



Elaboration, caractérisation structurale et mise en forme d'alliages de magnésium vitreux

Sylvain Puech

► To cite this version:

Sylvain Puech. Elaboration, caractérisation structurale et mise en forme d'alliages de magnésium vitreux. Matériaux. Institut National Polytechnique de Grenoble - INPG, 2008. Français. NNT : . tel-00396419

HAL Id: tel-00396419

<https://theses.hal.science/tel-00396419>

Submitted on 18 Jun 2009

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.

N° attribué par la bibliothèque

|_|_|_|_|_|_|_|_|_|_|_|_|_|_|_|

THESE

pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'INP Grenoble

Spécialité : Science et Génie des Matériaux

préparée au laboratoire Science et Ingénierie des Matériaux et des Procédés (SIMaP)

groupe Génie Physique et Mécanique des Matériaux (GPM2)

dans le cadre de **l'Ecole Doctorale Matériaux et Génie des Procédés (EDMGP)**

présentée et soutenue publiquement

par

Sylvain Puech

le 15 avril 2008

Elaboration, caractérisation structurale et mise en forme d'alliages de magnésium vitreux

Sous la direction de :

Jean-Jacques Blandin

Jean-Louis Soubeyroux

JURY

Mme. Patricia Donnadieu, Présidente
M. Yannick Champion, Rapporteur
M. Thierry Gloriant, Rapporteur
M. Stéphane Gorsse, Examineur
M. Jean-Jacques Blandin, Co-encadrant
M. Jean-Louis Soubeyroux, Co-encadrant

Remerciements

A l'approche de cette ultime page blanche, quelques réflexions s'imposent.

Les remerciements d'une thèse c'est un peu comme la mode, faire son lit le matin ou un gadget high-tech : c'est inutile, donc indispensable. Il semble qu'ils soient régis par des règles obscures plus ou moins implicites. Il y a peut être d'ailleurs matière à effectuer un travail de thèse sur "Les remerciements des thèses". N'essayez pas d'imaginer les remerciements d'une telle thèse si vous souhaitez lire celle-ci : deux raisons d'avoir mal à la tête c'est trois de trop.

Généralement on essaye de réaliser un inventaire des personnes que l'on souhaite remercier avec un petit mot personnalisé pour chacune. L'expression de base est : "merci à X pour Y". Si l'on tente une liste de noms exhaustive, ceux qui ont une mémoire de poisson rouge, comme moi, doivent redouter le drame de l'oubli d'une personne. Deux parades existent : placer une expression visant à faire pardonner tout oubli éventuel ; ou utiliser des expressions générales et vagues, d'autant plus que, venant d'écrire une thèse, on est particulièrement familier de toutes ces formules.

Un ordre de remerciement classique est aussi à respecter. On remercie en premier lieu la divinité que l'on prie. Cette étape est toutefois facultative si aucune n'est l'élue de notre foi. On exprime ensuite ses remerciements les plus amicaux à l'ensemble des personnes de son/ses labos d'accueil, pour leur sympathie, leur amitié et surtout pour la bonne humeur, cafés/croissants et blagues qu'ils ont distillés pendant ces quelques années.

Merci à tous au SIMaP/GPM2 et au CRETA/CNRS

On continue par remercier, plutôt dans un style formel, les différentes personnes ayant travaillé autour de ce projet. Les directeurs de thèse pour leur encadrement efficace, formateur et souvent drôle. Le jury pour son travail indispensable lors de la délivrance finale. Les différents collaborateurs scientifiques pour leurs apports indispensables à la substance scientifique du travail effectué. Les personnels techniques et administratifs sans qui rien ne pourrait avoir eu lieu. Les différents collègues avec qui l'on a participé à des travaux annexes à la thèse.

Merci à Jean-Louis et Jean-Jacques

Merci à Patricia, messieurs Champion Gloriant et Gorsse

Merci à Michel, Jean-Marc, Gilles, tous au CMTc, Sébastien, Ludovic, et à tous ceux qui ont participé aux résultats de cette thèse

Merci à Marie-Dominique, Claude, Valérie, Claire, Charles, Franck, Pierre-Frédéric et à tous ceux qui ont permis que les choses se fassent

Merci à Georges, Luc et à tous ceux présents autour des enseignements

Au détour d'une virgule on lâche une petite attention cocasse et pleine de sous entendus aux thésards/post-doc et jeunes collègues divers, rescapés ou en sursis. Si l'on sort d'un laboratoire de mécanique il peut être délicat de trouver des propos assez bas pour que ses ex-collègues comprennent, mais pas trop pour ne pas choquer le lecteur non averti. On évitera typiquement de descendre sous la ceinture, quatre ans de repas à ce niveau on peut être étés suffisants.

Salut les copains !

On finit généralement par exprimer son immense reconnaissance à sa famille et à ses amis, pour leur soutien, leur bouffées d'air frais qu'ils ont procuré, ou tout simplement leur amour.

Merci Môman, Pôpa, Sœusœur

Merci aux squatteurs du mercredi, aux lyonnais, aux Colocs et à ceux que j'ai oubliés

Merci Chérie

Voilà, ça c'est fait, il y a tout dans ces deux pages pour rédiger les remerciements de cette thèse. Il n'y a plus qu'à...

Table des matières

INTRODUCTION	5
I ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE	11
I.1 Généralités	13
I.1.1 Aspects théoriques sur les verres	13
I.1.2 Verres métalliques massifs	19
I.2 La cristallisation dans les verres métalliques	25
I.2.1 Identification des cristallites	25
I.2.2 Mécanismes de cristallisation	26
I.2.3 Mesures de fractions cristallisées	28
I.3 Propriétés mécaniques des verres métalliques	31
I.3.1 Déformation à basse température	31
I.3.2 Déformation à haute température	38
II TECHNIQUES EXPERIMENTALES	47
II.1 Elaboration	49
II.1.1 Elaboration du verre	49
II.1.2 Préparation des éprouvettes	51
II.2 Caractérisation	53
II.2.1 Caractérisation structurale	53
II.2.2 Caractérisation mécanique	54
II.3 Mise en forme	59
III ELABORATION DE VERRES METALLIQUES MASSIFS BASES MAGNESIUM	61
III.1 Composition de référence	63
III.1.1 Choix et élaboration	63
III.1.2 Températures caractéristiques et indices de GFA	64
III.1.3 Caractérisation structurale	66
III.1.4 Bilan	67
III.2 Recherche de compositions	68
III.2.1 Objectifs	68
III.2.2 Résultats expérimentaux	68
III.2.3 Critères de formation d'une phase amorphe	72
III.3 Bilan	75
IV ETUDE DE LA CRISTALLISATION	77
IV.1 Introduction	79
IV.2 Stabilité thermique	80
IV.2.1 Mesure de la fraction transformée	80
IV.2.2 Cinétiques de cristallisation	81

IV.3 Caractérisation de la structure formée	85
IV.3.1 Identification des espèces	85
IV.3.2 Morphologies et tailles	86
IV.3.3 Mesure de fraction volumique	89
IV.3.4 Evolution de la matrice résiduelle ?	91
IV.3.5 Poursuite de la cristallisation	92
IV.4 Bilan	93
V PROPRIETES MECANIQUES A TEMPERATURE AMBIANTE	95
V.1 Propriétés mécaniques dans l'état amorphe	97
V.1.1 Comportement macroscopique	97
V.1.2 Effet de la composition	100
V.1.3 Faciès de rupture	102
V.1.4 Comportement confiné : nanoindentation	107
V.2 Effet d'une cristallisation partielle	109
V.2.1 Comportement macroscopique	109
V.2.2 Faciès de rupture	112
V.2.3 Comportement confiné: nanoindentation	113
V.3 Bilan	117
VI PROPRIETES MECANIQUES A HAUTE TEMPERATURE	119
VI.1 Introduction	121
VI.2 Comportement à l'état amorphe	122
VI.2.1 Essais de compression	122
VI.2.2 Comportement en petites déformations	130
VI.3 Effet d'une cristallisation partielle	135
VI.3.1 Essais de compression	135
VI.3.2 Comportement en petites déformations	143
VI.4 Bilan	146
VII MISE EN FORME DE VERRES METALLIQUES MASSIFS BASE MAGNESIUM	147
VII.1 Mise en forme d'un verre métallique base Mg	149
VII.1.1 Essais de mise en forme	149
VII.1.2 Propriétés après mise en forme	151
VII.2 Création de multi-matériaux par co-extrusion	153
VII.2.1 Mise en œuvre	153
VII.2.2 Résultats	156
VII.3 Bilan	160
CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES	161
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	169

Introduction

Les propriétés mécaniques des alliages conventionnels cristallisés sont extrêmement liées au mouvement des défauts de leur structure et notamment des dislocations. L'amélioration des propriétés mécaniques passe donc souvent par l'entrave de leur mouvement. Dans cette optique, la réduction des tailles caractéristiques internes aux alliages, et notamment la taille des grains, par des traitements thermomécaniques adéquats est couramment employée. La loi de Hall-Petch, par exemple, prédit alors une augmentation de la limite élastique. En poussant cette idée de réduction de taille de grains à l'extrême, on perd progressivement l'organisation cristalline et l'on tend vers une structure amorphe. On obtient alors un verre métallique. La définition d'une dislocation étant liée à celle d'un réseau cristallin, de telles structures n'existent pas dans les verres et des propriétés mécaniques extrêmement différentes sont donc attendues. Généralement, ce sont des limites élastiques très élevées qui sont observées associées à des modules d'Young comparables à ceux des alliages conventionnels. Les déformations élastiques résultantes sont donc particulièrement grandes. De plus pour les verres métalliques, comme pour d'autres matériaux vitreux, une température de transition vitreuse existe bien avant la fusion. A proximité de cette température particulière, dans le domaine de liquide surfondu, et tant qu'une structure amorphe est préservée, les verres métalliques présentent de grandes capacités de mise en forme à chaud du même ordre que celles des polymères ou des verres de silice.

Découverts dans les années 60, les verres métalliques nécessitent d'être trempés depuis l'état liquide avec des vitesses de refroidissement suffisamment élevées pour éviter leur cristallisation lors de leur solidification. Les premières compositions n'ont été obtenues que sous la forme de rubans de faible épaisseur. Depuis la fin des années 80, de nombreuses compositions ont été découvertes pour lesquelles la vitesse de refroidissement à atteindre pour obtenir une structure amorphe est considérablement réduite et des verres métalliques sous forme massive sont ainsi produits. Leurs dimensions sont alors supérieures au millimètre puis au centimètre et sont donc compatibles avec une application comme matériaux de structure.

On peut donc espérer trouver dans les verres métalliques massifs des nouveaux matériaux de structure qui proposent des propriétés intéressantes à la fois en conditions d'utilisation et lors de leur mise en forme. Si l'on s'intéresse en plus aux alliages légers, qui présentent de bonnes propriétés mécaniques pour une densité faible, on peut alors essayer de répondre aussi aux problématiques de réduction de la masse des structures. Les verres base aluminium ne sont pour le moment qu'obtenus sous forme de rubans alors que des compositions de verres massifs base magnésium existent. Dans ce contexte général, l'étude des verres métalliques massifs base magnésium revêt des intérêts multiples.

L'activité de recherche sur les verres métalliques est relativement récente dans le groupe GPM2 du laboratoire SIMaP (Laboratoire GPM2 jusqu'en janvier 2007). Elle a débuté par la thèse de Marc Blétry soutenue en décembre 2004, "Déformation dans l'intervalle de transition vitreuse de verres métalliques massifs base Zirconium", en collaboration avec le groupe PM du laboratoire SIMaP (LTPCM-PM jusqu'en janvier 2007) et le CRETA du CNRS de Grenoble. Elle s'est poursuivie par la thèse de Sébastien Gravier, "Comportement mécanique des verres métalliques massifs – effet d'une cristallisation partielle", soutenue fin 2006. Le présent travail effectué au CRETA du CNRS de Grenoble et au GPM2, et débuté en 2004 par un stage de

Master Recherche, s'appuie donc sur les avancées permises par ces deux précédentes thèses et a été mené sur certains points en collaboration avec Sébastien Gravier. Il sera donc fait souvent référence à ces travaux dans ce manuscrit.

L'objectif de ce travail est donc tout d'abord d'étudier une famille de verres métalliques massifs nouvelle pour le laboratoire et pour laquelle peu de données sont disponibles dans la bibliographie en comparaison des verres base Zr. Après une recherche des compositions qu'il est possible d'obtenir sous des formes massives, leur caractérisation sera effectuée. Puisque les verres sont par nature hors d'équilibre, leur retour vers l'équilibre, soit leur cristallisation, sera étudiée. On s'intéressera ensuite à leurs propriétés mécaniques, aussi bien à température ambiante qu'à hautes températures, et dans l'état initial ou partiellement cristallisé. Enfin, leur aptitude à la mise en forme sera évaluée. Tout au long de cette étude, les résultats obtenus seront comparés aux données bibliographiques et en particulier aux verres métalliques base Zr des travaux de Marc Blétry et Sébastien Gravier afin d'observer et d'interpréter des différences et similitudes. Les verres base Mg présentant des températures de transition vitreuse beaucoup plus faibles que les verres base Zr, il sera notamment intéressant de s'interroger sur la pertinence d'une échelle de température absolue ou relative pour la comparaison des propriétés de ces deux familles de verres.

Dans ce contexte général et scientifique, et en fonction des problématiques exposées, ce manuscrit est divisé en sept chapitres ayant les thèmes suivants :

I) Une **étude bibliographique** est tout d'abord réalisée. Après des considérations sur les verres en général, et les verres métalliques en particulier, la cristallisation des alliages amorphes est présentée. L'étude des propriétés mécaniques des verres métalliques de différentes compositions est ensuite menée. Tout au long de ce chapitre, une attention particulière est portée sur les verres métalliques base Mg.

II) Les **techniques expérimentales** sont ensuite décrites. Sont évoqués, les outils d'élaboration, de caractérisation structurale et mécanique et de mise en forme à chaud.

III) Le troisième chapitre présente les **élaborations** menées dans cette étude. Une composition de référence $\text{Mg}_{65}\text{Cu}_{25}\text{Gd}_{10}$ est élaborée sous forme vitreuse puis caractérisée par DSC. L'effet de différents éléments d'alliages est étudiée à travers huit autres compositions présentant des différences de capacités d'amorphisation. Une réflexion est menée sur la pertinence des différents critères de formation d'une phase amorphe et leur éventuelle possibilité d'utilisation comme outils prédictifs.

IV) La **cristallisation partielle** d'un des verres élaborés est traitée dans le quatrième chapitre. Les cinétiques de la réaction sont obtenues par DSC. A une température donnée, les populations, morphologies et fractions volumiques de cristaux sont étudiées par MET, DSC et diffraction des rayons X.

V) Les **propriétés mécaniques à température ambiante** sont mesurées dans le cinquième chapitre aussi bien dans l'état initial que partiellement cristallisé. Des essais de compression et de nanoindentation sont mis en œuvre et complétés par des observations des faciès de rupture.

VI) Le sixième chapitre décrit l'étude du **comportement mécanique à haute température** des verres élaborés. Les rhéologies sont mesurées par des essais de compression à différentes températures et vitesses de déformation et le comportement en petites déformations est analysé par des essais de spectrométrie mécanique. L'écoulement du verre est comparé à d'autres compositions via notamment l'utilisation de courbes maîtresses. L'effet d'une cristallisation partielle est aussi analysé et les modifications de comportement introduites sont discutées dans le cadre d'une loi de renforcement.

VII) Enfin le septième chapitre présente les essais de **mise en forme** réalisés principalement par extrusion. Les données des chapitres précédents sont alors précieuses, notamment lors de la réalisation de multi matériaux verre métallique / alliage léger et de leur caractérisation.

Le chapitre de **conclusions** rassemble les résultats significatifs obtenus dans cette thèse puis présente les différentes **perspectives** qui peuvent permettre de prolonger ce travail.

I Etude bibliographique

Ce chapitre bibliographique présente des résultats généraux pour les différentes familles de verres métalliques mais se concentre principalement, lorsque possible, sur la famille des verres base Mg. Concernant en particulier les verres base Zr, les thèses de Marc Blétry et Sébastien Gravier sont sources de nombreuses informations [Blétry 2004-a] et [Gravier 2006].

I.1 Généralités

I.1.1 Aspects théoriques sur les verres

I.1.1.1 Notion d'ordre

On peut généralement présenter la matière suivant ses trois états qui dépendent des conditions de température et de pression : l'état gazeux, l'état liquide et l'état solide. Dans l'état gazeux, les atomes sont éloignés les uns des autres, la matière est désordonnée que ce soit à courte distance (dimensions proches de la taille des atomes) ou à longue distance (dimensions très supérieures à la taille des atomes). Dans l'état liquide, les atomes sont plus rapprochés. Il n'existe pas d'ordre à longue distance, mais à courte distance un arrangement prend forme, typiquement aux premiers voisins. Généralement à l'état solide, et particulièrement dans le cas des métaux, les atomes sont arrangés sur un réseau qui se répète dans les trois dimensions de l'espace sur une longue distance. On parle alors, pour cet état condensé, d'état cristallin (Figure I-1 a)).

L'état solide peut aussi exister sans présenter d'ordre à longue distance. Comme dans l'état liquide, un ordre à courte distance existe toujours et il est souvent dicté par la composition chimique des différents éléments. On dit que la structure est amorphe (Figure I-1 b)). Si cette structure amorphe est obtenue lors de la solidification d'un liquide, on parle de verre qui présente alors le phénomène de transition vitreuse.

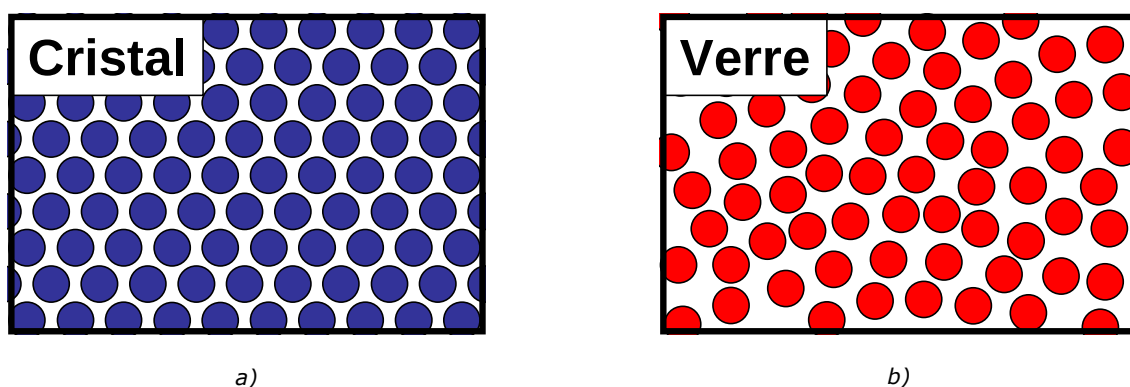


Figure I-1 a) Structure cristalline et b) amorphe

Un verre métallique est donc un alliage qui, lors de sa solidification, n'a pas cristallisé et possède une structure amorphe. De ce fait, un cliché de diffraction ne présente pas de pics caractéristiques des distances interréticulaires du cristal. La Figure I-2 présente ainsi le diagramme de diffraction aux rayons X d'un verre métallique base zirconium (Vitrelloy 1). On peut y repérer des bosses de diffraction caractéristiques de l'ordre à courte distance et de la

distance moyenne entre atomes premiers voisins. C'est cette technique de caractérisation qui est la plus fréquemment utilisée pour valider ou invalider l'état structural d'un verre métallique.

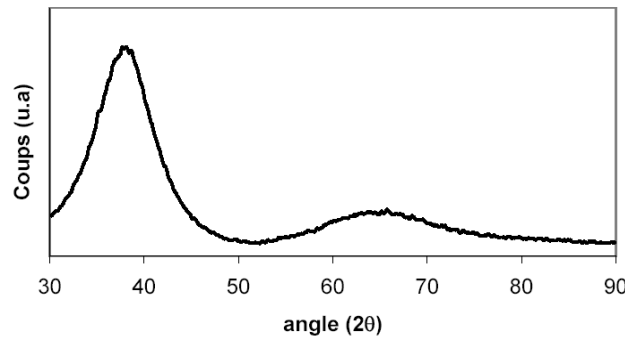


Figure I-2 Cliché de diffraction X de l'état amorphe du Vitreloy 1 [Gravier 2006]

I.1.1.2 Formation et transition vitreuse

Lors du refroidissement d'un liquide au passage de la température de fusion T_f , et si le système est à l'équilibre thermodynamique, la solidification amène à la production d'un cristal. Cela se traduit par une brusque variation de l'enthalpie H ou du volume spécifique V engendrée par la contraction du liquide et l'arrangement en une structure cristalline. Cette variation est illustrée en pointillés sur la Figure I-3. Dans certains cas, si le refroidissement est suffisamment rapide et empêche de rester à l'équilibre thermodynamique, le liquide ne se solidifie pas à T_f et entre dans le domaine de liquide surfondu, un état métastable. Les variables V ou H ne subissent alors pas de discontinuité. Si l'on continue de refroidir ce système, les atomes perdent en mobilité et n'arrivent plus à se réorganiser pour atteindre l'équilibre. Le liquide se fige alors progressivement en verre dans le domaine de transition vitreuse et reste hors équilibre thermodynamique. La pente de la courbe de H ou V tend alors vers la valeur de celle du cristal (Figure I-3 en traits pleins). La température de transition vitreuse T_g peut être définie comme l'intersection des courbes du verre et du liquide.

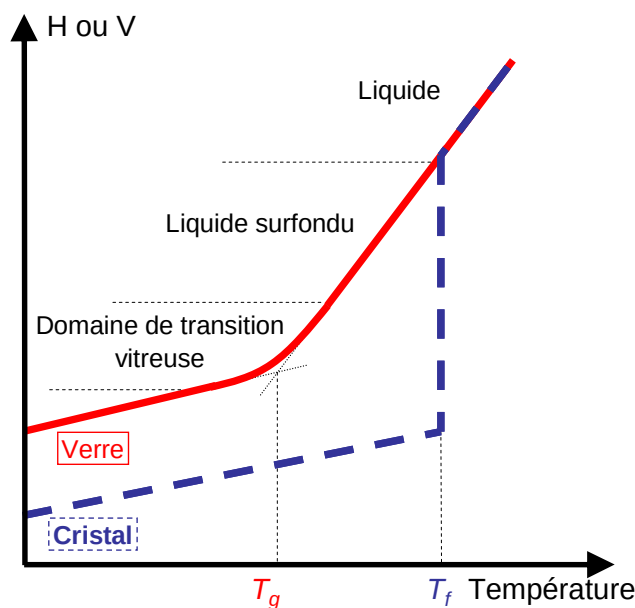


Figure I-3 Variation de H ou V lors du refroidissement d'un liquide

La structure formée peut être comparée à celle d'un liquide qui se fige à T_g . La structure est considérée comme figée lorsque la mobilité atomique ne permet pas au système de s'organiser pour atteindre son minimum d'énergie libre dans le temps d'observation donné. La notion de température de transition vitreuse est dépendante du temps caractéristique mis à observer le phénomène. T_g est donc dépendante de la vitesse de refroidissement du liquide vitrifié et de la vitesse de chauffage qui permet de la mesurer. Ainsi un liquide refroidi à une vitesse de refroidissement V_{R1} plus grande que V_{R2} se fige à une température T_{g1} plus élevée que T_{g2} . Le verre 2 est aussi plus proche de l'équilibre thermodynamique que le verre 1 (Figure I-4).

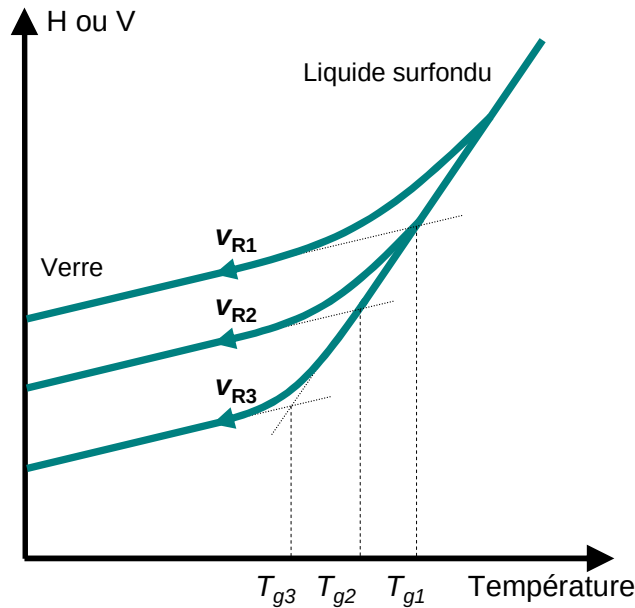


Figure I-4 V ou H pour différentes vitesses de refroidissement $v_{R1} > v_{R2} > v_{R3}$ d'un liquide surfondu conduisant à la formation du verre

Le phénomène de transition vitreuse peut s'observer par des variations continues de coefficients de dilatation, de viscosité ou encore de conductivité. En pratique on peut aussi mesurer T_g par calorimétrie différentielle à balayage (Differential Scanning Calorimetry : DSC). Le thermogramme classique d'un verre à pression constante lors d'une montée en température est donné par la Figure I-5. Le domaine de transition vitreuse est un effet endothermique et s'étend de T_g^{onset} , point où la courbe de capacité thermique quitte le comportement du verre, à T_g^{endset} , point où la courbe rejoint le comportement du liquide surfondu. On peut aussi définir $T_g^{inflexion}$ comme le point d'inflexion de la courbe. Toutes ces températures sont dépendantes de la vitesse de chauffe employée et de l'état initial du matériau. Il n'existe pas de test normalisé pour mesurer par DSC T_g et donc les éventuelles comparaisons quantitatives devront prendre en compte la définition de T_g employée et la vitesse de chauffe utilisée. Lorsque le verre hors équilibre rentre dans un état métastable en franchissant T_g , les atomes gagnent la mobilité nécessaire pour diminuer localement leur énergie libre par relaxation. Ainsi la température de transition vitreuse correspond à la température à laquelle le temps de relaxation est égal au temps de l'observation.

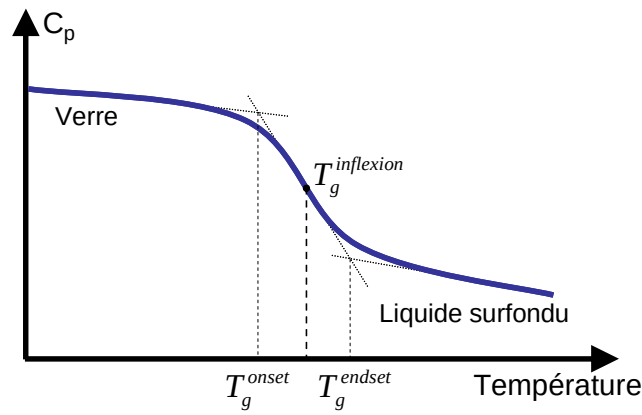


Figure I-5 Thermogramme classique d'un verre présentant le phénomène de transition vitreuse

Le verre obtenu est aussi moins dense que l'état cristallisé et il présente un excès de volume appelé volume libre [Cohen et al. 1959]. Si V est le volume du verre et V^* celui de l'état compact, le volume libre x d'un verre est défini par :

$$x = \frac{V - V^*}{V^*} \quad (I-1)$$

I.1.1.3 La relaxation structurale

Lors d'un traitement thermique à une température inférieure à T_g , le verre a tendance, du fait de son état hors d'équilibre, à réarranger sa structure pour diminuer son énergie. Son enthalpie, ou son volume spécifique diminue et se rapproche du niveau du liquide surfondu. Si le traitement est suffisamment long, il peut atteindre l'équilibre métastable et le verre est alors "superrelaxé" (Figure I-6). Ce traitement est aussi appelé vieillissement ou stabilisation.

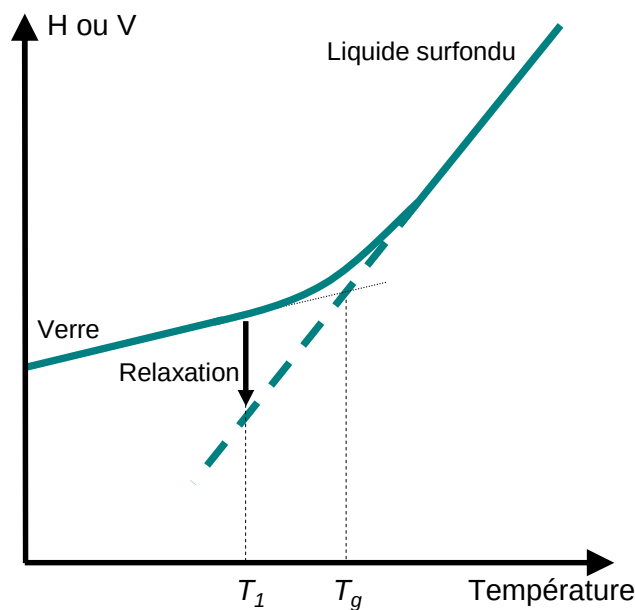


Figure I-6 Illustration du traitement de relaxation à T_1

Cette relaxation produit des modifications visibles sur les propriétés du verre. En premier lieu, on s'attend à une augmentation de la densité et une diminution du volume libre. Cette variation de densité a été mesurée dans des verres métalliques base Pd par Russew et Sommer [Russew et al. 2003] et peut atteindre 0.2%. Le même phénomène a été confirmé par des mesures de temps de vie de positrons (Positron Annihilation Spectroscopy : PAS) sur des verres métalliques de nuance Zr [Suh et al. 2003]. Slipenyuk et Eckert ont relié ces variations de densité aux variations d'enthalpie associées en DSC à la transition vitreuse pour des verres base Zr dans différents états de relaxation [Slipenyuk et al. 2004]. Ils en tirent une relation linéaire entre la variation d'enthalpie causée par la relaxation et la variation de densité, donc de volume libre.

Deux types de mécanismes locaux semblent être à l'origine de la réorganisation du verre durant la relaxation. Un mouvement conduisant à l'augmentation de la densité (Topological Short-Range Ordering ou TSRO) et un mouvement conduisant à une augmentation de l'ordre chimique (Chemical Short Range Ordering ou CSRO) [Mao et al. 1995]. De plus, la mesure des énergies d'activation des temps de relaxation obtenues en DSC sur des bases Zr par Gallino et al. suggère que ce sont les atomes de taille moyenne et petite qui participent principalement à ces réarrangements [Gallino et al. 2007].

Dans les verres métalliques base Mg, du fait de la valeur modeste du T_g , la relaxation peut se développer de manière importante dès la température ambiante et engendrer une évolution notable des propriétés mécaniques. Ainsi sur des rubans de $Mg_{65}Cu_{25}Gd_{10}$, Yuan et al. observent après 3 minutes de traitement à 32°C une diminution importante de la déformation à rupture en flexion [Yuan et al. 2005-a]. Castellero et al. ont mesuré le même phénomène de fragilisation, ainsi qu'une augmentation notable des modules d'Young et de cisaillement, sur du $Mg_{85}Cu_5Y_{10}$ après vieillissement à température ambiante comme l'illustre la Figure I-7 [Castellero et al. 2007-a].

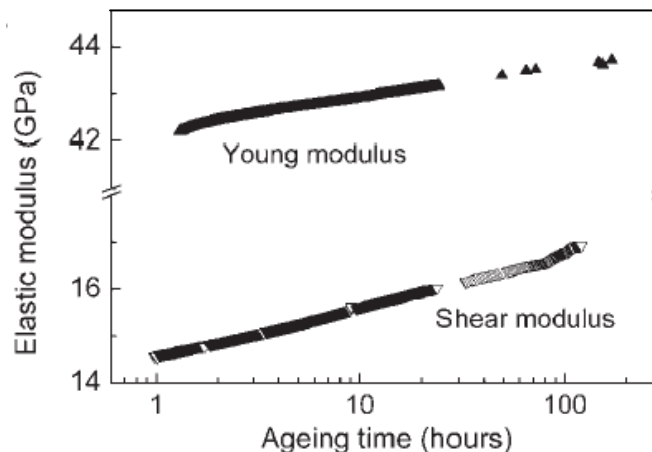


Figure I-7 Evolution du module d'Young et de cisaillement en fonction du temps de relaxation à température ambiante pour un verre $Mg_{65}Cu_{25}Y_{10}$ [Castellero et al. 2007-a].

La relaxation structurale mène donc à des modifications sur les propriétés des verres (densité, modules, comportement mécanique) ainsi que sur la structure (volume libre, mise en ordre local). Elle peut aussi avoir un effet sur la cristallisation ultérieure du verre par l'intermédiaire d'une diminution des coefficients de diffusion.

I.1.1.4 La diffusion

Les mécanismes de diffusion dans les verres sont nécessairement différents de ceux des cristaux. En effet, dans une structure cristalline, la diffusion peut se faire par mouvement lacunaire ou interstitiel, donc par des mécanismes liés à l'existence d'un réseau. Dans les verres métalliques l'existence de volumes libres permet d'envisager d'autres mécanismes.

La mesure du coefficient de diffusion D en fonction de la température dans des verres base Zr révèle, dans certains cas, deux régimes différents. Pour la diffusion d'atomes de béryllium, une discontinuité de la pente de D apparaît vers T_g et les valeurs sont plus élevées dans la phase vitreuse que l'extrapolation de la zone de liquide surfondu [Geyer et al. 1995] et Figure I-8. Cette évolution a été interprétée comme la signature d'un changement de mécanisme de diffusion au passage de T_g [Tang et al. 1999] et [Greer 1999]. A des températures inférieures à T_g la diffusion se ferait par sauts élémentaires d'atomes entre différents sites de volumes libres par analogie au mouvement lacunaire. Dans le domaine de liquide surfondu, un mécanisme de diffusion par mouvements coopératifs d'atomes voisins prendrait le relais.

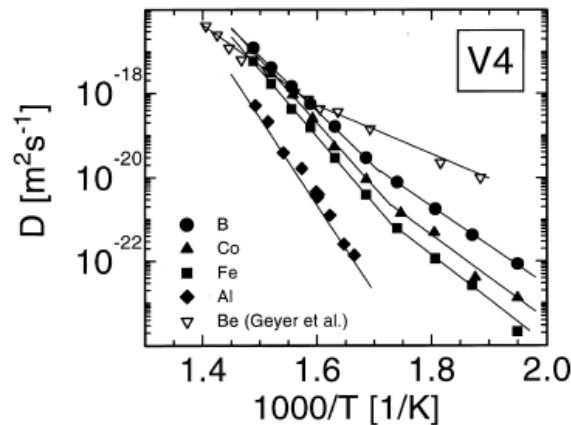


Figure I-8 Coefficients de diffusion de différents éléments en fonction de la température dans un verre métallique base Zr, le Vitreloy 4 [Fielitz et al. 1999]

Dans d'autres cas, l'évolution de D ne subit pas de rupture de pente avec la température. C'est notamment le cas de l'aluminium diffusant dans le Vitreloy 4, alors que dans le même verre les atomes de taille plus modeste présentent cette discontinuité [Fielitz et al. 1999] et Figure I-8. De la même façon, il est possible de réduire notablement cette discontinuité en faisant subir un traitement de relaxation au verre préalablement à la mesure de D en fonction de la température [Zumkley et al. 2001]. Ainsi, il semble qu'il existe plusieurs mécanismes de diffusion, de type lacunaire ou de type coopératif, et que leur influence sur la diffusion totale, et donc apparente, soit fortement liée à la température, à la taille des atomes présents ainsi qu'à la quantité de volume libre.

I.1.2 Verres métalliques massifs

I.1.2.1 Compositions

Historique

Bien que certains alliages métalliques de structure amorphe aient déjà été obtenus précédemment, le premier verre métallique obtenu depuis la solidification d'un liquide est présenté en 1960 par Duwez et al. [Klement et al. 1960]. L'alliage de composition eutectique Au-Si fut obtenu grâce à une vitesse de trempe de l'ordre de 10^6 K/s. Les techniques d'hypertrempe, et notamment de "melt-spinning" (permettant la production de rubans de grande longueur), ont permis de découvrir les premières compositions de verres métalliques mais seulement pour des épaisseurs très fines, typiquement 0.1 mm, associées à des vitesses de trempe supérieures à 10^4 K/s.

La découverte de compositions ternaires dans les systèmes Pd-Cu-Si, Au-Pb-Sb et Pd-Ni-P, de tailles critiques amorphisables supérieures au millimètre, marque pour beaucoup l'apparition des verres métalliques massifs [H.S. Chen 1974], [M.C. Lee et al. 1982] et [Drehman et al. 1984]. A partir de la fin des années 80, un grand nombre de compositions dans différents systèmes sont découvertes par injection dans un moule métallique généralement en cuivre (copper mould casting). La plupart de ces élaborations sont issues des travaux de Inoue et al. notamment dans les systèmes Mg [Inoue et al. 1988], Zr [Inoue et al. 1990-a], La [Inoue et al. 1990-b] et Fe [Inoue et al. 1997-a]. Les recherches de Johnson aboutissent en 1993 à la découverte du verre $Zr_{41.2}Ti_{13.8}Cu_{12.5}Ni_{10}Be_{22.5}$ qui sera le premier verre métallique massif commercialisé sous le nom de "Vitrelloy 1" par la société Liquidmetal [Peker et al. 1993]. La composition $Pd_{40}Cu_{30}Ni_{10}P_{20}$ présente une dimension amorphe supérieure à 7 centimètres pour une vitesse critique de trempe de 0.1K/s [Inoue et al. 1997-b].

Les verres base magnésium

En ce qui concerne les verres métalliques massifs base Mg, après leur apparition en 1988, de nombreuses autres compositions sont découvertes. D'intenses recherches sont menées dans le système Mg - TR - Ln (TR = métal de transition, Ln = Lanthanide) et mènent à la mise au point de la composition $Mg_{65}Cu_{25}Y_{10}$ avec un diamètre amorphe critique D_c de 4mm [Inoue et al. 1991] et [Inoue et al. 1993]. L'ajout d'un quatrième élément, l'argent, permet à Kang et al. d'obtenir des barreaux amorphes de 6mm de diamètre de composition $Mg_{65}Cu_{15}Y_{10}Ag_{10}$ [Kang 2000 et al.]¹. En ajoutant du palladium, la composition $Mg_{65}Y_{10}Cu_{15}Ag_5Pd_5$ présente un D_c de 7mm [Amiya et al. 2000]². Une autre composition quinaire, $Mg_{65}Cu_{7.5}Ni_{7.5}Zn_5Ag_5Y_{10}$, est obtenue amorphe sur 9mm [Ma et al. 2003-b].

En 2003, Men et al. présentent une composition ternaire au gadolinium qui présente presque le même diamètre critique que les compositions quinaires à l'yttrium. Le verre $Mg_{65}Cu_{25}Gd_{10}$ peut

¹ En augmentant fortement la pression d'injection, et donc en améliorant l'extraction de chaleur pendant le refroidissement, cette même composition est obtenue amorphe sur 10mm de diamètre par la méthode de "squeeze casting".

² Pour la même composition les 12mm sont atteints par trempe à l'eau [Amiya et al. 2001].

être obtenu amorphe sous air sous forme de barreau de 8mm de diamètre [Men et al. 2003-a]. Cet effet bénéfique du gadolinium sur la capacité d'amorphisation des verres métalliques massifs base Mg avait été suggéré par Inoue dans le système $Mg_{65}Cu_{25}Ln_{10}$ (Ln = lanthanide) [Inoue 1998]. De la même façon que pour la formule $Mg_{65}Cu_{25}Y_{10}$, l'ajout d'argent et de palladium a un effet bénéfique sur le D_c et permet d'obtenir 10mm amorphes pour la composition $Mg_{65}Cu_{15}Ag_5Pd_5Gd_{10}$, puis 11mm pour la composition $Mg_{65}Cu_{20}Ag_5Gd_{10}$ [Men et al. 2003-b] et [Park et al. 2005].

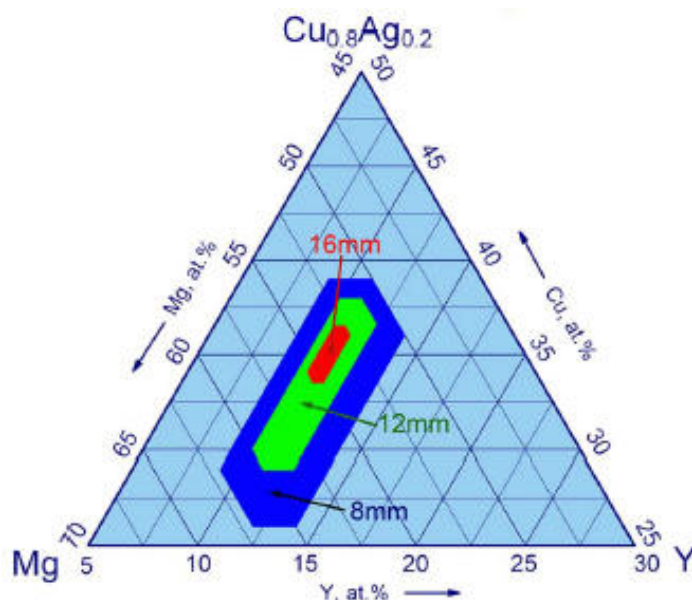


Figure I-9 Diamètre critique amorphe en fonction de la composition de verres $MgCuAgY$ [Ma et al. 2005-b]

Plus récemment, les travaux systématiques de Ma et al. sur plusieurs centaines de compositions lui permettent d'obtenir le verre $Mg_{58.5}Cu_{30.5}Y_{11}$ amorphe sur 9mm [Ma et al. 2005-a]. Le passage aux compositions quaternaires mène aux verres $Mg_{54}Cu_{28}Ag_7Y_{11}$ avec un D_c de 16 mm ainsi qu'au $Mg_{51}Cu_{26.5}Ag_{8.5}Gd_{11}$ amorphe sur 25mm [Ma et al. 2005-b]. On peut noter, grâce à l'observation des diagrammes de dépendance à la composition du diamètre amorphe critique, qu'un écart très faible sur la quantité de chaque élément peut avoir un effet très important sur la capacité d'amorphisation des alliages (Figure I-9). Enfin, dans le but d'améliorer les propriétés mécaniques de cette famille de verres métalliques, le même genre d'étude révèle que l'ajout de Nd dans un verre Mg-Cu-Y permet aussi d'améliorer le D_c [Zheng et al. 2006].

I.1.2.2 Critères de formation

De nombreuses études empiriques ont été menées dans différents systèmes donnant des verres métalliques afin d'obtenir des verres dans des dimensions de plus en plus importantes et afin de comprendre quels sont les paramètres influents pour l'obtention d'amorphes. La capacité d'un alliage à former un verre (Glass Forming Ability : GFA) peut être donnée par la vitesse critique de refroidissement du liquide permettant d'obtenir une structure amorphe : R_c . Cette vitesse est directement liée au diamètre maximum de phase amorphe que l'on peut obtenir dans une composition : D_c . Cette mesure est habituellement faite par diffraction de rayons X sur des échantillons obtenus dans des moules de diamètres croissants ou à l'aide d'une lingotière

conique. La Figure I-10 illustre une étude de ce type pour la composition $Mg_{65}Cu_{7.5}Ni_{7.5}Zn_5Ag_5Y_{10}$ montrant que D_c se situe aux alentours de 9 mm.

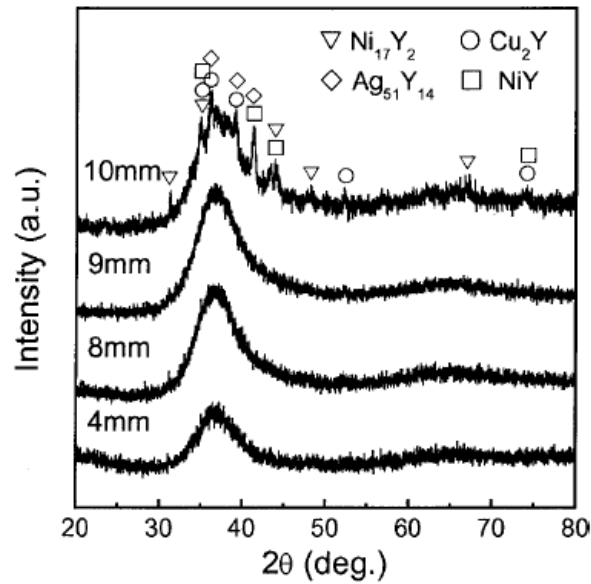


Figure I-10 Spectres de diffraction X en fonction des dimensions du verre $Mg_{65}Cu_{7.5}Ni_{7.5}Zn_5Ag_5Y_{10}$ [Ma et al. 2003-b]

Critères empiriques de formation

De ces études systématiques, un certain nombre de lois empiriques peut être avancé dans le but de gêner la cristallisation d'un alliage lors de sa solidification. Inoue en dégage trois [Inoue 2000] :

- Des systèmes à plusieurs composants, au moins trois
- Une différence de rayons atomiques d'au moins 12% entre les constituants principaux
- Une enthalpie de mélange négative entre les constituants principaux

A ces trois règles a longtemps été associé le fait de produire des compositions proches d'eutectiques profonds afin d'obtenir un liquide stable à la plus basse température possible et donc présentant la mobilité atomique la plus faible possible. Mais depuis peu, il a été observé que les compositions les plus intéressantes dans un système donné ne sont pas forcément les plus proches de l'eutectique, suggérant que ce paramètre n'est pas à considérer de façon isolée [Ma et al. 2005-b].

Critères post mortem

A partir du thermogramme d'un verre métallique mesuré par DSC, il est possible d'extraire un certain nombre de températures caractéristiques. On relève la température de transition vitreuse T_g , la température du premier pic de cristallisation T_x , la température de solidus et de liquidus T_s et T_l (Figure I-11).

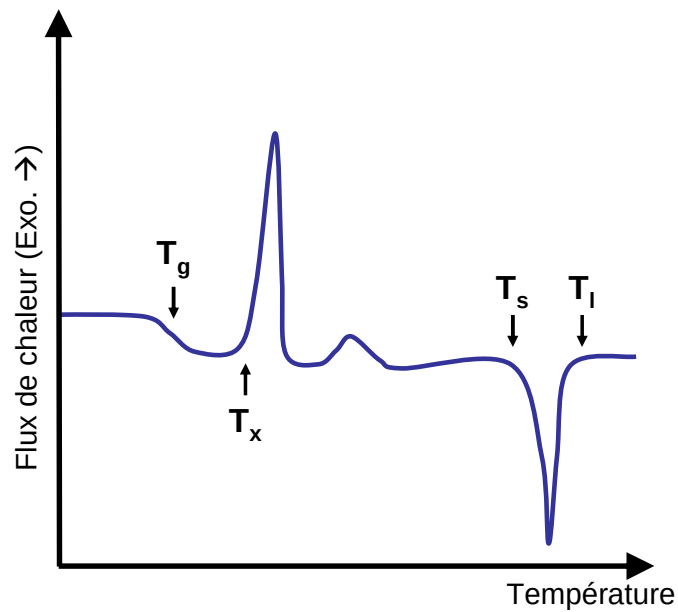


Figure I-11 Thermogramme caractéristique d'un verre métallique

A partir de ces températures, plusieurs critères ont été développés afin de quantifier la capacité d'amorphisation du verre obtenu. Néanmoins, le calcul de ces indices de GFA nécessite de pouvoir mesurer les températures, et donc d'être en mesure de produire un verre. Ils n'ont donc aucun caractère prédictif mais permettent de se confronter avec plus ou moins de succès aux valeurs de D_c obtenues.

Un de ces critères le plus utilisé est la température réduite de transition vitreuse $T_{rg} = T_g / T_l$ introduit par Turnbull [Turnbull 1969]. Ce paramètre est lié aux taux de germinations homogènes dans un liquide en surfusion et il est classiquement admis que les verres présentant un T_{rg} proche de 2/3 ont une grande capacité à former un verre. Plus T_{rg} est grand, plus T_g est proche de T_l , et donc plus la viscosité du liquide entrant en surfusion est grande. La cristallisation est ainsi gênée et il est possible d'utiliser des vitesses de trempe plus modestes menant à l'obtention de phase amorphe dans de plus grandes dimensions.

Un deuxième critère très employé est donné par l'étendue de l'intervalle de transition vitreuse $\Delta T = T_x - T_g$. Ce paramètre représente qualitativement la capacité d'un verre à résister à la cristallisation. Plus ΔT est grand et plus un verre est stable vis-à-vis de la cristallisation aussi bien lorsqu'il est chauffé dans son domaine de transition vitreuse que lors d'une trempe depuis le liquide. La possibilité d'avoir un large ΔT permet aussi de pouvoir travailler aisément dans le domaine de liquide surfondu sans générer de cristallisation dans le verre.

Partant de l'observation que ces deux précédents critères de GFA sont parfois en désaccord en fonction des systèmes étudiés, Lu et al. ont proposé récemment un nouveau critère [Z.P. Lu et al. 2002]. Le paramètre $\gamma = T_x / (T_g + T_l)$ est introduit en s'appuyant sur le fait qu'un "bon" verre doit à la fois présenter une forte résistance à la dévitrification et une forte résistance à la cristallisation lors de la trempe du liquide surfondu. En analysant les données disponibles dans la littérature sur une large gamme de verres métalliques massifs, ils montrent que leur nouveau paramètre est en accord avec les vitesses critiques de trempe R_c (Figure I-12). Ils montrent aussi

que dans certains systèmes leur paramètre est plus apte à décrire fidèlement la capacité d'amorphisation que le T_{rg} ou le ΔT . C'est notamment le cas dans des bases Pd ou du verre $Mg_{65}Cu_{25}Gd_{10}$ pour lequel le R_c estimé à 1K/s est en accord avec un γ proche de 0.41 selon la Figure I-12 [Z.P. Lu et al. 2003], [Men et al. 2003-a] et [Z.P. Lu et al. 2002].

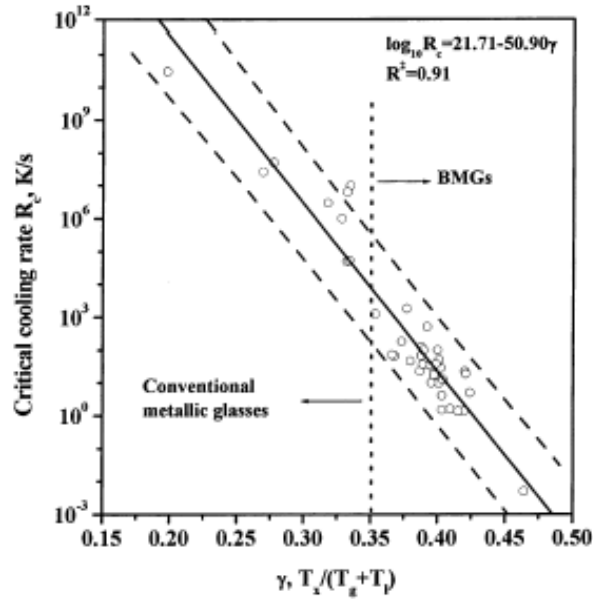


Figure I-12 Corrélation entre le paramètre γ et la vitesse de trempe critique R_c pour différents verres métalliques [Z.P. Lu et al. 2002]

Critères ab initio

Différentes études existent pour essayer de prédire, avant l'élaboration d'un verre, quelle sera sa capacité d'amorphisation et ainsi aiguiller la recherche de nouvelles compositions. Ces travaux abordent le problème suivant différentes approches. On peut citer notamment les travaux de Gorsse et al. qui, par une approche thermodynamique, calculent les forces motrices ODF des différentes espèces étant susceptibles de se former dans une composition donnée (ODF : Onset Driving Force) [Gorsse et al. 2006]. Les minimums calculés de ces ODF correspondent généralement bien avec des compositions présentant des capacités d'amorphisation et des critères post mortem intéressants. Miracle présente un modèle structural qui décrit pour les verres métalliques le remplissage efficace de l'espace par des clusters concentrés en solutés [Miracle 2006]. Sa description lui permet de comparer avec succès des fonctions de distribution radiale de verres réels et de verres simulés par son modèle.

D'autres approches existent et se rattachent, d'une certaine façon, à deux des lois empiriques de formation énoncées par Inoue : la différence de rayons atomiques et l'enthalpie de formation. Senkov et al. s'intéressent, par exemple, à l'allure de courbes présentant, pour différentes compositions de verres, en fonction des rayons atomiques des éléments, leur proportions [Senkov et al. 2001]. Les compositions intéressantes expérimentalement présentent alors des distributions de rayons atomiques identifiables dans différentes familles de verres métalliques : pour les verres base Zr, les atomes de taille intermédiaire sont peu nombreux, alors que pour les verres base Mg ou Fe, c'est au contraire eux qui sont prédominants. Takeuchi et al. proposent le

classement des verres métalliques en différents groupes en fonction de leurs éléments constitutifs. Pour chacun des groupes définis, des spécificités en termes de répartitions de rayons atomiques, d'enthalpies de formation ou de structures électroniques sont relevés et leur interprétation doit pouvoir aider à la recherche de nouvelles compositions [Takeuchi et al. 2005] et [Takeuchi et al. 2007]. Enfin Fang et al. proposent la description des verres métalliques selon trois paramètres : un dépendant de la distribution des rayons atomiques, un de l'électronégativité³ des éléments et un autre caractérisant la différence de valence des atomes du système. Ces paramètres leur permettent de prédire de façon intéressante le ΔT de verres base Mg et Fe [Fang et al. 2003] et [Fang et al. 2004]. Cette dernière approche sera reprise dans la partie III.2.3.2 et confortée à nos résultats expérimentaux.

³ L'électronégativité peut être reliée à l'enthalpie de formation par le modèle de Miedema et peut donc être liée au critère empirique d'Inoue "enthalpie de mélange négative" [W.C. Wang et al. 2007]. C'est d'ailleurs par ce modèle que sont calculées les enthalpies de formation utilisées par Takeuchi et al. [Takeuchi et al. 2005].

I.2 La cristallisation dans les verres métalliques

Lorsque l'on chauffe un verre métallique au dessus de sa zone de liquide surfondu, l'état hors équilibre a tendance à se réorganiser et on observe en DSC un ou plusieurs événements exothermiques. De la même façon, un traitement isotherme dans le domaine de liquide surfondu permet le même genre de réorganisations après un temps d'incubation et présente aussi une signature exothermique en DSC. Ces événements exothermiques sont généralement attribués à une cristallisation qui se développe dans la matrice amorphe. Suivant les compositions, cette cristallisation peut s'opérer en une seule ou plusieurs étapes qui peuvent laisser plusieurs signes exothermiques.

I.2.1 Identification des cristallites

La nature et la taille des cristallites qui apparaissent au sein de la matrice amorphe peuvent être très variées. Leur analyse se fait classiquement par diffraction de rayons X et observation en Microscopie Electronique en Transmission (MET). Dans un verre base La, Nagendra et al. observent la formation de cristallites qui, initialement de quelques nanomètres de diamètre, croissent au cours de la cristallisation pour atteindre les quelques centaines de nanomètres [Nagendra et al. 2000]. En général, et en particulier pour les verres base Zr, les cristallites identifiées sont plutôt inférieures à 30 nanomètres. L'identification des espèces révèle alors la présence de nombreuses phases intermétalliques et de quelques phases quasi cristallines [Xing et al. 1998] et [Gravier 2006].

Dans les verres de la famille Mg-Cu-TR (TR = Y ou Gd) la cristallisation est principalement liée à l'apparition de la phase Mg_2Cu [Wolff et al. 2004], [Men et al. 2004], [Pryds et al. 2001], [Linderoth et al. 2001-a], [Madge et al. 2004] et [Gun et al. 2006-a]. Pour le verre $Mg_{60}Cu_{30}Y_{10}$, les clichés de diffraction présentés par Wolff et al. après des traitements isothermes à 174°C révèlent principalement cette phase (Figure I-13 a)). En fonction de la composition certains auteurs notent aussi l'apparition d'autres phases intermétalliques comme le composé Cu_2Y ou Cu_2Gd [Men et al. 2004] et [Gun et al. 2006-a]. L'indexation précise de ces phases reste bien souvent plus compliquée que lors d'une indexation classique de composés et révèle parfois des différences de paramètres de mailles notables entre la structure théorique et la structure réelle. Ces différences peuvent être interprétées comme la mise en solution à l'intérieur de la phase intermétallique d'autres atomes constitutifs du verre [Pryds et al. 2001] et [Linderoth et al. 2001-a].

La taille des cristallites mesurées par MET est proche des 100nm et contraste nettement avec les quelques nanomètres fréquemment rapportés lors de la cristallisation de verres base Zr [Madge et al. 2004], Figure I-13 et [Gravier 2006]. Il est intéressant aussi de noter qu'une légère modification de la composition du verre peut avoir des effets importants sur la taille et les mécanismes de cristallisation. Ainsi la substitution de 10% d'argent au cuivre dans le verre $Mg_{65}Cu_{15}Ag_{10}Y_{10}$ fait passer la taille des cristallites de 85nm à 8nm et semble accélérer fortement la cinétique du phénomène [Madge et al. 2004]. Enfin dans le cas du verre $Mg_{60}Cu_{30}Y_{10}$, Wolff et al. précisent que le T_g du verre résiduel reste in affecté par les traitements de cristallisation [Wolff et al. 2004].

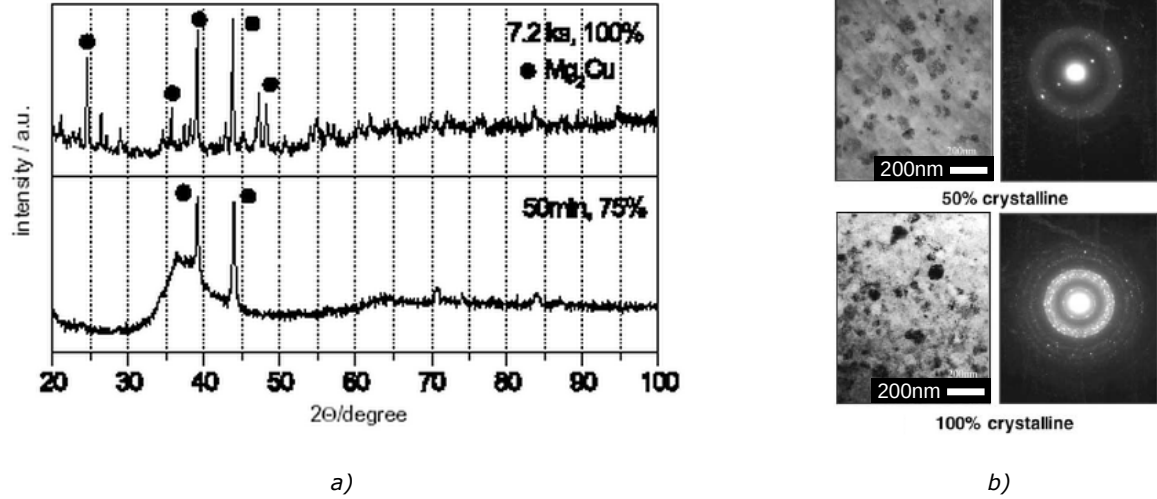


Figure I-13 a) Spectres de diffraction X et b) observations MET sur un verre $Mg_{60}Cu_{30}Y_{10}$ partiellement cristallisé à 174°C [Wolff et al. 2004]

I.2.2 Mécanismes de cristallisation

I.2.2.1 Approche de Johnson-Mehl-Avrami

Le formalisme de la loi de Johnson-Mehl-Avrami (JMA) est souvent utilisé pour essayer d'identifier les mécanismes de cristallisation des verres métalliques massifs [Kelton 1997]. La théorie classique de la germination, qui décrit la cristallisation d'un matériau par la nucléation des germes cristallins et leur croissance, permet d'écrire la fraction cristallisée en fonction du temps $x(t)$:

$$x(t) = \frac{4\pi}{3V_0} \int_0^t I(t') \left[\int_{t'}^t g(t'') dt'' \right]^3 dt' \quad (I-2)$$

V_0 est le volume de l'échantillon, $I(t)$ le taux de germination et $g(t')$ la vitesse de croissance. En supposant que le volume se transforme de manière homogène et en prenant en compte le recouvrement des zones cristallisées, on obtient l'expression suivante de la fraction cristallisée :

$$x(t) = 1 - \exp[-(Kt)^n] \quad (I-3)$$

K est un terme cinétique qui contient des paramètres dépendant du temps, comme le taux de germination et la vitesse de croissance. n est l'exposant d'Avrami et renseigne sur la dimensionnalité de la transformation et si elle est contrôlée par la propagation d'une interface ou par la diffusion. L'équation (I-3) peut être aussi exprimée sous la forme :

$$\ln \left[\ln \left(\frac{1}{1-x(t)} \right) \right] = n \ln(K) + n \ln(t) \quad (I-4)$$

Ainsi le tracé de mesures de $x(t)$ obtenu par isothermes permet d'obtenir la valeur de l'exposant n . Les valeurs classiques sont comprises entre 1 et 4 et renseignent sur la géométrie, le mécanisme et le taux de nucléation [Christian 1975].

L'application au cas des verres métalliques massifs est souvent délicate. Dans certains cas, les valeurs de n mesurées sont supérieures à 4 et l'interprétation est difficile [Blétry 2004-a]. Dans de nombreux autres cas, la valeur de n varie au cours de la cristallisation et semble indiquer un changement de mécanisme au cours du développement de la phase cristallisée. Le débat continue pour savoir si l'emploi d'un exposant d'Avrami local permet de bien refléter les mécanismes de cristallisation [L. Liu et al. 2004]. Dans les verres métalliques massifs base Mg, l'exposant d'Avrami a été mesuré pour plusieurs compositions. Pour le verre $Mg_{65}Cu_{25}Y_{10}$, Gun et al. trouvent une valeur de n de 2.2 lors d'une cristallisation isotherme à 170°C [Gun et al. 2006-a]. Lorsque la température de cristallisation augmente, n passe progressivement à 2.5 et les auteurs notent une légère variation de n au cours de la cristallisation (Figure I-14). Des valeurs proches de 2.2 et 2.3 sont mesurées dans le cas du $Mg_{60}Cu_{30}Y_{10}$ et du $Mg_{65}Cu_{22.5}Gd_{10}Ag_{2.5}$ dans des conditions similaires [Pryds et al. 2001] et [L.J. Chang et al. 2007]. Enfin Madge et al. rapportent une valeur de n proche de 3 lors de la cristallisation à 165°C ($T_g + 10K$) du $Mg_{65}Cu_{15}Ag_{10}Y_{10}$ [Madge et al. 2004].

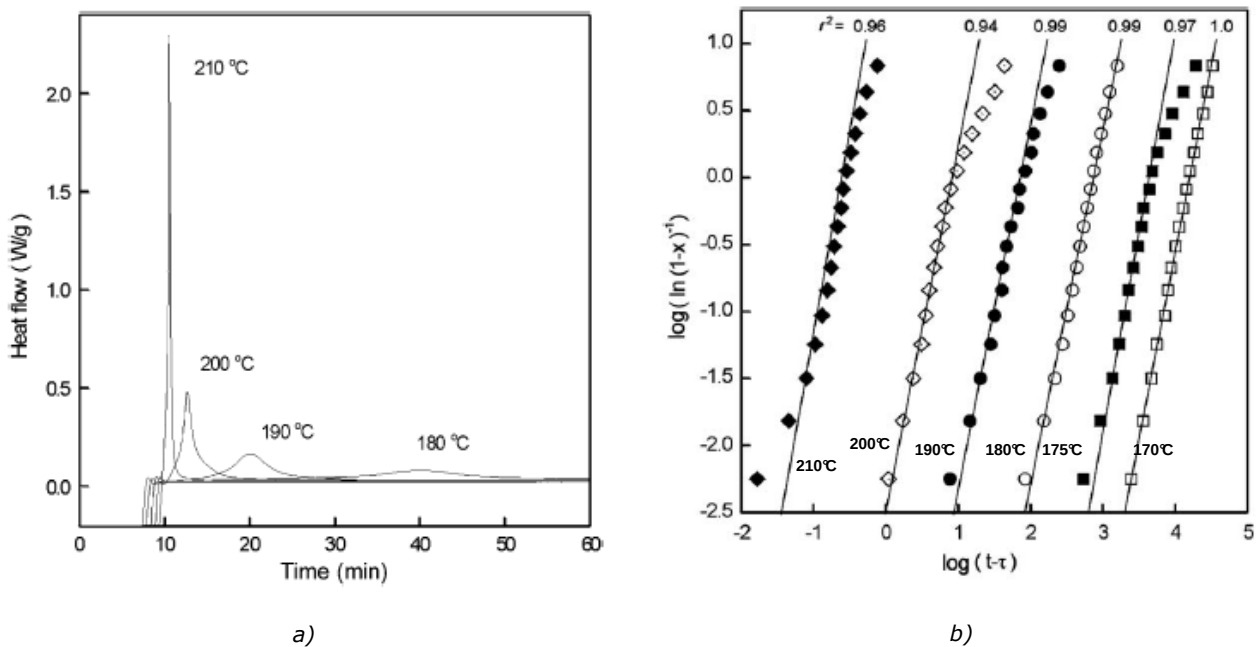


Figure I-14 a) DSC isothermes à différentes températures pendant la cristallisation du verre $Mg_{65}Cu_{25}Y_{10}$ et b) tracé d'Avrami correspondant [Gun et al. 2006-a]

I.2.2.2 Approche de Kissinger

L'approche par la méthode de Kissinger est généralement employée pour mesurer l'énergie d'activation de la cristallisation dans les verres métalliques massifs. Des mesures de DSC à différentes vitesses de chauffage permettent ce calcul suivant la formule (I-5) :

$$\ln\left(\frac{\phi}{T^2}\right) = -\frac{E}{RT} + cte \quad (I-5)$$

ϕ est la vitesse de montée en température, R la constante des gaz parfaits, T la température de la réaction observée et E l'énergie d'activation mesurée [Kissinger 1957]. Pour les verres métalliques massifs base Zr, la valeur de cette énergie d'activation peut varier énormément : elle

a été mesurée à 193 KJ/mol pour du $Zr_{41}Ti_{14}Cu_{12.5}Ni_{10}Be_{22.5}$ [W.H. Wang et al. 2000] et à 425KJ/mol pour la composition $Zr_{52.5}Al_{10}Cu_{27}Ti_{2.5}Ni_8$ [Blétry 2004-a]. Pour les bases Mg, les valeurs mesurées sont plutôt comprises entre 100 et 200KJ/mol et les données disponibles dans la littérature sont reprises dans le Tableau I-1. Il est à noter que l'ajout d'un quatrième élément semble avoir tendance à augmenter fortement la valeur de cette énergie d'activation, et que dans le même temps, les thermogrammes de DSC passent d'un profil à un pic dominant à des profils à deux ou trois pics de cristallisation [Madge et al. 2004] et [L.J. Chang et al. 2007].

Composition	E (KJ/mol)	Référence
Mg ₆₅ Cu ₂₅ Y ₁₀	145	[Madge et al. 2004]
Mg ₆₅ Cu ₂₅ Y ₁₀	139	[Gun et al. 2006-a]
Mg ₆₀ Cu ₃₀ Y ₁₀	154	[Pryds et al. 2001]
Mg ₆₀ Cu ₃₀ Y ₁₀	125	[Linderoth et al. 2001-b]
(Mg _{0.96} Al _{0.04}) ₆₀ Cu ₃₀ Y ₁₀	164	[Linderoth et al. 2001-b]
Mg ₆₅ Cu ₁₅ Y ₁₀ Ag ₁₀	206	[Madge et al. 2004]
Mg ₆₅ Cu _{25-x} Gd ₁₀ Ag _x (x = 0 à 10)	95 à 183	[L.J. Chang et al. 2007]

Tableau I-1 Energies d'activation de la cristallisation mesurées par la méthode de Kissinger pour différents verres métalliques massifs base Mg

I.2.3 Mesures de fractions cristallisées

La mesure de la fraction cristallisée est une étape primordiale dans la compréhension de l'influence des cristaux sur le comportement du composite verre / cristallites. Son obtention n'est pas toujours aisée et est souvent obtenue de manière indirecte.

I.2.3.1 Mesure indirecte

Classiquement, la mesure de la fraction cristallisée s'effectue de manière indirecte en mesurant l'évolution d'une propriété liée à la quantité de cristaux. Une hypothèse forte est alors généralement assumée : l'évolution de cette propriété est directement proportionnelle à la quantité de cristaux. Certains travaux s'appuient sur des mesures de résistivité mais la méthode la plus courante consiste à mesurer le flux de chaleur associé à la cristallisation par DSC lors d'un traitement isotherme [Pryds et al. 2001]. Le pic de cristallisation s'étale sur une certaine plage de temps, et la fraction transformée $F_T(t)$ au cours du temps t est donnée comme étant l'intégration du flux de chaleur $H(t)$ jusqu'à ce temps comparée à l'intégration totale de la transformation :

$$F_T(t) = \int_0^t H(t)dt / \int_0^\infty H(t)dt \quad (I-6)$$

L'application de (I-6) sur toute la durée de cristallisation permet d'obtenir le tracé de $F_T(t)$ (Figure I-15). Il est aussi possible de comparer le flux de chaleur résiduel que donne un échantillon préalablement cristallisé avec une référence amorphe lors de montées en température en DSC.

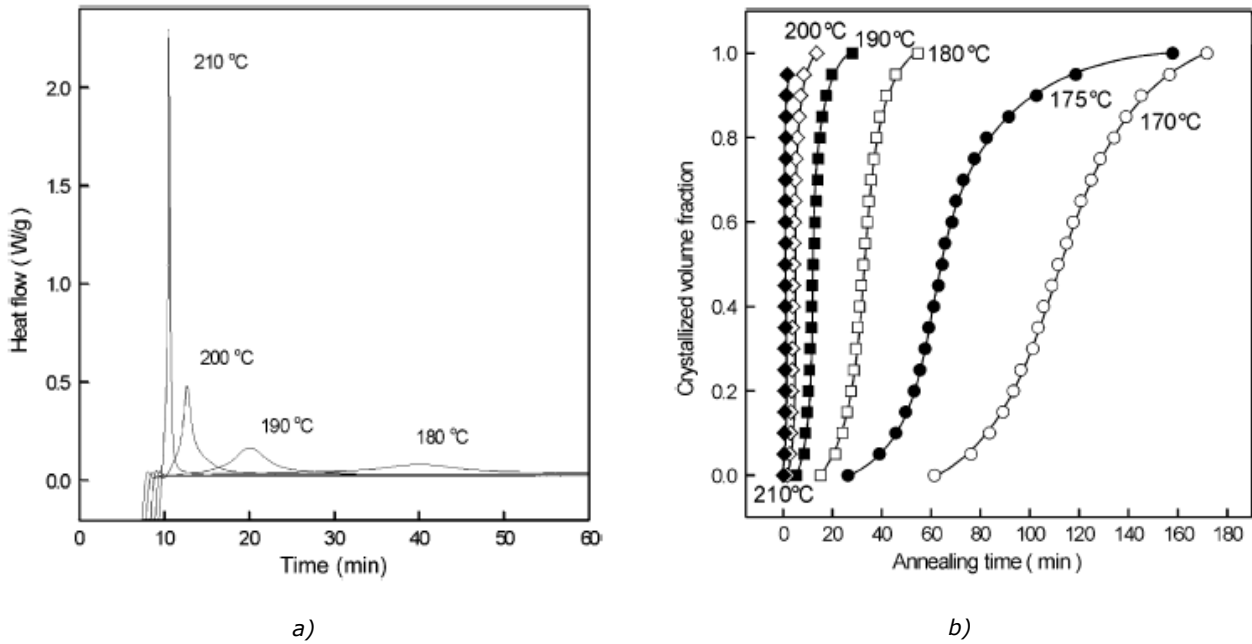


Figure I-15 a) DSC isothermes à différentes températures pendant la cristallisation du verre $Mg_{65}Cu_{25}Y_{10}$ et b) $F_T(t)$ correspondant [Gun et al. 2006-a]

Il est très important de noter que cette fraction transformée F_T représente l'état d'avancement d'une transformation. Dans de nombreux verres métalliques la cristallisation complète, si elle peut être atteinte, s'opère en plusieurs étapes et à plusieurs températures. Ainsi lorsque la transformation étudiée est finie, $F_T = 1$, il est fréquent que la cristallisation du verre ne le soit pas. Le spectre de diffraction X de cet état complètement transformé présente alors souvent un reste de bosse amorphe mettant en évidence la présence de verre résiduel. Ainsi cette fraction transformée n'est pas directement une mesure de la fraction volumique de cristaux F_V . Cette confusion est malheureusement présente dans plusieurs études.

I.2.3.2 Mesures directes

L'étude de Wesseling et al. sur la cristallisation d'un verre métallique base Al est un des rares travaux de mesure directe de fraction volumique de cristaux. La comparaison de mesures par DSC, diffraction aux rayons X et observation en MET fait apparaître de grandes différences [Wesseling et al. 2003]. Le développement d'une nouvelle méthode de mesure directe par l'interprétation de clichés MET en champ sombre sur du Vitreloy 1, lors du travail de thèse de Sébastien Gravier, permet de confronter des mesures par MET et par diffraction de rayons X (Tableau I-2). La bonne corrélation entre les deux méthodes confirme leur l'intérêt.

Temps de maintien à 410°C	10 min	20 min	30 min	45 min	60 min
Fraction cristallisée (DRX) %	7 ± 2.5	17 ± 2.5	27 ± 2.5	32 ± 2.5	45 ± 5
Fraction cristallisée (MET) %	4 ± 1	17 ± 3.5	26 ± 5	-	-

Tableau I-2 Valeurs moyennes de la fraction volumique de cristaux mesurée par diffraction des rayons X et par MET en fonction des traitements thermiques à 410°C pour le Vitreloy 1 [Gravier 2006]

En accord avec les travaux de Wesseling et al. et Gravier, l'estimation de la contribution de la phase amorphe A_{am} et de la phase cristallisée A_{cr} en diffraction de rayons X donne directement une valeur de la fraction volumique F_V :

$$F_V = \frac{A_{cr}}{A_{cr} + A_{am}} \quad (I-7)$$

Le calcul des aires des deux phases est illustré par la Figure I-16.

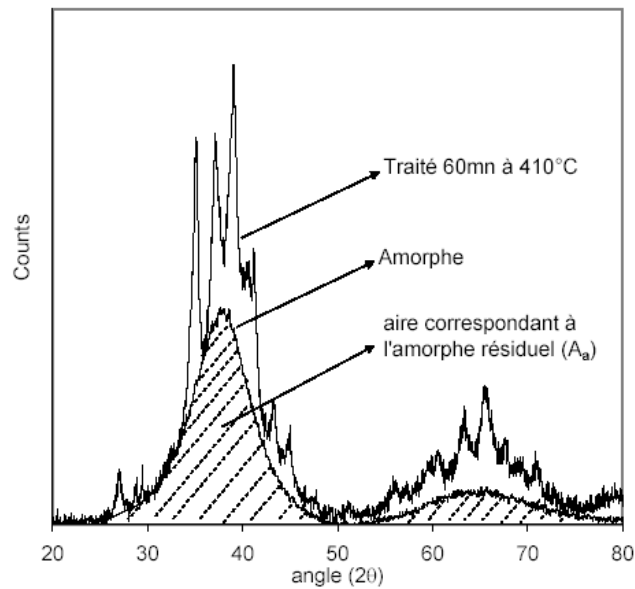


Figure I-16 Illustration de la mesure de la contribution des aires des phases amorphe et cristallisée dans le cas du Vitreloy 1 [Gravier 2006]

I.3 Propriétés mécaniques des verres métalliques

Les verres métalliques massifs présentent généralement deux modes de déformation associés à des propriétés mécaniques très différentes. Le passage de l'un à l'autre est très dépendant de la température mais il l'est aussi de la vitesse de déformation appliquée. Généralement, à basse température, c'est-à-dire pour $T < 0.8T_g$ ⁴, la déformation est dite hétérogène et se localise dans le matériau. Macroscopiquement, le verre est dur et fragile : c'est le cas par exemple d'un verre à vitre à température ambiante. Pour des températures plus proches de T_g , la déformation a lieu partout dans le matériau et est appelée homogène. Les taux de déformation qu'il est possible d'atteindre sont de l'ordre de plusieurs milliers de pour cent sous des contraintes modestes et c'est ce mode de déformation qu'utilisent, par exemple, les souffleurs de verre.

I.3.1 Déformation à basse température

I.3.1.1 Généralités

Depuis qu'il est possible d'obtenir des verres métalliques massifs, c'est-à-dire dans des dimensions qui peuvent être compatibles avec une utilisation comme matériaux de structure, leur intérêt devient évident, dès lors que l'on s'intéresse à leurs propriétés mécaniques en conditions d'utilisation. Dans les matériaux cristallins, c'est principalement la contribution de défauts définis par rapport au réseau cristallin qui est à l'origine de la déformation. Dans les amorphes l'absence de réseau, et donc de certains de ces défauts, va être en partie responsable de différences notables sur le comportement à la déformation et à la rupture entre les alliages amorphes et cristallisés.

Ainsi à température ambiante, dans le mode de déformation hétérogène, les verres métalliques présentent un module d'Young à peu près comparable à celui des compositions classiques cristallisées mais associé à une limite élastique multipliée par un facteur souvent supérieur à 2 (Figure I-17 a)). Il en résulte donc un large domaine de comportement élastique sur environ 2% de déformation quelle que soit la composition. Cet aspect rend les verres métalliques attrayants pour des applications sportives qui nécessitent des matériaux aux propriétés élastiques intéressantes. Ils sont actuellement déjà utilisés sous la forme d'inserts dans des raquettes de tennis, des skis, des battes de baseball ou encore dans des clubs de golf. Leur dureté suit aussi la même tendance que leur limite élastique comme illustré par la Figure I-17 b). Ces duretés élevées associées à des limites élastiques élevées leur confèrent une résistance à l'abrasion intéressante et des applications comme pièces de roulements ou comme scalpels⁵ peuvent être envisagées [Salimon et al. 2004]. Enfin, bien que quelques verres métalliques massifs présentent un peu de plasticité avant rupture, la grande majorité des compositions est néanmoins fragile macroscopiquement.

⁴ Températures exprimées en Kelvin.

⁵ Pour une application médicale il faut aussi noter que la résistance à la corrosion des verres métalliques est généralement améliorée par rapport aux alliages conventionnels cristallisés [H.S. Chen 1980] et [Gebert et al. 2004].

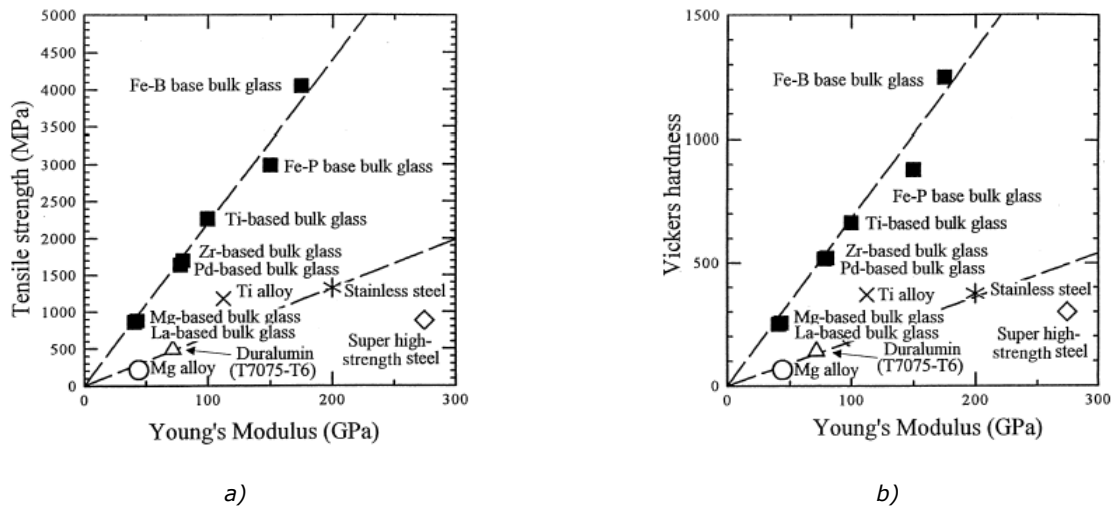


Figure I-17 a) Comparaison de la limite élastique et b) de la dureté en fonction du module d'Young entre des alliages conventionnels et des verres métalliques [Inoue 2000]

En ce qui concerne les verres métalliques massifs base Mg, des valeurs de limite à rupture variant de 500 à plus de 1000 MPa sont relevées avec des modules d'Young voisins des 50 GPa. Le Tableau I-3 résume les valeurs de limite élastique σ_{el} , de la déformation élastique ε_{el} et la présence ou non de déformation plastique ε_{pl} disponibles dans la littérature pour les amorphes base Mg. On peut aussi noter que des valeurs de dureté comprises entre 260 et 305 Vickers sont mesurées [W.Y. Liu et al. 2005], [Xu et al. 2005] et [Wolff et al. 2004]. La limite à rupture est significativement plus élevée que celle généralement obtenue pour des alliages base Mg conventionnels même dans le cas où des structures à grains ultra fins sont produites par des techniques d'hyper déformation [Blandin 2003].

Composition	σ_{el} (MPa)	ε_{el} (%)	ε_{pl} (%)	Référence
Mg ₈₀ Cu ₁₀ Y ₁₀	822	2	-	[Inoue et al. 1991]
Mg ₆₅ Cu ₁₅ Ag ₅ Pd ₅ Y ₁₀	770	1.3	-	[Amiya et al. 2000]
Mg ₆₅ Cu _{7.5} Ni _{7.5} Zn ₅ Ag ₅ Y ₁₀	500-600	2.6	-	[Ma et al. 2003-b]
Mg ₆₅ Cu ₁₅ Ag ₅ Pd ₅ Gd ₁₀	817	1.6	< 0.5	[Men et al. 2003-b]
Mg ₆₅ Cu ₂₀ Zn ₅ Y ₁₀	764-881	3.7	-	[Xu et al. 2003]
Mg ₆₅ Cu ₂₅ Er ₁₀	742	1.7	-	[W.Y. Liu et al. 2005]
Mg ₆₅ Cu ₁₅ Ag ₁₀ Er ₁₀	814	2.1	-	[W.Y. Liu et al. 2005]
Mg ₆₅ Cu _{25-x} Ag _x Gd ₁₀ (x=0 à 10)	830-935	1.7 à 2	< 0.5	[Park et al. 2005]
Mg ₅₄ Cu _{26.5} Ag _{8.5} Gd ₁₁	1000		3	[Ma et al. 2005-b]
Mg ₆₅ Cu _{7.5} Ni _{7.5} Zn ₅ Ag ₅ Y ₁₀	490-650	1.7	-	[Xu et al. 2005]
Mg-Cu-Gd	740-830	1.5	-	[Yuan et al. 2005-a]
Mg-Cu-Ni-Gd	800-850	1.5	< 0.5	[Yuan et al. 2005-a]
Mg ₆₅ Cu ₂₀ Ag ₅ Gd ₁₀	830		-	[Pan et al. 2006]
Mg ₅₇ Cu ₃₁ Y _{6.6} Nd _{5.4}	1126	2.4	1.2	[Zheng et al. 2006]
Mg _{58.5} Cu _{30.5} Y ₁₁	986	2.2	< 0.5	[Zheng et al. 2006]

Tableau I-3 Revue bibliographique des propriétés mécaniques en compression des verres métalliques massifs base Mg

I.3.1.2 Rupture des verres métalliques

Rupture localement ductile : bandes de cisaillement

La rupture des verres métalliques s'effectue généralement suivant un plan unique orienté d'environ 45° par rapport à la direction de sollicitation (Figure I-18 a)). La localisation de la déformation dans une bande de cisaillement se traduit généralement macroscopiquement par une rupture fragile. Il est admis que cette localisation est accompagnée d'une élévation de la température dans les bandes de cisaillement mais la valeur de cet échauffement est encore très controversée. Lewandowski et Greer ont rapporté récemment l'observation de Vitreloy 1 déformé après avoir été recouvert d'une fine couche d'étain. Près des bandes de cisaillement créées lors de la déformation, l'étain a fondu révélant ainsi l'élévation de température attendue [Lewandowski et al. 2006-a].

L'observation par microscopie électronique à balayage (MEB) des faces de rupture révèle le faciès classique en forme de veines des verres métalliques (Figure I-18 b)). Il peut être interprété comme la décohésion par cisaillement de deux surfaces planes entre lesquelles se trouve une couche de plus faible viscosité du fait de l'élévation de température [Z.F. Zhang et al. 2003-a]. Ainsi, bien que le comportement macroscopique soit fragile, les verres métalliques massifs présentent des signes de plasticité localisés dans les bandes de cisaillement.

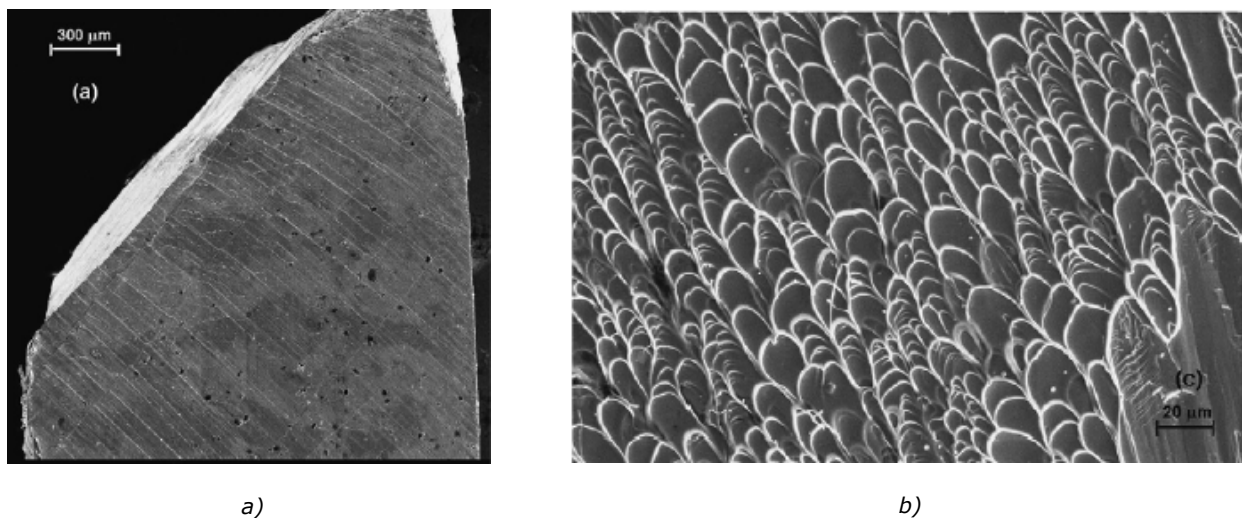


Figure I-18 Faciès de rupture en compression de type "veine" d'un verre métallique massif base Zr [Hajlaoui et al. 2007-b]

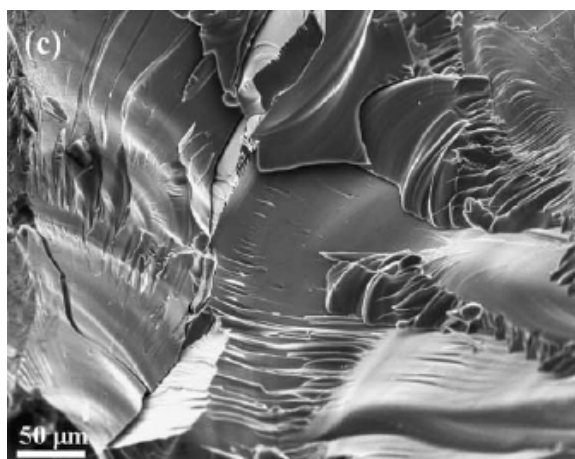
Une différence de comportement est tout de même à souligner entre les ruptures en traction et en compression. Alors que des différences sont observées sur les faciès de rupture, l'angle de rupture, entre la direction de sollicitation et le plan de la surface de rupture, dévie de la valeur de 45° et y est inférieur en compression et supérieur en traction. Zhang et al. mesurent ainsi sur un verre base Zr, par exemple, des angles de 43° et 54° associés à des contraintes à rupture de 1.69GPa et 1.58GPa respectivement en compression et traction [Z.F. Zhang et al. 2003-b]. Une influence de la pression est donc révélée par ces expériences et ainsi les critères de plasticité de Von Mises ou de Tresca ne peuvent pas être utilisés pour décrire la rupture des verres métalliques massifs. Deux autres critères de plasticité prenant en compte l'influence de la

pression peuvent alors être envisagés : un critère de type Mohr-Coulomb ou Drucker-Prager [Charleux 2006] et [Gravier 2006].

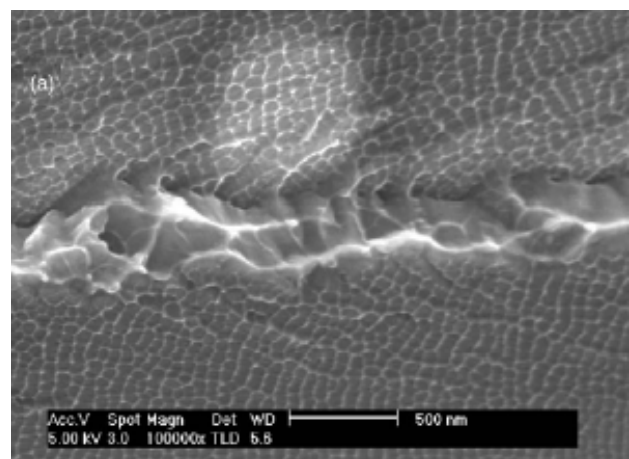
Rupture localement fragile

Le mode de rupture évoqué précédemment, bien que le plus répandu, n'est pas le seul dans les verres métalliques. Dans certains cas, la rupture n'a pas lieu sur un seul plan à environ 45° de l'axe de sollicitation mais par fragmentation. Généralement les morceaux obtenus après rupture sont plus petits et d'aspect plus brillant. L'observation des faciès de rupture révèle des géométries beaucoup plus tourmentées, composées de zones lisses et d'arêtes affûtées. Ce faciès de type "rivière" est notamment observé dans les compositions base Fe et base Mg comme l'illustre la Figure I-19 a) et fait penser à une rupture par clivage [Stoica et al. 2005] et [Xu et al. 2003]. Ces deux familles de verres métalliques présentent aussi des valeurs de ténacité inférieures aux autres familles de verres métalliques et sont réputées pour être particulièrement fragiles [Xi et al. 2005].

L'observation de ces faciès de rupture d'apparence lisse à une échelle plus fine, grâce à l'emploi de MEB à haute résolution, révèle cependant la présence d'un réseau de motifs de taille nanométrique [Xi et al. 2005], [Xi et al. 2006], [Nagendra et al. 2000] et Figure I-19 b). Ces motifs peuvent se présenter de façon plus ou moins organisée allant jusqu'à la présence, sur de larges zones, de lignes régulièrement espacées de quelques dizaines de nanomètres. L'origine de leur formation est encore en débat mais peut être liée à la propagation d'ondes élastiques lors de la rupture de l'échantillon ou à l'instabilité du front de fissure lors de sa propagation [Xi et al. 2006] et [Shen et al. 2006]. Cet aspect sera abordé plus en détail dans la partie V.1.3.2.



a)



b)

Figure I-19 a) Faciès de rupture en compression de type "rivière" sur un verre massif base Fe [Stoica et al. 2005] et b) d'un verre base Mg observé en haute résolution [Xi et al. 2006]

Critère de fragilité

Les causes d'une fragilité, associée à un faciès de rupture de type "rivière", ou d'une ténacité, associée à un faciès de rupture de type "veine", ont récemment été reliées à des paramètres

intrinsèques au matériau : le rapport μ/B avec μ le module de cisaillement et B le module de compressibilité [Lewandowski et al. 2005]. Dans ce rapport, μ correspond à la résistance à la déformation plastique et B à la résistance à la dilatation proche du front de fissure [Lewandowski et al. 2006-b]. Un μ/B faible favorise donc la déformation plastique du matériau et réduit sa fragilité. Lewandowski et al. observent alors, pour un ensemble de verres métalliques, que lorsque μ/B dépasse une zone de transition entre 0.41 et 0.43, l'énergie de rupture du verre chute et le comportement passe d'un type tenace à un type fragile. Plutôt que de suivre cette évolution suivant le paramètre μ/B , il est aussi possible de le faire à l'aide du coefficient de Poisson ν ($\nu = (3 - 2\mu/B)/(2\mu/B + 6)$). Ainsi les verres fragiles, et notamment les verres d'oxydes, présentent un ν plus faible que les verres tenaces. La transition entre les deux classes de verres s'effectue aux alentours de $\nu \approx 0.31$ à 0.32 (Figure I-20). Dans la même étude, il est aussi observé que des traitements de cristallisation partielle sur du Vitreloy 1 entraînent à la fois une réduction de ν et de sa ténacité alors que son faciès de rupture passe du mode "veine" au mode "rivière" soulignant la bonne description de la fragilité par ν . Dans les verres métalliques base Mg, Castellero et al. ont montré que la relaxation structurale fait à la fois baisser la valeur de ν et réduit la déformation en flexion de rubans [Castellero et al. 2007-a]. La transition ductile/fragile correspond alors à des valeurs de ν comprises entre 0.34 et 0.30 en bon accord avec les valeurs de Lewandowski et al..

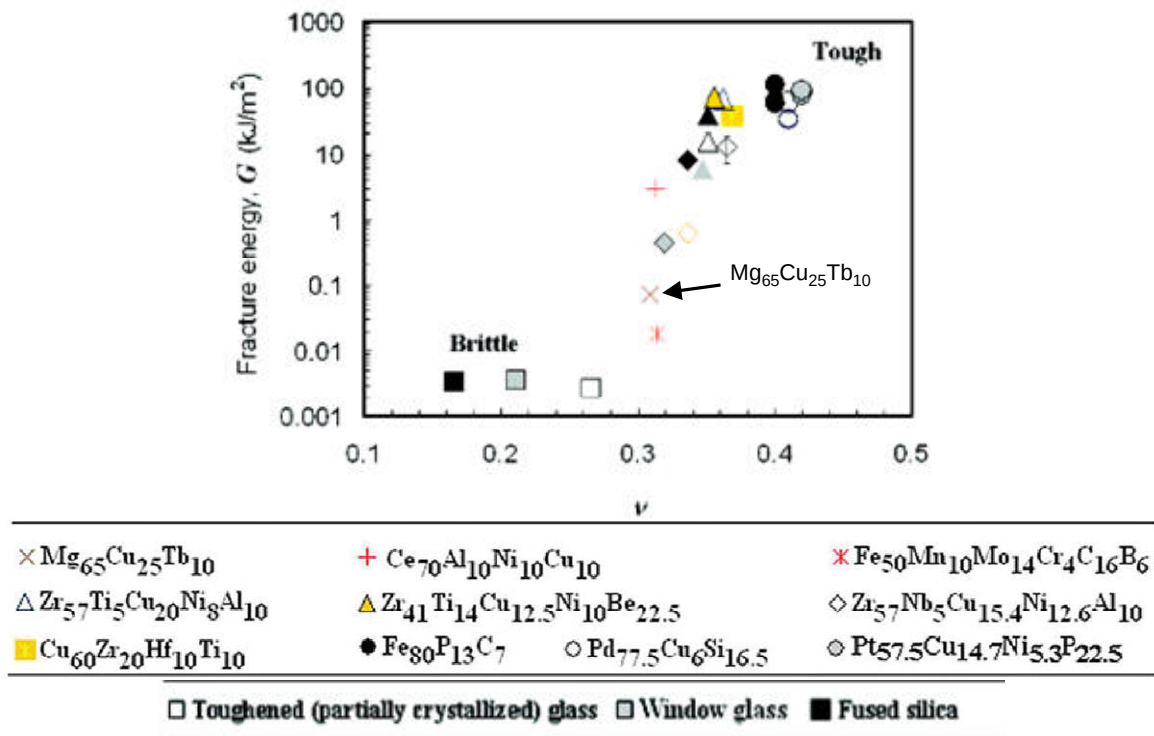


Figure I-20 Evolution de l'énergie de rupture en fonction du coefficient de Poisson pour différents verres [Lewandowski et al. 2005]

I.3.1.3 Recherche de ductilité

De nombreux efforts ont été réalisés pour obtenir des verres métalliques présentant macroscopiquement un domaine plastique. Le principe consiste à éviter que la déformation se

localise dans une seule bande de cisaillement qui conduit à une rupture globalement fragile. Certaines compositions amorphes présentent un petit domaine plastique qui est corrélé à l'observation de nombreuses bandes de cisaillement sur la face externe des échantillons [Sergueeva et al. 2004] et [W. Li et al. 2005]. La formation et l'interaction des multiples bandes de cisaillement permettent au matériau d'accommoder une certaine déformation plastique généralement inférieure à 10% de déformation.

D'autres travaux se sont concentrés sur la réalisation de composites entre le verre et des objets, durs ou mous, dont le rôle est d'interagir avec les bandes de cisaillement pour éviter la localisation de la déformation dans une seule bande. On peut distinguer d'une part les composites obtenus par une modification de la matrice amorphe, par traitement de cristallisation notamment, et d'autre part les composites pour lesquels des particules sont rajoutées au verre sans modification de la matrice. Hajlaoui et al. obtiennent sur différents verres base Zr initialement fragiles, un plateau plastique en compression après un traitement de nano cristallisation [Hajlaoui et al. 2007-a]. Wada et al. parviennent à obtenir un verre base Pd sous forme poreuse en trempant le liquide dans une atmosphère d'hydrogène sous haute pression. Les pores de taille moyenne 25 μ m confèrent au verre un plateau plastique pouvant atteindre 20% de déformation sans perte significative sur le module d'Young ou sur la limite élastique [Wada et al. 2007]. Dans des verres métalliques massifs bases Zr, la dispersion de particules de Ta ou de phase dendritique permet aussi d'obtenir de la plasticité à température ambiante en compression [Hays et al. 2001] et [Ott et al. 2003].

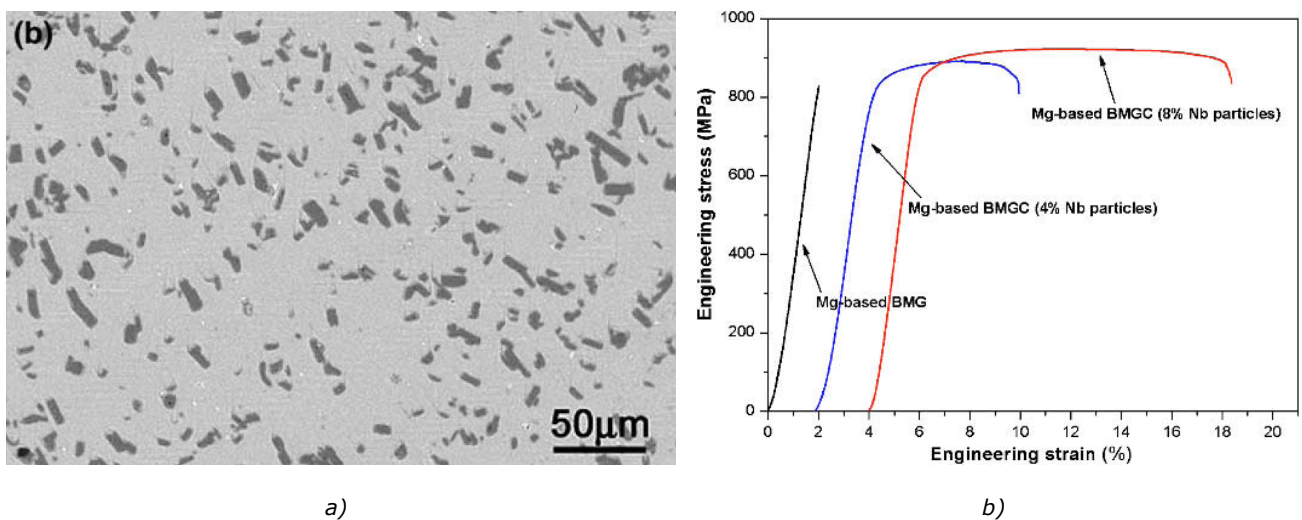


Figure I-21 a) dispersion de particules de TiB₂ dans un verre Mg₆₅Cu_{7.5}Ni_{7.5}Zn₅Ag₅Y₁₀ [Xu et al. 2003] et b) courbes contrainte-déformation en compression d'un verre métallique massif base Mg avec et sans ajout de particules de Nb [Pan et al. 2006]

Dans les verres base Mg, Ma et al. parviennent à intégrer jusqu'à 13% atomique de Fe dans le verre Mg₆₅Cu_{7.5}Ni_{7.5}Zn₅Ag₅Y₁₀ initialement fragile. Ce dernier présente alors un léger plateau plastique et une limite élastique considérablement augmentée [Ma et al. 2003-a]. Des analyses de DSC indiquent que la matrice amorphe reste inchangée par l'ajout de Fe. Les mêmes conclusions en termes de compositions et de gains en propriétés mécaniques sont présentées lors de l'ajout de particules de TiB₂ dans le même verre dont la microstructure pour une fraction

volumique de particules de 10% est illustrée sur la Figure I-21 a) [Xu et al. 2003]. Les faciès de rupture passent du type "rivière", lorsque le composite est macroscopiquement fragile, à "veine", lorsque le composite gagne en plasticité. Xu et al. observent aussi la prolifération de nombreuses bandes de cisaillement qui contournent et cisailent les particules de TiB_2 . Une interaction similaire entre bandes de cisaillement et particules est aussi observée dans le verre $\text{Mg}_{65}\text{Cu}_{20}\text{Ag}_5\text{Gd}_{10}$ contenant quelques pour cent de Nb dispersés dans la matrice amorphe [Pan et al. 2006] et Figure I-21. Là aussi, l'ajout de particules bloquant la propagation des bandes de cisaillement confère au composite un comportement élastique-plastique à température ambiante.

I.3.1.4 Influence de la cristallisation

Les traitements de cristallisation partielle des verres métalliques massifs ont des effets importants sur les propriétés mécaniques dans le mode de déformation hétérogène. On note très généralement une augmentation continue de la dureté du verre au fur et à mesure que les cristallites se développent dans la matrice amorphe. Ces observations sont reportées dans le cas de verres bases Zr [Xing et al. 1998], [J.J. Chang et al. 2005] et [Gravier 2006], La [Basu et al. 2003] ou encore Mg [Wolff et al. 2004]. Dans les bases Zr, la limite élastique tend généralement à augmenter légèrement avec la fraction de cristaux puis à chuter fortement lorsque la fraction dépasse une certaine valeur (Figure I-22). Xing et al. montrent aussi que les mêmes variations de propriétés mécaniques s'accompagnent d'un passage progressif d'un faciès de rupture de type "veine" à "rivière". Ainsi la cristallisation partielle des verres métalliques permet généralement de renforcer le composite créé, mais mène progressivement à sa fragilisation.

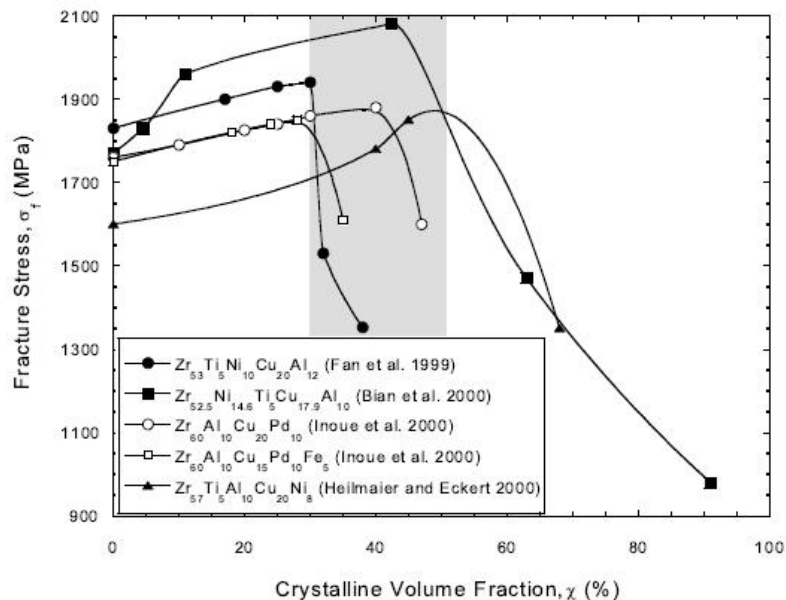


Figure I-22 Limite à rupture en fonction de la fraction cristallisée pour différents verres base Zr [Basu et al. 2003]

I.3.2 Déformation à haute température

I.3.2.1 Généralités

Pour une vitesse de déformation donnée et au delà d'une certaine température, le mode de déformation des verres métalliques devient homogène. La déformation ne se localise plus dans une zone définie de l'éprouvette mais tout le volume y participe. Expérimentalement on passe progressivement d'un mode de déformation fragile à un mode de déformation très ductile sous des contraintes beaucoup plus basses lorsque la température augmente (Figure I-23 a)). Cette transition progressive prend aussi place à température constante lorsque la vitesse de déformation est diminuée [Johnson et al. 2002]. La déformation plastique des échantillons peut atteindre plusieurs milliers de pour cent comme illustré par l'éprouvette de traction de verre base La de la Figure I-23 b). Les températures pour lesquelles une déformation homogène a lieu sont proches de T_g dans tous les systèmes amorphes.

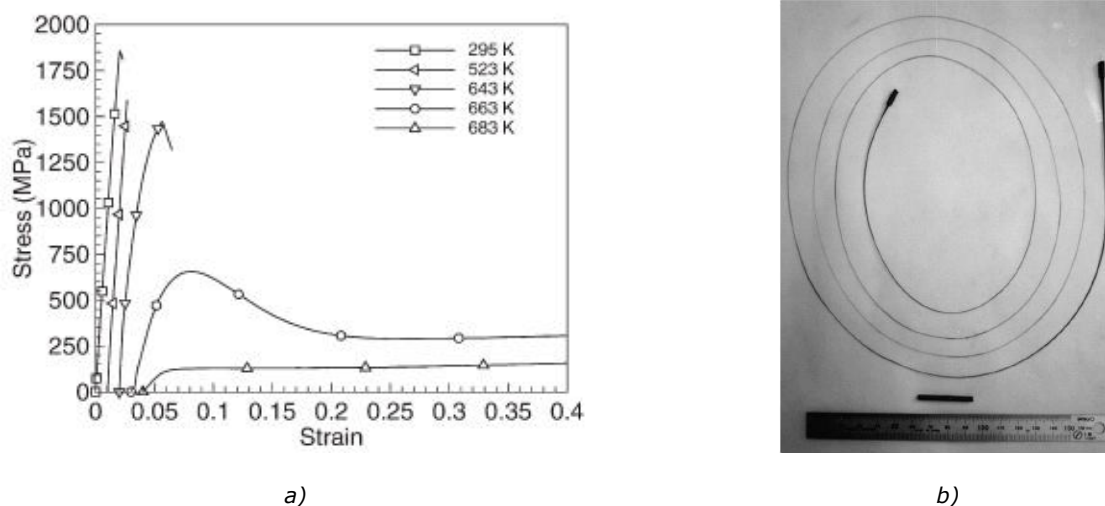


Figure I-23 a) Courbes contrainte / déformation du Vitreloy 1 en fonction de la température [J. Lu et al. 2003] et b) éprouvettes de verre base La avant et après déformation à chaud [Nieh et al. 2006]

La déformation homogène des verres métalliques peut donc être utilisée pour la mise en forme à l'état visqueux de pièces diverses. Comme expliqué un peu plus loin, un régime d'écoulement de type Newtonien peut être facilement obtenu, favorisant ainsi la création de formes complexes. Si l'on ajoute le fait qu'aucun effet de taille n'est attendu dans les verres métalliques du fait de leur structure amorphe, il est alors possible de mettre en œuvre la déformation à chaud dans le but d'obtenir des composants de petite taille. Cet ensemble de conditions ouvre la voie à des applications optiques ou MEMS [Schroers et al. 2007-a], [Pryds 2004] et [Saotome et al. 2007]. De plus, le bon aspect de surface obtenu par mise en forme par déformation homogène permet aussi d'utiliser des verres métalliques dans des applications où dureté et esthétisme sont nécessaires. C'est notamment le cas en bijouterie, avec des compositions base Au ou Pt, ou pour des coques de petits appareils électroniques [Schroers et al. 2007-b] et [Salimon et al. 2004].

I.3.2.2 Caractérisation expérimentale de la déformation homogène

Régimes d'écoulement

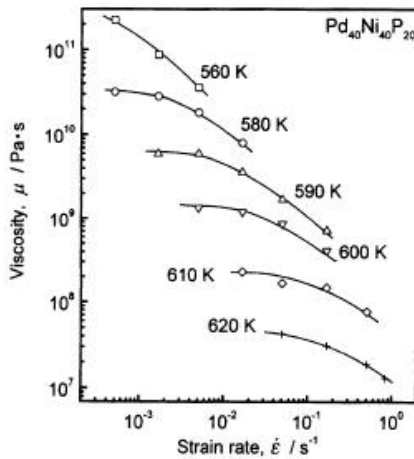
La viscosité η d'un matériau se définit comme sa résistance à l'écoulement. C'est le rapport de la contrainte de cisaillement sur la vitesse de cisaillement $\eta = \tau / \dot{\gamma}$. En sollicitation uniaxiale, traction ou compression, la viscosité se calcule en fonction de la contrainte d'écoulement par :

$$\eta = \frac{\sigma}{3\dot{\epsilon}} \quad (I-8)$$

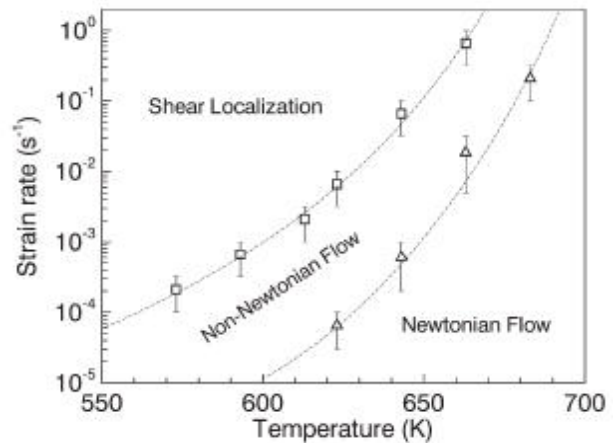
Pour une température donnée, la viscosité peut être dépendante de la vitesse de déformation lorsque le matériau est en régime établi. La valeur de la viscosité est maximale pour des vitesses de déformation minimales et la viscosité décroît lorsque la vitesse de déformation augmente⁶. On peut distinguer deux régimes d'écoulement :

- Le domaine Newtonien : la viscosité est constante en fonction de la vitesse de déformation. C'est la viscosité Newtonienne η_N .
- Le domaine Non-Newtonien : la viscosité varie avec la vitesse de déformation.

Pour une vitesse de déformation donnée, la viscosité est très dépendante de la température. Plus la température est élevée et plus la viscosité est faible. L'exemple du verre $\text{Pd}_{40}\text{Ni}_{20}\text{P}_{20}$ est donné par la Figure I-24 a) [Kawamura et al. 1998]. On peut aussi noter que l'on atteint le régime Newtonien à 610 K pour des vitesses de déformation inférieures à 10^{-2} s^{-1} , alors qu'à 560 K ce régime n'est même pas atteint en dessous de 10^{-3} s^{-1} . La valeur de la vitesse de transition entre le régime Newtonien et Non-Newtonien augmente donc avec la température. Il devient alors possible de tracer des cartes de domaines de déformation qui donnent dans un plan (vitesse de déformation / température) la plage d'existence du domaine hétérogène, homogène Non-Newtonien et homogène Newtonien (Figure I-24 b)).



a)



b)

Figure I-24 a) Viscosités en fonction de la vitesse de déformation à différentes températures pour le verre $\text{Pd}_{40}\text{Ni}_{20}\text{P}_{20}$ [Kawamura et al. 1998] et b) Domaines des différents modes de déformation pour le Vitreloy 1 [J. Lu et al. 2003]

⁶ Si la viscosité augmente avec la vitesse de déformation on parle de fluide rhéoépaississant. Pour les verres métalliques la viscosité diminue avec la vitesse de déformation, ils sont dits rhéofluidifiants.

Viscosité Newtonienne

La viscosité Newtonienne peut généralement être décrite par une loi Vogel-Fulcher- Tammann (VFT) qui prend la forme :

$$\eta_N = \eta_0 \exp\left(\frac{D^*T_0}{T - T_0}\right) \quad (I-9)$$

où D^* est le paramètre de fragilité du verre. Un verre dit "fort" possède un indice de fragilité faible et une variation modérée de la viscosité avec la température. C'est typiquement le cas de la silice qui possède un D^* proche de 150 et dont les propriétés mécaniques varient peu lors du refroidissement facilitant sa mise en forme par un verrier. Les verres métalliques possèdent généralement un D^* moyen. La transition vitreuse est alors souvent définie de manière "dynamique", comme étant la température pour laquelle la viscosité vaut 10^{12} Pa.s (Figure I-25).

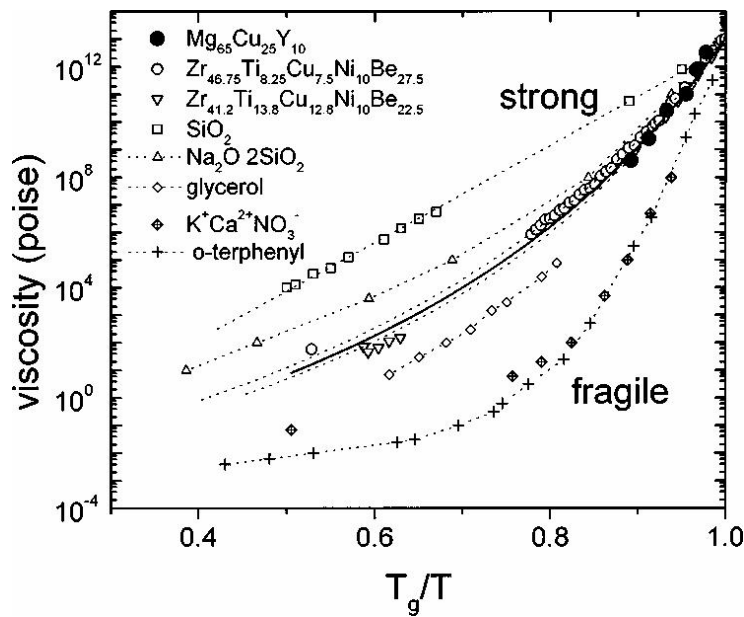


Figure I-25 Variation de la viscosité de plusieurs verres en fonction de T_g/T [Busch et al. 1998]

La dépendance à la température de la viscosité Newtonienne peut aussi être approchée par une loi de type Arrhenius, mais dans un domaine de température plus réduit et plus proche de T_g , là où la variation de la viscosité devient linéaire dans la Figure I-25.

Courbes maîtresses

Les courbes présentées par la Figure I-24 suggèrent une évolution de la viscosité avec la vitesse de déformation similaire pour toutes les températures. Le fait qu'il soit possible de rassembler toutes les valeurs de viscosité en fonction de la vitesse de déformation sur une seule courbe maîtresse confirme cette impression. Un exemple de courbe maîtresse est donné par Kato et al. dans le cas d'un verre base Pd où la viscosité normalisée est tracée en fonction du produit de la viscosité Newtonienne et de la vitesse de déformation [Kato et al. 1998] et Figure I-26. La même description peut être réalisée dans le cas d'un verre base Zr [Q. Wang et al. 2005]. Dans les deux cas, la transition du régime Newtonien au régime Non-Newtonien se produit pour $\eta_N \dot{\epsilon} \approx 10^8$ suggérant que pour des contraintes d'écoulement supérieures à 100 MPa le comportement

devient Non-Newtonien. Il est aussi possible de construire des courbes maîtresses en s'appuyant sur le modèle des volumes libres comme décrit au paragraphe I.3.2.3.

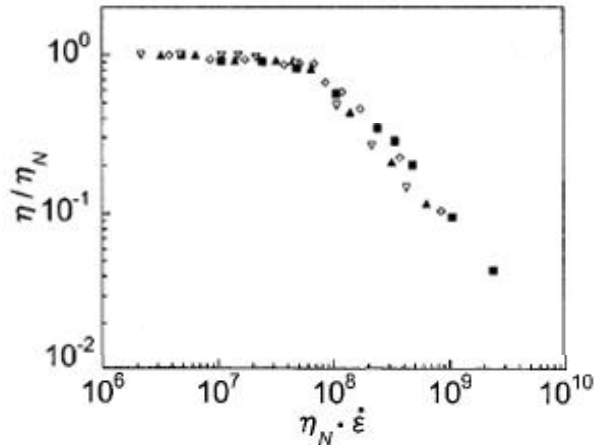


Figure I-26 Courbes maîtresses pour un verre base Pd [Kato et al. 1998]

Oscillations : "Overshoot" et "Undershoot"

Dans certaines conditions de température et de vitesse de déformation, les verres métalliques peuvent présenter des phénomènes transitoires. Lorsque la contrainte passe par un maximum avant de se stabiliser à une valeur inférieure on parle "d'overshoot", et lorsque la contrainte passe d'abord par une valeur inférieure on parle "d'undershoot" (Figure I-27 a)). Des oscillations avant le régime établi prennent parfois place [Johnson et al. 2002]. Ces phénomènes transitoires sont favorisés par une température faible et une vitesse de déformation élevée, c'est-à-dire dans des conditions favorables à un écoulement de type Non-Newtonien.

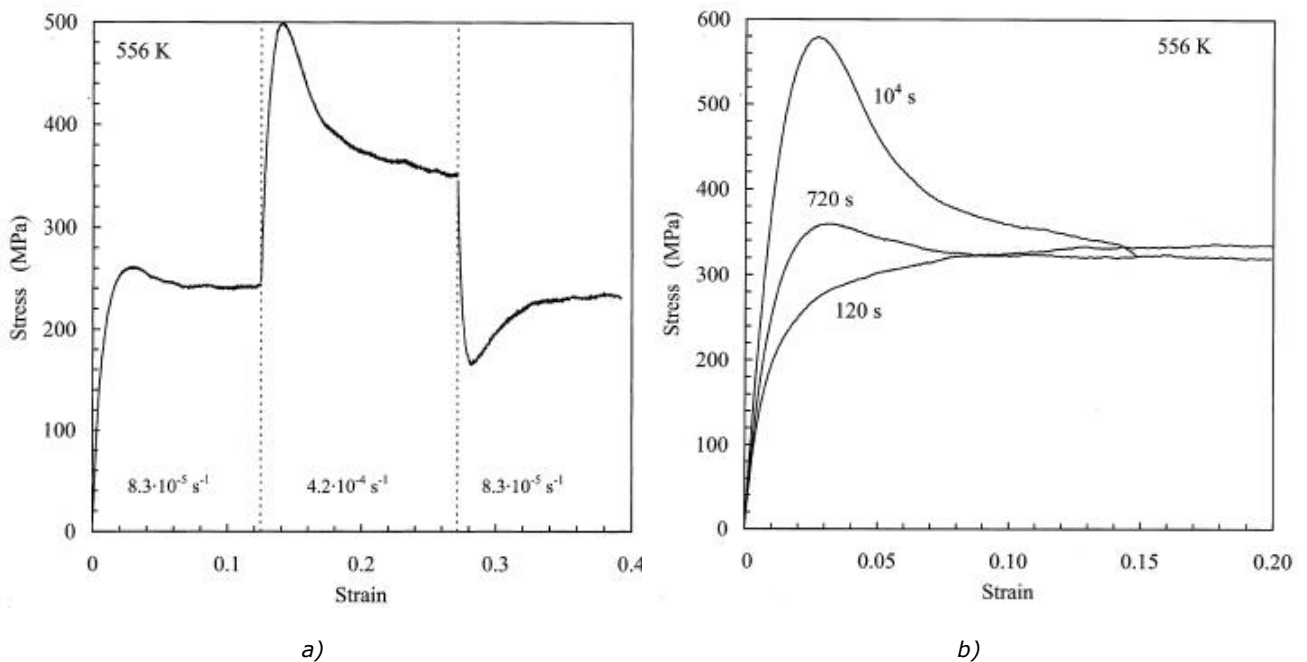


Figure I-27 a) Régimes transitoires sur un verre $\text{Pd}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{20}$ à 283°C en fonction du saut de vitesse imposé ou b) du traitement de relaxation préalable à la déformation [de Hey et al. 1998]

L'amplitude des ces pics de contrainte est liée à l'histoire thermomécanique du verre. Ainsi Kawamura et al. montrent que l'amplitude des "overshoot" augmente avec l'amplitude du saut de vitesse effectué [Kawamura et al. 1999]. Le temps d'une relaxation de contrainte en cours de déformation fait, lui aussi, augmenter la valeur des "overshoot" lorsque l'essai est relancé. De la même façon l'amplitude des "overshoot" sur un verre métallique base Pd augmente avec le temps de recuit à une température permettant la relaxation structurale, donc une réduction de la quantité de volume libre [de Hey et al. 1998] et Figure I-27 b). Il apparaît que la quantité de volume libre influe grandement sur ces phénomènes transitoires [Blétry 2004-a]. La déformation crée du volume libre à une vitesse proportionnelle à la vitesse de déformation et, en même temps, du fait de la température, la quantité de volume libre a tendance à diminuer pour se rapprocher de l'équilibre métastable. La compétition entre ces deux mécanismes crée le phénomène transitoire. Lorsque l'équilibre entre création et annihilation de volume libre est atteint, la contrainte plateau est atteinte. Cette contrainte d'écoulement dépend uniquement de la température et de la vitesse de déformation et correspond à une valeur de quantité de volume libre d'équilibre. L'état du matériau avant déformation, qui est dicté par son histoire thermomécanique, n'influe donc que sur le régime transitoire (Figure I-27 b)).

I.3.2.3 Modèles de déformation

Différents modèles destinés à décrire le comportement mécaniques de matériaux amorphes existent. On peut citer le modèle d'Argon qui décrit la déformation viscoplastique et viscoélastique des verres métalliques comme le cisaillement thermiquement activé de zones de plus faible densité [Argon 1979] et [Argon et al. 1982]. Le modèle des défauts quasi ponctuels de Perez, initialement développé pour les polymères amorphes, s'appuie sur la description de mouvements hiérarchisés [Perez 1992] et [Perez 2001]. Cependant seul le modèle des volumes libres, plus simple, sera présenté ici, puis utilisé dans la partie VI.2.1.2 pour la construction de courbes maîtresses.

Modèle des volumes libres

Ce modèle décrit la déformation des verres métalliques comme le résultat d'un ensemble de sauts monoatomiques dans des trous de taille suffisante pour accueillir l'atome diffusant. La vitesse de déformation $\dot{\gamma}$ induite par la contrainte de cisaillement τ est le produit du nombre de sauts par seconde dans la direction de la contrainte N_τ par la concentration en défauts C_f .

Le volume libre v dans le matériau est défini par Cohen et Turnbull comme le volume atomique en excès par rapport au volume de Van der Waals [Cohen et al. 1959]. La distribution du volume libre est :

$$p(v) = \frac{\gamma}{v_f} \exp\left(-\frac{\gamma v}{v_f}\right) \quad (I-10)$$

Avec v_f le volume libre moyen et γ un facteur géométrique corrigeant le chevauchement de volume libre compris entre 0 et 1. Le saut d'un atome ne peut se produire que vers un site voisin de taille supérieure ou égale à une taille critique v^* . Ainsi la concentration en défaut C_f est égale à la probabilité de présence d'un trou d'une taille suffisante :

$$C_f = P(v^*) = \int_{v^*}^{\infty} p(v) dv = \exp\left(-\frac{\mathcal{V}^*}{v_f}\right) \quad (I-11)$$

Spaepen introduit alors le mécanisme élémentaire qui produit la déformation sur la Figure I-28 [Spaepen 1977]. La barrière énergétique que doit franchir un atome pour diffuser vers le site voisin est ΔG^m . Un biais sur cette barrière énergétique est introduit par la contrainte de cisaillement τ qui exerce la force τa sur l'atome, a étant la projection de l'aire de l'atome sur le plan de cisaillement. Le travail accompli par le saut de l'atome sur une longueur λ est $\tau \lambda$. Puisque λ est proche de la taille d'un diamètre atomique, le travail peut s'écrire τV avec V ⁷ le volume d'activation, c'est-à-dire le volume de matière qui participe à cet événement de plasticité. Ainsi l'énergie libre de l'atome après son déplacement a diminué de $\Delta G = \tau V$. La barrière énergétique pour diffuser dans le sens du cisaillement est donc $\Delta G^m - \Delta G/2$ alors qu'elle est de $\Delta G^m + \Delta G/2$ pour diffuser dans le sens contraire. Le nombre de sauts par seconde est donc la différence de flux entre les deux sens de diffusion et s'écrit :

$$N_\tau = \nu \left[\exp\left(-\frac{\Delta G^m - \tau V/2}{kT}\right) - \exp\left(-\frac{\Delta G^m + \tau V/2}{kT}\right) \right] \quad (I-12)$$

Avec ν la fréquence de Debye, k la constante de Boltzmann et T la température. Cette expression prend aussi la forme :

$$N_\tau = 2\nu \exp\left(-\frac{\Delta G^m}{kT}\right) \sinh\left(\frac{\tau V}{2kT}\right) \quad (I-13)$$

Le produit de la fréquence de Debye et du terme exponentiel correspond à la fréquence de saut au travers de la barrière ΔG^m et le terme en sinus hyperbolique est le biais introduit par la contrainte τ .

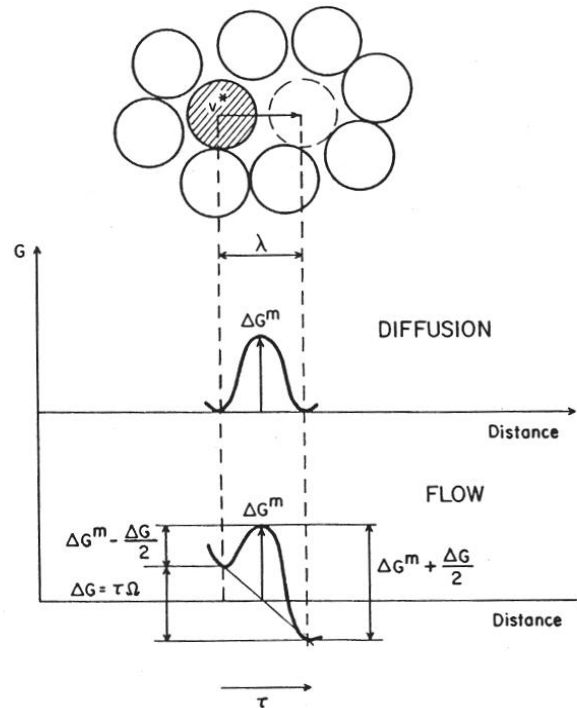


Figure I-28 Un saut atomique au travers d'une barrière d'énergie selon Spaepen [Spaepen 1977]

⁷ Dans la Figure I-28 Spaepen note Ω le volume d'activation.

Ainsi la vitesse de déformation $\dot{\gamma}$ s'exprime par le produit de (I-11) et (I-13) sous la forme :

$$\dot{\gamma} = \exp\left(-\frac{\mathcal{W}^*}{v_f}\right) 2\nu \exp\left(-\frac{\Delta G^m}{kT}\right) \sinh\left(\frac{\tau V}{2kT}\right) \quad (I-14)$$

Pour des contraintes faibles et des températures élevées $\tau V \ll 2kT$ et le $\sinh$ se linéarise en $\tau V / kT$. Dans ces conditions la viscosité est Newtonienne et s'exprime de façon indépendante de la contrainte :

$$\eta_N = \frac{\tau}{\dot{\gamma}} = \frac{kT}{\nu V} \exp\left(\frac{\mathcal{W}^*}{v_f}\right) \exp\left(\frac{\Delta G^m}{kT}\right) \quad (I-15)$$

Courbe maîtresse par l'analyse des volumes libres

En partant de cette description en volumes libres, Blétry propose l'expression d'une courbe maîtresse pour décrire la viscosité de verres métalliques en sollicitation uniaxiale sous une contrainte σ [Bletry et al. 2004-b]. Dans ces conditions de déformation, la vitesse de déformation $\dot{\epsilon}$ s'obtient depuis l'expression (I-14) :

$$\dot{\epsilon} = \exp\left(-\frac{\mathcal{W}^*}{v_f}\right) 2\nu \exp\left(-\frac{\Delta G^m}{kT}\right) \sinh\left(\frac{\sigma V}{2\sqrt{3}kT}\right) \quad (I-16)$$

Cette relation se simplifie en :

$$\dot{\epsilon} = \dot{\epsilon}_0 \sinh\left(\frac{\sigma V}{2\sqrt{3}kT}\right) \quad (I-17)$$

Avec :

$$\dot{\epsilon}_0 = C_f 2\nu \exp\left(-\frac{\Delta G^m}{kT}\right) \quad (I-18)$$

Dans le cas où la déformation a lieu dans le domaine de liquide surfondu, Blétry considère en première approximation que la concentration en défaut C_f est égale à la concentration en défaut à l'équilibre $C_{f,eq}$. Cela suppose que le verre métallique a eu le temps d'atteindre son équilibre métastable et que C_f est indépendant de la déformation. $\dot{\epsilon}_0$ est alors une constante qui pourra être déterminée en même temps que la valeur des volumes d'activation V par confrontation entre les résultats expérimentaux et l'expression (I-17). La viscosité s'écrit donc :

$$\eta = \frac{\sigma}{3\dot{\epsilon}} = \frac{\sigma}{3\dot{\epsilon}_0 \sinh\left(\frac{\sigma V}{2\sqrt{3}kT}\right)} \quad (I-19)$$

La viscosité Newtonienne est obtenue pour des températures élevées et des contraintes faibles ($\sigma V \ll 2kT$) et s'exprime donc en linéarisant le $\sinh$ dans (I-19) :

$$\eta_N = \frac{2\sqrt{3}kT}{3\dot{\epsilon}_0 V} \quad (I-20)$$

La viscosité normalisée est obtenue par le rapport de (I-19) par (I-20) :

$$\frac{\eta}{\eta_N} = \frac{\sigma V / 2\sqrt{3}kT}{\sinh(\sigma V / 2\sqrt{3}kT)} = \frac{x}{\sinh(x)} \quad (I-21)$$

Avec :

$$x = \frac{\sigma V}{2\sqrt{3}kT} \quad (I-22)$$

La relation (I-21) donne donc l'équation d'une courbe maîtresse de la viscosité normalisée en $\chi/\sinh(\chi)$. Cette description a été utilisée très récemment avec succès par Gun et al. pour décrire le comportement en traction d'un verre $Mg_{65}Cu_{25}Y_{10}$ [Gun et al. 2007] et Figure I-29.

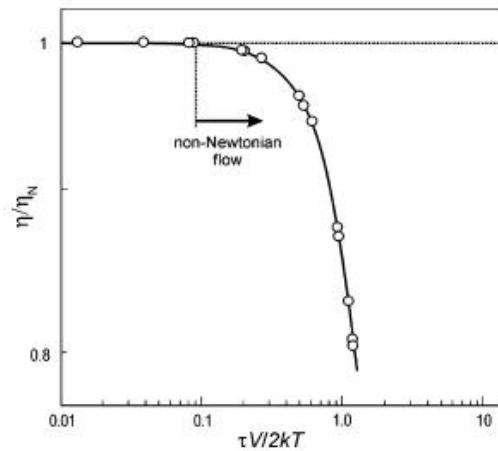


Figure I-29 Courbe maîtresse par l'analyse en volumes libres pour un verre $Mg_{65}Cu_{25}Y_{10}$ [Gun et al. 2007]

I.3.2.4 Influence de la cristallisation

La cristallisation dans les verres métalliques a tendance à augmenter fortement les contraintes d'écoulement dans le mode de déformation homogène. Ce phénomène peut être observé lorsque la cristallisation prend place pendant la déformation ou lorsque la déformation est effectuée sur des verres préalablement cristallisés. Ainsi au cours de la déformation isotherme en flexion trois points d'un verre base Zr, Waniuk et al. relèvent une augmentation de la viscosité proche d'un facteur 1000 au cours de la cristallisation [Waniuk et al. 1998] et Figure I-30 a). Le même genre de comportement est plusieurs fois rapporté dans les verres métalliques base Zr [Nieh et al. 2001], [Gravier 2006] et [W.J. Kim et al. 2003].

Dans les bases Mg, Wolff et al. ont observé la multiplication par 4 de la contrainte d'écoulement du verre $Mg_{60}Cu_{30}Y_{10}$ entre des échantillons amorphes et partiellement cristallisés [Wolff et al. 2004]. Leurs points expérimentaux, repris par la Figure I-30 b), sont comparés avec peu de succès à différents modèles mécaniques. On peut alors s'interroger sur la pertinence de leur échelle d'abscisse où χ correspond à des mesures de flux de chaleur. Ces mesures peuvent être relativement différentes d'une fraction volumique de particules qui est généralement utilisée pour prédire un renforcement à l'aide d'un modèle mécanique (Voir partie I.2.3). La compréhension de l'augmentation des contraintes d'écoulement à l'aide d'un modèle mécanique doit donc passer par la mesure de fractions volumiques réelles, comme cela est traité dans la thèse de Sébastien Gravier et sera abordé en détails dans la partie IV.3.3 et VI.3.1.2 [Gravier 2006].

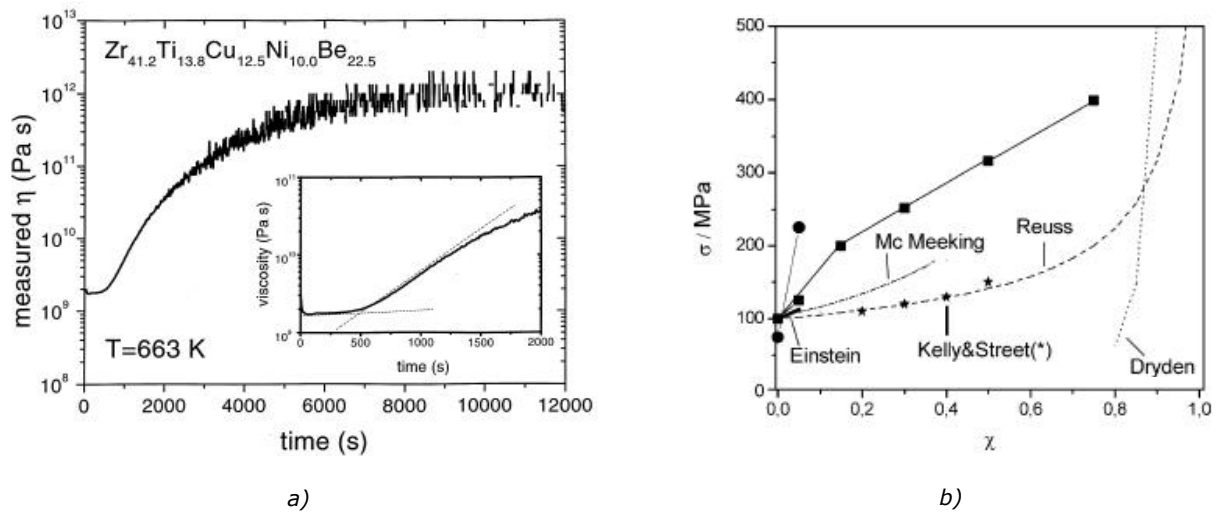


Figure I-30 a) Viscosité en fonction du temps de traitement isotherme pour un verre base Zr [Waniuk et al. 1998] et b) Contrainte d'écoulement du verre Mg₆₀Cu₃₀Y₁₀ pour différents "taux de cristallisation" χ [Wolff et al. 2004]

Dans plusieurs études, un effet de la déformation sur la cristallisation est mentionné et il est généralement admis que la déformation accélère la cristallisation. On note en effet dans des verres base Zr ou Mg que le renforcement de la contrainte d'écoulement engendré par la cristallisation se produit pour des temps de traitements isothermes inférieurs au développement de cette cristallisation mesurée par DSC [Gun et al. 2006-a], [Bletry et al. 2004-b], [Nagase et al. 2005] et Figure I-31. Nieh et al. observent aussi la présence de nanocristaux dans la zone déformée de leur verre Zr_{52.5}Al₁₀Ni_{14.6}Cu_{17.9}Ti₅ alors que le reste de l'échantillon est resté amorphe [Nieh et al. 2001]. Néanmoins d'autres travaux ont montré que la déformation Non-Newtonienne avait l'effet inverse sur la cristallisation [Saida et al. 2002].

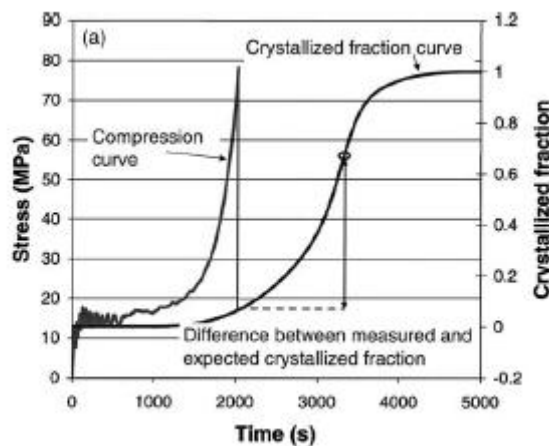


Figure I-31 Renforcement mécanique engendré par la cristallisation comparé à la fraction cristallisée mesurée par DSC pour un verre base Zr [Bletry et al. 2004-b]

II Techniques expérimentales

Ce chapitre présente les différentes techniques utilisées au cours de ce travail de thèse. On s'intéresse aux outils d'élaboration, de caractérisations structurale et mécanique et de mise en forme des verres métalliques bases Mg de cette étude. Les principes fondamentaux des différentes techniques ne sont pas présentés et le lecteur curieux pourra se reporter aux nombreux ouvrages et manuels existants sur le sujet. Sont présentés ici les détails spécifiques aux matériaux employés, pour éclairer le plus précisément possible le lecteur sur les conditions expérimentales, et pour permettre une éventuelle reproduction future de ces manipulations.

II.1 Elaboration

II.1.1 Elaboration du verre

L'obtention d'échantillons vitreux se déroule en trois étapes. La quantité désirée des métaux de départ est préparée. Ils sont fondus et mélangés entre eux pour obtenir un alliage de la composition désirée. Cet alliage est enfin re-fondu puis vitrifié. Les verres élaborés sont principalement de composition Mg-Cu-TR (TR = Terre Rare = Gd et/ou Y).

II.1.1.1 Métaux de départ

Les métaux de départ utilisés sont purs à plus de 99.9% at.. Une attention particulière est apportée au nettoyage des métaux afin d'éviter le plus possible la présence d'oxydes. Le cuivre, par exemple, est nettoyé à l'acide, rincé et séché avant d'être pesé. Sur les autres métaux, un papier abrasif est passé sur les faces extérieures puis ils sont nettoyés dans un bain d'alcool et séchés. Une fois propres, les manipulations des métaux sont effectuées avec des gants. Les quantités de métaux à fondre sont découpées à l'aide d'outils propres et/ou réservés à cet usage. Une masse totale de 20 ou 25 grammes, composée d'une quantité nécessaire de chacun des métaux constitutifs de la composition, est utilisée pour chaque coulée.

II.1.1.2 Obtention de l'alliage

Un four à induction à creuset froid est utilisé pour mélanger les composants (Figure II-1). C'est le champ magnétique imposé qui chauffe les métaux présents dans le creuset. La tension appliquée sur la bobine contrôle le champ, et donc la température des métaux dans le four. L'enceinte est rincée trois fois à l'argon puis un vide poussé est réalisé après avoir chauffé légèrement les métaux pour les faire dégazer. Un pyromètre optique permet de relever la température. Toutes les fusions sont ensuite réalisées sous atmosphère d'argon en légère surpression par rapport à la pression atmosphérique.

On mélange dans une première étape la terre rare (Gd et/ou Y) avec le cuivre (et éventuellement d'autres éléments comme de l'argent du zinc ou du fer). Les températures de mélange qu'il faut atteindre sont aux alentours de 1200°C (plus élevées avec du fer ou de l'Yttrium). Pour le verre $\text{Mg}_{65}\text{Cu}_{25}\text{Gd}_{10}$, largement utilisé dans ce travail, on obtient alors un composé proche de l'eutectique Cu-Gd qui possède une température théorique de fusion de 820°C. En pratique, on note des températures de fusion qui s'étalent plutôt être 840 et 880°C. La création de cet "eutectique" intermédiaire va permettre d'effectuer la suite du mélange à une

température raisonnable, c'est-à-dire aux alentours de la température de fusion de "l'eutectique" et non pas à la température de fusion des métaux purs.

Le magnésium est ajouté, et la deuxième étape permet de mélanger "l'eutectique" intermédiaire avec le magnésium. Lors de cette étape le magnésium fume un peu et un dépôt blanc vient obstruer la vitre du four empêchant la lecture de température au pyromètre optique. Une série de montées en température suivies de trempes permet de créer des interfaces entre les deux éléments à mélanger. Le mélange est ensuite homogénéisé à des températures croissantes pendant une à plusieurs heures. Un alliage, cristallisé, de la composition désirée est alors obtenu. Il peut alors être découpé en plusieurs morceaux, suivant la lingotière utilisée, pour réaliser plusieurs injections.



Figure II-1 Four à induction en creuset froid servant à l'obtention de l'alliage

II.1.1.3 Vitrification

L'appareil utilisé pour produire les verres métalliques massifs est un dispositif de trempe sur roue modifié (Figure II-2 a)). Nous disposons d'un four à induction à creuset froid dont le fond est percé. La bonne quantité d'alliage obtenu précédemment y est placée et fondue. Le champ magnétique maintient l'alliage fondu légèrement en lévitation et l'empêche de s'écouler par le trou. En dessous du four, la roue a été remplacée par une lingotière en cuivre de la forme voulue introduite dans un support refroidi par une circulation d'eau. L'ensemble du système est placé dans une enceinte dont l'atmosphère est nettoyée par des rinçages à l'argon puis remplie d'argon à une pression P . Au dessus du four est situé un réservoir annexe d'argon à une pression supérieure à celle de l'enceinte P' . L'ouverture de la vanne de ce réservoir annexe produit une surpression au dessus de l'alliage fondu et le force à s'écouler à travers le trou du four dans la lingotière de cuivre placée en dessous.

L'injection est donc principalement contrôlée par deux paramètres : P , la pression de l'enceinte, et $\Delta P = P' - P$, la différence de pression entre l'enceinte et le réservoir annexe. Ces deux paramètres influent grandement sur la densité des échantillons obtenus. Pour les premières élaborations, les conditions suivantes ont été utilisées : $P = 800$ mbar et

$\Delta P = 400$ mbar. La densité des verres obtenus est alors de 3.45 g.cm^{-3} environ, et de nombreuses bulles sont visibles lors des découpes, certaines atteignant les 1mm de diamètre. Après une recherche d'optimisation des conditions d'injection, où P varie de 900 à 300 mbar et ΔP de 50 à 400 mbar, les pressions utilisées sont fixées à : $P = 600$ mbar et $\Delta P = 100$ mbar. La densité des verres passe à 3.75 g.cm^{-3} et la quantité de bulles dans les barreaux chute considérablement.

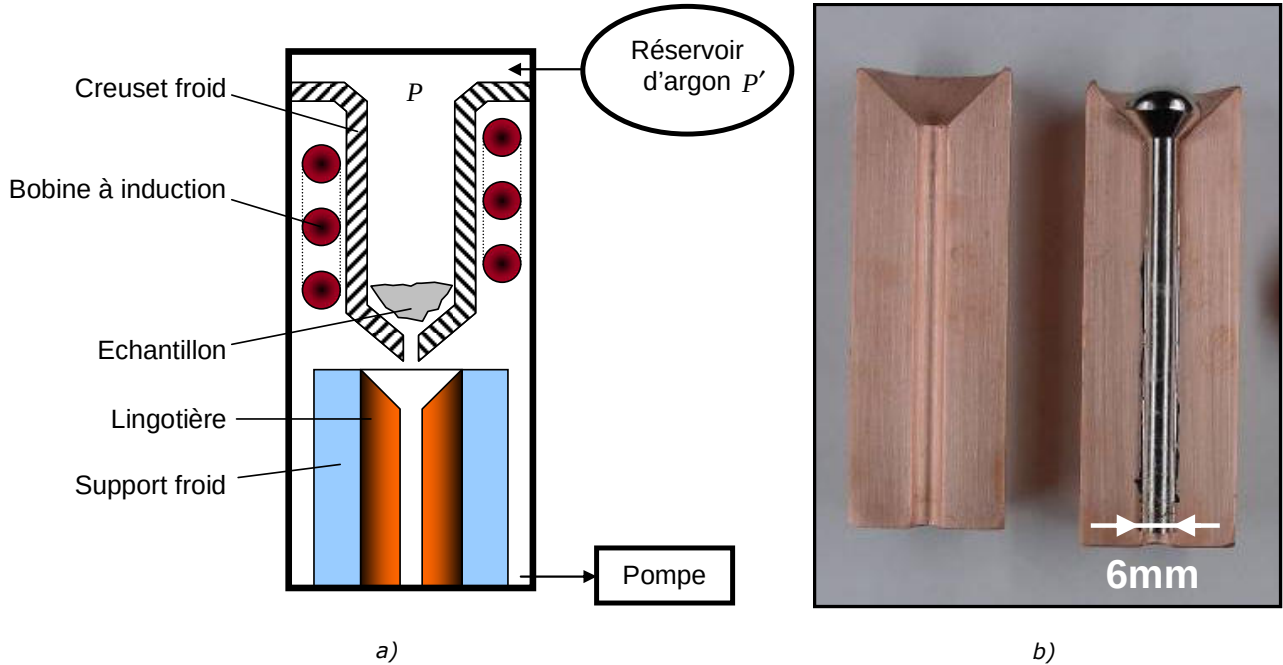


Figure II-2 a) Schéma en coupe du dispositif d'injection et b) photographie de la lingotière et d'un barreau de verre métallique obtenu par injection

On obtient des barreaux ou des plaques, en fonction de la géométrie de la lingotière utilisée, et qui sont, lorsque l'injection est réussie, brillants et résistants (Figure II-2 b)). Il reste cependant généralement des bavures et quelques petits manques matières sur l'extérieur des barreaux.

II.1.2 Préparation des éprouvettes

II.1.2.1 Découpe

Les barreaux de verres métalliques massifs base Mg obtenus sont particulièrement fragiles. Leur découpe en diverses formes pour réaliser des éprouvettes, et en particulier pour obtenir des éprouvettes de compression, peut donc être délicate. L'usinage au tour traditionnel a été un temps utilisé puis abandonné du fait de la fragilité du verre qui conduisait à la rupture prématurée d'une grande partie de la matière usinée. Une technique plus "rustique" est alors employée. Les deux bavures marquant le plan de joint des lingotières sont retirées à la meule. Le barreau est ensuite monté dans une perceuse à colonne à la place d'une mèche de perçage. Le serrage est délicat puisqu'il peut amener à la rupture du verre. Le barreau est mis en rotation et des bandes de papier abrasif mouillées y sont appliquées à la main pour reprendre la surface extérieure du barreau. Le diamètre initial est alors légèrement réduit. Des longueurs du barreau sont enfin découpées à la scie à fil ou à la scie circulaire pour obtenir les éprouvettes de

compression pour lesquelles un rapport $L/D \approx 1.5$ est respecté. Cette méthode assez "rudimentaire" permet néanmoins d'obtenir des éprouvettes de compression d'une géométrie suffisamment correcte pour réaliser des essais de compression dans de bonnes conditions. On peut noter en particulier que la perpendicularité des deux faces soumises à la compression, par rapport à l'axe du cylindre, est de première importance sur la linéarité des courbes de compression à faibles contraintes. Ce genre de défauts, de moins en moins présents pour les élaborations réalisées vers la fin de la thèse, peut expliquer l'allure particulière à basse contrainte de certaines courbes de compression (voir partie V.1.1).

II.1.2.2 Polissage

Pour certaines applications, dureté ou observation, des sections de barreaux doivent être polies. Ce polissage est généralement réalisé sans enrobage et les échantillons sont alors collés à la colle cyanoacrylate sur un support permettant de les maintenir parallèles aux tapis de polissage. Deux étapes sont employées. Une première sur des tapis abrasifs classiques en carbure de silicium de granulométries différentes, avec comme lubrification de l'eau. Les verres Mg étant relativement mous, cette étape est très rapide et peut être réalisée à l'aide des papiers de grains 800 et 1200 (ces valeurs indiquent le nombre de grains de SiC par unité de surface : un nombre élevé conduit à une taille de grains de SiC faible). Les verres sont ensuite polis sur des tapis de feutre sur lesquels une suspension diamantée est déposée. On peut noter quatre étapes successives : 6, 3, 1 et $1/10 \mu\text{m}$ qui correspondent à la granulométrie des suspensions diamantée utilisées. Une des étapes 6 ou $3 \mu\text{m}$ est facultative. Entre chaque étape le support et l'échantillon sont rincés à l'alcool et la direction de polissage est pivotée de 90° . Les consommables proviennent de l'entreprise PRESI et les références suivantes sont utilisées. Etape 6 ou $3 \mu\text{m}$: tapis HS Vert, suspensions LD 33-E 6 ou $3 \mu\text{m}$ et lubrifiant LD. Etape $1 \mu\text{m}$: tapis HS Bleu, suspension LD 33-E $1 \mu\text{m}$ et lubrifiant LD. Au-delà de ce polissage à $1 \mu\text{m}$ l'emploi de gel de silice ou de suspensions aqueuses conduit au noircissement de la surface polie, peut être par oxydation. L'étape $1/10 \mu\text{m}$ est donc réalisée sur un tapis TFR à l'aide d'une suspension LA $1/10 \mu\text{m}$ et lubrifiée à l'alcool (les suspensions LA ne contiennent pas d'eau à la différence des suspensions LD). Les échantillons sont décollés dans de l'acétone en bain d'ultrasons puis nettoyés à l'alcool.

II.1.2.3 Traitement thermique

Les traitements thermiques permettant la cristallisation des verres sont réalisés soit directement dans la DSC, lorsque la géométrie le permet, ou alors en bain d'huile silicone. Dans tous les cas la température doit être la plus homogène et stable possible. Il est aussi important de noter que la présence d'une atmosphère qui protège de l'oxygène, argon ou huile, est importante si l'on étudie la cristallisation du verre par des techniques qui ne s'intéressent qu'à la surface des échantillons. Si la cristallisation a lieu sous air, une oxydation importante peut se produire à la surface et mener à des résultats différents par diffraction de rayons X ou par nano indentation.

II.2 Caractérisation

II.2.1 Caractérisation structurale

Diffraction de rayons X

La diffraction X nous permet de déterminer l'état amorphe ou cristallin des échantillons. La présence de pics de Bragg indique la présence d'une ou plusieurs phases cristallisées dans l'échantillon. Pour un verre, la présence de bosses caractéristiques sans pics de Bragg indique une structure amorphe. L'indexation des pics de diffraction permet déterminer les phases cristallines en présence.

L'indexation des pics de diffraction est réalisée à l'aide du logiciel EVA au CRETA. Une légère différence entre les pics théoriques et expérimentaux est souvent notée. Pour faire correspondre au mieux les deux, les paramètres de maille sont ajustés à la main (voir partie IV.3.1). Enfin, la phase Cu_2Gd n'existant pas dans la base de données de fiches JCPDS employées, il est nécessaire de calculer les pics de diffractions attendus. On s'appuie alors sur les travaux de Larson et al. et Storm et al. pour connaître la structure et les paramètres de maille de ce composé [Larson et al. 1961] et [Storm et al. 1963].

Deux appareils de diffraction de rayons X, tous deux équipés d'une anode en Cu, sont utilisés dans cette étude. Le premier est un Philips disponible au CRETA et le deuxième un PANalytical - modèle X'PERT PRO MPD sous la responsabilité de Stéphane Coindeau du CMTc (Consortium des Moyens Technologiques Communs de l'INPG). Les diffractions sont directement réalisées sur des surfaces planes de diamètre 4 ou 6mm. Lorsque la taille du faisceau X est supérieure aux dimensions des échantillons à analyser, ceux-ci sont posés sur des supports en Si monocristallin "zéro background" qui ne contribuent en rien à la forme du fond. Les surfaces sont rapidement polies à l'aide de papiers abrasifs 800 et 1200. Dans tous les cas les échantillons sont nettoyés à l'alcool.

Calorimétrie différentielle à balayage (DSC)

La DSC (Differential Scanning Calorimetry) permet, lors d'une montée en température à une vitesse constante, d'obtenir les températures caractéristiques du verre, correspondant au domaine de transition vitreuse, aux cristallisations et à la fusion. Des traitements en DSC à différentes températures isothermes permettent d'étudier les phénomènes de cristallisation. L'étude de la courbe obtenue permet de relever le temps d'incubation avant le début du processus, et la durée de la transformation.

Les échantillons utilisés pour la DSC ont généralement une masse comprise entre 50 et 100mg et sont nettoyés précautionneusement à l'alcool. Deux prélèvements de matière sont souvent effectués, un dans la partie haute et l'autre dans la partie basse du barreau, pour s'assurer d'une homogénéité de comportement de l'ensemble du barreau. Lorsque qu'une lingotière conique est utilisée, les mesures sont effectuées sur une pastille de diamètre 4mm afin de comparer entre elles les différentes élaborations.

Deux appareils sont utilisés dans ce travail. Le premier est une DSC Netzsch 404S située à l'institut Néel du CNRS de Grenoble (Laboratoire de Cristallographie LDC jusqu'au 01/01/2007). Lorsqu'utilisé en montée en température à vitesse de chauffe constante, la vitesse réelle n'est pas toujours égale à celle programmée. On remarque en particulier qu'au passage de T_g , lorsque la vitesse programmée est 10K/min, la vitesse réelle est plutôt proche de 12K/min. L'autre appareil est une DSC PerkinElmer Diamond situé au SIMaP groupe PM sous la responsabilité d'Alexis Deschamps.

Microscopie électronique à balayage (MEB)

L'observation conventionnelle des faciès de rupture à lieu principalement à l'aide de deux MEB : un Philips XL30 et un LEO S440, tous les deux à filament de tungstène et gérés par le CMTC. Les observations à plus haute résolution des faciès a été conduite en partie au CEA de Grenoble avec l'aide d'Yvette Dextre sur un LEO-1530 équipé d'un canon à effet de champ. L'acquisition récente par le CMTC d'un microscope ZEISS Ultra 55, équipé aussi d'un canon à effet de champ, a permis de compléter ces observations.

Les échantillons rompus sont conservés en atmosphère sèche afin que les faciès de rupture créés soient moins sujets à l'oxydation. Les échantillons sont généralement non enrobés et simplement maintenus à l'aide de scotch carboné double face sur leur support dans le MEB.

Microscopie électronique en transmission (MET)

Les observations en microscopie électronique en transmission de la structure des verres métalliques élaborés sont réalisées avec l'aide de Patricia Donnadiou du SIMaP-PM. L'appareil utilisé est un JEOL 3010 fonctionnant avec une tension accélératrice de 300kV. Les échantillons sont d'abord découpés sous la forme de disques de 3mm de diamètre sur moins de 100 μ m d'épaisseur avec une scie à fil. Un polissage délicat est effectué sur des toiles de papiers abrasifs de 1200 et 2400 afin de réduire à 50 à 70 μ m l'épaisseur. L'échantillon est tenu sous un doigt ou à l'aide d'une gomme et frotté sur les toiles qui restent immobiles. Un nettoyage à l'alcool est effectué pour éliminer les restes de gomme ou de doigt. La lame mince est réalisée par un bombardement ionique d'argon sur un PIPS GATAN 691 avec une tension de 4kV et des angles de bombardement réglés à +10 et -10°.

II.2.2 Caractérisation mécanique

II.2.2.1 A température ambiante

Densité

Les mesures de densité sont effectuées à l'aide du principe d'Archimède. La pesée dans l'eau et la pesée dans l'air d'un même échantillon sur une balance de précision permet de mesurer la densité.

Dureté

Les mesures dureté Vickers sont effectuées sur un microduromètre SHIMADZU Type M. Une charge de 200gf est appliquée pendant 15s. Entre 3 et 10 mesures sont effectuées par échantillon dans des zones différentes de la surface à analyser. Généralement les mesures sont très reproductibles quelque soit la zone testée. Les surfaces sont polies jusqu'à l'étape $1\ \mu\text{m}$ et nettoyées à l'alcool puis séchées (Voir partie II.1.2.2). L'écart maximal mesuré de la taille de l'empreinte sur un même échantillon est généralement de l'ordre de $1\ \mu\text{m}$. L'incertitude qui en résulte, pour la gamme de duretés mesurées, est alors de $\pm 5 H_v$.

Module d'Young

Quand le module d'Young n'est pas mesuré directement par la pente des courbes de compression, il est mesuré à l'aide d'un GrindoSonic MK5. Des poutres de dimensions $\phi \approx 3.5\text{mm}$ et $L \approx 25\text{mm}$ sont sollicitées en flexion à l'aide d'un petit "marteau" constitué d'une bille de roulement, permettant un contact ponctuel, fixée sur une tige polymère, permettant par son retour élastique d'effectuer un impact bref. La fréquence de résonance est lue par un microphone. Une valeur unique de fréquence est facilement identifiable lorsqu'une dizaine d'essais sont réalisés. Le calcul du module d'Young est alors effectué par la méthode de Spinner et Tefft et un coefficient de Poisson de $\nu = 0.31$ est supposé. Les extrema des valeurs de masse ou de dimensions de l'éprouvette, donnés par leurs propres incertitudes de mesure, permettent de calculer des modules d'Young maximum et minimum, et donc d'en déduire une incertitude de mesure de E . Dans ces conditions, une variation raisonnable de ν de ± 0.01 induit aussi une erreur de mesure de la valeur de E . Celle-ci reste cependant très inférieure aux erreurs de mesure qu'induisent les incertitudes sur la masse ou les dimensions de l'éprouvette.

Nanoindentation

Les essais de nanoindentation sont effectués par Ludovic Charleux au SIMaP-PM sur un nanoindenteur MTS type nanoXP. Une description détaillée du dispositif est présentée dans son manuscrit de thèse [Charleux 2006]. Une pointe conique en saphir est employée sur des échantillons polis jusqu'à l'étape $1/10\ \mu\text{m}$ (Voir partie II.1.2.2). Pour chaque condition, une dizaine d'essais sont réalisés sur l'échantillon et leur reproductibilité s'avère excellente.

Compression

Les essais de compression à température ambiante sont réalisés sur des éprouvettes cylindriques respectant le rapport $L/D \approx 1.5$. Généralement un diamètre de 4mm et une hauteur de 6mm sont utilisés. La découpe de ces éprouvettes est décrite dans la partie II.1.2.1. Le dispositif de compression, illustré par la Figure II-3, comprime les éprouvettes entre deux pastilles de carbure de tungstène, pour résister aux contraintes élevées, et permet de confiner les échantillons pour protéger des éclats éventuels. La hauteur minimum des échantillons qu'il est possible de d'utiliser avec ce dispositif est de 2mm. Ce dispositif est monté sur une machine d'essais Adamel DY26, équipée d'une cellule de force de 100kN, ou sur une MTS 4M, équipée d'une cellule de force de 20kN. La précision du capteur de déplacement de la DY 26 étant moins bonne que celle de la 4M, et produisant des courbes "crénelées" en déplacement, cette première machine d'essai

est rapidement abandonnée. Une vitesse de déformation de $5 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ est généralement employée.

Un échantillon cylindrique d'alumine, dont le comportement est supposé élastique parfait, est utilisé pour mesurer la rigidité de la machine d'essai. En fonction de la force appliquée, le déplacement supplémentaire causé par la rigidité de la machine est ainsi obtenu. Le déplacement réel de l'échantillon est alors calculé en retirant au déplacement total le déplacement de la machine. La déformation réelle $\varepsilon = -Ln(1 - \text{dép}/L_0)$ est alors calculée à l'aide du déplacement *dép* et de la hauteur initiale de l'échantillon L_0 , et permet d'obtenir une courbe contrainte/déformation réelle. La correction est donc réalisée après l'essai. Une fois corrigée, la pente des courbes de compression permet de mesurer un module d'Young en bon accord avec les mesures de GrindoSonic.

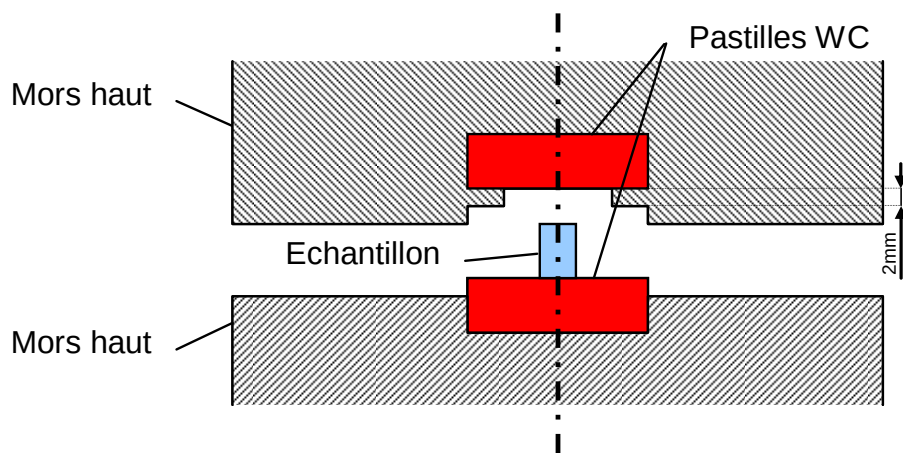


Figure II-3 Schéma du dispositif de compression à température ambiante

"Push-out"

La résistance des interfaces des barreaux co-extrudés, dont l'élaboration est présentée dans la partie VII.2, est testée à l'aide d'un dispositif conçu au laboratoire. Une représentation schématique est donnée par la Figure II-4. Une pastille co-extrudée est insérée dans le logement de 3mm de diamètre prévu dans la partie inférieure du dispositif. Directement en dessous, un trou débouchant de diamètre légèrement supérieur à celui de la fibre est percé. La partie supérieure sert de guide au "piston" qui est composé de la partie non coupante d'un foret en carbure de tungstène. Le diamètre du "piston" est pris à peine inférieur à celui de la fibre de verre, afin de n'appuyer que sur cette dernière, et en aucun cas directement sur l'enveloppe d'alliage. Les parties inférieure et supérieure sont refermées et l'ensemble est placé entre les mors de compression d'une machine d'essais mécanique. Un essai de "compression" est alors réalisé sur le "piston" avec une vitesse de déplacement de 10^{-3} mm/min .

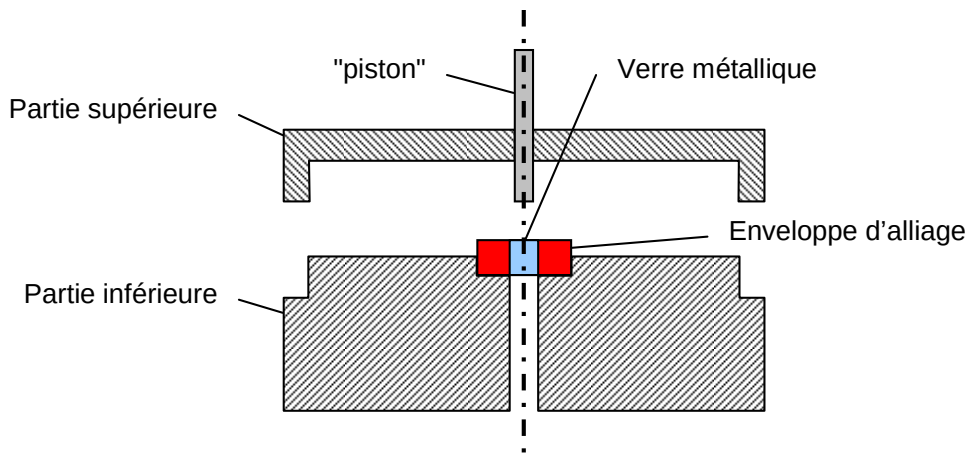


Figure II-4 Schéma en coupe du dispositif de "Push out" utilisé

II.2.2.2 A haute température

Compression

Les essais de compression à haute température sont réalisés sur la machine d'essais mécanique MTS 4M équipée d'un capteur de force de 20kN. Le chauffage est assuré par deux chaufferettes qui sont directement fixées sur les mors de compression (Figure II-5). Le dispositif a été développé par la société AET pour cette application spécifique et pour des températures de 100 à 500°C. Lorsque les deux chaufferettes commencent à s'emboîter, ce qui correspond à peu près à l'état de la Figure II-5, une "chambre" fermée est créée. Dans cette "chambre" de compression, de hauteur maximale proche de 14mm, la température est stable avec une précision inférieure au degré. La chauffe s'effectue à 20°C/min puis à 10°C/min sur les 20 derniers degrés. Une campagne d'étalonnage a permis de sélectionner les réglages du régulateur PID et de mesurer l'erreur statique pour les températures utilisées dans ce travail. Pour une température d'utilisation voisine de 150°C, les réglages suivants sont donc utilisés : $P = 5$ et $I = D = 0$. La température se stabilise alors à moins de 0.5°C en 5 à 6 minutes. La température finale est alors 2°C en dessous de la consigne. Il faut donc penser à programmer 2°C de plus.

La rigidité du dispositif est évaluée en effectuant un essai de compression mors contre mors. Le déplacement induit par la machine pour une force donnée est alors obtenu et permet de corriger les essais. Puisque la correction intervient après l'essai, les vitesses et les plages de déformation de chaque saut de vitesse peuvent être en réalité légèrement différentes de celles programmées. Ainsi, sur la Figure VI-4 par exemple, bien que les plages et les vitesses de déformations programmées soient identiques pour tous les essais, à la température la plus faible où les contraintes d'écoulement sont les plus fortes, on observe un décalage significatif vers les faibles déformations par rapport aux autres essais. Il en résulte, sur la Figure VI-5, que les points de mesures ne sont pas tout à fait situés aux valeurs de vitesses de déformation programmées.

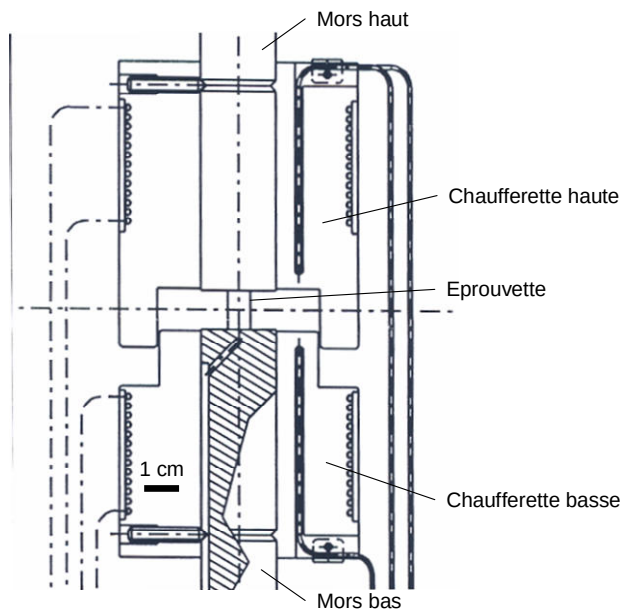


Figure II-5 Schéma du dispositif de compression à haute température

Cet exemple montre bien que la vitesse de déformation réelle des éprouvettes varie avec la force appliquée au système. Pour un essai à vitesse de déformation constante sur une grande plage de déformation, la surface de l'éprouvette augmente en cours d'essai. Même si la contrainte d'écoulement ne varie pas, la force nécessaire augmente donc en cours d'essai. En fonction des efforts mis en jeu, donc de la géométrie de l'éprouvette et de la contrainte d'écoulement, les vitesses de déformation réelles peuvent chuter grandement en cours d'essai. Il a donc été testé avec l'aide de Charles Josserond une modification du programme de pilotage de l'essai pour palier ce problème. Le déplacement causé par le dispositif pour une force donnée est modélisé par une série de polynômes. Ce déplacement est soustrait au déplacement total avant le traitement informatique qui asservit la vitesse de la traverse afin de respecter une vitesse de déformation constante. Ainsi les essais de la Figure VI-2 et Figure VI-3 sont réalisés avec ce programme modifié. Il est alors possible d'effectuer des essais à vitesse de déformation réelle constante sur une grande gamme de déformation.

Spectrométrie mécanique

Les essais de petite déformation à chaud ont été effectués au laboratoire MATEIS de l'INSA de Lyon avec l'aide de Jean-Marc Pelletier. Les échantillons, de dimensions $1.5 \times 2.1 \times 20$ mm environ, sont issus d'une plaque de 1.5 mm d'épaisseur obtenue par extrusion d'un barreau de 4 mm de diamètre. L'extrusion est menée à 150°C sur un temps total de 20 minutes et les échantillons sont caractérisés par DSC après extrusion (Le dispositif d'extrusion est décrit dans la partie II.3). Pour les essais de spectrométrie mécanique, une contrainte de cisaillement périodique $\tau = \tau_0 \sin(\omega t)$ de fréquence variable est appliquée sur les échantillons. La mesure de la déformation en phase avec la contrainte donne accès au module de stockage G' , qui caractérise la déformation élastique. La déformation en quadrature de phase avec la contrainte est reliée à la contribution visqueuse et donne accès aux valeurs de G'' , le module de perte. Dans une notation complexe, la somme de ces deux contributions est le module complexe $G = G' + iG''$. G' est donc aussi appelé partie réelle du module et G'' partie imaginaire. Enfin le

facteur de perte $\tan \delta = G''/G'$, avec δ l'angle de déphasage, correspond à l'énergie dissipée dans le matériau par des phénomènes viscoélastiques (une description du dispositif utilisé est donnée dans [Etienne et al. 1982]).

II.3 Mise en forme

Dispositif d'extrusion

Les essais d'extrusion et de co-extrusion sont réalisés dans un dispositif dédié aux verres métalliques massifs et avec l'aide de Gilles Boutet. Le dispositif est installé sur une machine d'essais mécaniques DY26 équipée d'une cellule de force de 100kN et est dimensionné pour résister à une force de 50kN sur le piston pour des températures jusqu'à 425°C environ. Sur le dispositif utilisé on notera que, si l'on souhaite dépasser les 20kN, les sélectionneurs de vitesses doivent être tous les deux positionnés sur leur rapport faible (0.1 et 0.01). Le cœur du système une fois démonté est présenté sur la Figure II-6, le système de chauffage venant autour. L'échantillon est placé dans la chambre supérieure qui est cylindrique de diamètre 7mm. Un piston plat vient appuyer sur l'échantillon qui est poussé à travers la filière d'extrusion. Différentes filières sont disponibles présentant toutes un angle d'extrusion de 45°. Pour la filière ronde, la plus employée dans ce travail, le diamètre de sortie est de 3mm. Un rapport d'extrusion R_e proche de 5.4 est donc obtenu, et la déformation équivalente $\varepsilon_{eq} = \ln(R_e)$ est donc de 1.7. Le système de chauffage, non visible sur la Figure II-6, est contrôlé par deux régulateurs asservis uniquement en proportionnel. Le temps de chauffe, pour une température finale de 150°C environ, est supérieur à une heure. Afin d'éviter de que l'échantillon soit soumis à ce traitement thermique conséquent, il n'est introduit dans la chambre supérieure qu'une fois le système chaud. Il s'écoule alors environ cinq minutes avant le début de l'extrusion.

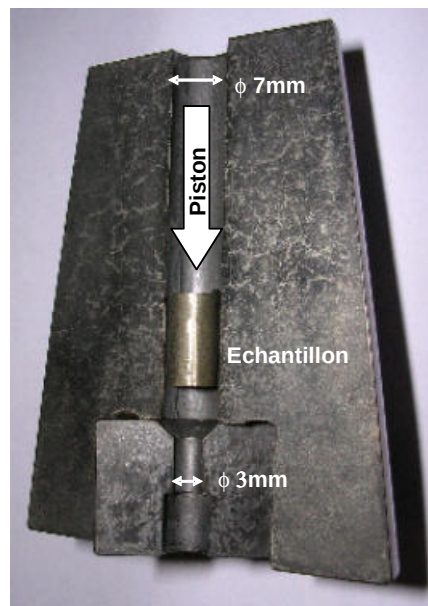


Figure II-6 Démontage filière d'extrusion utilisée

Emboutissage

Les essais d'emboutissage réalisés avec Benoit Moevus de la société TiTa Creuset sont conduits à l'intérieur du four de compression à haute température présenté page 57. Une matrice et un poinçon sont usinés pour pouvoir y être logés et permettre l'emboutissage de tôles de verre métallique. La Figure II-7 présente ainsi de manière schématique le dispositif employé qui présente un diamètre de 22mm sur 12mm de hauteur une fois fermé.

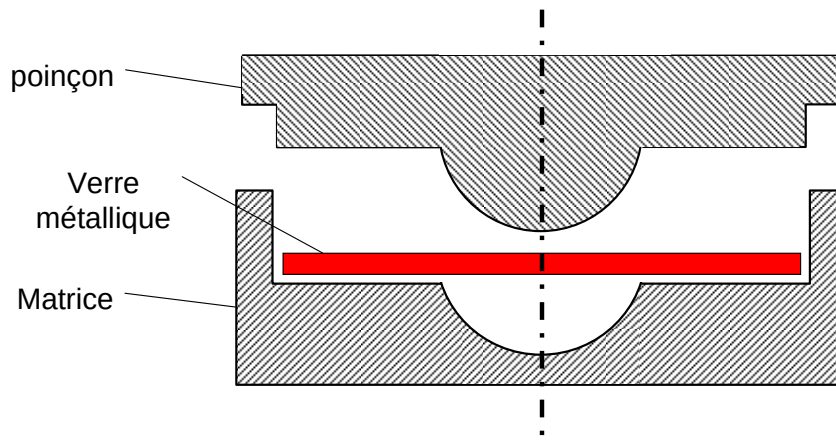


Figure II-7 Schéma en coupe du dispositif d'emboutissage utilisé

III Elaboration de verres métalliques massifs bases magnésium

III.1 Composition de référence

La première partie de ce chapitre présente la composition de référence choisie au début de ce travail, son élaboration et sa caractérisation structurale et thermodynamique dans l'état amorphe. Enfin les objectifs de recherche de nouvelles compositions sont exposés.

III.1.1 Choix et élaboration

L'élaboration réussie sous air d'un verre de composition $Mg_{65}Cu_{25}Gd_{10}$ a été rapportée juste avant le début de ce travail par Men et al. [Men et al. 2003-a]. Cette composition présente de nombreux avantages. Elle ne se compose que de trois éléments différents, elle peut être obtenue dans des dimensions intéressantes et son obtention sous air laisse penser qu'elle n'est pas très exigeante vis-à-vis de la présence d'oxydes. De plus, les analyses de DSC révèlent la présence majoritaire d'un seul grand pic de cristallisation, suggérant la production d'une seule espèce de cristallite, comme c'est le cas pour le verre $Mg_{60}Cu_{30}Y_{10}$ [Wolff et al. 2004]. Son élaboration et l'étude de sa cristallisation semblent donc aisées et cette composition nous servira de référence.

Après la pesée des trois métaux de départ, le cuivre et le gadolinium sont préalablement fondus ensemble. Le ratio de ces deux éléments étant proche d'un eutectique binaire, le composé Cu-Gd obtenu présente une température de fusion beaucoup plus modeste que celle des deux éléments purs. La fusion, dans une deuxième étape, avec le magnésium est donc facilitée. Le mélange est fondu plusieurs fois afin d'obtenir un alliage homogène de la composition souhaitée. Cet alliage est à nouveau porté au delà de sa température de fusion, et il est injecté sous pression d'argon dans un moule de cuivre refroidi par une circulation d'eau. Les détails techniques des différentes étapes d'élaboration sont présentés dans le chapitre précédent en partie II.1.1.



Figure III-1 Barreau de verre métallique $Mg_{65}Cu_{25}Gd_{10}$ obtenu par injection dans un moule de cuivre de diamètre 6mm

Lorsque l'injection est réussie, les barreaux obtenus sous forme amorphe sont généralement très rigides, brillants, présentant peu de manque matière et leur état de surface reflète bien celui du moule. Un exemple de pièce obtenue avec une lingotière de 6mm de diamètre est illustré par la Figure III-1. Lorsque le barreau obtenu n'est pas amorphe, il est souvent cassant et moins brillant.

Les barreaux obtenus par trempe sont ensuite découpés pour être analysés. Une rondelle de matière est prélevée dans la partie basse et dans la partie haute pour être analysée par diffraction de rayons X. La surface analysée ne présente pas de pics de diffraction indiquant l'absence d'ordre à longue distance. La bosse caractéristique de l'état amorphe est centrée sur $2\theta \approx 36.5^\circ$ suggérant un ordre à courte distance de longueur caractéristique $2.45\text{\AA}$. Cette analyse confirme l'état amorphe de l'échantillon (Figure III-2). L'injection de cet alliage dans une lingotière conique permet d'obtenir un spectre de diffraction amorphe jusqu'à des diamètres de 7mm donnant ainsi le D_c .

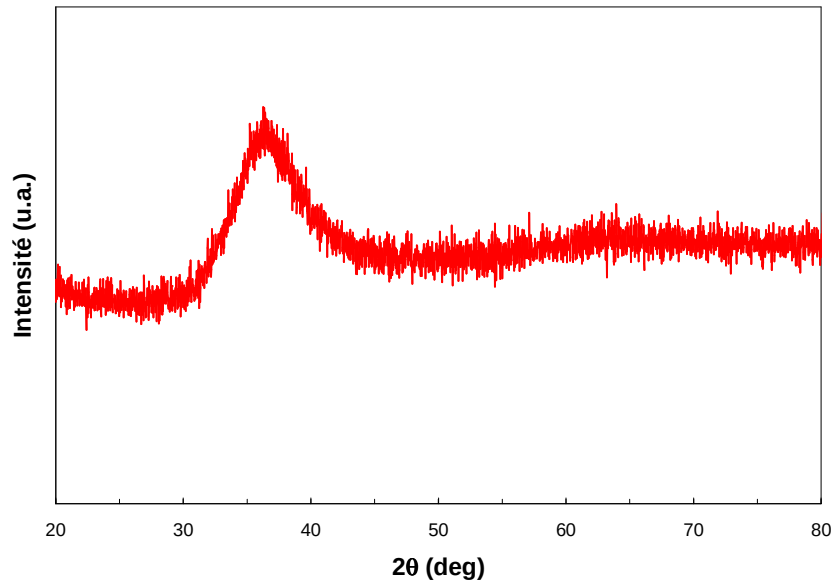


Figure III-2 Cliché de diffraction aux rayons X de la section d'un barreau de 6mm de diamètre de composition $Mg_{65}Cu_{25}Gd_{10}$

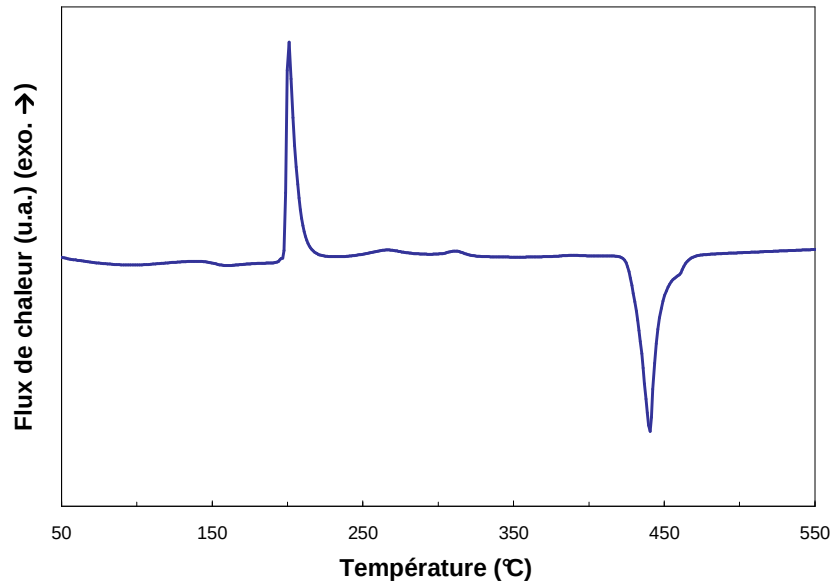
III.1.2 Températures caractéristiques et indices de GFA

Les températures caractéristiques de l'amorphe sont obtenues par DSC avec une vitesse de chauffe égale à 10K/min (Figure III-3). Le verre métallique $Mg_{65}Cu_{25}Gd_{10}$ présente un phénomène bien visible de transition vitreuse mesuré vers 144°C ¹ suivi par un domaine de liquide surfondu d'environ 55°C . Bien que le principal évènement de cristallisation se produise entre 199 et 210°C , on peut aussi noter deux petits pics vers 250 et 305°C . La fusion se produit entre 429 et 460°C . Ces données ainsi que le calcul de deux indices de GFA sont rassemblés dans le Tableau III-1.

T_g ($^\circ\text{C}$)	T_x ($^\circ\text{C}$)	ΔT ($^\circ\text{C}$)	T_s ($^\circ\text{C}$)	T_l ($^\circ\text{C}$)	T_{rg}	γ	D_c (mm)
144	199	55	429	460	0.569	0.410	7

Tableau III-1 Températures caractéristiques et indices de GFA mesurés à 10K/min pour le verre $Mg_{65}Cu_{25}Gd_{10}$

¹ Le point d'inflexion du phénomène endothermique est utilisé dans ce travail pour définir T_g .


 Figure III-3 Thermogramme à 10K/min du verre $Mg_{65}Cu_{25}Gd_{10}$

La comparaison directe de ces valeurs avec celles de la littérature reste délicate. D'une part, les vitesses de chauffe employées sont souvent différentes de celle présentée ci-dessus et sont plutôt comprises entre 20 et 40K/min. D'autre part, la façon de mesurer T_g (T_g^{onset} ou $T_g^{inflection}$ par exemple) varie aussi d'un auteur à l'autre et n'est parfois pas renseignée. Les valeurs de la littérature obtenues à 20K/min sont ainsi reprises dans le Tableau III-2 pour le verre $Mg_{65}Cu_{25}Gd_{10}$ et comparées aux valeurs obtenues sur notre échantillon.

Référence	Injection	T_g (°C)	T_x (°C)	T_s (°C)	T_l (°C)	γ
Ce travail	Sous Argon	146	210	435	465	0.417
[Xi et al. 2004]	Sous vide	140	210	442	478	0.415
[Xi et al. 2004]	Sous air	140	214	426	486	0.416
[Men et al. 2003-a]	Sous air	135	205	408	482	0.411

 Tableau III-2 Températures caractéristiques mesurées à 20K/min pour le verre $Mg_{65}Cu_{25}Gd_{10}$

Dans le Tableau III-2 la valeur du T_g est prise à T_g^{onset} pour nos mesures mais n'est pas renseignée dans les deux études comparatives. En supposant que cette même définition de T_g soit employée par Xi et al. et Men et al., il est alors possible de tenter une comparaison des valeurs. Ainsi dans des conditions d'injection assez proches, c'est-à-dire sous atmosphère neutre, nos valeurs de T_g et T_x sont encore très proches de celles de Xi et al. surtout si l'on prend en compte le fait que la mesure de notre T_g est sûrement légèrement surestimée². La dispersion des valeurs est plus accentuée pour T_s et T_l , mais on peut tout de même noter que les deux coulées injectées sous air présentent les valeurs de T_s les plus faibles et les valeurs de T_l les plus élevées. On peut alors mettre en avant l'influence de la présence d'oxygène, et éventuellement d'oxydes, sur le comportement à la fusion des verres obtenus. Les valeurs de γ obtenues dans ces conditions sont quand même relativement proches, excepté pour la dernière étude. On

² La vitesse de chauffe réelle au moment de T_g est légèrement plus forte que la consigne (Voir partie II.2.1).

s'aperçoit donc qu'il est assez difficile de comparer quantitativement ces mesures de GFA. Outre les différences lors de la mesure de ces indices, il est possible que des différences de conditions d'élaboration, non mentionnées par les différents auteurs, viennent perturber un peu plus cette comparaison.

III.1.3 Caractérisation structurale

III.1.3.1 Cristallites primaires et composition de la matrice

L'observation d'échantillons amorphes en microscopie électronique en transmission révèle la présence de quelques cristallites primaires noyées dans une matrice amorphe (Figure III-4). Elles sont cependant peu nombreuses et ne sont pas détectées par diffraction des rayons X. Par microscopie électronique à balayage, des oxydes sont visibles dispersés dans l'échantillon, et notamment des oxydes de gadolinium. Néanmoins, après calibration de l'équipement, des mesures quantitatives par EDX de la matrice donnent la composition moyenne suivante : $\text{Mg}_{65.6}\text{Cu}_{25.5}\text{Gd}_{9.0}$. Les valeurs moyennes mesurées sont très proches des valeurs théoriques visées, mais on remarque, quand même, un appauvrissement en gadolinium de l'ordre de 1% qui peut être expliqué par la présence d'oxyde de ce métal repéré dans la matrice. Enfin, les fluctuations de composition mesurées en 3 points différents de l'échantillon sont inférieures à 0.5 pour cent ce qui met en évidence une bonne homogénéité du verre élaboré.

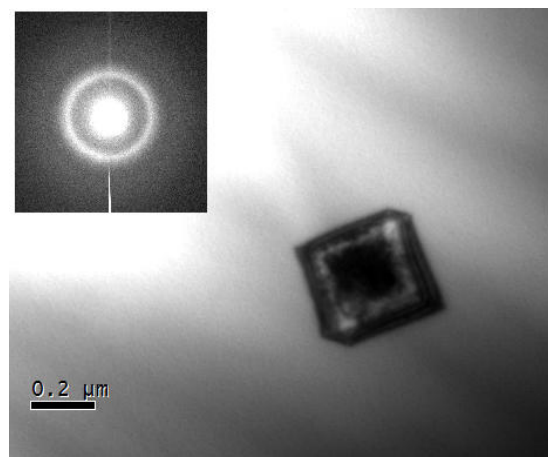


Figure III-4 Cristallite primaire et cliché de diffraction de la matrice obtenu par MET pour le verre $\text{Mg}_{65}\text{Cu}_{25}\text{Gd}_{10}$

III.1.3.2 Ordre local et relaxation

Le verre $\text{Mg}_{65}\text{Cu}_{25}\text{Gd}_{10}$, possédant une température de transition vitreuse basse, peut être amené à relaxer même à température ambiante (à 20°C $T(K)/T_g(K) \approx 0.7$). Sur un verre de la même composition, Yuan et al. suggèrent qu'un traitement de 3 minutes à 32°C permet la relaxation. Elle se manifeste par une perte de capacité de flexion de rubans et par la présence de zones ordonnées de quelques nanomètres révélées par MET à haute résolution [Yuan et al. 2005-b] et [Communication privée avec Yuan]. Sur nos échantillons, une mise en ordre locale similaire peut être observée après relaxation d'une heure à 50°C . Des zones plus ou moins ordonnées de quelques nanomètres de diamètre sont visibles en haute résolution et les anneaux diffus en diffraction ont tendance à se séparer en anneaux, révélant la mise en ordre (Figure III-5). Il faut

tout de même rester prudent sur ce dernier point puisque cette mise en ordre locale peut aussi être influencée par le procédé de préparation des lames minces de microscopie. Ainsi un doute subsiste quant à la nature amorphe ou nanocristalline du matériau du fait de la relaxation à température ambiante. Les échantillons sont donc conservés dès que possible dans un congélateur pour limiter cet effet.

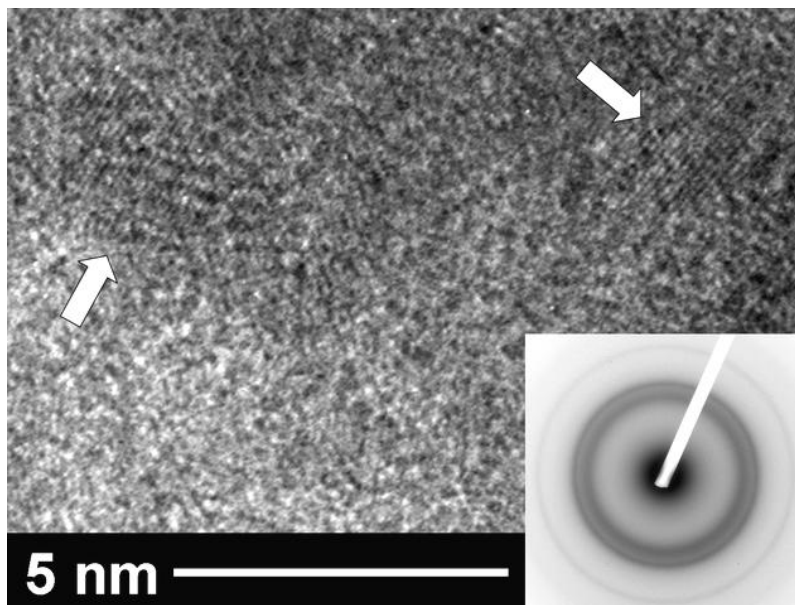


Figure III-5 Image haute résolution et cliché de diffraction correspondant d'un verre $Mg_{65}Cu_{25}Gd_{10}$ relaxé une heure à $50^{\circ}C$. Les zones cerclées révèlent une mise en ordre locale du verre

III.1.4 Bilan

Malgré la présence de cristallites primaires dans le verre et la probable mise en ordre locale par relaxation, les échantillons élaborés présentent toutes les caractéristiques de matériaux vitreux, aussi bien par diffraction, calorimétrie ou, comme exposé plus tard, du fait de leur comportement mécanique et vis-à-vis de la cristallisation. De plus, la matrice obtenue est homogène et de composition proche de celle désirée. Enfin, lorsqu'élaboré sous la forme de barreaux de 4 et 6 mm de diamètre, le verre $Mg_{65}Cu_{25}Gd_{10}$ donne des résultats quasiment identiques en diffraction de rayons X et en DSC. Le procédé d'obtention des verres métalliques semble donc fiable et reproductif et permettra d'étudier correctement l'effet des variations de composition de verres métalliques base magnésium.

III.2 Recherche de compositions

III.2.1 Objectifs

Après l'élaboration d'une composition de référence, un travail de recherche de nouvelles compositions est mené. L'objectif de cette étude est d'élaborer différents verres métalliques massifs base magnésium et d'observer l'effet de différentes modifications de la composition sur la capacité d'amorphisation. Trois objectifs d'amélioration peuvent être cités :

- L'augmentation des dimensions amorphes atteignables avec notre procédé : augmentation de D_c
- L'obtention de verres plus stables contre la cristallisation lors d'une mise en forme à l'état surfondu : augmentation de ΔT
- L'amélioration de la résistance à une éventuelle relaxation à température ambiante : augmentation de T_g

Différentes compositions sont élaborées dans une lingotière conique et des mesures de diffraction de rayons X permettent de déterminer le diamètre amorphe critique D_c de chaque composition³. En parallèle les propriétés thermiques des verres sont obtenues par DSC⁴ à 10K/min et permettent de confronter les indices de GFA au D_c . De manière assez surprenante, des mesures de DSC effectuées à différentes hauteurs du cône, mais dans la partie amorphe ne montrent pas de différences notables sur les valeurs des températures relevées. Cette observation est aussi rapportée par exemple par Park et al. sur une compositions Mg-Cu-Ag-Y [Park et al. 2001]. Les différences de cinétique de refroidissement engendrées par la géométrie du moule utilisé ne semblent donc pas perturber la mesure de températures caractéristiques et d'indices de GFA. Le paramètre γ sera préféré dans cette étude au paramètre T_{rg} puisqu'il semble mieux représenter la capacité d'amorphisation des verres métalliques base Mg [Z.P. Lu et al. 2003]. La combinaison des informations obtenues par RX et par DSC sert de guide dans la sélection des "meilleures" compositions dont les propriétés mécaniques seront caractérisées (Voir chapitre V Propriétés mécaniques à température ambiante).

III.2.2 Résultats expérimentaux

III.2.2.1 Variations dans le ternaire Mg-Cu-Gd

En partant de la composition $Mg_{65}Cu_{25}Gd_{10}$, une première recherche de nouvelles compositions est effectuée dans le ternaire initial. Une dizaine de compositions sont élaborées avec une teneur en Mg comprise entre 59 et 65.5, une teneur de Cu entre 24.5 et 31 et une teneur de Gd entre 9 et 11 % atomique. Deux d'entre elles retiennent l'attention du fait de leur $D_c \geq 8mm$ et de leur forte valeur du paramètre γ . Leurs spectres de diffraction comparés à la composition de référence sont donnés par la Figure III-6 a) et révèlent que la bosse amorphe est située pour les mêmes valeurs de 2θ .

³ Les spectres de diffraction aux rayons X de chaque composition sont donnés pour leur D_c respectif.

⁴ Les thermogrammes de DSC sont effectués sur une section de 4mm de diamètre, au bas de la lingotière conique.

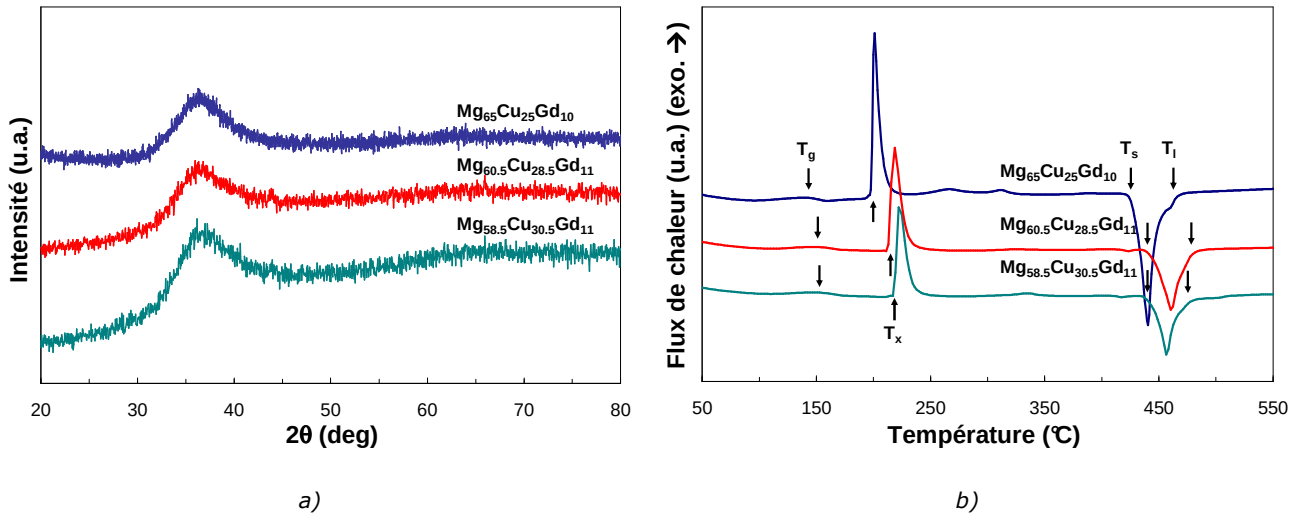


Figure III-6 a) Spectres de diffraction aux rayons X et b) thermogrammes de DSC à 10K/min pour trois verres métalliques de compositions Mg-Cu-Gd

Les diagrammes de DSC pour ces trois compositions sont présentés par la Figure III-6 b) et montrent tous trois un profil similaire : un T_g marqué, suivi d'un grand pic prépondérant de cristallisation, puis un unique événement de fusion. Les valeurs mesurées sont rassemblées sur le Tableau III-3 et montrent que, pour ces deux nouvelles compositions, l'augmentation légère de D_c est suivie par une augmentation de toutes les températures caractéristiques. L'augmentation de T_g , du ΔT et du paramètre γ confirme l'intérêt de ces deux composition. Le verre $Mg_{58.5}Cu_{30.5}Gd_{11}$ présentant des températures caractéristiques et des indices de GFA légèrement plus intéressants que le verre $Mg_{60.5}Cu_{28.5}Gd_{11}$, c'est cette composition qui est retenue pour la suite de l'étude. Il est intéressant de noter qu'après balayage de compositions dans le ternaire Mg-Cu-Y, le même ratio d'éléments est pointé par Ma et al. comme étant un optimum [Ma et al. 2005-a].

Composition	T_g (°C)	T_x (°C)	ΔT (°C)	T_s (°C)	T_l (°C)	γ	D_c
$Mg_{65}Cu_{25}Gd_{10}$	144	199	55	429	460	0.410	7
$Mg_{60.5}Cu_{28.5}Gd_{11}$	152	212	60	438	482	0.411	8
$Mg_{58.5}Cu_{30.5}Gd_{11}$	154	217	63	436	480	0.415	8

Tableau III-3 Températures caractéristiques mesurées par DSC à 10K/min pour trois verres métalliques de compositions Mg-Cu-Gd

III.2.2.2 Mélange de terres rares

A partir de la composition précédemment optimisée, $Mg_{58.5}Cu_{30.5}Gd_{11}$, l'effet d'une substitution partielle d'yttrium au gadolinium est étudié. Six compositions sont élaborées dans le système $Mg_{58.5}Cu_{30.5}Gd_{11-x}Y_x$ avec $x \in \{0;2;4;6;8;10\}$. Les trois compositions les moins riches en yttrium sont les seules à présenter un $D_c > 7mm$. Les spectres de diffraction aux rayons X de ces trois compositions montrent une bosse amorphe toujours située aux mêmes valeurs angulaires (Figure III-7 a)).

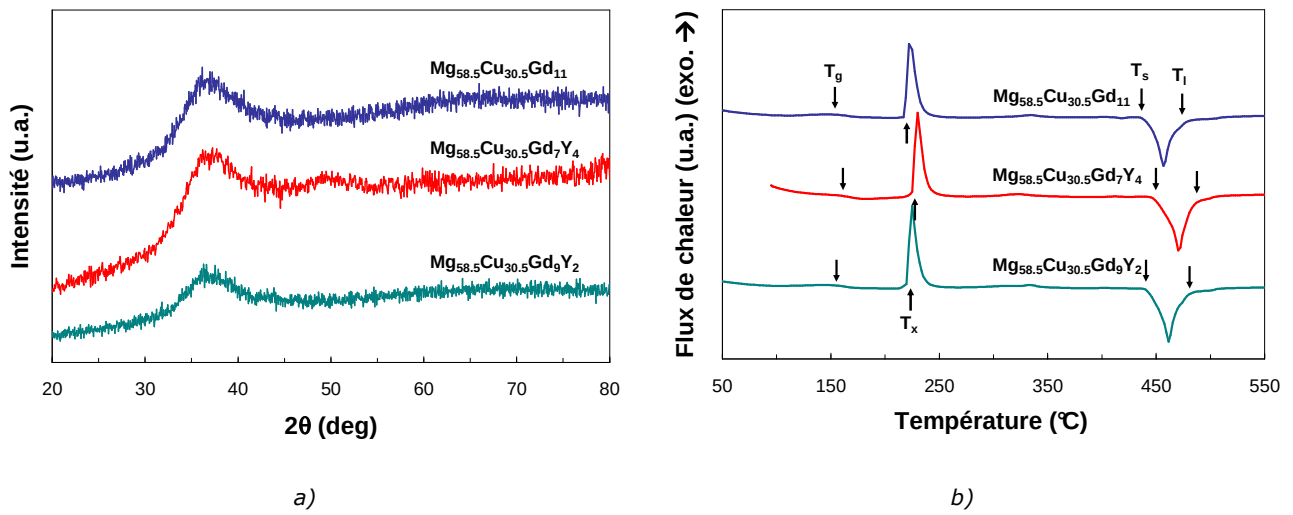


Figure III-7 a) Spectres de diffraction aux rayons X et b) thermogrammes de DSC à 10K/min pour trois verres métalliques de compositions Mg-Cu-Gd-Y

Les analyses de DSC de la Figure III-7 b) montrent, elles aussi, des profils similaires et les températures relevées sont rassemblées dans le Tableau III-4. Bien que la composition $Mg_{58.5}Cu_{30.5}Gd_9Y_2$ présente un T_g légèrement inférieur aux deux autres compositions, son ΔT et son γ élevés, associés à un D_c de 9mm, en font le meilleur candidat pour la poursuite de l'étude.

Composition	T_g (°C)	T_x (°C)	ΔT (°C)	T_s (°C)	T_l (°C)	γ	D_c
$Mg_{58.5}Cu_{30.5}Gd_{11}$	154	217	63	436	480	0.415	8
$Mg_{58.5}Cu_{30.5}Gd_7Y_4$	161	225	64	446	488	0.417	9
$Mg_{58.5}Cu_{30.5}Gd_9Y_2$	152	221	69	439	483	0.418	9

Tableau III-4 Températures caractéristiques mesurées par DSC à 10K/min pour trois verres métalliques de compositions Mg-Cu-Gd-Y

III.2.2.3 Substitution d'un cinquième élément

La substitution partielle d'un cinquième élément à la fois sur le site du Mg et du Cu est réalisée à partir du verre de composition $Mg_{58.5}Cu_{30.5}Gd_9Y_2$. Trois éléments sont choisis, l'argent et le zinc pour leurs tendances à améliorer la capacité d'amorphisation des alliages, et le fer qui peut, dans certains cas améliorer les propriétés mécaniques des amorphes élaborés (Voir partie I.1.2.1 et I.3.1.3). Les trois compositions élaborées sont donc $Mg_{56.5}Cu_{29.5}X_3Gd_9Y_2$ avec $X \in \{Ag, Zn, Fe\}$. Les spectres de diffraction aux rayons X révélant l'état amorphe de ces trois verres métalliques sont présentés sur la Figure III-8 a). Avec les trois compositions, des verres massifs sont obtenus mais l'ajout d'un cinquième élément est différent suivant la nature chimique de celui-ci. Ainsi l'ajout de 3% d'Ag laisse inchangé le D_c alors que l'ajout de Fe et surtout de Zn fait baisser le D_c à 8 puis 7mm.

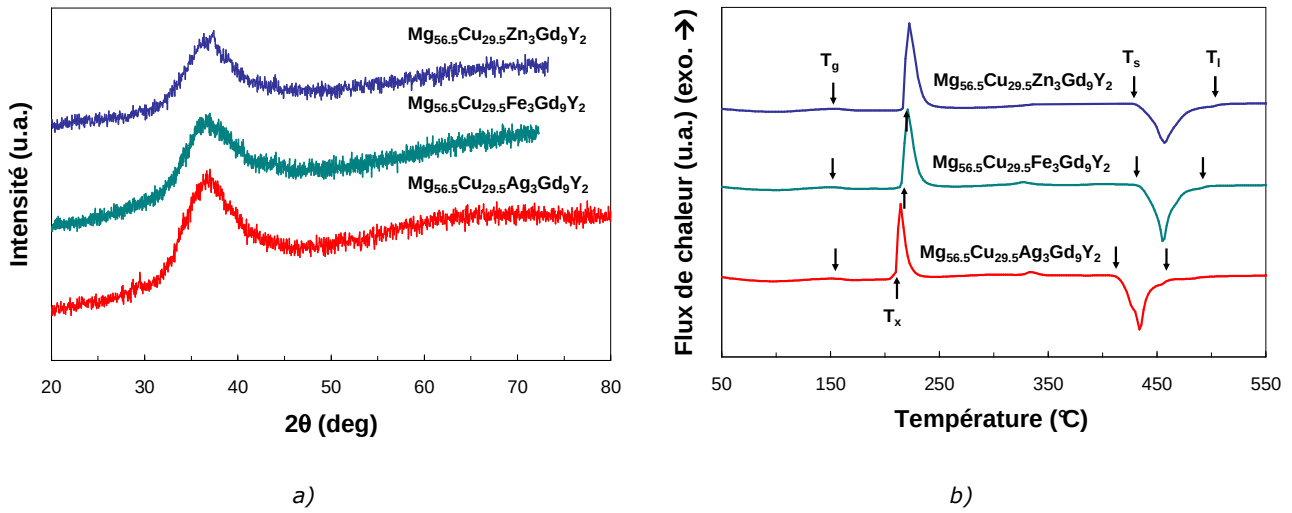


Figure III-8 a) Spectres de diffraction aux rayons X et b) thermogrammes de DSC à 10K/min pour trois verres métalliques de compositions $Mg_{56.5}Cu_{30.5}Gd_9Y_2 + 3 \%$ (Zn, Fe, Ag)

De nouveau, l'allure des thermogrammes obtenus par DSC est présentée par la Figure III-8 b) et reste similaire pour les trois compositions. Les valeurs numériques mesurées sont reprises dans le Tableau III-5. La substitution de Zn dans la structure fait légèrement chuter le ΔT et étale le pic de fusion, entraînant une baisse coordonnée du γ et du D_c et rendant cette composition moins intéressante. L'introduction de Fe conduit aux mêmes effets, mais dans des proportions moindres. On peut tout de même noter que, dans notre étude, l'introduction de Fe semble bien s'effectuer par "substitution" : un verre différent, complètement amorphe, est obtenu. Au contraire, lors de l'ajout de Fe dans un verre Mg-Cu-Ni-Zn-Ag-Y par Ma et al., cet élément ne se mélange pas à la structure amorphe et forme ainsi un composite : on observe des dendrites de Fe dispersées dans une matrice amorphe identique au verre sans Fe [Ma et al. 2003-a]. Enfin la substitution d'Ag dans le verre $Mg_{58.5}Cu_{30.5}Gd_9Y_2$ conduit à une forte réduction du ΔT mais aussi à une diminution des températures de fusion. Le même effet sur ces températures caractéristiques est aussi observé par Park et al. sur un verre Mg-Cu-Ag-Y [Park et al. 2001]. La baisse de γ reste modérée et n'affecte pas le D_c .

Composition	T_g (°C)	T_x (°C)	ΔT (°C)	T_s (°C)	T_l (°C)	γ	D_c
$Mg_{58.5}Cu_{30.5}Gd_9Y_2$	152	221	69	439	483	0.418	9
$Mg_{56.5}Cu_{29.5}Zn_3Gd_9Y_2$	154	215	61	429	506	0.405	7
$Mg_{56.5}Cu_{29.5}Fe_3Gd_9Y_2$	151	213	62	431	495	0.408	8
$Mg_{56.5}Cu_{29.5}Ag_3Gd_9Y_2$	153	209	56	413	461	0.416	9

Tableau III-5 Températures caractéristiques mesurées par DSC à 10K/min pour trois verres métalliques de compositions $Mg_{56.5}Cu_{30.5}Gd_9Y_2 + 3 \%$ (Zn, Fe, Ag)

Pour les quatre compositions du Tableau III-5, une fois de plus, la variation de D_c en fonction de la composition suit la même tendance que la variation du paramètre γ . La comparaison avec les valeurs de D_c et γ obtenues au début de cette recherche de composition est par contre plus délicate. Ainsi le verre $Mg_{65}Cu_{25}Gd_{10}$ présente, par exemple, un γ supérieur à celui du verre $Mg_{56.5}Cu_{29.5}Fe_3Gd_9Y_2$ mais un D_c plus faible. La confrontation directe de ces paramètres est, peut

être, à limiter à la comparaison de verres de compositions peu éloignées. Dans le système Mg-Cu-TR (TR = Terre Rare ici Gd ou Y) cette approche semble correctement fonctionner mais perdre de sa force lors de l'ajout d'un élément de composition chimique différent comme Zn, Fe ou Ag.

III.2.3 Critères de formation d'une phase amorphe

III.2.3.1 Critères issus de la DSC : ΔT et γ

Les différentes élaborations présentées précédemment mettent en évidence des différences de capacité d'amorphisation en fonction de la composition. D'autres compositions élaborées dans les mêmes conditions et sur le même matériel, présentant notamment des D_c inférieurs à 7mm, sont ajoutées à cette étude afin d'en élargir le domaine [Soubeyroux et al. 2007-a] et [Soubeyroux et al. 2007-b]. Les différents diamètres critiques obtenus pour ces seize compositions sont alors tracés en fonction de ΔT sur la Figure III-9 a) et en fonction de γ sur la Figure III-9 b). On remarque alors, comme déjà proposé par Lu et al., que le critère de GFA γ est bien plus adapté que le ΔT pour décrire les capacités d'amorphisation des verres métalliques base Mg [Z.P. Lu et al. 2002] et [Z.P. Lu et al. 2003]. C'est donc ce paramètre γ qu'il sera judicieux d'utiliser pour comparer les capacités d'amorphisation de deux verres métalliques base Mg. Malheureusement cet indice de capacité d'amorphisation n'a aucun caractère prédictif puisqu'il s'appuie sur la mesure des propriétés du verre obtenu.

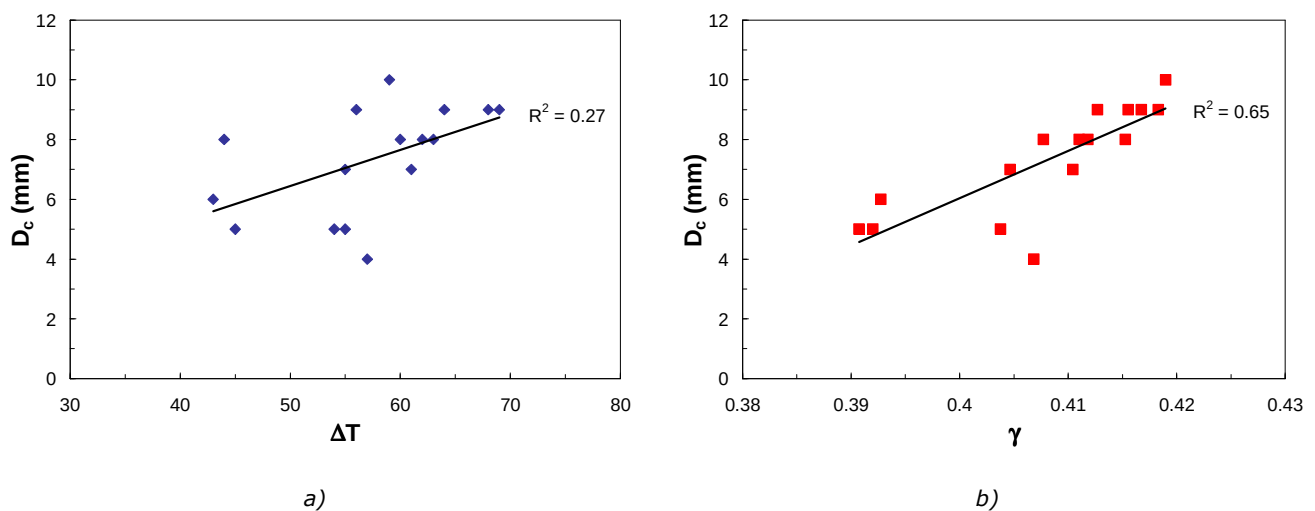


Figure III-9 Diamètre critique D_c pour des verres métalliques base Mg en fonction de a) ΔT et b) γ

III.2.3.2 Vers une approche prédictive ?

Différents critères prédictifs de formation de phases amorphes massives existent et sont présentés brièvement dans la partie I.1.2.2 Critères de formation. Nous essayons ici d'appliquer la démarche de Fang et al. aux compositions que nous avons élaborées [Fang et al. 2003]. Cette approche est choisie parce qu'elle doit permettre de calculer des indices classiques de GFA comme le ΔT pour des verres bases Mg et aussi parce que sa mise en application est relativement simple. Deux paramètres sont définis par les auteurs, paramètres basés sur la

différence de rayons atomiques δ et d'électronégativité Δx des éléments constituant le système. Leur formulation est la suivante :

$$\delta = \sqrt{\sum_{i=1}^n C_i \cdot (1 - r_i / \bar{r})^2} \quad (III-1)$$

$$\Delta x = \sqrt{\sum_{i=1}^n C_i \cdot (x_i - \bar{x})^2} \quad (III-2)$$

C_i est le pourcentage atomique de l'élément i dans la composition, n le nombre d'éléments, x_i l'électronégativité de Pauling et r_i le rayon de covalence de l'élément i et enfin $\bar{x}$ et $\bar{r}$ les moyennes arithmétiques de x_i et r_i . Le paramètre de différence de rayons atomique δ constitue un critère géométrique de frein à la formation d'une phase cristallisée et reflète directement la deuxième loi empirique de Inoue. La différence d'électronégativité reflète la nature des liaisons atomiques entre les différents éléments et leur prédisposition, par exemple, à former des solutions solides ou des composés définis. Ce critère Δx fait donc écho à la troisième loi empirique de Inoue concernant les enthalpies de mélange⁵.

Fang et al. proposent une expression du ΔT directement proportionnelle à ces deux paramètres : $\Delta T = a_0 + a_1 \Delta x + a_2 \delta$. Pour un grand nombre de compositions issues de la littérature, essentiellement ternaires, des ΔT sont calculés par cette loi. Les trois coefficients a_0 , a_1 et a_2 sont alors ajustés par régression linéaire des ΔT expérimentaux et calculés. Les coefficients ainsi obtenus montrent alors que les compositions les plus intéressantes se situent pour des valeurs de Δx et δ , toutes les deux, les plus grandes possibles.

Les paramètres Δx et δ des compositions élaborées dans ce travail, et présentées précédemment, sont calculés suivant la procédure de Fang et al.. Les mêmes compositions venues enrichir les données de la Figure III-9 sont aussi ajoutées à cette étude pour permettre de la réaliser sur des compositions présentant des D_c de 4 à 10mm. Toutes ces compositions sont alors placées dans un plan (Δx ; δ) et repérées en fonction de leur D_c sur la Figure III-10.

On remarque alors que les compositions présentant les D_c les plus importants ne se situent pas nécessairement dans le coin supérieur droit du graphique, là où les valeurs de Δx et δ sont les plus élevées, mais plutôt dans une région proche de $\Delta x \approx 0.325$ et $\delta \approx 0.075$. Les paramètres de GFA γ et ΔT suivent assez correctement cette tendance et l'on retrouve les valeurs les plus élevées de ces paramètres dans la même zone optimale de Δx et δ . Cette observation est donc en contradiction avec les conclusions de Fang et al. pour qui la maximisation des paramètres Δx et δ doit amener à une amélioration des paramètres de GFA, et donc amener à l'obtention de phases amorphes avec des D_c plus importants. On peut tout de même noter que les compositions utilisées par Fang et al. présentent des ΔT compris entre 10 et 50°C, alors que ceux de notre étude sont plutôt de l'ordre de 40 à 70°C. Les conclusions sont alors peut être différentes lorsque formulées à partir de compositions présentant des gammes de ΔT différentes.

⁵ On peut aussi noter que le modèle de Miedema couramment utilisé propose le calcul d'enthalpies de mélange à partir des électronégativités des éléments reliant ainsi ces deux critères.

III.3 Bilan

Un verre de composition de référence $\text{Mg}_{65}\text{Cu}_{25}\text{Gd}_{10}$ a été élaboré sous la forme de barreaux de diamètres inférieurs ou égaux à 7mm. Bien que des oxydes existent dans la structure et que de la relaxation prenne place dans ce verre, il possède les propriétés thermodynamiques d'un verre. De plus la composition réelle du verre élaboré est très proche de la composition théorique. Tout cela valide, de manière globale, notre méthode d'élaboration et de caractérisation des verres métalliques produits.

Plusieurs séries de nouvelles compositions ont été élaborées qui permettent d'augmenter les capacités d'amorphisation de la composition de référence. Ces compositions présentent aussi un T_g et un ΔT plus élevés, ce qui devrait leur permettre de lutter plus efficacement contre la relaxation à température ambiante et contre la cristallisation, lors d'essais de mise en forme dans le domaine de liquide surfondu⁶. L'indice de GFA utilisé, γ , reste, sur toute la gamme présentée, en bon accord avec le diamètre critique mesuré D_c . Il est aussi intéressant de noter que toutes ces compositions présentent, sur leurs thermogrammes de DSC une cristallisation essentiellement mono-pic. L'analyse prédictive de capacité d'amorphisation basée sur les travaux de Fang et al. semble pouvoir décrire de manière satisfaisante les résultats obtenus expérimentalement mais sans parvenir à différencier proprement les compositions les plus intéressantes de cette étude.

Les compositions dont les propriétés mécaniques seront testées dans le chapitre V Propriétés mécaniques à température ambiante, et qui ont été élaborées dans cette partie du travail, sont récapitulées ainsi que leurs propriétés thermiques dans le Tableau III-6.

Composition	T_g (°C)	ΔT (°C)	γ	D_c
$\text{Mg}_{65}\text{Cu}_{25}\text{Gd}_{10}$	144	55	0.4104	7
$\text{Mg}_{60.5}\text{Cu}_{28.5}\text{Gd}_{11}$	152	60	0.4110	8
$\text{Mg}_{58.5}\text{Cu}_{30.5}\text{Gd}_{11}$	154	63	0.4153	8
$\text{Mg}_{58.5}\text{Cu}_{30.5}\text{Gd}_7\text{Y}_4$	161	64	0.4167	9
$\text{Mg}_{58.5}\text{Cu}_{30.5}\text{Gd}_9\text{Y}_2$	152	69	0.4183	9
$\text{Mg}_{56.5}\text{Cu}_{29.5}\text{Zn}_3\text{Gd}_9\text{Y}_2$	154	61	0.405	7
$\text{Mg}_{56.5}\text{Cu}_{29.5}\text{Fe}_3\text{Gd}_9\text{Y}_2$	151	62	0.408	8
$\text{Mg}_{56.5}\text{Cu}_{29.5}\text{Ag}_3\text{Gd}_9\text{Y}_2$	153	56	0.416	9

Tableau III-6 Résumé des compositions élaborées et étudiées dans ce chapitre

⁶ Des compositions plus intéressantes que celle de référence, $\text{Mg}_{65}\text{Cu}_{25}\text{Gd}_{10}$, sont mises en évidence dans cette étude. Cependant, la présentation des différents chapitres ne suit pas l'ordre chronologique des travaux réalisés pendant cette thèse. Ainsi, c'est essentiellement la composition $\text{Mg}_{65}\text{Cu}_{25}\text{Gd}_{10}$ qui est étudiée dans la suite de ce manuscrit et en particulier lorsqu'il est question de cristallisation et d'états partiellement cristallisés.

IV Etude de la cristallisation

IV.1 Introduction

Lorsqu'un verre métallique est maintenu dans son domaine de liquide surfondu, du fait de son état hors d'équilibre, une cristallisation peut prendre place. Pour des temps de traitement thermique suffisamment longs, les spectres de diffraction de rayons X montrent alors la présence de pics de diffraction qui révèlent l'existence d'une quantité non négligeable de cristallites dans le verre. On comprend bien alors que le composite verre/cristallites formé peut avoir un comportement mécanique différent du verre initial. L'étude de la cristallisation est donc d'une importance primordiale.

Le thermogramme du verre $\text{Mg}_{65}\text{Cu}_{25}\text{Gd}_{10}$ de la Figure IV-1 montre, au delà de son principal pic de cristallisation, deux autres faibles événements exothermiques (vers 270 et 310°C). Lorsque le verre est chauffé jusqu'à une température de 240°C, puis immédiatement refroidi, seul le premier pic de cristallisation est consommé. Dans cet état de traitement, en plus des pics de diffraction, le spectre X montre clairement la présence d'une phase amorphe résiduelle. Un traitement à 380°C permet la transformation de ces deux autres pics de cristallisation et le spectre de diffraction X montre l'apparition de nouvelles espèces (Voir partie IV.3.5 Poursuite de la cristallisation). Le verre $\text{Mg}_{65}\text{Cu}_{25}\text{Gd}_{10}$ cristallise donc en plusieurs étapes. Il est possible de permettre à la cristallisation liée au premier pic de prendre place lors de traitements isothermes dans le domaine de liquide surfondu. On comprend bien alors que la transformation dans cette gamme de température ne conduit pas à une cristallisation totale du verre. Lorsque la réaction est terminée, il subsiste une phase amorphe dans le matériau, on parle alors de cristallisation partielle.

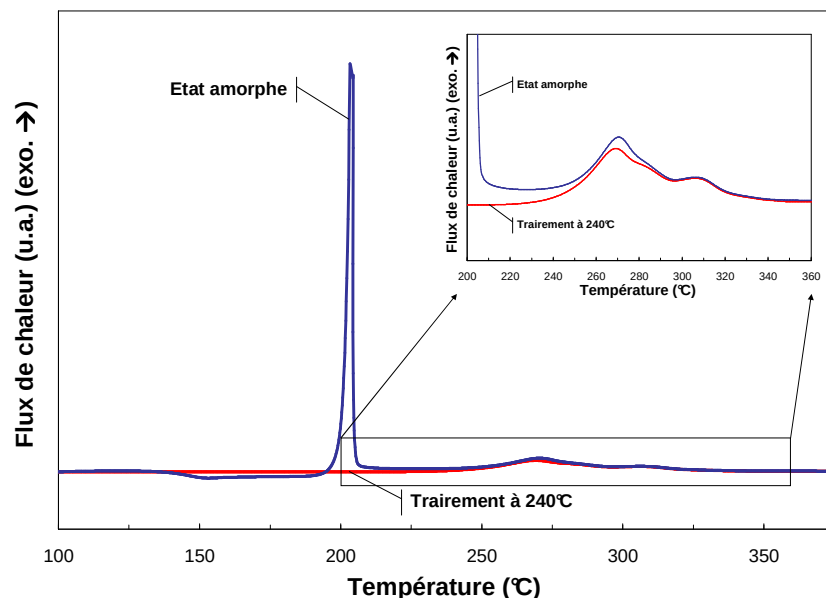


Figure IV-1 Thermogramme à 10K/min pour le verre $\text{Mg}_{65}\text{Cu}_{25}\text{Gd}_{10}$ dans l'état amorphe et après traitement thermique

Ce chapitre de thèse présente l'étude de la cristallisation partielle du verre $\text{Mg}_{65}\text{Cu}_{25}\text{Gd}_{10}$ par isothermes dans son domaine de liquide surfondu. Seront abordés plus particulièrement les cinétiques de cristallisation, la nature et la morphologie des espèces formées, la fraction volumique de cristallites et l'évolution possible de la matrice résiduelle.

IV.2 Stabilité thermique

IV.2.1 Mesure de la fraction transformée

L'étude de la cristallisation du verre $Mg_{65}Cu_{25}Gd_{10}$ est menée à l'aide d'expériences de DSC isothermes. Pour l'échantillon étudié¹, après une vingtaine de minutes à 165°C, on mesure un flux de chaleur exothermique qui se prolonge pendant une cinquantaine de minutes (Figure IV-2). On mesure alors classiquement l'avancée au cours du temps de cette transformation par l'intégration du flux de chaleur. Ainsi à partir du flux de chaleur $H(t)$ la fraction transformée $F_T(t)$ au temps t est donnée par la relation suivante :

$$F_T(t) = \frac{\int_0^t H(t)dt}{\int_0^\infty H(t)dt} \quad (IV-1)$$

Le tracé de la fraction transformée F_T peut être superposé au flux de chaleur mesurée lors de l'isotherme (Figure IV-2). $F_T = 0$ au début de la réaction et $F_T = 1$ lorsque la transformation est finie. Lorsque $F_T = 1$, le verre a terminé cette étape de cristallisation partielle mais ne présente pas une structure totalement cristallisée. Ainsi F_T ne représente en aucun cas une mesure de fraction volumique et servira par la suite à caractériser l'état d'avancement de la réaction de cristallisation étudiée ici. On peut remarquer qu'au maximum de la courbe de DSC la fraction transformée est proche de $F_T = 0.7$, ce qui met en avant la légère dissymétrie de ce pic de cristallisation.

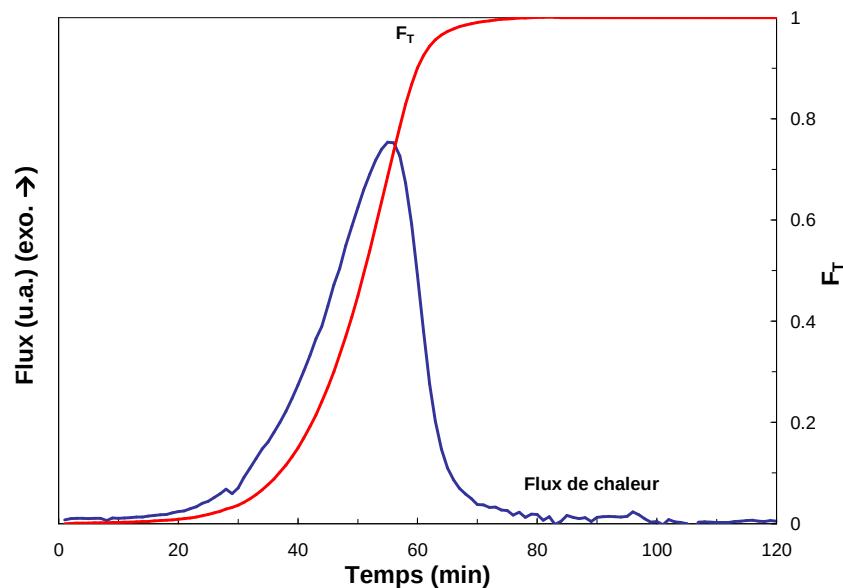


Figure IV-2 Thermogramme isotherme à 165°C du verre $Mg_{65}Cu_{25}Gd_{10}$ et fraction transformée F_T correspondante

¹ Des fluctuations de temps d'incubation et de durée de cristallisation entre différents échantillons de même composition mais issus de coulées différentes existent. Voir "IV.2.2.1 Dispersions".

IV.2.2 Cinétiques de cristallisation

IV.2.2.1 Dispersions

Pour la même température de traitement de 165°C, d'autres isothermes sont menées sur des échantillons issus de coulées différentes. Une dispersion importante est alors mesurée pour les cinétiques de cristallisation des différents lots de verres métalliques qui ont été élaborés pendant ce travail. Alors que les températures comme T_g ou T_x varient de moins de 1°C entre deux lots de verre de même composition, lorsque mesurées dans les mêmes conditions et sur le même appareil, les cinétiques de cristallisation peuvent être différentes. La Figure IV-3 a) montre ainsi la fraction transformée de deux échantillons, issus de deux coulées différentes, lors d'une isotherme effectuée à 165°C dans les mêmes conditions. L'échantillon 1 commence à cristalliser vers 30 minutes et achève sa transformation un peu après la 80^{ème} minute. L'échantillon 2 présente à la même température une cinétique plus lente : il commence à cristalliser vers la 40^{ème} minute et termine au bout de 110 minutes. La Figure IV-3 b) présente la durée de cette réaction en fonction du temps d'incubation avant transformation à 165°C². D'une manière générale, sur l'ensemble des coulées de $Mg_{65}Cu_{25}Gd_{10}$ testées à la même température de 165°C à l'aide du même appareil, il apparaît que les échantillons qui présentent un temps d'incubation faible présentent aussi une cinétique de cristallisation plus rapide.

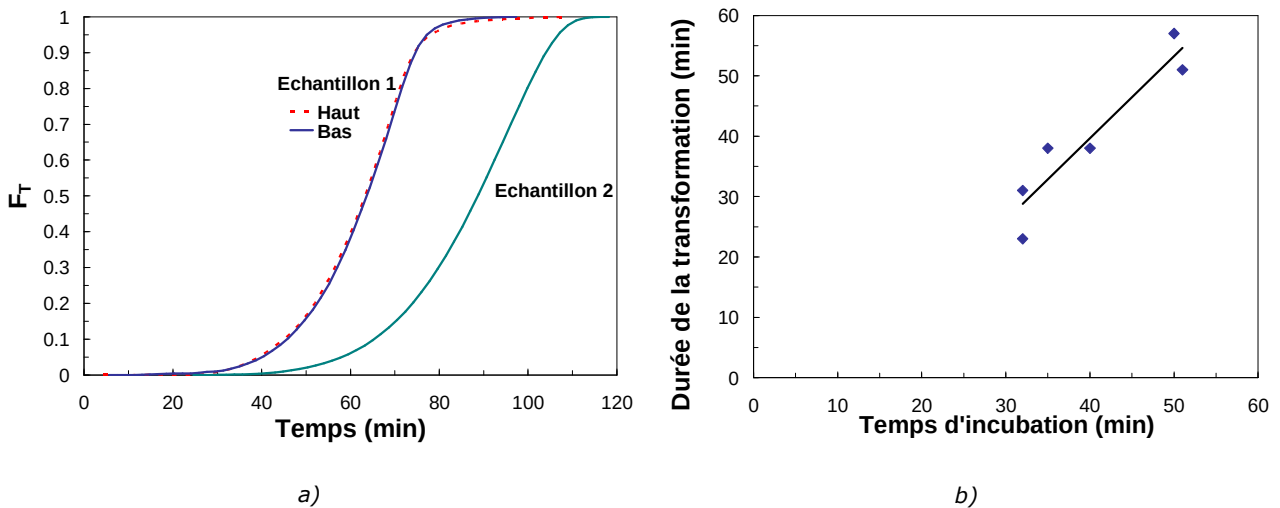


Figure IV-3 a) Comparaison des cinétiques de cristallisation de deux échantillons et b) temps final de la transformation en fonction du temps d'incubation lors de la cristallisation à 165°C d'échantillons du verre $Mg_{65}Cu_{25}Gd_{10}$ issus de coulées différentes

En revanche, la cinétique de cristallisation au sein d'un même barreau est la même quel que soit le point de mesure. Les courbes de fraction transformée en fonction du temps, mesurées entre le haut et le bas d'un barreau de verre métallique, se superposent généralement bien comme le montre la Figure IV-3. L'écart maximum entre les deux courbes a été mesuré à 3 minutes sur un échantillon cristallisant sur une plage de temps d'une heure.

² Le temps d'incubation est pris lorsque $F_T = 0.05$ et le temps de fin de transformation lorsque $F_T = 0.95$

Du fait de ces dispersions de cinétiques de cristallisation à une même température, deux précautions sont prises pour la suite de l'étude. Premièrement une DSC isotherme à 165°C est réalisée sur chaque coulée de verre dont les échantillons sont amenés à être partiellement cristallisés. Deuxièmement, toutes les comparaisons quantitatives entre des échantillons partiellement cristallisés sont effectuées sur une seule et même coulée.

IV.2.2.2 Dépendance à la température

Pour une gamme de température allant de 145°C à 170°C (T_g à $T_g + 25$ °C), des mesures isothermes par DSC ont été effectuées sur des échantillons issus du même barreau (Figure IV-4 a)). Le calcul de F_T en fonction de différents temps de maintien pour ces cinq températures est représenté par la Figure IV-4 b) et montre que la cinétique de la réaction est extrêmement dépendante de la température. A 170°C, la réaction démarre au bout d'une dizaine de minutes et elle est terminée après 35 minutes, alors qu'à 145°C, le phénomène s'étale entre 6 et 12 heures de traitement.

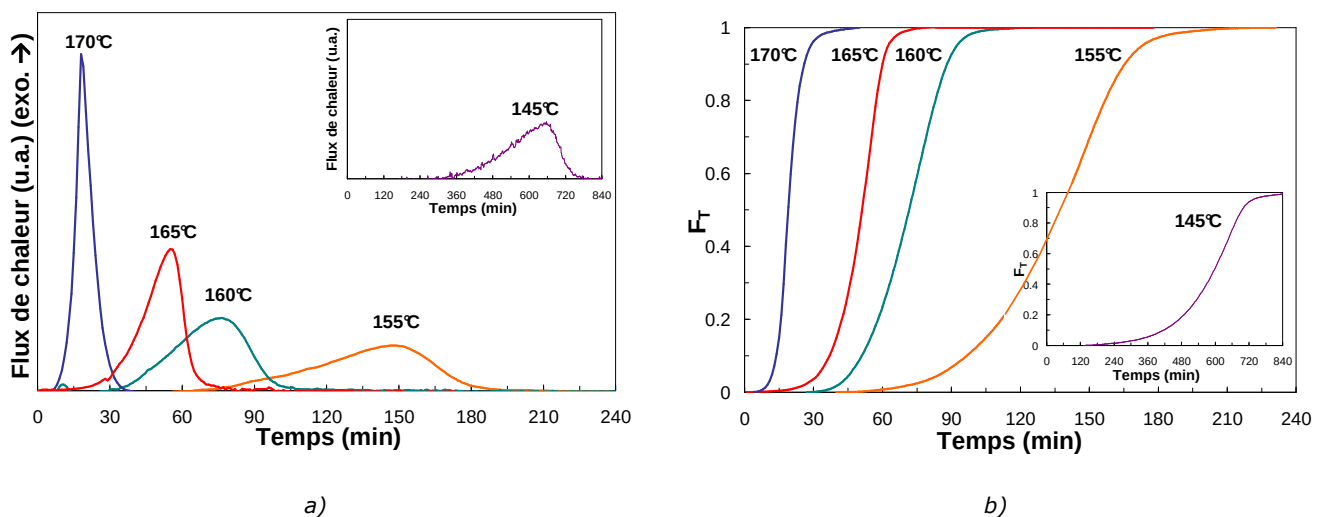


Figure IV-4 a) Thermogrammes isothermes à différentes températures et b) fractions transformées F_T correspondantes pour le verre $Mg_{65}Cu_{25}Gd_{10}$

Il est alors intéressant de tracer un pseudo diagramme TTT à l'aide des temps d'incubation et de fin de transformation mesurés en fonction de la température. La Figure IV-5 permet ainsi de connaître la plage de stabilité et de transformation du verre $Mg_{65}Cu_{25}Gd_{10}$ en fonction de la température. Ce diagramme sera utile pour la recherche d'une fenêtre expérimentale lors de la mise en forme à chaud du verre, afin d'éviter ou de provoquer une cristallisation pendant la déformation.

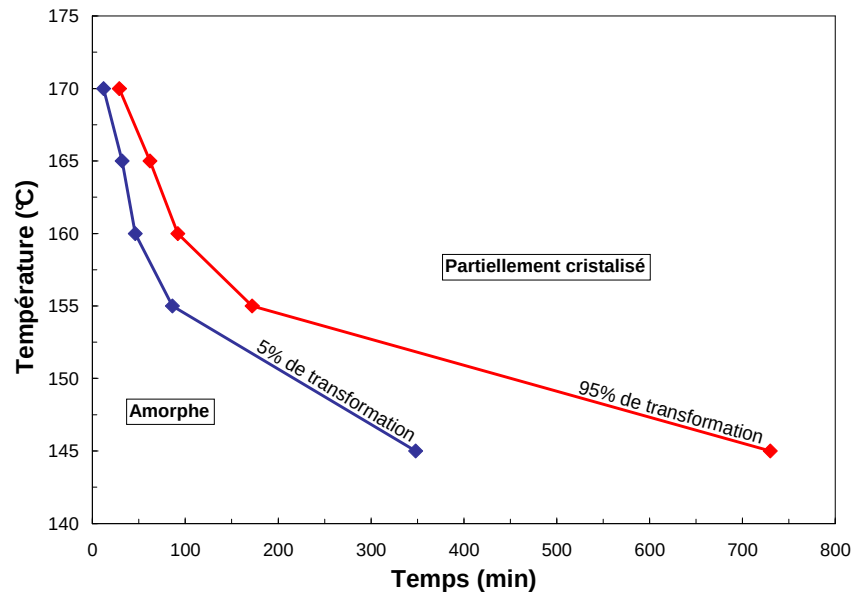


Figure IV-5 Pseudo diagramme TTT du verre $Mg_{65}Cu_{25}Gd_{10}$

Pour le verre $Mg_{60}Cu_{30}Y_{10}$, Pryds et al. rapportent le même type de tracé de pseudo diagramme TTT d'allure générale similaire mais effectué sur une plage de températures plus élevées allant de 165 à 180°C [Pryds 2004]. A 165°C, Pryds et al. observent le début de la cristallisation du $Mg_{60}Cu_{30}Y_{10}$ après 35 minutes de maintien environ, soit très proche des 32 minutes obtenues sur le $Mg_{65}Cu_{25}Gd_{10}$ (Figure IV-5). Cependant, la cristallisation est terminée au bout d'une demie heure dans notre cas, alors que pour le $Mg_{60}Cu_{30}Y_{10}$ 142 minutes sont nécessaires. Le T_g plus élevé du verre $Mg_{60}Cu_{30}Y_{10}$ pourrait expliquer, en grande partie, cette cinétique de cristallisation plus lente lorsqu'observée à la même température absolue. La comparaison à une température relative à T_g avec des données de la littérature serait alors plus judicieuse, mais peut s'avérer délicate tant les conditions de mesures peuvent être différentes d'une étude à l'autre³.

IV.2.2.3 Mécanismes de cristallisation ?

Les évolutions de la fraction transformée F_T peuvent être présentées suivant le formalisme de la loi de JMA en traçant $\ln[\ln(1/(1-F_T))]$ en fonction de $\ln(t-t_0)$ où t_0 est le temps d'incubation avant le début de la cristallisation (Voir partie I.2.2.1). La pente des courbes obtenues est directement égale à la valeur de l'exposant d'Avrami n . La Figure IV-6 a) présente ce tracé pour les cinq températures étudiées pour des taux de transformation allant de $F_T = 0.2$ à $F_T = 0.8$. En assimilant simplement ces courbes à des droites, et bien que la valeur n soit très dépendante de la mesure du temps d'incubation t_0 ⁴, une valeur moyenne proche de 4 est mesurée. Pour d'autres verres métalliques base Mg, une valeur proche de 2.5 est plus généralement admise [Gun et al. 2006-a], [Pryds et al. 2001] et [L.J. Chang et al. 2007]. Dans les deux cas, $n \approx 4$ ou $n \approx 2.5$, la valeur de l'exposant d'Avrami suggère une croissance à un taux de germination

³ La définition de T_g et les vitesses de chauffe employées pour sa mesure sont très variables et parfois incomplètement renseignées. De plus les vitesses de chauffe employées pour atteindre la température de traitement isotherme sont rarement indiquées.

⁴ La mesure de t_0 est particulièrement difficile pour les mesures effectuées à 160°C expliquant sûrement en grande partie la faible valeur de n relevée à cette température.

constant. Cependant des valeurs de $n \approx 2.5$ indiquent que la croissance est contrôlée par la diffusion alors que dans notre étude la forte valeur de n indique que la croissance serait plutôt contrôlée par la mobilité des interfaces créées [Christian 1975]. On peut alors s'interroger quant à l'influence sur la valeur de ces exposant d'Avrami d'une double population de cristallites qui sera mise en évidence dans la partie suivante.

Néanmoins, l'assimilation à des droites des courbes de la Figure IV-6 a) doit être réalisée avec prudence. Le calcul de l'exposant local d'Avrami, correspondant à la dérivée des courbes de la Figure IV-6 a), est présenté par la Figure IV-6 b). De la même façon qu'observées par Gun et al., et bien que centrées autour de $n \approx 4$, les valeurs de n sont fluctuantes en fonction de l'avancement de la réaction [Gun et al. 2006-a]. Une tendance croissante est relevée pour toutes les températures à l'exception de 170°C. Cette croissance de n au cours de la réaction fait écho à la dissymétrie des pics de cristallisation observée précédemment. Lors du traitement à 170°C la dissymétrie du pic de cristallisation est inverse à celles observée aux autres températures et explique, dans ce cas, la baisse de n avec F_T . Les variations de n avec la fraction transformée et la température de traitement thermique rendent donc encore plus difficile son utilisation. Ainsi, comme suggéré par Pryds et al., les mécanismes de cristallisation mis en avant par les valeurs de n sont à manier avec précaution et devront, par exemple, être étayés par des observations de la microstructure formée [Pryds et al. 2001].

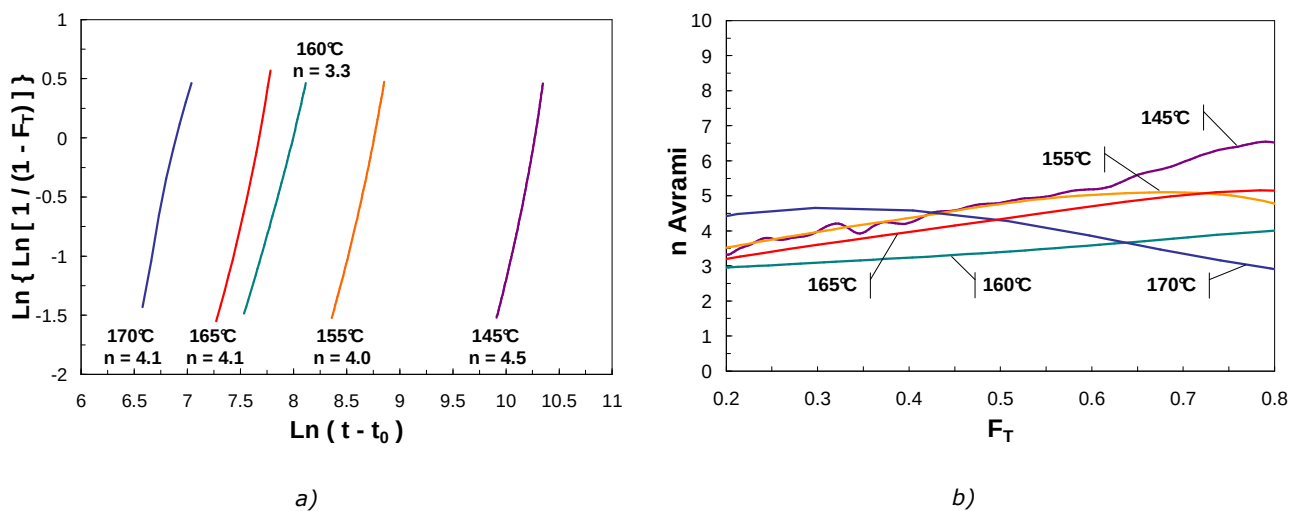


Figure IV-6 a) Tracé classique d'Avrami et valeurs de l'exposant n et b) valeur de l'exposant d'Avrami local en fonction de la fraction transformée F_T à différentes températures de cristallisation pour le verre $Mg_{65}Cu_{25}Gd_{10}$

IV.3 Caractérisation de la structure formée

L'étude de la structure formée lors de la cristallisation partielle du verre $\text{Mg}_{65}\text{Cu}_{25}\text{Gd}_{10}$ est menée pour une température de traitement thermique de 165°C soit $T_g + 20\text{K}$. C'est l'effet de la cristallisation, à cette même température, sur les propriétés mécaniques qui sera étudié par la suite afin de pouvoir faire un lien entre structure et propriétés. L'obtention précédente de la cinétique de cristallisation permet de produire des échantillons de fractions transformées représentatives de divers états d'avancement de la réaction.

IV.3.1 Identification des espèces

L'identification des espèces présentes dans le matériau après un traitement de cristallisation partielle se fait généralement par diffraction des rayons X. La Figure IV-7 présente un cliché de diffraction du verre $\text{Mg}_{65}\text{Cu}_{25}\text{Gd}_{10}$ après un traitement de cristallisation partielle à 165°C pour lequel $F_T = 1$. La grande majorité des pics de diffraction peut être indexé comme appartenant aux composés Mg_2Cu et Cu_2Gd . Ces deux composés sont de structure orthorhombique et présentent les paramètres de maille suivants : pour Mg_2Cu $a = 9.07\text{\AA}$, $b = 5.28\text{\AA}$ et $c = 18.25\text{\AA}$, et pour Cu_2Gd $a = 4.32\text{\AA}$, $b = 6.86\text{\AA}$ et $c = 7.33\text{\AA}$. La présence de cristallites de Mg_2Cu est rapportée, de nombreuses fois, lors de la cristallisation de verres métalliques base Mg et la cohabitation avec une phase entre le cuivre et la terre rare est aussi rapportée pour des compositions similaires (voir partie I.2.1). L'indexation proposée ici suggère donc, en accord avec la littérature, la présence d'une double population de cristaux.

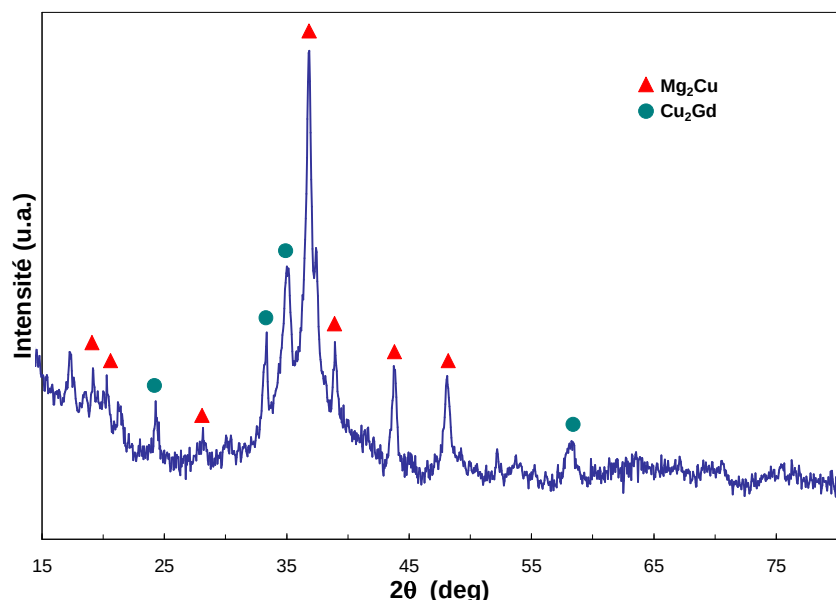


Figure IV-7 Cliché de diffraction X du verre $\text{Mg}_{65}\text{Cu}_{25}\text{Gd}_{10}$ partiellement cristallisé à 165°C

Il faut quand même noter que, pour pouvoir faire coïncider correctement les pics de diffraction simulés et expérimentaux, il est nécessaire de modifier légèrement les paramètres de maille servant à l'indexation. Ainsi une différence de 1 à 2 %, aussi bien en excès qu'en défaut, entre les valeurs théoriques et expérimentales est relevée. Cela révèle peut-être une composition des cristaux légèrement différente de celle supposée ou la présence d'atomes en solution solide au

sein des phases intermétalliques. Cette différence de paramètres de maille est aussi observée lors de l'indexation des cristallites de Mg_2Cu dans le verre $\text{Mg}_{60}\text{Cu}_{30}\text{Y}_{10}$ par Pryds et al. [Pryds et al. 2001] et [Linderoth et al. 2001-a].

IV.3.2 Morphologies et tailles

Les formes et les tailles des espèces produites sont observées avec l'aide de Patricia Donnadiou du groupe PM de SIMaP par microscopie électronique en transmission. L'observation d'un échantillon partiellement cristallisé avec $F_T = 0.2$ du verre $\text{Mg}_{65}\text{Cu}_{25}\text{Gd}_{10}$ confirme la présence de deux populations de cristaux (Figure IV-8). Il est possible de différencier une population de "sphères" de diamètre moyen proche de 200nm et une population de "bâtonnets" de largeur 50nm et de longueur comprise entre 100 et 200nm.

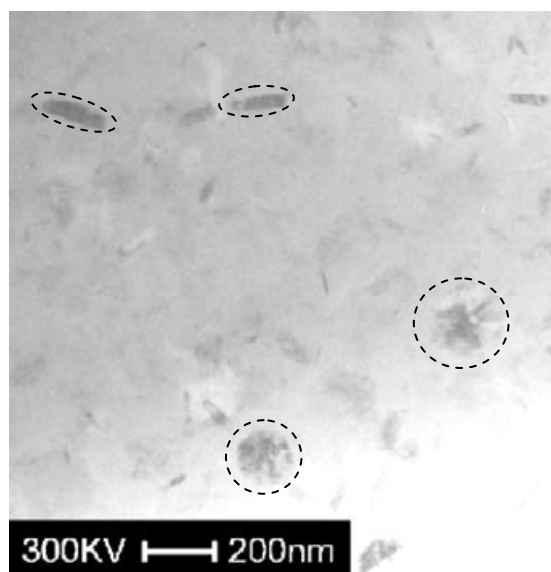


Figure IV-8 Image MET en champ clair du verre $\text{Mg}_{65}\text{Cu}_{25}\text{Gd}_{10}$ de $F_T = 0.2$ partiellement transformé à 165°C

Sur les cristallites en forme de bâtonnets, les images en haute résolution révèlent la présence de plans interréticulaires bien définis sur tout le volume des objets (Figure IV-9 a)). Les clichés de diffraction permettent de les identifier, en accord avec les clichés de diffraction X, comme étant la phase Cu_2Gd (Figure IV-9 b)).

L'observation fine des objets sphériques montre une structure plus compliquée. Les images en haute résolution montrent que ces cristallites sont composées de plusieurs domaines orientés dans diverses directions donnant aux images un aspect irrégulier (Figure IV-10 a)). Les clichés de diffraction sont généralement plus complexes que sur les bâtonnets et suggèrent que la structure présente des fautes de plans. Il est quand même généralement possible, là aussi en accord avec les clichés de diffraction X, de les indexer comme appartenant à l'espèce Mg_2Cu . De plus, en mode diffraction, il est possible de rencontrer la signature de motifs quasicristallins qui peuvent être les germes de ces structures complexes. (Figure IV-10 b)).

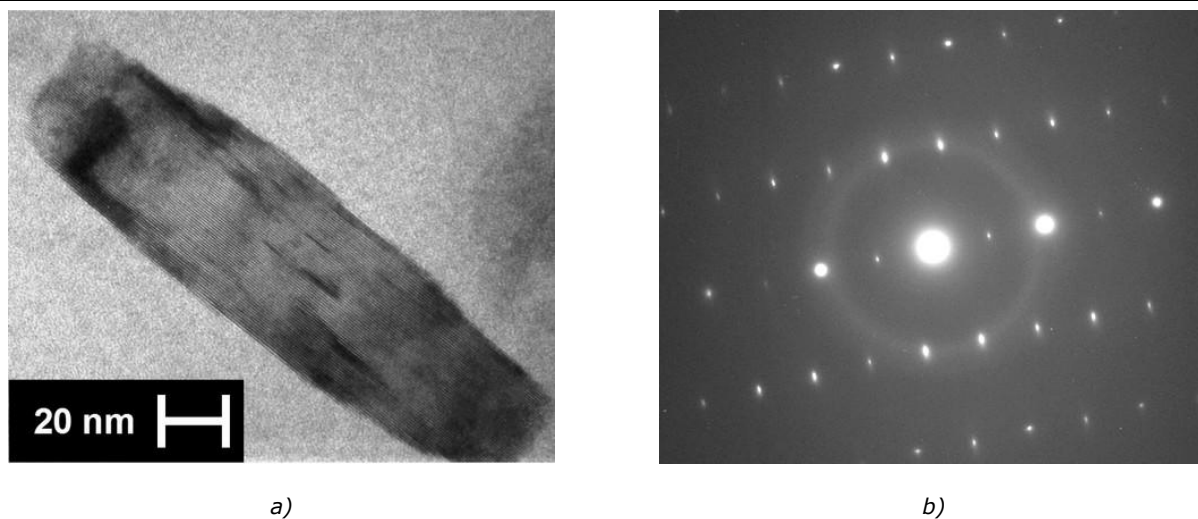


Figure IV-9 a) Image MET haute résolution d'un "bâtonnet" de Cu_2Gd et b) cliché de diffraction correspondant

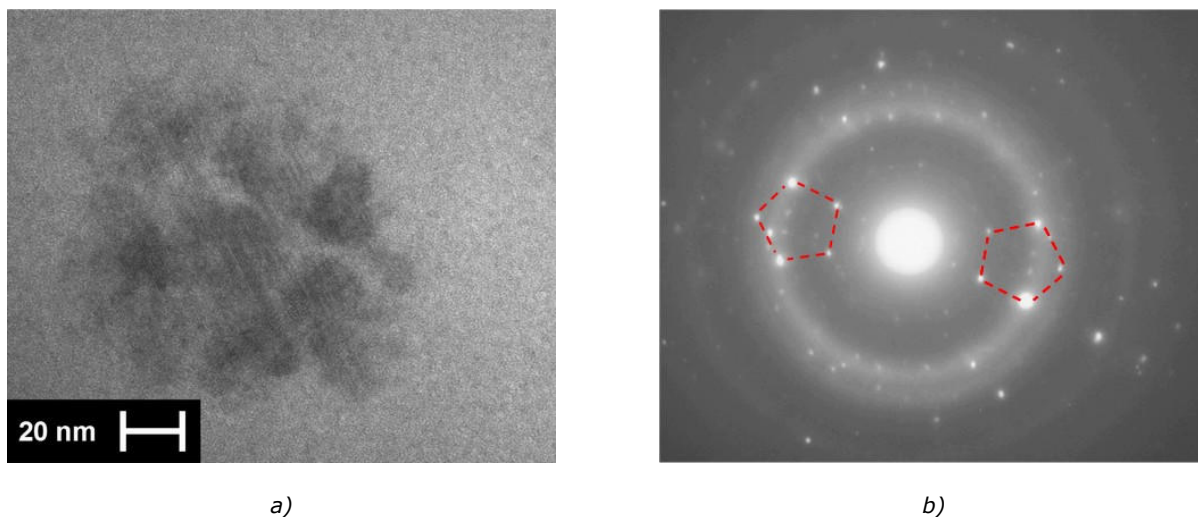
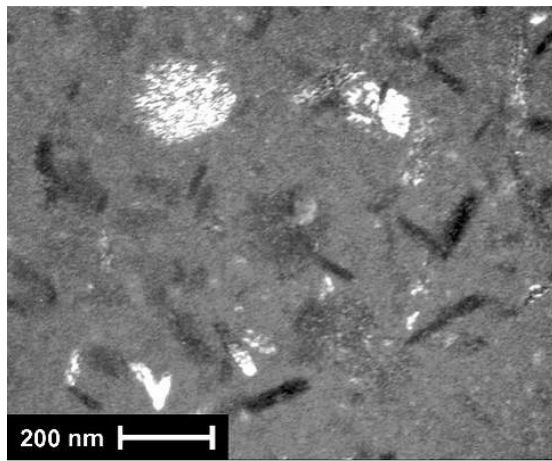


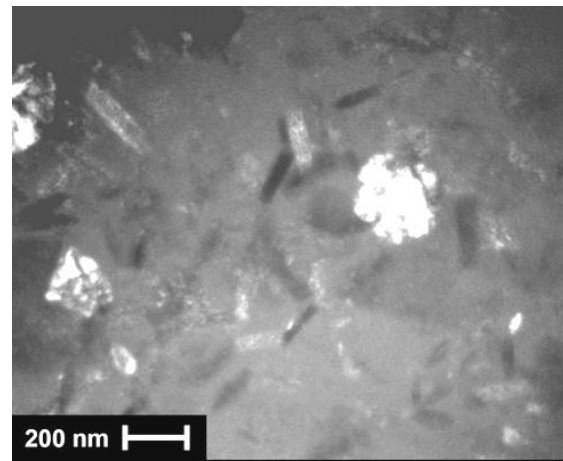
Figure IV-10 a) Image MET haute résolution d'une cristallite de Mg_2Cu et b) cliché de diffraction présentant des motifs quasicristallins

Une série de lames minces est réalisée sur des échantillons de fraction transformée allant de $F_T = 0.2$ à $F_T = 1$. Les observations en champ sombre de cette série de lames sont présentées sur la Figure IV-11. On peut observer que la taille caractéristique des deux populations de cristallites reste constante sur toute la plage d'observation. L'avancement de la réaction de cristallisation doit donc amener à l'augmentation du nombre d'objets plutôt qu'à celle de leur taille⁵. Ainsi la vitesse de croissance des cristaux doit rapidement chuter après leur apparition.

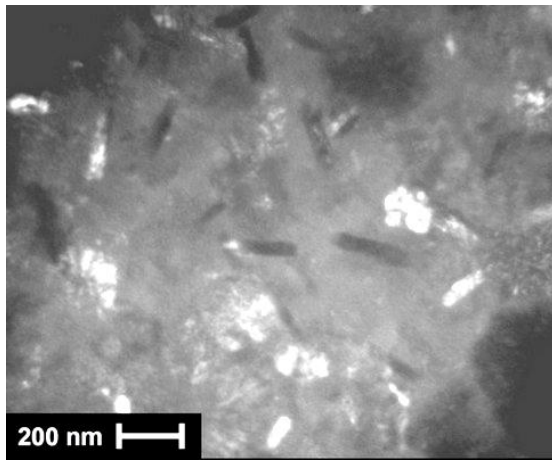
⁵ La quantité de cristallites aperçues sur les images de la Figure IV-11 est proportionnelle à l'épaisseur de la lame mince qui est peut être variable d'une image à l'autre. La mesure du nombre de cristallites ne peut pas être directement faite sur ces images MET.



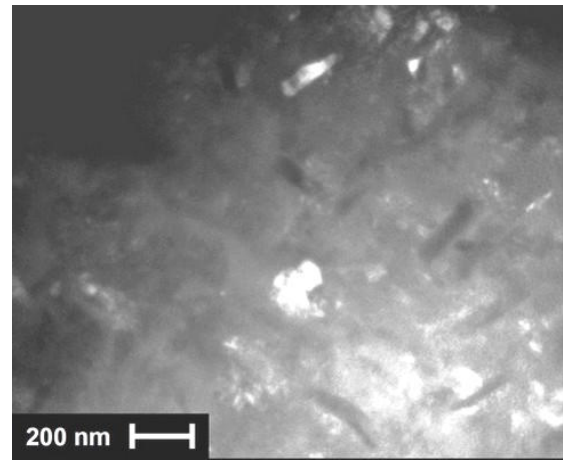
a) $F_T = 0.2$



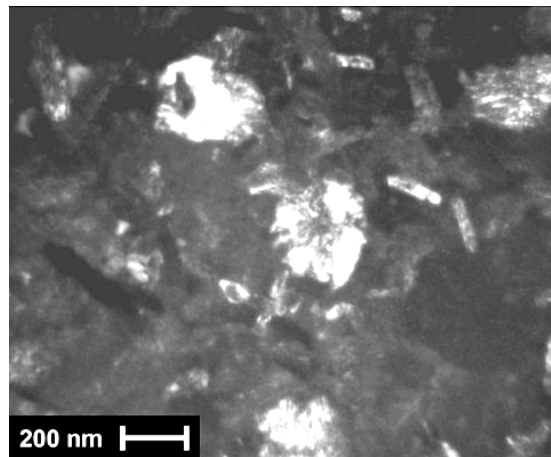
b) $F_T = 0.4$



c) $F_T = 0.6$



d) $F_T = 0.8$



e) $F_T = 1$

Figure IV-11 Images MET en champ sombre du verre $Mg_{65}Cu_{25}Gd_{10}$ partiellement cristallisé à $165^{\circ}C$

Ainsi deux types d'objets sont présents dans le verre $Mg_{65}Cu_{25}Gd_{10}$ partiellement cristallisé :

- Des sphères de structure et de composition proche de Mg_2Cu de diamètre 200 nm.
- Des bâtonnets de la phase Cu_2Gd de 50 nm de côté sur 100 à 200 nm de long.

La taille des objets rencontrés dès des taux de cristallisation faibles est importante. En effet, il est fréquent que la cristallisation des verres métalliques massifs conduise à la formation de nanocristaux de taille comprise entre quelques nanomètres et quelques dizaines de nanomètres. Dans les verres base Mg, les observations MET révèlent des tailles de cristallites comprises entre 8 et 100nm environ [Wolff et al. 2004] et [Madge et al. 2004]. La cristallisation du verre $Mg_{65}Cu_{25}Gd_{10}$ se caractérise donc par une taille importante des cristallites formées. Enfin on peut noter que l'apparition simultanée d'une double population de cristallites n'est pas toujours obtenue lors de la cristallisation des verres métalliques bases Mg. C'est plus souvent la cristallisation de la seule phase Mg_2Cu qui est observée, notamment dans le verre $Mg_{60}Cu_{30}Y_{10}$ [Wolff et al. 2004]. Cependant, pour le verre $Mg_{65}Cu_{25}Y_{10}$, Men et al. relèvent aussi la présence de la phase Cu_2Gd , suggérant que la proportion des différents éléments, indépendamment de leur nature, joue un rôle prépondérant sur les différents scénarii possibles de cristallisation [Men et al. 2004].

IV.3.3 Mesure de fraction volumique

Sachant que la structure formée par traitements isothermes à 165°C n'amène pas à une cristallisation complète, il est intéressant de tenter de mesurer les fractions volumiques mises en jeu. Plusieurs techniques directes sont utilisables pour cela, et notamment des mesures par diffraction des rayons X et par observation en microscopie électronique en transmission (voir partie I.2.3.2).

La technique de mesure par microscopie électronique en transmission envisagée est celle mise au point au cours du travail de thèse de S. Gravier [Gravier 2006]. Elle nécessite de pouvoir obtenir une image présentant une statistique acceptable des objets et dans une région de lame mince d'épaisseur peu variable. Cette condition est facilement remplie lorsque les cristallites sont relativement petites, et plus particulièrement lors de la cristallisation partielle du Vitreloy1 pour lequel la taille moyenne des objets formés ne dépasse pas 35nm [Gravier 2006]. La taille importante des cristallites formées lors de la cristallisation du $Mg_{65}Cu_{25}Gd_{10}$ et l'impossibilité d'obtenir, sur une zone d'épaisseur constante, un nombre satisfaisant d'objets à observer ont empêché ici l'utilisation de cette technique.

La méthode de mesure directe par diffraction des rayons X est plus souple d'utilisation. Sur un spectre de diffraction présentant à la fois la contribution d'une phase amorphe et cristallisée, la fraction volumique de cristaux peut être estimée à partir des aires correspondantes aux deux contributions [Wesseling et al. 2003] et [Gravier 2006]. La contribution de la phase amorphe est estimée sur le spectre de diffraction X à l'aide de la forme du spectre de diffraction de l'état amorphe après retrait du bruit de fond. L'aire ainsi mesurée est A_{am} , et l'aire restante, correspondant à la contribution de la phase cristallisée, est A_{cr} . La fraction volumique est alors donnée par : $F_V = A_{cr} / (A_{am} + A_{cr})$. La Figure IV-12 illustre cette méthode pour une transformation complète à 165°C.

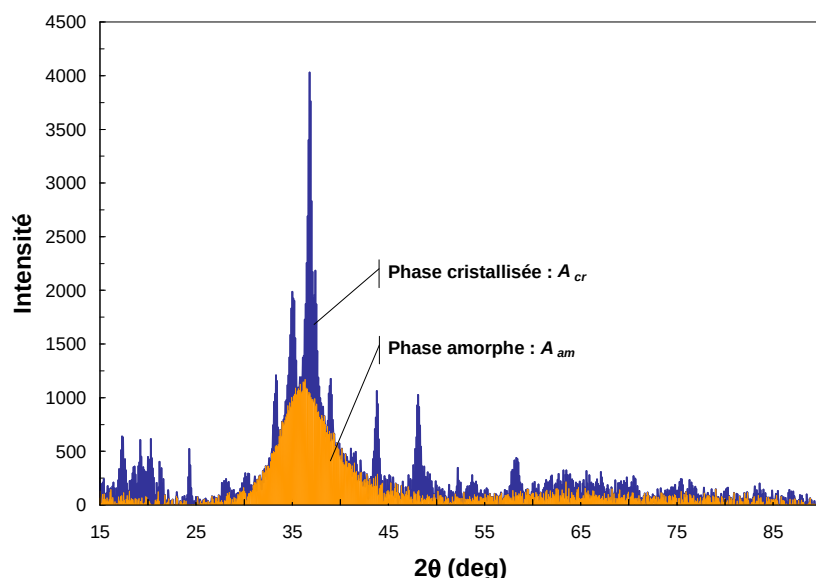


Figure IV-12 Estimation de la contribution au spectre de diffraction aux rayons X des phases amorphes et cristallisées

Des clichés de diffraction sont réalisés pour le verre $\text{Mg}_{65}\text{Cu}_{25}\text{Gd}_{10}$ sur la même gamme de transformation que pour les observations en MET. Les pics de diffraction relevés sont de plus en plus intenses au cours de la transformation sans que leurs positions ne bougent, indiquant le développement des mêmes espèces tout au long de la réaction (Figure IV-13 a)). Les mesures des contributions des phases amorphes et cristallisées permettent ainsi d'obtenir une mesure directe de la fraction volumique pour toute la gamme de transformation. La Figure IV-13 b) montre ainsi l'évolution de la fraction volumique mesurée F_V en fonction de l'avancement de la réaction déterminée par F_T ⁶. Alors que la réaction à 165°C est terminée, la fraction volumique de cristaux F_V reste légèrement inférieure à 50%. De plus, l'évolution de F_V avec F_T est pratiquement linéaire et peut être approximée par $F_V = 0.47 \times F_T$.

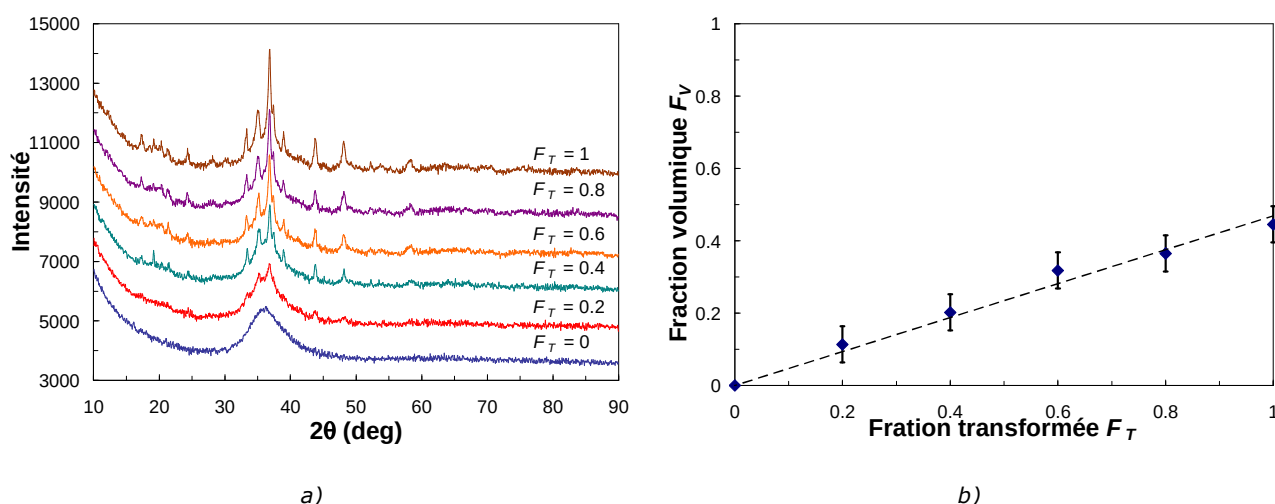


Figure IV-13 a) Spectres de diffractions aux rayons X sur des échantillons partiellement cristallisés de $\text{Mg}_{65}\text{Cu}_{25}\text{Gd}_{10}$ et b) fraction volumique en fonction de la fraction transformée

⁶ Les incertitudes sur la détermination de A_{am} et A_{cr} entraînent une précision de F_V de ± 0.05 .

IV.3.4 Evolution de la matrice résiduelle ?

En fin de transformation à 165°C, la part de la phase amorphe résiduelle est encore importante, de l'ordre de 50%. Sa participation aux propriétés mécaniques du composite verre/cristal formée n'est donc pas à négliger. Puisque la formation des deux espèces Mg_2Cu et Cu_2Gd ne permet pas de respecter la stœchiométrie initiale du verre, il est donc nécessaire de s'interroger sur une éventuelle variation de la composition de la matrice résiduelle.

La température de transition vitreuse étant généralement dépendante de la composition (Voir chapitre III), sa mesure au cours de la transformation peut donner un premier indice sur l'évolution de la composition de la matrice. Des échantillons partiellement cristallisés à 165°C sont donc scannés en DSC. On observe logiquement une diminution de l'aire du pic de cristallisation affecté ainsi que son décalage pour des températures plus basses au cours de la transformation (Figure IV-14). Le T_g reste mesurable jusqu'à des transformations proches de $F_T = 0.8$ ($F_V = 0.38$) mais sa valeur est pratiquement inchangée. Cette constance dans la valeur de T_g est déjà observée par Wolff et al. lors de la cristallisation partielle du verre $Mg_{60}Cu_{30}Y_{10}$ [Wolff et al. 2004]. Ces informations suggèrent donc une évolution modérée de la composition de la matrice résiduelle au cours de cette réaction de cristallisation. Il faut cependant noter que T_g n'est qu'un indice indirect sur la composition et que d'autres analyses sont nécessaires pour conclure sur ce point. On peut tout de même retenir que, puisque T_g n'évolue pas durant cette cristallisation, cela pourra simplifier la comparaison à une même température du comportement rhéologique de deux microstructures, amorphe et partiellement cristallisée, qui restent donc à la même température relative vis-à-vis de T_g .

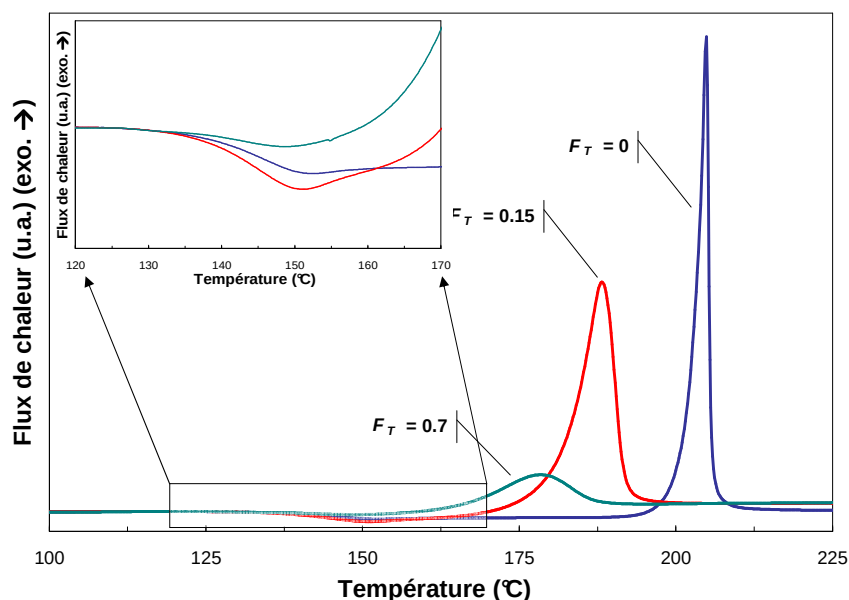


Figure IV-14 Thermogrammes de DSC à 10K/min et agrandissement de la zone de transition vitreuse pour des échantillons de $Mg_{65}Cu_{25}Gd_{10}$ partiellement cristallisés

IV.3.5 Poursuite de la cristallisation

Après la transformation du premier pic de cristallisation étudié précédemment, une montée en température jusqu'à 380°C suivie d'une trempe permet aux événements de cristallisation suivants de prendre place. Le spectre de diffraction aux rayons X de la Figure IV-15 montre en plus des raies précédemment identifiées, l'apparition de pics de diffractions indexés comme appartenant aux espèces Mg et Gd. La présence d'une phase amorphe résiduelle est beaucoup moins marquée que lors de la cristallisation dans le domaine de liquide surfondu, indiquant que les cristaux occupent un volume de matière bien supérieur. La fraction volumique est alors mesurée proche de $F_V = 0.9$. Il est alors possible d'imaginer un scénario de cristallisation mettant en scène ces deux étapes de transformation :

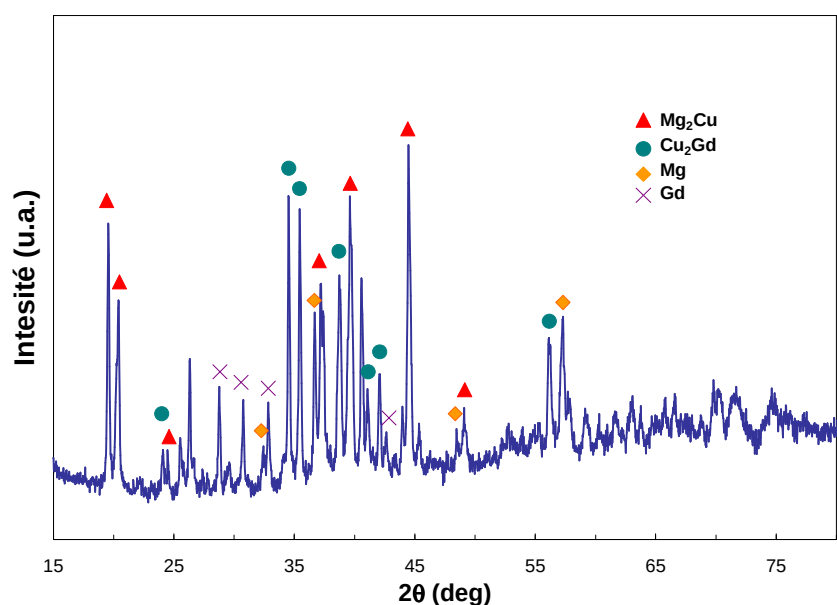


Figure IV-15 Spectre de diffraction X du verre $\text{Mg}_{65}\text{Cu}_{25}\text{Gd}_{10}$ après montée à 380°C et trempe

IV.4 Bilan

La cristallisation partielle du verre $\text{Mg}_{65}\text{Cu}_{25}\text{Gd}_{10}$ principalement par traitements isothermes dans son domaine de liquide surfondu a été étudiée dans ce chapitre. Pour une température de 165°C , soit $T_g + 20\text{K}$, les cinétiques de cristallisation, les natures, tailles et fractions volumiques des cristallites créées ont été étudiées. Une réflexion a été menée autour de l'évolution de la matrice résiduelle et des mécanismes mis en jeu. Les caractéristiques importantes de cette réaction sont les suivantes :

- Les cinétiques de cristallisation, mesurées en DSC, varient d'une coulée de verre à l'autre et, dans un même barreau, sont très dépendantes de la température.
- Deux populations distinctes de cristallites apparaissent en même temps :
 - Une phase Mg_2Cu sous la forme de sphères de diamètre moyen proche de 200nm .
 - Une phase Cu_2Gd sous la forme de bâtonnets de 50nm de largeur sur 100 à 200nm de longueur.
- La taille des cristallites reste constante au cours de la réaction et est très importante pour la dévitrification d'un verre métallique.
- Les fractions volumiques mise en jeu peuvent être estimées par diffraction des rayons X et leur calcul révèlent qu'environ 50% du volume est cristallisé en fin de réaction.
- On ne mesure pas de modifications de la température de transition vitreuse de la matrice résiduelle durant la cristallisation.

V Propriétés mécaniques à température ambiante

L'objectif de ce chapitre est de caractériser le comportement mécanique à température ambiante des verres métalliques massifs base Mg élaborés précédemment. Cette caractérisation est essentiellement réalisée par des essais de compression et l'observation des faciès de rupture créés. Des mesures de micro et de nanoindentation viennent compléter ces expériences.

Dans un premier temps, c'est l'état amorphe qui est caractérisé pour l'ensemble des compositions élaborées. On étudie dans un deuxième temps, uniquement pour le verre $Mg_{65}Cu_{25}Gd_{10}$, l'effet d'une cristallisation partielle sur le comportement mécanique à température ambiante.

V.1 Propriétés mécaniques dans l'état amorphe

V.1.1 Comportement macroscopique

Les essais de compression sur le verre $Mg_{65}Cu_{25}Gd_{10}$ révèlent un caractère macroscopiquement fragile comme illustré par les courbes contraintes/déformation de la Figure V-1 a) réalisées sur plusieurs échantillons. Les éprouvettes se rompent dans le domaine élastique pour des niveaux de contrainte moyens de 660MPa. Associé à un module d'Young apparent mesuré vers 48GPa le domaine de déformation élastique s'étend sur 1.4% de déformation environ¹. La Figure V-1 b) présente une éprouvette avant compression et des restes de plusieurs éprouvettes après compression. La rupture génère principalement la formation de nombreux morceaux de petite taille et très brillants. Quelques plans de rupture orientés grossièrement à 45° de l'axe de compression sont quand même repérés sur les rares gros morceaux. La prédominance de fragments de petite taille résultant de la compression confirme le caractère fragile du verre $Mg_{65}Cu_{25}Gd_{10}$.

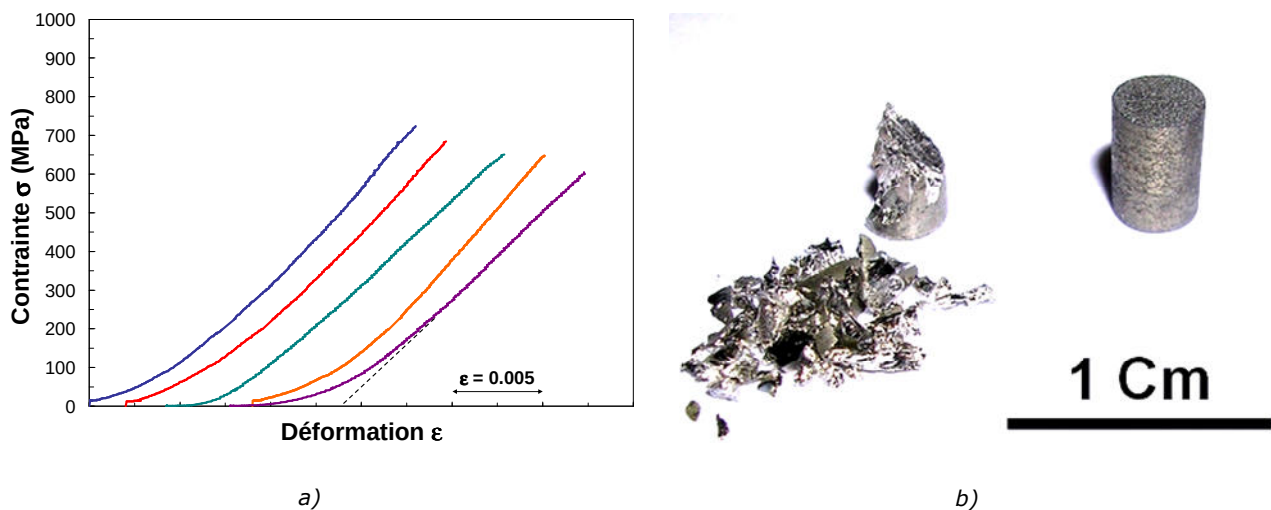


Figure V-1 a) Courbes de compression à température ambiante et b) échantillons avant et après compression de $Mg_{65}Cu_{25}Gd_{10}$

¹ Du fait de la géométrie non parfaite des éprouvettes de compression, et des défauts de parallélisme des mors de compression, le début des courbes de la Figure V-1 n'est pas linéaire sur les 100 premiers MPa environ. La mesure d'une déformation élastique se fait donc en extrapolant les courbes aux faibles contraintes (en pointillé sur la Figure V-1) (Voir partie II.1.2.1).

Dans notre étude, le nombre d'éprouvettes rompues ne permet pas de réaliser une étude statistique correcte mais l'on note quand même des valeurs de limite à rupture assez variables et comprises entre 600 et 730MPa. Le même ordre de grandeur sur l'écart entre les valeurs extrêmes est aussi rapporté par Ma et al. [Ma et al. 2003-a]. Cependant il est assez fréquent de ne trouver dans les divers articles de la bibliographie aucun commentaire des fourchettes de résultats sur les valeurs de contraintes à rupture et l'on peut alors se poser la question quant à une éventuelle sélection des résultats les plus flatteurs (voir partie I.3.1). Il est ainsi rapporté des contraintes à rupture plutôt de l'ordre des 800MPa, et même 850MPa pour le même verre $Mg_{65}Cu_{25}Gd_{10}$ dans les travaux de Yuan et al. [Yuan et al. 2005-a].

Outre ce possible biais, on peut supposer que la qualité des échantillons élaborés, et notamment leur porosité, peut jouer un rôle non négligeable pour expliquer ce genre de différences. Les différents auteurs rapportent des valeurs de densité variant de 3.75 à 4.04g.cm⁻³ pour le verre $Mg_{65}Cu_{25}Gd_{10}$ laissant supposer des structures plus ou moins poreuses suivant les conditions d'élaboration (3.75 dans [Park et al. 2005], 3.79 dans [Xi et al. 2004] et 4.04 dans [Johnson et al. 2005]). Pour nos échantillons, une densité moyenne de 3.75g.cm⁻³ est mesurée les situant en borne basse des données disponibles dans la bibliographie. Cette valeur faible de densité peut expliquer les niveaux de contrainte à rupture relativement modestes mesurés sur nos éprouvettes. Les données manquent malheureusement pour pouvoir relier une densité à un niveau de contrainte à rupture afin de confirmer ou d'infirmer cette hypothèse. On peut cependant noter que les échantillons dont les propriétés mécaniques sont présentées ici résultent déjà d'une optimisation de l'étape d'injection. Avant optimisation, la densité moyenne est mesurée à 3.45g.cm⁻³. Le verre $Mg_{65}Cu_{25}Gd_{10}$ présente alors des bulles visibles à l'œil nu sur les sections des barreaux élaborés et des contraintes à rupture en compression inférieures à 300MPa (Voir partie II.1.1.3).

Quelle que soit la densité des échantillons élaborés, une dureté Vickers de 265 H_v est mesurée (2.60 GPa). La limite élastique associée à cette dureté via l'expression $\sigma_{el} = H_v/3$ est donc de 866MPa. Cette valeur de limite élastique est supérieure à la limite à rupture en compression de verres $Mg_{65}Cu_{25}Gd_{10}$, révélant aussi le comportement fragile du verre. Le module d'Young mesuré par ultrasons se situe vers 46GPa et il est en bon accord avec la précédente valeur de 48GPa mesurée sur les courbes de compression. Moins précise que la mesure par ultrasons, la mesure sur les courbes de compression permet donc d'estimer assez fidèlement le module d'Young. Les propriétés mécaniques sont résumées dans le Tableau V-1.

σ_r (MPa) ²	H_v (Vickers)	ρ (g.cm ⁻³)	E_{comp} (GPa)	E_{us} (GPa)
660 ± 60	265 ± 5	3.75 ± 0.03	48 ± 3	46 ± 1

Tableau V-1 Propriétés mécaniques à température ambiante du verre $Mg_{65}Cu_{25}Gd_{10}$: σ_r contrainte à rupture, H_v dureté Vickers, ρ densité, E_{comp} module d'Young mesuré sur les courbes de compression et E_{us} par ultrasons

² Les fourchettes de valeurs données ici reflètent l'écart entre les valeurs expérimentales extrêmes et ne proviennent pas d'un calcul d'incertitude de la mesure.

Le verre $\text{Mg}_{65}\text{Cu}_{25}\text{Gd}_{10}$ présente donc des propriétés mécaniques à température ambiante qui sont intéressantes. Par comparaison avec les alliages conventionnels base Mg, la limite à rupture est fortement augmentée, même si en fonction de l'état structural et de la composition de l'alliage, des limites élastiques comprises entre 100 et 350MPa environ peuvent être atteintes [Mussi 2003]. La dureté est, elle aussi, bien supérieure pour le verre alors que le module d'Young est tout à fait comparable. Cependant, le verre ne présente aucune plasticité macroscopique à température ambiante, alors que les alliages base Mg peuvent présenter jusqu'à quelques dizaines de pour cent de déformation plastique avec léger écrouissage (les échantillons présentant les déformations plastiques les plus importantes sont généralement associés à des limites élastiques modestes). Les densités sont aussi bien plus élevées pour le verre alors que pour les alliages conventionnels celle-ci avoisine les 1.85g.cm^{-3} .

Dans une optique de sélection des matériaux, on cherche souvent à repérer les matériaux les plus aptes à remplir une fonction désirée tout en minimisant la masse. Pour une application où l'on recherche une bonne rigidité pour une masse minimale, un critère de sélection de la forme E^α/ρ est à maximiser³. Du fait de la forte augmentation de ρ pour un E pratiquement inchangé, les verres base Mg sont donc moins intéressants que les alliages. Pour une application où une masse minimale est recherchée couplée à une résistance maximale, le critère de sélection à maximiser prend la forme σ_e^α/ρ . L'augmentation de la densité du verre peut donc être largement compensée par l'augmentation de sa limite élastique σ_e . C'est notamment le cas lorsque l'on souhaite solliciter en flexion ou en compression une poutre pour laquelle le critère de sélection devient σ_e/ρ . On peut aussi citer des applications comme ressort, où le stockage de l'énergie élastique et la solidité sont à maximiser, et où le critère de sélection prend la forme σ_e^2/E . Pour ces deux dernières situations les verres métalliques base Mg peuvent être de meilleurs candidats que les alliages cristallisés⁴.

Par rapport à un verre métallique base Zr, les limites à rupture et la dureté sont bien plus basses dans notre cas. Une limite à rupture, sans plasticité macroscopique, est mesurée à 1830MPa associée à une dureté de $600 H_v$ pour un module de 97GPa pour le Vitreloy1 [Gravier 2006]. Il est alors intéressant de comparer les limites à rupture avec les limites élastiques déduites des duretés pour ces deux verres. Si l'on considère que la limite élastique donnée par la loi de Tabor, $\sigma_{el} = H_v/3$, est représentative de la limite élastique théorique de ces verres, le coefficient $3\sigma_R/H_v$ permet de préciser si la rupture se produit à des niveaux proches de la limite élastique théorique ($3\sigma_R/H_v \approx 1$), ou avant ($3\sigma_R/H_v < 1$). Une valeur de $3\sigma_R/H_v$ de 0.87 est alors mesurée pour le Vitreloy1, alors que pour le verre $\text{Mg}_{65}\text{Cu}_{25}\text{Gd}_{10}$ ce coefficient ne vaut que 0.76. Ainsi cette comparaison des limites à rupture en compression aux limites élastiques théoriques met en avant la fragilité plus prononcée du verre base Mg par rapport à la nuance base Zr.

³ $1/2 < \alpha < 1$ en fonction de la forme de la pièce et du mode de sollicitation.

⁴ L'approche présentée dans ce paragraphe reste superficielle. L'emploi de plusieurs critères de sélection est très souvent nécessaire et doit être couplé à des considérations de formes et de procédés (et de prix) pour que la démarche de sélection des matériaux soit complète.

V.1.2 Effet de la composition

Les autres compositions de verres métalliques base Mg élaborées dans le chapitre III sont testées en compression à température ambiante de la même façon que précédemment. Les courbes contrainte/déformation des quatre premiers verres sont données par la Figure V-2 a) pour deux échantillons de chaque composition. Comme précédemment, aucune trace de plasticité macroscopique n'est visible sur les courbes de compression mais on peut deviner une légère amélioration de la contrainte à rupture. Pour les verres $\text{Mg}_{60.5}\text{Cu}_{28.5}\text{Gd}_{11}$ et $\text{Mg}_{58.5}\text{Cu}_{30.5}\text{Gd}_{11}$, la contrainte à rupture est proche des 750MPa et dépasse légèrement les 800MPa pour les verres $\text{Mg}_{58.5}\text{Cu}_{30.5}\text{Gd}_9\text{Y}_2$ et $\text{Mg}_{58.5}\text{Cu}_{30.5}\text{Gd}_7\text{Y}_4$. L'ajout d'un cinquième élément ne modifie pas le comportement global des verres mais semble faire évoluer légèrement les niveaux de contraintes à rupture. Alors que l'ajout de 3% de Fe ou d'Ag ne fait chuter que faiblement la contrainte à rupture, l'ajout de 3% de Zn fait chuter celle-ci plus notablement (Figure V-2 b)). Là encore aucune trace de plasticité macroscopique n'est décelée.

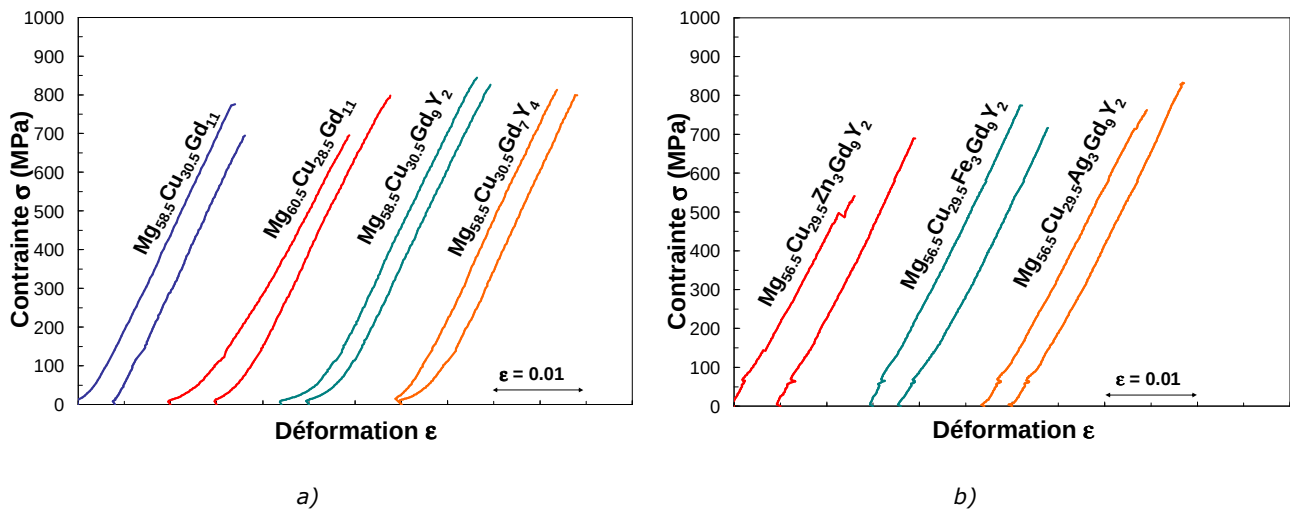


Figure V-2 Compression à température ambiante pour les différentes nuances de verres bases Mg élaborées

Composition	σ_R (MPa) ⁵	H_v (Vickers)	E_{comp} (GPa)	$3\sigma_R/H_v$
$\text{Mg}_{65}\text{Cu}_{25}\text{Gd}_{10}$	660 ± 60	265 ± 5	48 ± 3	0.76 ± 0.08
$\text{Mg}_{60.5}\text{Cu}_{28.5}\text{Gd}_{11}$	745 ± 50	258 ± 5	47 ± 3	0.88 ± 0.08
$\text{Mg}_{58.5}\text{Cu}_{30.5}\text{Gd}_{11}$	730 ± 45	272 ± 5	51 ± 3	0.82 ± 0.07
$\text{Mg}_{58.5}\text{Cu}_{30.5}\text{Gd}_7\text{Y}_4$	805 ± 7	274 ± 5	51 ± 3	0.90 ± 0.02
$\text{Mg}_{58.5}\text{Cu}_{30.5}\text{Gd}_9\text{Y}_2$	835 ± 10	264 ± 5	50 ± 3	0.97 ± 0.03
$\text{Mg}_{56.5}\text{Cu}_{29.5}\text{Zn}_3\text{Gd}_9\text{Y}_2$	615 ± 75	274 ± 5	44 ± 3	0.69 ± 0.10
$\text{Mg}_{56.5}\text{Cu}_{29.5}\text{Fe}_3\text{Gd}_9\text{Y}_2$	745 ± 30	272 ± 5	46 ± 3	0.84 ± 0.05
$\text{Mg}_{56.5}\text{Cu}_{29.5}\text{Ag}_3\text{Gd}_9\text{Y}_2$	800 ± 35	265 ± 5	44 ± 3	0.92 ± 0.06

Tableau V-2 Propriétés mécaniques à température ambiante pour les différents verres étudiés : σ_r contrainte à rupture, H_v dureté Vickers et E_{comp} module d'Young mesuré sur les courbes de compression

⁵ Les fourchettes de valeurs données ici reflètent l'écart entre les valeurs expérimentales les plus extrêmes et ne proviennent pas d'un calcul d'incertitude de la mesure.

Pour toutes les compositions testées, les pentes des courbes de compression représentées sur la Figure V-2 sont approximativement parallèles entre elles et parallèles à la pente des courbes de compression du verre $\text{Mg}_{65}\text{Cu}_{25}\text{Gd}_{10}$. Un module d'Young moyen proche de 47 GPa est mesuré sur les courbes de compression et ne présente que peu de variations entre les différentes compositions (Tableau V-2). Bien que les incertitudes de mesures ne permettent pas de comparer proprement ces valeurs de module d'Young, on peut tout de même relever une légère augmentation de la rigidité des compositions $\text{Mg}_{58.5}\text{Cu}_{30.5}\text{Gd}_{11}$, $\text{Mg}_{58.5}\text{Cu}_{30.5}\text{Gd}_7\text{Y}_4$ et $\text{Mg}_{58.5}\text{Cu}_{30.5}\text{Gd}_9\text{Y}_2$ qui montrent des modules d'Young supérieurs à 50 GPa.

Les mesures de dureté et les incertitudes de mesures sur ces valeurs, ne permettent pas de déceler de grandes différences entre les différents verres. Les propriétés mécaniques macroscopiques à température ambiante des huit compositions testées sont donc relativement similaires. Mais, bien que le faible nombre d'essais en compression et les possibles légères différences dans les conditions d'élaboration interdisent de conclure fermement, quelques améliorations des propriétés mécaniques peuvent, quand même, être devinées. Entre la composition initiale $\text{Mg}_{65}\text{Cu}_{25}\text{Gd}_{10}$ et les autres compositions, un gain sensible sur la contrainte à rupture ainsi que sur le rapport $3\sigma_R/H_v$ est observé. Globalement, les compositions qui présentent les critères d'amorphisation les plus élevés présentent les meilleures propriétés mécaniques, et une corrélation intéressante entre γ et $3\sigma_R/H_v$ est mise en avant par la Figure V-3. L'augmentation des capacités d'amorphisation semble donc contribuer à l'augmentation des propriétés mécaniques des verres base Mg et plus particulièrement à la réduction de la fragilité par une augmentation de $3\sigma_R/H_v$. On peut aussi penser, comme suggéré par Yuan et al., que l'augmentation du T_g par rapport à la composition de référence $\text{Mg}_{65}\text{Cu}_{25}\text{Gd}_{10}$ peut permettre de lutter plus efficacement contre les phénomènes de relaxation provoquant la fragilisation du verre [Yuan et al. 2005-a].

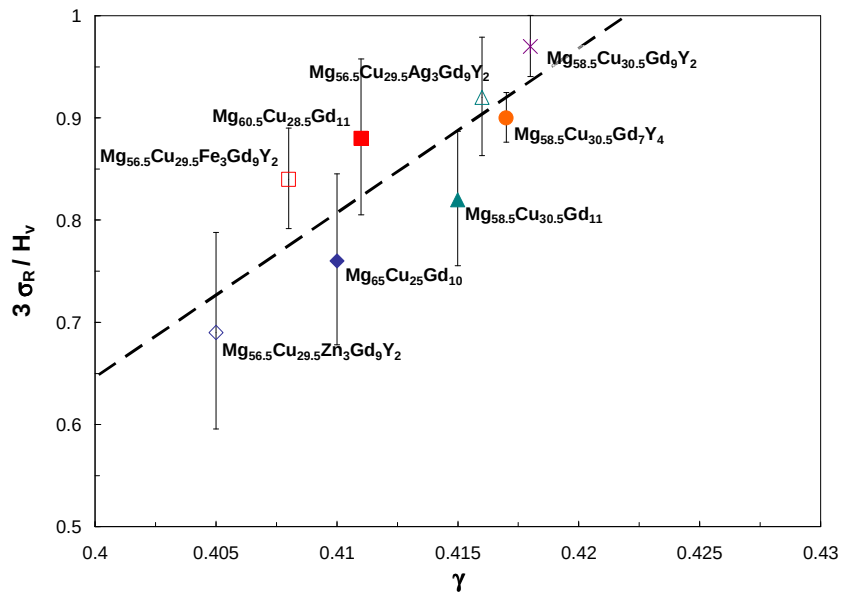


Figure V-3 Corrélation entre les propriétés mécaniques ($3\sigma_R/H_v$) et la capacité d'amorphisation (γ) pour les verres métalliques base Mg de cette étude

V.1.3 Faciès de rupture

V.1.3.1 Observation à une échelle microscopique

Deux zones de rupture différentes

Comme cela a déjà été indiqué, quelle que soit la composition du verre métallique massif base Mg étudiée, la rupture qui intervient en compression ne se produit pas par la propagation d'une unique bande de cisaillement. Les fragments obtenus sont nombreux, de tailles très variables et présentant à l'œil des aspects différents. Les surfaces obtenues sont le plus souvent brillantes et sans orientations privilégiées par rapport à l'axe de compression. Il reste généralement un ou deux morceaux de taille très supérieure aux autres sur lesquels il est possible d'identifier une surface matte orientée grossièrement à 45° de l'axe de compression (Surface A de la Figure V-4 a)). L'observation des faciès de rupture doit donc être menée sur ces deux types de surface.

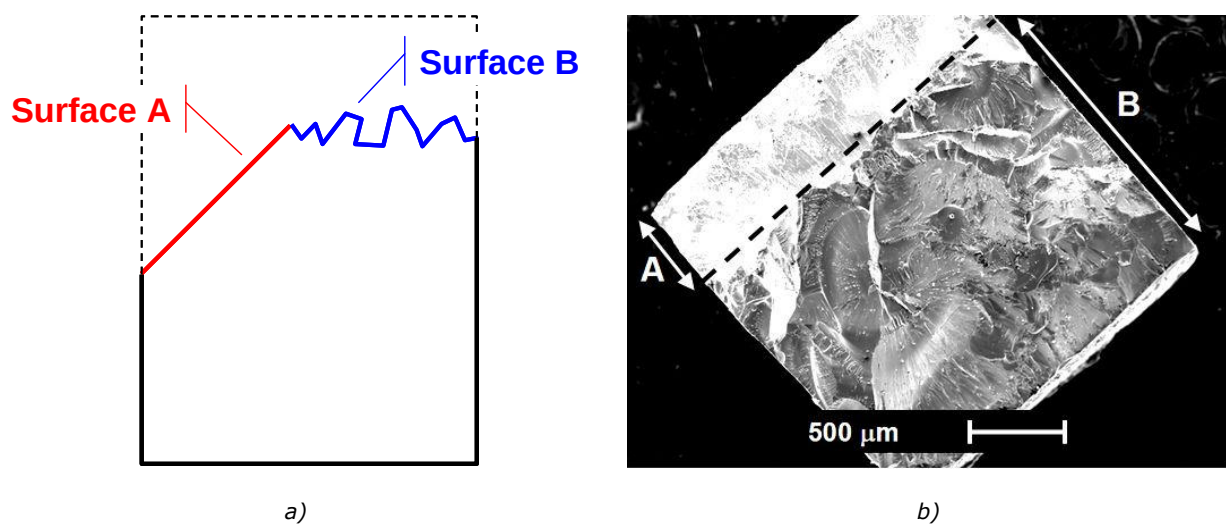


Figure V-4 a) Schéma de profil présentant les deux surfaces de faciès de rupture et b) image MEB en électrons secondaires vue du dessus d'un échantillon de $Mg_{58.5}Cu_{30.5}Gd_{11}$ après rupture en compression.

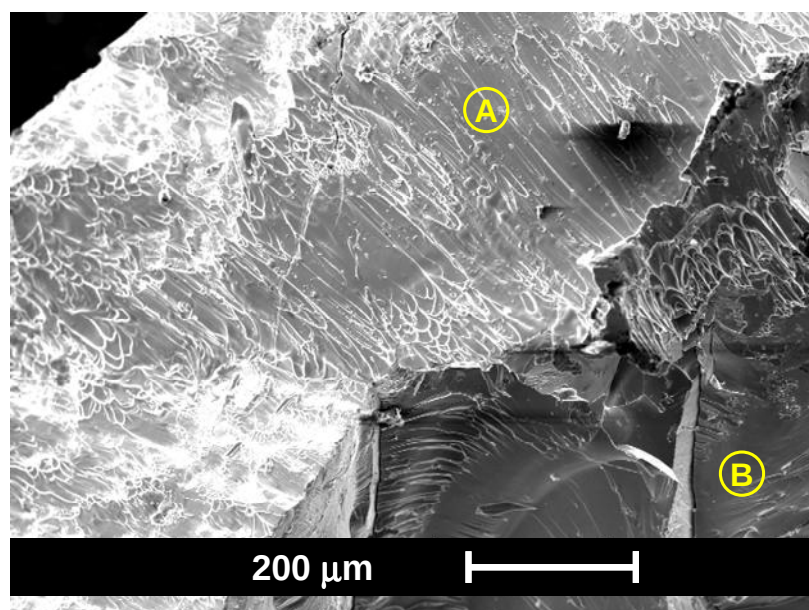


Figure V-5 Observation MEB en électrons secondaires de l'interface entre les surfaces A et B de la Figure V-4 b)

La Figure V-4 a) présente ainsi, de manière schématique, le profil d'un morceau d'échantillon après compression à température ambiante. A l'œil nu, la surface A est matte et orientée approximativement à 45° de l'axe de compression (vertical sur la figure). La surface B apparaît déjà plus tourmentée et brillante, alors qu'elle présente ici un angle moyen de 90° avec l'axe de compression. L'observation en microscopie électronique à balayage (MEB) révèle, de manière marquée, la séparation entre ces deux surfaces. Une vue générale ainsi qu'un repérage des deux surfaces est effectué sur la Figure V-4 b) alors qu'une vue agrandie de l'interface entre les deux surfaces est illustrée par la Figure V-5.

Surface A : rupture ductile

L'observation MEB de la surface A présentée par la Figure V-6 révèle un faciès de rupture fréquent pour les verres métallique massifs. Ce profil de type "veines" contenu dans un plan à environ 45° de l'axe de compression suggère que la rupture intervient par cisaillement dans un volume de matière visqueuse [Z.F. Zhang et al. 2003-a]. L'espacement caractéristique entre ces veines est typiquement entre 10 et $50\ \mu\text{m}$. L'élévation attendue de la température, mise en évidence expérimentalement par Lewandowski et Greer [Lewandowski et al. 2006-a], peut être dans notre cas illustrée par la présence de gouttes de matière fondue comme indiquées sur la Figure V-6 par les flèches. Ainsi, bien que la rupture soit fragile d'un point de vue macroscopique, ces observations mettent en avant des signes de plasticité localisée. L'observation de la même zone en électrons rétrodiffusés ne donne aucun contraste et confirme l'homogénéité de composition de la zone observée.

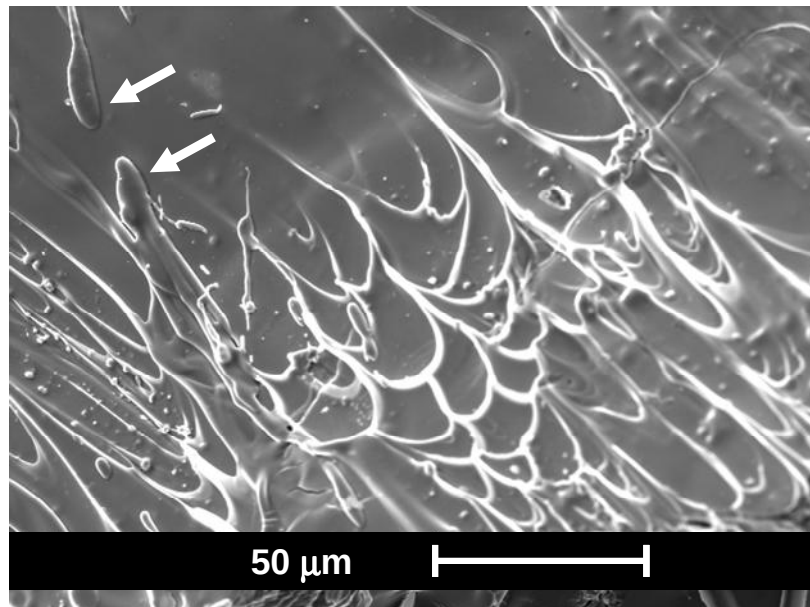


Figure V-6 Faciès de type "veines" en électrons secondaires pour le verre $\text{Mg}_{58.5}\text{Cu}_{30.5}\text{Gd}_{11}$

Surface B : rupture fragile

L'observation de la surface B révèle la présence de motifs très différents et montre clairement une rupture de type fragile (Figure V-7). La rupture ne se produit pas dans un seul plan mais

suivant différentes facettes. Celles-ci peuvent prendre des orientations très différentes entre elles et correspondent chacune à la propagation d'une fissure lors de la rupture de l'échantillon [G. Wang et al. 2006] et [Shen et al. 2006]. Les facettes se composent de zones lisses ① dites zones "miroir" et de zones où se situent des arêtes parallèles entre elles ② dites zone "rivière". Enfin, là aussi, l'absence de contraste donnée par le signal en électrons rétrodiffusés confirme l'homogénéité de composition de la zone.

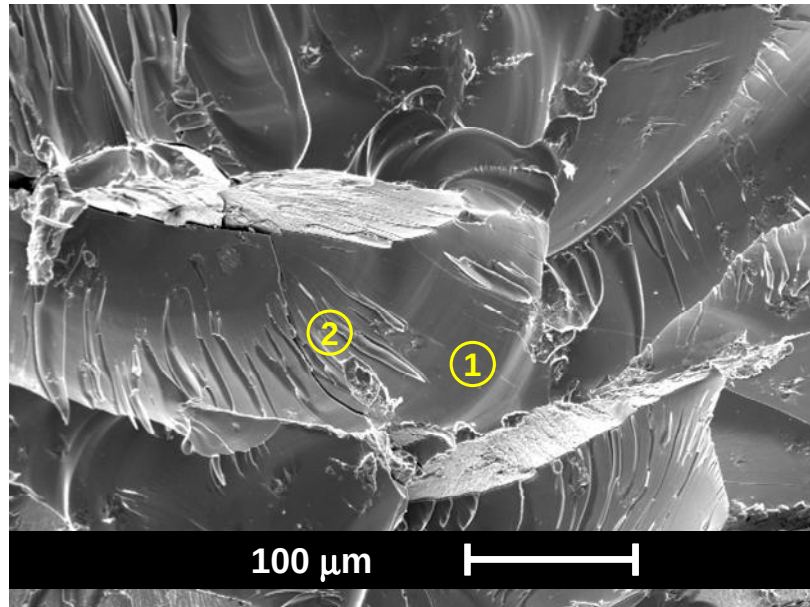


Figure V-7 Faciès de type fragile en électrons secondaires pour le verre $Mg_{58.5}Cu_{30.5}Gd_{11}$

Si l'on compare ces observations à celles qui sont généralement obtenues dans le cas des verres base Zr, par exemple, le faciès de type "veine" de la Figure V-6 reste beaucoup plus difficile à observer sur nos échantillons de verre base Mg. Dans les verres métalliques base Zr c'est ce type de faciès qui est observé systématiquement dans l'état amorphe sur un unique plan de cisaillement. Le faciès de type fragile et "rivière" n'est observé dans un verre base Zr que lorsque des traitements de cristallisation sont mis en place. Leur apparition est alors conjointe à la fragilisation du verre et, notamment, à la baisse de sa contrainte à rupture [Xing et al. 1998]. Ainsi, la présence de ce type de motifs fragiles, dès l'état amorphe, pour les verres base Mg suggère qu'ils présentent une fragilité accrue par rapport à d'autres nuances, et en particulier, par rapport aux verres base Zr.

V.1.3.2 Observation à une échelle nanométrique

A une échelle d'observation plus fine, les faciès de rupture de type fragile présentés par la Figure V-7 montrent un autre niveau de détails grâce à l'utilisation de MEB à pointe FEG. Sur les faciès en "veines", aucun détail supplémentaire significatif n'est observé. En revanche, dans la zone fragile, quelle que soit la sous zone d'observation, "miroir" ou "rivière", des motifs de taille moyenne proche de 100nm sont observés. Dans la zone "miroir", les observations de la Figure V-8 révèlent la présence d'un réseau de lignes régulièrement espacées. Une distance caractéristique de 80nm peut alors être mesurée sur ces images.

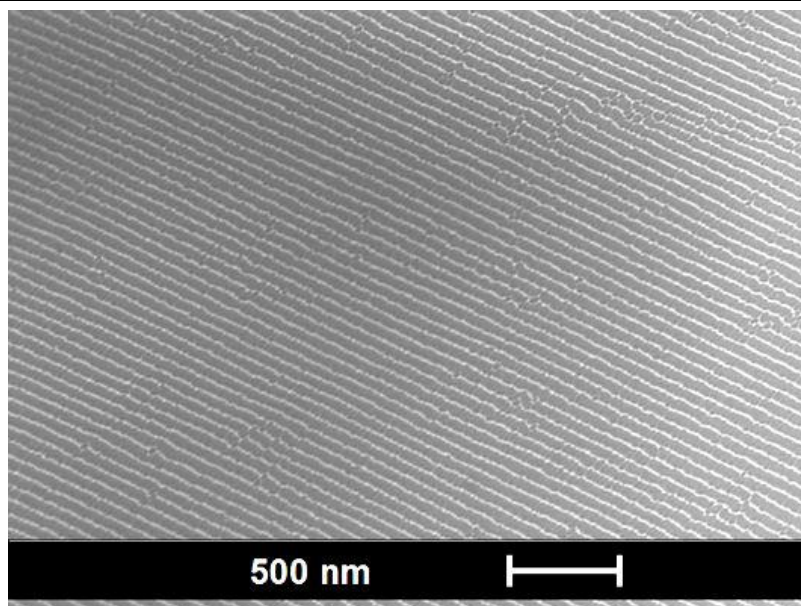


Figure V-8 Image MEB de haute résolution en électrons secondaires dans une zone "miroir" sur le verre $Mg_{65}Cu_{25}Gd_{10}$.

A cette échelle d'observation, la frontière entre la zone "miroir" et la zone "rivière" est progressive. En se déplaçant depuis une zone "miroir" vers une zone "rivière", les motifs observés sur la Figure V-8 se complexifient progressivement. La Figure V-9 illustre ainsi cette zone de transition : au-delà de la gauche de l'image se situe une zone "miroir", et vers la droite une zone "rivière". Les motifs sont plus complexes lorsque proches des rivières, puis s'organisent progressivement en s'en éloignant. Entre deux "rivières" parallèles, les motifs semblent coalescer et s'orienter perpendiculairement aux "rivières".

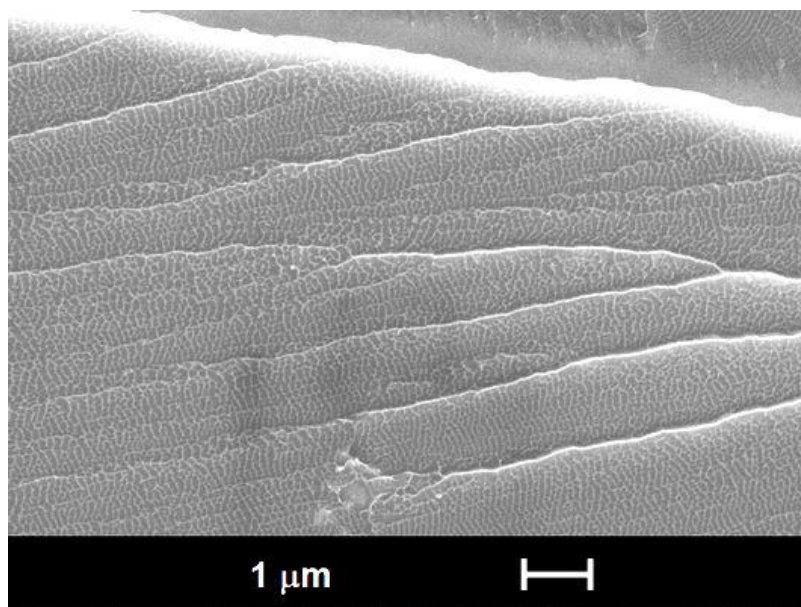


Figure V-9 Image MEB de haute résolution en électrons secondaires entre une zone "rivière" et miroir pour le verre $Mg_{65}Cu_{25}Gd_{10}$

En plein milieu de la zone "rivière", là où leur densité devient importante, un faciès composé de motifs complexes est observé (Figure V-10). Leur taille caractéristique varie de quelques dizaines à quelques centaines de nanomètres et ne montre pas d'orientation privilégiée.

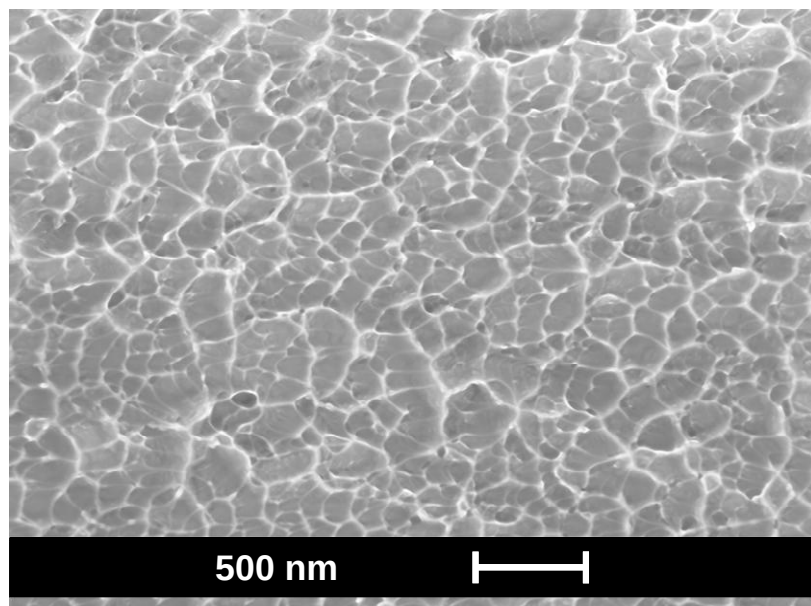


Figure V-10 Image MEB de haute résolution en électrons secondaires d'une zone "rivière" sur le verre $Mg_{65}Cu_{25}Gd_{10}$

L'observation de motifs de ces dimensions et de vagues régulièrement espacées sur des faciès de type fragile est relativement récente. Xi et al. font des observations similaires sur une composition voisine, $Mg_{65}Cu_{25}Tb_{10}$, dont la rupture est obtenue en flexion trois points d'échantillons entaillés [Xi et al. 2005] et [Xi et al. 2006]. Pour un verre modérément fragile base Ni, les faciès obtenus en compression montrent aussi ces motifs [Shen et al. 2006]. Enfin Wang et al. rapportent le même type d'observations sur des rubans de verre base Fe [G. Wang et al. 2006]. L'interprétation, relativement récente de ces phénomènes, est toujours sujette à controverse. Il faut donc manier ces informations avec intérêt mais prudence.

Il semble que les ondes élastiques libérées lors de la rupture fragile jouent un grand rôle dans la formation de ces motifs. Leur réflexion sur différents obstacles, bords de l'échantillon ou autres fissures, perturbe le champ de contrainte du front de fissure et influe sur la vitesse de propagation. Cette variation de vitesse, et l'arrêt momentané éventuel de la fissure, est une explication possible à la formation des motifs de taille nanométrique [Shen et al. 2006]. On peut alors penser que dans une zone où le champ de contrainte est simple, et perturbé par une seule onde élastique, typiquement dans la zone "miroir", les marques laissées par le front de fissure peuvent devenir régulières et former des "vagues" (Figure V-8). Dans les zones "rivière", les ondes élastiques ont la possibilité de se réfléchir sur beaucoup plus d'obstacles et peuvent alors perturber dans diverses directions le champ de contrainte du front de fissure. Il en résulte alors la formation de motifs complexes.

V.1.4 Comportement confiné : nanoindentation

Un des intérêts des essais de nanoindentation réside dans la possibilité d'étudier des événements de plasticité dans un matériau fragile. Pour les verres métalliques, la rupture est souvent macroscopiquement fragile du fait de la localisation de la déformation dans une ou plusieurs bandes de cisaillement. Cette fragilité masque les phénomènes plastiques qui sont attendus, par exemple, suite à l'observation des faciès de rupture. En nanoindentation, du fait du caractère confiné de la déformation, plusieurs bandes de cisaillement peuvent être générées sous la pointe de l'indenteur et permettent donc de renseigner sur les mécanismes de déformation plastique, en s'affranchissant du caractère fragile. Les essais de nanoindentation sur le verre de composition $Mg_{65}Cu_{25}Gd_{10}$ ont été réalisés par Ludovic Charleux dans le cadre de son travail de thèse au laboratoire SIMaP [Charleux 2006].

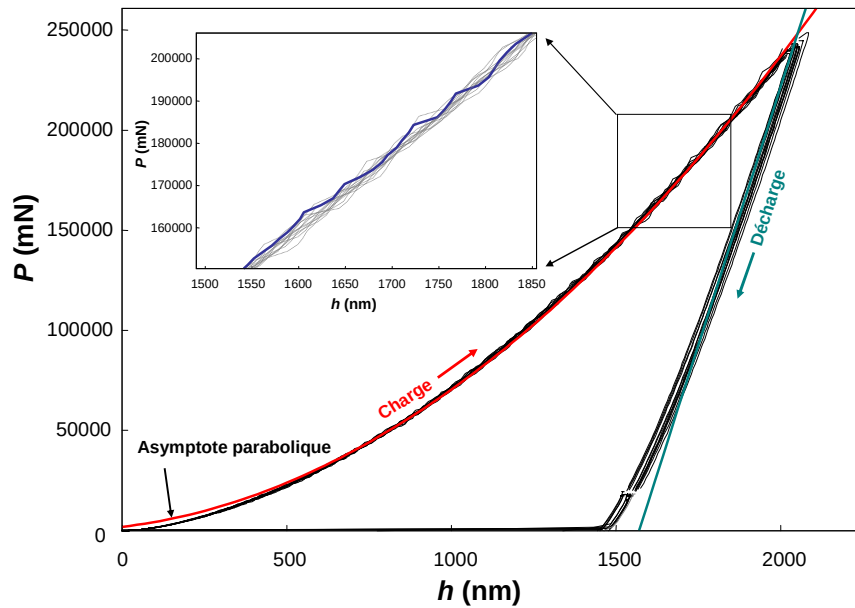


Figure V-11 Courbes d'indentation (P, h) lors de la charge et de la décharge du verre $Mg_{65}Cu_{25}Gd_{10}$

La Figure V-11 présente la charge P en fonction de la profondeur de l'indentation h au cours de l'essai avec un indenteur conique. La charge est menée jusqu'à une profondeur légèrement supérieure à $2\mu m$ et une douzaine d'essais sont superposés sur la Figure V-11 mettant en évidence la très bonne reproductibilité des mesures. Le franchissement du défaut de pointe a lieu pour une profondeur inférieure de $0.5\mu m$ environ, puis la courbe de charge peut être modélisée par une parabole de la forme $P = Ch^2$ où C le préfacteur de charge est dépendant du matériau et caractérise sa résistance à l'enfoncement. Cette description par une parabole sur tout le domaine d'indentation, au delà d'une certaine profondeur perturbée par le défaut de pointe, montre bien l'absence attendue d'effet de taille dans le verre étudié.

L'agrandissement d'une portion des courbes sur la Figure V-11 de charge met en évidence la présence de marches lors de l'indentation. Ces "pop-in" à charge constante sont observés aussi bien lors de l'indentation de verres métalliques base Mg que pour d'autres compositions et leur présence est associée à la germination et la propagation de bandes de cisaillement sous l'indenteur [Castellero et al. 2007-a] [Kovács et al. 2004] et [Greer et al. 2004]. Leur présence est limitée à un certain domaine de vitesse de charge et de température et elles tendent à disparaître

lorsque la température augmente ou lorsque la vitesse de charge diminue, correspondant au passage en déformation homogène observé en déformation macroscopique. Cependant les marches disparaissent aussi pour des gammes de vitesse de charge élevées et des températures faibles. D'après Schuh et al., un domaine de déformation homogène inattendu est alors atteint dans lequel la vitesse de déformation est trop élevée pour laisser le temps aux bandes de cisaillement de nucléer [Schuh et al. 2004]. D'autres auteurs supposent plutôt que l'amplitude des bandes de cisaillement diminue avec la vitesse de charge et que la résolution des appareils ne permet plus de les distinguer via l'observation de marches au-delà d'une certaine vitesse de charge [W.H. Li et al. 2007] et [Greer et al. 2004].

Le travail total W_{tot} de l'indenteur, lors de l'essai, est directement obtenu par l'intégration de la charge P en fonction de dh et correspond donc à l'aire sous la courbe de charge. Lors de la décharge, une fraction de ce travail est restituée par des phénomènes élastiques. C'est le travail réversible W_{rev} qui correspond à l'aire sous la courbe de décharge. La différence des ces travaux qui correspond à la surface entre les courbes de charge et de décharge est le travail irréversible W_{irr} . Le rapport des travaux $R_w = W_{irr}/W_{tot}$ renseigne donc sur la plasticité du matériau. Le verre $Mg_{65}Cu_{25}Gd_{10}$, avec une valeur de l'ordre de 68%, se situe entre la silice (28%) et un alliage d'aluminium (96%) et il est relativement proche d'un verre métallique base Zr (67%) [Charleux 2006]. La valeur plus élevée de R_w pour le verre base Mg par rapport au verre base Zr, qui est significative compte tenu de la précision de la mesure, peut sans doute être attribuée à une différence de T_g . A température ambiante où ont lieu les essais, le verre $Mg_{65}Cu_{25}Gd_{10}$ est déjà à $0.7 \times T_g$ alors que le Vitreloy 1 n'est qu'à $0.45 \times T_g$ impliquant une facilité pour le verre base Mg à mettre en place des phénomènes dissipatifs et donc un R_w plus élevé.

V.2 Effet d'une cristallisation partielle

Les effets d'une cristallisation partielle sur les propriétés mécaniques du verre $Mg_{65}Cu_{25}Gd_{10}$ sont observés pour la transformation étudiée dans le chapitre IV. Des échantillons de fraction volumique couvrant toute la gamme de cette transformation sont obtenus par traitements thermiques à 165°C en bain d'huile. Leurs propriétés mécaniques sont alors étudiées à température ambiante.

V.2.1 Comportement macroscopique

V.2.1.1 Durcissement

L'évolution de la dureté Vickers du verre $Mg_{65}Cu_{25}Gd_{10}$ en fonction du temps de traitement à 165°C est illustrée par la Figure V-12 a). La dureté augmente fortement pour des durées de maintien à 165°C correspondant au développement de la réaction de cristallisation. De 265 Vickers dans l'état amorphe, elle passe à 305 en fin de transformation soit une augmentation de 15% environ. Pour les mêmes traitements thermiques, le module d'Young suit aussi la même tendance que la dureté. Au cours de la transformation, il passe progressivement de 46 à 52 GPa comme le décrit la Figure V-12 b), soit également une augmentation proche de 15%.

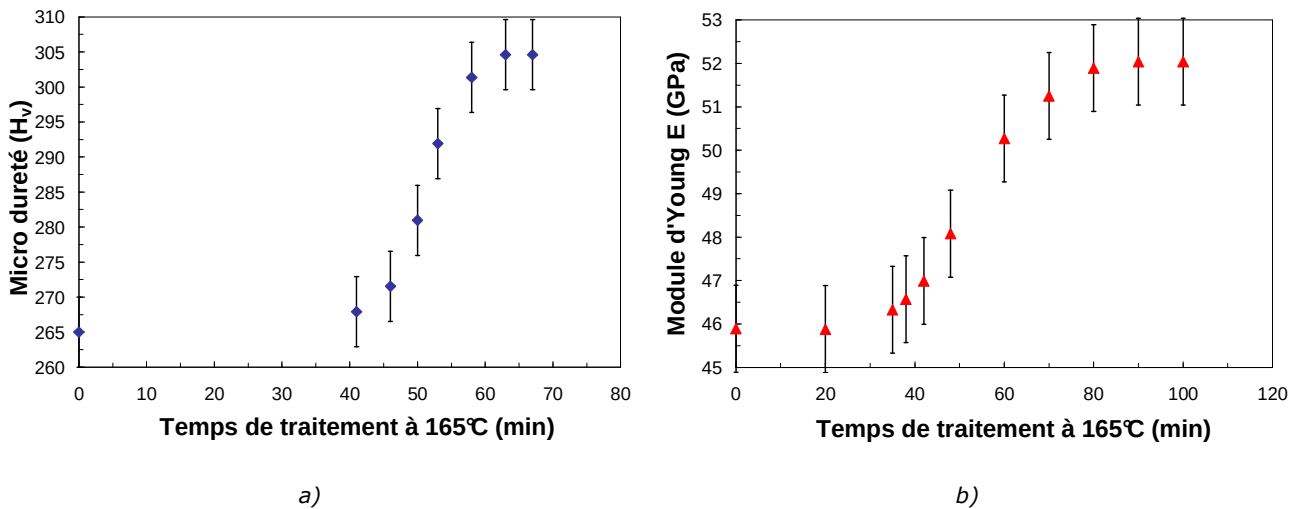


Figure V-12 a) Microdureté et b) module d'Young en fonction du temps de traitement à 165°C du verre $Mg_{65}Cu_{25}Gd_{10}$ ⁶

Ce durcissement, observé aussi bien sur la dureté que sur le module d'Young, est classique lors de la cristallisation partielle d'un verre métallique massif [Basu et al. 2003]. L'augmentation du module d'Young est généralement associée à l'augmentation de la densité qui se produit lors de la cristallisation. Pour les verres métalliques massifs base Mg, des données existent pour le verre $Mg_{60}Cu_{30}Y_{10}$. Les travaux de Pryds et al. et Wollf et al. montrent une dureté démarrant vers 280 Vickers avant cristallisation et montant jusqu'à 390 Vickers, pour un traitement sans maintien

⁶ Les mesures de dureté et de module d'Young sont réalisées sur deux échantillons issus de coulées différentes. Les temps de traitement nécessaires pour achever la réaction de cristallisation concernée peuvent donc être légèrement différents d'où des temps de traitement différents (Voir partie IV.2.2.1).

au-delà du principal pic de cristallisation [Pryds et al. 2000], et 435 Vickers pour un traitement isotherme à $T_g + 30K$ [Wolff et al. 2004]. Par des mesures de nanoindentation et toujours sur le même verre, Kovács et al. observent aussi un durcissement similaire du module d'Young et de la dureté [Kovács et al. 2004]. La dureté, dans l'état amorphe, des verres $Mg_{65}Cu_{25}Gd_{10}$ et $Mg_{60}Cu_{30}Y_{10}$ est donc assez proche mais elle est bien plus élevée après cristallisation pour le $Mg_{60}Cu_{30}Y_{10}$. Au-delà des différences de composition des deux verres, cet écart entre les duretés dans l'état partiellement cristallisé peut aussi provenir de différences lors de la cristallisation. Dans le $Mg_{60}Cu_{30}Y_{10}$, seule la présence de la phase Mg_2Cu est observée, alors que pour le verre $Mg_{65}Cu_{25}Gd_{10}$, une deuxième phase Cu_2Gd est obtenue. De plus, la fraction volumique réelle de cristallites atteint $F_v \approx 0.45$ pour notre composition mais n'est pas mesurée pour le verre $Mg_{60}Cu_{30}Y_{10}$. Il est donc possible que la quantité des cristallites formées lors de la cristallisation partielle des verres $Mg_{65}Cu_{25}Gd_{10}$ et $Mg_{60}Cu_{30}Y_{10}$ soit différente, conduisant à des évolutions de dureté différentes.

V.2.1.2 Fragilisation

Alors que le module d'Young et la dureté augmentent de façon continue avec la cristallisation, la contrainte à rupture obtenue en compression chute continûment. Comme décrit par la Figure V-13 a), la contrainte à rupture mesurée autour de 650MPa dans l'état amorphe baisse vers 500MPa dès le début de la cristallisation, vers une demi-heure de traitement thermique. Lorsque la transformation est terminée et que la fraction volumique de cristallites approche les 45%, la contrainte à rupture descend à 250MPa. Puisque les limites à rupture diminuent et que les duretés augmentent, le rapport $3\sigma_R/H_v$, introduit dans la partie V.1.1, baisse aussi continuellement avec le temps de traitement, au fur et à mesure que la cristallisation se développe (Figure V-13 b)). Les échantillons rompent (σ_R) donc encore plus loin de leur limite élastique théorique ($H_v/3$) lorsque la fraction de cristaux augmente dans le verre $Mg_{65}Cu_{25}Gd_{10}$.

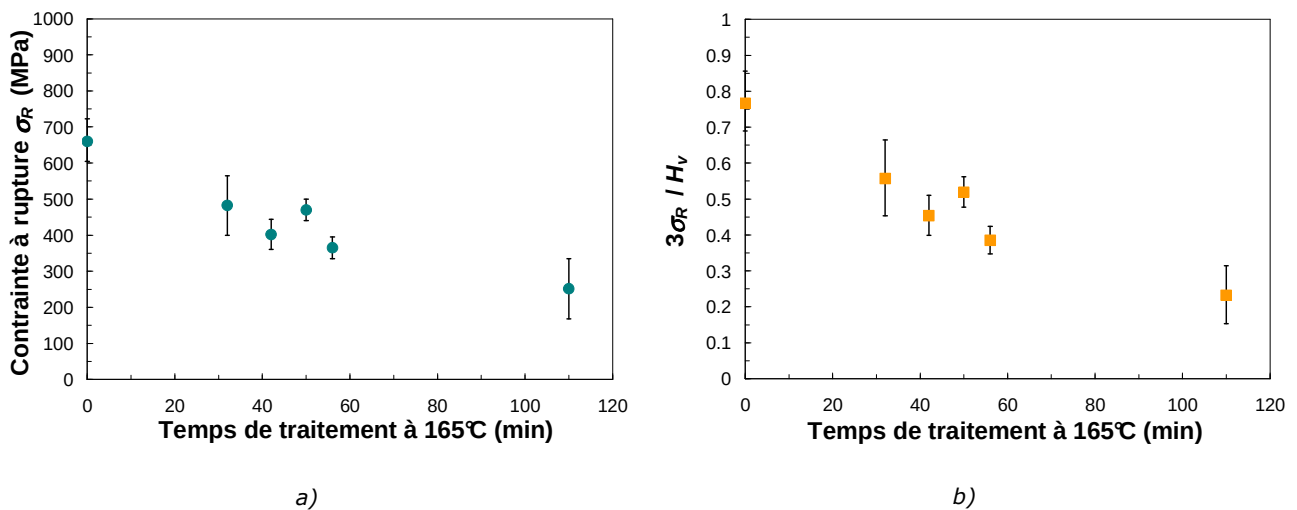


Figure V-13 a) Contrainte à rupture en compression et b) rapport $3\sigma_R/H_v$ en fonction du temps de traitement à 165°C du verre $Mg_{65}Cu_{25}Gd_{10}$

Dans le même temps, et de manière très qualitative, le nombre de fragments résultant de la rupture des échantillons augmente considérablement. Leur taille moyenne diminue donc aussi

et les échantillons les plus cristallisés "explorent" lors de leur rupture en une grande quantité de petits fragments. Il n'est alors plus possible de trouver, parmi les fragments, de surfaces mates orientées grossièrement à 45° de l'axe de compression. Ainsi les faciès de rupture ne permettent plus d'observer de motifs de type ductile mais seulement de type fragile.

V.2.1.3 Discussion

Deux effets a priori contradictoires sont donc observés sur les propriétés mécaniques, lors de la cristallisation partielle du verre $\text{Mg}_{65}\text{Cu}_{25}\text{Gd}_{10}$: un durcissement observé via la dureté et le module d'Young, et une fragilisation observée via notamment les contraintes à rupture et les faciès de rupture. Alors que le durcissement mécanique est très généralement observé dans les autres compositions de verres métalliques, la fragilisation ne se met en place bien souvent qu'au-delà d'une certaine fraction volumique de cristaux et non dès leur apparition. Une augmentation des contraintes à rupture est même couramment mesurée pour des fractions volumiques de cristallites faibles dans des verres base Zr [Basu et al. 2003] et [Gravier 2006].

Cette augmentation des contraintes à rupture est expliquée par l'interaction entre les bandes de cisaillement qui contrôlent la rupture et les cristallites. Ces dernières peuvent avoir un rôle gênant aussi bien la propagation que la création des bandes de cisaillement et participent donc au renforcement du composite. Il faut cependant que la taille des cristallites formées soit au moins de taille comparable aux bandes de cisaillement c'est-à-dire 10 à 60nm environ [Castellero et al. 2007-b]. La taille relative des cristallites vis-à-vis de celle des bandes de cisaillement semble donc jouer un rôle important sur le renforcement des propriétés mécaniques. Pour les verres base Zr, les cristallites formées ont généralement une taille de quelques dizaines de nanomètres, et ont alors un rôle de renforcement [Gravier 2006]. Dans notre cas, la présence de particules de taille supérieure, et qui peuvent atteindre quelques centaines de nanomètres, peut alors avoir un effet différent sur les bandes de cisaillement et ne pas être en mesure de gêner leur développement.

On peut aussi comprendre cette fragilisation du verre $\text{Mg}_{65}\text{Cu}_{25}\text{Gd}_{10}$ dès les premiers instants de cristallisation en considérant que cette composition est dans un état de transformation déjà avancé dès l'état amorphe. Avec une température de transition vitreuse basse, le verre a tendance à relaxer à température ambiante et à former des zones organisées de quelques nanomètres (voir partie III.1.3.2) [Yuan et al. 2005-b]. Dès l'état que l'on appelle amorphe, une certaine quantité de matière peut donc être considérée comme étant déjà partiellement organisée.

La relation entre cristallisation et fragilisation, du point de vue du coefficient de Poisson, comme l'exposent Lewandowski et al., permet de compléter cette interprétation (voir partie I.3.1.2) [Lewandowski et al. 2005]. Lorsque ν est inférieur à une valeur critique $\nu_{cri} < 0.32$, l'énergie de rupture G du verre considéré décroît fortement, mettant en évidence une transition tenace/fragile (Figure V-14). La cristallisation des verres métalliques, ainsi que la relaxation, ayant généralement pour effet une diminution des valeurs de ν , la cristallisation a donc aussi un effet de fragilisation dès lors que la valeur ν_{cri} est atteinte. Ainsi la cristallisation partielle du Vitreloy 1, observée sur la Figure V-14, conduit à une réduction conjointe de ν et

G . Les faciès de ruptures passent alors du type "veine" à "rivière" confirmant ainsi la fragilisation du verre. Pour les verres base Mg, et en particulier pour la composition $Mg_{65}Cu_{25}Gd_{10}$, ν est mesuré à 0.31 dans l'état amorphe [G. Wang et al. 2007]. La même valeur de 0.31 est mesurée pour le verre $Mg_{65}Cu_{25}Tb_{10}$ sur la Figure V-14, et l'énergie de rupture associée est déjà assez faible, de l'ordre de $G = 0.07 \text{ kJ/m}^2$. Cela suggère que les verres métalliques base Mg se situent dans les limites basses de ce ν_{cri} et présentent donc, dès l'état amorphe, des signes importants de fragilité. Puisqu'une réduction de ν est attendue, et mesurée pour le verre $Mg_{85}Cu_5Y_{10}$ par Castellero et al., et que les verres métalliques base Mg sont déjà dans la zone de transition tenace/fragile, le moindre développement de cristallites dans le verre aura un effet immédiat sur le comportement global du verre via la réduction de ν [Castellero et al. 2007-a].

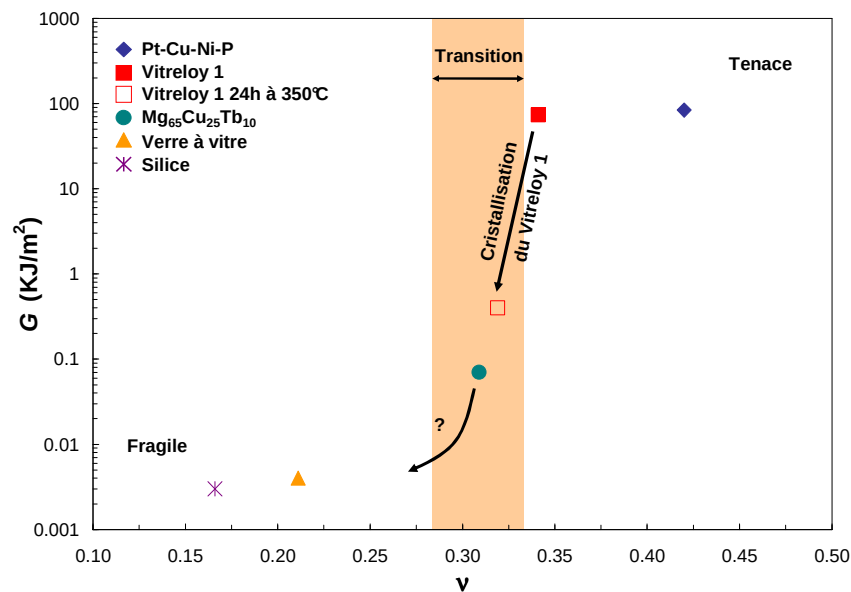


Figure V-14 Energie de fracture G en fonction du coefficient de Poisson ν pour différents verres d'après [Lewandowski et al. 2005]

V.2.2 Faciès de rupture

L'observation des faciès de rupture sur des échantillons partiellement cristallisés, rompus en compression, ne révèle, à une échelle d'observation microscopique, que la présence de motifs de type fragile. A une échelle nanométrique, des détails similaires à ceux de la partie V.1.3.2 sont observés. On devine aussi aisément la présence d'objets de tailles et de formes correspondant en tous points aux cristallites identifiées dans la partie IV.3.2 (Figure V-15 a)). On peut aussi comparer les formes et tailles des cristallites observées sur le faciès de rupture, Figure V-15 a), et en MET, Figure V-15 b). En électrons rétrodiffusés, les formes "sphériques" de la Figure V-15 a) donnent sur la Figure V-15 c) un signal plus faible que la matrice, indiquant la présence d'atomes plus légers, alors que le signal provenant des "bâtonnets" est nettement plus fort⁷ et révèle la présence d'atomes plus lourds. Cette information qualitative de composition concorde

⁷ Un signal fort en électron rétrodiffusés donne sur l'image de Figure V-15 c) une zone blanche alors qu'un signal faible donne une zone noire.

donc avec les données de taille et de forme laissant penser que les cristallites de Mg_2Cu et Cu_2Gd sont visibles et identifiables sur les faciès de rupture. Il est cependant impossible d'observer des vagues régulières comme c'est le cas dans l'état amorphe. On peut alors penser que le champ de contrainte et les ondes élastiques émises par la fissure lors de la rupture sont perturbés par les cristallites empêchant la formation de motifs organisés à longue distance.

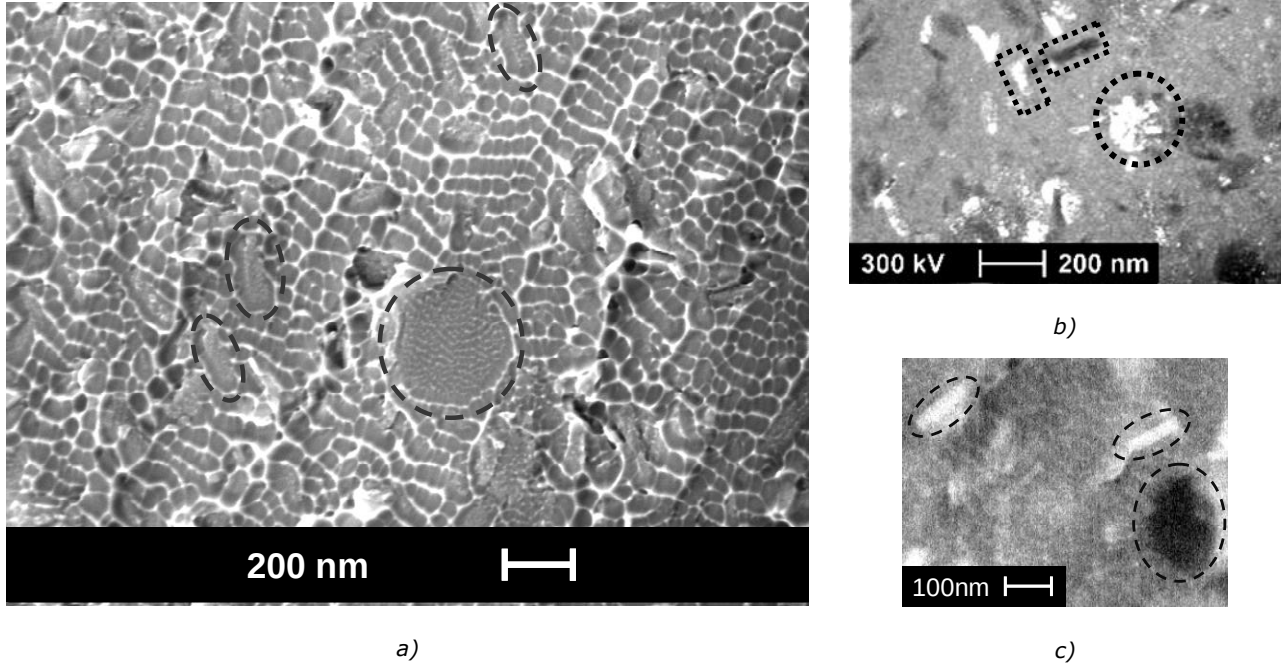


Figure V-15 a) Image MEB de haute résolution en électrons secondaires d'un faciès de rupture en compression, b) image MET en champ sombre et c) image MEB en électrons rétrodiffusés pour le verre $Mg_{65}Cu_{25}Gd_{10}$ partiellement cristallisé à $165^{\circ}C$

V.2.3 Comportement confiné: nanoindentation

V.2.3.1 Durcissement

Une série d'essais de nanoindentation est réalisée sur des échantillons du verre $Mg_{65}Cu_{25}Gd_{10}$ partiellement cristallisés par traitements thermiques à $165^{\circ}C$. Les courbes de charge et de décharge de quatre échantillons de fraction volumique $0 < F_v < 0.45$ sont représentées sur la Figure V-16. Les profondeurs de charges étant de l'ordre de 10 fois la taille des cristallites, il est légitime de s'interroger sur la représentativité des résultats. L'angle du cône d'indentation utilisé étant proche de 140° , les surfaces d'empreintes sont donc largement supérieures à la profondeur d'indentation. De plus, pour chaque état structural, une dizaine d'essais sont superposés sur la Figure V-16 : leur reproductibilité, et donc leur représentativité, est très bonne. Les marches sur la courbe de charge, ou "pop-in", sont toujours présentes et semblent peu affectées par la cristallisation ; le même phénomène est aussi observé sur d'autres verres métalliques base Mg partiellement cristallisés [Kovács et al. 2004] et [Castellero et al. 2007-a]. On note aussi un durcissement du verre puisque la charge nécessaire pour atteindre une profondeur donnée augmente avec la cristallisation. La dureté ainsi mesurée par nanoindentation passe de 2.7 à 3.1 GPa entre l'état amorphe et la fin de la réaction de cristallisation étudiée. Ces valeurs sont en

très bon accord avec celles obtenues en dureté Vickers, après conversion en GPa, puisque 2.6GPa (265Hv) sont relevés dans l'amorphe et 3.0GPa (305 Hv) après cristallisation. On peut noter qu'il est toujours possible de modéliser les courbes de charge par des paraboles montrant qu'aucun effet de taille à l'échelle de l'indent ne prend place après cristallisation. Enfin le rapport des travaux R_w varie peu et reste entre 67 et 69%.

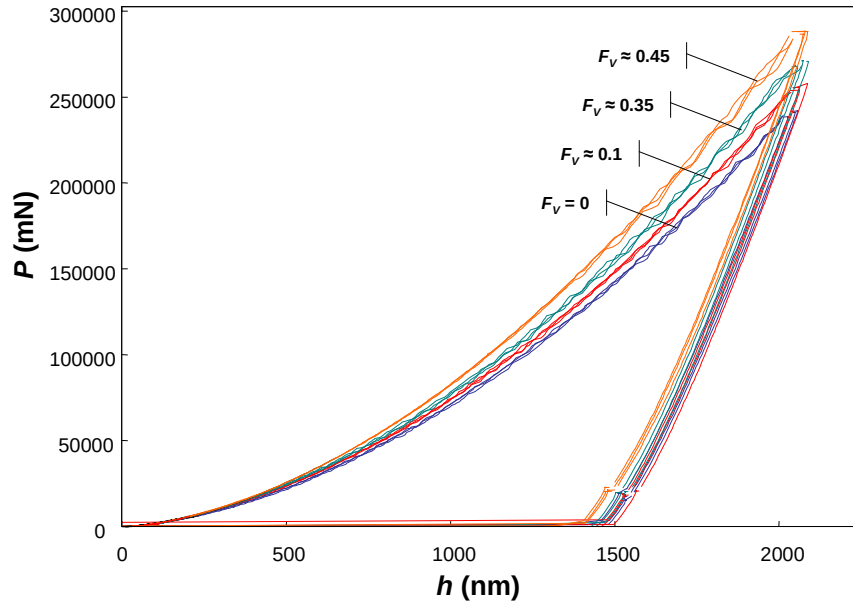


Figure V-16 Courbes d'indentation (P, h) lors de la charge et de la décharge d'un verre $Mg_{65}Cu_{25}Gd_{10}$ pour différentes fractions volumiques de cristallites F_v obtenues par cristallisation à 165°C

V.2.3.2 Analyse inverse

Présentation de la méthode

Cette partie présente les résultats obtenus par Ludovic Charleux à l'aide d'une méthode dite "inverse" pour étudier la plasticité des verres métalliques base Mg en comparaison avec un verre base Zr. Le détail de l'étude est précisé dans son manuscrit de thèse [Charleux 2006]. Alors que la méthode "aller" permet de prédire une courbe de charge d'indentation simulée par des techniques d'éléments finis à partir d'un comportement de matériau connu, la méthode "inverse" a pour but de pouvoir tirer des essais expérimentaux d'indentation un certain nombre de paramètres du matériau.

Il est tout d'abord nécessaire de se placer dans le contexte d'une loi de comportement mécanique décrivant la plasticité des verres métalliques. C'est la loi de Drucker-Präger, prenant en compte une sensibilité à la pression, qui est utilisée. Elle nécessite, pour caractériser un matériau, de connaître quatre grandeurs, E, ν, α et ε_y , avec E le module d'Young et ν le coefficient de Poisson, qui sont dans notre cas des valeurs connues, α et ε_y , l'angle de pression et la limite élastique qui seront déduites de l'analyse inverse.

Chaque essai d'indentation est alors décrit comme un point unique dans le plan ($C/E_{eq}, R_w$). C est le préfacteur de charge permettant de décrire les courbes d'indentation par une parabole $P = Ch^2$, $E_{eq} = E/(1-\nu)$ le module équivalent et R_w le rapport des travaux (voir partie V.1.4).

Une simulation d'un essai d'indentation est réalisée par éléments finis pour toute une famille de matériaux virtuels dont les propriétés α et ε_y varient dans une gamme raisonnable pour les matériaux réels étudiés. Le plan $(C/E_{eq}, R_W)$ est alors "discrétisé" par le positionnement des points simulés pour toutes les valeurs de α et ε_y envisagées. Le comportement d'un matériau réel est alors déduit par l'interpolation entre les deux comportements virtuels les plus proches dans le plan $(C/E_{eq}, R_W)$.

Résultats

Les essais d'indentation sur le verre $Mg_{65}Cu_{25}Gd_{10}$ partiellement cristallisé présentés sur la Figure V-16 sont placés dans le plan $(C/E_{eq}, R_W)$ sur la Figure V-17 ▲ et repérés par leur fraction volumique F_V ⁸. Lorsque $\alpha = 0^\circ$, le matériau suit le critère de Von Mises dont la limite est tracée sur la Figure V-17. En dessous de cette limite $\alpha < 0^\circ$ et l'angle de pression devient positif au dessus. Par comparaison sont aussi placés sur la même figure les résultats obtenus par la même méthode pour un verre base Zr pour différentes fractions volumiques de cristallites ♦ [Charleux et al. 2007].

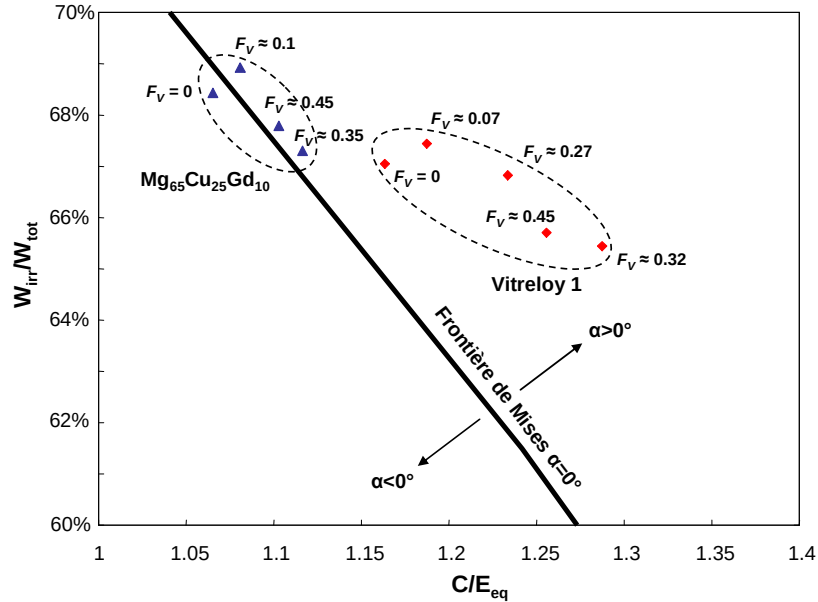


Figure V-17 Positions dans le plan $(C/E_{eq}, R_W)$ des essais d'indentation du verre $Mg_{65}Cu_{25}Gd_{10}$ et du Vitreloy 1 pour différentes fractions volumiques de cristallites F_V

Le nuage des points correspondant aux échantillons de verre base Mg reste beaucoup plus proche de la frontière de Von Mises que les points du verre base Zr. L'angle de pression mesuré reste inférieur à 3° pour le verre $Mg_{65}Cu_{25}Gd_{10}$ alors qu'il se situe entre 13 et 25° en fonction de la fraction volumique de cristaux pour le Vitreloy 1 et semble augmenter avec cette dernière. La mesure d'une influence de la pression se fait généralement à partir des angles de rupture des essais mécaniques macroscopiques, compression et traction. Pour les verres métalliques base Mg, du fait de leur comportement macroscopique fragile, la mesure d'angles de rupture est difficile

⁸ La valeur de ν est ici prise égale à 0.31 d'après [G. Wang et al. 2007]. Le module équivalent $E_{eq} = E/(1-\nu^2)$ est alors calculé d'après les valeurs de E mesurées précédemment.

et. Ainsi, à notre connaissance, aucune preuve expérimentale de l'existence d'une sensibilité à la pression n'existe pour cette famille de verres. Il serait tout de même surprenant de conclure que son comportement plastique obéit au critère de Von Mises parce qu'il se situe proche de cette frontière dans le plan de la Figure V-17. Ludovic Charleux propose alors une piste pour expliquer ces faibles valeurs apparentes de α en s'appuyant sur les travaux de Yoshida et al. [Yoshida et al. 2005] et [Charleux 2006]. Deux mécanismes de plasticité sont en concurrence sous la pointe de l'indenteur : une déformation par cisaillement, via la création de bandes ($\alpha > 0^\circ$), et une déformation par densification ($\alpha < 0^\circ$). Yoshida et al. montrent que dans les verres métalliques la plasticité est principalement due aux bandes de cisaillement, et qu'à l'opposé, dans la silice, la plasticité est causée par la densification. La densité de volume libre, forte dans la silice en comparaison des verres métalliques, est avancée pour expliquer ces différences de comportement. La prépondérance de l'un ou l'autre de ces mécanismes de plasticité est alors relié au coefficient de Poisson. Lorsque $\nu \approx 0.4$, la création de bandes de cisaillement est le mécanisme prépondérant, alors que pour $\nu \approx 0.1$ c'est la densification qui prend le dessus et la densité de volume libre est alors supérieure. Pour le verre $\text{Mg}_{65}\text{Cu}_{25}\text{Gd}_{10}$, la valeur plus modeste de ν en comparaison de celle du Vitreloy 1, peut suggérer une participation plus importante de la densification lors de la mise en plasticité du verre. Ceci induit alors un décalage des mesures dans le plan de la Figure V-17 conduisant à la lecture de valeurs de α plus faibles pour le verre $\text{Mg}_{65}\text{Cu}_{25}\text{Gd}_{10}$. En suivant ce scénario, on peut alors se demander si les différences de nombres d'éléments et de répartitions de rayons atomiques, qui existent entre le $\text{Mg}_{65}\text{Cu}_{25}\text{Gd}_{10}$ et le Vitreloy 1, peuvent expliquer une tendance à la densification plus importante pour le verre base Mg.

Enfin, l'analyse inverse prédit une valeur de limite élastique de l'ordre de 990MPa dans l'état amorphe, bien supérieure aux 660MPa mesurés en compression mettant une fois de plus en avant le caractère fragile de ce verre. Cependant lorsque de la plasticité macroscopique est obtenue pour des verres base Mg, notamment lors de l'ajout de particules dans le verre, les valeurs de limites élastiques atteintes sont proches de 900MPa et se comparent ainsi aux valeurs de l'analyse inverse [Ma et al. 2003-a] et [Pan et al. 2006].

V.3 Bilan

Les propriétés mécaniques des verres base Mg élaborés précédemment ont été étudiées dans ce chapitre de thèse et l'effet d'une cristallisation partielle a été observé.

Dans l'état amorphe, des contraintes à rupture comprises entre 615 et 835MPa sont mesurées associées à des duretés allant de 264 à 274Hv et des modules d'Young proches de 47GPa. L'effet des différentes compositions sur la dureté ou le module est donc limité. Les différences de contraintes à ruptures semblent pouvoir être reliées au critère d'amorphisation γ . La rupture macroscopiquement fragile présente des signes de plasticité localisée lors de l'observation des faciès de rupture. Les verres étudiés présentent cependant un caractère fragile accentué, en comparaison de verres base Zr par exemple. Cette spécificité se manifeste dès l'état amorphe par la présence de faciès de rupture de type fragile et une rupture qui ne se produit pas sur une unique bande de cisaillement.

La cristallisation durcit le verre $\text{Mg}_{65}\text{Cu}_{25}\text{Gd}_{10}$ et une augmentation de la dureté et du module d'environ 15% est mesurée après transformation complète à 165°C ($F_V \approx 0.47$). La limite à rupture chute par contre dès les premiers instants de cristallisation pour atteindre 250MPa environ en fin de transformation. Cette fragilisation s'observe aussi par la disparition de traces de plasticité localisée sur les faciès de rupture. En plus de la formation de cristallites de taille particulièrement importante vis-à-vis des bandes de cisaillement, la faible valeur du coefficient de Poisson semble jouer un rôle important dans la mise en place de cette fragilisation. En nanoindentation, une augmentation de la dureté similaire est observée.

VI Propriétés mécaniques à haute température

VI.1 Introduction

Des essais de déformation, principalement en compression, sont mis en œuvre sur les verres métalliques élaborés à des températures voisines de T_g c'est-à-dire proches de 150°C. Dans ces conditions, la déformation devient homogène et les taux de réduction qu'il est possible d'atteindre sont très importants, comme l'illustre la photographie de la Figure VI-1. Cela ouvre la voie à des applications de mise en forme intéressantes. En fonction de la température et de la vitesse de déformation, des contraintes d'écoulement très faibles peuvent être atteintes. Ainsi dans les verres base Mg, la déformation devient homogène aux alentours de 150°C, alors que les alliages conventionnels base Mg présentent une bonne déformabilité par superplasticité pour des températures supérieures à 250°C et plus généralement comprises entre 300 et 400°C [Boissière et al. 2006]. Enfin, puisque le verre est un matériau fondamentalement hors d'équilibre, il peut avoir tendance à cristalliser pendant le processus de mise en forme. Sur la Figure VI-1 ce phénomène se traduit par une augmentation importante de la contrainte d'écoulement après une déformation de 0.75 environ, correspondant, à cette vitesse, à un temps compatible avec le début de la cristallisation.

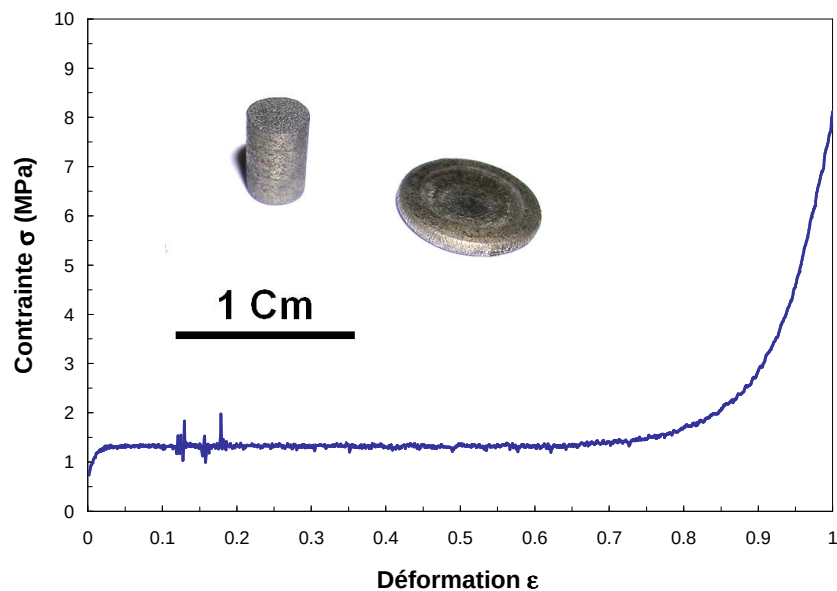


Figure VI-1 Courbe contrainte/déformation en compression pour le verre $Mg_{65}Cu_{25}Gd_{10}$ à 165°C et à une vitesse de déformation de $5.5 \cdot 10^{-4} s^{-1}$

L'objectif de ce chapitre de thèse est d'étudier le comportement mécanique des verres métalliques massifs élaborés précédemment, dans leur domaine de déformation homogène, aussi bien dans l'état amorphe que partiellement cristallisé, à l'aide d'essais de grandes déformations, en compression, et d'essais de petites déformations, en spectrométrie mécanique. Une attention particulière est portée aux niveaux de contrainte d'écoulement ainsi qu'à la dépendance à la température et à la vitesse de déformation. Puisque la cristallisation affecte fortement les propriétés mécaniques à température ambiante, les fenêtres expérimentales permettant de l'éviter ou de la provoquer sont étudiées ainsi que les possibles interactions déformation/cristallisation. Enfin la confrontation expériences/modèle est réalisée pour comprendre les mécanismes de déformation de l'amorphe et l'effet d'une cristallisation partielle.

VI.2 Comportement à l'état amorphe

VI.2.1 Essais de compression

Des essais de déformation à la vitesse constante de 10^{-3}s^{-1} sont menés en compression sur le verre $\text{Mg}_{65}\text{Cu}_{25}\text{Gd}_{10}$ entre 100 et 150°C (Figure VI-2). A 100°C le verre refuse de se déformer plastiquement et se rompt pour une contrainte proche de 500MPa. Dans ces conditions de sollicitation le verre se déforme de manière hétérogène. Pour les trois autres températures, la contrainte atteint un palier d'écoulement après un régime transitoire et l'essai peut être prolongé facilement au delà d'une déformation $\varepsilon = 1$, sans localisation de la déformation dans les éprouvettes. Le couple vitesse-température employé dans ces trois exemples permet donc de se situer dans le domaine de déformation homogène. La contrainte mesurée est fortement dépendante de la température puisqu'à 115°C elle est de 360MPa environ et de seulement 20MPa à 150°C. On remarque aussi que le régime transitoire est très dépendant de la température. Un pic de contrainte appelé "over-shoot" supérieur à 550MPa est mesuré avant l'écoulement à contrainte constante de 360MPa à 115°C. A 150°C la contrainte ne passe pas par un maximum avant de se stabiliser, alors qu'à 135°C un "over-shoot" est aussi détecté, mais d'amplitude plus modeste.

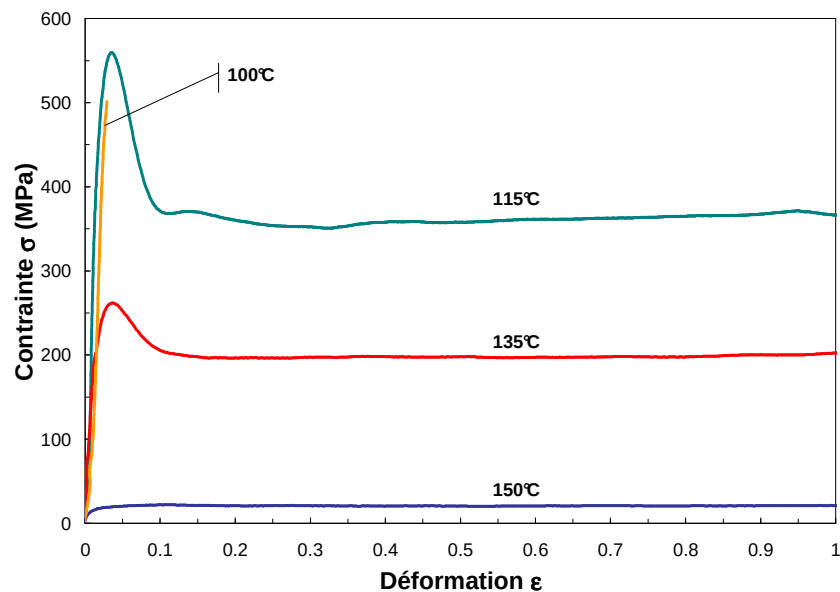


Figure VI-2 Essais de compression à vitesse de déformation constante de 10^{-3}s^{-1} à quatre températures pour le verre $\text{Mg}_{65}\text{Cu}_{25}\text{Gd}_{10}$

Le même effet d'augmentation de la contrainte d'écoulement est observé lorsque la déformation est effectuée à une vitesse plus élevée à une température fixée. Ainsi la Figure VI-3 présente quatre essais de compression effectués à 150°C mais pour des vitesses de déformation différentes. On peut remarquer dans ces conditions que la contrainte d'écoulement de 20MPa à 10^{-3}s^{-1} est quadruplée lorsque la vitesse l'est aussi. Le régime d'écoulement du verre $\text{Mg}_{65}\text{Cu}_{25}\text{Gd}_{10}$ est donc Newtonien dans cette gamme de vitesse de déformation. Sur cette même figure, des essais de déformation à vitesse constante sont comparés à un essai de sauts de vitesses. Pour les deux types d'essais, lorsque la vitesse de déformation est identique, la contrainte d'écoulement l'est

aussi pour tous les états d'avancement de la déformation. Le verre $\text{Mg}_{65}\text{Cu}_{25}\text{Gd}_{10}$, déformé par exemple à 150°C à une vitesse de 10^{-3} s^{-1} , présente une contrainte d'écoulement de 20MPa, quelle que soit son histoire mécanique précédente.

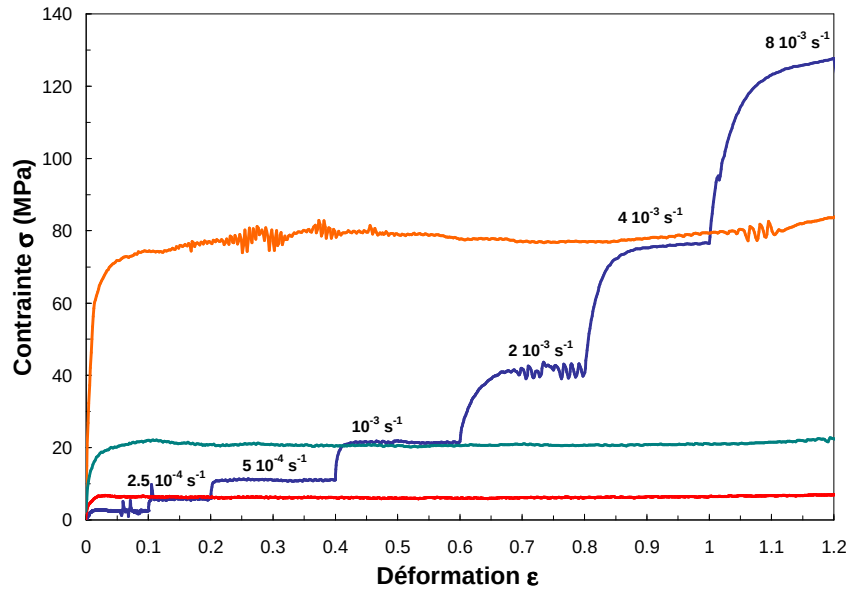


Figure VI-3 Comparaison entre des essais de compression à vitesses de déformation constantes avec un essai de sauts de vitesses à 150°C pour le verre $\text{Mg}_{65}\text{Cu}_{25}\text{Gd}_{10}$

Cette conclusion est importante puisqu'il est alors possible d'utiliser un essai de sauts de vitesses pour obtenir les contraintes d'écoulement, et donc les niveaux de viscosité apparents, sur une large gamme de vitesses de déformation, le tout sur un seul échantillon. Cette propriété est largement utilisée par les différents auteurs pour mesurer les propriétés mécaniques des verres métalliques sur un nombre minimum d'échantillons. Il faut cependant noter que des problèmes de reproductibilité des essais de compression existent. Les niveaux de contrainte relevés sur deux échantillons, provenant de coulées différentes, et déformés dans les mêmes conditions de vitesse de déformation et de température, peuvent présenter des différences de contraintes d'écoulement de l'ordre de 10%. Ces différences sont négligeables lorsque les échantillons sont issus de la même coulée. Ainsi les comparaisons de niveau de contraintes sont réalisées, lorsque possible, sur des échantillons provenant de la même coulée.

VI.2.1.1 Sensibilité à la vitesse et à la température

Contraintes d'écoulement

Sur le verre $\text{Mg}_{65}\text{Cu}_{25}\text{Gd}_{10}$, une série d'essais de sauts de vitesses est réalisée pour cinq températures comprises entre 135°C et 165°C . Les vitesses de déformation rassemblées dans le Tableau VI-1 sont appliquées de façon croissante sur des plages de déformation permettant d'atteindre le régime d'écoulement permanent¹. En fin d'essai, une vitesse de $5 \cdot 10^{-4}\text{ s}^{-1}$ est à nouveau imposée afin de vérifier que la contrainte d'écoulement à cette vitesse de déformation,

¹ Les sauts de vitesses n'ont pas lieu exactement aux mêmes déformations sur la Figure VI-4 du fait que la correction de la rigidité de la machine est appliquée après les essais (Voir partie 0).

et donc l'état structural du matériau, n'a pas évolué. Les courbes contrainte/déformation ainsi obtenues sur la Figure VI-4 révèlent, une nouvelle fois, la forte dépendance de la contrainte d'écoulement à la vitesse et à la température : en fonction de ces deux paramètres, des contraintes d'écoulement de 300MPa, comme inférieures à 1MPa, sont obtenues. Pour les cinq températures étudiées, le plateau obtenu en fin d'essai pour une vitesse de $5 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ se situe à un niveau de contrainte très proche de celui obtenu à la même vitesse, en début d'essai, ce qui signifie que le verre a peu évolué². Des "over-shoot", et même un "under-shoot", sont présents lorsque le verre est déformé à 135°C et ils semblent apparaître pour les vitesses de déformation les plus élevées à 145°C. Dans tous les cas, la valeur du pic de contrainte reste inférieure à 10% de la contrainte d'écoulement et ne deviennent significatifs que lorsque la température est inférieure à T_g .

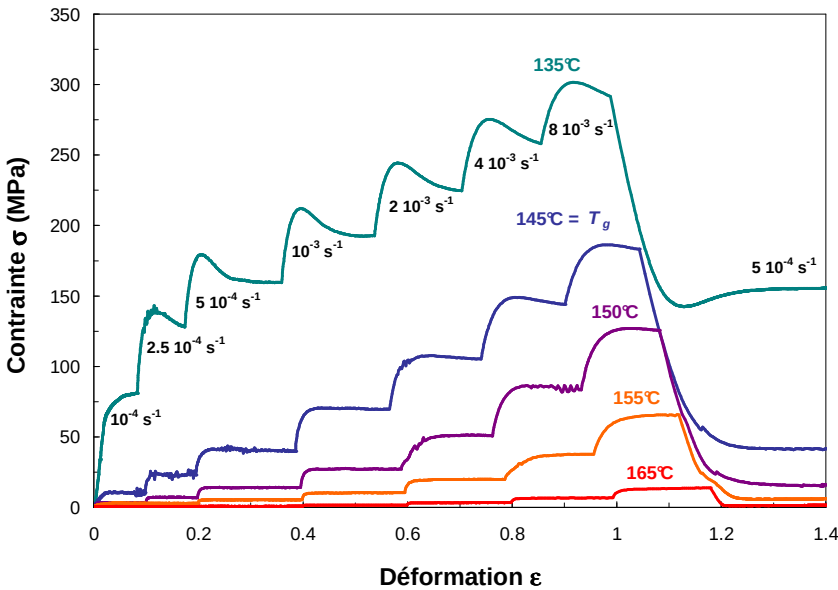


Figure VI-4 Essais de sauts de vitesses en fonction de la température pour le verre $\text{Mg}_{65}\text{Cu}_{25}\text{Gd}_{10}$

10^{-4} s^{-1}	$2.5 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$	$5 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$	10^{-3} s^{-1}	$2 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$	$4 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$	$8 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$
--------------------------	------------------------------------	----------------------------------	--------------------------	----------------------------------	----------------------------------	----------------------------------

Tableau VI-1 Série de vitesses de déformation utilisées pour les essais de sauts de vitesses en compression

Analyse en viscosité

A partir de ces courbes contrainte/déformation, il est possible de calculer une viscosité apparente pour chaque plateau d'écoulement avec : $\eta = \sigma / 3\dot{\epsilon}$. On peut alors tracer, pour chaque température étudiée, l'évolution de la viscosité en fonction de la vitesse de déformation³ (Figure VI-5). On distingue deux domaines d'écoulement différents : un domaine Newtonien où la viscosité, à une température donnée, n'est pas dépendante de la vitesse de déformation, et un domaine non-Newtonien où la viscosité varie avec la vitesse de déformation. Ce même genre de

² On relève quand même à 165°C une augmentation d'environ 80% de la contrainte d'écoulement entre le début et la fin de l'essai. Ce renforcement "explose" après 1.4 de déformation correspondant au début de la cristallisation.

³ Pour la courbe de la Figure VI-4 à 135°C qui présente des "over-shoot", l'incertitude de mesure de la contrainte, prise au pic ou au plateau, conduit à une incertitude sur la viscosité inférieure à la taille des motifs de la Figure VI-5.

transition, ainsi que le caractère rhéofluidifiant, est classiquement observé dans d'autres verres métalliques [Kawamura et al. 1998]. La confrontation de ce graphique avec la Figure VI-4 permet aussi de remarquer que la présence des "over-shoot" sur les courbes de contrainte est liée au régime non-Newtonien.

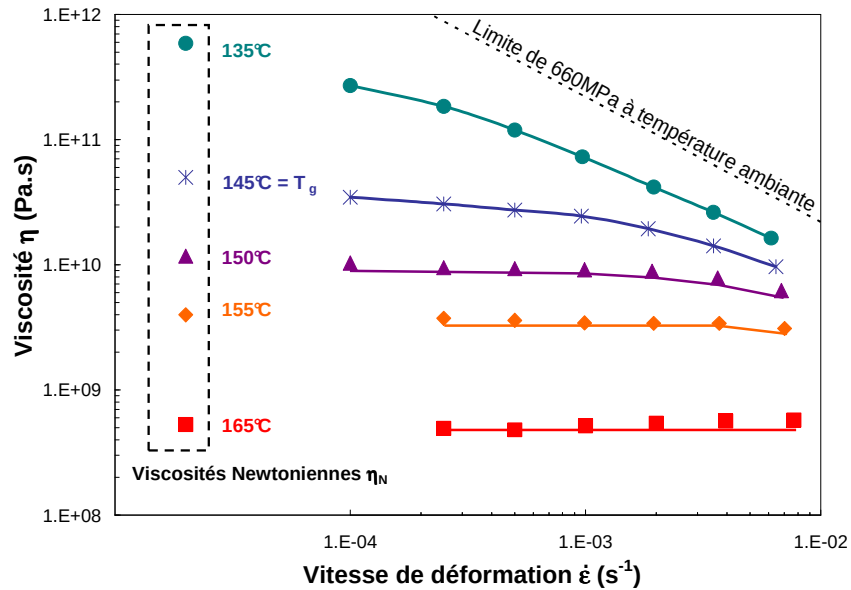


Figure VI-5 Analyse en viscosité des sauts de vitesse de la Figure VI-4

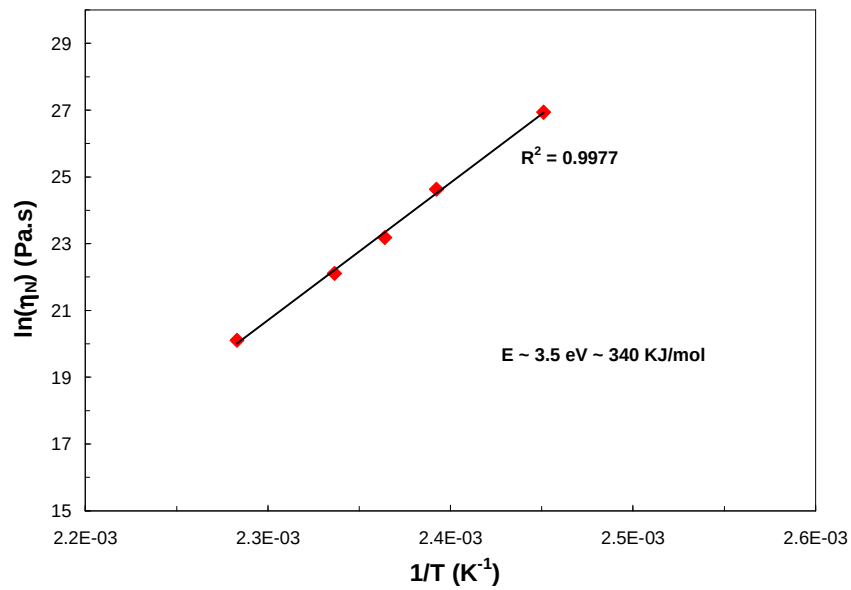


Figure VI-6 Calcul de l'énergie d'activation de la viscosité Newtonienne suivant une loi d'Arrhenius

Le comportement non-Newtonien est classiquement favorisé par des températures basses et des vitesses de déformation élevées. Ainsi, pour chaque température, l'extrapolation de la courbe de viscosité vers les valeurs faibles de vitesse de déformation tend vers la valeur de la viscosité Newtonienne η_N qui est alors placée sur la Figure VI-5. On remarque que ces valeurs sont extrêmement dépendantes de la température, puisqu'un refroidissement de 165 à 135°C fait augmenter η_N d'un facteur 1000. En supposant que ces valeurs de η_N suivent une loi

d'Arrhenius, le calcul d'une énergie d'activation par le tracé de $\ln(\eta_N)$ en fonction de $1/T$, illustré par la Figure VI-6, donne une valeur proche de 3.5eV. Largement supérieure à l'énergie d'activation de l'autodiffusion du Mg dans le Mg cristallisé, cette valeur reste inférieure aux 5eV fréquemment mesurés pour des verres base Zr ou Pd [Q. Wang et al. 2005], [Kato et al. 1998], [Blétry 2004-a] et [Gravier 2006].

Carte de déformation

D'après les données obtenues grâce aux sauts de vitesses, il est possible de repérer dans un plan (température ; vitesse de déformation) les domaines d'existence des régimes Newtonien et non Newtonien. En y ajoutant des informations provenant d'essais à vitesse de déformation constante pour des températures plus basses, il est aussi possible d'entrevoir, dans ce même plan, la limite du régime de déformation hétérogène. L'abaque de la Figure VI-7 permet ainsi de repérer ces trois domaines de déformation. On note qu'à 100°C il est toujours possible de déformer de manière homogène le verre $Mg_{65}Cu_{25}Gd_{10}$ pour une vitesse de l'ordre de $10^{-4} s^{-1}$, et que pour cette même vitesse une déformation Newtonienne, propice à la mise en forme d'objets complexes, est obtenue pour des températures de l'ordre de seulement 145°C.

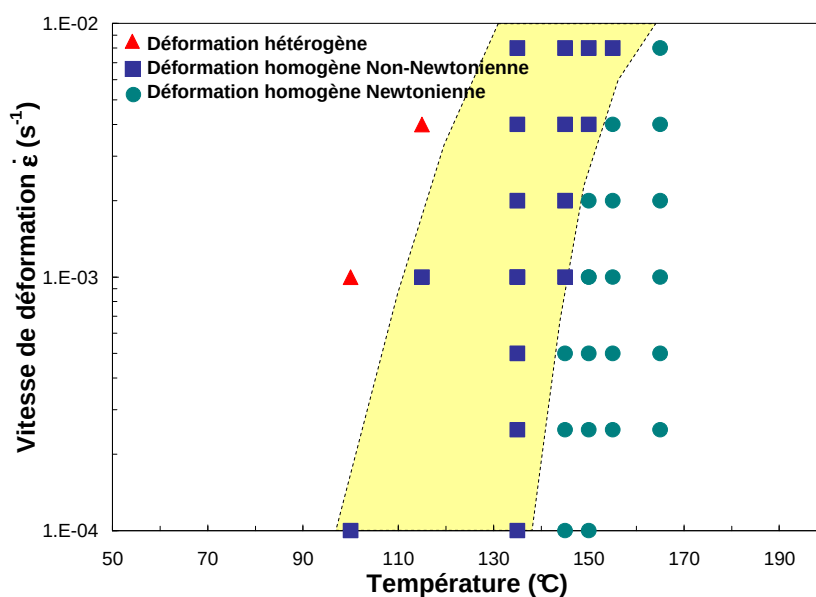


Figure VI-7 Carte de déformation dans le plan (Température ; Vitesse de déformation) pour le verre $Mg_{65}Cu_{25}Gd_{10}$

Effet de composition

Pour les autres compositions de verres métalliques massifs base Mg étudiées dans la partie III.2, la déformation à chaud est étudiée uniquement à leur température de transition vitreuse respective, toujours mesurées avec une vitesse de chauffe 10K/min, et en utilisant le même essai de sauts de vitesses défini par le Tableau VI-1. Les viscosités apparentes en fonction de la vitesse de déformation, pour ces autres compositions, se rassemblent dans la zone hachurée de la Figure VI-8. Une dépendance à la vitesse de déformation similaire est observée pour les sept compositions. Bien que les températures varient de 144 à 161°C, leur niveau de viscosité reste proche et une viscosité Newtonienne moyenne de $3 \cdot 10^{10}$ Pa.s peut être mesurée.

On peut donc noter que la réponse mécanique de ces verres bases Mg de compositions différentes est similaire lorsqu'elle est comparée à leurs T_g respectifs. Cette remarque sera d'autant plus intéressante lors de l'étude du comportement rhéologique du verre $Mg_{65}Cu_{25}Gd_{10}$ partiellement cristallisé. En effet, puisque sa cristallisation étudiée ne modifie pas son T_g , on peut s'attendre à ce que la réponse mécanique de la matrice résiduelle soit similaire à celle de la phase amorphe initiale, même si leurs compositions sont différentes.

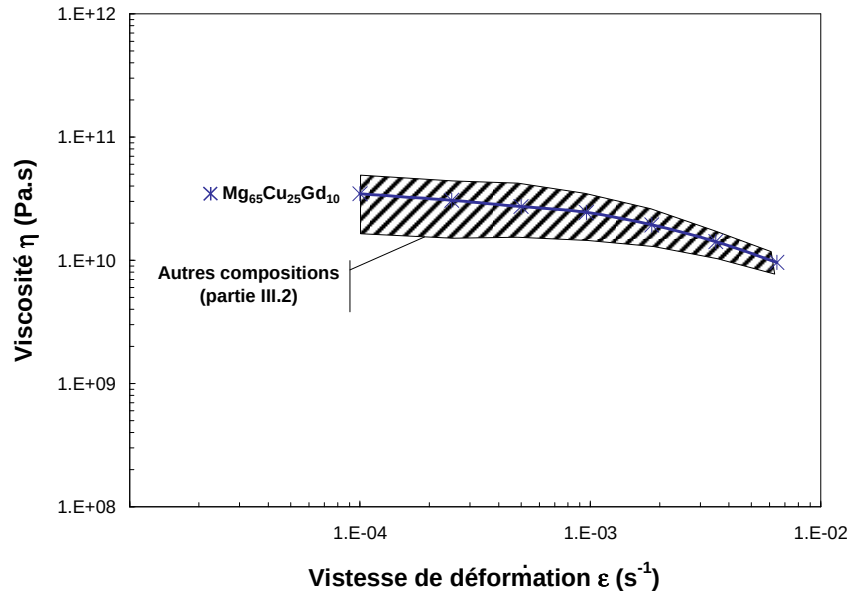


Figure VI-8 Viscosités apparentes en fonction de la vitesse de déformation de l'ensemble des verres métalliques base Mg élaborés dans cette étude à leur température de transition vitreuse respective

La comparaison de ces résultats avec les données disponibles dans la bibliographie sur les verres métalliques base Mg peut être intéressante, mais elle est relativement difficile à mener. Il est en effet judicieux de se placer à des températures relatives à T_g identiques et dans des conditions expérimentales similaires. La comparaison avec les résultats obtenus en traction, et non en compression, sur le verre $Mg_{65}Cu_{25}Y_{10}$ par Gun et al. est aussi délicate [Gun et al. 2007]. La comparaison avec les travaux de Wolff et al., obtenus en compression sur une composition $Mg_{60}Cu_{30}Y_{10}$, est aussi délicate du fait d'une importante différence dans la procédure de mesure de T_g [Wolff et al. 2004]. Cependant ces différents résultats n'apparaissent pas en contradiction avec les nôtres.

La température de transition vitreuse est souvent définie comme étant la température à laquelle la viscosité Newtonienne du verre atteint les 10^{12} Pa.s (Voir partie I.3.2.2). On parle alors de température de transition vitreuse "dynamique", par opposition à la température de transition vitreuse "calorimétrique mesurée" par DSC. On peut alors utiliser la description d'Arrhenius de η_N et calculer une température de transition vitreuse "dynamique" de 132°C pour le verre $Mg_{65}Cu_{25}Gd_{10}$. Cette température est assez éloignée de la valeur de T_g obtenue par DSC (145°C à 10K/min), mais très proche des 131°C obtenus par Busch et al. pour un verre $Mg_{65}Cu_{25}Y_{10}$ [Busch et al. 1998]. Pour d'autres verres métalliques massifs, et notamment base Zr, la différence entre le T_g obtenu par calorimétrie, dans des conditions proches de notre étude, et le T_g "dynamique",

est généralement beaucoup plus réduite. La viscosité Newtonienne de verres base Zr se rapproche alors plus nettement de la valeur de 10^{12} Pa.s [Blétry 2004-a] et [Q. Wang et al. 2005]. Il apparaît donc que les verres base Mg présentent, pour une température relative à T_g identique, des viscosités, et donc des contraintes d'écoulement, plus faibles que les verres base Zr.

Ainsi les verres base Mg étudiés semblent se différencier, dans leur régime Newtonien, d'autres compositions, et notamment des bases Zr. Les énergies d'activation et les niveaux de viscosité Newtonienne y sont effectivement plus modestes.

VI.2.1.2 Courbes maîtresses

Il est possible de concentrer tous les résultats de sauts de vitesses sur des courbes maîtresses. Deux approches sont utilisées.

Approche de Kato [Kato et al. 1998]

Une courbe maîtresse, traçant la viscosité normalisée η/η_N en fonction du produit de la viscosité Newtonienne et de la vitesse de déformation $\eta_N \cdot \dot{\epsilon}$, est présentée par Kato et al. lors de l'étude de la déformation à chaud d'un verre métallique massif base Pd. Cette représentation est donnée par la Figure VI-9 où se superposent les données obtenues à différentes températures pour les verres base Mg de cette étude $\blacklozenge$, pour le Vitreloy 1 étudié par Gravier $\bullet$, et les résultats de Kato et al. $\blacktriangle$.

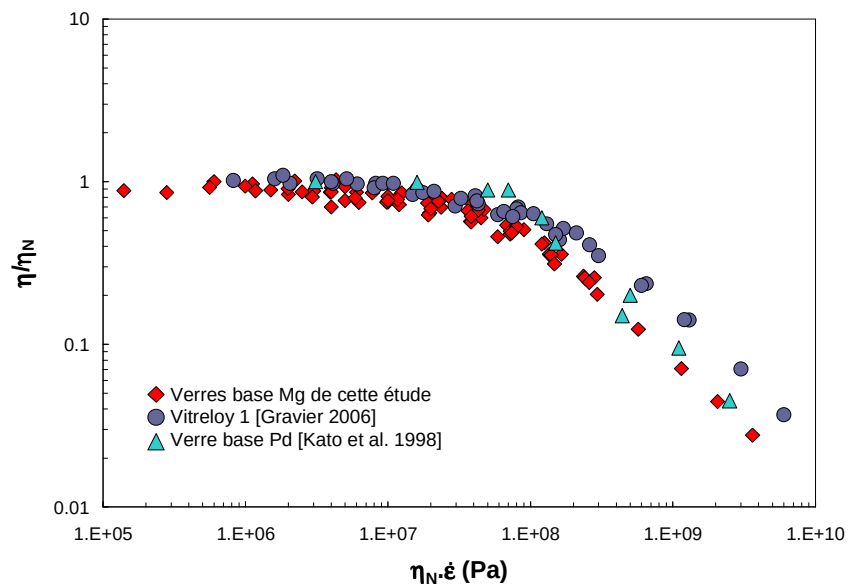


Figure VI-9 Courbes maîtresses suivant l'analyse de Kato et al. pour trois familles de verres métalliques

L'allure générale de ces trois séries de points est la même aussi bien dans le domaine Newtonien où $\eta/\eta_N = 1$ que dans le domaine non-Newtonien où $\eta/\eta_N < 1$. En particulier, la transition entre ces deux régimes d'écoulement a lieu sur ces courbes maîtresses pour une valeur de $\eta_N \cdot \dot{\epsilon}$ comprise entre $5 \cdot 10^7$ et $1 \cdot 10^8$ Pa. La contrainte d'écoulement vaut alors $\sigma = 3\eta_N \dot{\epsilon}$ soit 150 à

300MPa. Cette courbe maîtresse suggère donc qu'un écoulement non-Newtonien ne prend place pour ces trois familles de verres métalliques qu'au-delà d'une même contrainte d'écoulement. On peut aussi remarquer que les "over-shoot" de la Figure VI-4 ne sont présents que pour des contraintes supérieures ou proches de 150MPa, reliant ainsi leur présence à celle d'un écoulement non-Newtonien. Cette valeur de $\eta_N \dot{\epsilon}$ permet enfin de calculer une vitesse de déformation limite de l'écoulement Newtonien à 165°C de $9 \cdot 10^{-2} \text{s}^{-1}$, alors que ces conditions sont difficiles à mettre en œuvre et ne sont pas atteintes expérimentalement.

Approche en volumes libres [Blétry 2004-a]

Comme présenté dans la partie I.3.2.3, une courbe maîtresse peut également être tracée à partir du formalisme du modèle des volumes libres, en postulant que la quantité de volume libre est constante. La viscosité normalisée prend alors la forme suivante :

$$\frac{\eta}{\eta_N} = \frac{\sigma V / 2\sqrt{3}kT}{\sinh(\sigma V / 2\sqrt{3}kT)} = \frac{x}{\sinh(x)} \quad \text{Avec } x = \frac{\sigma V}{2\sqrt{3}kT} \quad (VI-1)$$

Avec σ la contrainte d'écoulement, k la constante de Boltzmann, T la température et V le volume d'activation. Ces volumes d'activation sont identifiés à partir de la confrontation des données expérimentales et de l'expression de la vitesse de déformation dans ce modèle :

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

L'ajustement réalisé pour le verre $\text{Mg}_{65}\text{Cu}_{25}\text{Gd}_{10}$ est présenté par la Figure VI-10 et les valeurs des volumes d'activation V sont données en fonction de la température dans le Tableau VI-2.

Température	135°C	145°C	150°C
Volume d'activation	380Å ³	320Å ³	280Å ³

Tableau VI-2 Volumes d'activation déduits de l'ajustement réalisé sur la Figure VI-10

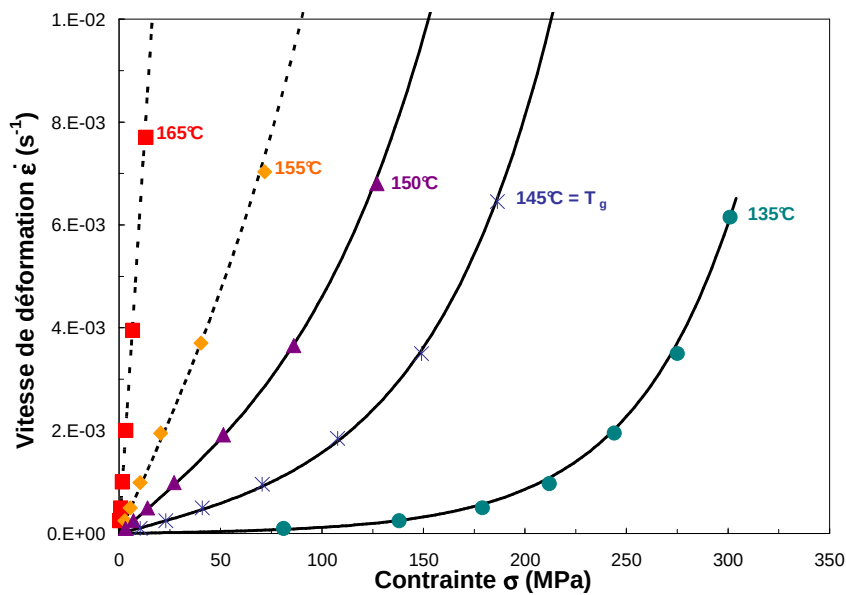


Figure VI-10 Ajustement de l'équation (VI-2) aux données expérimentales pour le verre $\text{Mg}_{65}\text{Cu}_{25}\text{Gd}_{10}$

A T_g une valeur de $320\text{\AA}^3$ est relevée, suggérant une participation coopérative des atomes à la déformation. Une valeur de V légèrement plus élevée est obtenue à 135°C , alors que pour une température supérieure à T_g , V diminue pour atteindre $280\text{\AA}^3$ à 150°C . Au-delà de 150°C , le manque de courbure des points de mesure dans la Figure VI-10, lié à un domaine de déformation Newtonien, empêche de mesurer convenablement V . Lorsque mesurées en traction pour le verre $\text{Mg}_{65}\text{Cu}_{25}\text{Y}_{10}$, ou en compression pour un verre base Zr, et en utilisant le même formalisme, des valeurs de V voisines et qui présentent une dépendance thermique similaire sont relevées [Gun et al. 2007] et [Blétry 2004-a]. Il est alors possible de tracer la courbe maîtresse de l'équation (VI-1) sur la Figure VI-11 où l'on remarque la bonne concordance entre les résultats expérimentaux et le modèle théorique.

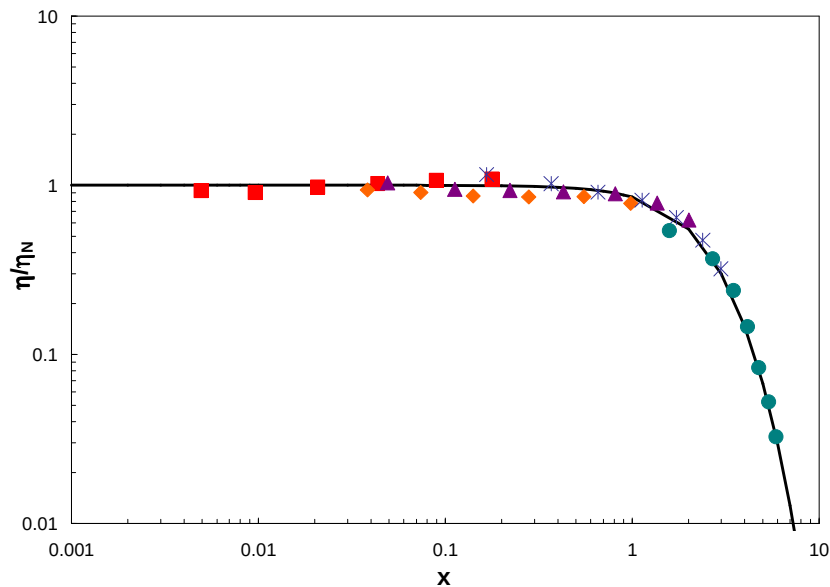


Figure VI-11 Courbe maîtresse par l'analyse en volumes libres

Ainsi, bien que présentant des différences notables dans leurs régimes Newtoniens, énergie d'activation et niveau de viscosité, les verres métalliques base Mg et base Zr, la description de leur comportement en déformation homogène dans l'état amorphe peut être faite par les mêmes formalismes et courbes maîtresses, notamment par celui des volumes libres. Outre la mise en jeu de mécanismes de déformation similaires, ces comparaisons révèlent que la transition entre les deux régimes d'écoulement, Newtonien et non Newtonien, se fait de façon similaire.

VI.2.2 Comportement en petites déformations

Sur le verre métallique de composition $\text{Mg}_{65}\text{Cu}_{25}\text{Gd}_{10}$, des essais de petite déformation à chaud ont été effectués au laboratoire MATEIS de l'INSA de Lyon avec l'aide de Jean-Marc Pelletier (voir partie II.2.2.2). Trois grandeurs sont obtenues de ces essais :

- Le module de stockage G' , qui caractérise la déformation élastique.
- Le module de perte G'' , qui est reliée à la contribution visqueuse.
- Le facteur de perte $\tan \delta = G''/G'$, qui correspond à l'énergie dissipée dans le matériau par des phénomènes viscoélastiques

Les valeurs de G' et G'' présentées dans cette partie sont, toutes les deux, normalisées par G_u , le module non relaxé, qui est la valeur du module complexe à basse température où les phénomènes visqueux, donc G'' , sont négligeables. A température ambiante, où l'on peut attendre un comportement purement élastique, G'/G_u tend donc vers 1 alors que G''/G_u tend vers 0. Le comportement typique d'un verre métallique est présenté sur la Figure VI-12 où G'/G_u , G''/G_u et $\tan \delta$ sont représentés lors d'un essai à vitesse de chauffe et fréquence de sollicitation constantes et égales respectivement à 1K/min et 0.3Hz.

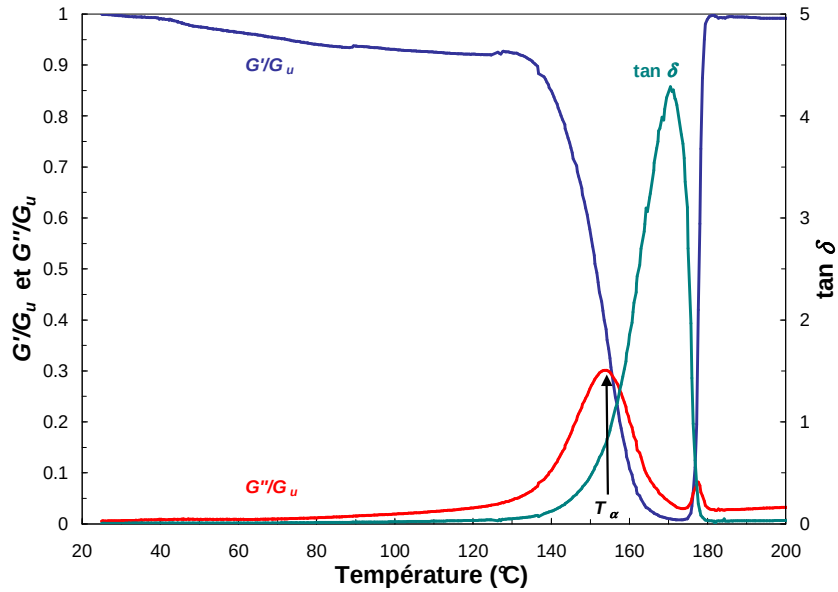


Figure VI-12 Mesure de G'/G_u , G''/G_u et $\tan \delta$ par spectrométrie mécanique en fonction de la température à une fréquence fixe de 0.3Hz et une vitesse de chauffe de 1K/min pour le verre métallique $Mg_{65}Cu_{25}Gd_{10}$

Les variations de G'/G_u , G''/G_u et $\tan \delta$ restent limitées en dessous de 130°C, c'est-à-dire lorsque la température reste éloignée de T_g . Au-delà, dans la zone de liquide surfondu, la forte baisse de G'/G_u est accompagnée d'une forte augmentation de G''/G_u et $\tan \delta$, révélant la perte relative du comportement élastique au profit du comportement visqueux. Vers 154°C, G''/G_u marque un maximum et l'on se situe aussi au point d'inflexion de G'/G_u . $\tan \delta$ continue alors d'augmenter au-delà de ce pic de G''/G_u montrant l'importance croissante des phénomènes dissipatifs. Vers 175°C, on assiste à une baisse de $\tan \delta$ accompagnée par une augmentation brutale de G'/G_u . Ces évolutions rapides marquent le développement de la cristallisation dans le verre qui conduit à la réduction des phénomènes viscoélastiques.

Le sommet du pic de G''/G_u permet de mesurer une température particulière appelée T_α , température de relaxation principale, qui est fréquemment associée au début d'une mobilité atomique à longue distance [Van de Moortèle 2002]. A T_α , le verre est sollicité en phase avec le temps de relaxation caractéristique : $\omega\tau = 1$ (τ étant ici le temps de relaxation). On dit généralement que T_α est proche de T_g lorsque T_α est mesurée à une vitesse de chauffe de 1K/min et une fréquence de 1 Hz et que T_g est mesurée à 10K/min [Pelletier 2005]. On peut alors comparer le comportement du verre $Mg_{65}Cu_{25}Gd_{10}$ et du Vitreloy 1 soumis à un essai de spectrométrie mécanique similaire dont les données sont extraites de la thèse de Sébastien

Gravier [Gravier 2006]. Par analogie avec les grandes déformations, où les températures sont normalisées par T_g , la température est normalisée ici par T_α pour s'affranchir des différences de températures où se produisent les phénomènes observés. On observe ainsi sur la Figure VI-13 que les évolutions de G'/G_u et de G''/G_u du $\text{Mg}_{65}\text{Cu}_{25}\text{Gd}_{10}$ et du Vitreloy 1 sont très similaires en fonction de T/T_α . Ainsi, de la même manière que la comparaison des essais en grandes déformations via les courbes maîtresses (voir partie VI.2.1.2), la comparaison sur la Figure VI-13 suggère que les mécanismes de déformation mis en place sont proches pour les deux verres métalliques. On peut tout de même remarquer que la remontée de G'/G_u pour le $\text{Mg}_{65}\text{Cu}_{25}\text{Gd}_{10}$ se produit pour des T/T_α plus faibles que pour le Vitreloy 1. Cette différence est attendue du fait de la taille plus réduite du domaine de liquide surfondu du verre base Mg ($\Delta T \approx 55$ K pour le $\text{Mg}_{65}\text{Cu}_{25}\text{Gd}_{10}$ et $\Delta T \approx 80$ K pour le Vitreloy 1).

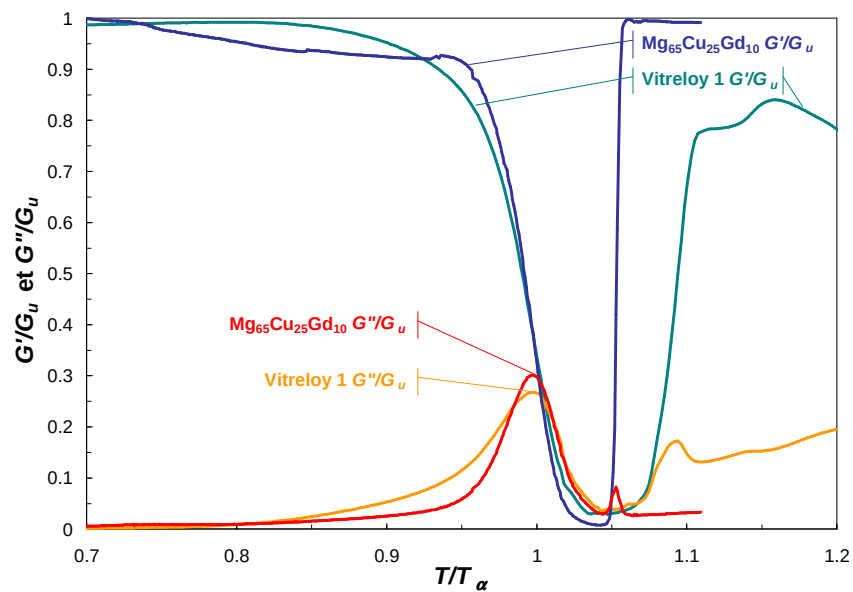


Figure VI-13 Evolution de G'/G_u et G''/G_u en fonction de T/T_α

VI.2.2.1 Effet de la fréquence et de la température

Le comportement mécanique global du verre $\text{Mg}_{65}\text{Cu}_{25}\text{Gd}_{10}$, dans son domaine de liquide surfondu, comporte donc une composante visqueuse. Puisque cette dernière est nécessairement dépendante du temps d'observation, une étude à fréquence de sollicitation variable doit permettre de l'étudier. Des essais à trois températures différentes sont donc menés dans un large domaine de fréquence compris entre 3×10^{-4} et 2 Hz.

La Figure VI-14 présente les variations de G'/G_u et G''/G_u à 130, 140 et 150°C, en fonction de la fréquence de sollicitation. En considérant alors qu'une diminution de la fréquence est équivalente à une augmentation de la température, les variations relevées sont concordantes avec celles de la Figure VI-12. A une fréquence fixe, G'/G_u diminue avec la température alors que sa valeur tend vers celle mesurée à température ambiante, lorsque la fréquence augmente à une température donnée. Le pic de G''/G_u est décalé vers des fréquences plus faibles lorsque la température diminue. Le temps de relaxation correspondant à T_α est donc logiquement plus long pour des températures plus basses.

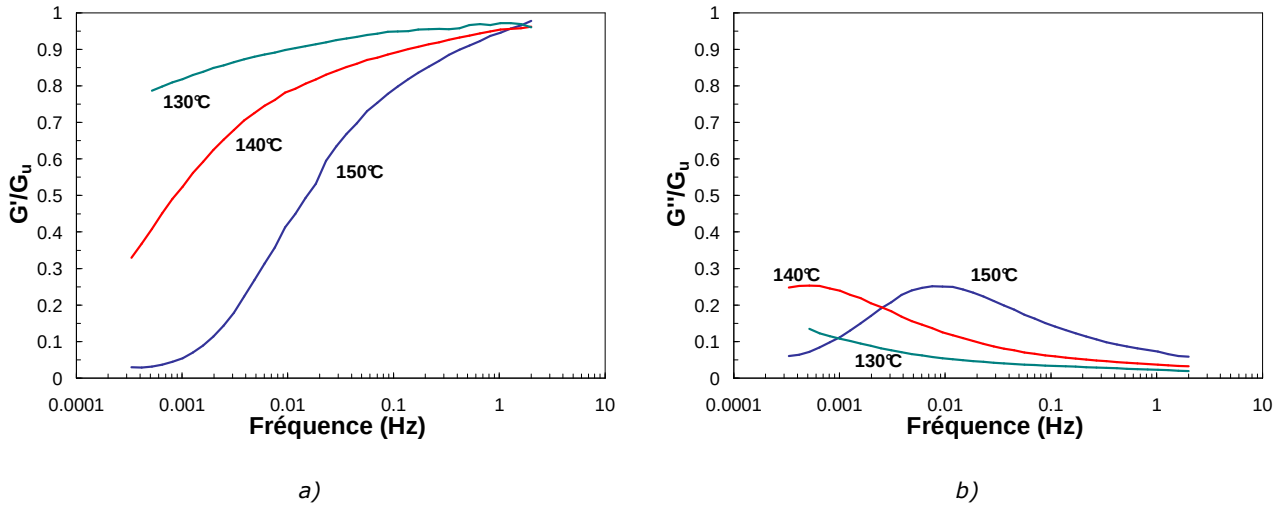


Figure VI-14 Variations de a) G'/G_u et b) G''/G_u en fonction de la fréquence pour trois températures de mesure

VI.2.2.2 Courbes maîtresses

Ces courbes obéissent au principe d'équivalence temps-température et, en choisissant ici comme température de référence 140°C, il est possible de construire des courbes maîtresses par simple décalage en fréquence. En multipliant les fréquences par un facteur de décalage, fonction de la température, les valeurs de G'/G_u et G''/G_u se superposent sur la Figure VI-15. Si l'on considère qu'un temps unique de relaxation est mis en jeu, c'est-à-dire que le phénomène suit un comportement de type Debye, il est possible de calculer une évolution théorique de G'/G_u et G''/G_u [Pelletier 2005]. Le maximum attendu de G''/G_u est alors de 0.5 alors que sur la Figure VI-15 une valeur proche de 0.25 est relevée. Cela indique, comme dans de nombreux autres matériaux amorphes, que la relaxation qui est observée ne peut pas être expliquée par un temps de relaxation unique, mais par une distribution de temps de relaxation.

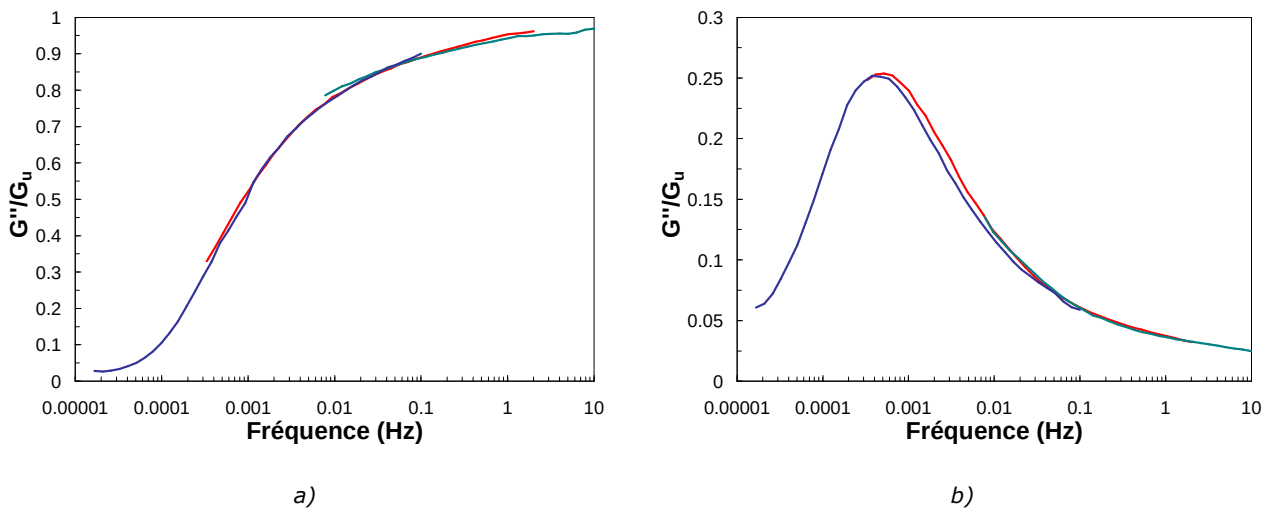


Figure VI-15 Courbe maîtresse de a) G'/G_u et b) G''/G_u d'après les données de la Figure VI-14 pour une température de référence de 140°C

De telles courbes maîtresses, en tous points comparables, sont aussi obtenues lors de l'étude en spectrométrie mécanique des verres métalliques base Zr [Van de Moortèle 2002]. La Figure VI-16 compare ainsi des courbes maîtresses de G''/G_u obtenues pour le Vitreloy 1 avec les données de la Figure VI-15 b) [Gravier 2006]. Cela suggère encore que les mécanismes mis en jeu pour différentes familles de verres métalliques sont similaires et que, pour différentes températures, seuls évoluent les temps nécessaires à leur activation. On peut aussi noter que, comme pour les résultats de viscosité obtenus en grandes déformations, il est possible de réaliser, en petites déformations, des courbes maîtresses à partir des résultats obtenus pour différentes températures.

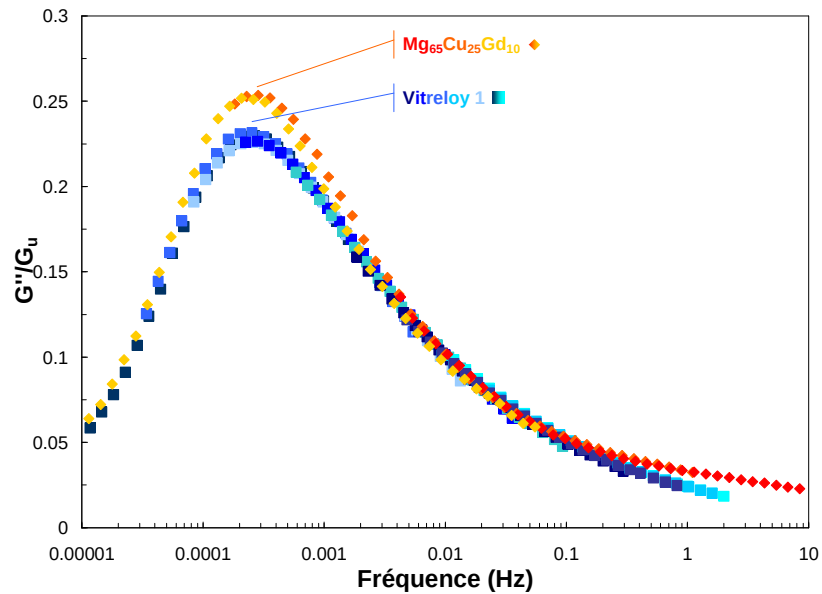


Figure VI-16 Comparaison des courbes maîtresses de G''/G_u pour le $Mg_{65}Cu_{25}Gd_{10}$ et le Vitreloy 1

VI.3 Effet d'une cristallisation partielle

VI.3.1 Essais de compression

L'effet d'une cristallisation partielle à 165°C du verre $\text{Mg}_{65}\text{Cu}_{25}\text{Gd}_{10}$ sur les propriétés mécaniques à haute température en compression est étudiée dans cette partie (l'étude de cette cristallisation est réalisée en détails dans le chapitre IV Etude de la cristallisation). On peut distinguer deux cas :

- Lorsque la cristallisation a lieu pendant un essai de compression à 165°C et donc que la structure évolue au cours de la déformation. On parle alors de cristallisation "dynamique" et l'on peut alors s'interroger sur l'influence réciproque de la déformation sur la cristallisation.
- Lorsque la cristallisation à 165°C est antérieure à l'essai de compression et que celui-ci se déroule à une température plus basse, où l'on peut supposer que la structure reste inchangée pendant la déformation. On parle alors de cristallisation "statique" et l'on observe le comportement rhéologique d'une structure composite.

VI.3.1.1 Influence de la déformation sur la cristallisation

Il est souvent rapporté dans la bibliographie que la déformation homogène des verres métalliques a un impact sur les cinétiques de cristallisation. La comparaison de ces cinétiques de cristallisation, observées soit par le flux de chaleur en DSC isotherme, soit par le renforcement d'une contrainte d'écoulement lors d'un essai mécanique, dans des verres base Zr ou Mg, montre souvent une accélération de la cristallisation lorsque la déformation est concomitante (voir partie I.3.2.4). Gun et al. observent ainsi un renforcement mécanique sensible sur le verre $\text{Mg}_{65}\text{Cu}_{25}\text{Y}_{10}$ qui semble se produire avant le début de la cristallisation observée par DSC [Gun et al. 2006-a].

Pour nos échantillons de verre $\text{Mg}_{65}\text{Cu}_{25}\text{Gd}_{10}$, des essais de compression à 165°C, pour une vitesse de déformation de $5.5 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$, sont réalisés après différents temps d'incubation avant compression. Avec une déformation finale proche de 1, le temps total de l'essai est suffisant pour permettre le développement de la cristallisation pendant la compression. La viscosité mesurée est tracée en fonction du temps de maintien à cette température sur la Figure VI-17⁴. Lorsque le temps d'incubation est de 10 minutes, un renforcement important de la viscosité est mesuré au-delà d'une demi-heure à 165°C soit pour une déformation de l'ordre de 0.66. Pour un temps d'incubation de 25 minutes, la viscosité avant cristallisation est identique à celle précédemment obtenue. De plus, le renforcement de la viscosité est alors identique en fonction du temps de maintien à 165°C : un renforcement important est relevé au-delà d'une demi-heure, soit pour une déformation proche de 0.17. Pour ce deuxième échantillon, il est alors possible de continuer l'essai pour des temps plus longs, ce qui permet alors d'observer le renforcement sur une plage plus importante. Le temps d'incubation mesuré en DSC isotherme à

⁴ L'origine de l'échelle de temps est prise lorsque la température atteint les 165°C. 5 à 6 minutes supplémentaires sont alors nécessaires pour la température du dispositif se stabilise, soit moins que le temps d'incubation le plus court utilisé.

165°C sur ces échantillons est en accord avec le début du renforcement de la contrainte d'écoulement mesuré sur la Figure VI-17. La déformation ne semble donc pas accélérer ou ralentir ici le développement de la cristallisation. Lorsque l'essai est terminé pour l'échantillon avec un temps d'incubation de 10 minutes, la fraction transformée attendue par les mesures de DSC est de l'ordre de $F_T \approx 0.5$ soit $F_T \approx 0.23$. La viscosité est alors multipliée par un facteur 5.5 environ⁵. Cette valeur sera comparée à d'autres essais dans la partie VI.3.1.2.

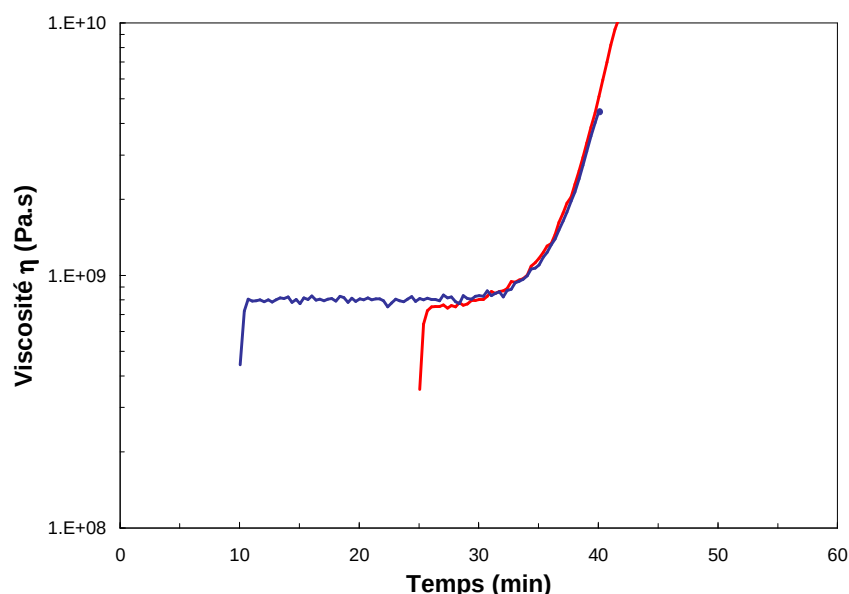


Figure VI-17 Essais de compression à vitesse de déformation constante de $5,5 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ à 165°C pour le verre $\text{Mg}_{65}\text{Cu}_{25}\text{Gd}_{10}$ après des temps d'incubation de 10 et 25 minutes

La comparaison à 165°C d'un essai à la vitesse de déformation constante de $5 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ et d'un essai de sauts de vitesses est illustrée par la Figure VI-18. Comme attendu, lorsque la vitesse de déformation est identique, les contraintes d'écoulement correspondent. En fin d'essai, pour des temps totaux supérieurs à 30 minutes, le renforcement de la contrainte est lié au développement de la cristallisation. Quel que soit le chemin mécanique suivi précédemment, le renforcement engendré est alors le même, suggérant que la déformation n'a pas d'influence sur le développement de la cristallisation. Les temps d'incubation avant le développement du renforcement sont identiques à ceux de la Figure VI-17, suggérant encore que la déformation n'influe pas sur la cinétique de cristallisation.

Ces deux séries d'essais de cristallisation sous contrainte montrent que le début de la cinétique du renforcement engendré par la cristallisation ne semble pas être affecté par la déformation. Les renforcements mesurés en début de transformation sont en effet identiques, lorsqu'observés en fonction du temps, quel que soit le taux de déformation subie par l'éprouvette ou la vitesse de déformation retenue. Les temps d'incubation mesurés avant le développement de la cristallisation par isotherme à 165°C en DSC correspondent aux temps d'incubation avant le renforcement des contraintes d'écoulement. On notera, quand même, que ces observations sont

⁵ Pour l'essai avec un temps d'incubation de 25 minutes le calcul du renforcement est plus délicat, notamment à cause d'une correction très importante à apporter sur les mesures (Voir partie II.2.2.2).

limitées aux premiers instants de cristallisation et pourraient s'avérer différentes pour des fractions volumiques de cristaux beaucoup plus importantes. De plus, dans cette gamme de vitesse de déformation et de température, le régime de déformation attendu est Newtonien. Il n'est pas à exclure que, dans un régime non-Newtonien, les effets soient différents. Enfin, cette étude ne permet de conclure que sur l'effet de la cristallisation observé, le renforcement, et non pas sur la cristallisation elle-même. De même, si la cinétique de renforcement ne semble pas être affectée par la contrainte, d'autres caractérisations structurales devraient être mises en œuvre pour observer un effet possible de la déformation sur la morphologie ou les fractions volumiques de cristaux produits.

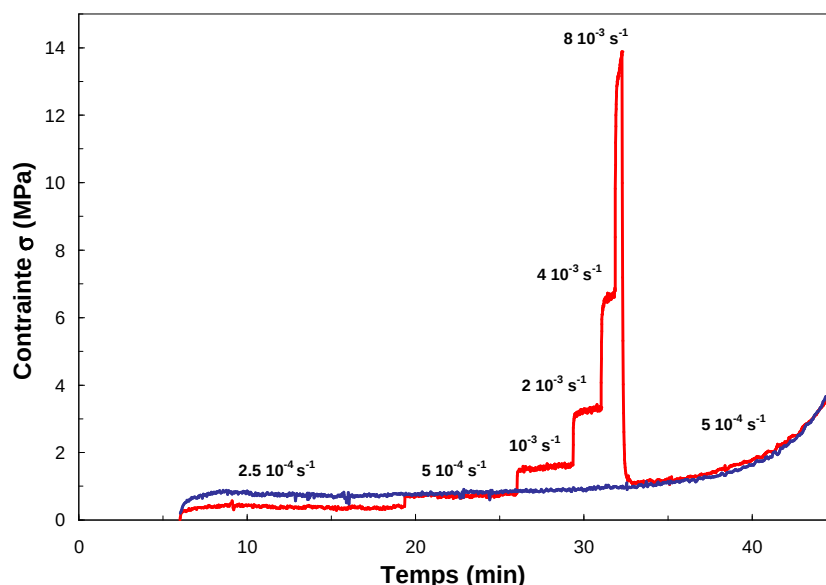


Figure VI-18 Comparaison entre un essai de sauts de vitesses et à vitesse de déformation constante à 165°C pour le verre $Mg_{65}Cu_{25}Gd_{10}$

VI.3.1.2 Quantification du renforcement

Essais de sauts de vitesses

Afin de quantifier le renforcement engendré par la formation d'un composite amorphe/cristal pour le verre $Mg_{65}Cu_{25}Gd_{10}$, des échantillons sont partiellement cristallisés à 165°C. Différentes fractions volumiques de cristaux sont obtenues, et des essais de sauts de vitesses sont réalisés à 145°C dans le but de mesurer les viscosités. A cette température, on ne s'attend pas à des évolutions significatives de la microstructure. Les vitesses de déformation sont toujours identiques à celles présentées précédemment par le Tableau VI-1. Les temps totaux de ces essais de déformation sont de l'ordre d'une heure, et sont donc bien inférieurs aux deux heures nécessaires à 145°C pour observer le début d'une cristallisation (voir partie IV.2.2.2). Les courbes contrainte/déformation pour des fractions volumiques F_V allant de 0 à quasiment 0.5 (F_T de 0 à 1) sont représentées sur la Figure VI-19⁶. L'éprouvette présentant la fraction

⁶ Là aussi les sauts de vitesses n'ont pas lieu aux mêmes déformations du fait de la correction de la rigidité de la machine qui est appliquée après l'essai (Voir partie II.2.2.2).

volumique la plus élevée ne peut pas être déformée plastiquement, même à la vitesse de déformation la plus faible de 10^{-4} s^{-1} , et se rompt de manière fragile en un très grand nombre de fragments pour une contrainte de l'ordre de 300MPa. Dans les autres cas, les échantillons accommodent facilement une grande déformation plastique et l'on note la présence de fissures apparentes uniquement pour les échantillons de $F_v \geq 0.28$. Les contraintes nécessaires à la déformation augmentent continûment avec la fraction volumique de cristallites.

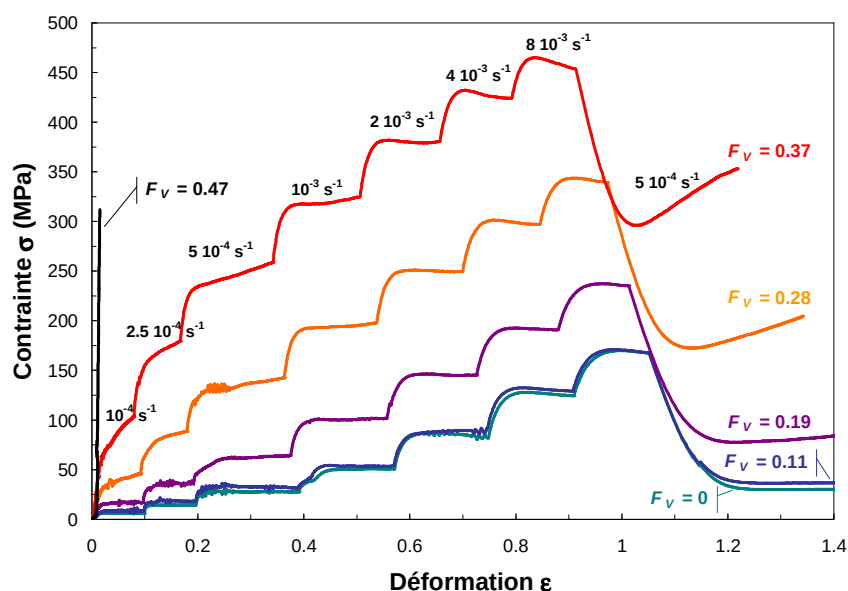


Figure VI-19 Essais de sauts de vitesses à 145°C sur des échantillons partiellement cristallisés du verre $\text{Mg}_{65}\text{Cu}_{25}\text{Gd}_{10}$

Les viscosités apparentes en fonction de la vitesse de déformation obtenues à partir de ces résultats sont tracées sur la Figure VI-20. Le facteur de renforcement de la viscosité, par rapport à l'état amorphe, dépend de la vitesse de déformation et décroît avec celle-ci. Comme observé pour des verres métalliques base Zr, l'effet de la cristallisation partielle sur les propriétés mécaniques à haute température est double [Gravier 2006] : les niveaux de viscosité augmentent continûment avec la fraction volumique de cristaux, et le régime de déformation Non-Newtonien est favorisé.

La description de ces résultats, suivant les courbes maîtresses présentées dans la partie VI.2.2.2, reste possible de façon satisfaisante sur l'ensemble du domaine de cristallisation étudié. En particulier, le volume d'activation mesuré par l'utilisation du modèle des volumes libres reste proche des $300\text{\AA}^3$ mesurés pour l'état amorphe (Tableau VI-3). L'ajustement nécessaire à l'obtention de ces volumes d'activation présenté par la Figure VI-21 a) est un peu plus délicat à réaliser que dans l'état amorphe, et il est sûrement perturbé par le durcissement des contraintes d'écoulement au cours des essais observé sur la Figure VI-19. Il faut donc prendre avec prudence les valeurs du Tableau VI-3 et, en particulier, le résultat obtenu pour l'état de cristallisation le plus avancé. On peut tout de même noter que les volumes d'activation V sont réduits lorsque F_v augmente. La description du comportement mécanique à haute température des échantillons du verre $\text{Mg}_{65}\text{Cu}_{25}\text{Gd}_{10}$ est donc possible, aussi bien dans l'état amorphe que dans l'état partiellement cristallisé, à l'aide des mêmes courbes maîtresses issues du formalisme du modèle des volumes libres (Figure VI-21 b)). Cela suggère donc une analogie de

comportement et en particulier que les mécanismes de transition entre les régimes d'écoulement, Newtonien et non-Newtonien, sont similaires pour les échantillons amorphes ou partiellement cristallisés.

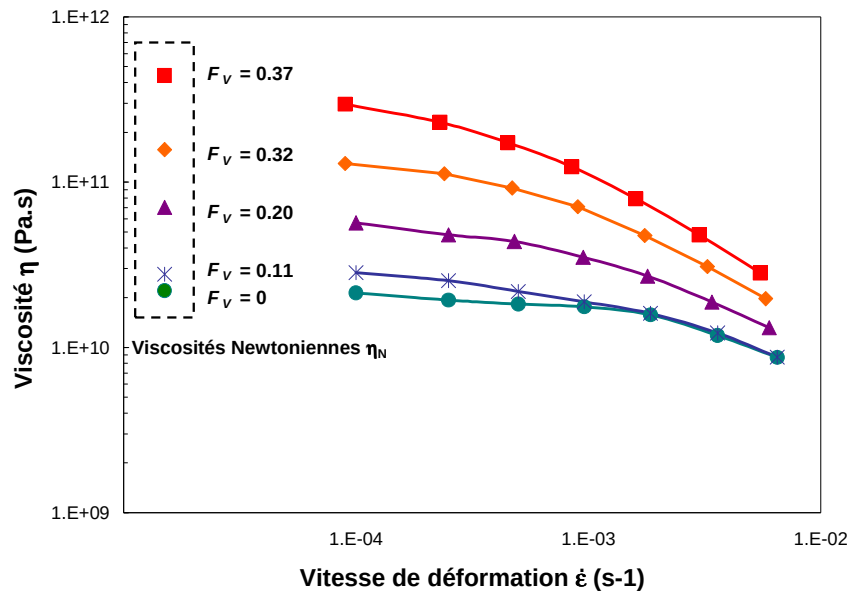


Figure VI-20 Analyse en viscosité des sauts de vitesses à 145°C de la Figure VI-19

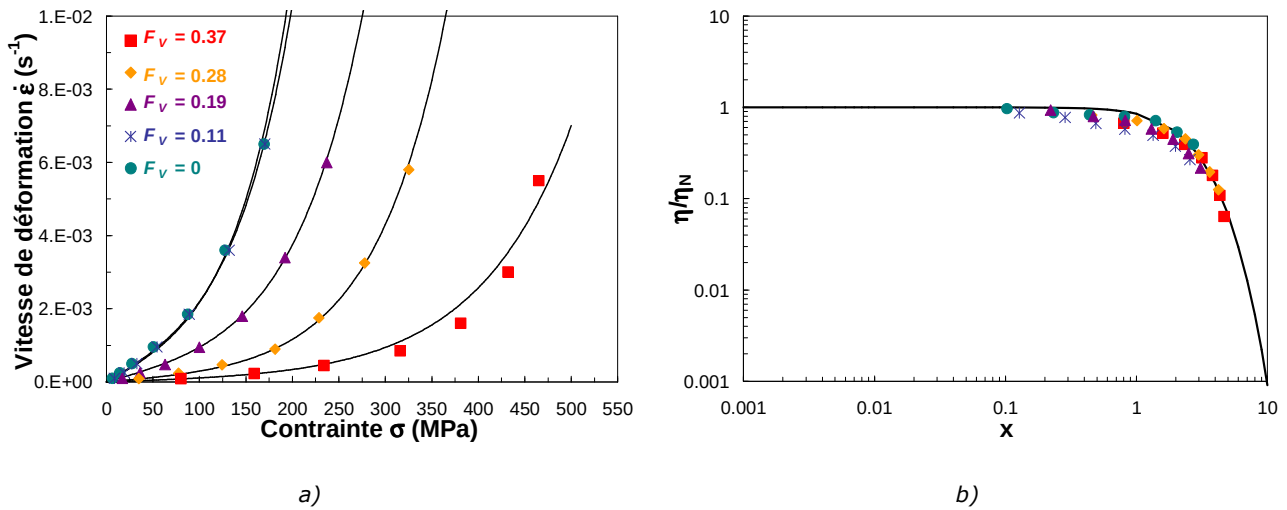


Figure VI-21 a) Ajustement de l'équation (VI-2) aux données expérimentales et b) courbe maîtresse par l'analyse en volumes libres pour le verre $Mg_{65}Cu_{25}Gd_{10}$ partiellement cristallisé

F_v	0	0.11	0.19	0.28	0.37
Volume d'activation	320	300	260	260	200

Tableau VI-3 Volumes d'activation déduits de l'ajustement réalisé sur la Figure VI-21 a)

On remarque, quand même, une augmentation des contraintes d'écoulement assez significative pour des fractions volumiques de cristallites supérieures à 0.28, lorsque la vitesse de déformation est fixée. Cet effet est particulièrement flagrant sur la Figure VI-19 pour les paliers de fin d'essai

à la vitesse de déformation de $5 \cdot 10^{-4} \text{s}^{-1}$. On peut alors se demander si effectivement la cristallisation du verre $\text{Mg}_{65}\text{Cu}_{25}\text{Gd}_{10}$ entamée à 165°C ne se prolonge pas lors de l'essai à 145°C . Pour vérifier cela, un échantillon de fraction volumique $F_V \approx 0.28$ est obtenu par traitement thermique à 165°C puis il est maintenu une heure à 145°C en DSC pour simuler le cycle thermique d'un échantillon de la Figure VI-19. Aucun phénomène endothermique n'est alors mesuré durant ce traitement isotherme à 145°C , ce qui suggère l'absence de cristallisation supplémentaire. Cependant, si l'on mesure l'aire des pics résiduels de cristallisation par des montées en température à 10K/min pour les deux échantillons, avant et après traitement à 145°C , des légères différences sont observées (Figure VI-22). Le flux thermique relâché après le deuxième traitement est plus faible et une fraction volumique $F_V \approx 0.33$ peut alors être approximativement estimée. Bien que limitée, une cristallisation supplémentaire semble donc se développer lors des essais de compression effectués sur les échantillons partiellement cristallisés.

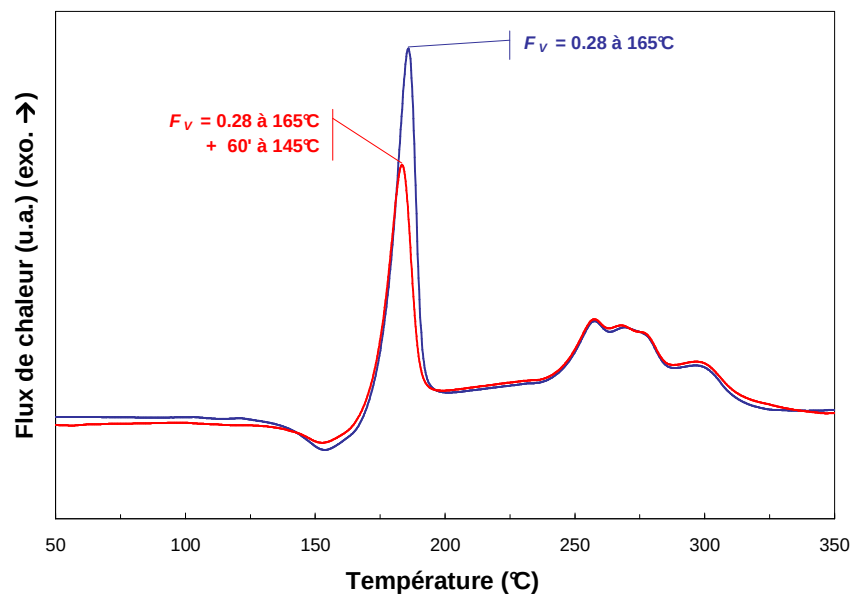


Figure VI-22 Thermogramme de DSC à 10K/min sur un échantillon du verre $\text{Mg}_{65}\text{Cu}_{25}\text{Gd}_{10}$ partiellement cristallisé à 165°C puis ayant subi ou non un traitement supplémentaire d'une heure à 145°C

Modélisation du renforcement

La cristallisation partielle du verre $\text{Mg}_{65}\text{Cu}_{25}\text{Gd}_{10}$ par traitement isotherme à 165°C conduit à l'augmentation de sa viscosité à haute température. Ce renforcement étant dépendant de la vitesse de déformation considérée, le facteur de renforcement R est donc défini comme le rapport de la viscosité Newtonienne, pour une microstructure donnée, sur la viscosité Newtonienne de l'amorphe :

$$R(F_V) = \frac{\eta_N(F_V)}{\eta_N(F_V = 0)} \quad (\text{VI-3})$$

Si l'on considère que l'on peut décrire notre système comme une suspension de particules rigides dans un milieu visqueux Newtonien, R peut être décrit par le modèle de Krieger [Quemada 1998]. Cette approche est, par exemple, utilisée pour quantifier le renforcement de la viscosité causé par une cristallisation partielle dans un verre base Zr [Gravier 2006]. Le renforcement s'exprime en fonction de la fraction volumique de particules de la façon suivante :

$$R(F_V) = \frac{\eta_N(F_V)}{\eta_N(F_V = 0)} = \left[1 - \frac{F_V}{F_V^{Max}} \right]^{-2.5 F_V^{Max}} \quad (VI-4)$$

F_V^{Max} est la fraction volumique maximale compacte de cristallites qui peut être prise égale à 0.64, si l'on suppose un empilement compact aléatoire de sphères, comme cela est fréquemment fait. La valeur de l'exposant 2.5 permet de retrouver la formule d'Einstein aux faibles fractions volumiques. Les mesures expérimentales obtenues précédemment à 145°C ● sont alors comparées à ce modèle sur la Figure VI-23. On peut alors ajouter le point de mesure obtenu à 165°C dans la partie VI.3.1.1 ○ pour lequel des viscosités Newtoniennes sont aussi attendues, et le renforcement obtenu est alors tout à fait comparable à celui des essais à 145°C. On remarque que le renforcement mesuré est alors bien supérieur à celui calculé par le modèle de Krieger.

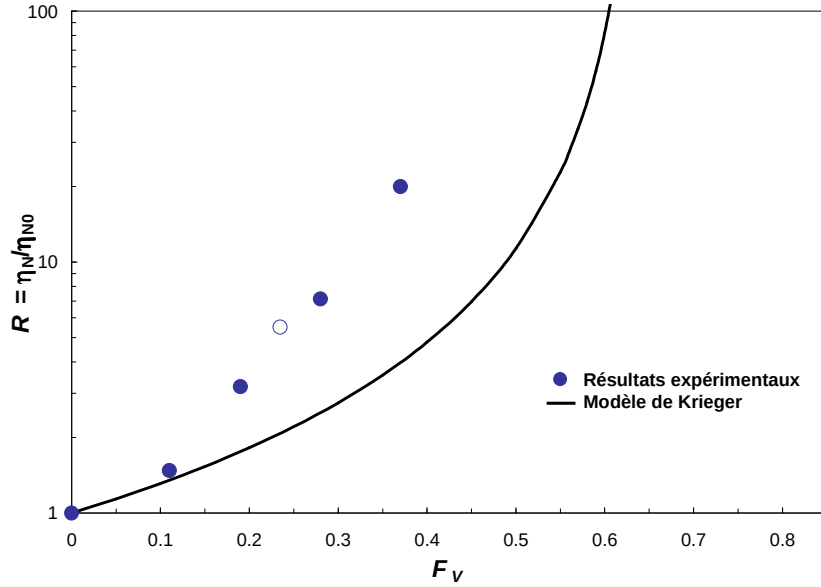


Figure VI-23 Renforcement expérimental de la viscosité Newtonienne comparé au modèle de Krieger

Une telle sous-estimation peut, dans un premier temps, être reliée au choix de la valeur de F_V^{Max} . Pour un empilement compact aléatoire de sphères, une valeur voisine 0.64 peut être considérée. La présence, en plus des cristallites sphériques de Mg_2Cu , des cristallites de Cu_2Gd prenant la forme de bâtonnets, de taille légèrement plus petite, peut faire évoluer cette valeur dans notre système. L'influence d'une deuxième géométrie de cristallites sur la valeur de F_V^{Max} n'est pas intuitive à obtenir. Il est alors intéressant de comparer graphiquement nos résultats au modèle pour différentes valeurs de F_V^{Max} . Cette comparaison est effectuée pour une série de valeurs comprises entre le seuil de percolation géométrique ($F_V^{Max} \approx 0.16$), passant par un empilement compact aléatoire ($F_V^{Max} \approx 0.64$) et au-delà ($F_V^{Max} \approx 0.8$). Il apparaît ainsi, sur la Figure VI-24 a), qu'une modification de F_V^{Max} ne suffit pas pour faire correspondre correctement le modèle et nos expériences. Ce paramètre géométrique ne permet donc pas d'expliquer les différences observées.

Il est aussi possible que la composition de la matrice résiduelle qui participe à la déformation évolue en cours de cristallisation et participe aux différences observées sur la Figure VI-23. Cependant, la réponse mécanique des verres base Mg élaborés dans ce travail est similaire, lorsque comparée à leurs T_g respectifs, bien que les compositions soient différentes (Figure VI-8

page 127). Or le T_g du verre $\text{Mg}_{65}\text{Cu}_{25}\text{Gd}_{10}$ n'évolue pas significativement en cours de cristallisation (voir partie IV.3.4). Ainsi, la réponse mécanique de la phase amorphe résiduelle est attendue comme étant quasiment inchangée au cours de la cristallisation. Les possibles variations de compositions qui y prennent place ne semblent donc pas pouvoir expliquer la sous-estimation de R par le modèle de Krieger.

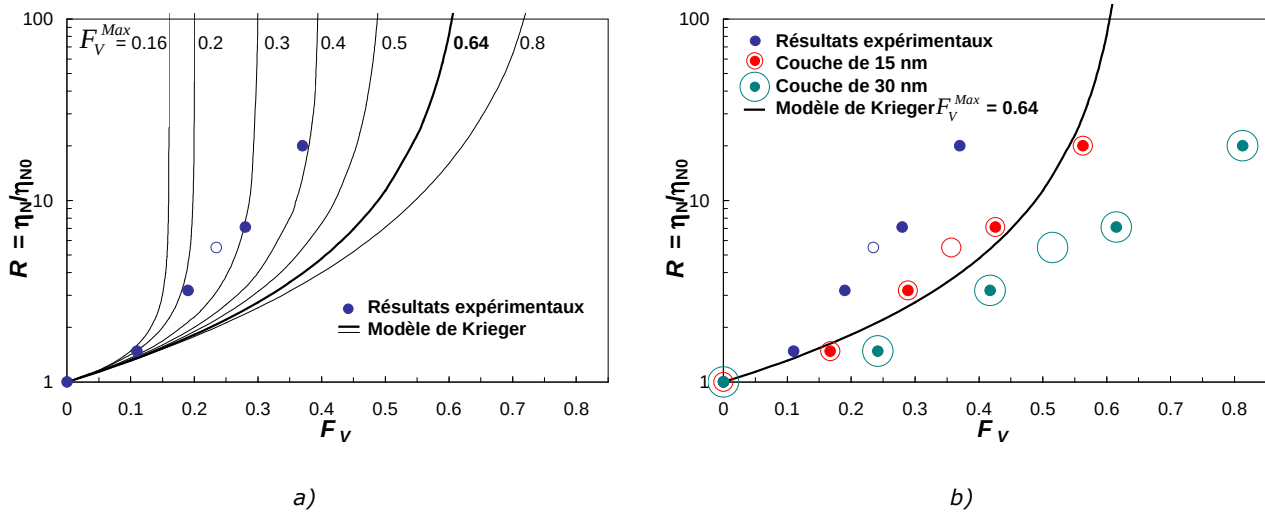


Figure VI-24 Renforcement expérimental de la viscosité Newtonienne comparé au modèle de Krieger a) pour différentes valeurs du paramètre F_V^{Max} et b) avec et sans prise en compte d'une couche de matière perturbée

On peut enfin considérer une fraction volumique effective, participant au renforcement, différente de la fraction volumique de cristallites F_V . Trois scénarii peuvent être avancés : la présence, entre les cristallites, de canaux d'écoulement étroits gênant la déformation ; un emprisonnement d'un certain volume de matrice au sein d'agglomérats de cristallites ; ou la perturbation d'une couche de matrice au contact des particules. Dans tous les cas, on peut considérer qu'un certain volume de la matrice résiduelle ne participe pas à la déformation et vient gonfler artificiellement la fraction volumique de cristallites à prendre en compte. Pour un verre métallique base Zr de nuance Vitreloy 1, une telle sous-estimation de l'augmentation des viscosités Newtoniennes par le modèle de Krieger est aussi observée [Gravier 2006]. La taille moyenne des cristallites dans le Vitreloy 1 partiellement cristallisé étant voisine de seulement 30nm, les canaux d'écoulement entre les cristallites sont rapidement très petits lorsque la fraction volumique de cristaux augmente. Ceci peut entraîner une perturbation de la déformation, et donc accentuer le renforcement des viscosités. Cependant, pour notre verre $\text{Mg}_{65}\text{Cu}_{25}\text{Gd}_{10}$, la taille des cristallites formées est plus importante et doit donc limiter cet effet de renforcement supplémentaire lié à la taille des canaux d'écoulement. Pour essayer d'estimer l'effet sur R de la prise en compte de cette fraction volumique effective, on peut supposer simplement qu'une certaine épaisseur de matière est perturbée au contact des cristallites de 200nm de diamètre. Il est alors possible de prédire l'allure de R en fonction de F_V pour différentes épaisseurs de la couche de matière perturbée. La Figure VI-24 b) compare ainsi graphiquement au modèle de Krieger le renforcement expérimental ●, au renforcement calculé pour différentes épaisseurs de matière perturbée ○. Pour une couche de 15nm d'épaisseur, les renforcements correspondent alors de manière satisfaisante avec le modèle de Krieger sur toute la gamme de F_V .

L'interprétation du renforcement R à l'aide d'un modèle mécanique n'est donc pas aisée et nécessite d'être utilisée avec précaution. L'application directe du modèle de Krieger ne permet pas de décrire fidèlement le renforcement engendré par la présence des cristallites. Alors qu'une modification de la matrice résiduelle ne semble pas pouvoir être mise en avant pour expliquer une telle différence, la prise en compte d'une fraction volumique effective, en supposant une épaisseur de matière perturbée au contact des cristallites, est une des pistes permettant de l'expliquer. On notera, tout de même, que la présence de deux géométries de particules complique l'étude. Il serait alors être intéressant d'effectuer le même genre de travaux sur une composition de verre métallique base Mg qui ne forme qu'une seule géométrie sphérique de cristallites.

VI.3.2 Comportement en petites déformations

VI.3.2.1 Cristallisation en cours d'essai

Afin d'observer l'effet d'une cristallisation partielle sur le comportement mécanique en petites déformations, un essai est mené à 165°C à une fréquence fixe de 0.3 Hz. A cette température, on peut s'attendre à ce que la cristallisation prenne place pour des temps de maintien typiquement de l'ordre d'une heure (Voir partie IV.2.2). La Figure VI-25 présente l'évolution de G'/G_u , G''/G_u et $\tan \delta$ en fonction du temps de maintien à 165°C . Après environ 15 minutes de temps d'incubation, une forte augmentation de la partie réelle du module est détectée, et elle se poursuit jusqu'à la 45^{ème} minute de traitement. L'évolution de la partie imaginaire du module à lieu dans la même gamme de temps, mais passe d'abord par un maximum, avant de baisser pour atteindre un niveau inférieur au module initial. Le facteur de perte $\tan \delta$ diminue aussi au cours de cet essai, mais son évolution démarre dès les premiers instants, contrairement à ce que l'on semble détecter en première approximation pour G'/G_u et G''/G_u . Sur cet échantillon, les mesures de DSC isotherme rendent compatibles une cristallisation se produisant dans le même intervalle de temps.

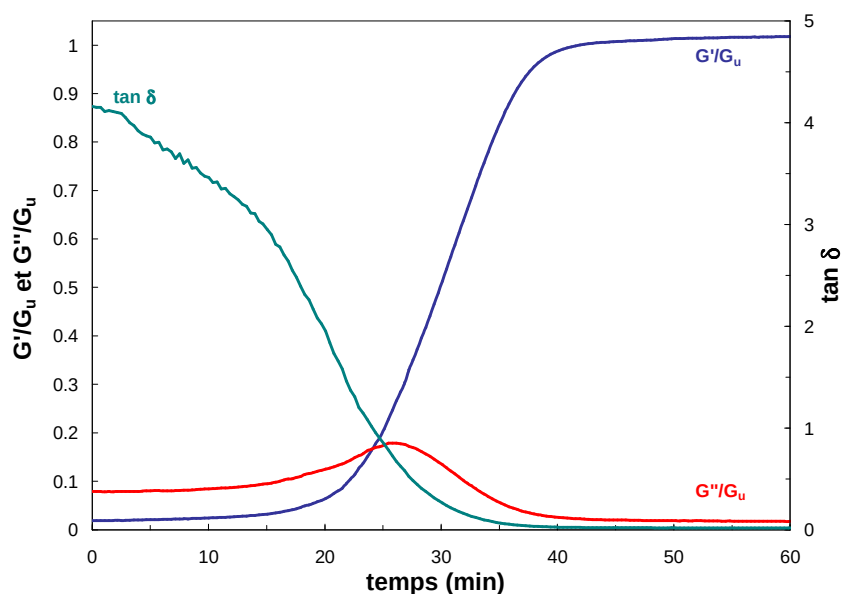


Figure VI-25 G'/G_u , G''/G_u et $\tan \delta$ en fonction du temps de traitement à 165°C à une fréquence de 0.3Hz

La cristallisation partielle du verre métallique $Mg_{65}Cu_{25}Gd_{10}$ provoque donc une augmentation continue de G'/G_u couplée à une baisse de $\tan\delta$, révélant que les phénomènes de type élastique deviennent de plus en plus importants au cours de cette transformation. La création d'un volume croissant de cristallites rigides à cette température peut expliquer cette évolution. De la même façon, un niveau plus faible de G''/G_u en fin de transformation est aussi attendu, mais la bosse qu'il présente dans la première moitié de réaction est plus délicate à interpréter⁷.

VI.3.2.2 Cristallisation préalable

Cinq temps de traitement à 165°C sont sélectionnés puis appliqués sur des échantillons afin de pouvoir observer l'effet de la cristallisation partielle du verre $Mg_{65}Cu_{25}Gd_{10}$ en fonction de la fréquence de sollicitation. Les mesures de G'/G_u et G''/G_u sont ensuite effectuées dans la gamme 120°C à 140°C où, de la même façon que dans la partie VI.3.1.2, on peut considérer que la cristallisation entamée à 165°C ne se prolonge pas de manière prononcée pendant l'essai. Pour chaque température les fréquences appliquées sont comprises entre 2 et 10^{-2} Hz. Les résultats sont tracés en courbes maîtresses pour la même température de référence et les variations de la partie réelle et imaginaire du module sont présentées sur la Figure VI-26.

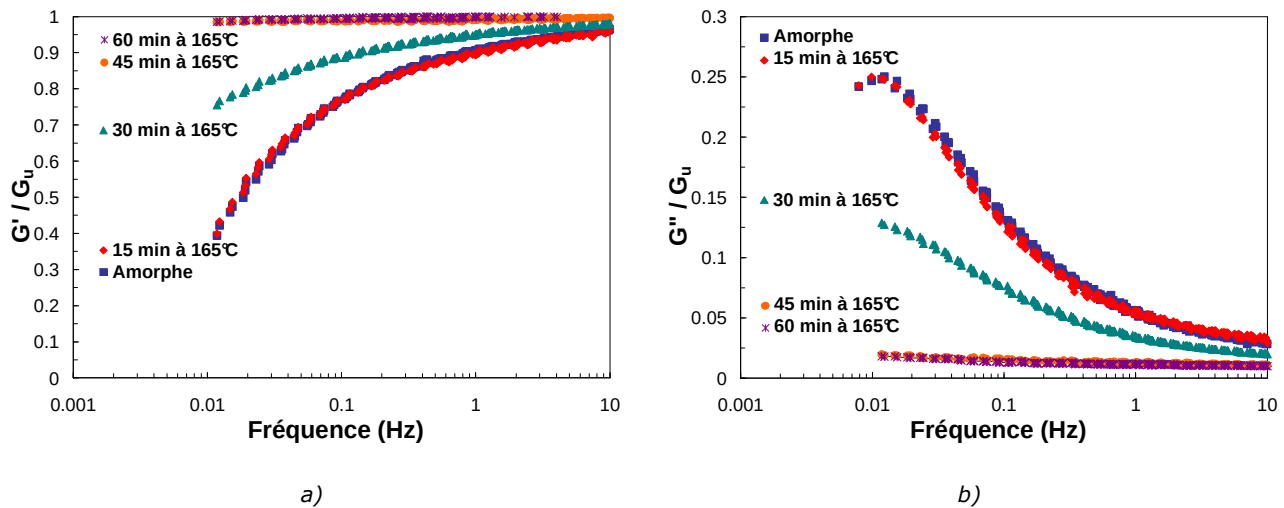


Figure VI-26 Courbes maîtresses de a) G'/G_u et b) G''/G_u obtenues entre 120 et 140°C pour différents échantillons de verre $Mg_{65}Cu_{25}Gd_{10}$ traités à 165°C

La modification du module est quasiment nulle pour un traitement de 15 minutes. Un renforcement important de la partie réelle ainsi qu'une diminution de la partie imaginaire sont mesurés lorsque le traitement est de 30 minutes. Cette tendance se poursuit pour un temps de traitement de 45 minutes qui semble marquer la fin de l'évolution du module, puisque pour 60 minutes de traitement aucun changement supplémentaire n'est détecté. Ces temps de traitement

⁷ Toutefois, si l'on considère qu'un maximum de G''/G_u peut aussi correspondre à un maximum de mobilité atomique, cette augmentation peut éventuellement être reliée aux mouvements atomiques importants nécessaires pour permettre la cristallisation. En fin de réaction, la diminution combinée de la fraction volumique de verre et de la réorganisation en cristallite peut alors expliquer la baisse de G''/G_u .

correspondant au début et à la fin de la transformation, 15 et 45 minutes respectivement, sont en très bon accord avec l'évolution du module mesuré sur la Figure VI-25.

La cristallisation du verre $\text{Mg}_{65}\text{Cu}_{25}\text{Gd}_{10}$ a donc comme effet une diminution globale des phénomènes visqueux. Cela se traduit sur les courbes de spectrométrie mécanique par une augmentation de G'/G_u et une diminution de G''/G_u à une fréquence et une température données lorsque la cristallisation progresse. Pendant le même temps, en compression, les viscosités apparentes augmentent et le régime de déformation Non-Newtonien est privilégié. De plus, dans les deux modes de sollicitation, petites et grandes déformations, la cristallisation n'empêche pas de conserver les mêmes courbes maîtresses que celles obtenues dans l'état amorphe. Cela suggère donc, aussi bien en petites qu'en grandes déformations, que les mécanismes élémentaires de déformation restent similaires dans cette gamme de cristallisation. De manière générale des conclusions similaires sont obtenus sur des verres métalliques base Zr [Gravier 2006].

VI.4 Bilan

Cette étude de la déformation à chaud du verre métallique massif $\text{Mg}_{65}\text{Cu}_{25}\text{Gd}_{10}$ a permis, en premier lieu, de mettre en évidence sa grande capacité de mise en forme. Bien qu'indépendante de l'histoire thermomécanique du matériau, tant qu'il reste amorphe, la viscosité reste extrêmement dépendante de la température et de la vitesse de déformation. En compression, les contraintes d'écoulement augmentent rapidement lorsque la température diminue ou que la vitesse de déformation augmente, alors que, dans le même temps, les essais de spectrométrie mécanique mettent en évidence une baisse de la composante visqueuse de la déformation.

En compression, il est facilement possible de provoquer un écoulement de type Newtonien, pour peu que la température soit suffisamment élevée et la vitesse de déformation suffisamment basse. Dans ce régime, lorsque la comparaison à lieu aux mêmes températures relatives à T_g , il semble que viscosités Newtoniennes soient moins importantes que dans d'autres familles de verres métalliques.

Le tracé de courbes maîtresses, tirées aussi bien des résultats de grandes que de petites déformations, est possible sur toute la gamme de température et de vitesse/fréquence de déformation étudiée, ce qui suggère une constance dans les mécanismes élémentaires de déformation. La superposition des ces résultats normalisés avec ceux obtenus pour d'autres verres base Zr ou Pd, à l'aide notamment du formalisme du modèle des volumes libres, met en avant la présence de mécanismes de déformation similaires entre ces différents verres métalliques.

L'effet de durcissement résultant de la cristallisation partielle du verre $\text{Mg}_{65}\text{Cu}_{25}\text{Gd}_{10}$, déjà observé sur les propriétés mécaniques à température ambiante, est aussi présent à haute température. Les contraintes d'écoulement sont significativement augmentées, privilégiant un écoulement de type Non-Newtonien. Dans le même temps, la composante élastique du module mesuré par spectrométrie mécanique devient prépondérante sur la partie visqueuse. Ce renforcement, mesuré en compression, semble pouvoir être correctement décrit à l'aide d'un modèle mécanique prenant en compte la présence des cristallites et d'une zone perturbée à leur contact, sans impliquer de changement de mécanisme élémentaire de déformation.

VII Mise en forme de verres métalliques massifs base magnésium

L'étude du comportement mécanique à chaud du verre $\text{Mg}_{65}\text{Cu}_{25}\text{Gd}_{10}$, présentée dans le chapitre précédent, permet de cerner les capacités de mise en forme ainsi que les fenêtres expérimentales disponibles. En s'appuyant sur ces informations, des essais de mise en forme sont menés principalement à l'aide d'un dispositif d'extrusion. Dans un premier temps, le verre métallique seul est mis en forme sous plusieurs géométries et les structures formées sont caractérisées. Dans un deuxième temps, les capacités de mise en forme du verre sont exploitées pour créer des multi matériaux verre/alliages traditionnels par co-déformation à chaud.

VII.1 Mise en forme d'un verre métallique base Mg

VII.1.1 Essais de mise en forme

Différents essais de mise en forme à l'aide d'un dispositif d'extrusion dédié aux verres métalliques sont menés sur le verre $\text{Mg}_{65}\text{Cu}_{25}\text{Gd}_{10}$. La chambre d'accueil des échantillons est de diamètre 7mm et deux filières sont utilisées : une filière cylindrique de diamètre 3mm et une filière rectangulaire de $5 \times 1.5\text{mm}$. Dans les deux cas, le rapport d'extrusion est donc proche de 5. Un piston asservi en déplacement est introduit dans la chambre supérieure et la force nécessaire à l'extrusion est enregistrée. Le dispositif est présenté en détail dans la partie II.3.

A partir des temps d'incubation avant le développement d'une cristallisation obtenus par DSC dans la partie IV.2, un temps maximum d'extrusion, visant à éviter l'apparition de cristaux, est sélectionné en fonction de chaque température d'essai. Les vitesses d'extrusion sont donc choisies en tenant compte de ce délai, de la géométrie des échantillons et des efforts maximums qu'il est possible de développer avec le dispositif. Compte tenu de ces fenêtres expérimentales, des essais sont menés entre 140°C , à la vitesse de 0.1mm/min , et 160°C , à la vitesse de 2mm/min . Puisque le temps nécessaire à la chauffe et à la stabilisation de la température du dispositif sont supérieurs à une heure, les échantillons sont introduits dans la zone chaude moins de cinq minutes avant le début de l'extrusion.

Trois essais d'extrusion menés à 150°C , et pour des vitesses différentes, sont présentés sur la Figure VII-1. Puisque les échantillons sont initialement de longueurs différentes, les déplacements y sont normalisés afin de correspondre à une longueur initiale virtuelle de 10mm. Trois étapes peuvent être facilement distinguées sur cette courbe, dont les limites peuvent être calculées en prenant en compte la géométrie de l'échantillon et du dispositif. Jusqu'à un déplacement du piston de 3.5mm environ, l'échantillon de diamètre initial 5.6mm se déforme pour atteindre les 7mm de diamètre de la chambre supérieure. L'échantillon s'engage alors dans la filière d'extrusion, ce qui se traduit par une forte augmentation de la force à appliquer sur le piston. Après 1mm de déplacement supplémentaire, la force se stabilise lorsque l'avant de l'échantillon commence à sortir de la filière. L'extrusion se poursuit ensuite avec une force variant peu jusqu'au bout de l'expérience ; le piston a alors parcouru 9mm environ. A 150°C la force nécessaire à l'extrusion varie d'environ 1000 daN, à 0.1mm/min , à environ 3500 daN, à 0.5mm/min . Outre la rhéologie du verre, les frottements du système contribuent grandement à la force relevée. La comparaison avec des contraintes d'écoulement du verre observées dans la partie VI.2.1 est alors délicate. On remarque, tout de même, une variation périodique de faible amplitude dans la phase d'extrusion. Cette période correspond parfaitement à la pulsation d'un

des régulateurs de température. Ces oscillations sont donc sûrement causées par une variation cyclique de la température dans le dispositif qui peut influencer à la fois sur la viscosité du verre, sur les coefficients de frottement et sur la dilatation du dispositif.

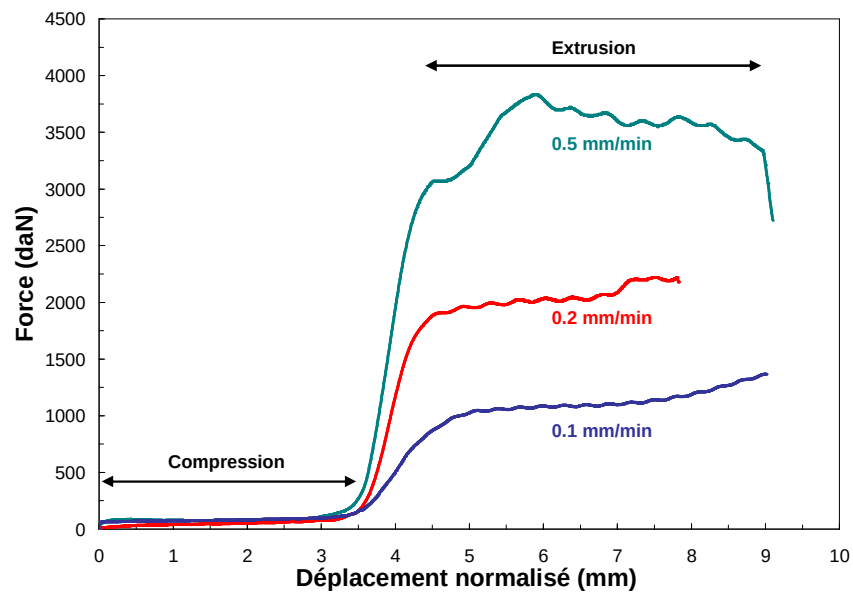
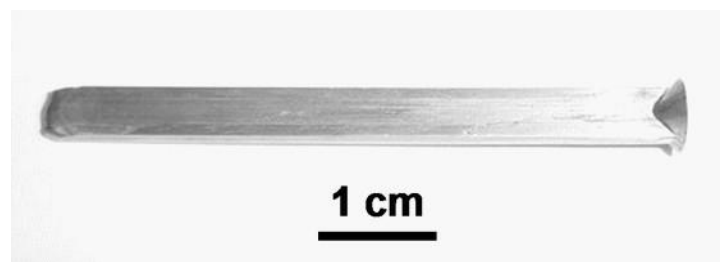


Figure VII-1 Force en fonction du déplacement normalisé du piston durant des essais d'extrusion du verre $Mg_{65}Cu_{25}Gd_{10}$ dans une filière ronde à différentes vitesses et à $150^{\circ}C$

Deux exemples d'échantillons obtenus après extrusion, correspondant aux deux formes de filière, sont illustrés par la Figure VII-2. Dans les deux cas, les surfaces présentent un bon aspect et les dimensions varient très peu sur toute la longueur extrudée. On remarque tout de même que l'échantillon extrudé avec une filière ronde est légèrement courbé, mais ce défaut provient probablement d'un choc lors de l'extraction de l'échantillon, encore chaud, du dispositif.



a)



b)

Figure VII-2 Barreaux extrudés avec a) une filière ronde et b) avec une filière rectangulaire pour le verre $Mg_{65}Cu_{25}Gd_{10}$

Quelques essais d'emboutissage à chaud d'un verre $Mg_{65}Cu_{25}Y_{10}$ sont menés en collaboration avec la société TiTa Creuset. Un outil, composé d'une matrice et d'un poinçon, est usiné pour pouvoir être utilisé dans le four des essais de compression à chaud et pour permettre l'emboutissage de plaques de 20mm de diamètre sur 2mm d'épaisseur (Voir partie II.3). Un résultat obtenu à 155°C est présenté sur la Figure VII-3. La plaque se déforme sans problèmes mais l'on remarque, sur cette photographie, quelques manques de matière sur le sommet de la coupole, qui correspondent à l'état de surface avant déformation. Dans les zones au contact du moule pendant l'essai, typiquement le flan et l'intérieur de la coupole, ces manques de matière ne sont plus présents et l'aspect de surface obtenu correspond bien à celui de la matrice ou du poinçon.

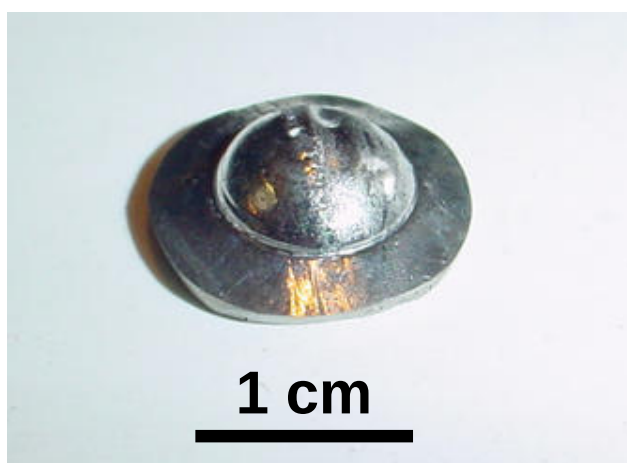


Figure VII-3 Essai d'emboutissage à 155°C d'une plaque de 2mm d'épaisseur du verre $Mg_{65}Cu_{25}Y_{10}$

VII.1.2 Propriétés après mise en forme

La durée totale de chaque essai de mise en forme réalisé, extrusion ou emboutissage, est prise inférieure au temps d'incubation mesuré en DSC isotherme à la même température. On peut donc s'attendre à ce que le verre ne cristallise pas de manière substantielle pendant sa mise en forme. Des échantillons issus d'une même coulée sont néanmoins analysés en DSC après des traitements différents. A l'état initial, sont comparés des échantillons extrudés à 150°C ou ayant subi un traitement thermique équivalent à l'intérieur du dispositif d'extrusion, mais sans déformation. La Figure VII-4 compare ainsi les thermogrammes de DSC de deux échantillons avant et après extrusion. La température de transition vitreuse reste inchangée, mais le principal pic de cristallisation est décalé vers des températures un peu plus faibles. De plus, son aire diminue légèrement et suggère qu'une transformation de 6% de la réaction a eu lieu. Il est intéressant de noter que les thermogrammes obtenus dans différentes parties de l'échantillon ayant subi des taux de déformation différents sont identiques. De même, lorsque l'échantillon n'est pas déformé et subit uniquement le traitement thermique correspondant à un essai d'extrusion, une évolution similaire est détectée sur les thermogrammes de DSC. La déformation ne semble donc pas jouer de rôle dans cette évolution et seul le traitement thermique doit en être responsable.

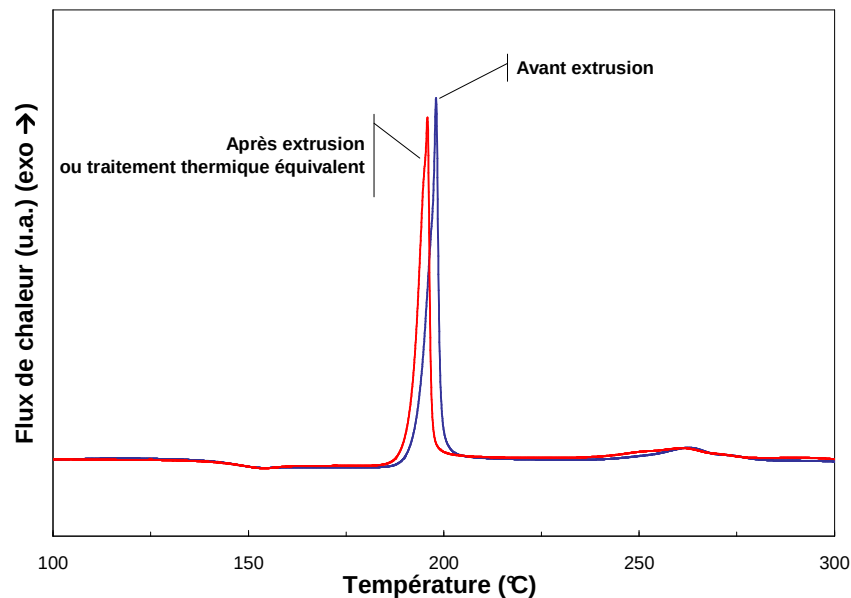


Figure VII-4 Thermogramme de DSC à 3K/min pour le verre $Mg_{65}Cu_{25}Gd_{10}$ avant et après extrusion à 150°C

Après extrusion sous forme d'un barreau de 3mm de diamètre, les essais de compression à température ambiante sur le verre $Mg_{65}Cu_{25}Gd_{10}$ montrent que la contrainte à rupture diminue légèrement pour passer de 660MPa à 550MPa environ, après mise en forme. De la même manière, après compression à T_g sur le verre $Mg_{58.5}Cu_{30.5}Gd_{11}$, aussi bien dans un domaine Newtonien que non-Newtonien, les contraintes à rupture en compression passent de 730MPa environ à 650MPa. La mise en forme à chaud de ces verres métalliques base Mg réduit donc légèrement leurs limites à rupture en compression à température ambiante et produit donc un effet similaire à un début de cristallisation.

Il apparaît ainsi, des résultats de DSC et des mesures des propriétés mécaniques des échantillons mis en forme à chaud, qu'une légère évolution structurale semble se développer pour des temps de traitement thermique inférieurs aux temps d'incubation mesurés en DSC. Les données accessibles sont cependant encore disponibles pour peu de conditions expérimentales et donc relativement parcellaires. Des observations directes, en microscopie électronique en transmission par exemple, manquent pour conclure précisément sur la nature de cette évolution structurale.

VII.2 Création de multi-matériaux par co-extrusion

L'utilisation de verres métalliques comme renfort au sein d'alliages métalliques classiques peut être une application intéressante pour différentes raisons. C'est tout d'abord leur résistance mécanique élevée combinée à la ductilité de l'alliage qui sont attrayantes, en conditions d'utilisation à température ambiante. Présentant des propriétés mécaniques comparables à celles de fibres céramiques, les verres métalliques possèdent aussi des propriétés fonctionnelles différentes, notamment en termes de conduction électrique. Enfin, leur comportement visqueux pour des températures basses retient l'intérêt. Dans le domaine de liquide surfondu, le verre métallique peut donc être "actif" lors de sa mise en forme avec un alliage conventionnel, alors que des fibres céramiques resteront "passives". L'objectif de cette partie du travail est donc d'évaluer la possibilité de réaliser la mise en forme conjointe de verre métallique base Mg et d'alliage léger dans le but de les assembler en une seule structure et cela à des températures voisines du T_g du verre, soit vers 150°C.

VII.2.1 Mise en œuvre

VII.2.1.1 Conditions expérimentales et choix des matériaux

C'est le verre $\text{Mg}_{65}\text{Cu}_{25}\text{Gd}_{10}$ qui est utilisé dans cette étude et sa co-déformation avec des alliages légers conventionnels est menée à 150°C dans le dispositif d'extrusion présenté précédemment. A cette température, soit $T_g + 5 \text{ K}$, les mesures de DSC révèlent que les phénomènes de cristallisation ne deviennent significatifs qu'au-delà d'une heure et demie de traitement thermique, laissant une marge de manœuvre importante pour éviter la cristallisation lors des essais de mise en forme. Une légère évolution est tout de même observée lors de tels essais avec le verre seul, aussi bien sur les propriétés mécaniques que sur les thermogrammes de DSC. Néanmoins, ces évolutions semblent relativement limitées et ne pas gêner les opérations de mise en forme (voir partie VII.1.2). De plus, à cette température, le comportement du verre est essentiellement Newtonien et doit donc présenter une grande stabilité plastique lors de la déformation.

Le choix des alliages constituant la matrice se porte sur un alliage d'aluminium Al-5056 et un alliage de magnésium Mg-AZ31, dont les compositions massiques sont données dans le Tableau VII-1. L'Al-5056 est dans un état recuit après par extrusion sous la forme d'un barreau de diamètre 10mm. Le Mg-AZ31 est issu directement d'un laminage à chaud et se présente sous la forme d'une plaque de 10mm d'épaisseur.

Alliage	Al	Mg	Zn	Mn	Cu
Al-5056	94.8	5.0	-	0.1	0.1
Mg-AZ31	3.0	95.7	1.0	0.3	-

Tableau VII-1 Composition massique des alliages utilisés comme matrice

Les rhéologies de ces deux alliages sont étudiées grâce à des essais de sauts de vitesses en compression, et les viscosités apparentes des deux alliages et du verre $\text{Mg}_{65}\text{Cu}_{25}\text{Gd}_{10}$ sont

représentées en fonction de la vitesse de déformation à 150°C sur la Figure VII-5. On peut noter que le Mg-AZ31, du fait de son obtention par laminage, présente une texture fibre et on peut donc s'attendre à un comportement anisotrope. Lors des opérations de mise en forme, l'axe c est orienté perpendiculairement à l'axe d'extrusion et la même direction a été utilisée pour les essais de saut de vitesse. Alors que le verre présente un comportement essentiellement Newtonien dans la gamme de vitesse de déformation étudiée, les deux alliages ont une viscosité qui baisse fortement avec la vitesse de déformation. En supposant une loi de fluage du type $\sigma = K\dot{\epsilon}^m$, comme cela est couramment employé pour décrire le comportement à chaud d'alliages conventionnels, l'exposant de sensibilité à la vitesse de déformation m peut être calculé pour les trois matériaux. Une valeur proche de 1 est alors obtenue pour le verre, en accord avec un comportement Newtonien. Pour les deux alliages, Al-5056 et Mg-AZ31, des valeurs proches de 0.1 sont obtenues, révélant des mécanismes de fluage gouvernés par le mouvement de dislocations et fortement non Newtoniens.

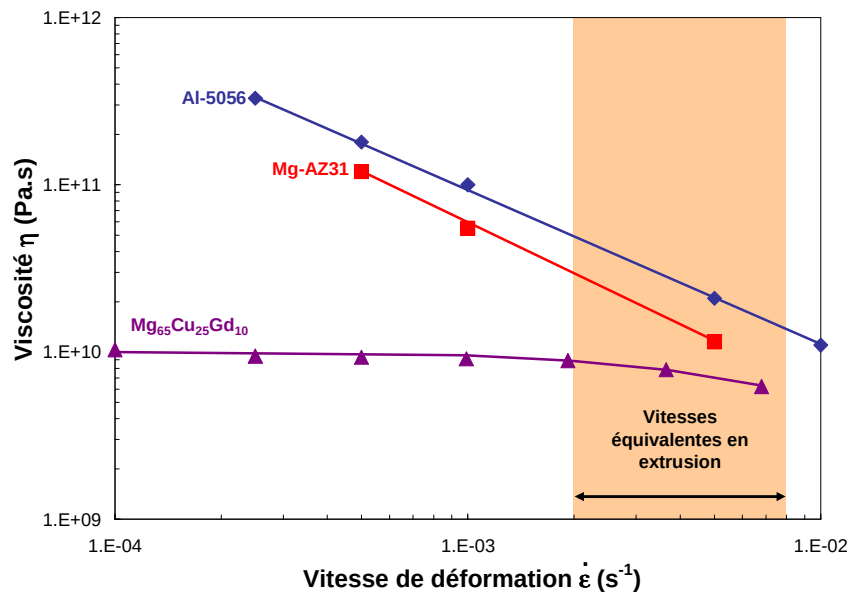


Figure VII-5 Viscosités apparentes en fonction de la vitesse de déformation à 150°C pour les trois matériaux utilisés

Afin de comparer le niveau de viscosité du verre et des alliages, il est nécessaire de connaître la vitesse de déformation équivalente que subissent les échantillons lors de l'extrusion. Cette dernière peut être estimée grâce à l'équation (VII-1) :

$$\dot{\epsilon} = \frac{6VD_i^2 \tan \phi \epsilon}{D_i^3 - D_f^3} \quad (VII-1)$$

Avec D_i et D_f les diamètres initiaux et finaux respectivement, $\phi = 45^\circ$ l'angle de la partie conique de la filière, ϵ la déformation équivalente (soit $\epsilon = \ln(R_e)$, $R_e \approx 5$ le rapport d'extrusion) et V la vitesse de déplacement qui est ici comprise entre 0.1 et 0.3mm/min suivant les essais réalisés. La vitesse de déformation équivalente est donc comprise entre $2 \cdot 10^{-3} \text{s}^{-1}$ et $8 \cdot 10^{-3} \text{s}^{-1}$, domaine dans lequel les deux alliages ne présentent une viscosité que peu supérieure au verre métallique base Mg (Figure VII-5). Nous sommes donc dans une situation où les contraintes d'écoulement des différents constituants, verre et alliages, sont relativement proches.

VII.2.1.2 Géométries

Quelques essais sont réalisés avec une filière rectangulaire, mais seuls les essais avec une filière ronde de 3mm de diamètre sont présentés ici. Un échantillon de verre de 4mm de diamètre est placé au milieu d'un cylindre de 7mm de diamètre de l'alliage à déformer et les longueurs d'extrusion sont voisines de 6mm (Figure VII-7). Il apparaît rapidement, avec les premiers essais, qu'il est nécessaire d'englober l'avant de l'échantillon de verre métallique dans l'alliage avant l'extrusion. Si cette opération n'est pas réalisée, le verre a tendance à passer en premier dans la filière et l'on retrouve alors une zone sans alliage en avant du barreau obtenu par extrusion, comme le montre la photographie de la Figure VII-6 a). Cet effet est accentué lorsqu'un alliage d'aluminium de la série 1000, présentant des contraintes d'écoulement bien plus modestes que le 5056, est utilisé. Lorsque le verre est englobé dans l'alliage avant extrusion, le barreau obtenu est droit et présente un état de surface correct (Figure VII-6 b)). De plus, la fibre de verre paraît bien centrée dans son enveloppe d'alliage.



Figure VII-6 Barreaux co-extrudés avec une fibre a) non englobée et b) englobée dans d'alliage avant extrusion

Des observations similaires sont réalisées par Kazanowski et al. qui montrent que le rapport L_V/L_A , avec la longueur de la fibre L_V et la longueur de l'enveloppe d'alliage L_A , est un paramètre important contrôlant la géométrie de l'objet extrudé [Kazanowski et al. 2004] et Figure VII-7. En fonction de ce rapport et de la différence de rhéologie de la fibre et de l'enveloppe, le multi matériau créé peut montrer les défauts de la Figure VII-6 a). Ce paramètre L_V/L_A influe aussi sur les fluctuations du diamètre de la fibre le long du barreau obtenu. Aucune observation quantitative n'a été effectuée lorsque la fibre se compose de verre base Mg, mais l'observation effectuée pour une fibre de verre base Zr concorde avec les travaux de Kazanowski et al. [Gravier et al. 2006]. La Figure VII-7 présente ainsi de manière schématisée l'assemblage du verre et de l'alliage avant extrusion et son résultat après extrusion.

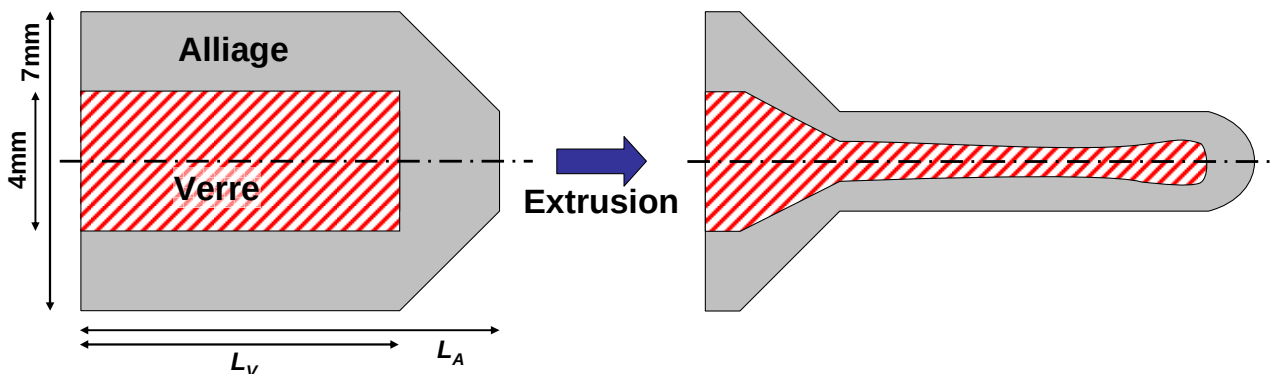


Figure VII-7 Schéma en coupe de l'assemblage verre/alliage avant et après extrusion

VII.2.2 Résultats

VII.2.2.1 Caractérisation des interfaces

Pour les deux couples de matériaux co-extrudés, verre/Al-5056 et verre/Mg-AZ31, une observation par MEB de l'interface créée est réalisée sur des sections polies. Une vue générale et un agrandissement de l'interface sont présentés sur la Figure VII-8, pour un barreau produit avec le verre $\text{Mg}_{65}\text{Cu}_{25}\text{Gd}_{10}$ et l'alliage d'aluminium Al-5056, et sur la Figure VII-9, lorsque l'alliage est le Mg-AZ31. L'interface semble être de bonne qualité, et à cette échelle, aucune fissure n'est visible sur l'ensemble du contact entre les deux matériaux. On note aussi que les irrégularités du verre ou de l'alliage sont facilement comblées par l'autre matériau. Ces observations laissent donc penser que l'extrusion s'est déroulée convenablement et elles permettent d'espérer une liaison correcte entre les deux matériaux.

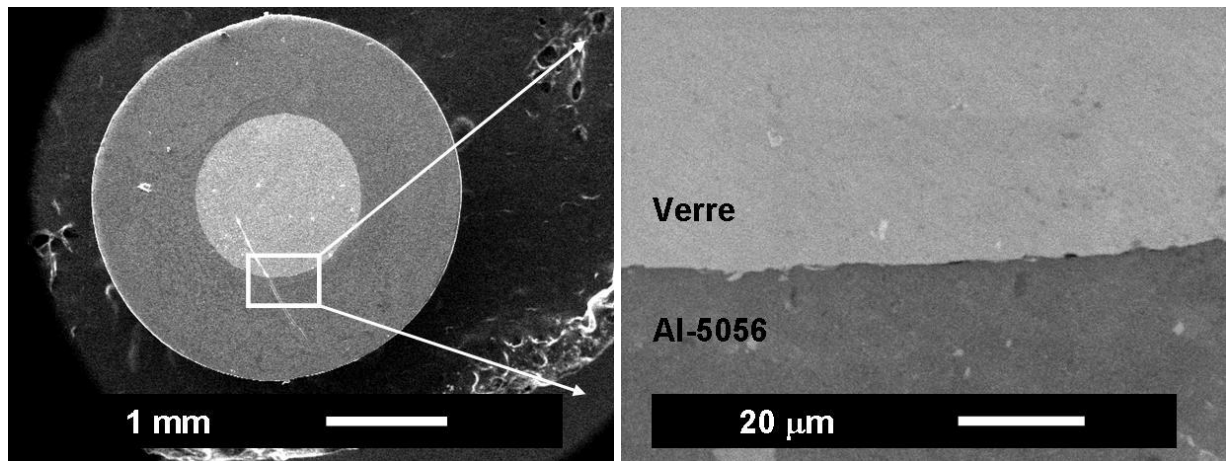


Figure VII-8 Images MEB en électrons secondaires d'un barreau créé par co-extrusion avec un alliage Al-5056 : vue générale à gauche et agrandissement de la zone indiquée à droite

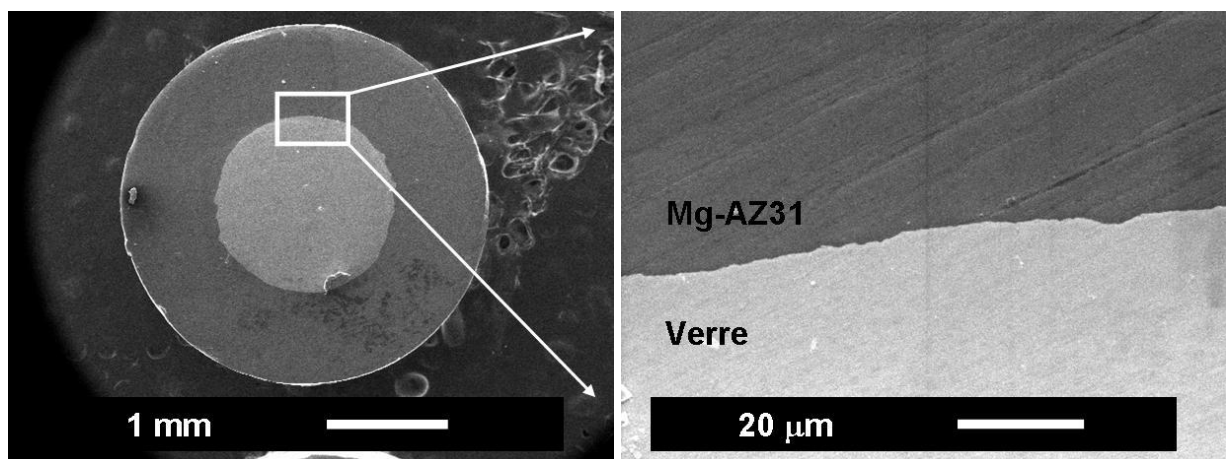


Figure VII-9 Images MEB en électrons secondaires d'un barreau créé par co-extrusion avec un alliage Mg-AZ31 : vue générale à gauche et agrandissement de la zone indiquée à droite

VII.2.2.2 Propriétés mécaniques

Compression

Quelques essais de compression sur les barreaux co-extrudés élaborés sont menés à température ambiante dans les mêmes conditions que pour le verre seul. Les échantillons utilisés sont de diamètre 3mm et de hauteur 5mm avec une fibre de verre parallèle à l'axe de compression. On note que quel que soit l'alliage utilisé, Mg-AZ31 ou Al-5056, la rupture se produit dans le verre. Du fait de la gaine d'alliage autour du verre, les échantillons après rupture en compression sont encore d'un seul tenant et il est donc délicat d'observer des faciès de rupture. On peut alors essayer de comparer les limites à rupture mesurées en compression avec les valeurs déduites d'une loi des mélanges. La fraction volumique correspondant à la fibre de verre $F_{V\text{ verre}}$ est alors mesurée pour chaque échantillon. Les limites élastiques des alliages Mg-AZ31 et Al-5056 sont grossièrement estimées à partir de mesures de dureté après extrusion avec $\sigma_{el} = H_v/3$, et une valeur de 660MPa est retenue pour le verre. Les contraintes à rupture mesurées en compression $\sigma_{compression}$ sont comparées à celles obtenues par une loi des mélanges $\sigma_{loi\ mélange}$ dans le Tableau VII-2. On remarque que les contraintes à rupture mesurées sont légèrement plus élevées que celles calculées. Ce premier résultat encourageant est inattendu, surtout lorsqu'il est comparé à d'autres multi matériaux élaborés lors de la même campagne d'essais, mais avec une fibre en verre métallique base Zr, qui montrent eux une tendance inverse [Gravier et al. 2006]. Il faut cependant rester prudent quant à ces premiers résultats mécaniques sur ces structures, d'autant plus que les effets liés à la texture des alliages et à leur évolution pendant l'extrusion, notamment pour le Mg-AZ31, n'ont pas été étudiés en profondeur et peuvent influencer grandement sur les résultats finaux.

Multi matériau	$F_{V\text{ verre}}$	$\sigma_{compression}$	$\sigma_{loi\ mélange}$
Mg ₆₅ Cu ₂₅ Gd ₁₀ - Al-5056	0.57	560	522
Mg ₆₅ Cu ₂₅ Gd ₁₀ - Mg-AZ31	0.35	475	388

Tableau VII-2 Contraintes à rupture mesurées $\sigma_{compression}$ et calculées d'après une loi des mélange $\sigma_{loi\ mélange}$ et la fraction de verre $F_{V\text{ verre}}$

Résistance des interfaces

Sur ces mêmes structures, des essais sont conduits pour estimer la contrainte de cisaillement nécessaire pour rompre le contact entre la fibre amorphe et la matrice en alliage léger. Un poinçon à bout plat, de diamètre légèrement inférieur à celui de la fibre, est appuyé contre cette dernière alors que la gaine d'alliage est maintenue et la force amenant à la décohésion est mesurée (voir partie II.2.2.1 pour la description du dispositif employé). La Figure VII-10 illustre ainsi un échantillon après extraction de la fibre. Les contraintes de décohésion sont mesurées entre 10 et 20MPa, quel que soit le couple de matériaux employé, soit bien inférieures aux contraintes de cisaillement attendues dans les alliages.

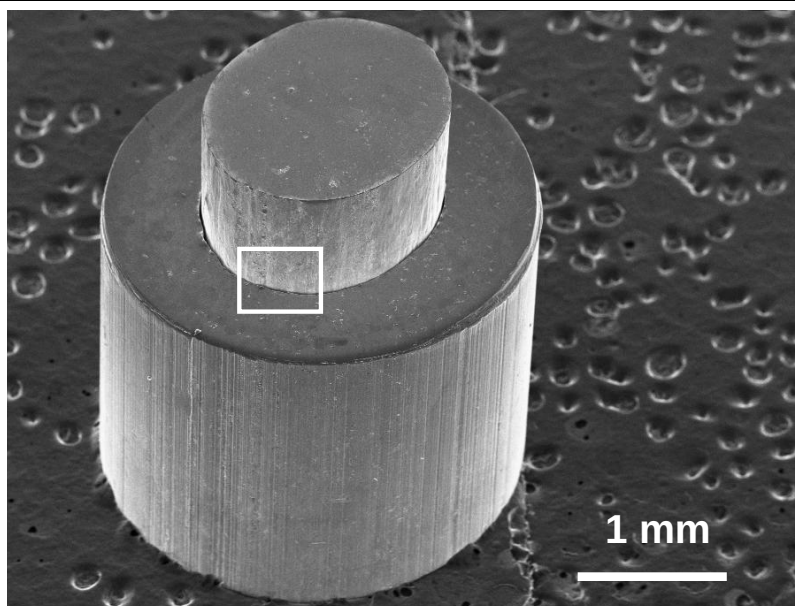


Figure VII-10 Image MEB après extraction de la fibre de verre $Mg_{65}Cu_{25}Gd_{10}$ de la matrice Mg-AZ31

Dans le cas de structures avec une fibre en verre base Zr extrudé vers 370°C , une contrainte de cisaillement de l'ordre de 70MPa est mesurée, mettant en évidence la faible tenue mécanique de la fibre du verre $Mg_{65}Cu_{25}Gd_{10}$. De plus, l'observation rapprochée des fibres après extraction, correspondant à la zone encadrée de la Figure VII-10, révèle des différences en fonction du verre composant la fibre. Pour la fibre de $Mg_{65}Cu_{25}Gd_{10}$ représentée sur la Figure VII-11 a), la surface est relativement lisse et présente peu de contraste lorsqu'elle est observée en électrons rétrodiffusés. Au contraire, pour une fibre en verre base Zr, le signal d'électrons rétrodiffusés montre que de l'alliage reste présent sur la fibre après son extraction. Les surfaces mises en jeu sont d'ailleurs beaucoup moins lisses dans ce second cas (Figure VII-11 b)). Cette comparaison suggère qu'une partie de l'enveloppe d'alliage est cisailée lors de l'extraction de la fibre base Zr et ne l'est pas pour la fibre en verre base Mg. Cela peut expliquer les différences de contraintes de cisaillement relevées. Il est possible que la température d'extrusion soit un des éléments clés pour expliquer la faible cohésion. En effet, à 150°C , la diffusion attendue d'atomes de Mg ou d'Al dans des temps compatibles avec ceux de l'extrusion est très faible. A 370°C , température où se déroule l'extrusion avec un verre base Zr, la diffusion de ces espèces est bien évidemment plus importante et pourrait expliquer cette différence de cohésion entre la fibre et la matrice.

La tenue mécanique des interfaces créées reste donc relativement modeste pour les échantillons de multi-matériaux élaborés avec un verre métallique base Mg. Cependant, ces faibles contraintes de cisaillement nécessaires à la décohésion n'empêchent pas d'obtenir, en compression, des propriétés mécaniques intéressantes.

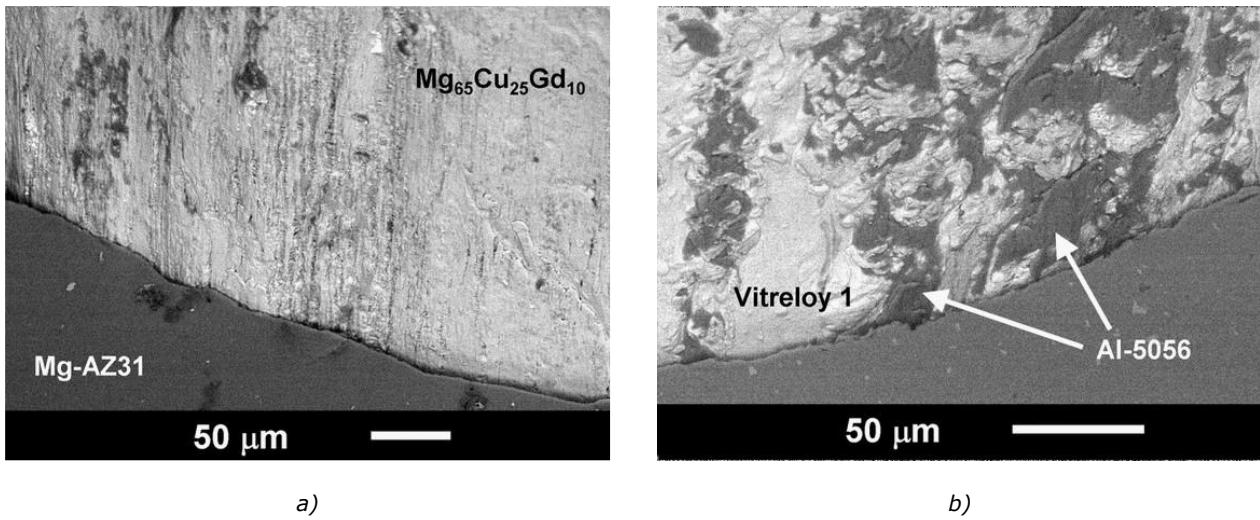


Figure VII-11 Observations MEB en électrons rétrodiffusés de la fibre de verre extraite de l'alliage pour un multi matériau a) $Mg_{65}Cu_{25}Gd_{10}$ /Mg-AZ31 et b) Vitreloy 1/Al-5056

VII.3 Bilan

Ce dernier chapitre présente donc une série d'essais de mise en forme autour de T_g du verre $\text{Mg}_{65}\text{Cu}_{25}\text{Gd}_{10}$.

Dans un premier temps, c'est le verre seul qui est déformé à 150°C, par extrusion ou emboutissage, permettant d'obtenir des formes de géométries différentes présentant un état de surface intéressant. Il apparaît aussi qu'une évolution structurale se produit durant la mise en forme du verre, modifiant légèrement ses propriétés mécaniques.

Dans un deuxième temps, cette capacité de mise en forme sous des températures modestes est mise à profit pour créer des multi matériaux par co-extrusion. Des barreaux avec une fibre en verre métallique et une gaine en alliage léger conventionnel sont obtenus. Bien que les interfaces créées paraissent de bonne qualité, la cohésion mécanique entre verre et alliage est mesurée comme étant relativement faible. La création de ces structures où le verre joue le rôle de renfort fait actuellement l'objet du dépôt d'un brevet.

L'ensemble des résultats exposés dans ce chapitre sont pour le moment préliminaires. Les possibilités de mise en forme ont été cernées mais de nombreuses questions restent en suspens, concernant par exemple les propriétés mécaniques des multi matériaux verre/alliage et les propriétés des interfaces créées.

Conclusions et Perspectives

1. Conclusions

Les travaux mis en œuvre dans le cadre de cette thèse ont permis d'étudier des verres métalliques massifs base Mg. Différentes compositions ont été élaborées, puis caractérisées dans leur état amorphe et partiellement cristallisé. Leur caractérisation mécanique, à température ambiante et à haute température et pour différents états structuraux, a été menée par différentes techniques. Les résultats obtenus ont été comparés à ceux disponibles pour d'autres familles de verres métalliques massifs, notamment base Zr.

Une composition de référence, $\text{Mg}_{65}\text{Cu}_{25}\text{Gd}_{10}$, a été élaborée dans un état vitreux jusqu'à des diamètres critiques D_c de 7mm. D'autres compositions, présentant des D_c jusqu'à 9mm, ont été obtenus dans le système Mg-Cu-TR (TR = Terre Rare = Gd et/ou Y), avec ou sans ajout d'un métal de transition (Ag, Fe ou Zn). L'ensemble de ces compositions de verres métalliques massifs base Mg présente des T_g proches de 150°C et des domaines de liquide surfondu ΔT s'étalant sur environ 60°C. Parmi les critères classiques d'amorphisation le γ se présente comme étant le plus adéquat. Une approche prédictive des capacités d'amorphisation, s'appuyant sur des informations simples des différents atomes constitutifs du verre, a été appliquée à nos résultats. Elle permet de retrouver certaines "tendances lourdes" obtenues expérimentalement, mais paraît limitée pour différencier les meilleures compositions.

La cristallisation partielle du verre $\text{Mg}_{65}\text{Cu}_{25}\text{Gd}_{10}$, dans son domaine de liquide surfondu a été étudiée. La stabilité du verre et les cinétiques de cristallisation, en fonction de la température de traitement, ont été obtenues par des mesures isothermes en DSC. Pour une température sélectionnée, 165°C, les espèces qui cristallisent ont été identifiées et leurs morphologies observées. Bien qu'un seul pic de cristallisation ne soit visible par DSC, deux espèces apparaissent, Mg_2Cu et Cu_2Gd , qui présentent des tailles caractéristiques de l'ordre de 200nm sur toute la gamme de transformation étudiée. Les fractions volumiques mises en jeu ont été mesurées à l'aide des spectres de diffractions aux rayons X et, lorsque la réaction est terminée à cette température, environ 45% du volume est cristallisé.

Les propriétés mécaniques des verres métalliques massifs base Mg élaborés ont été étudiées à température ambiante. Toutes les compositions montrent des duretés proches de 270 H_v et des modules d'Young voisins de 47GPa. Les contraintes à rupture, mesurées en compression, s'évaluent cependant de 615 à 835MPa et semblent être plus élevées pour les compositions présentant les meilleures capacités d'amorphisation. La rupture intervient de manière fragile macroscopiquement, comme pour de nombreuses autres familles de verres métalliques, mais très peu de signes de plasticité localisée sont observés sur les faciès de rupture. La cristallisation partielle du verre $\text{Mg}_{65}\text{Cu}_{25}\text{Gd}_{10}$ provoque à la fois une augmentation du module d'Young et de la dureté d'environ 15%. Les contraintes à rupture chutent cependant dès l'apparition des premières cristallites et, comme dans l'état amorphe, cela suggère une fragilité plus prononcée que pour un verre base Zr par exemple. Le bas T_g du verre base Mg, permettant à des phénomènes de relaxation de prendre place dès la température ambiante, est une des pistes permettant d'expliquer cette fragilité accrue en comparaison de verres à plus hauts T_g . Il semble aussi que la valeur modeste du coefficient de Poisson des verres base Mg, en comparaison des verres base Zr ou Pd par exemple, permette de prédire cette fragilité.

L'étude du comportement mécanique à haute température du verre $\text{Mg}_{65}\text{Cu}_{25}\text{Gd}_{10}$ a montré ses grandes capacités de déformation pour des températures voisines de T_g . En fonction de la vitesse de déformation en compression et de la température, les régimes d'écoulement atteints peuvent être Newtoniens ou non-Newtoniens. A T_g , et quel que soit la composition de verre métallique base Mg testée, les niveaux de viscosités obtenus sont très voisins. Ces viscosités, ainsi que les énergies d'activation associées, apparaissent cependant plus faibles que celles obtenues dans des conditions similaires, à leurs T_g respectifs, pour des verres base Zr. La superposition des courbes maîtresses, obtenues pour les verres bases Mg, avec celles disponibles pour d'autres familles de verres métalliques, suggère tout de même que les mécanismes élémentaires mise en jeu sont similaires pour ces différentes familles de verres métalliques. Ceci reste vrai aussi bien en petites qu'en grandes déformations. La cristallisation partielle du verre $\text{Mg}_{65}\text{Cu}_{25}\text{Gd}_{10}$, comme cela a déjà été observé pour d'autres familles de verres, fait fortement augmenter les contraintes d'écoulement et favorise un écoulement de type non-Newtonien. La prédiction du renforcement, à l'aide d'un modèle mécanique de particules rigides dans une matrice visqueuse, ne correspond pas correctement au renforcement mesuré. Pour expliquer cette différence, alors que l'effet d'une modification de la composition de la matrice résiduelle semble pouvoir être écartée, la prise en compte d'une couche de matière perturbée autour des cristallites donne des résultats satisfaisants.

Des essais de mise en forme du verre $\text{Mg}_{65}\text{Cu}_{25}\text{Gd}_{10}$, principalement par extrusion, ont enfin été menés. Toujours à des températures proches de T_g , différentes géométries de pièces, présentant de bons aspects de surfaces, peuvent être obtenues. Bien qu'aucune cristallisation significative ne soit attendue dans les conditions expérimentales choisies, une légère évolution structurale est mise en évidence. Il semble que ce soit le traitement thermique seul, et non un effet de la déformation, qui soit à l'origine de ce phénomène. La réalisation de multi-matériaux, par co-extrusion du verre base Mg dans une enveloppe d'alliage léger, a aussi été mise en œuvre. Les conditions expérimentales employées permettent de réaliser correctement l'assemblage de l'enveloppe et de la gaine. Les contraintes à rupture en compression sont comparables à celles obtenues par une loi des mélanges, mais la qualité mécanique des interfaces créées reste encore médiocre.

2. Perspectives

Différentes perspectives sont ouvertes par ce travail de thèse :

Lors de la déformation du verre $\text{Mg}_{65}\text{Cu}_{25}\text{Gd}_{10}$ à haute température, par compression ou par extrusion, aussi bien dans l'état amorphe que partiellement cristallisé, une légère évolution structurale a été mise en avant, principalement par des analyses de DSC (Voir parties VI.3.1.2 et VII.1.2). La nature exacte de cette évolution, ainsi que les paramètres expérimentaux la contrôlant, n'ont pas été clairement identifiés. Il semble, dans un premier temps, que le temps de maintien joue un rôle important. Cet aspect pourrait être vérifié par DSC, en comparant, par exemple, les énergies des pics de cristallisation, obtenus lors d'une montée en température, d'un échantillon amorphe et d'un échantillon ayant subi, à une température définie, un traitement

plus court que celui nécessaire à l'apparition d'une cristallisation. Des comparaisons similaires pourraient être menées, dans un deuxième temps, avec des échantillons déformés au cours du même traitement thermique. Le régime de déformation, Newtonien ou non-Newtonien, serait sûrement un élément à prendre en compte. Enfin, sur les échantillons partiellement cristallisés, en plus des effets cités précédemment, on peut aussi envisager que la déformation puisse mettre en contact des cristallites qui sont, avant déformation, disjointes. Ce scénario pourrait aussi amener contribuer à l'augmentation constatée des contraintes d'écoulement de ces échantillons. Des observations en MET, avant et après déformation, pourraient, peut être, permettre de répondre à cette interrogation.

Le renforcement des viscosités Newtoniennes, mesuré en fonction de la fraction volumique de cristallites dans le verre $\text{Mg}_{65}\text{Cu}_{25}\text{Gd}_{10}$, a été discuté en comparaison d'un modèle mécanique (Voir partie VI.3.1.2). Un des paramètres utilisés, le F_V^{Max} , caractérisant la fraction volumique maximum de particules que le système peut admettre, nécessite tout de même d'être affiné. Une valeur de 0.64, correspondant à un empilement compact aléatoire de sphères, est finalement utilisée. La cristallisation du verre $\text{Mg}_{65}\text{Cu}_{25}\text{Gd}_{10}$ amenant cependant à l'apparition d'une double population de cristallites, dont une se présentant sous la forme de bâtonnets, peut faire évoluer F_V^{Max} , et donc influencer sur la prédiction du renforcement. On pourrait dans un premier temps, en partant des informations de morphologies disponibles, essayer de calculer une valeur plus appropriée de ce paramètre, en s'appuyant, par exemple, sur des simulations d'empilement de sphères et de bâtonnets. Ou pourrait aussi, dans un deuxième temps, essayer de s'affranchir de la présence des cristallites non sphériques lors de la cristallisation du verre. Dans cette optique, on sait que, pour le verre $\text{Mg}_{60}\text{Cu}_{30}\text{Y}_{10}$, seule la formation de Mg_2Cu se développe et que le rapport Mg/Cu semble être un paramètre important contrôlant la formation d'une espèce supplémentaire, pouvant présenter une morphologie non sphérique. Parmi nos élaborations, le verre $\text{Mg}_{58.5}\text{Cu}_{30.5}\text{Gd}_{11}$ est le plus proche de ce rapport Mg/Cu . Une étude préliminaire de sa cristallisation, dans son domaine de liquide surfondu, montre, par diffraction de rayons X, la présence de la seule phase Mg_2Cu . Les fractions volumiques mises en jeu sont, à première vue, bien plus importantes que lors de la cristallisation partielle du verre $\text{Mg}_{65}\text{Cu}_{25}\text{Gd}_{10}$. En espérant que les cristallites formées soient sphériques, l'utilisation de cette composition pourrait donc permettre de comparer plus simplement un renforcement expérimental et modélisé. Une étude plus complète serait quand même nécessaire, afin notamment d'être en mesure de produire des composites amorphe/cristal de microstructure connue.

La réalisation de verres métalliques présentant une déformation plastique significative à température ambiante est attrayante, d'autant plus que les contraintes à élastiques sont alors généralement améliorées. Une idée générale consiste à éviter que la déformation ne se localise dans une unique bande de cisaillement et amène à une rupture macroscopiquement fragile. L'introduction de particules interagissant avec les bandes de cisaillement, conduisant à l'apparition d'une déformation plastique, a déjà été réalisée pour des verres métalliques base Mg [Ma et al. 2003-a] et [Pan et al. 2006]. Pour notre verre $\text{Mg}_{65}\text{Cu}_{25}\text{Gd}_{10}$, 3% at. de Fe, prenant la forme de dendrites, ont pu être introduits de façon homogène dans la matrice amorphe. Les contraintes à rupture sont alors améliorées, mais aucune plasticité n'est clairement observée [Soubeyroux et al. 2007-c]. L'obtention de compositions avec une fraction de Fe plus importante,

ou d'un autre élément, pouvant conduire à l'obtention d'un domaine de déformation plastique à température ambiante, pourrait être une des perspectives de cette thèse.

Bien que les verres métalliques ne présentent pas d'ordre à longue distance, il a récemment été mis en évidence la présence d'un effet de taille des échantillons sur les propriétés mécaniques. En particulier, pour les verres base Mg, la compression d'échantillons de quelques micromètres de diamètres, obtenus par la technologie des faisceaux d'ions focalisés (Focus Ion Beam, FIB), a montré des limites élastiques supérieures à 1300MPa [C.J. Lee et al. 2007]. Ces limites élastiques semblent plus élevées lorsque que les dimensions des échantillons sont réduites. Ces microéchantillons montrent, en outre, une plasticité importante. La réalisation de telles éprouvettes, à l'aide de dispositifs adaptés, et l'étude de leur comportement mécanique, dans l'objectif d'une meilleure compréhension des mécanismes de déformation et de plasticité des verres métalliques, pourraient ainsi être intéressantes et complémentaires aux travaux développés dans cette thèse.

Concernant les multi-matériaux verre métallique/alliage léger, dont la réalisation et l'étude sont présentées dans la partie VII.2 de ce manuscrit, il serait intéressant d'orienter aussi les futurs travaux sur la création de structures contenant plusieurs fibres. Une étude préliminaire a déjà été menée avec un verre et un alliage de base Mg. L'ensemble est co-extrudé une première fois, puis le barreau obtenu est découpé, suivant sa longueur, en trois morceaux. On répète la co-extrusion sur le fagot obtenu (Figure A a)). La photographie de la Figure A b) présente ainsi un barreau co-extrudé trois fois suivant ce principe. Il contient, au final, neuf fibres de verre base Mg dans la matrice d'alliage léger. Il serait alors intéressant de comparer les propriétés obtenues pour ces barreaux multi filamentaires avec celle des barreaux mono filamentaires, pour des fractions volumiques de fibres identiques.

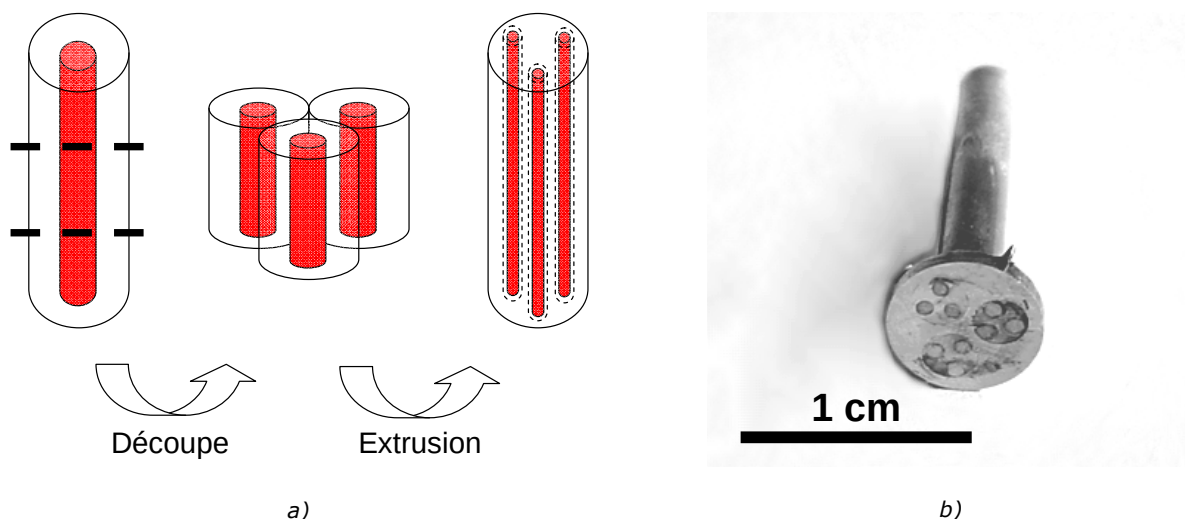


Figure A a) principe de co-extrusion pour l'obtention de plusieurs fibres et b) exemple d'échantillon obtenu

Ce thème de recherche sur les multi-matériaux verre métallique/alliage, est actuellement en plein développement au laboratoire. Après les premières études, menées de manière concomitante au cours de la thèse de Sébastien Gravier et de celle-ci, et qui débouchent depuis l'été 2006 sur le dépôt d'un brevet, un premier travail entièrement dédié à cette problématique a

été mené au deuxième trimestre 2007. Le stage d'IUT de Charlotte Deligny a permis d'identifier les conditions favorables à la réalisation de multi-matériaux par co-pressage à chaud, visant à assembler un alliage de magnésium et un verre métallique base Zr. La première thèse sur le sujet, réalisée par Jennifer Ragani, est lancée depuis octobre 2007 : "Nouveaux stratifiés verre/métal – Liens entre microstructure, architecture interne et comportement mécanique". A plus court terme, deux études à caractères plus applicatifs démarrent fin 2007. La première, menée par un ingénieur de transfert CNRS, doit s'intéresser aux possibilités de revêtement par des verres métallique dans le contexte d'une application sur des moules d'injection. La deuxième, financée par GRAVIT (GRenoble Alpe Valorisation Innovation Technologie), doit s'intéresser à la réalisation de matériaux co-extrudés, avec une gaine en alliage d'aluminium et une fibre en verre base Zr, en vue d'une application comme câble électrique, où la fibre joue le rôle de renfort mécanique sans trop impacter les propriétés de conduction.

Références bibliographiques

- [Amiya et al. 2000] K. Amiya and A. Inoue, Thermal stability and mechanical properties of Mg-Y-Cu-M (M=Ag, Pd) bulk amorphous alloys, *Mater. Trans. JIM* 41 No.11 (2000) p.1460-1462
- [Amiya et al. 2001] K. Amiya and A. Inoue, Preparation of bulk glassy $Mg_{65}Y_{10}Cu_{15}Ag_5Pd_5$ alloy of 12mm in diameter by water quenching, *Mater. Trans. JIM* 42 No.3 (2001) p.543-545
- [Argon 1979] A.S. Argon, Plastic deformation in metallic glasses, *Acta Met.* 27 (1979) p.47-58
- [Argon et al. 1982] A.S. Argon and L.T. Shi, Analysis of plastic flow in an amorphous soap bubble raft by the use of an inter-bubble potential, *Phil. Mag. A* 46 (1982) p.275-294
- [Basu et al. 2003] J. Basu, N. Nagendra, Y. Li and U. Ramamurty, Microstructure and mechanical properties of a partially crystallized La-based bulk metallic glass, *Phil. Mag.* 83 No.15 (2003) p.1747-1760
- [Blandin 2003] J.J. Blandin, Optimisation of mechanical properties of an AZ91 alloy by microstructure control, *Mater. Sci. Forum* 426-432 (2003) p.551-556
- [Blétry 2004-a] M. Blétry, Déformation dans l'intervalle de transition vitreuse de verres métalliques massifs base Zirconium, Thèse INPG (2004)
- [Blétry et al. 2004-b] M. Blétry, P. Guyot, Y. Brechet, J.J. Blandin and J.L. Soubeyroux, Homogeneous deformation of bulk metallic glasses in the super-cooled liquid state, *Mater. Sci. Eng. A* 387-389 (2004) p.1005-1011
- [Boissière et al. 2006] R. Boissière et J.J. Blandin, Superplastic Forming of Magnesium Alloys: composition and microstructure effects, *Proceedings of the 7th International Conference on Magnesium Alloys and Their Applications* (2006) p.393-398
- [Busch et al. 1998] R. Busch, W. Liu and W.L. Johnson, Thermodynamics and kinetics of the $Mg_{65}Cu_{25}Y_{10}$ bulk metallic glass forming liquid, *J. App. Phys.* 83 No.8 (1998) p.4134-4141
- [Castellero et al. 2007-a] A. Castellero, D.I. Uhlenhaut, B. Moser and J.F. Löffler, Critical Poisson ratio for room-temperature embrittlement of amorphous $Mg_{85}Cu_5Y_{10}$, *Phil. Mag. Lett.* 87 No.6 (2007) p.383-392
- [Castellero et al. 2007-b] A. Castellero, S.J. Lloyd, S.V. Madge, Zs. Kovacs, J.F. Löffler, M. Baricco and A.L. Greer, Shear-band propagation in fully amorphous and partially crystallized Mg-based alloys studied by nanoindentation and transmission electron microscopy, *J. Alloys Comp.* 434-435 (2007) p.48-51
- [Charleux 2006] L. Charleux, Micromécanique de l'essai d'indentation : expériences et simulations, Thèse INPG (2006)
- [Charleux et al. 2007] L. Charleux, S. Gravier, M. Verdier, M. Fivel and J.J. Blandin, Indentation plasticity of amorphous and partially crystallized metallic glasses, *J. Mater. Res.* 22 No. 2 (2007) p.525-532
- [J.J. Chang et al. 2005] J.J. Chang, K.M. Cho, W.S. Chung, K.H. Kim, U.C. Chung, J.H. Park and Y.R. Cho, Effects of annealing on the mechanical properties of Zr-based bulk metallic glass for use in die applications, *Mater. Sci. Eng. A* 396 (2005) p.423-428
- [L.J. Chang et al. 2007] L.J. Chang, J.S.C. Jang, B.C. Yang and J.C. Huang, Crystallization and thermal stability of the $Mg_{65}Cu_{25-x}Gd_{10}Ag_x$ ($x = 0-10$) amorphous alloys, *J. Alloys Comp.* 434-435 (2007) p.221-224

-
- [H.S. Chen 1974] H.S. Chen, Thermodynamic considerations on the formation and stability of metallic glasses, *Acta Metall.* 22 (1974) p.1505-1511
- [H.S. Chen 1980] H.S. Chen, Glassy metals, *Rep. Prog. Phys.* 43 (1980) p.353-432
- [Christian 1975] J.W. Christian, The theory of Transformation in Metals and Alloys - Second edition - Part I - Equilibrium and General Kinetic Theory, Pergamon Press (1975)
- [Cohen et al. 1959] M.H. Cohen and D. Turnbull, Molecular transport in liquids and glasses, *J. Chem. Phys.* 31 (1959) p.1164-1169
- [Drehman et al. 1984] A.J. Drehman and A.L. Greer, Kinetics of crystal nucleation and growth in $\text{Pd}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{20}$ glass, *Acta Metall.* 32 (1984) p.323-332
- [Etienne et al. 1982] S. Etienne, J. Y. Cavaillè, J. Perez, R. Point and M. Salvia, Automatic system for analysis of micromechanical properties, *Rev. Sci. Instrum.* 53 No.8 (1982) p.1261-1266
- [Fang et al. 2003] S. Fang, X. Xiao, L. Xia, W. Li and Y. Dong, Relationship between the widths of supercooled liquid regions and bond parameters of Mg-based bulk metallic glasses, *J. Non Cryst. Sol.* 321 (2003) p.120-125
- [Fang et al. 2004] S. Fang, X. Xiao, L. Xia, Q. Wang, W. Li and Y. Dong, Effects of bond parameters on the widths of supercooled liquid regions of ferrous BMGs, *Intermetallics* 12 (2004) p.1069-1072
- [Fielitz et al. 1999] P. Fielitz, M.-P. Macht and V. Naundorf, Diffusion in Zr Ti Cu Ni Be bulk glasses at temperatures around the glass transition, *J. Non Cryst. Sol.* 250-252 (1999) p.674-678
- [Gallino et al. 2007] I. Gallino, M.B. Shah and R. Busch, Enthalpy relaxation of the $\text{Zr}_{58.5}\text{Cu}_{15.6}\text{Ni}_{12.8}\text{Al}_{10.3}\text{Nb}_{2.8}$ bulk metallic glass forming alloy, *J. Alloy Comp.* 434-435 (2007) p.141-144
- [Gebert et al. 2004] A. Gebert, R.V. Subba Rao, U. Wolff, S. Baunack, J. Eckert and L. Schultz, Corrosion behaviour of the $\text{Mg}_{65}\text{Y}_{10}\text{Cu}_{15}\text{Ag}_{10}$ bulk metallic glass, *Mater. Sci. Eng. A* 375-377 (2004) p.280-284
- [Geyer et al. 1995] U. Geyer, S. Schneider, W. L. Johnson, Y. Qiu, T. A. Tombrello and M.P. Macht, Atomic Diffusion in the Supercooled Liquid and Glassy States of the $\text{Zr}_{41.2}\text{Ti}_{13.8}\text{Cu}_{12.5}\text{Ni}_{10}\text{Be}_{22.5}$ Alloy, *Phys. Rev. Lett.* 75 (1995) p.2364-2367
- [Gorsse et al. 2006] S. Gorsse, G. Orveillon, O.N. Senkov and D.B. Miracle, Thermodynamic analysis of glass-forming ability in a Ca-Mg-Zn ternary alloy system, *Phys. Rev. B* 73 (2006) 224202 p.1-9
- [Gravier 2006] S. Gravier, Comportement mécanique des verres métalliques massifs - effet d'une cristallisation partielle, Thèse INPG (2006)
- [Gravier et al. 2006] S. Gravier, S. Puech, J.J. Blandin and M. Suéry, NewMetallic Glass/Alloy (MeGA) Rods Produced by Co-extrusion, *Adv. Eng. Mat.* 8 No.10 (2006) p.948-953
- [Greer 1999] A.L. Greer, Through a glass, lightly, *Nature* 402 (1999) p.132-133
- [Greer et al. 2004] A.L. Greer, A. Castellero, S.V. Madge, I.T. Walker and J.R. Wilde, Nanoindentation studies of shear banding in fully amorphous and partially devitrified metallic alloys, *Mater. Sci. Eng. A* 375-377 (2004) p.1182-1185

- [Gun et al. 2006-a] B. Gun, K.J. Laws and M. Ferry, Static and dynamic crystallization in Mg–Cu–Y bulk metallic glass, *J. Non Cryst. Sol.* 352 (2006) p.3887–3895
- [Gun et al. 2006-b] B. Gun, K.J. Laws and M. Ferry, Superplastic flow of a Mg-based bulk metallic glass in the supercooled liquid region, *J. Non Cryst. Sol.* 352 (2006) p.3896–3902
- [Gun et al. 2007] B. Gun, K.J. Laws and M. Ferry, Elevated temperature flow behaviour of a Mg-based bulk metallic glass, *Mater. Sci. Eng. A* 471 (2007) p.130–134
- [Hajlaoui et al. 2007-a] K. Hajlaoui, A.R. Yavari, A. LeMoulec, W.J. Botta, F.G. Vaughan, J. Das, A.L. Greer, A. Kvik, Plasticity induced by nanoparticle dispersions in bulk metallic glasses, *J. Non Cryst. Sol.* 353 (2007) p.327–331
- [Hajlaoui et al. 2007-b] K. Hajlaoui, A.R. Yavari, J. Das and G. Vaughan, Ductilization of BMGs by optimization of nanoparticle dispersion, *J. Alloys Comp.* 434–435 (2007) p.6–9
- [Haruyama et al. 2007] O. Haruyama, H. Sakagami, N. Nishiyama and A. Inoue, The free volume kinetics during structural relaxation in bulk Pd-P based metallic glasses, *Mater. Sci. Eng. A* 449–451 (2007) p.497–500
- [Hays et al. 2001] C.C. Hays, C.P. Kim and W.L. Johnson, Improved mechanical behavior of bulk metallic glasses containing in situ formed ductile phase dendrite dispersions, *Mater. Sci. Eng. A* 304–306 (2001) p.650–655
- [de Hey et al. 1998] P. de Hey, J. Sietsma and A. Van Den Beukel, Structural disordering in amorphous Pd₄₀Ni₄₀P₂₀ induced by high temperature deformation, *Acta mater.* 46 No.16 (1998) p.5873–5882
- [Inoue et al. 1988] A. Inoue, K. Ohtera, K. Kita and T. Masumoto, New amorphous Mg–Ce–Ni alloys with high strength and good ductility, *Japanese J. Appl. Phys.* 27 (1988) p.L2248–L2251
- [Inoue et al. 1990-a] A. Inoue, T. Zhang and T. Masumoto, Zr–Al–Ni Amorphous Alloys with High Glass Transition Temperature and Significant Supercooled Liquid Region, *Mater. Trans. JIM* 31 No.3 (1990) p.177–183
- [Inoue et al. 1990-b] A. Inoue, T. Zhang and T. Masumoto, Production of Amorphous Cylinder and Sheet of La₅₅Al₂₅Ni₂₀ Alloy by a Metallic Mold Casting Method, *Mater. Trans. JIM* 31 No.5 (1990) p.425–428
- [Inoue et al. 1991] A. Inoue, A. Kato, T. Zhang, S.G. Kim and T. Masumoto, Mg–Cu–Y Amorphous Alloys with High Mechanical Strengths Produced by a Metallic Mold Casting Method, *Mater. Trans. JIM* 32 No.7 (1991) p.609–616
- [Inoue et al. 1993] A. Inoue and T. Masumoto, Mg-based amorphous alloys, *Mater. Sci. Eng. A* 173 (1993) p.1–8
- [Inoue et al. 1997-a] A. Inoue, T. Zhang and T. Itoi, New Fe–Co–Ni–Zr–B Amorphous Alloys with Wide Supercooled Liquid Regions and Good Soft Magnetic Properties, *Mater. Trans. JIM* 38 No.4 (1997) p.359–362
- [Inoue et al. 1997-b] A. Inoue, N. Nishiyama and H. Kimura, Preparation and Thermal Stability of Bulk Amorphous Pd₄₀Cu₃₀Ni₁₀P₂₀ Alloy Cylinder of 72 mm in Diameter, *Mater. Trans. JIM* 38 No.2 (1997) p.179–183

-
- [Inoue 1998] A. Inoue, Bulk amorphous alloy - Preparation and Fundamental Characteristics, Materials Science Foundations, Volume 4 (1998)
- [Inoue 2000] A. Inoue, Stabilization of metallic supercooled liquid and bulk amorphous alloys, *Acta Mater.* 48 (2000) p.279-306
- [Johnson et al. 2002] W.L. Johnson, J. Lu and M.D. Demetriou, Deformation and flow in bulk metallic glasses and deeply undercooled glass forming liquids—a self consistent dynamic free volume model, *Intermetallics* 10 (2002) p.1039–1046
- [Johnson et al. 2005] W.L. Johnson and K. Samwer, A Universal Criterion for Plastic Yielding of Metallic Glasses with a $(T/T_g)^{2/3}$ Temperature Dependence, *Phys. Rev. Lett.* 95 (2005) 195501 p.1-4
- [Kang 2000 et al.] H.G. Kang, E.S. Park, W.T. Kim, D.H. Kim and H.K. Cho, Fabrication of bulk Mg-Cu-Ag-Y glassy alloy by squeeze casting, *Mater. Trans. JIM* 41 No.7 (2000) p.846-849
- [Kato et al. 1998] H. Kato, Y. Kawamura, A. Inoue and H.S. Chen, Newtonian to non-Newtonian master flow curves of a bulk glass alloy $Pd_{40}Ni_{10}Cu_{30}P_{20}$, *App. Phys. Lett.* 73 No. 25 (1998) p.3665-3667
- [Kawamura et al. 1998] Y. Kawamura, T. Nakamura and A. Inoue, Superplasticity in $Pd_{40}Ni_{40}P_{20}$ metallic glass, *Scripta Mater.* 39 No. 3 (1998) p.301–306
- [Kawamura et al. 1999] Y. Kawamura, T. Shibata and A. Inoue, Stress Overshoot in Stress-Strain Curves of $Zr_{65}Al_{10}Ni_{10}Cu_{15}$ Metallic Glass, *Mater. Trans. JIM* 40 No.4 (1999) p.335-342
- [Kazanowski et al. 2004] P. Kazanowski, M.E. Epler and W.Z. Misiolek, Bi-metal rod extrusion—process and product optimization, *Mater. Sci. Eng. A* 369 (2004) p.170-180
- [Kelton 1997] K.F. Kelton, Analysis of crystallisation kinetics, *Mater. Sci. Eng. A* 226- 228 (1997) p.142-150
- [W.J. Kim et al. 2003] W.J. Kim, D.S. Ma and H.G. Jeong, Superplastic flow in a $Zr_{65}Al_{10}Ni_{10}Cu_{15}$ metallic glass crystallized during deformation in a supercooled liquid region, *Scripta Mater.* 49 (2003) p.1067–1073
- [Kissinger 1957] H.E. Kissinger, Reaction Kinetics in Differential Thermal Analysis, *Anal. Chem.* 29 (1957) p.1702–1706
- [Klement et al. 1960] W. Klement, R.H. Willens and P. Duwez, Non-crystalline Structure in Solidified Gold–Silicon Alloys, *Nature* 187 (1960) p.869-870
- [Kovács et al. 2004] Zs. Kovács, A. Castellero, A.L. Greer, J. Lendvai and M. Baricco, Thermal stability and instrumented indentation in a $Mg_{60}Cu_{30}Y_{10}$ bulk metallic glass, *Mater. Sci. Eng. A* 387–389 (2004) p.1012–1017
- [Larson et al. 1961] A.C. Larson and D.T. Cromer, The crystal structure of $CeCu_2$, *Acta Cryst.* 13 (1961) p.73-74
- [C.J. Lee et al. 2007] C.J. Lee, J.C. Huang and T.G. Nieh, Sample size effect and microcompression of $Mg_{65}Cu_{25}Gd_{10}$ metallic glass, *Appl. Phys. Lett.* 91 (2007) 161913 p.1-3
- [M.C. Lee et al. 1982] M.C. Lee, J.M. Kendall and W.L. Johnson, Spheres of the metallic glass $Au_{55}Pb_{22.5}Sb_{22.5}$ and their surface characteristics, *Appl. Phys. Lett.* 40 (1982) p.382-384

- [Lewandowski et al. 2005] J.J. Lewandowski, W.H. Wang and A.L. Greer, Intrinsic plasticity or brittleness of metallic glasses, *Phil. Mag. Lett.* 85 No.2 (2005) p.77–87
- [Lewandowski et al. 2006-a] J.J. Lewandowski And A.L. Greer, Temperature rise at shear bands in metallic glasses, *Nature materials* 5 (2006) p.15-18
- [Lewandowski et al. 2006-b] J.J. Lewandowski, M. Shazly and A. Shamimi Nouri, Intrinsic and extrinsic toughening of metallic glasses, *Scripta Mater.* 54 (2006) p.337–341
- [W. Li et al. 2005] W. Li, B. Wei, T. Zhang, L. Zhang and Y. Dong, Mechanical Behavior of $Zr_{65}Al_{10}Ni_{10}Cu_{15}$ and $Zr_{52.5}Al_{10}Ni_{10}Cu_{15}Be_{12.5}$ Bulk Metallic Glasses, *Mater. Trans. JIM* 46 No.12 (2005) p.2954-2958
- [W.H. Li et al. 2007] W.H. Li, B.C. Wei, T.H. Zhang, D.M. Xing, L.C. Zhang and Y.R. Wang, Study of serrated flow and plastic deformation in metallic glasses through instrumented indentation, *Intermetallics* 15 (2007) p.706-710
- [W.Y. Liu et al. 2005] W.Y. Liu, H.F. Zhang, Z.Q. Hu and H. Wang, Formation and mechanical properties of $Mg_{65}Cu_{25}Er_{10}$ and $Mg_{65}Cu_{15}Ag_{10}Er_{10}$ bulk amorphous alloys, *J. Alloys Comp.* 397 (2005) p.202–206
- [Linderoth et al. 2001-a] S. Linderoth, N.H. Pryds, M. Eldrup, A.S. Pedersen, M. Ohnuma, T.J. Zhou, L. Gerward, J.Z. Jiang and C. Lathe, Bulk Mg-Cu-Y-Al alloys in the amorphous, supercooled liquid and crystalline states, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* 644 (2001) p.L4.1.1-L4.1.12
- [Linderoth et al. 2001-b] S. Linderoth, N.H. Pryds, M. Ohnuma, A.S. Pedersen, M. Eldrup, N. Nishiyama and A. Inoue, On the stability and crystallization of bulk amorphous Mg-Cu-Y-Al alloys, *Mater. Sci. Eng. A* 304-306 (2001) p.656-659
- [L. Liu et al. 2004] L. Liu and K.C. Chan, Kinetic and structural study on amorphous-to-quasicrystalline transformation in $ZrNiCuAlAg$ bulk metallic glass, *Intermetallics* 12 (2004) p.1143–1148
- [J. Lu et al. 2003] J. Lu, G. Ravichandran, W.L. Johnson, Deformation behavior of the $Zr_{41.2}Ti_{13.8}Cu_{12.5}Ni_{10}Be_{22.5}$ bulk metallic glass over a wide range of strain-rates and temperatures, *Acta Mater.* 51 (2003) p.3429–3443
- [Z.P. Lu et al. 2002] Z.P. Lu and C.T. Liu, A new glass-forming ability criterion for bulk metallic glasses, *Acta Mater.* 50 (2002) p.3501-3512
- [Z.P. Lu et al. 2003] Z.P. Lu and C.T. Liu, Comments on "Fabrication of ternary Mg-Cu-Gd bulk metallic glass with high glass-forming ability under air atmosphere" [H. Men and D.H. Kim, *J. Mater. Res.* 18, 1502 (2003)], *J. Mater. Res.* 19 No. 2 (2003) p.427-428
- [Ma et al. 2003-a] H. Ma, J. Xu and E. Ma, Mg-based bulk metallic glass composites with plasticity and high strength, *App. Phys. Lett.* 83 No. 14 (2003) p.2793-2795
- [Ma et al. 2003-b] H. Ma, E. Ma and J. Xu, A new $Mg_{65}Cu_{7.5}Ni_{7.5}Zn_5Ag_5Y_{10}$ bulk metallic glass with strong glass-forming ability, *J. Mater. Res.* 18 No. 10 (2003) p.2288-2291
- [Ma et al. 2005-a] H. Ma, Q. Zheng, J. Xu, Y. Li and E. Ma, Doubling the critical size for bulk metallic glass formation in the Mg-Cu-Y ternary system, *Mater. Res.* 20 No. 9 (2005) p.2252-2255

-
- [Ma et al. 2005-b] H. Ma, L. L. Shi, J. Xu, Y. Lib and E. Ma, Discovering inch-diameter metallic glasses in three-dimensional composition space, *App. Phys. Lett.* 87 (2005) 181915 p.1-3
- [Madge et al. 2004] S.V. Madge and A.L. Greer, Effect of Ag addition on the glass-forming ability and thermal stability of Mg–Cu–Y alloys, *Mater. Sci. Eng. A* 375–377 (2004) p.759–762
- [Mao et al. 1995] M. Mao Z. Altounian and R. Bruning, X-ray diffraction study of structural relaxation in metallic glasses, *Phys. Rev. B* 51 (1995) p.2798–2804
- [Men et al. 2002] H. Men, Z.Q. Hu and J. Xu, Bulk metallic glass formation in the Mg–Cu–Zn–Y system, *Scripta Mater.* 46 (2002) p.699-703
- [Men et al. 2003-a] H. Men and D.H. Kim, Fabrication of ternary Mg–Cu–Gd bulk metallic glass with high glass-forming ability under air atmosphere, *J. Mater. Res.* 18 No. 7 (2003) p.1502-1504
- [Men et al. 2003-b] H. Men, W.T. Kim and D.H. Kim, Fabrication and mechanical properties of $\text{Mg}_{65}\text{Cu}_{15}\text{Ag}_5\text{Pd}_5\text{Gd}_{10}$ bulk metallic glass, *Mater. Trans. JIM* 44 No. 10 (2003) p.2141-2144
- [Men et al. 2004] H. Men, W.T. Kim and D.H. Kim, Glass formation and crystallization behavior in $\text{Mg}_{65}\text{Cu}_{25}\text{Y}_{10-x}\text{Gd}_x$ ($x = 0, 5$ and 10) alloys, *J. Non Cryst. Sol.* 337 (2004) p.29-35
- [Miracle 2006] D.B. Miracle, The efficient cluster packing model - An atomic structural model for metallic glasses, *Acta Mater.* 54 (2006) p.4317-4336
- [Murali et al. 2005] P. Murali and U. Ramamurty, Embrittlement of a bulk metallic glass due to sub-T_g annealing, *Acta Mater.* 53 (2005) p.1467–1478
- [Mussi 2003] A. Mussi, Effets d'hyper-déformations sur la microstructure et le comportement mécanique d'alliages de magnésium, Thèse INPG (2003)
- [Nagase et al. 2005] T. Nagase, M. Nakamur and Y. Umakoshi, Relationship between Deformation and Crystallization in $\text{Zr}_{60}\text{Al}_{15}\text{Ni}_{25}$ and $\text{Zr}_{65}\text{Al}_{7.5}\text{Cu}_{27.5}$ Metallic Glass, *Mater. Trans. JIM* 46 No. 12 (2005) p.2908-2914
- [Nagendra et al. 2000] N. Nagendra, U. Ramamurty, T.T. Goh and Y. Li, Effect Of Crystallinity On The Impact Toughness Of A La-Based Bulk Metallic Glass, *Acta Mater.* 48 (2000) p.2603-2615
- [Nieh et al. 2001] T.G. Nieh, J. Wadsworth, C.T. Liu, T. Ohkubo and Y. Hirotzu, Plasticity and structural instability in a bulk metallic glass deformed in the supercooled liquid region, *Acta Mater.* 49 (2001) p.2887-2896
- [Nieh et al. 2006] T.G. Nieh and J. Wadsworth, Homogeneous deformation of bulk metallic glasses, *Scripta Mater.* 54 (2006) p.387–392
- [Ohnuma et al. 1999] M. Ohnuma, N.H. Pryds, S. Linderöth, M. Eldrup, A.S. Pedersen and J.S. Pedersen, Bulk amorphous $(\text{Mg}_{0.98}\text{Al}_{0.02})_{60}\text{Cu}_{30}\text{Y}_{10}$ alloy, *Scripta Mater.* 41 No. 8 (1999) p.889-893
- [Ota et al. 2005] K. Ota, W.J. Botta, G. Vaughan and A.R. Yavari, Glass transition T_g, thermal expansion, and quenched-in free volume ΔV_f in pyrex glass measured by time-resolved X-ray diffraction, *J. Alloys Comp.* 388 (2005) p.L1–L3
- [Ott et al. 2003] R.T. Ott, C. Fan, J. Li and T.C. Hufnagel, Structure and properties of Zr–Ta–Cu–Ni–Al bulk metallic glasses and metallic glass matrix composites, *J. Non Cryst. Sol.* 317 (2003) p.158-153

- [Pan et al. 2006] D.G. Pan, H.F. Zhang, A.M. Wang and Z.Q. Hu, Enhanced plasticity in Mg-based bulk metallic glass composite reinforced with ductile Nb particles, *App. Phys. Lett.* 89 (2006) 261904 p.1-3
- [Park et al. 2001] E.S. Park, H.G. Kang, W.T. Kim and D.H. Kim, The effect of Ag addition on the glass-forming ability of Mg-Cu-Y metallic glass alloys, *J. Non Cryst. Sol.* 279 (2001) p.154-160
- [Park et al. 2005] E.S. Park, J.Y. Lee, and D.H. Kim, Effect of Ag addition on the improvement of glass-forming ability and plasticity of Mg-Cu-Gd bulk metallic glass, *J. Mater. Res.* 20 No. 9 (2005) p.2379-2385
- [Peker et al. 1993] A. Peker and W. L. Johnson, A highly processable metallic glass: $Zr_{41.2}Ti_{13.8}Cu_{12.5}Ni_{10.0}Be_{22.5}$, *Appl. Phys. Lett.* 63 (1993) p.2342-2344
- [Pelletier 2005] J.M. Pelletier, Dynamic mechanical properties in a $Zr_{46.8}Ti_{13.8}Cu_{12.5}Ni_{10}Be_{27.5}$ bulk metallic glass, *J. Alloys Comp.* 393 (2005) p.223-230
- [Perez 1992] J. Perez, *Physique et mécanique des polymères amorphes*, Tec et Doc. Lavoisier (1992)
- [Perez 2001] J. Perez, *Matériaux non cristallins et science du désordre*, Presses Polytechniques et Universitaires Romandes (2001)
- [Pryds 2004] N.H. Pryds, Bulk amorphous Mg-based alloys, *Mater. Sci. Eng. A* 375-377 (2004) p.186-193
- [Pryds et al. 2000] N.H. Pryds, M. Eldrup, M Ohnuma, A.S. Pedersen, J. Hattel and S. Linderöth, Preparation and properties of Mg-Cu-Y-Al bulk amorphous alloys, *Mater. Trans. JIM* 41 No. 11 (2000) p.1435-1442
- [Pryds et al. 2001] N.H. Pryds, M. Eldrup and A. Schroder Pederson, Crystallization kinetics of Mg-Cu-Y bulk amorphous alloy, *Proceedings of the 22nd Riso International Symposium on Materials Science* (2001) p.377-382
- [Quemada 1998] D. Quemada, Rheological modelling of complex fluids. I. The concept of effective volume fraction revisited, *Eur. Phys. J. AP* 1 (1998) p.119-127
- [Russek et al. 2003] K. Russek and F. Sommer, Length and density changes of amorphous Pd-Cu-Ni-P alloys due to structural relaxation, *J. Non Cryst. Sol.* 319 (2003) p.289-296
- [Saida et al. 2002] J. Saida, S. Ishihara, H. Kato, A. Inoue and H.S. Chen, Suppression of quasicrystallization by nonlinear viscous flow in Zr-Al-Ni-Cu-Pd glassy alloys, *App. Phys. Lett.* 80 No.25 (2002) p.4708-4710
- [Salimon et al. 2004] A.I. Salimon, M.F. Ashby, Y. Bréchet and A.L. Greer, Bulk metallic glasses: what are they good for?, *Mater. Sci. Eng. A* 375-377 (2004) p.385-388
- [Saotome et al. 2007] Y. Saotome, Y. Fukuda, I. Yamaguchi and A. Inoue, Superplastic nanoforming of optical components of Pt-based metallic glass, *J. Alloys Comp.* 434-435 (2007) p.97-101
- [Schroers et al. 2007-a] J. Schroers, T. Nguyen, S. O'Keeffe and A. Desai, Thermoplastic forming of bulk metallic glass—Applications for MEMS and microstructure fabrication, *Mater. Sci. Eng. A* 449-451 (2007) p.898-902

-
- [Schroers et al. 2007-b] J. Schroers, B. Lohwongwatana, W.L. Johnson and A. Peker, Precious bulk metallic glasses for jewelry applications, *Mater. Sci. Eng. A* 449–451 (2007) p.235–238
- [Schuh et al. 2004] C.A. Schuh, A.C. Lund and T.G. Nieh, New regime of homogeneous flow in the deformation map of metallic glasses: elevated temperature nanoindentation experiments and mechanistic modeling, *Acta Mater.* 52 (2004) p.5879–5891
- [Senkov et al. 2001] O.N. Senkov and D.B. Miracle, Effect of the atomic size distribution on glass forming ability of amorphous metallic alloys, *Mater. Res. Bul.* 30 (2001) p.2183–2198
- [Sergueeva et al. 2004] A.V. Sergueeva, N.A. Mara, J.D. Kuntz, D.J. Branagan and A.K. Mukherjee, Shear band formation and ductility of metallic glasses, *Mater. Sci. Eng. A* 383 (2004) p.219–223
- [Shen et al. 2006] J. Shen, W. Z. Liang and J.F. Sun, Formation of nanowaves in compressive fracture of a less-brittle bulk metallic glass, *App. Phys. Lett.* 89 (2006) 121908 p.1–3
- [Slipenyuk et al. 2004] A. Slipenyuk and J. Eckert, Correlation between enthalpy change and free volume reduction during structural relaxation of Zr-Cu-Al-Ni metallic glass, *Scripta Mater.* 50 (2004) p.39–44
- [Soubeyroux et al. 2007-a] J.L. Soubeyroux, S. Gorsse and G. Orveillon, Glass formation range of Mg-based bulk metallic alloys, *Mater. Sci. Forum* 539 (2007) p.2018–2025
- [Soubeyroux et al. 2007-b] J.L. Soubeyroux, S. Puech and J.J. Blandin, Effect of silver on the Glass Forming Ability on MgCuGdY Bulk Metallic Glasses, *Soumis à J. Alloys Comp.*
- [Soubeyroux et al. 2007-c] J.L. Soubeyroux, S. Puech, P. Donnadieu and J.J. Blandin, Synthesis and mechanical behavior of nanocomposite Mg-based bulk metallic glasses, *J. Alloys Comp.* 434–435 (2007) p.84–87
- [Spaepen 1977] F. Spaepen, A microscopic mechanism for steady state inhomogeneous flow in metallic glasses, *Acta Met.* 25 (1977) p.407–415
- [Stoica et al. 2005] M. Stoica, J. Eckert, S. Roth, Z.F. Zhang, L. Schultz and W.H. Wang, Mechanical behavior of Fe_{65.5}Cr₄Mo₄Ga₄P₁₂C₅B_{5.5} bulk metallic glass, *Intermetallics* 13 (2005) p.764–769
- [Storm et al. 1963] A.R. Storm and K.E. Benson, Lanthanide-copper intermetallic compounds having the CeCu₂ and AlB₂ structures, *Acta Cryst.* 16 (1963) p.701–702
- [Suh et al. 2003] D. Suh and R. H., Effect of open-volume regions on relaxation time scales and fracture behavior of a Zr-Ti-Ni-Cu-Be bulk metallic glass, *J. Non Cryst. Sol.* 317 (2003) p.181–186
- [Takeuchi et al. 2005] A. Takeuchi and A. Inoue, Classification of Bulk Metallic Glasses by Atomic Size Difference, Heat of Mixing and Period of Constituent Elements and Its Application to Characterization of the Main Alloying Element, *Mater. Trans. JIM* 46 No. 12 (2005) p.2817–2829
- [Takeuchi et al. 2007] A. Takeuchi, B.S. Murty, M. Hasegawa, S. Ranganathan and A. Inoue, Analysis of Bulk Metallic Glass Formation Using a Tetrahedron Composition Diagram that Consists of Constituent Classes Based on Blocks of Elements in the Periodic Table, *Mater. Trans. JIM* 48 No. 6 (2007) p.1304–1312

- [Tang et al. 1999] X.P. Tang, U. Geyer, R. Busch, W. L. Johnson and Y. Wu, Diffusion mechanisms in metallic supercooled liquids and glasses, *Nature* 402 (1999) p.160–162
- [Tiwari et al. 2001] G.P. Tiwari and R.V. Ramanujan, Structural relaxation in metallic glasses, *Mater. Sci. Eng. A* 304-306 (2001) p.499-504
- [Turnbull 1969] D. Turnbull, Under what conditions can a glass be formed ?, *Contemp. Phys.* 10 No.5 (1969) p.473-488
- [Van de Moortèle 2002] B. Van de Moortèle, Etude par spectroscopie mécanique et microscopie électronique en transmission de la stabilité thermique de verres métalliques massifs : effets de la décomposition et de la nanocristallisation, Thèse INSA Lyon (2002)
- [Wada et al. 2007] T. Wada, A. Inoue and A.L. Greer, Mechanical properties of porous bulk glassy alloy prepared in high-pressure hydrogen atmosphere, *Mater. Sci. Eng. A* 449–451 (2007) p.958–961
- [G. Wang et al. 2006] G. Wang, Y. T. Wang, Y. H. Liu, M. X. Pan, D. Q. Zhao and W. H. Wang, Evolution of nanoscale morphology on fracture surface of brittle metallic glass, *App. Phys. Lett.* 89 (2006) 121909 p.1-3
- [G. Wang et al. 2007] G. Wang, D.Q. Zhao, H.Y. Bai, M. X. Pan, A.L. Xia, B.S. Han, X.K. Xi, Y. Wu and W. H. Wang, Nanoscale Periodic Morphologies on the Fracture Surface of Brittle Metallic Glasses, *Phys. Rev. Lett.* 98 (2007) 235501 p.1-4
- [Q. Wang et al. 2005] Q. Wang, J.M. Pelletier, J.J. Blandin and M. Suéry, Mechanical properties over the glass transition of $Zr_{41.2}Ti_{13.8}Cu_{12.5}Ni_{10}Be_{22.5}$ bulkmetallic glass, *J. Non Cryst. Sol.* 351 (2005) p.2224–2231
- [W.C. Wang et al. 2007] W.C. Wang, J.H. Li, H.F. Yan and B.X. Liu, A thermodynamic model proposed for calculating the standard formation enthalpies of ternary alloy systems, *Scripta Mater.* 56 (2007) p.975-978
- [W.H. Wang et al. 2000] W.H. Wang, Y.X. Zhuang, M.X. Pan and Y.S. Yao, Glass transition behavior, crystallization kinetics, and microstructure change of $Zr_{41}Ti_{14}Cu_{12.5}Ni_{10}Be_{22.5}$ bulk metallic glass under high pressure, *J. App. Phys.* 88 No. 7 (2000) p.3914-3918
- [Waniuk et al. 1998] T.A. Waniuk, R. Bush, A. Masuhr and W.L. Johnson, Equilibrium viscosity of the $Zr_{41.2}Ti_{13.8}Cu_{12.5}Ni_{10}Be_{22.5}$ bulk metallic glass-forming liquid and viscous flow during relaxation, phase separation, and primary crystallization, *Acta mater.* 46 No. 15 (1998) p.5229-5236
- [Wesseling et al. 2003] P. Wesseling, B.C. Ko and J.J. Lewandowski, Quantitative evaluation of α -Al nano-particles in amorphous $Al_{87}Ni_7Gd_6$ —comparison of XRD, DSC, and TEM, *Scripta Mater.* 48 (2003) p.1537–1541
- [Wolff et al. 2004] U. Wolff, N. Pryds, E. Johnson and J.A. Wert, The effect of partial crystallization on elevated temperature flow stress and room temperature hardness of a bulk amorphous $Mg_{60}Cu_{30}Y_{10}$ alloy, *Acta Mater.* 52 (2004) p.1989-1995
- [Xi et al. 2004] X.K. Xi, R.J. Wang, D.Q. Zhao, M.X. Pan and W.H. Wang, Glass-forming Mg–Cu–RE (RE = Gd, Pr, Nd, Tb, Y, and Dy) alloys with strong oxygen resistance in manufacturability, *J. Non Cryst. Sol.* 344 (2004) p.105–109

-
- [Xi et al. 2005] X.K. Xi, D.Q. Zhao, M.X. Pan, W.H. Wang, Y. Wu and J.J. Lewandowski, Fracture of Brittle Metallic Glasses: Brittleness or Plasticity, *Phys. Rev. Lett.* 94 (2005) 125510 p.1-4
- [Xi et al. 2006] X.K. Xi, D. Q. Zhao, M. X. Pan, W. H. Wang, Y. Wu and J.J. Lewandowski, Periodic corrugation on dynamic fracture surface in brittle bulk metallic glass, *App. Phys. Lett.* 89 (2006) 181911 p.1-3
- [Xing et al. 1998] L.Q. Xing, C. Bertrand, J.P. Dallas and M. Cornet, Nanocrystal evolution in bulk amorphous $Zr_{57}Cu_{20}Al_{10}Ni_8Ti_5$ alloy and its mechanical properties, *Mater. Sci. Eng. A* 241 (1998) p.216-225
- [Xu et al. 2003] Y.K. Xu and J. Xu, Ceramics particulate reinforced $Mg_{65}Cu_{20}Zn_5Y_{10}$ bulk metallic glass composites, *Scripta Mater.* 49 (2003) p.843-848
- [Xu et al. 2005] Y.K. Xu, H. Ma, J. Xu and E. Ma, Mg-based bulk metallic glass composites with plasticity and gigapascal strength, *Acta Mater.* 53 (2005) p.1857–1866
- [Yavari et al. 2005] A.R. Yavari, A. Le Moulec, A. Inoue, N. Nishiyama, N. Lupu, E. Matsubara, W.J. Botta, G. Vaughan, M. Di Michiel and A. Kvick, Excess free volume in metallic glasses measured by X-ray diffraction, *Acta Mater.* 53 (2005) p.1611–1619
- [Yoshida et al. 2005] S. Yoshida, J-C. Sangleboeuf and Tanguy Rouxel, Quantitative evaluation of indentation-induced densification in glass, *J. Mater. Res.* 20 No.12 (2005) p.3404-3412
- [Yuan et al. 2005-a] G. Yuan, C. Qin and A. Inoue, Mg-based bulk glassy alloys with high strength above 900 MPa and plastic strain, *J. Mater. Res.* 20 No. 2 (2005) p.394-400
- [Yuan et al. 2005-b] G. Yuan and A. Inoue, The effect of Ni substitution on the glass-forming ability and mechanical properties of Mg–Cu–Gd metallic glass alloys, *J. Alloys Comp.* 387 (2005) p.134-138
- [Z.F. Zhang et al. 2003-a] Z.F. Zhang, G.He, J. Eckert and L. Schultz, Fracture Mechanisms in Bulk Metallic Glassy Materials, *Phys. Rev. Lett.* 91 No.4 (2003) 045505 p.1-4
- [Z.F. Zhang et al. 2003-b] Z.F. Zhang, J. Eckert and L. Schultz, Difference in compressive and tensile fracture mechanisms of $Zr_{59}Cu_{20}Al_{10}Ni_8Ti_3$ bulk metallic glass, *Acta Mater.* 51 (2003) p.1167–1179
- [Zheng et al. 2006] Q. Zheng, H. Ma, E. Ma and J. Xu, Mg–Cu–(Y,Nd) pseudo-ternary bulk metallic glasses: The effects of Nd on glass-forming ability and plasticity, *Scripta Mater.* 55 (2006) p.541–544
- [Zumkley et al. 2001] T. Zumkley, V. Naundorf, M.-P. Macht and G. Frohberg, Effect of reversible structural relaxation on diffusion in a $ZrTiCuNiBe$ bulk glass, *Scripta Mater.* 45 (2001) p.471–477

Résumé :

La structure amorphe des verres métalliques leur confère à la fois des propriétés mécaniques élevées à température ambiante, de hautes duretés et limites élastiques, un grand domaine de déformation élastique, mais aussi des capacités de mise en forme intéressantes, dans leur domaine de liquide surfondu. Du fait de leur état hors d'équilibre, une cristallisation peut se développer lors d'un traitement thermique et conduire à la formation d'un composite, verre/cristallites, dont les propriétés sont modifiées.

On s'intéresse dans cette thèse à la famille des verres métalliques massifs base Mg, principalement dans le système Mg-Cu-TR (TR = Terre Rare) : depuis leur élaboration par injection dans un moule de cuivre, en passant par leur caractérisation structurale, par DSC, diffraction de rayons X et microscopie, leur caractérisation mécanique, principalement par compression, dans leur état amorphe et partiellement cristallisé, jusqu'à leur mise en forme par extrusion.

Des échantillons sont obtenus sous la forme de barreaux et présentent une structure amorphe sur des diamètres atteignant les 9mm. A température ambiante, malgré un comportement macroscopique fragile, des limites à rupture en compression supérieures à 800MPa peuvent être mesurées. Aux alentours de la température de transition vitreuse, soit vers 150°C, une grande capacité de mise en forme est mise en évidence, associée à des écoulements Newtoniens et des viscosités faibles. D'une manière générale, la cristallisation détériore les propriétés mécaniques du verre, notamment par une fragilisation à température ambiante et par une dégradation progressive des capacités de mise en forme à haute température. La grande stabilité thermique du verre permet tout de même de conserver un état amorphe lors des opérations de mise en forme et autorise la création de multi-matériaux verre métallique/alliage léger.

Mots clés : Verres métalliques massifs, élaboration, caractérisation structurale, cristallisation, propriétés mécaniques, viscosité, mise en forme, multi-matériaux.

Abstract:

The amorphous structure of metallic glasses results in high mechanical properties at room temperature, high hardness and strength, large elastic deformation domain, but also interesting forming capacity in their supercooled liquid region. Because of their out of equilibrium state, a crystallisation can develop during a heat treatment and lead to the formation of a glass/crystallites composite, for which properties are changed.

We investigate in this thesis the Mg based bulk metallic glasses family, mainly in the Mg-Cu-RE system (RE = Rare Earth): from their elaboration by copper mold injection casting, through their structural characterisation, by DSC, X-ray diffraction and microscopy, their mechanical characterisation, mainly by compression, in amorphous and partially crystallised states, to their forming by extrusion.

Samples are obtained in the form of amorphous rods up to 9mm diameter. At room temperature, despite a macroscopic brittle behaviour, fracture stresses higher than 800MPa can be measured. In the vicinity of the glass transition temperature, at about 150°C, a great forming capacity is highlighted, associated to Newtonian flows and low viscosities. The crystallisation mainly deteriorates the mechanical properties of the glass, especially by a weakening at room temperature and by the progressive degradation of forming capacities at high temperatures. Nevertheless, the high thermal stability of the glass is sufficient to keep the amorphous state during the forming operations, allowing the elaboration of multi-materials metallic glass/light alloy.

Keywords: Bulk metallic glasses, structural characterisation, crystallisation, mechanical properties, viscosity, forming, multi-materials.