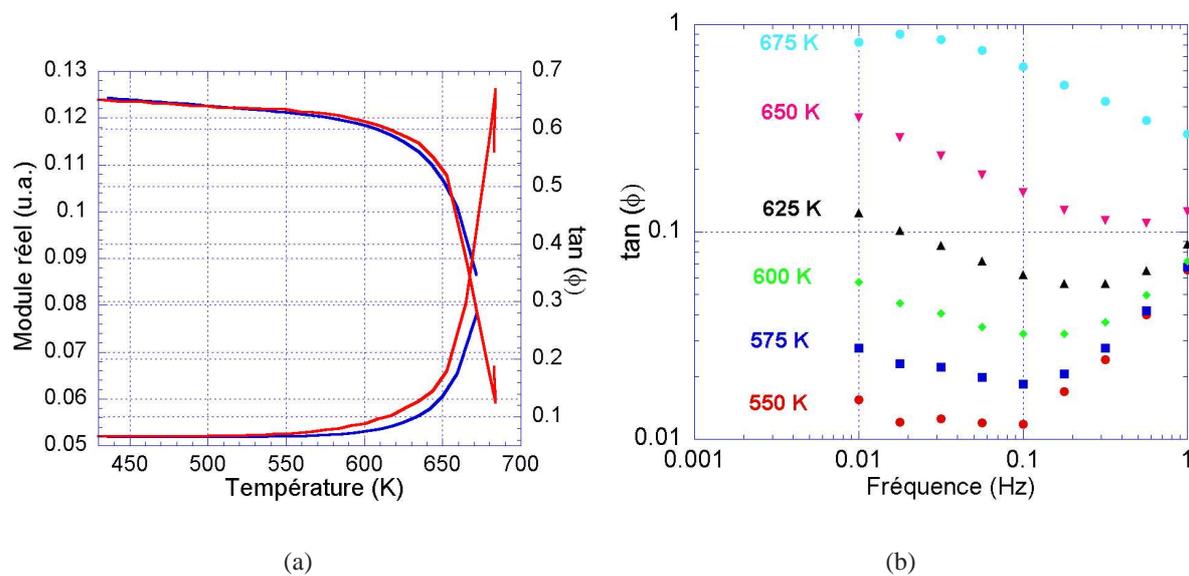


FIG. 6.25: Mesures de frottement intérieur sur un verre D'' a) en rouge, le chauffage et en bleu le refroidissement (dans les deux cas $\dot{T} = 10$ K/min, fréquence du pendule = 1 Hz), les courbes du module réel et du frottement intérieur sont superposées. b) représente le frottement intérieur en fonction de la fréquence pour des températures de mesure variant de 550 à 675 K par pas de 25 K.

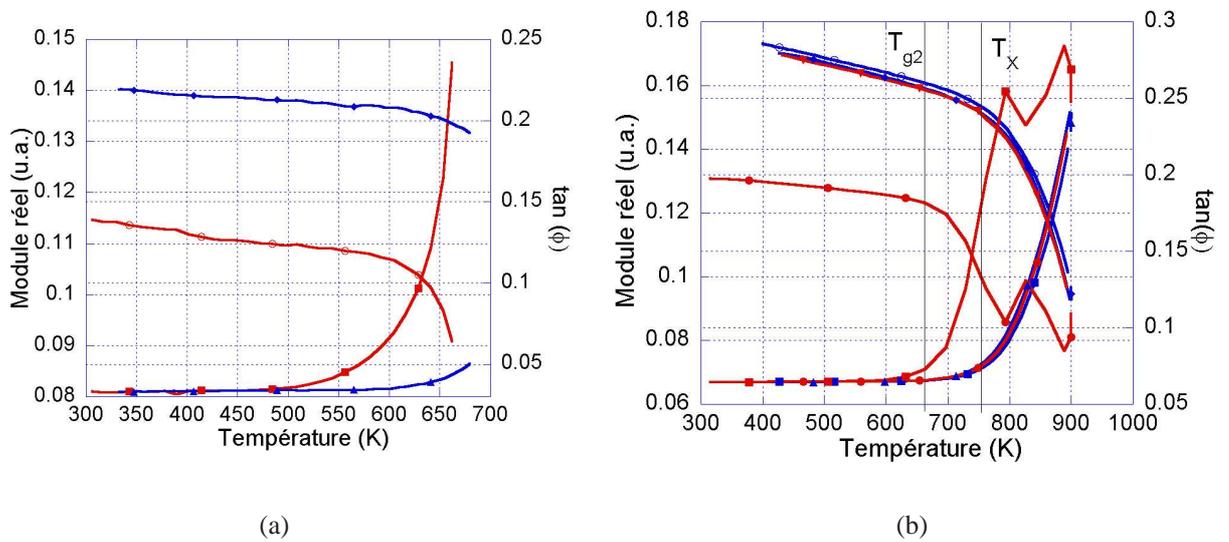


FIG. 6.26: a) effet de la relaxation structurale : en rouge le chauffage et en bleu le refroidissement. Entre les deux se sont écoulées plusieurs heures à différentes températures pendant lesquelles a eu lieu la relaxation structurale qui entraîne une forte diminution du frottement intérieur et une augmentation du module réel b) effet de la cristallisation : lors de la première chauffe au-delà de la température de cristallisation on constate des variations complexes du frottement intérieur ainsi que du module réel, puis lors des traitements ultérieurs les modules suivent une variation monotone.

6.5.3 Modélisation des essais de frottement intérieur

Il est intéressant de confronter le modèle aux essais de frottement intérieur. Cela peut se faire en imposant une vitesse de déformation sinusoïdale, soit : $\dot{\epsilon}(t) = \epsilon_0 \omega \sin(\omega t)$. Les expériences de frottement intérieur se font généralement à contrainte imposée, plutôt qu'à déformation imposée, toutefois cela ne change rien aux résultats théoriques obtenus.

La modélisation du frottement intérieur ne reste ici que très préliminaire : il n'y a pas eu d'étude paramétrique. Nous ne présentons que des résultats obtenus avec le jeu de paramètres utilisés pour l'étude paramétrique du chapitre 5. La question qui se pose est de savoir si le modèle est capable de décrire une dépendance en fréquence des modules réels et imaginaires analogue à ce qui est constaté expérimentalement.

Si l'on essaie de modéliser les essais de frottement intérieur à partir de notre modèle de déformation élasto-viscoplastique en assimilant le terme plastique au terme dissipatif, on est conduit, en linéarisant la loi de comportement à faible contrainte, à :

$$\dot{\epsilon}_T = \frac{\dot{\sigma}}{E} + \frac{\sigma c_f \dot{\epsilon}_{0,c} V}{2\sqrt{3}kT} \quad (6.5)$$

6.5 s'apparente au modèle de Maxwell ($\dot{\epsilon}_T = \dot{\sigma}/E + \sigma/\eta$) en écrivant $\eta = 2\sqrt{3}kT/c_f \dot{\epsilon}_{0,c} V$.

Le modèle de Maxwell (cf. [Perez 2001] p. 248) donne, comme expression du module complexe en fonction de la fréquence :

$$M^*(i\omega) = \frac{i\omega\tau}{1 + i\omega\tau} \quad (6.6)$$

d'où l'on déduit le frottement intérieur (en tenant compte de $\tan \Phi = M''/M'$, cf. chapitre 2, Frottement intérieur) :

$$\tan \Phi = \omega\tau \quad (6.7)$$

Cette expression du frottement intérieur conduit nécessairement à $\alpha = 1$ (pour mémoire, α est la pente de $\log(\tan \Phi)$ en fonction de $\log(\omega)$, ce qui est incompatible avec les résultats expérimentaux, pour lesquels $\alpha = 0,3$).

Ainsi, le modèle proposé ici est *a priori* incapable de décrire de manière satisfaisante les essais de frottement intérieur. Les deux autres modèles envisagés dans l'étude bibliographique sont, eux, capables de rendre compte de telles mesures. Le modèle d'Argon repose sur une distribution d'énergie d'activation qui conduit à une distribution d'éléments de Maxwell capable de reproduire

les résultats expérimentaux, alors que l'approche des défauts quasi-ponctuels rend compte de la valeur de l'exposant α par la nature hiérarchiquement corrélée des phénomènes.

Il semble donc que le modèle à variables internes proposé ici est capable de décrire les résultats d'essais de compression, mais est inadapté aux mesures de frottement intérieur qui mettent en avant les caractéristiques anélastiques du matériau. Toutefois, comme l'ont montré les mesures de frottement intérieur, la composante anélastique croît très rapidement dans l'intervalle de transition vitreuse, entraînant, pour les mesures basse fréquence en pendule de torsion, une diminution apparente du module réel, en raison d'une contribution non négligeable de la composante anélastique dans ce module. Les mesures à haute fréquence (par flexion de lame) ne portent pas de trace d'une telle diminution du module d'Young, mais seulement d'une diminution de l'ordre de 5 %. Il est possible que le même phénomène se manifeste dans les états transitoires de nos essais de compression, ce qui expliquerait qu'il y ait eu besoin de faire appel à un module d'Young anormalement bas pour reproduire les *overshoots*, les oscillations et les essais de déformation-relaxation. Ce module serait le fruit d'un compromis nécessaire de la composante élastique et de la composante anélastique de la vitesse de déformation. Si tel était le cas, on s'attend alors à ce que des essais en mode homogène à plus basse température, quelques dizaines de Kelvins en dessous de l'intervalle de transition vitreuse, puissent être reproduits par notre modèle avec un module d'Young plus proche de la valeur réelle mesurée en flexion de lame haute fréquence en raison de la bien moins grande composante anélastique de la déformation à ces températures, comme le révèlent les mesures de frottement intérieur.

Bilan

Dans cette partie a été introduit un modèle à variables internes fondé sur le taux de défauts d'écoulement, et sa variation avec la déformation.

L'étude paramétrique a montré que ce modèle est capable de décrire correctement l'apparition de régimes transitoires que sont les *overshoots* et les oscillations de contrainte, ainsi que la dépendance de l'amplitude des *overshoots* avec la vitesse de déformation.

Cette étude a montré qu'il existe une forte indétermination des paramètres du modèle, puisqu'il est possible de reproduire les mêmes courbes contrainte - déformation avec des jeux de paramètres qui diffèrent de plusieurs ordres de grandeur. Cette indétermination avait déjà été rencontrée au chapitre 5 en ce qui concerne les paramètres a_x/k_r , $\dot{\epsilon}_{0,c}$, et $c_{f,eq}$: l'étude des régimes transitoires ne permet donc pas de "trancher" entre ces différents jeux de paramètres.

Enfin, les valeurs du module d'Young utilisées pour reproduire les essais de sauts de vitesse étaient plus petites que celles mesurées expérimentalement dans cette gamme de température d'un ordre de grandeur au moins, ce qui est peut-être à relier à la non prise en compte de la composante anélastique de la déformation des verres.

Finalement, les résultats de frottement intérieur montrent que la pente de $\log(\tan(\phi))$ en fonction de $\log(\omega)$, α , vaut environ 0,3 dans l'intervalle de transition vitreuse. Or, le modèle à variables internes se ramène à un simple modèle de Maxwell lorsqu'il est appliqué en assimilant le terme plastique à la composante dissipative des essais de frottement intérieur. Le modèle de Maxwell prévoyant $\alpha = 1$, il n'est pas possible de décrire les résultats de ces essais à l'aide de l'approche proposée ici.

Conclusion - perspectives

Ce travail a porté sur l'étude de la déformation homogène de verres métalliques massifs base zirconium. Le premier chapitre a présenté une étude bibliographique des verres métalliques, particulièrement orientée vers leurs propriétés de stabilité structurale et de diffusion, ainsi que vers leurs propriétés mécaniques et tout spécialement à haute température. Enfin, trois modèles de plasticité des verres (volume libre selon l'approche de Spaepen, modèle d'Argon et modèle des défauts quasi-ponctuels de Perez) ont été introduits. L'approche de Spaepen est complétée en introduisant la variation du taux de défauts avec la déformation et confrontée aux comportements expérimentaux.

Trois nuances de verres (D', D'' et J') base zirconium ont pu être élaborées sous forme de barreaux et de plaques. Les premiers résultats présentés sont classés en deux catégories : les essais mécaniques et la caractérisation structurale. Tout d'abord, les analyses DSC ont montré que les verres élaborés possèdent un large intervalle de transition vitreuse et une bonne stabilité thermique. L'étude couplant DSC et diffraction de neutrons *in situ* en cours de chauffage a permis d'établir la nature des phases et leur ordre d'apparition en cours de cristallisation. Ces phases ne sont pas les mêmes suivant que le verre est de la famille de composition D ou J. La famille D cristallise directement sous la forme Zr_2Cu (essentiellement) alors que les verres J passent par une phase métastable Zr_2Ni avant de former la phase stable Zr_2Cu . Les mesures isothermes de DSC ont permis de montrer qu'une loi sigmoïdale type Johnson-Mehl-Avrami est suivie, sans permettre toutefois une interprétation claire des mécanismes physiques sous-jacents. Les essais de compression uniaxiale menés dans la zone de transition vitreuse ont montré la grande déformabilité de ces matériaux dans le mode homogène et la forte activation thermique de la contrainte d'écoulement. Les essais aux plus hautes températures, associés à des mesures DSC et de diffraction des rayons X, ont montré que la cristallisation pouvait entraîner un fort durcissement du matériau au cours de sa déformation. De plus, il semble que les phases formées dans l'échantillon D'' ne soient pas les mêmes suivant que l'échantillon cristallise en cours de déformation ou non. Ces expériences ont révélé la formation d'une phase intermédiaire, dite "big cube", inobservée jusque-là pour ces compositions. Enfin, il semble possible d'avancer que la déformation plastique entraîne une accélération de la cristallisation pour la famille D. Des essais de sauts de vitesse ont permis

de réaliser une analyse en viscosité qui confirme l'existence d'un domaine newtonien (faibles vitesses de déformation et hautes températures) et d'un domaine non-newtonien (grandes vitesses de déformation et basses températures). La viscosité newtonienne possède une énergie d'activation apparente comprise entre 5 et 6 eV pour les nuances D' et D''. Toutes les données de viscosité peuvent être regroupées sur une courbe maîtresse en faisant intervenir un facteur de décalage sur l'échelle des vitesses de déformation.

Puis nous avons mené une analyse des essais de compression suivant l'approche de Spaepen, la concentration de défauts d'écoulement ne dépendant dans un premier temps que de la température. Cette analyse permet de rendre compte des variations de la contrainte d'écoulement avec la vitesse de déformation, et de déduire des paramètres d'activation : les valeurs de volume d'activation trouvées sont de l'ordre de 200 \AA^3 , avec une légère dépendance avec la température, et des énergies d'activation apparentes qui varient entre 5,5 et 6,2 eV, selon la composition du verre. Ces valeurs font penser que les mouvements à l'origine de la déformation plastique présentent un caractère coopératif. Le facteur de fréquence possède une valeur très élevée qui, dans le cadre du volume libre, peut être interprétée comme étant d'origine entropique. Le formalisme de Spaepen permet aussi de regrouper les mesures de viscosité en fonction de la vitesse de déformation et de la température sur une courbe maîtresse, qui ne nécessite pas d'utiliser de facteur de décalage comme ci-dessus.

Dans un troisième temps, on a pu déterminer la variation de la concentration de défauts d'écoulement associée à un *overshoot* dans le cas du verre D', montrant la nécessité de prendre en compte dans la loi de comportement une équation cinétique de la concentration de défauts proposée par de Hey et al. L'étude paramétrique de l'équation constitutive qui en résulte a permis de montrer que le caractère non newtonien de la viscosité des verres peut avoir deux origines : soit le régime exponentiel du sinus hyperbolique à fortes contraintes, soit une forte variation du taux de défauts à grande vitesse de déformation. La confrontation avec les résultats expérimentaux nécessite la connaissance du taux de défaut d'équilibre. Or, en pratique, on ne peut que connaître la variation du taux de défauts c_f avec la température, mais non son ordre de grandeur absolu à une température donnée, en raison, notamment, de la forme exponentielle qui le relie au taux de volume libre x . Il faut remarquer qu'une faible variation de ce paramètre physique pertinent (x) entraîne des variations de plusieurs ordres de grandeur de la concentration de défauts (c_f) (pour mémoire, quand la valeur de x passe de 3 à 4 %, c_f varie de plus de quatre ordres de grandeur). Ainsi, moyennant un choix relativement arbitraire de la concentration de défauts à l'équilibre dans le cas de nos verres, il a été possible de rendre compte de la dépendance de la contrainte à l'état stationnaire (contrainte plateau) avec la vitesse de déformation. Dans le cas où les couples contrainte/vitesse de déformation utilisés pour déterminer les paramètres de la loi de comportement ne sont pas associés à des

overshoots significatifs, les rapports a_x/k_r sont entâchés d'une forte incertitude.

Enfin, ce modèle à variables internes basé sur une variation de la concentration de défauts a été complété en incluant la composante élastique de la déformation. L'étude paramétrique a montré que ce modèle est capable de décrire l'apparition de régimes transitoires que sont les *overshoots* et les oscillations de contrainte, ainsi que la dépendance de l'amplitude des *overshoots* avec la vitesse de déformation. Le modèle s'est révélé capable de décrire de manière satisfaisante les essais de sauts de vitesse. Toutefois, cette étude a montré également que la forte indétermination qui existe sur la valeur absolue du terme $c_{f,eq}$ (concentration de défauts à l'équilibre) ne peut être levée par l'étude des régimes transitoires, les variations fortes de $c_{f,eq}$ liée à cette indétermination pouvant être compensées par la variation des autres paramètres. La dégénérescence sur la concentration de défauts à l'équilibre $c_{f,eq}$, le paramètre k_r de relaxation structurale, le paramètre $\dot{\epsilon}_{0,c}$, etc. est analogue à celle rencontrée pour la détermination de $c_{f,eq}$ et de k_r à partir des mesures de chaleur spécifique présentées dans la littérature. Les valeurs du module d'Young utilisées pour reproduire les essais de sauts de vitesse étaient plus petites que celles qui ont été mesurées expérimentalement dans cette gamme de température d'un ordre de grandeur au moins. Ceci est peut-être à relier à la non prise en compte de la composante anélastique de la déformation des verres. Finalement, les résultats de mesure du frottement intérieur montrent que sa pente $\log(\tan(\phi))$ en fonction de $\log(\omega)$, α , vaut environ 0,3, dans l'intervalle de transition vitreuse. Or, le modèle à variables internes se ramène à un simple modèle de Maxwell dans les conditions de faible contrainte qui prévoit $\alpha = 1$. Il n'est donc pas possible de décrire les essais de frottement intérieur à l'aide de l'approche proposée ici.

Les perspectives que l'on peut dégager de ce travail s'articulent autour de trois axes. Le premier axe consisterait en un approfondissement de cette approche, tout d'abord par une série d'essais mécaniques plus nombreux - qui nécessiterait une plus grande quantité de matière que celle utilisée dans le cadre de cette étude - et choisis de manière à permettre une détermination plus rigoureuse des paramètres du modèle. Cela passerait par des essais de sauts de vitesse de déformation décrivant l'intégralité des *overshoots* sur une gamme de vitesse de déformation aussi large que possible, et une étude analogue à celle de Kawamura et al. de l'amplitude des *overshoots* et des régimes de relaxation de contrainte. La valeur de la concentration d'équilibre de défauts resterait largement arbitraire, mais une fois cette valeur fixée il serait possible de déterminer, par des mesures de DSC, la valeur du paramètre k_r correspondante. En ce qui concerne les régimes transitoires, il serait possible, pour des essais mécaniques interrompus à différents taux de déformation, d'évaluer par DSC la variation de la concentration du taux de défauts correspondante, et de la comparer aux variations prédites par le modèle.

Un deuxième axe d'étude serait la possibilité de description de la localisation de la déformation - déformation hétérogène - par ce modèle. En effet, un certain nombre de travaux théoriques suggèrent que la localisation de la déformation dans les verres est due à un adoucissement catastrophique localisé en raison d'une diffusion insuffisante du volume libre. Ainsi, en introduisant un champ spatial de concentration des défauts d'écoulement dans la loi de comportement et par une analyse en perturbation, ou bien par une approche en éléments finis, il serait possible d'examiner les conditions de localisation de la déformation.

Un troisième axe, enfin, consisterait à étudier la possibilité d'introduire un terme anélastique explicite dans le modèle de déformation. Les modèles plus élaborés, comme celui d'Argon ou bien celui de Perez, sont en effet à même de décrire les mesures de frottement intérieur ainsi que celles de compression à différentes vitesses de déformation. Notre modèle s'avère capable, dans une large mesure, de rendre compte d'essais de compression relativement complexes (sauts de vitesse de déformation, déformation-relaxation successives) mais échoue dans la description des mesures de frottement intérieur. Initialement, l'approche de Spaepen n'a pas de contribution anélastique. Cette approche paraît ainsi inadaptée à la modélisation des essais de frottement intérieur et nécessiterait d'être modifiée. Cela reste à faire. Les deux autres modèles présentés dans la bibliographie reposent sur l'idée que la déformation plastique résulte du recouvrement des zones cisillées responsables de la déformation anélastique, ce qui ne fait pas partie de la présente approche. Toutefois, il serait peut-être possible, d'un point de vue essentiellement phénoménologique, d'explorer l'influence d'un terme anélastique en introduisant dans l'équation de la vitesse de déformation une composante anélastique de la forme $\sigma/\eta(\epsilon)$. La fonction $\eta(\epsilon)$ étant choisie de manière à imposer un seuil maximal à la déformation anélastique (ce serait donc une fonction croissante de la déformation). Reste aussi à confirmer l'importance de la composante anélastique par des mesures de recouvrement de la déformation des éprouvettes au cours du temps, effectuées après déformation. Si cela a été largement étudié par [David et al. 1997] pour les polymères amorphes, cette étude reste à accomplir pour les verres métalliques, ce qui permettrait d'évaluer l'importance réelle de la déformation anélastique pour les essais de déformation uniaxiaux.

Annexe A

Méthode de détermination des paramètres dans l'analyse à taux de défauts variables avec la déformation

Dans cette annexe, nous présentons la méthode étudiée pour la détermination des paramètres a_x/k_r , $c_{f,eq}$, $\dot{\epsilon}_{0,c}$ et V à partir des plateaux stationnaires issus des essais de compression, ainsi que les conditions que l'on peut imposer aux paramètres en fonction de la valeur de un ou plusieurs couples $(\sigma, \dot{\epsilon})$ expérimentaux.

A.1 Présentation de la méthode

Dans les équations (5.4 et 5.3) il existe quatre paramètres ajustables, à savoir : $c_{f,eq}$, le taux de défauts à l'équilibre pour une température donnée, a_x/k_r , le rapport des coefficients de création de défauts et de relaxation structurale, $\dot{\epsilon}_{0,c}$ et enfin le dernier paramètre : le volume d'activation, V . Ainsi, connaissant ces quatre paramètres pour une température, le modèle doit pouvoir décrire l'évolution de la contrainte en fonction de la vitesse de déformation, ainsi que l'évolution du taux de défauts dans le matériau.

Connaissant $c_{f,eq}$ et V et pour un $\dot{\epsilon}_{0,c}$ donné, la valeur du rapport a_x/k_r pour un couple $(\dot{\epsilon}, \sigma)$ d'un plateau se déduit facilement, de façon univoque. En effet, l'équation 5.4 donne l'expression de la concentration stationnaire :

$$c_f^* = \frac{\dot{\epsilon}}{\dot{\epsilon}_{0,c} \sinh\left(\frac{\sigma V}{2\sqrt{3}kT}\right)} \quad (\text{A.1})$$

Et à partir de la valeur de c_f^* et de l'équation 5.3, on peut déduire le rapport a_x/k_r :

$$\frac{a_x}{k_r} = \frac{c_f^* - c_{f,eq}}{\dot{\epsilon} \ln^2 c_f^*} \quad (\text{A.2})$$

Il est ainsi possible, en fixant tous les autres paramètres du modèle, de calculer la valeur du rapport a_x/k_r qui permettent de retrouver les mêmes niveaux de contrainte pour les mêmes vitesses de déformation à l'aide de différents $\dot{\epsilon}_{0,c}$. L'équation complète qui lie a_x/k_r et $\dot{\epsilon}_{0,c}$, s'écrit donc :

$$\frac{a_x}{k_r} = \frac{\frac{\dot{\epsilon}}{\dot{\epsilon}_{0,c} \sinh\left(\frac{\sigma V}{2\sqrt{3}kT}\right)} - c_{f,eq}}{\dot{\epsilon} \ln^2 \left(\frac{\dot{\epsilon}}{\dot{\epsilon}_{0,c} \sinh\left(\frac{\sigma V}{2\sqrt{3}kT}\right)} \right)} \quad (\text{A.3})$$

En outre, le rapport a_x/k_r est nécessairement positif puisque les deux termes de ce rapport sont positifs. Or, a_x/k_r est du signe de $c_f^* - c_{f,eq}$ (cf. équation A.2), ce qui signifie que c_f^* ne peut pas être plus petit que $c_{f,eq}$. L'équation A.1 montre que c_f^* est inversement proportionnel à $\dot{\epsilon}_{0,c}$. Il y a donc une valeur maximale de $\dot{\epsilon}_{0,c}$ si l'on fixe les paramètres $c_{f,eq}$ et V , qui s'écrit :

$$\dot{\epsilon}_{0,c}^{\max} = \frac{\dot{\epsilon}}{c_{f,eq} \sinh\left(\frac{\sigma V}{2\sqrt{3}kT}\right)} \quad (\text{A.4})$$

Pour faciliter l'exposé de cette méthode d'approximation, nous présentons ici des courbes contrainte déformation simulées par le modèle présenté au chapitre 6. A partir de seulement deux couples $(\dot{\epsilon}, \sigma)$, il est possible de déterminer strictement les valeurs de a_x/k_r et $\dot{\epsilon}_{0,c}$ pour un $c_{f,eq}$ donné. Cela revient à un système de deux équations à deux inconnues. Comme l'illustre la figure A.1, le fait d'ajuster, pour différentes valeurs de $\dot{\epsilon}_{0,c}$, le rapport a_x/k_r modifie la valeur de la contrainte d'écoulement du premier plateau : il n'y a bien qu'un jeu de paramètres $(a_x/k_r, \dot{\epsilon}_{0,c})$ qui permet d'ajuster deux plateaux obtenus pour deux vitesses de déformation différentes, en fixant $c_{f,eq}$ et V .

Par exemple, si l'on cherche à ajuster la courbe en vert de la figure A.1, la courbe rouge possède un coefficient $\dot{\epsilon}_{0,c}$ trop élevé pour reproduire la contrainte de la plus faible vitesse de déformation, et la courbe bleue un coefficient trop faible. C'est ainsi qu'à chaque itération des calculs de contrainte prédite par le modèle on peut décider s'il convient d'augmenter ou de diminuer le paramètre $\dot{\epsilon}_{0,c}$ auquel est associé de façon unique un rapport a_x/k_r (le seul à même de reproduire la contrainte du plateau déformé le plus vite, donné par l'équation A.3), en utilisant comme critère le signe de l'écart au plateau à plus faible vitesse de déformation.

Le problème à résoudre, idéalement, serait la détermination de tous les paramètres intervenant dans les équations 5.3 et 5.4, c'est à dire de résoudre un système de quatre équations à quatre inconnues. Mais les équations en question sont non linéaires, ce qui rend le problème très délicat. Il semble possible - a priori - en raisonnant sur quatre plateaux à la fois de résoudre le problème pour les quatre paramètres du modèle. Toutefois, cette approche se révèle extrêmement dépendante

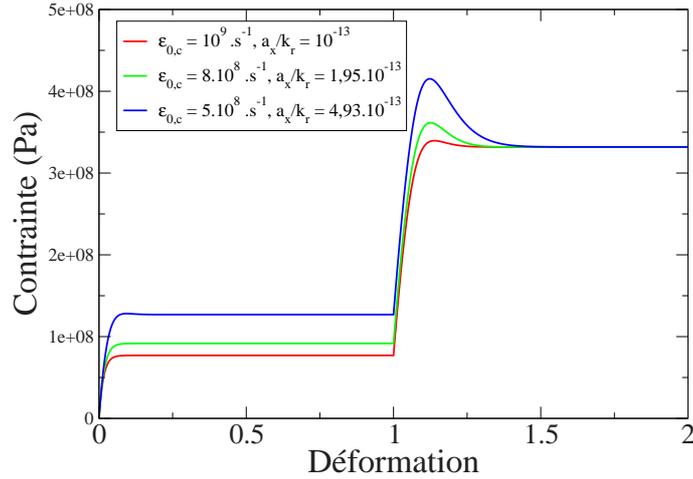


FIG. A.1: Sauts de vitesse : $5.10^{-4} .s^{-1}$ - $5.10^{-3} .s^{-1}$. Les paramètres a_x/k_r et $\dot{\epsilon}_{0,c}$ sont choisis de manière à maintenir constant le niveau de contrainte pour le plateau à la vitesse de déformation de $5.10^{-3} .s^{-1}$.

des conditions initiales, ce qui n'est pas tellement surprenant, le système étant non linéaire. Par exemple, en utilisant le modèle en fixant les paramètres arbitrairement - $T = 683 \text{ K}$, $c_{f,eq} = 10^{-12}$, $V = 200 \text{ \AA}^3$, $\dot{\epsilon}_{0,c} = 3.121.10^7 .s^{-1}$, on peut calculer les contraintes d'écoulement pour trois vitesses de déformation différentes - ici $2,5.10^{-3}$, 1.10^{-3} et $5.10^{-5} .s^{-1}$. Pour tester la procédure, il faut alors essayer de lui faire retrouver les valeurs de ces paramètres. En fixant le volume d'activation à 200 \AA^3 et en essayant de faire retrouver par cette procédure les trois autres paramètres on observe une très forte dépendance des résultats aux conditions initiales. La résolution se faisant par dichotomie, il faut fixer les bornes du domaine de recherche. La figure A.2 montre la sensibilité du résultat à la borne inférieure choisie pour le paramètre $\dot{\epsilon}_{0,c}$. Dans ce cas, la procédure aboutit à trois solutions possibles entre lesquelles elle oscille de manière chaotique. Parmi ces trois solutions se trouve la bonne, du moins celle qui a été utilisée pour produire les couples $(\dot{\epsilon}, \sigma)$. La solution la plus souvent trouvée par le modèle ne correspond toutefois pas à celle-ci ($c_{f,eq} = 10^{-14}$ au lieu de $c_{f,eq} = 10^{-12}$). Par ailleurs, si l'on diminue trop la précision requise pour les solutions, la procédure ne sélectionne alors plus qu'une solution : celle avec $c_{f,eq} = 10^{-14}$, c'est à dire une valeur erronée, par rapport aux paramètres utilisés.

De plus, la détermination des paramètres présentée figure A.2 nécessite des valeurs des couples $(\dot{\epsilon}, \sigma)$ précises avec 4 ou 5 chiffres exacts, ce qui est impossible à satisfaire expérimentalement. En outre, si l'on introduit un durcissement dans les couples $(\dot{\epsilon}, \sigma)$, une infinité de solutions apparaît et le système génère des valeurs physiquement impossibles, comme des valeurs négatives du rapport a_x/k_r .

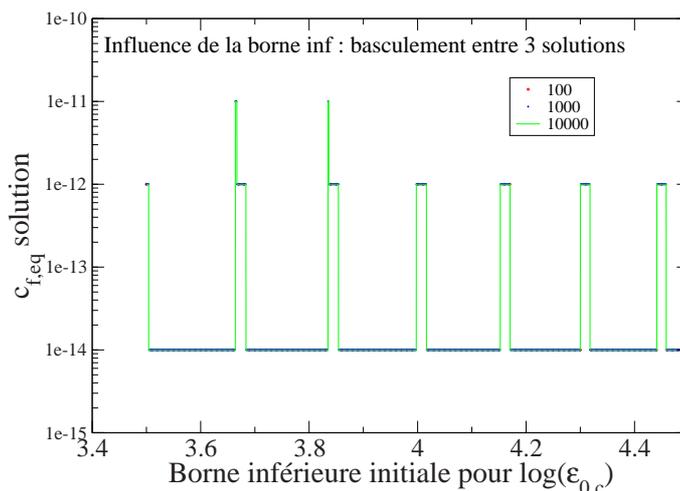


FIG. A.2: Influence de la borne inférieure du domaine de recherche : existence de trois régimes de solutions, illustré par la solution trouvée pour $c_{f,eq}$.

A.2 Exploitation des résultats expérimentaux

Les cas favorables à une confrontation avec l'expérience se sont révélés être ceux pour lesquels trois couples $(\dot{\epsilon}, \sigma)$ sont connus et dont au moins un des sauts est marqué par un *overshoot* dont le plateau est connu. Dans ces cas-là, la procédure suggère un ensemble de solutions variant sur trois ou quatre ordres de grandeur, souffrant donc de la même dégénérescence que pour la détermination de $c_{f,eq}$ et k_r à partir des mesures de chaleur spécifique : cette incertitude ne peut donc pas être levée par cette méthode.

Une variation du volume d'activation de plus de 5 % par rapport à celui déterminé dans le chapitre 4 à partir des *overshoots*, comme l'illustre la figure A.3, entraîne l'apparition de valeurs négatives, dénuées de sens physique : cette procédure semble confirmer, là encore, que les volumes d'activation déterminés précédemment sont bien évalués et que l'approximation de la constance du taux de défauts sur les sommets des *overshoots* est valide.

Par ailleurs, la détermination des paramètres intervenant dans la loi de comportement est difficile lorsque les *overshoots* sont peu marqués, puisque dans ce cas la variation du taux de défauts est réduite.

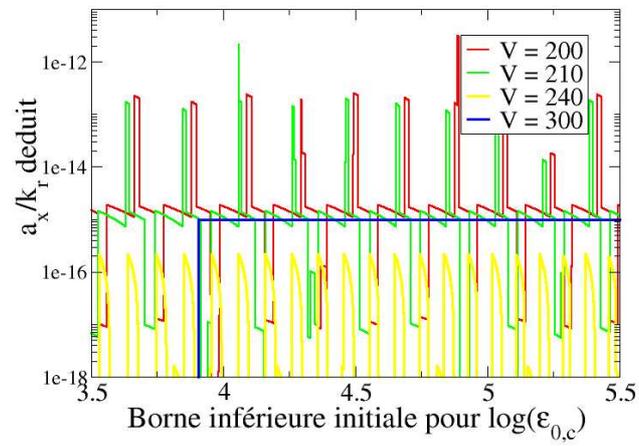


FIG. A.3: Influence du volume d'activation sur les paramètres déduits dans le cas des essais de saut de vitesse pour le verre D' à 683 K. La courbe jaune horizontale correspond à des bornes initiales qui ne parviennent pas à converger.

Annexe B

Différentes approches des essais de relaxation

Cette annexe présente différents traitements possibles des essais de déformation-relaxation présentés au chapitre 6.

B.1 Première approche : taux de défauts constant avec la déformation

Lors d'un essai de relaxation, la vitesse de déformation totale est nulle. Dans l'approche du chapitre 4, taux de défauts c_f indépendant de la déformation, en incluant la composante élastique de la vitesse de déformation, on peut écrire :

$$\dot{\epsilon}_T = \frac{\dot{\sigma}}{E} + \dot{\epsilon}_0 \sinh\left(\frac{\sigma V}{2\sqrt{3}kT}\right) = 0 \quad (\text{B.1})$$

avec E le module d'Young mixte machine de compression + échantillon, d'où :

$$\frac{\dot{\sigma}}{E} = -\dot{\epsilon}_0 \sinh\left(\frac{\sigma V}{2\sqrt{3}kT}\right) \quad (\text{B.2})$$

qui équivaut à :

$$\frac{d\sigma}{E\dot{\epsilon}_0 \sinh\left(\frac{\sigma V}{2\sqrt{3}kT}\right)} = -dt \quad (\text{B.3})$$

d'où, après intégration entre le début de l'essai à $t = 0$ et le temps $t = T$:

$$\left[\frac{K_1}{K_2} \ln\left(\frac{\tanh(\sigma(t)K_2/2)}{\tanh(\sigma_0 K_2/2)}\right) \right]_0^T = -[t]_0^T = -T \quad (\text{B.4})$$

où $K_1 = E\dot{\epsilon}_0$, $K_2 = V/2\sqrt{3}kT$ et σ_0 est la contrainte au début de l'essai de relaxation.

Sur la figure B.1 sont présentés les résultats types qui proviennent d'essais de relaxation réalisés en différents points de la courbe de compression.

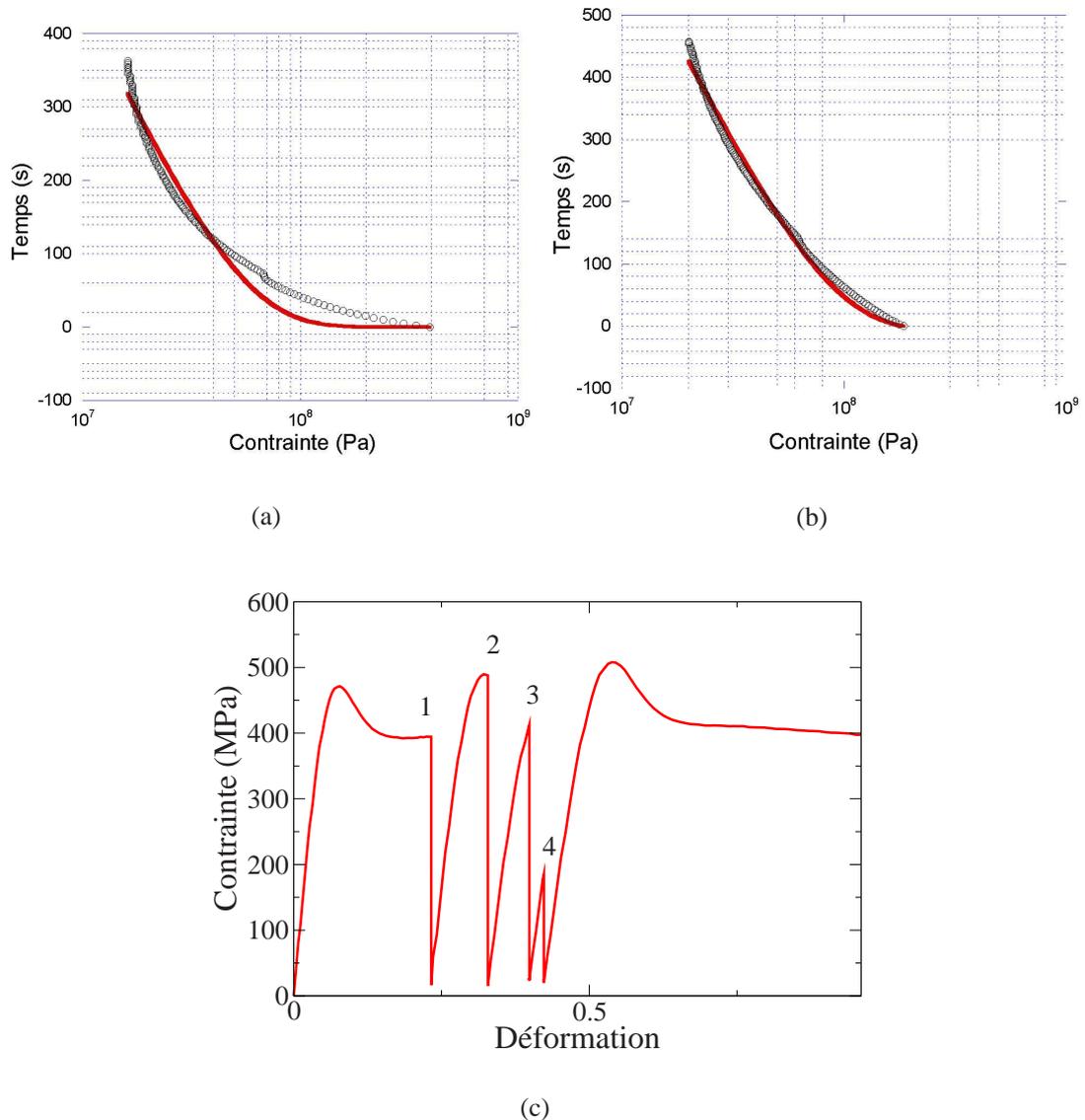


FIG. B.1: Essais de relaxation ajustés par l'équation B.4. La courbe a) correspond à la relaxation n° 1 sur l'essai de compression représenté figure c) et la courbe b) correspond à l'essai 4 sur la même figure.

Les résultats obtenus présentent un point intéressant : les volumes d'activation évalués par cette méthode sont 5 à 10 fois plus grands que les volumes évalués par les sauts de vitesse de déformation au chapitre 4 (résultats résumés tableau B.1). Ce résultat suggère qu'un autre mécanisme que la plasticité intervient, qui doit être la composante viscoélastique.

n°	V (Å ³)	E $\dot{\epsilon}_0$
1	2470	9,88.10 ⁻⁶
2	1687	5,78.10 ⁻⁶
3	1651	7,72.10 ⁻⁶
4	1557	7,11.10 ⁻⁶

TAB. B.1: Valeurs des volumes d'activation et du produit $E\dot{\epsilon}_0$ déduits des essais de relaxation pour l'essai représenté figure B.1.c : les numéros d'essai du tableau correspondent à la numérotation des essais de relaxation de la figure.

B.2 Tentative de prise en compte d'une composante anélastique

L'approche utilisée ci-dessus ne tient pas compte de la composante anélastique de la déformation, ce qui peut être réhibitoire pour la modélisation des essais de relaxation. Dans ce cas, on doit ajouter un terme anélastique à la vitesse de déformation, qui peut s'écrire :

$$\dot{\epsilon}_T = \frac{\dot{\sigma}}{E} + \dot{\epsilon}_0 \sinh\left(\frac{\sigma V}{2kT}\right) + \frac{\sigma}{\eta_{an}} \quad (\text{B.5})$$

Le terme η_{an} a la dimension d'une viscosité. Pour des essais de relaxation effectués au tout début de la courbe de déformation (n°4 sur la courbe B.1.c) on peut estimer que la déformation plastique est négligeable et la déformation totale s'écrit alors :

$$\dot{\epsilon}_T = \frac{\dot{\sigma}}{E} + \frac{\sigma}{\eta_{an}} \quad (\text{B.6})$$

qui correspond au modèle de Maxwell. Dans ce cas, bien sûr, les volumes d'activation déduits ci-dessus pour les essais à plus faible contrainte (en deçà de la limite élastique) (tableau B.1) n'ont pas un sens physique clair. Cette équation s'intègre facilement et donne, pour une expérience de relaxation :

$$\sigma(t) = \sigma_0 \exp\left(-\frac{E}{\eta_{an}}t\right) \quad (\text{B.7})$$

où σ_0 est la contrainte au début de l'essai à $t = 0$. Ici, $\frac{E}{\eta} = 136$ s (cf. figure B.2.a). Toutefois l'ajustement n'est pas de très bonne qualité. Il donne cependant une indication sur le rapport $\frac{E}{\eta}$. Il convient aussi de noter que cette manière d'écrire l'anélasticité présente un problème : elle implique que la vitesse de déformation anélastique n'est jamais nulle et donc que la déformation anélastique du matériau croît indéfiniment, tant que dure la déformation d'un échantillon. Ce dernier point est contradictoire avec le modèle d'Argon et celui des défauts quasi-ponctuels pour lesquels la déformation anélastique atteint une saturation : cette façon d'introduire la composante anélastique dans le modèle de Spaepen ne permet donc pas d'harmoniser ces différents points de vue.

Il est possible aussi de procéder comme Neuhäuser et Stössel ([Woldt and Neuhäuser 1980]) et d'utiliser une distribution de temps de relaxation, c'est à dire du paramètre η (a priori, le module d'Young n'est pas distribué) et l'on a alors une solution de la forme (cf. [Perez 1992] p.245) :

$$\sigma(t) = \sigma_0 \sum_{i=1}^n p_i \exp\left(-\frac{E}{\eta_i}t\right) \quad (\text{B.8})$$

où les coefficients η_i prennent n valeurs et les p_i représentent la pondération correspondant à chaque η_i . En utilisant seulement deux temps de relaxation, auxquels on fixe arbitrairement le poids 0,5 (la somme des poids vaut nécessairement 1), on obtient deux rapports $\frac{E}{\eta}$: 49,5 s et

269,9 s (figure.B.2.b). Cette manière de procéder produit une bien meilleure description des résultats expérimentaux que l'équation B.7.

Enfin, il est possible d'utiliser un formalisme d'exponentielle étirée (loi de Kohlrausch Williams et Watts, ou KWW), en écrivant dans ce cas :

$$\sigma(t) = \sigma_0 \exp\left(-\left(\frac{E}{\eta}t\right)^\beta\right) \quad (\text{B.9})$$

On obtient alors $\beta = 0,7$ et $\frac{E}{\eta} = 126,2$ s (figure B.2.c). Cette méthode donne elle aussi une très bonne description des résultats. L'origine de l'exponentielle étirée dans la description des phénomènes de relaxation n'est pas claire sinon unique : il a, en effet, été suggéré qu'elle soit liée à une distribution des temps de relaxation contrainte par la percolation ([Cohen and Grest 1981]), à la nature hiérarchiquement corrélée des événements donnant lieu à la relaxation [Palmer et al. 1984] ou bien encore à la nature fractale de la structure [Le Méhauté et al. 1998] ...

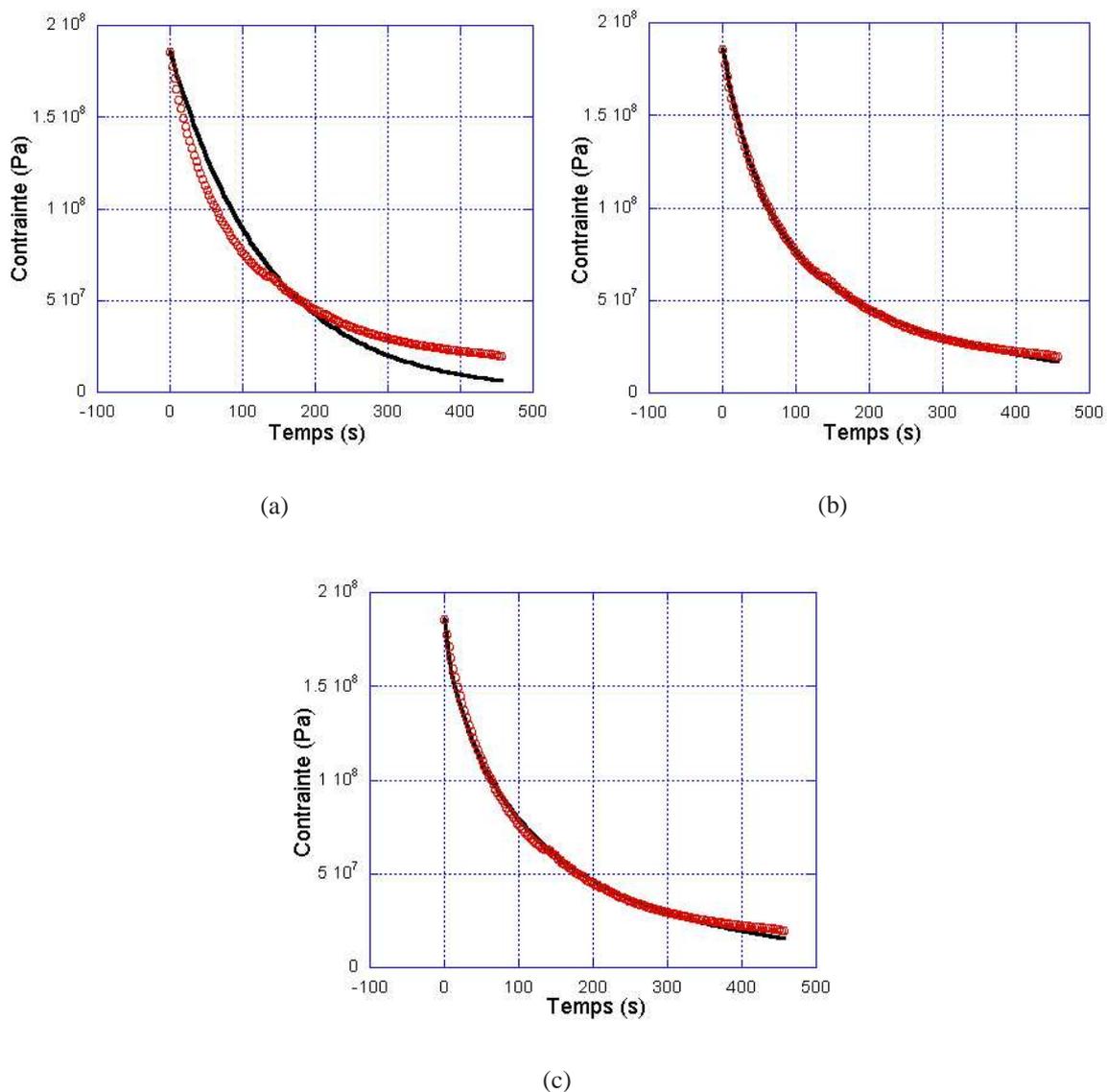


FIG. B.2: Ajustement de l'essai de relaxation n°4 (a) un élément de Maxwell (b) deux éléments de Maxwell possédant chacun un poids 1/2 et (c) en utilisant l'exponentielle étirée (en rouge, les points expérimentaux et en noir l'ajustement suivant les différentes lois).

Annexe C

Algorithme génétique

L'ajustement des paramètres du modèle a été partiellement accompli à l'aide d'un algorithme génétique, en raison de la grande souplesse de mise en œuvre de ces procédures. Ce type d'algorithme est issu du concept darwinien de la sélection naturelle. Ces algorithmes présentent l'avantage, pour des systèmes à nombre de solutions important et pour un espace de recherche des paramètres dont la taille est faible, de parcourir cet espace de manière exhaustive et d'obtenir la solution optimale en un temps correct. Par contre, utiliser un algorithme génétique (AG) engendre le risque d'obtenir une solution non optimale en un temps qui restera sensiblement identique. En outre, les AG fonctionnent très bien et sont faciles à mettre en œuvre sur des systèmes non linéaires et peuvent aisément intégrer des contraintes sur les paramètres étudiés, comme les dépendances complexes entre paramètres exposées dans le chapitre 5.

Dans le cas présent, l'AG a permis de proposer un certain nombre de solutions pour certains essais. Les bornes de recherche des différents paramètres sont fixées par l'utilisateur, ainsi que les contraintes imposées sur ces mêmes paramètres. Puis, à l'aide de ces solutions, il faut dégager le jeu de paramètres le mieux adapté pour décrire simultanément les sauts de vitesse, les essais de relaxation, les *overshoots* les oscillations, etc. Nous introduisons brièvement ici le principe de fonctionnement d'un algorithme génétique.

Le type de vocabulaire utilisé, étant donnée l'origine des AG, est issu de la biologie. Un paramètre ajustable est appelé gène. Les jeux de paramètres ajustables sont regroupés en chromosome. Ici, chaque individu possède un unique chromosome, c'est à dire une valeur pour chacun des paramètres du modèle (a_x , k_r , etc.). Un individu est un jeu de paramètres auquel est associé une fitness, c'est à dire une fonction distance objet-modèle (l'objet étant ici les résultats expérimentaux). L'élément le plus délicat d'un AG à mettre en place est cette fonction de fitness. Ici, c'est la moyenne des valeurs absolues de la distance du modèle à chaque point de l'objet qui a été utilisée, ce qui peut s'écrire :

$$F = \frac{\sum_{i=1}^N |f_i - y_i|}{N} \quad (\text{C.1})$$

où F est la fonction de fitness pour un individu, N est le nombre de points expérimentaux, y_i les valeurs expérimentales et f_i les valeurs de même abscisse données par le modèle pour ce chromosome. Le modèle n'étant pas soluble analytiquement, il est résolu par la méthode de Runge-Kutta d'ordre 4 et les f_i sont évalués par interpolation linéaire entre les deux points d'abscisse les plus proches des y_i correspondants.

Le schéma de l'algorithme est présenté figure C.1. Les gènes de la première génération de parents (en nombre N) sont initialisés aléatoirement (les valeurs étant comprises dans des bornes fixes de manière à avoir un sens physique). Puis ces N premiers parents se reproduisent deux à deux par *cross over* pour donner $2N$ nouveaux enfants. Chaque parent est choisi aléatoirement. Ici, le *cross over* consiste à déterminer avec une probabilité de 0,5, pour chaque gène, de quel parent l'enfant va hériter. Puis les enfants subissent le processus de mutation : chaque gène a 10 % de chance d'être muté, c'est à dire de se voir affecter une valeur aléatoire, toujours tirée entre les bornes fixées. Cette opération est itérée $2N$ fois. La population totale finale d'enfants est alors de $3N$, puisque les parents sont récupérés comme enfants. Le meilleur individu, celui qui a la meilleure distance objet-modèle (ou *fitness*), est automatiquement enregistré comme parent pour la génération suivante. Puis les individus s'affrontent deux à deux : le programme sélectionne $N-1$ fois de suite 2 enfants et les compare : celui qui a la meilleure *fitness* est retenu comme parent pour la génération suivante. Cette séquence est itérée M fois de suite (M générations). A chaque génération, la distance objet-modèle du meilleur individu peut s'améliorer. En générale, elle s'améliore très rapidement lors des premières générations puis de moins en moins vite par la suite.

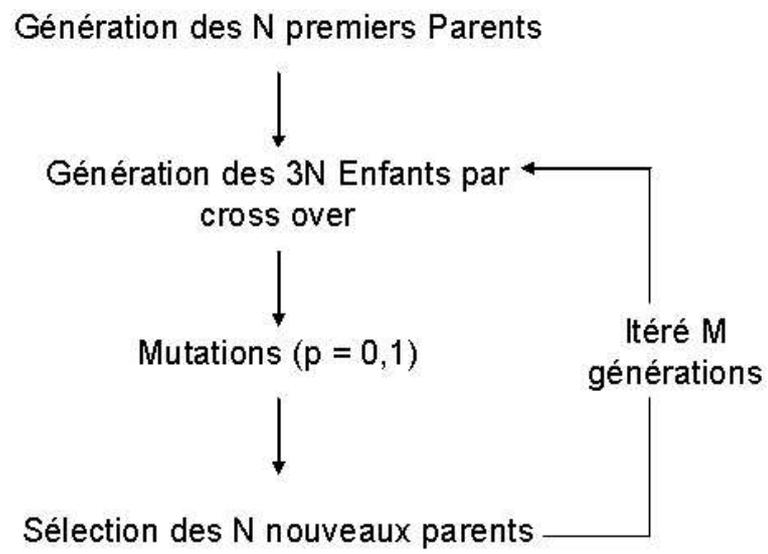


FIG. C.1: Schéma du principe de l'algorithme génétique.

Annexe D

Durcissement dû à la cristallisation

Dans cette annexe est exposée une approche possible - parmi d'autres - du mécanisme de durcissement associé à la cristallisation des verres. Il est donc un peu dissocié du reste de cette étude, en ce sens qu'il est possible d'envisager que le mécanisme de durcissement soit indépendant du mécanisme de déformation homogène des verres. Ainsi, l'hypothèse faite ici est que connaître une loi de comportement qui décrit de façon satisfaisante un essai de compression pour un amorphe non cristallisé peut s'avérer suffisant pour tester un modèle de durcissement.

L'origine du durcissement dû à la cristallisation n'est pas totalement claire et plusieurs pistes existent - non mutuellement exclusives -, comme cela a été présenté dans la partie bibliographique. Le durcissement pourrait être lié à un effet de confinement, à un durcissement de la matrice amorphe dû au changement de composition associé à la cristallisation, etc.

Une possibilité à envisager est celle du modèle d'Eshelby. Ce modèle s'applique pour un précipité cohésif avec la matrice. L'idée est que si la matrice se déforme plastiquement, mais que le précipité ne se déforme pas et que la cohésion précipité / matrice est suffisante, le précipité va exercer une contrainte retour ou *backstress* sur la matrice (cf. figure D.1).

Dans leurs études sur les matériaux composites, Brown et Clarke ([Brown and Clarke 1975]) ont proposé de décrire l'effet composite en question par une contrainte interne, qui s'écrit $\sigma^* = \mu d\varepsilon$, où μ est le module d'Young des inclusions cristallines et $d\varepsilon$ la déformation de la matrice. Il est possible toutefois que les cristaux se déforment partiellement ou que la matrice relaxe partiellement la *backstress* : ceci est en pris en compte par un coefficient K compris entre 0 et 1 : 0 correspond à une relaxation totale (il n'y a donc pas de durcissement) et 1 correspond à l'absence de relaxation : toute la contrainte est transférée à la matrice. En outre, la *backstress* totale doit être sommée sur toute la fraction cristalline, notée f_c et l'équilibre mécanique de l'ensemble est assuré par la matrice $1 - f_c$. En outre, la fraction cristallisée varie au cours du temps : il faut donc intégrer en fonction du temps sur toute la fraction cristallisée pour pouvoir suivre l'évolution de la *backstress*. Selon cette approche, la *backstress* peut s'écrire :

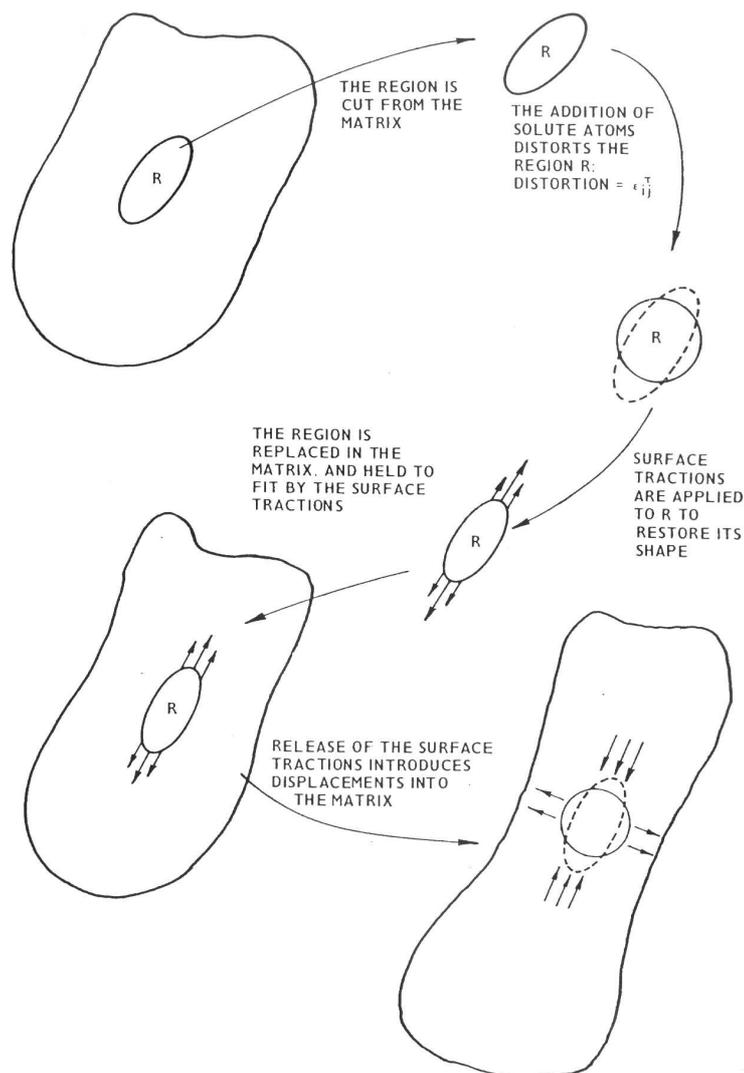


FIG. D.1: Schéma illustrant le mécanisme de durcissement d'une matrice par une inclusion indéformable cohésive (tiré de [Kelly and Nicholson 1971])

$$\sigma^* = \int_0^{t_i} \frac{f_c(t)}{1 - f_c(t)} K \mu \epsilon(t) dt \quad (D.1)$$

L'évolution de la fraction cristallisée en fonction du temps est donnée par le fit d'une loi type JMA sur les résultats de DSC (cf. chapitres 1 et 3) qui s'écrit :

$$f_c(t) = 1 - \exp[-(kt)^n] \quad (D.2)$$

La *backstress* est alors intégrée dans le modèle à variable interne qui décrit le comportement du verre, comme suit :

$$\dot{\epsilon}_T = \frac{\dot{\sigma}}{E} + c_f \dot{\epsilon}_{0,c} \sinh\left(\frac{(\sigma - \sigma^*)V}{2\sqrt{3}kT}\right) \quad (\text{D.3})$$

Le comportement du verre en cours de cristallisation peut alors être modélisé en résolvant les équations D.1, D.2, D.3 et l'équation de variation du taux de volume libre. Pour ce faire, il a été nécessaire de multiplier le terme k trouvé pour l'équation D.2 par un facteur d'environ 30, afin d'obtenir un taux de cristallisation final satisfaisant (l'accélération apparente de la cristallisation par la déformation a déjà été discutée dans le chapitre 3, elle est ainsi prise en compte dans le paramètre k).

Les termes μ et K peuvent se compenser l'un l'autre, c'est à dire que les résultats peuvent être reproduits de façon satisfaisante par ce formalisme quelque soit le module utilisé pour le cristal - dans des limites très larges qui permettent d'excéder plusieurs centaines de GPa (en fait, un module arbitrairement grand peut formellement être compensé par un facteur K tendant vers zéro) comme valeur supérieure et d'utiliser un module d'au moins 300 MPa, pour $K = 1$ (qui est sa valeur maximale). Si l'on utilise comme module pour le cristal $\mu = 70$ GPa, qui est un ordre de grandeur admissible, avec $K \approx 5.10^{-3}$, il est possible d'obtenir un très bon accord modèle / expérience (cf. figure D.2). Une telle valeur du paramètre K

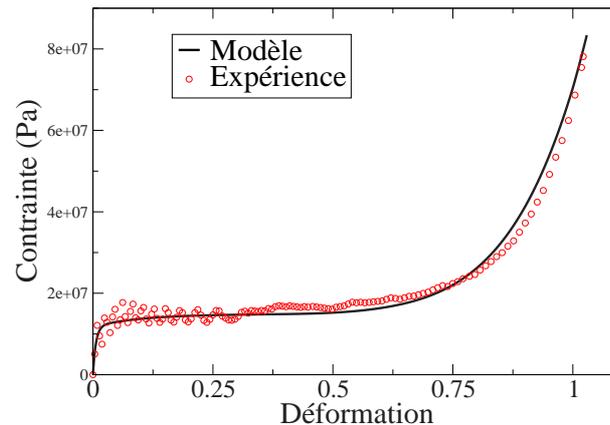


FIG. D.2: Comparaison modèle - expérience pour l'essai sur la nuance D'' durci en cours de déformation, suivant le formalisme présenté ci-dessus. Les paramètres utilisés ici sont : $\mu = 70$ GPa et $K \approx 5.10^{-3}$.

Ce formalisme ne prend pas en compte l'évolution possible de divers paramètres physiques, comme par exemple une variation de a_x , k_r , $c_{f,eq}$ et $\dot{\epsilon}_{0,c}$ associée à la variation de la composition de la matrice, ni une variation possible du taux de volume libre dans le matériau résultant de la cristallisation. En effet, à celle-ci est associée une diminution de volume spécifique qui est alors transféré dans la matrice amorphe. Il est toutefois difficile de savoir si ce volume libre en excès se regroupe sous forme de cavités comme peuvent le faire des lacunes dans un matériau cristallin ou

s'il est re-réparti dans la matrice amorphe. Les observations en MET ne montrent toutefois pas de formation de vides autour des nanocristaux, vides qui seraient attendus si le volume libre demeurait sous forme de cavités à proximité de ceux-ci.

Bibliographie

- Argon, A. S. (1979). Plastic deformation in metallic glasses. *Acta Metallurgica*, 27 :47–58.
- Argon, A. S. (1985a). Inelastic behavior of glassy and partially crystallized metallic alloys. In *Proceedings of the 7th International Conference on the Strength of Metals and Alloys*, pages 2007–2029. Pergamon Press.
- Argon, A. S. (1985b). Inelastic deformation mechanism in glassy and micro-crystalline alloys. In *Rapidly Quenched Metals 5*, volume 2, pages 1325–1335.
- Argon, S. (1983). Development of visco-plastic deformation in metallic glasses. *Acta Metallurgica*, 31 :499–507.
- Averback, R. S. and Hahn, H. (1988). *Physical Review B*, 37 :10383.
- Bagley, B. G. and DiSalvo, F. J. (1973). *Amorphous Magnetism*. New York, Plenum.
- Baricco, M., Spriano, S., Chang, I., Petrzhik, M. I., and Battezzati, L. (2001). Big cube phase formation in Zr-based metallic glasses. *Materials Science Engineering A*, 304-306 :305–310.
- Bobrov, O. P., Khonik, V. A., Laptev, S. N., and Yazvitsky, M. Y. (2003). Cooperative internal friction study of bulk and ribbon glassy Zr-Ti-Cu-Al-Ni. *Scripta Materialia*, 49 :255–260.
- Brown, L. M. and Clarke, D. R. (1975). Work hardening due to internal stresses in composite materials. *Acta Metallurgica*, 23 :821–830.
- Busch, R. (2000). The thermophysical properties of bulk metallic glass-forming liquids. *JOM*, 52(7) :39–42.
- Busch, R., Bakke, E., and Johnson, W. L. (1998). Viscosity of the supercooled liquid and relaxation at the glass transition of the Zr-Ti-Cu-Ni-Be bulk metallic glass forming alloy. *Acta Materialia*, 46 :4725–4732.
- Chabert, E. (2002). *Propriétés mécaniques de nanocomposites à matrice polymère : approche expérimentale et modélisation*. PhD thesis, INSA - Lyon.
- Chen, H., He, Y., Shiflet, G. J., and Poon, S. J. (1994). Deformation-induced nanocrystal formation in shear bands of amorphous alloys. *Nature*, 367 :541–543.
- Chen, H. S. (1973). *Scripta Metallurgica*, 7 :931.

- Chen, H. S. (1974). *Acta Metallurgica*, 22 :1505.
- Chen, H. S., Kato, H., Inoue, A., Saida, J., and Nishiyama, N. (2001). Thermal evidence of stress-induced structural disorder of a Zr-Al-Ni-Cu glassy alloy in the non-newtonian region. *Applied Physics Letters*, 79 :60–62.
- Cohen, M. H. and Grest, G. S. (1979). Liquid-glass transition, a free volume approach. *Physical Review B*, 20 :1077–1098.
- Cohen, M. H. and Grest, G. S. (1981). Dispersion of relaxation rates in dense liquids and glasses. *Physical Review B*, 24(7) :4091–4094.
- Cohen, M. H. and Turnbull, D. (1959). Molecular transport in liquids and glasses. *The Journal of Chemical Physics*, 31 :1164–1169.
- Cohen, M. H. and Turnbull, D. (1961). Free-volume model of the amorphous phase : glass transition. *The Journal of Chemical Physics*, 34 :120–125.
- Cohen, M. H. and Turnbull, D. (1970). On the free-volume model of the liquid-glass transition. *The Journal of Chemical Physics*, 52 :3038–3041.
- Couteau, O. (2004). *Spectroscopie mécanique de la relaxation des contraintes d'interface dans les composites à matrice métallique*. PhD thesis, Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne.
- Daniel, B., Reger-Leonhard, A., Heilmaier, M., and Eckert, J. (2002). Thermal relaxation and high temperature creep of Zr-Cu-Al-Ni bulk metallic glass. *Mechanics of Time-Dependent Materials*, 6 :193–206.
- David, L., Quinson, R., Gauthier, C., and Perez, J. (1997). The role of anelasticity in high stress mechanical response and physical properties of glassy polymers. *Polymer Engineering and Science*, 37 :1633–1640.
- de Hey, P., Sietsma, J., and van den Beukel, A. (1997). Creation of free volume in amorphous Pd-Ni-P during high temperature deformation. *Materials Science and Engineering*, A226-228 :336–340.
- de Hey, P., Sietsma, J., and Van den Beukel, A. (1998). Structural disordering in amorphous Pd-Ni-P induced by high temperature deformation. *Acta Materialia*, 46 :5873–5882.
- Deng, D. and Argon, A. S. (1986). Structural relaxation and embrittlement of Cu-Zr and Fe-B glasses. *Acta Metallurgica*, 34(10) :2011–2023.
- Deng, D., Zheng, F., Xu, Y., Qi, G., and Argon, A. S. (1993). Creep and structural relaxation in Pd-Ni-P glass. *Acta Metallurgica et Materialia*, 41(4) :1089–1107.
- Donovan (1989). A yield criterion for Pd-Ni-P metallic glass. *Acta Metallurgica*, 37 :445–456.
- Donovan, P. E. and Stobbs, W. M. (1981). The structure of shear bands in metallic glasses. *Acta Metallurgica*, 29 :1419–1436.

- Duine, P. A., Sietsma, J., and van den Beukel, A. (1993). Atomic transport in amorphous Pd-Ni-P near the glass-transition temperature : Au diffusivity and viscosity. *Physical Review B*, 48 :6957–6965.
- Faupel, F., Frank, W., Macht, M.-P., Mehrer, H., Naundorf, V., Rätzke, K., Schober, H. R., Sharma, S. K., and Teichler, H. (2003). Diffusion in metallic glasses and supercooled melts. *Review of Modern Physics*, 75 :237–280.
- Faupel, F., Hüppe, P. W., and Rätzke, K. (1990). Pressure dependence and isotope effect of self-diffusion in a metallic glass. *Physical Review Letters*, 65 :1219–1222.
- Fursova, Y. V. and Khonik, V. A. (2002a). Amplitude dependent viscoelastic internal friction of metallic glass. *Scripta Materialia*, 46 :519–523.
- Fursova, Y. V. and Khonik, V. A. (2002b). The kinetics of infralow-frequency viscoelastic internal friction induced by irreversible structural relaxation of a metallic glass. *Philosophical Magazine Letters*, 82 :567–573.
- Gao, Y. L., Shen, J., Sun, J. F., Wang, G., Xing, D. W., Xian, H. Z., and Zhou, B. D. (2003). Crystallization behavior of ZrAlNiCu bulk metallic glass with wide supercooled liquid region. *Materials Letters*, 57 :1894–1898.
- Gerling, R., Schimansky, F. P., and Wagner, R. (1983). Radiation-induced changes of the ductility of amorphous Fe-Ni-B. *Scripta Metallurgica*, 17 :203–208.
- Geyer, U., Johnson, W. L., Qiu, Y., Tombrello, T. A., and Macht, M.-P. (1996). Small atom diffusion and breakdown of the Stokes-Einstein relation in the supercooled liquid state of the Zr-Ti-Cu-Ni-Be alloy. *Applied Physics Letters*, 69 :2492–2494.
- Gilbert, C. J., Ager, J. W., Ritchie, R. O., Lloyd, J. P., and Graham, J. R. (1999). Light emission during fracture of a Zr-Ti-Ni-Cu-Be bulk metallic glass. *Applied Physics Letters*, 74(25) :3809–3811.
- Greer, A. L. (2001). Partially or fully devitrified alloys for mechanical properties. *Materials Science and Engineering A*, 304-306 :68–72.
- Greer, L. (1999). Through a glass, lightly. *Nature*, 402 :132–133.
- Harms, U., Jin, O., and Schwarz, R. B. (2003). Effects of plastic deformation on the elastic modulus and density of bulk amorphous Pd-Ni-Cu-P. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 317 :200–205.
- Heggen, M., Spaepen, F., and Feuerbacher, M. (2004). Plastic deformation of Pd-Ni-Cu-P bulk metallic glass. *to be published in Materials Science and Engineering A*.
- Inoue, A. (2000). Stabilization of metallic supercooled liquid and bulk amorphous alloys. *Acta Materialia*, 48 :279–306.

- Inoue, A., Kawamura, Y., and Saotome, Y. (1997a). High strain rate superplasticity of supercooled liquid for amorphous alloys. *Materials Science Forum*, 233-234 :147–154.
- Inoue, A., Koshihara, M., Itoi, T., and Makino, A. (1998). Ferromagnetic Co-Fe-Zr-B amorphous alloys with glass transition and good high-frequency permeability. *Applied Physics Letters*, 73 :744–746.
- Inoue, A., Nishiyama, N., and Kimura, H. M. (1997b). Preparation and thermal stability of bulk amorphous Pd₄₀Cu₃₀Ni₁₀P₂₀ alloy cylinder of 72 mm in diameter. *Materials Transactions, JIM*, 38 :179.
- Inoue, A., Ohtera, K., Kita, K., and Masumoto, T. (1988). New amorphous Mg-Ce-Ni alloys with high strength and good ductility. *Japanese Journal of Applied Physics*, 27 :L2248–L2251.
- Inoue, A. and Zhang, T. (1995). Fabrication of bulky Zr-based glassy alloys by suction casting into copper mold. *Materials Transactions, JIM*, 36 :1184.
- Inoue, A., Zhang, T., and Itoi, T. (1997c). New Fe-Co-Ni-Zr-B amorphous alloys with wide supercooled liquid regions and good soft magnetic properties. *Materials Transactions, JIM*, 38 :359.
- Inoue, A., Zhang, T., and Masumoto, T. (1990). Zr-Al-Ni amorphous alloys with high glass transition temperature and significant supercooled liquid region. *Materials Transactions, JIM*, 31 :177.
- Inoue, A., Zhang, T., and Masumoto, T. (1993). Reductilization of embrittled La-Al-Ni amorphous alloys by viscous flow deformation in a supercooled liquid region. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 156-158 :598–602.
- Jiang, W. H., Pinkerton, F. E., and Atzmon, M. (2003). Deformation-induced nanocrystallization in an Al-based amorphous alloy at subambient temperature. *Scripta Materialia*, 48 :1195–1200.
- Jin, H. J., Zhou, F., Wang, L. B., and Lu, K. (2001). Effect of plastic deformation on thermal stability in metallic glasses. *Scripta Materialia*, 44 :1083–1087.
- Johnson, W. L. (1996). Fundamental aspects of bulk metallic glass formation in multicomponent alloys. *Materials Science Forum*, 225-227 :35.
- Johnson, W. L., Lu, J., and Demetriou, M. D. (2002). Deformation and flow in bulk glasses and deeply undercooled glass forming liquids - a self consistent dynamic free volume model. *Intermetallics*, 10 :1039–1046.
- Kato, H., Inoue, A., and Chen, H. S. (2001). Creep deformation and stress-induced structural disorder near T_g in a Zr-Al-Ni-Cu glassy alloy. *Applied Physics Letters*, 79 :4515–4517.
- Kato, H., Inoue, A., and Chen, H. S. (2003). Heating and structural disordering effects of the nonlinear viscous flow in a Zr-Al-Ni-Cu bulk metallic glass. *Applied Physics Letters*, 83 :5401–5403.

- Kato, H., Kawamura, Y., Inoue, A., and Chen, H. S. (1998). Newtonian to non-newtonian master flow curves of a bulk glass alloy Pd-Ni-Cu-P. *Applied Physics Letters*, 73 :3665–3667.
- Kawamura, Nakamura, Kato, Mano, and Inoue (2001). Newtonian and non-newtonian viscosity of super cooled liquid in metallic glasses. *Materials Science and Engineering*, A304-306 :674–678.
- Kawamura, Y. and Inoue, A. (2000). Newtonian viscosity of supercooled liquid in a Pd-Ni-P metallic glass. *Applied Physics Letters*, 77(8) :1114–1116.
- Kawamura, Y., Shibata, T., Inoue, A., and Masumoto, T. (1999). Stress overshoot in stress strain curves of Zr-Al-Ni-Cu metallic glass. *Materials Transactions*, 40 :335–342.
- Kelly, A. and Nicholson, R. B., editors (1971). *Strengthening methods in crystals*. Halsted Press Division.
- Kelton, K. F. (1993). Numerical model for isothermal and non-isothermal crystallization of liquids and glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 163 :283–296.
- Kim, J. J., Choi, Y., Suresh, S., and Argon, A. S. (2002). Nanocrystallisation during nanoindentation of a bulk amorphous metal alloy at room temperature. *Science*, 295 :654–657.
- Klement, W., Willens, R. H., and Duwez, P. (1960). *Nature*, 187 :869.
- Koebrugge, G. W., Sietsma, J., and van den Beukel, A. (1992). Structural relaxation in amorphous Pd-Ni-P. *Acta Metallurgica et Materialia*, 40(4) :753–760.
- Le Méhauté, A., Nigmatullin, R. R., and Nivanen, L. (1998). *Flèches du temps et géométrie fractale*. Hermès, 2nde edition.
- Lee, J.-C., Kim, Y. C., Ahn, J.-P., Lee, S., and Lee, B.-J. (2004). Strain hardening of an amorphous matrix composite due to deformation-induced nanocrystallization during quasistatic compression. *Applied Physics Letters*, 84(15) :2781–2783.
- Leonhard, A., Xing, L. Q., Heilmaier, M., Gebert, A., Eckert, J., and Schultz, L. (1998). Effect of crystalline precipitations on the mechanical behavior of bulk glass forming Zr-based alloys. *NanoStructured Materials*, 10(5) :805–817.
- Lewandowski, J. J. and Lowhaphandu, P. (2002). Effects of hydrostatic pressure on the flow and fracture of a bulk amorphous metal. *Philosophical Magazine A*, 82(17/18) :3427–3441.
- Li, C. and Saida, J., I. A. (2000). Relationship between the precipitation of face-centered cubic Zr₂Ni phase and the stability of supercooled liquid state in Zr-Cu-Ni-Al metallic glasses. *Materials Transactions JIM*, 41(11) :1521–1525.
- Li, J., Spaepen, F., and Hufnagel, T. C. (2002a). Nanometre-scale defects in shear bands in a metallic glass. *Philosophical Magazine A*, 82 :2623–2630.

- Li, J., Wang, Z. L., and Hufnagel, T. C. (2002b). Characterization of nanometer-scale defects in metallic glasses by quantitative high-resolution transmission electron microscopy. *Physical Review B*, 65 :144201–1–6.
- Liu, L., Wu, Z. F., and Zhang, J. (2002). Crystallization kinetics of $Zr_{55}Cu_{30}Al_{10}Ni_5$ bulk amorphous alloy. *Journal of Alloys and Compounds*, 339 :90–95.
- Lu, J., Ravichandran, G., and Johnson, W. L. (2003). Deformation behavior of the Zr-Ti-Cu-Ni-Be bulk metallic glass over a wide range of strain-rates and temperatures. *Acta Materialia*, 51 :3429–3443.
- Mao, M., Altounian, Z., and Brüning, R. (1995). X-ray diffraction study of structural relaxation in metallic glasses. *Physical Review B*, 51(5) :2798–2804.
- Mukai, T., Nieh, T. G., Kawamura, Y., Inoue, A., and Higashi, K. (2002). Dynamic response of a Pd-Ni-P bulk metallic glass in tension. *Scripta Materialia*, 46(1) :43.
- Mullins, W. W. and Sekerka, R. F. (1964). *Journal of Applied Physics*.
- Nagel, C., Rätzke, K., Schmidtke, E., Wolff, J., Geyer, U., and Faupel, F. (1998). Free-volume changes in the bulk metallic glass Zr-Ti-Cu-Ni-Be and the undercooled liquid. *Physical Review B*, 57(17) :10224–10227.
- Neuhäuser, H. and Stössel, R.-P. (1985). Homogeneous and inhomogeneous deformation of metallic glasses. *Rapidly quenched metals*, pages 1349–1352.
- Nowick, A. S. and Berry, B. S. (1972). *Anelastic Relaxation in Crystalline Solids*. Academic Press, New York.
- Palmer, R. G., Stein, D. L., Abrahams, E., and Anderson, P. W. (1984). Models of hierarchically constrained dynamics for glassy relaxation. *Physical Review Letters*, 53(10) :958–961.
- Pampillo, C. A. (1972). Localized shear deformation in a glassy metal. *Scripta Metallurgica*, 6 :915–918.
- Pampillo, C. A. (1975). Flow and fracture in amorphous alloys. *Journal of Materials Science*, 10 :1194–1227.
- Pampillo, C. A. and Chen, H. S. (1974). *Material Science Engineering*, 13 :181.
- Pampillo, C. A. and Reimschuessel (1974). The fracture topography of metallic glasses. *Journal of Materials Science*, 9 :718–724.
- Peker, A. L. and Johnson, W. L. (1993). A highly processable metallic glass : $Zr_{41.2}Ti_{13.8}Cu_{12.5}Ni_{10.0}Be_{22.5}$. *Applied Physics Letters*, 63 :2342.
- Pelletier, J. M., Perez, J., and Soubeyroux, J. L. (2000). Physical properties of bulk amorphous glasses : influence of physical aging and onset of crystallization. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 274 :301–306.

- Pelletier, J. M., Van de Moortèle, B., and Lu, I. R. (2002). Viscoelasticity and viscosity of Pd-Ni-Cu-P bulk metallic glasses. *Materials Science and Engineering A*, 336 :190–195.
- Perez, J. (1992). *Physique et mécanique des polymères amorphes*. Tec et Doc. Lavoisier.
- Perez, J. (2001). *Matériaux non cristallins et science du désordre*. Presses Polytechniques et Universitaires Romandes.
- Polk, D. E. and Turnbull, D. (1972). Flow of melt and glass forms of metallic alloys. *Acta Metallurgica*, 20 :493–498.
- Pradell, T., Crespo, D., Clavaguera, N., and Clavaguera-Mora, M. T. (1998). Diffusion controlled grain growth in a primary crystallization : Avrami exponent revisited. *Journal of Physics : Condensed Matter*, 10 :3833–3844.
- Ramamurty, U., Lee, M. L., Basu, J., and Li, Y. (2002). Embrittlement of a bulk metallic glass due to low-temperature annealing. *Scripta Materialia*, 47 :107–111.
- Reger-Leonhard, A., Heilmaier, M., and Eckert, J. (2000). Newtonian flow of Zr-Cu-Al-Ni bulk metallic glassy alloys. *Scripta Materialia*, 43 :459–464.
- Rätzke, K., Hüppe, P. W., and Faupel, F. (1992). Transition from single-jump to highly cooperative diffusion during structural relaxation of a metallic glass. *Physical Review Letters*, 68 :2347–2349.
- Russew, K. and Sommer, F. (2003). Length and density changes of amorphous Pd-Cu-Ni-P alloys due to structural relaxation. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 319 :289–296.
- Saida, J., Ishihara, S., Kato, H., Inoue, A., and Chen, H. S. (2002). Suppression of quasicrystallization by nonlinear viscous flow in Zr-Al-Ni-Cu-Pd glassy alloys. *Applied Physics Letters*, 80(25) :4708–4710.
- Schröder, H., Samwer, K., and Köster, U. (1985). Micromechanism for metallic-glass formation by solid-state reactions. *Physical Review Letters*, 54.
- Slipenyuk, A. and Eckert, J. (2004). Correlation between enthalpy change and free volume reduction during structural relaxation of Zr-Cu-Al-Ni metallic glass. *Scripta Materialia*.
- Soubeyroux, J.-L. and Claret (2001a). Crystallization behavior of Zr-Ti-Al-Cu-Ni bulk metallic alloys by in-situ neutron diffraction. *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, 64.
- Soubeyroux, J. L. and Claret, N. (2001b). Crystallization behaviour of bulk metallic glasses by in-situ neutron diffraction. In *PRICM 4*, page 51.
- Soubeyroux, J.-L., Claret, N., and Pelletier, J.-M. (2001). Crystallization behaviour of Zr-Ti-Al-Hf-Cu-Ni bulk metallic alloys by in-situ neutron diffraction. *Materials Science Forum*, 360-362 :37–42.

- Spaepen, F. (1975). On the fracture morphology of metallic glasses. *Acta Metallurgica*, 23 :615–620.
- Spaepen, F. (1977). A microscopic mechanism for steady state inhomogeneous flow in metallic glasses. *Acta Metallurgica*, 25 :407–415.
- Srolovitz, D., Maeda, K., Vitek, V., and Egami, T. (1981). Structural defects in amorphous solids - Statistical analysis of a computer model. *Philosophical Magazine A*, 44(4) :847–866.
- Suh, D. and Dauskardt, R. H. (2003). Effect of open-volume regions on relaxation time scales and fracture behavior of a Zr-Ti-Ni-Cu-Be bulk metallic glass. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 317 :181–186.
- Tang, X.-P., Busch, R., Johnson, W. L., and Wu, Y. (1998). Slow atomic motion in Zr-Ti-Cu-Ni-Be metallic glasses studied by NMR. *Physical Review Letters*, 81 :5358–5361.
- Tang, X.-P., Geyer, U., Busch, R., Johnson, W. L., and Wu, Y. (1999). Diffusion mechanisms in metallic supercooled liquids and glasses. *Nature*, 402 :160–162.
- Taub, A. I. and Spaepen, F. (1980). The kinetics of structural relaxation of a metallic glass. *Acta metallurgica*, 28 :1781–1788.
- Teichler, H. (1997). Atomic dynamics in computer simulated amorphous Ni-Zr alloys. *Defect Diffusion Forum*, 143-147 :717.
- Tsao, S. S. and Spaepen, F. (1985). Structural relaxation of a metallic glass near equilibrium. *Acta Metallurgica*, 33 :881–889.
- Tuinstra, P., Duine, P. A., and van den Beukel, A. (1995). The calorimetric glass transition of amorphous Pd-Ni-P. *Acta Metallurgica*, 43 :2815–2823.
- Uriarte-Mentec, J.-L. (2002). *Les verres métalliques massifs*. PhD thesis, Institut National Polytechnique de Grenoble.
- van Aken, A., de Hey, P., and Sietsma, J. (2000). Structural relaxation and plastic flow in amorphous La-Al-Ni. *Materials Science and Engineering*, A278 :247–254.
- Van de Moortele, B., Pelletier, J. M., Soubeyroux, J. L., and Lu, I. R. (2001). Elastic properties of three bulk metallic glasses. evolution versus temperature in the glass transition region and influence of crystallisation. In *Materials Research Society Symposium Proceedings*, volume 644.
- Van de Moortèle, B. (2002). *Etude par spectroscopie mécanique et microscopie électronique de la stabilité thermique de verres métalliques massifs : effets de la décomposition et de la nanocristallisation*. PhD thesis, INSA-Lyon.
- van den Beukel (1988). Flow defects and diffusion defects in amorphous materials. *Scripta Metallurgica*, 22 :877–880.

- Van den Beukel, A. and Sietsma, J. (1990). The glass transition as a free volume related kinetic phenomenon. *Acta Metallurgica*, 38 :383–389.
- Vittoz, B., Secrétan, B., and Martinet, B. (1963). Frottement intérieur et anélasticité des solides. *Zeitschrift für Angewandte Mathematik und Physik*, 14 :46–69.
- Wang, H. R., Gao, Y. L., Hui, X. D., Chen, Y., Min, G. H., and Ye, Y. F. (2003a). Effect of cooling rate on crystallization of metallic Zr-Cu-Ni glass. *Journal of Alloys and Compounds*, 350 :178–183.
- Wang, Q., Blandin, J. J., Suery, M., and Pelletier, J. M. (2003b). High temperature deformation in the amorphous or partially crystallized Zr-Ti-Cu-Ni-Be bulk metallic glass. In *Materials Research Society Symposium Proceedings*, volume 754.
- Wang, W. H., He, D. W., Zhao, D. Q., Yao, Y. S., and He, M. (1999). Nanocrystallization of ZrTiCuNiBeC bulk metallic glass under high pressure. *Applied Physics Letters*, 75 :2770–2772.
- Wei, S., Ding, B., Lei, T., and Hu, Z. (1998). Crystallization of amorphous Zr₆₅Cu₂₇Al₈ alloy with wide supercooled liquid region. *Materials Letters*, 37 :263–267.
- Wen, P., Tang, M. B., Pan, M. X., Zhao, D. Q., Zhang, Z., and Wang, W. H. (2003). Calorimetric glass transition in bulk metallic glass forming Zr-Ti-Cu-Ni-Be alloys as a free-volume-related kinetic phenomenon. *Physical Review B*, 67 :212201.
- Wenwer, F., Knorr, K., Macht, M.-P., and Mehrer, H. (1997). Ni tracer diffusion in the bulk metallic glasses Zr-Ti-Cu-Ni-Be. *Defects and Diffusion Forum*, 143-147 :831.
- Woldt, E. and Neuhäuser, H. (1980). Anelastic relaxation of metallic glasses. *Journal de Physique*, C8 :846–849.
- Wright, W. J., Schwarz, R. B., and Nix, W. D. (2001). Localized heating during serrated plastic flow in bulk metallic glasses. *Materials Science and Engineering A*, 319-321 :229–232.
- Xing, L. Q., Bertrand, C., Dallas, J.-P., and Cornet, M. (1998). Nanocrystal evolution in bulk amorphous Zr-Cu-Al-Ni-Ti alloy and its mechanical properties. *Materials Science and Engineering A*, 241 :216–225.
- Xing, L. Q., Hufnagel, T. C., and Ramesh, K. T. (2001). Plastic deformation of bulk amorphous alloys. *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, 644.
- Yokoyama, Y., Yamano, K., Fukaura, K., Sunada, H., and Inoue, A. (2001). Enhancement of ductility and plasticity of Zr-Cu-Al-Ni bulk glassy alloy by cold rolling. *Materials Transactions*, 42 :623–632.
- Zachariasen, W. H. (1932). The atomic arrangement in glass. *Journal of the American Chemical Society*, 54(10) :3841–3851.
- Zarzicky, J. (1991). *Glasses and the vitreous state*. Cambridge Solid State Science Serie.

Zhang, Z. F., Eckert, J., and Schultz, L. (2003). Difference in compressive and tensile fracture mechanisms of Zr-Cu-Al-Ni-Ti bulk metallic glass. *Acta Materialia*, 51 :1167–1179.

Zhuang, Y. X., Wang, W. H., Zhang, Y., Pan, M. X., and Zhao, D. Q. (1999). Crystallization kinetics and glass transition of $Zr_{41}Ti_{14}Cu_{12.5}Ni_{10-x}Fe_xBe_{22.5}$ bulk metallic glasses. *Applied Physics Letters*, 75(16) :2392–2394.

Zumkley, T., Naundorf, V., Macht, M.-P., and Frohberg, G. (2001). Effect of reversible structural relaxation on diffusion in a ZrTiCuNiBe bulk glass. *Scripta Materialia*, 45 :471–477.