



HAL
open science

Verres Métalliques et leurs Nanocomposites: Déformation hétérogène

Khalil Hajlaoui

► **To cite this version:**

Khalil Hajlaoui. Verres Métalliques et leurs Nanocomposites: Déformation hétérogène. Sciences de l'ingénieur [physics]. Institut National Polytechnique de Grenoble - INPG, 2005. Français. NNT : . tel-00441787

HAL Id: tel-00441787

<https://theses.hal.science/tel-00441787>

Submitted on 17 Dec 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.

Table des Matières

Introduction générale	1
------------------------------	---

Chapitre 1. Etude bibliographique

1.1. Généralités sur les Verres Métalliques	5
1.1.1. Définition d'un verre: les verres métalliques	5
1.1.2. Structure des verres métalliques	6
1.2. Notions de base sur la formation de verres métalliques	10
1.2.1. Paramètres influant la formation des verres métalliques	12
1.2.2. Viscosité du liquide sous-refroidi et transition vitreuse	12
1.2.3. Notion de volume libre	14
1.2.4. Aspect cinétique de la vitrification	16
1.3. Critères de sélection des alliages amorphisables	19
1.4. Propriétés mécaniques des BMG	20
1.5. Déformation et rupture des verres métalliques.	21
1.5.1. Comportement en Traction-Compression	22
1.5.2. Notion de ductilité et de fragilité des verres métalliques.	23
1.5.2.1. <i>Corrélation avec les grandeurs élastiques</i>	24
1.5.2.2. <i>Effet de la vitesse de déformation</i>	25
1.5.3. Critères de plasticité en déformation hétérogène	26
1.5.4. Modèles microscopiques de déformation hétérogène: formation de bandes de glissement	28
1.5.4.1. <i>Modèle basé sur le concept de 'volume libre'</i>	29
1.5.4.2. <i>Modèle de transformation de 'Zones de cisaillement' :STZ</i>	34
1.5.5. Déformation homogène à haute température: domaine de fluage	35
1.6. Composites à base de matrice métallique amorphe: BMG-Composite	37

Chapitre 2. Techniques Expérimentales

2.1. Introduction	39
2.2. Techniques d'élaboration	39
2.2.1. Injection de pré-alliage dans un moule de cuivre: élaboration de massifs	40
2.2.2. Injection du pré-alliage sur une roue en cuivre: élaboration de rubans	42
2.3. Techniques de caractérisation mécanique	43
2.3.1. Essai de compression	43
2.3.2. Essai de micro/nanoindentations statiques et instrumentées	43
2.4. Techniques de caractérisations structurales	45
2.4.1. Diffraction des rayons-X classique en réflexion	45
2.4.2. Diffraction-X en transmission par rayonnement synchrotron.	46
2.4.3. Microscopie électronique à balayage (MEB)	49
2.4.4. Microscopie électronique à transmission (TEM)	49
2.4.5. Microscopie à force atomique (AFM)	50

Chapitre 3. Déformation hétérogène à basse température: Étude expérimentale

3.1. Introduction	52
3.2. Procédures expérimentales	52
3.2.1. Echantillons	52
3.2.2. Essais mécaniques	53
3.3. Résultats expérimentaux	54
3.3.1. Essais de compression	54
3.3.2. Essais de micro-indentations	55
3.4. Analyse MEB de la surface de rupture par compression	58
3.5. Analyse MFA de la surface de l’empreinte de micro-indentations	61
3.6. Analyse des résultats: Mécanisme de déformation plastique	64
3.7. Conclusion	71

Chapitre 4. Mesure de volume libre par diffraction de rayons-X

4.1. Introduction	72
4.2. Description de la méthode expérimentale	72
4.3. Résultats bruts de diffraction-X	74
4.4. Méthodes d’analyse des données de diffraction	76
4.4.1. Dilatation thermique	76
4.4.2. Effet de la relaxation structurale	77
4.4.3. Mesure de volume libre, de α_{th} et de T_g	79
4.5. Effet de déformation et mesure de volume libre généré	85
4.5.1. Méthodes de déformation	86
4.5.2. Mesure de volume libre généré par déformation	87
4.6. Volume libre et nucléation de bandes de glissement	89
4.7. Cinétique de relaxation structurale mesurées par diffraction-X	91
4.8. Conclusion	92

Chapitre 5. Ductilisation des Verres Métalliques: Composites à base de BMG

5.1. Introduction	93
5.2. Conception et méthode d’élaboration des composites à base de BMG	94
5.2.1. Méthodes de conception du composite	94
5.2.2. Elaboration de nanocomposites par recuit rapide sous faisceau synchrotron	95
5.3. Structure des composites obtenus	99
5.3.1. Spectres de diffraction	99
5.3.2. Analyse MET de la structure des nanocomposites	102
5.4. Caractérisation mécanique des nanocomposites : Essais de compression	103
5.4.1. Analyse MEB de la surface des échantillons	105
5.5. Caractérisation locale: Essais de traction in-situ dans un TEM	107
5.5.1. Principe de l’essai	107
5.5.2. Résultats et analyses	108
5.6. Mécanisme de durcissement dans les bandes de cisaillement	113

5.6.1. Comportement rhéologique d'un milieu semi-solide: lois phénoménologiques	115
5.6.2. Comportement mécanique des bandes de glissement	117
5.7. Propagation de fissure et Ténacité	118
5.8. Conclusion	119

Conclusion Générale	121
----------------------------	-----

Annexe. Déformation homogène: Application à la Gravure électromécanique

A.1. Introduction

A.2. Procédé de gravure électromécanique

A.3. Modélisation du procédé d'écriture électromécanique.

A.3.1. Modélisation du problème thermique

A.3.2. Problème mécanique

A.3.3. Problème électrique

A.4. Couplage et prédiction du processus de gravure.

A.5. Conclusion

Liste des publications

Introduction Générale

Depuis la découverte des verres métalliques par refroidissement d'alliages eutectiques par le groupe de P. Duwez à l'institut de technologie de California, ils n'ont pas cessé de susciter d'intérêt scientifique à cause de leurs configurations structurales spécifiques marquées essentiellement par l'absence d'ordre cristallin. Les verres métalliques étaient au début réalisés sous forme de rubans obtenus à vitesses de refroidissement élevées, mais plus récemment également sous forme de lingots d'épaisseur allant jusqu'à plusieurs centimètres. Ce développement a permis d'identifier l'originalité de leurs propriétés mécaniques et physico-chimiques intéressantes et a incité la communauté scientifique à d'avantages recherches appliquées sur ces nouveaux matériaux.

Le comportement mécanique des verres métalliques massifs (BMG, Bulk Metallic Glass), sujet de notre travail, a attiré une attention distinctive depuis que ces matériaux commencent à être utilisés comme matériaux de structure. Il a été ainsi montré qu'ils sont dotés d'une résistance mécanique exceptionnelle associée à un comportement plastique unique. Ils disposent aussi d'une excellente résistance à la corrosion avec des propriétés tribologiques intéressantes. Cependant, le comportement quasi-fragile en déformation des verres métalliques à la température ambiante, impliquant également une baisse de ténacité, limite considérablement leur champ d'application et constitue un problème d'actualité. En effet, les investigations récentes sont de plus en plus centrées sur la recherche de solutions pour améliorer *la ductilité* macroscopique des verres métalliques massifs, et le développement d'une nouvelle catégorie *de composites* constituée essentiellement d'une dispersion de seconde phase, de différentes natures, dans la matrice amorphe métallique. La présence de ces phases peut, en effet, améliorer considérablement la ductilité macroscopique de certains verres métalliques massifs mais des questions quant aux mécanismes microscopiques de la déformation restent désormais sans réponse claire.

Il nous a donc paru très opportun de consacrer ce travail de recherche à la caractérisation fine des propriétés mécaniques de ces nouveaux matériaux et leurs composites. On se contentera de développer une meilleure compréhension de la relation microstructures-propriétés par le biais d'une caractérisation à la fois microscopique et macroscopique associant le comportement mécanique macroscopique aux configurations microstructurales spécifiques.

Ce mémoire, composé de cinq chapitres, sera structuré de la façon suivante:

Nous commençons par un **chapitre bibliographique** sous forme d'une revue générale sur les verres métalliques, leurs structures caractéristiques et les différents aspects mis en jeu dans leur formation. Cela nous conduit à évoquer l'aspect physique, cinétique et thermodynamique de la transition liquide-verre ainsi que les critères généraux de la facilité ou l'aptitude à la formation de verres (GFA, Glass Forming Ability) à partir d'un alliage liquide. Ces détails nous seront utiles dans l'élaboration de nos échantillons de verre métallique. La deuxième partie de notre étude bibliographique sera consacrée à la description quantitative et qualitative du comportement mécanique général des verres métalliques, sous différents types de sollicitations, observé jusqu'à présent. On évoquera la notion de ductilité et fragilité mécanique des verres métalliques, les critères décrivant le début de leur écoulement ainsi que les modèles microscopiques de la déformation (homogène et hétérogène). Nous finissons ce chapitre par une discussion de la fragilité des verres métalliques et les perspectives d'atteindre une bonne ductilité dans des composites à base de matrice amorphe.

Le deuxième chapitre sera consacré aux techniques expérimentales utilisées au cours de nos travaux. Nous rappelons brièvement leurs principes de fonctionnement, leurs spécifications techniques ainsi que les méthodes d'analyse associées à chacune. Nous commençons par les techniques d'élaboration utilisées pour produire du ruban et du massif amorphe. Par la suite, nous décrirons les techniques de caractérisation mécanique utilisées pour tester la réponse élasto-plastique de nos échantillons à des sollicitations mécaniques locales et globales. Nous achevons ce chapitre par la présentation des diverses techniques utilisées pour la caractérisation structurale: la diffraction de rayons-X en géométrie de réflexion, la diffraction de rayons-X en transmission par rayonnement synchrotron, la microscopie électronique à balayage et à transmission (MEB, MET) et la microscopie à force atomique (MFA).

Dans le **troisième chapitre**, nous présentons nos résultats expérimentaux sur le comportement en déformation plastique des verres métalliques. Ils comportent des essais de compression, de microindentations statiques et instrumentées suivis des analyses fines par MEB et MFA. Cette étude, associée à des résolutions numériques des modèles d'écoulement basés sur la théorie de volume libre, nous permet de mieux comprendre les mécanismes de déformation plastique dans les matrices amorphes et d'expliquer la génération des bandes de glissement au cours de la déformation des verres métalliques. Nous montrons que la nature de

la matrice amorphe et la distribution de volume libre sont les principaux facteurs influant la génération et la propagation des bandes de glissement, mécanisme par lequel se produit la déformation plastique. Nous supposons que la déformation induit une redistribution et croissance de volume libre total dont on se propose la mettre en évidence dans la suite de notre travail expérimental.

Le quatrième chapitre est consacré essentiellement à la description d'une méthode expérimentale originale permettant des mesures quantitatives de volume libre dans les verres métalliques. Nous montrons en nous appuyant sur la méthode développée par A.R. Yavari [Yav04b, Yav05] qu'on peut utiliser la forte puissance et précision du rayonnement synchrotron monochromatisé pour remonter à la concentration de volume libre et suivre en *in-situ* son évolution avec la déformation plastique et le chauffage-relaxation. Nous avons pu ainsi obtenir l'évidence expérimentale directe de l'augmentation du volume libre dans la matrice amorphe avec la déformation plastique intense. Nous en profitons pour présenter aussi des résultats de mesures de la dilatation thermique, de la température de transition vitreuse T_g et de relaxation structurale obtenue par diffraction-X.

Nous nous intéressons dans **le cinquième chapitre** à l'étude expérimentale du comportement mécanique des composites BMG-nanocristaux. Nous commençons par présenter une méthode originale mise au point pour introduire des cristaux de tailles nanométriques dans la matrice métallique amorphe. Ensuite, l'effet de ces nanocristaux et le comportement global du composite ainsi conçu sont évalués par des essais de traction *in-situ* sous MET et des essais de compression. L'analyse fine de ces résultats nous permet de formuler un mécanisme d'interaction bandes de glissement/nanocristaux au cours de la déformation plastique. Un mécanisme de durcissement structural intervenant lors de la déformation du composite BMG-nanocristaux sera proposé et discuté.

Enfin, nous présentons une **conclusion générale** qui dresse le bilan des principaux résultats où nous soulignons les points forts dégagés par notre étude et relevons quelques perspectives qui pourront servir de point de départ de la suite des recherches sur ce thème.

En **Annexe**, nous présentons un travail dédié à l'une des applications des propriétés mécaniques spécifiques aux verres métalliques massifs (domaine superplastique). Nous montrons qu'il est possible d'exploiter leurs propriétés intrinsèques telle que leur forte

résistivité électrique et leur écoulement visqueux Newtonien pour accomplir de l'écriture (gravure) sur des plaques de BMG utilisant un procédé électromécanique. Nous montrons à travers une modélisation thermomécanique que celle-ci fait appel aux phénomènes thermique, électrique et mécanique dont le couplage permettrait une robotisation facile du procédé.

Les travaux présents dans ce mémoire ont été réalisés au sein de l'équipe de 'Matériaux nanocristallins et amorphes-euronano' de LTPCM-INPG en collaboration avec le laboratoire de Génie Mécanique (LGM) à l'Ecole Nationale d'Ingénieur de Monastir (Tunisie).

Le financement de ce travail a été assuré par le projet européen MRTN-CT-2003-504692

'Ductile BMG Composite' coordonné par le Professeur A.R. Yavari, Directeur de Recherche CNRS.

** Nous utilisons dans la suite de ce manuscrit 'BMG' pour désigner les verres métalliques Massifs (Bulk Metallic Glasses)*

Chapitre 1

Etude bibliographique

1.1. Généralités sur les Verres Métalliques	5
1.1.1. Définition d'un verre: les verres métalliques	5
1.1.2. Structure des verres métalliques	6
1.2. Notions de base sur la formation de verres métalliques	10
1.2.1. Paramètres influant la formation des verres métalliques	12
1.2.2. Viscosité du liquide sous-refroidi et transition vitreuse	12
1.2.3. Notion de volume	14
1.2.4. Aspect cinétique de la vitrification	16
1.3. Critères de sélection des alliages amorphisables	19
1.4. Propriétés mécaniques des BMG	20
1.5. Déformation et rupture des verres métalliques.	21
1.5.1. Comportement en Traction-Compression	22
1.5.2. Notion de ductilité et de fragilité des verres métalliques.	23
1.5.2.1. <i>Corrélation avec les grandeurs élastiques</i>	24
1.5.2.2. <i>Effet de la vitesse de déformation</i>	25
1.5.3. Critères de plasticité en déformation hétérogène	26
1.5.4. Modèles microscopiques de déformation hétérogène: formation de bandes de glissement	28
1.5.4.1. <i>Modèle basé sur le concept de 'volume libre'</i>	29
1.5.4.2. <i>Modèle de transformation de 'Zones de cisaillement' :STZ</i>	34
1.5.5. Déformation homogène à haute température: domaine de fluage	35
1.6. Composites à base de matrice métallique amorphe: BMG-Composite	37

1.1. Généralités sur les Verres Métalliques

1.1.1. Définition d'un verre: les verres métalliques

Bien que les verres sont connus depuis des milliers d'années, ils ne disposent pas d'une définition universelle. L'ASTM (American Society for Testing Materials) définit le verre comme un produit inorganique coulé à partir de l'état liquide vers un état solide sans cristallisation, ce qui exclue les polymères manifestant une transition vitreuse. D'une façon similaire, un verre peut être défini comme une substance obtenue par refroidissement continu à partir de l'état liquide et, en conséquent, il atteint une condition qui est d'un point de vue thermodynamique et structural analogue au liquide mais avec une mobilité atomique (ou fluidité) limitée pour qu'il soit considéré comme un solide [Mor54]. De telle définition limite le terme 'verre' exclusivement aux matériaux non-cristallins obtenus par solidification à partir de l'état liquide en fusion. D'autre part, il existe des matériaux amorphes (non-cristallins) obtenus par réaction en phase solide ou par des techniques de dépôts (PVD, CVD) et qui présentent des propriétés semblables à celles observées dans les verres obtenus par refroidissement du liquide [Ell90]. Pour cette raison, certains auteurs [Ell90, Tur69] préfèrent définir les verres selon leurs propriétés structurales et thermodynamiques et non selon la technique utilisée pour les produire.

D'un point de vue structural, les verres, matériaux non-cristallins, sont des substances amorphes aux rayons-X (sans pics de Bragg de diffraction). En outre, ils présentent une transition vitreuse, T_g (définie ultérieurement). Si un matériau non-cristallin présente une telle transition vitreuse, on dira qu'il s'agit d'un verre. Cette définition n'est pas aussi limpide qu'il y paraît, certains matériaux appelés verres ne présentent pas de T_g . C'est le cas de certains verres métalliques où il parvient que la température de cristallisation T_x soit inférieure ou égale à T_g ; on ne pourra observer la transition vitreuse qui sera masquée par T_x . Néanmoins, nous admettrons cette dernière définition du verre.

Des formes de verres sont connus dans toutes les classes principales de liaison: covalente, ionique, Van Der Waals, lien d'hydrogène et métallique. Les *verres métalliques*, objet de notre étude, constituent une nouvelle catégorie des verres. En différence des verres d'oxyde classiques où les entités constituantes sont des molécules d'oxyde (type SiO_2), dans les verres métalliques ces entités sont des atomes, principalement d'éléments métalliques. On peut,

néanmoins, les classer en deux catégories: les verres à base d'un ou plusieurs métaux alliés à un ou plusieurs non-métaux et les verres composés de plusieurs métaux. Les matériaux non-cristallins métalliques sont généralement préparés par la méthode de trempe rapide.

Contrairement aux alliages cristallins, les verres sont dans un état solide thermodynamiquement métastable, puisque, chauffés à des températures relativement basses, un phénomène endothermique se produit. Il correspond à la transition vitreuse à T_g . Il est suivi par la cristallisation du verre (exothermique) à une température T_x puis par la fusion (endothermique) des produits formés lors de la cristallisation. Ces températures de transformation peuvent être observées en soumettant un échantillon de verre à l'analyse thermique différentielle (DSC) dont un diagramme type est présenté dans la figure 1.1(a) pour le verre métallique $Pd_{40}Cu_{30}Ni_{10}P_{20}$.

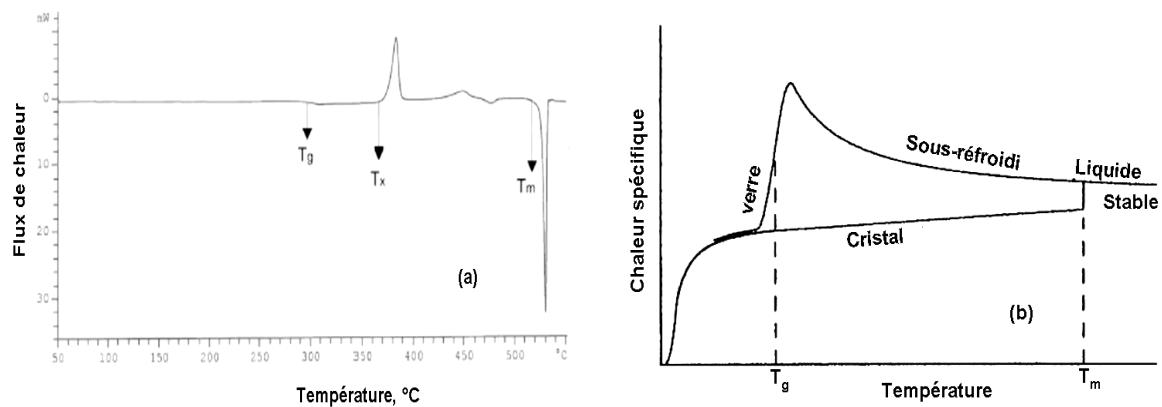


Fig. 1.1. (a) Diagramme DSC du verre métallique $Pd_{40}Cu_{30}Ni_{10}P_{20}$, (b) Schéma descriptif de la variation de la chaleur spécifique du cristal, liquide, liquide sous-refroidi et du verre en fonction de la température.

Cette technique exploite le changement brusque de la chaleur spécifique des verres lors du passage à l'état liquide en absence de cristallisation comme le montre la figure 1.1 (b).

1.1.2. Structure des verres métalliques

Contrairement aux matériaux cristallins où les atomes s'arrangent au cours de refroidissement pour occuper des positions déterminées dans une maille et forment ainsi un cristal (voir figure 1.2 (a)). Lors de la vitrification (formation de verre) les atomes restent dans un état désordonné, très semblable à un état liquide (voir figure 1.2 (b)), avec un ordre chimique et topologique limité à quelques distances atomiques [EII90].

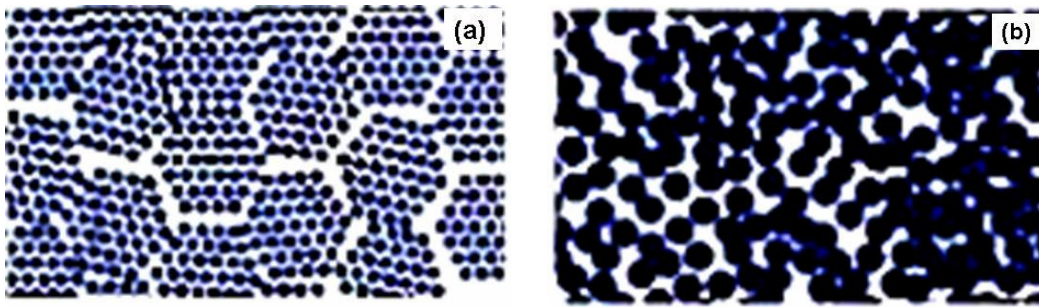


Fig.1.2. Comparaison schématique entre la structure cristalline (a) et amorphe (b).

La structure des verres métalliques peut être caractérisée par la diffraction des électrons, des neutrons ou des rayons-X [LeC78,79, Dub77]. Dans un cristal, le réseau est constitué d'un ensemble d'atomes, rangés en familles de plans réticulaires équidistants, les cristaux vont se comporter comme un réseau optique et produisent des pics ou anneaux de diffraction Bragg dans un espace réciproque. Par contre, une structure amorphe ne produit pas de pics de Bragg. Dans ce cas ainsi que pour les liquides, l'intensité diffractée varie de façon continue avec l'angle de diffraction avec des maxima diffus et on parle d'halos amorphes. Un exemple d'un spectre de diffraction de rayons-X pour un verre métallique est présenté dans la figure 1.3

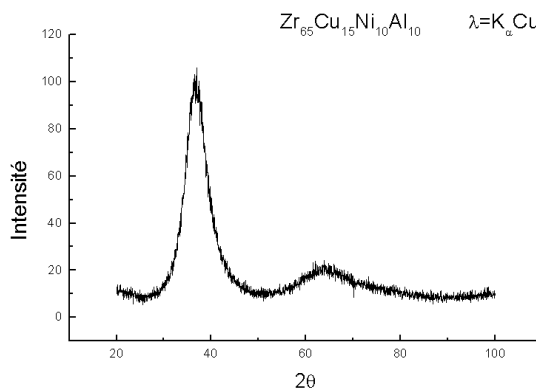


Fig.1.3. Spectre de diffraction typique pour un verre métallique présentant une succession d'halos d'amorphes

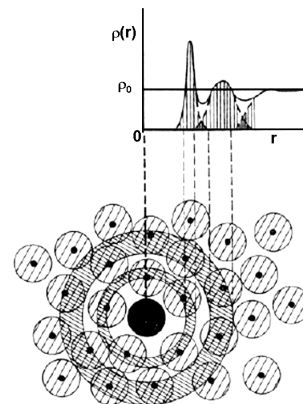


Fig.1.4. Schéma illustratif d'une structure amorphe et la fonction de distribution radiale correspondante $\rho(r)$ [El190]

Par ailleurs, les techniques de diffraction de neutron et de rayons-X sont souvent utilisées pour déterminer la structure à l'échelle atomique à l'aide de la fonction de distribution radiale (RDF), $F(r) = 4\pi r^2 \rho(r)$ obtenue par des transformations de Fourier où $\rho(r)$ est le nombre d'atomes par unité de volume à la distance 'r' d'un atome de référence (voir figure 1.4). Cette fonction représente le nombre d'atomes situés dans une sphère de rayon 'r' centrée sur un

atome de référence, elle a pour valeur 0 pour r inférieur au rayon atomique du plus petit atome et tend vers $4\pi r^2 \rho_0$ aux grandes valeurs de r , où ρ_0 est la densité atomique moyenne du matériau. Elle fournit une représentation moyenne de la structure en indiquant la distance probable pour trouver les premiers, seconds,... voisins ainsi que leurs nombres.

Bien que la fonction de distribution radiale donne uniquement des statistiques unidimensionnelles, la comparaison avec celles calculées à partir des modèles structuraux [Ber60, Sad76, Blé78, Pol72, LeC78,79] permet d'offrir une meilleure compréhension de la structure atomique réelle dans les verres. Par ailleurs, il est fréquent l'usage de la fonction de distribution radiale réduite $G(r)$, obtenue par la transformée de Fourier du facteur de structure, $S(Q)$ [Tak91]:

$$G(r) = 4\pi \cdot r[\rho(r) - \rho_0] = \frac{2}{\pi} \int_0^{\infty} Q \cdot [S(Q) - 1] \sin(Qr) dQ \quad (\text{Eq. 1.1})$$

où Q est le vecteur d'onde de diffusion ($= 4\pi \sin(\theta)/\lambda$, θ est l'angle de dispersion et λ la longueur d'onde des rayons-X) et ρ_0 est la densité atomique moyenne. $S(Q)$ est obtenu à partir des données de diffraction, il est défini par:

$$S(Q) = \frac{I(Q) - (\langle f^2 \rangle - \langle f \rangle^2)}{\langle f \rangle^2} \quad (\text{Eq. 1.2})$$

où $I(Q)$ est l'intensité expérimentale (en unité électronique) des rayons-X diffusés par un ensemble de N atomes semblables, corrigée de la polarisation et de la diffusion Compton, et f est le facteur de diffusion atomique [Cro67,70, Was80]. La fonction de distribution de paire $g(r)$ peut être dérivée de l'équation 1.1:

$$g(r) = \frac{\rho(r)}{\rho_0} = 1 + \frac{G(r)}{4\pi r \rho_0} \quad (\text{Eq. 1.3})$$

Ces méthodes mettent à contribution des moyens de calcul informatique puissants. Donc, bien que les mesures de diffraction apportent des renseignements précieux, ils ne sont pas suffisants pour déterminer complètement la structure des verres métalliques à l'échelle atomique d'autant plus que ces verres sont des alliages de 2 à 4 principaux éléments

constituants; c'est la raison pour laquelle la construction des modèles structuraux s'avère indispensable dans l'étude des structures des verres métalliques. Ceci a fait l'objet de nombreux travaux dont on présentera une brève revue de quelques uns.

Modèles structuraux des amorphes

Le modèle de Bernal [Ber60], bien que destiné initialement aux liquides, fut le premier à être proposé pour les verres métalliques. Dans ce modèle, la structure amorphe est construite à l'aide de sphères dures collées les unes contre les autres pour former l'assemblage le plus compact possible d'un réseau dense et aléatoire (Dense Random Packing DRP). Les quatre premières sphères constituent un tétraèdre et les autres vont s'ajouter pour donner une structure de plus en plus compliquée [Yav83, Dub85]. Cela fait apparaître des cavités dans la structure amorphe, connues sous le nom de 'cavités canoniques' ou de 'Bernal' (voir Figure 1.5).

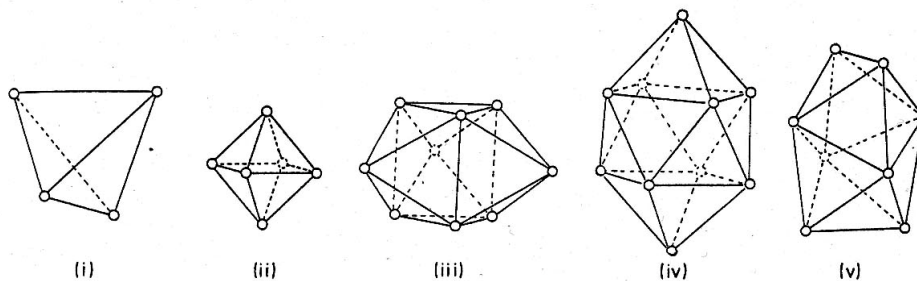


Fig.1.5. Les cinq cavités canoniques du modèle de sphères dures.

Un peu plus tard, avec le développement des moyens informatiques, plusieurs algorithmes ont été mis au point pour construire et simuler des amas de sphères dures de différentes formes et densités (DRPHS: Dense Random Packing of Hard Spheres) [Ben72, Fin76, Ich75, Sad73]. Les modèles dits de 'sphères dures' correspondent plus ou moins bien avec la fonction de distribution radiale obtenue par les expériences de diffusion. Un exemple est celui de l'alliage binaire amorphe Ni-P [Gün81]. Néanmoins, les densités obtenues par le biais de ces modèles sont inférieures aux valeurs expérimentales d'autant plus qu'elles diminuent avec la taille de l'amas construit [Ben72, Ich75]. Ces problèmes ont été résolus en intégrant des potentiels interatomiques plus ou moins 'mous' permettant aux sphères dures de s'interpénétrer; on parle de modèles de relaxation. Dans ce cas, l'ordre local est gouverné par une chimie locale tenant compte de la nature des éléments d'alliages [Wea71, Bar75, Hei79]. Sadoc [Sad76] a utilisé un algorithme de potentiel attractif pour l'alliage Ni-P et obtenu des valeurs de densité plus réalistes.

Un autre type de modèles est introduit pour décrire la structure des amorphes; ce sont les modèles dits 'microcristallins'. Ils décrivent les verres et les liquides comme un assemblage de petits cristaux désordonnés les uns par rapport aux autres. Ainsi, ils utilisent les propriétés physiques des composés amorphes et cristallins correspondants.

1.2. Notions de base sur la formation de verres métalliques

Comprendre l'origine de la formation des verres revient à comprendre la thermodynamique et cinétique de la cristallisation. Lorsqu'un liquide d'un alliage est refroidi au-dessous de sa température de fusion T_f , la différence de l'énergie libre entre le liquide et le cristal fournit une force motrice pour la germination des cristaux, tandis que l'interface liquide-solide crée une énergie positive qui défavorise cette germination. Ceci résulte d'une barrière d'énergie que le système a besoin de franchir pour former un germe ou un noyau, constituant ainsi la première étape de la cristallisation. Pour permettre la croissance d'un tel noyau, les atomes dans le liquide doivent être repartis entre le cristal et le liquide.

Le processus de cristallisation, ainsi décrit, peut être évité et la germination homogène des phases cristallines supprimée par refroidissement rapide. Le liquide se trouve alors à une température au-dessous de son point de fusion T_f et on parle de liquide 'sous-refroidi'. Puis, avec la diminution de la température, le liquide 'sous-refroidi' devient de plus en plus visqueux et la mobilité atomique de plus en plus lente. À une certaine température, appelée température de transition vitreuse T_g , les atomes perdent complètement leur mobilité. La structure du liquide paraît donc 'gelée' à l'échelle de temps de laboratoire et s'installe dans un état vitreux. Le matériau résultant est un verre. Ce changement ne se produit pas soudainement mais plutôt sur une gamme de températures appelée 'gamme de transformation' ou de 'transition'. Ces transformations peuvent être caractérisées en traçant l'évolution des grandeurs thermodynamiques de premier ordre (volume V , l'entropie S , et l'enthalpie H) en fonction de la température (voir figure 1.6).

L'événement de cristallisation, une transition de phase de premier ordre, montre une discontinuité à T_f des grandeurs thermodynamiques tel que le volume V , l'entropie S et l'enthalpie H . En revanche, l'état liquide sous-refroidi est caractérisé par un changement continu de ces variables comme l'indique la figure 1.6. A la température de transition T_g , un

changement de pente des courbes $V(T)$, $S(T)$ et $H(T)$ se produit et peut être expérimentalement observé comme une discontinuité dans les dérivées des grandeurs thermodynamiques telle que la dilatation thermique $\alpha_{th} (1/V(\partial V/\partial T))_p$, la chaleur spécifique $C_p (T(\partial S/\partial T)_p=(\partial H/\partial T)_p)$ et la compressibilité $B (-1/V(\partial V/\partial P)_T)$.

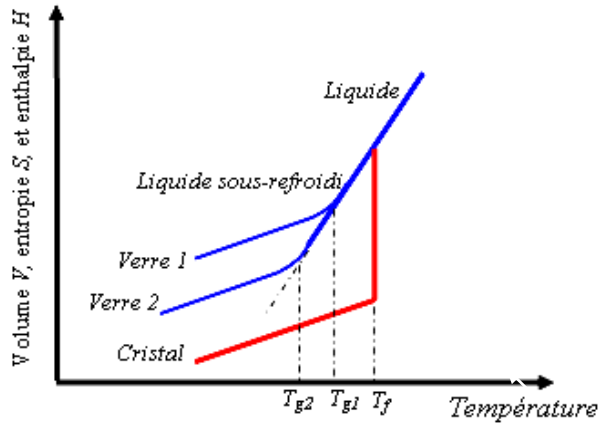


Fig. 1.6. Représentation schématique du volume, l'enthalpie ou l'entropie fonction de la température à pression constante pour un liquide qui peut à la fois cristalliser et former un verre. T_f est la température de fusion. T_{g1} et T_{g2} sont, respectivement, les températures de transition vitreuse pour un liquide refroidi rapidement et lentement: le verre 2 est formé avec une vitesse de refroidissement plus lente que celle du verre 1.

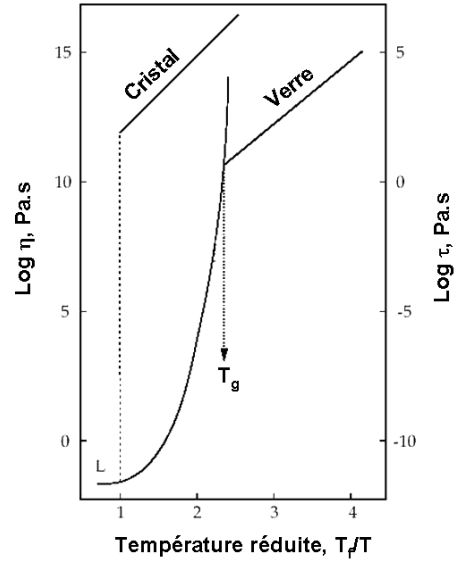


Fig.1.7. La viscosité, η et le temps de relaxation, τ fonction de la température réduite lors de la cristallisation et la vitrification d'un liquide métallique. L désigne l'état liquide.

Le comportement représenté dans la figure 1.6 n'est pas une véritable transition de phase car il n'implique pas des changements discontinus d'aucune propriété physique. La valeur expérimentale de la température de transition T_g dépend du type et de l'histoire thermique du système d'alliage. Elle est plus faible quand la vitesse de refroidissement est faible [Moy76, Brû92]. Dans la pratique, la variation de T_g avec la vitesse de refroidissement est faible (T_g change de 3 à 5°C quand la vitesse de refroidissement change par un ordre de grandeur [Edi96]) et la gamme de transformation est étroite. T_g est une propriété importante; une fois définie correctement, c'est le paramètre le plus utile pour estimer les diverses propriétés d'un verre métallique.

1.2.1. Paramètres influant la formation des verres métalliques

Si l'on convient que la vitrification d'un alliage liquide implique essentiellement la suppression de la germination et la croissance des cristaux par un refroidissement suffisamment rapide, il est encore souvent débattu des vrais critères qui permettent le passage facile de liquide au verre, donc de la vraie nature de cette transition vitreuse. C'est ainsi que depuis la première découverte des verres métalliques dans les années 60 [Kle60], de nombreux travaux ont été réalisés pour déterminer les paramètres clefs de la transformation vitreuse et améliorer l'aptitude à la vitrification.

Théoriquement, aucune raison n'empêche la formation d'un verre métallique, même à partir d'un métal pur si le refroidissement est suffisamment rapide. Cependant, dans ce cas la contrainte demeure d'ordre technologique puisque, si l'on suppose que la vitrification se fait par trempe rapide, la vitesse de refroidissement nécessaire pour figer le liquide et éviter la cristallisation s'avère difficilement atteinte. La question qui se pose à l'heure actuelle est s'il faut toujours avoir une vitesse de refroidissement minimum d'une valeur assez élevée pour former des verres? A priori la réponse est non! Les critères d'amorphisation sont donc à revoir.

1.2.2. Viscosité du liquide sous-refroidi et transition vitreuse

Il est souvent considéré que le paramètre cinétique influant la formation des verres est la viscosité, η (ou la mobilité atomique) et que près de T_g celle-ci est extrêmement sensible à la température. En outre, l'état vitreux est considéré comme une extension de l'état liquide dont la viscosité ($\eta = \phi^{-1}$, ϕ est la fluidité) augmente brusquement de 10^{-1} Pa.s à T_f jusqu'à 10^{12} Pa.s à la température de transition vitreuse (qualificatif d'un solide qui ne coule pas à l'échelle du temps de mesure).

A partir de là, les caractéristiques principales de la transition de verre peuvent être décrites par l'étude du comportement de la viscosité d'un liquide vitrifiable en fonction de la température. La figure 1.7 représente la variation logarithmique de la viscosité en fonction du rapport T_f/T . Sur la même figure est présentée la dépendance avec la température du temps de relaxation structural τ , qui est le temps nécessaire au système pour s'écouler en réponse à un cisaillement infinitésimal (réarrangement atomique). Au-dessus de T_f , la viscosité de liquide à l'équilibre est typiquement de l'ordre de 10^{-1} Pa.s, elle augmente progressivement lorsque la température diminue. Une croissance soudaine et discontinue de la viscosité est observée lors

de la cristallisation. Cependant, pour les liquides vitrifiables, la viscosité augmente de façon continue exprimant ainsi une résistance à l'écoulement en cisaillement homogène. Vogel [Vog22], Fulcher [Ful25] et Tamman [Tam26] sont les premiers qui ont montré que, dans le régime de liquide sous-refroidi, la viscosité peut être décrite par une relation empirique, dite de Vogel-Fulcher-Tamman (VFT):

$$\eta = \eta_0 \cdot \exp [A / (T - T_0)] \quad (\text{Eq.1.4})$$

où, η_0 , A et T_0 sont des constantes du matériau. En particulier, le pré-exponentiel, η_0 ($\approx 10^{-4}$), peut être lié au volume molaire, V, par la relation [Bus98]: $\eta_0 = N_A \cdot h / V$ où N_A est le nombre d'Avogadro et h la constante de Planck. T_0 , plus basse que T_g ($\approx 2/3 T_g$), est la température de transition vitreuse idéale.

Il est important de signaler que l'équation 1.4, sujet de plusieurs débats relatifs à sa conformité, décrit le comportement de la viscosité dans la plage de température entre T_g et T_f . Son extrapolation à basse ou à haute température n'est souvent pas valable [Hu83] et η suit plutôt une loi exponentielle de type $\eta = \eta_0 \exp (E/RT)$; η_0 et E sont des constantes.

La chute de la mobilité est intrinsèquement décrite par l'augmentation du temps de relaxation τ . Au début de refroidissement, lorsque la température est élevée, ce temps est court par rapport au temps de mesure et les atomes peuvent rapidement se réarranger et occuper la configuration d'énergie minimale. Le moment où τ devient plus grand que l'échelle de temps de mesure, les atomes ne peuvent plus se relaxer et la configuration atomique reste pratiquement 'gelée' dans la structure vitreuse hors équilibre. La viscosité diverge de sa valeur d'équilibre suivant la loi de VFT à la température de transition T_g .

Verre 'fragile' et verre 'fort'

La dépendance de la viscosité en fonction de la température est également utilisée pour établir une classification des verres [Ang91]. On distingue principalement deux types de verres: les verres 'fragiles' et les verres 'forts'. Lorsque T_0 est nulle, la viscosité (Eq. 1.4) se transforme en loi d'Arrhenius. Ce comportement est typique d'un verre 'fort'. La fragilité décrit donc le degré de déviation de la viscosité du liquide sous-refroidi du comportement d'Arrhenius. En pratique, un liquide est généralement dit 'fragile' lorsque $A/T_0 < 10$, 'fort' lorsque $A/T_0 > 20$. Le liquide 'fort' possède une plus forte viscosité à l'équilibre. Les verres métalliques

occupent généralement une position intermédiaire suivant leur composition et le nombre d'éléments constitutifs.

1.2.3. Notion de volume libre

La théorie de volume libre de Turnbull et Cohen [Tur58, 61, Coh59] a été proposée pour décrire la diffusion et le transport atomique (ou moléculaire) dans les liquides et verres. Une définition particulièrement simple de 'volume libre' est donnée par Gee [Gee70]. D'après Gee, le volume total du liquide est divisé en i) une partie occupée par les atomes (ou molécules) et ii) une partie où ces atomes sont en mouvement libre. La deuxième partie est nommée 'volume libre' et supposée être dispersée sous forme de 'vides' ou 'cavités' de différentes tailles et positions. Ce volume se déplace et se redistribue continuellement; C'est ainsi que Cohen et Turnbull [Coh59] considèrent ces 'cavités' comme des véhicules de transport atomique pour la diffusion dans les liquides. D'après ces auteurs, le transport atomique aurait lieu seulement quand la redistribution de volume libre crée des cavités de dimension au-delà d'un certain seuil $v^* \approx 0,8\Omega$ (Ω est le volume atomique) et qu'aucun changement d'énergie n'est nécessaire pour cette redistribution.

Volume libre et transition vitreuse

Nous avons implicitement insinué (section 1.2) qu'aucun changement structural n'accompagne la transition vitreuse et puisque que cette dernière s'étale sur une gamme de températures, nous supposons que les liquides et les verres appartiennent à une seule phase thermodynamique. Suivant Fox et Flory [Fox50], nous supposons que cette transition résulte de la diminution de volume libre du liquide au-dessous d'une certaine valeur critique. Tenant de cette hypothèse, Doolittle [Doo51] (puis Williams et al [Will55]) a montré que la viscosité est liée au volume libre par l'équation:

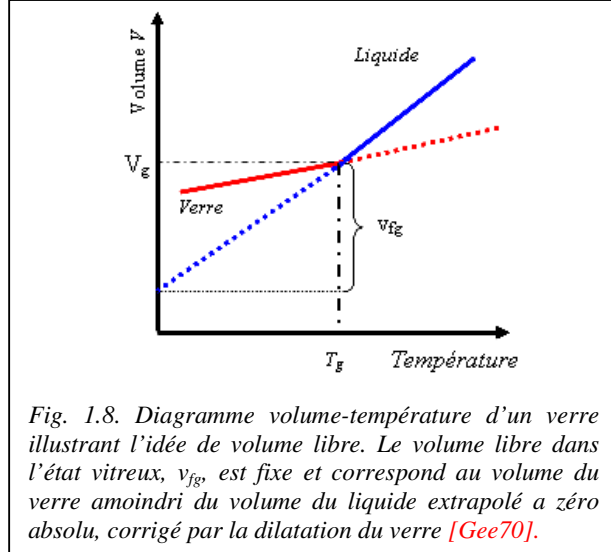
$$\eta = \eta_0 \exp(bv^*/v_f) \quad (\text{Eq. 1.5})$$

où b est une constante de l'ordre de 1, v_0 est le volume atomique et v_f est le volume libre par atome. Basé sur ce concept (volume libre), Cohen et Turnbull [Coh59] ont dérivé une expression pour le coefficient d'autodiffusion dans le liquide ayant le même aspect que l'équation de Doolittle. Cette expression est de la forme:

$$D = D_0 \exp(-\delta v^*/v_f) \quad (\text{Eq. 1.6})$$

où D_0 et δ sont des constantes du matériau.

La théorie de volume libre offre donc une deuxième approche de la transition vitreuse et fournit une nouvelle description du comportement de la viscosité (ou diffusion) dans la proximité de la transition vitreuse. En effet, lorsque le liquide est refroidi, à la fois le volume occupé par les atomes et le volume libre v_f diminuent d'une manière analogue à celle présentée dans la figure.1.6. Donc, la transition liquide-verre se produirait alors



lorsque le volume libre diminue au-dessous d'une certaine valeur critique de telle sorte que la mobilité atomique devient insuffisante pour permettre à la configuration du liquide de changer de façon continue dans l'échelle de temps expérimentale. Un verre peut être distingué du liquide de deux manières: i) à l'état vitreux le volume libre reste constant, indépendamment de la température et ii) les redistributions de volume libre ne se produisent plus; les 'cavités' restent fixées dans les positions où elles étaient lorsque le verre est formé à T_g .

Ainsi, le problème d'explication de la transition vitreuse se réduit à l'explication de la dépendance de volume libre avec la température. Une approche pour exprimer cette dépendance est la suivante: si on considère que α_{liq} est le coefficient de dilatation du liquide (atomes + volume libre) et α_g est le coefficient de dilatation du verre (seulement atomes) alors $\Delta\alpha = \alpha_{liq} - \alpha_g$ est la dilatation de volume libre ou l'excès de volume. La relation volume-température est illustrée schématiquement par la figure 1.8. Le volume libre total v_f à $T > T_g$ est donné par:

$$v_f = v_{fg} + V_g \Delta\alpha (T - T_g) \quad (\text{Eq. 1.7})$$

où V_g est le volume total par atome à la température de transition T_g et v_{fg} est le volume libre dans le verre.

1.2.4. Aspect cinétique de la vitrification

Une condition nécessaire pour former un verre est de refroidir un liquide rapidement pour éviter toute germination (homogène et hétérogène) et croissance cristalline. Ceci conduit à donner une approche quantitative de la capacité de formation de verre (GFA) basée sur la cinétique de cristallisation du moment où on s'intéresse à l'éviter.

La théorie classique de cristallisation, connue et bien développée dans de nombreux ouvrages, démontre que la vitesse de cristallisation d'un liquide dépend de la fréquence de germination et la croissance des cristaux. Une fois ces cinétiques déterminées, on peut donner une estimation de la vitesse de refroidissement minimale (ou critique) R_c permettant d'éviter la formation d'un germe dans le volume de matière de l'alliage.

Si on considère que la nucléation est homogène et pour une forme de germe sphérique, la fréquence de nucléation est donnée par [Tur56]:

$$I(T) = \frac{k}{\eta(T)} \exp\left[-\frac{16\pi}{3} \frac{\alpha^3 \beta}{T_r (\Delta T_r)^2}\right] \quad (\text{Eq.1.8})$$

où k est une constante cinétique (de l'ordre de 10^{32} Pa.s/(m³s)), $T_r = T/T_f$ est la température réduite, $\Delta T_r = (T_f - T)/T_f$, et α , β sont des paramètres sans dimension liés à l'énergie interfaciale liquide-cristal σ et l'entropie molaire de fusion ΔS_f , respectivement, et T_f la température de fusion. Il a été montré expérimentalement que pour la plupart des liquides métalliques, $\alpha\beta^{1/3} \approx 0,5$. L'équation 1.8 montre que la fréquence de nucléation est affectée par la viscosité. En remplaçant cette dernière par son expression (donnée par la relation de VFT, Eq.1.4) et si on utilise l'abréviation $T_{r0}=T_0/T_f$ (température réduite de VFT), la vitesse de germination homogène peut être calculée en fonction de la température réduite T_r pour différentes valeurs de T_{r0} .

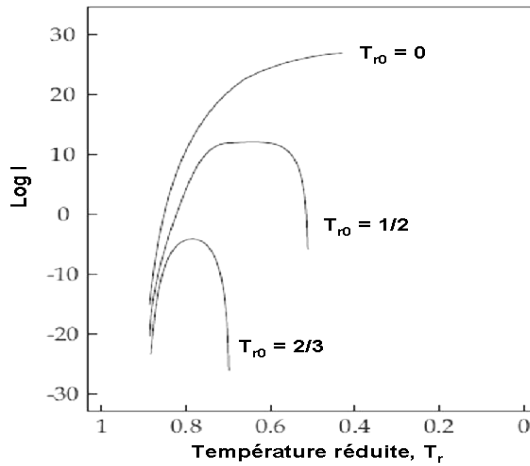


Fig. 1.9. Logarithme de la fréquence de germination homogène en fonction de la température réduite pour différentes valeurs de T_{r0} [Tur69].

Un calcul simple [Tur69] (voir figure 1.9) montre que pour des valeurs faibles de T_r , I est négligeable mais elle augmente rapidement avec T_r (en dessus de $\approx 0,9$) traduisant une force motrice à la nucléation, jusqu'à une valeur maximale puis elle diminue brusquement aux grandes valeurs de T_r . Pour des valeurs élevées de T_{r0} ($1/2$, $2/3$), le maximum atteint par I devient faible et la décroissance est plus rapide. Donc, il est plus facile d'éviter la nucléation des cristaux à des températures T_{r0} élevées. De plus, si on admet que T_0 est égale à la température de transition T_g ou très proche de celle-ci, Turnbull a montré que la nucléation homogène sera essentiellement supprimée pour des systèmes où la valeur de T_{rg} (T_g/T_f) est supérieure ou égale à $2/3$ alors que pour des valeurs de T_{rg} inférieure à $0,5$, seulement une épaisseur limitée ($\approx 60 \mu\text{m}$ d'épaisseur) peut être vitrifiée à des vitesses de refroidissement élevées (au delà de 10^5 K/s). On note, néanmoins, que des mesures récentes de viscosité sur des verres métalliques massifs montrent que T_0 est en réalité plus faible que T_g ($\approx 60\% T_g$) [Bus98].

Quand au processus de croissance des germes 'stables', il aura lieu généralement par le transfert des atomes à travers l'interface créée entre le noyau et la phase liquide présente. La croissance des cristaux dépend alors de la vitesse à laquelle les atomes sont véhiculés vers, ou éloignés, de l'interface par diffusion et aussi de la vitesse à laquelle les atomes traversent l'interface. Pour le début de transformation, ces deux processus sont assez bien décrits par la version simplifiée de l'équation de Johnson-Mehl-Avermi (JMA) [Avr39, 40,41, Joh39, Buc56]:

$$X_c(t) \approx \pi.I.U^3.t^4/3 \quad (\text{Eq.1.9})$$

avec $X_c(t)$ la fraction volumique cristallisée à un temps t , et U est la vitesse de croissance cristalline donnée par [Dav74]:

$$U = \frac{f \cdot k_B \cdot T}{3\pi \cdot a_0^2 \cdot \eta} \left[1 - \exp\left(\frac{-\Delta T_r \cdot \Delta H_f}{RT}\right) \right] \quad (\text{Eq.1.10})$$

où a_0 est le diamètre atomique moyen, $R = 8,314 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$, ΔH_f est l'enthalpie molaire de fusion, f est la fraction de sites actifs à l'interface où des nouveaux atomes s'attachent et k_B est la constante de Boltzman ($= 1,38 \cdot 10^{-23} \text{ J.K}^{-1}$). L'équation 1.9 est habituellement utilisée pour tracer les diagrammes temps-température-transformation (TTT) des systèmes d'alliages pour des valeurs faibles de X_c . Un exemple de ce diagramme pour l'alliage amorphe PdCuNiP [Lôf00] est présenté dans la figure 1 10.

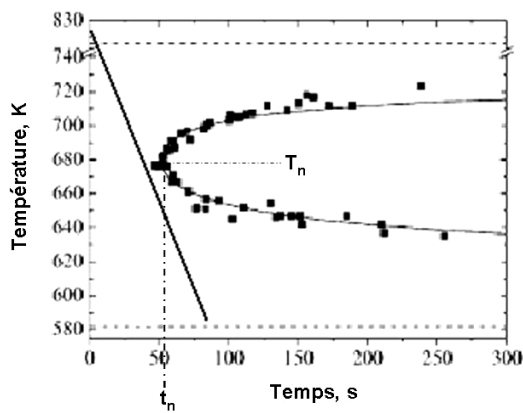


Fig. 1.10. Diagramme TTT du verre métallique PdCuNiP. La ligne continue est la courbe calculée à partir de l'équation 1.10 [Lôf00].

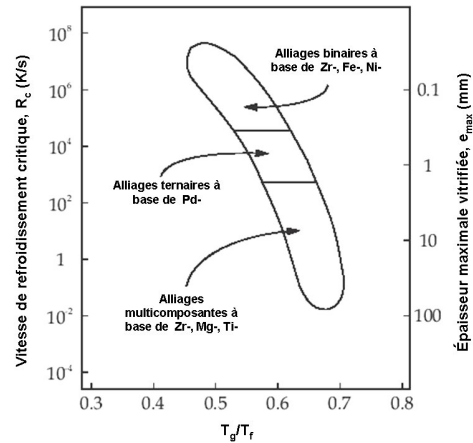


Fig.1.11. Relation entre la vitesse de refroidissement critique R_c , l'épaisseur maximale e_m et la température de transition vitreuse réduite pour des alliages amorphes typiques.

Un tel diagramme nous permet d'évaluer la vitesse de refroidissement critique $R_c (= (T_f - T_n)/t_n)$ donnée par la pente de la tangente au nez de la courbe TTT, caractérisé par une température T_n , un temps t_n et une fraction de volume cristallisée très faible (par exemple $< 10^{-6}$). Une vitesse de refroidissement supérieure à R_c sera nécessaire pour obtenir le verre métallique. On note que l'épaisseur maximale de l'échantillon e_{max} qu'on peut vitrifier dépend de R_c et que plus cette dernière est faible, plus e_{max} est grande (figure 1. 11). Un verre métallique ayant une épaisseur d'au moins 1mm (dans les trois dimensions) est considéré comme 'massif'.

Cependant, pour la plupart des cas pratiques, la germination hétérogène devrait également être prise en considération à cause de la présence inévitable d'impuretés dans le métal liquide. Ces impuretés agissent comme des catalyseurs pour la germination hétérogène et augmentent fortement la vitesse critique R_c [Lin97, Kui84]. Le critère basé sur le rapport T_g/T_f doit être vu comme une condition nécessaire mais pas suffisante pour obtenir des alliages à grande capacité de vitrification.

1.3. Critères de sélection des alliages amorphisables

Plusieurs modèles ont été proposés pour la sélection de familles d'alliages et leurs gammes de composition [Coh61, Pol72, Che73, Ega84]. Malheureusement, ces modèles restent souvent empiriques et la conception de nouveaux verres métalliques progresse par empirisme. Dans ce cadre et en se basant sur un grand nombre de données expérimentales, Inoue [Ino95, 97, 98a] propose trois règles pour la formation d'un verre métallique, celles-ci sont:

- i) l'alliage est polyconstitué et doit être composé d'au moins 3 éléments ;
- ii) les principaux éléments de l'alliage doivent avoir une différence de taille atomique au-delà de 12% ;
- iii) les principaux éléments doivent avoir une enthalpie de mélange négative.

Ces critères sont purement empiriques mais ils peuvent être confrontés à différents aspects théoriques (structural, cinétique et thermodynamique) décrivant l'aptitude à la formation de verres (GFA).

D'un point de vue thermodynamique, pour qu'un alliage possède une meilleure GFA, il faut que son énergie libre $\Delta G(T)$ de transformation liquide-solide soit faible, soit donc une entropie de fusion $\Delta S_f(T)$ élevée et une enthalpie de fusion faible $\Delta H_f(T)$. De plus, en se basant sur la formule de l'entropie de Boltzman: $S = k_B \ln \Omega_E$ (k_B est la constante de Boltzman et Ω_E est le nombre d'états microscopiques), celle-ci augmente par la multiplication des constituants de l'alliage, ce qui est en accord avec la règle i). Par ailleurs, la multiplication de constituants de tailles différentes conduit à une augmentation de la compacité de la structure amorphe [Yav83, Spe76] et diminue ΔH_f . De plus, la forte compacité complique la répartition souvent nécessaire pour la croissance cristalline. Finalement, une chaleur de mélange très négative produit un fort ordre à courte distance dû à une forte attraction hétéro-atomique entre

premiers voisins des principaux éléments atomiques. Ceci conduit à une importante énergie interfaciale liquide/solide et bloque la croissance des germes.

D'un point de vue structural, la réduction de diffusivité atomique par compactage dense fait croître la viscosité dans le domaine sous-refroidi et maintient la stabilité thermique du liquide. D'autre part, l'augmentation de la viscosité et la diminution de diffusivité permettent une transition vitreuse (T_g) à plus haute température (proche de T_f) et donc un rapport T_g/T_f plus élevé.

En pratique, le choix des éléments de l'alliage et leurs proportions atomiques (ou massiques) se fait à l'aide des diagrammes de phases des composés en question. Ces diagrammes permettent de localiser les zones où la température de liquidus T_f est minimale: il s'agit de rechercher les eutectiques profonds qui correspondent à une réduction du rapport T_f/T_g .

1.4. Propriétés mécaniques des BMG

Les verres métalliques disposent d'une combinaison unique de très haute résistance (presque le double de celle des matériaux cristallins disponibles), de bonne ténacité et une dureté élevée, accompagnée d'une forte élasticité (2%). Bréchet et al [Sal04, Bré97], dans leurs travaux sur la sélection des matériaux basée sur les indices d'Ashby, ont montré que les verres métalliques réunissent un ensemble de bons indices liés surtout à leur résistance spécifique élevée tel que σ_y^2/E , $\sigma_y^2/E\rho$, $\sigma_y^2/(E\alpha)$, $\sigma_y^{2/3}/\rho$ (σ_y est la contrainte limite d'élasticité, ρ est la densité et α est le coefficient de dilatation thermique). Ces indices (ou critères) ont été liés à différents champs d'applications tel que matériaux de ressort, d'optique, d'écriture, matrices, outils et matériaux de découpage etc. [Sal04]. Récemment, Ashby et Greer [Ash06] ont présenté des cartes de sélection des matériaux, rassemblant plus que 1500 types de matériaux y compris les verres métalliques, basées sur différents indices de performance d'Ashby. Ils montrent que les verres métalliques occupent des positions bien distinctes comme le montre par exemple la figure 1.12 tiré de leurs travaux. Nous notons par exemple sur cette carte que les verres métalliques sont les matériaux qui se rapprochent le plus vers les limites de résistance théorique ($\sigma_y = E/20$).

Ceci étant, la présence d'une large région de liquide surfondu dans laquelle la déformation se fait par écoulement visqueux Newtonien facilite la mise en forme des verres métalliques. Ceci

constitue un avantage économique car il peut permettre d'éviter le coût associé à l'usinage à des températures bien inférieures à T_f . Cette plage de superplasticité a été également exploitée pour l'accomplissement de nombreuses applications telles que l'assemblage, la soudure ((voir figure 1.13), l'écriture et la gravure sur ce type de matériau [Yav04a,01, De-O02, Haj04b] que nous allons revoir dans l'Annexe.

L'absence de défauts (absence de joints de grains) et l'homogénéité chimique des verres métalliques lui confèrent une bonne résistance à la corrosion.

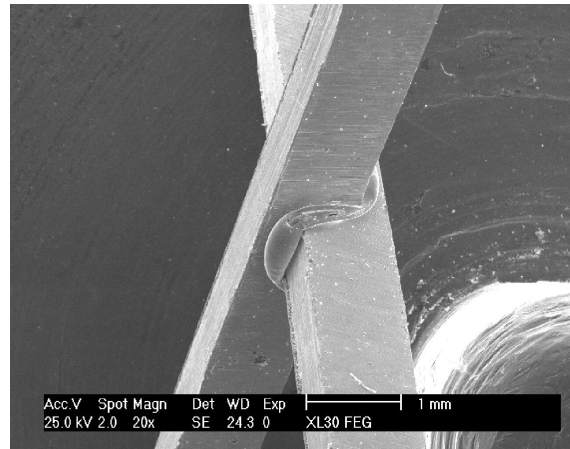
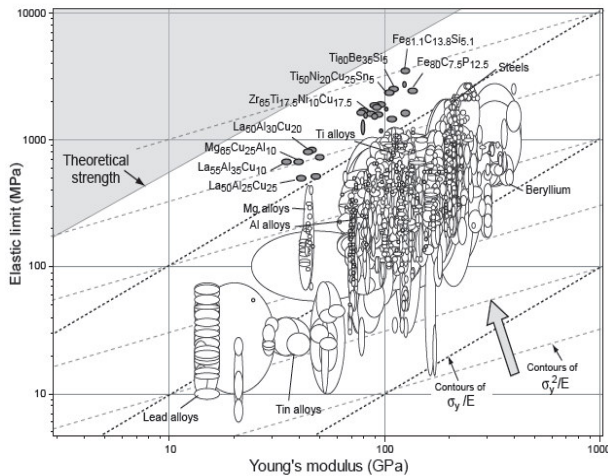


Fig. 1.12. limite élastique fonction du module Young pour différents types de matériaux. Des contours liés aux indices d'Ashby sont aussi représentés [Ash06].

Fig. 1.13. Assemblage par procédé électromécanique de deux barres de verre métalliques [Yav01].

1.5. Déformation et rupture des verres métalliques

Dans les matériaux polycristallins, (en dessous de la gamme de fluage) le mécanisme principal de la déformation plastique est le mouvement des dislocations. Le déplacement de ces dislocations suivant des directions et sur des plans de glissement bien définis produit de l'écoulement plastique et leurs interactions engendre le durcissement structural [Hon69]. Ce mécanisme est tout à fait différent de celui des verres métalliques en raison de l'absence des réseaux cristallins.

L'analyse des essais mécaniques et l'observation des faciès (ou surfaces) de rupture des verres métalliques massifs montrent que le comportement en déformation plastique dépend de la température, du type de sollicitation et de l'état de contrainte appliquée. En général, dans la gamme où le verre est considéré comme solide, essentiellement deux modes de déformation peuvent être distingués : homogène et hétérogène.

Déformation homogène: Ce mode de déformation se produit à basses contraintes et hautes températures. L'écoulement plastique (fluage) est uniforme et tout le volume de l'échantillon contribue à la déformation totale. En traction par exemple, l'épaisseur de l'échantillon diminue uniformément et la rupture se produit après une déformation plastique extensive où la section se rétrécit à une épaisseur très faible. Dans ce régime, l'écoulement est globalement de type Newtonien.

Déformation hétérogène: Ce mode de déformation se produit à basses températures ($T \leq T_g - 100^\circ\text{C}$) et à des niveaux de contraintes élevés. Dans ce régime, la contrainte est très peu sensible à la vitesse de déformation. La déformation n'est pas uniforme et est localisée dans des régions très minces du matériau appelées des bandes de glissement ou de cisaillement (on en reviendra avec détail dans les sections qui suivent).

Nous nous intéressons dans la suite de notre étude bibliographique à la déformation plastique des verres métalliques à température ambiante. On ne passera que brièvement en revue leur comportement à haute température, notamment dans la plage superplastique (entre T_g et T_x).

1.5.1. Comportement en Traction-Compression

Sous une sollicitation *de traction simple*, les verres métalliques montrent (à basses températures et faibles vitesses de déformation) un comportement *élastique fragile* où la rupture se produit sans écoulement plastique appréciable [Lea72] à une contrainte élevée allant, suivant la composition, jusqu'à plus de 2 GPa. Une localisation intense de déformation se produit et mène à une rupture catastrophique. La forte résistance à la traction associée à une déformation élastique particulièrement importante, s'étend jusqu'à 2%, fortement supérieure à celle des matériaux cristallins (≈ 10 fois). La rupture est caractérisée généralement par la formation de bandes de cisaillement très fines (pas nombreuses dans ce type de sollicitation). Dans ces bandes, la déformation plastique est fortement localisée provoquant leur propagation rapide et une rupture macroscopique soudaine. L'angle de rupture, θ_T , entre l'axe de traction et le plan de rupture est, dans la plupart des cas, entre 50 et 65° avec une valeur moyenne de 56° [Low99a, 99b, Liu98a, Ino01a]. L'essai de traction présente plus de fragilité car il est plus susceptible à la rupture précoce due aux défauts internes, fissures et les hétérogénéités du moment où la contrainte de traction tend à ouvrir les cavités internes et les fissures plutôt que de les fermer comme en compression.

Bien que les essais de traction uniaxiale réalisés sur les verres métalliques montrent que l'écoulement plastique macroscopique reste quasiment absent, les essais de compression montrent que la rupture peut se produire après une certaine déformation plastique. Le comportement dans ce type de sollicitation est plutôt *élasto-plastique parfait*. Ceci est par exemple observé sur des échantillons amorphes de l'alliage Zr-Ti-Ni-Cu-Be [Bru96, 94] où l'écoulement commence après une résistance de l'ordre de 1.93 GPa légèrement supérieur à celui de traction (1.89 GPa). Un comportement similaire en compression uniaxiale est aussi enregistré sur l'alliage ZrTiCuNiAl avec une vitesse de chargement de 10^{-4}s^{-1} où on note une élasticité de à peu près 2% suivi d'une déformation plastique de 0.5 à 1.5% [El-D01]. La rupture en compression se produit après une résistance souvent supérieure à celle de traction, explorant parfois des records allant jusqu'au 4-5 GPa, par exemples dans les alliages à base de Co [Ino03, 04a] et de Fe [Ino04b]. Contrairement à la traction où très peu de bandes de glissement sont observées, une sollicitation de compression génère un nombre important de bandes de glissement; on parle quelquefois d'émission de bandes primaires et secondaires [Ant05]. Après, une déformation intense se localise dans une bande principale provoquant la rupture brutale. La rupture en compression se produit souvent le long d'un plan faisant un angle θ_c inférieur à 45° (environ 42°) [Low98, Don88, Wri01, Lu01]. Donc, on peut conclure que conformément à la nature de sollicitation en compression qui a plutôt tendance à fermer les cavités et les fissures et retarder leur propagation, celle-ci se traduit à l'échelle macroscopique par un peu plus de plasticité.

De manière générale, on peut dire que les verres métalliques se comportent différemment suivant l'état de contrainte appliquée; dans des géométries non contraintes, telle que la traction uniaxiale, une bande dominante traverse la coupe entière de l'échantillon et le matériau présente un comportement élastique fragile tandis que pour des géométries plus contraintes telle que la compression, l'indentation, la flexion et la torsion, des bandes de cisaillement multiples se développent provoquant une réponse globale elasto-plastique.

1.5.2. Notion de ductilité et de fragilité des verres métalliques

Si l'on convient, comme nous l'avons signalé auparavant, que le développement de la plasticité dans les verres métalliques est lié au taux d'émission et de branchement des bandes de cisaillement, il est encore souvent interrogé sur les vrais critères et conditions qui permettent d'avoir plus de plasticité, donc de la vraie nature de ductilité et de fragilité des verres métalliques.

1.5.2.1. Corrélation avec les grandeurs élastiques

Certains auteurs associent la ductilité et la fragilité à des variables internes telles que le rapport des modules élastiques, μ/B (μ module de cisaillement et B module de compressibilité) ou le coefficient de Poisson, ν [Sch04]. Cette idée est inspirée des travaux similaires faits sur les matériaux cristallins qui montrent une corrélation entre le rapport μ/B et la ductilité [Hec78, Pug50, Kel67, Ric74]; un faible facteur de μ/B favorise la ductilité et inversement, a été formulé la première fois par Pugh [Pug50] pour des matériaux polycristallins. Plus tard, différentes corrélations du même genre ont été proposées afin de fournir une classification qualitative du comportement ductile et fragile et/ou définir des limites entre ces deux comportements pour un même matériau.

Dans cette optique, Lewandowski et al [Lew05] ont montré que le comportement ductile-fragile des BMG pourrait être aussi lié à des paramètres intrinsèques ou induits, par exemple par un recuit [Lew01, Suh03]. Ils ont soulevé, sur la base d'un certain nombre de résultats expérimentaux d'essais mécaniques, une corrélation entre le rapport μ/B et l'énergie de rupture G (mesure indirecte de la plasticité); un rapport inférieur à 0,41-0,43 est synonyme d'un verre métallique ductile (exemples; verres à base de Cu, Pt, Zr). Au-delà de cette valeur, le verre est considéré comme fragile. On peut avancer que cette corrélation trouve un bon accord avec la plasticité importante (20%, voir figure 1.14) rapportée récemment dans l'alliage à base de Pt [Schr04] dont le rapport μ/B est de l'ordre de 0,167. Cependant, il subsiste des hypothèses que cet alliage a une structure seulement partiellement amorphe après déformation. Une valeur du rapport μ/B pourrait aussi définir une limite de transition ductile-fragile produite par exemple par une progression d'un recuit.

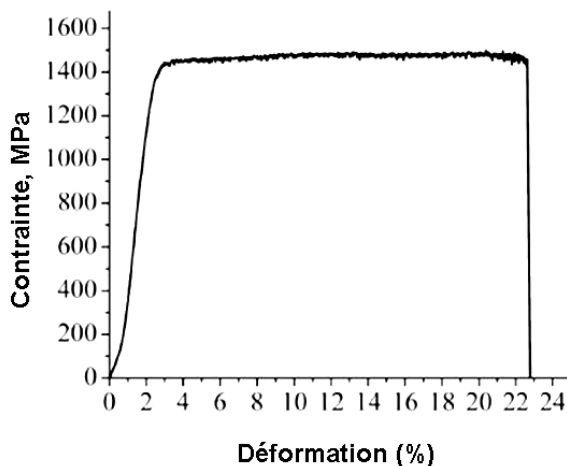


Fig. 1.14. Courbe contrainte-déformation de l'alliage amorphe massif $Pt_{57,5}Cu_{14,7}Ni_{5,3}P_{22,5}$ [Schr04].

1.5.2.2. Effet de la vitesse de déformation

Il nous paraît important d'évoquer l'aspect cinétique de la déformation des verres métalliques à basses températures, soit l'effet de la vitesse de déformation pour une sollicitation donnée. Nous proposons de discuter deux effets: l'effet sur la ductilité (taux de déformation plastique) et sur la limite élastique. Notre étude bibliographique mène à des effets un peu différents, parfois même opposés. Certains auteurs rapportent qu'une vitesse de déformation faible favorise une rupture ductile [Bru94, Leo99, Muk02] et que, dans un essai de traction, la contrainte à la rupture est peu (ou pas) sensible à un changement de vitesse de déformation [Sub02] alors que récemment, Sergueeva et al [Ser04a,04b] ont fourni une preuve expérimentale d'une plasticité remarquable en traction (à la température ambiante) obtenue à des vitesses de déformations élevées ($>10^{-1} \text{s}^{-1}$) dans les alliages amorphes Dy_3Al_2 et le vitreloy (ZrBeNiTiCu). En parallèle, la contrainte à la rupture diminue avec un taux de déformation élevée comme le montre la figure 1.15 tirée de ces travaux.

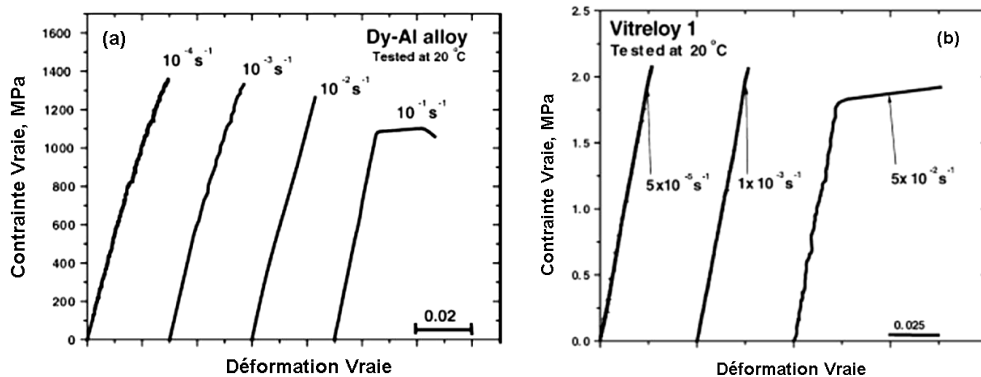


Fig. 1.15. Courbe de contrainte-déformation d'un essai de traction à différentes vitesses de déformation ; (a) pour des rubans de l'alliage amorphe Dy_3Al_2 [Ser04a, 04b] (b) sur le massif amorphe (Vitreloy 1) [Ser04a].

Ces auteurs argumentent leurs observations en abordant l'aspect cinétique de la propagation des bandes de glissement dans le matériau. En effet, à un niveau de contrainte critique, si une première bande est émise et si la vitesse de déformation appliquée est faible, cette bande 'unique' peut s'accommoder rapidement à la déformation appliquée (par relaxation); cela peut facilement mener à une déformation rapide et une rupture brusque. Par contre, si la vitesse de déformation appliquée anticipe le taux de relaxation avant que la première bande devient active, le niveau de contrainte atteint de nouveau une limite critique pour le déclenchement d'une deuxième bande de cisaillement. Ainsi, aux vitesses rapides, beaucoup de bandes de cisaillement serait exigé à chaque instant pour s'accommoder à la déformation appliquée, ce qui explique la plasticité observée dans la figure 1.15.

En conclusion, bien qu'à la température ambiante, les verres métalliques présentent globalement un comportement fragile, celui-ci peut être allégé par un choix judicieux d'éléments d'alliages (par exemple, basé sur des modules élastiques), d'une structure appropriée et d'une condition de sollicitation favorable.

1.5.3. Critères de plasticité en déformation hétérogène

Le critère de plasticité pour la majorité de métaux polycristallins est basé sur le maximum de contrainte de cisaillement. Deux critères connus sont souvent utilisés dans ce cas: Tresca et Von Mises. Ces derniers fournissent, avec beaucoup de précision, des données fiables quand à la limite d'élasticité pour une variété de métaux et alliages [Cou90]. Une caractéristique importante de ces critères est leur symétrie, prévoyant des limites d'élasticité du même ordre de grandeur pour une sollicitation de traction ou de compression.

Pour les verres métalliques, les conditions générales requises pour initier l'écoulement plastique ne sont pas encore fermement établies, étant compliquées par beaucoup de facteurs. Par exemple, la tendance globale pour qu'un verre métallique forme une seule bande de cisaillement menant à une rupture rapide en mode de chargement non contraint (traction), mais à des écoulements fréquents dans le cas d'un chargement contraint (compression) reste inexplicée. Kimura et Masumoto [Kim80a] ont conduit de l'écoulement plastique sur l'alliage Pd-Cu-Si et ont suggéré que les alliages amorphes obéissent au critère de plasticité de Von-Mises. La même constatation a été relevée par Bruck [Bru94] sur l'alliage Zr-Ti-Ni-Cu-Be au cours d'un essai de traction uniaxiale. Une étude récente effectuée par Vaidyanathan [Vai01, Don88] moyennant des tests de microindentations, montre que l'écoulement plastique obéit plutôt bien au critère de Mohr-Coulomb. Pour expliquer ces divergences, on se propose de passer en revue les principes généraux des critères de plasticité et de vérifier leurs similitudes par rapport au comportement des verres métalliques.

En général, le comportement d'un matériau élasto-plastique sans écrouissage (généralement le cas pour les verres métalliques) est défini par une fonction de charge, f , dépendante de l'état de contrainte σ tel que:

-si $f(\sigma) < 0$, le comportement est élastique réversible ;

-si $f(\sigma) = 0$ et $df/dt < 0$, décharge élastique ;

-si $f(\sigma) = 0$ et $df/dt = 0$, le comportement est plastique irréversible (*).

L'atteinte du régime plastique est obtenue pour un état de contrainte vérifiant (*). Indépendamment de l'orientation du repère dans lequel sont appliquées les contraintes par rapport à un repère quelconque du matériau (propriété d'isotropie), $f(\sigma)$ peut être exprimée en fonction des trois contraintes principales σ_1 , σ_2 et σ_3 . De la sorte, un critère de plasticité isotrope est nécessairement de la forme $f(\sigma_1, \sigma_2, \sigma_3) = 0$. Prenons en premier lieu les critères couramment utilisés: Von Mises et Tresca, ils sont généralement appliqués pour les matériaux se déformant sans variation de volume, de constitutions isotropes et indépendant de la pression hydrostatique. Ces critères postulent que la limite d'élasticité est atteinte lorsque la contrainte de cisaillement maximale équivalente τ_{eq} atteint une valeur critique et que cette limite est la même en traction et en compression. Ces critères ont été appliqués sur certains types d'alliages métalliques amorphes avec un succès partiel pour décrire les propriétés mécaniques observées. Tout d'abord, il est maintenant certain que le comportement des verres métalliques change quelques peu avec le type de sollicitation. Zhang et al [Zha03] montrent une asymétrie de comportement dans l'alliage Zr-Cu-Al-Ni-Ti où la rupture se produit à 1,69 GPa en compression, supérieure de 7% à celui de traction (1,58 GPa). Donovan [Don88] a aussi identifié une différence de la résistance en compression et en traction de 23%, Erturk et Argon [Ert87] ont constaté la même chose sur les verres à base de Co.

Ceci étant, les données expérimentales disponibles sur une variété de compositions de verres métalliques massifs montrent que l'angle de rupture θ que fait le plan de cisaillement par rapport à l'axe de chargement varie considérablement avec le type de sollicitation et dans la plupart il dévie de l'angle de contrainte maximum de cisaillement (45°). Ces observations montrent que la rupture des BMG ne se produit pas le long du plan de cisaillement maximal. En outre, la déviation par rapport à l'angle 45° indique que la composante normale de la contrainte doit jouer un rôle important dans le processus de rupture des verres métalliques. Les observations concernant l'angle de rupture ne soutiennent pas entièrement les critères de Von Mises et de Tresca et donnent un consensus global pour les écarter dans le cas des verres métalliques. L'asymétrie du comportement et la déviation de l'angle de rupture de 45° sont plutôt bien capturées par le critère de Mohr-Coulomb qui s'écrit sous la forme:

$$\tau_y = \tau_0 - \alpha\sigma_n \quad (\text{Eq.1.11})$$

où τ_y est la contrainte de cisaillement effective, τ_0 est une constante et α est le coefficient de frottement spécifique du système qui représente, en quelque sorte, l'ampleur de la contrainte normale. Les valeurs de α obtenues dans la littérature sont entre 0 et 0.2 pour le cas de la compression et de 0.11 à 0.49 pour le cas de la traction. Les solides granulaires présentent en général des valeurs de α plus élevées (0,6-0,8 pour l'argile). L'angle de rupture θ et le coefficient α sont liés par l'équation:

$$\alpha = \cos 2\theta / \sin 2\theta \quad (\text{Eq.1.12})$$

Le critère Mohr-Coulomb trouve un bon accord avec les résultats expérimentaux. En effet, moyennant une simulation par élément fini des essais d'indentations sur un verre métallique à base de Zr, Vaindyanathan et al [Vai01] ont montré que le critère de Mohr-Coulomb est le plus approprié pour prédire l'évolution de la profondeur de pénétration (avec $\alpha \approx 0.13$). Davis et Kavesh [Dav75] ont aussi proposé l'utilisation de l'équation 1.11 pour décrire l'écoulement d'un ruban amorphe de Pd-Cu-Si avec un coefficient $\alpha = 0,045$.

Ceci étant, récemment Lowhaphandu et al [Lew02] ont proposé un critère de Mohr-Coulomb modifié incluant la pression hydrostatique quoique cette dernière semble présenter un effet limité sur la limite élastique des verres métalliques pour des niveaux de pressions usuels [Don88]. Ce critère est de la forme:

$$\tau_y = \tau_0 - \alpha \sigma_n - \beta (\sigma_1 + \sigma_2 + \sigma_3) / 2 \quad (\text{Eq.1.13})$$

où β est une constante.

En résumé, les critères de plasticité qui ne tiennent pas compte de ces facteurs (asymétrie de comportement et changement de l'angle de rupture) sont loin d'être applicables. Seulement, celui de Mohr-Coulomb peut éventuellement être pris en considération au regard de son aptitude à décrire des résultats établis jusqu'à présent sur l'écoulement plastique des verres métalliques.

1.5.4. Modèles microscopiques de déformation hétérogène: formation de bandes de glissement

Plusieurs modèles microscopiques ont été proposés pour expliquer le mécanisme élémentaire de déformation plastique des métaux amorphes. Les plus cités sont celui de Spaepen basé sur le concept de volume libre [Spa77] et d'Argon [Arg79] basé sur le mécanisme élémentaire de 'Transformation de Zone de Cisaillement'. On se propose de passer en revue leurs principes de bases.

1.5.4.1. Modèle basé sur le concept de 'volume libre'

Ce modèle est basé sur le concept de 'volume libre' introduit par Turnbull et Cohen [Tur58, 61, 70, Coh59] pour décrire la diffusion atomique dans les structures amorphes (liquides et verres). D'après ces auteurs, la diffusion se produit suite à une redistribution de volume libre (défini dans la section 1.2.3). Le coefficient de diffusion moyen, D , peut s'exprimer [Coh59]:

$$D = \int_{v^*}^{\infty} D(v)p(v)dv \quad (\text{Eq.1.14})$$

où $D(v)$ est une fonction représentant la contribution d'un volume libre v à la diffusion, $p(v)$ est la probabilité de trouver un volume libre entre v et $v+dv$ (distribution statistique de volume libre) et v^* est un seuil critique de taille de volume libre. Pour un système de sphères dures, $p(v)$ est égale à: [Coh59]

$$p(v) = \left(\frac{\delta}{v_f}\right) \exp\left(-\frac{\delta \cdot v}{v_f}\right) \quad (\text{Eq.1.15})$$

Dans cette équation, v_f est le volume libre moyen par atome et δ (entre 0.5 et 1) est un facteur géométrique pour corriger le chevauchement entre les sites de volume libre. Par suite, la probabilité pour qu'un atome quelconque ait autour de lui un volume libre supérieure à la valeur critique, v^* , est:

$$p(v^*) = \int_{v^*}^{\infty} p(v)dv = \exp\left(-\frac{\delta \cdot v^*}{v_f}\right) = C_i \text{ (représente aussi une concentration de défaut)} \quad (\text{Eq.1.16})$$

Spaepen [Spa77] a employé le concept de sauts atomiques dans des 'sites potentiels' pour proposer un mécanisme microscopique de déformation où le volume libre est pris comme un

paramètre d'ordre. Le site potentiel est une région où le volume libre est supérieur à une valeur critique v^* (volume effectif d'une sphère dure d'un atome). D'après Spaepen, suite à une sollicitation donnée (thermique, mécanique) l'écoulement se produit suite à un nombre de sauts atomiques individuels et pour qu'un atome puisse faire un saut, il doit avoir suffisamment de vide dans son voisinage. Cependant, pour que ce saut se produise, une énergie d'activation ΔG^m est nécessaire. Dans l'absence d'une force extérieure appliquée, cette énergie ne peut être obtenue que par fluctuation thermique. Du moment où cette sollicitation est isotrope, le nombre de sauts est le même dans toutes directions. Néanmoins, lorsqu'une contrainte de cisaillement est appliquée, le saut atomique sera plutôt favorisé dans la direction de la force appliquée. Ainsi, le nombre de sauts franchissant la barrière de potentiel vers le sens de l'effort sera supérieur à celui vers le sens opposé. Cela donne un flux net d'atomes vers le sens de la force appliquée et forme le mécanisme élémentaire d'écoulement. Les composantes de ce mécanisme sont illustrées dans la figure 1.16.

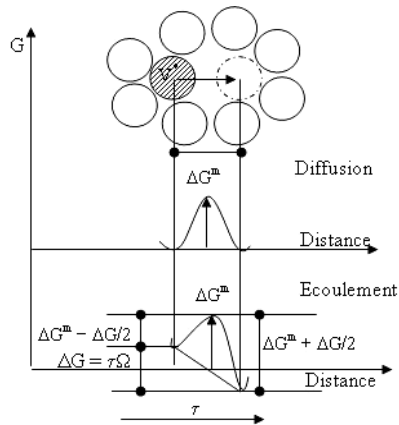


Fig. 1.16. Illustration du mécanisme élémentaire de la diffusion et de l'écoulement plastique tel qu'il est proposé par Spaepen [Spa77].

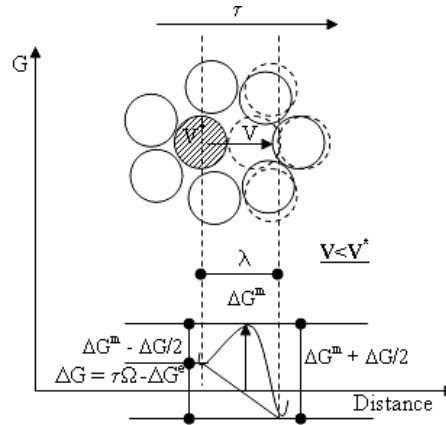


Fig.1.17. Schéma illustratif de création de volume libre [Spa77].

Quantitativement, quand le saut d'atomes ne se fait pas d'une manière coopérative (c.à.d. seulement une fraction d'atomes participent aux sauts), la vitesse de déformation en cisaillement, $d\gamma/dt$, sera égale au produit: (fraction de sites potentiels de sauts)*(le nombre de sauts nets par seconde dans la direction de la force dans ces sites). La fraction de sites potentiels est calculée par la théorie de 'volume libre' (Eq. 1.16). Spaepen introduit un facteur Δf qui représente la fraction de volume de l'échantillon dans laquelle les sites potentiels de sauts puissent exister ($\Delta f = 1$ pour un écoulement homogène, $\Delta f \ll 1$ pour l'écoulement hétérogène). Lorsqu'une contrainte de cisaillement τ est appliquée, elle exerce une force τa

sur l'atome où 'a' est l'aire projetée de l'atome sur le plan de cisaillement. Quand cet atome fait un saut de longueur λ , le travail développé est égale à $\tau a x \lambda$. Par ailleurs, puisque λ est pratiquement égale à un diamètre atomique, le travail développé est $\tau x \Omega$ où Ω est le volume atomique. L'énergie libre d'un atome après un saut va diminuer donc d'une quantité $\Delta G = \tau x \Omega$. Le nombre net de sauts par seconde peut être calculé comme étant la différence entre un flux vers le sens de l'effort, à travers une barrière de $\Delta G^m - \Delta G/2$, et un flux opposé à travers une barrière de $\Delta G^m + \Delta G/2$. Le nombre net de sauts vers le sens de l'effort par seconde et par sites potentiels de sauts est donné par [Spa77]:

$$f \cdot [\exp(-\frac{\Delta G^m - \tau \Omega / 2}{k_B T}) - \exp(-\frac{\Delta G^m + \tau \Omega / 2}{k_B T})] \quad (\text{Eq.1.17})$$

où f est la fréquence de vibration atomique (fréquence de Debye), k_B est la constante de Boltzman et T est la température absolue (en °K). Soit finalement l'équation générale de l'écoulement proposée par Spaepen:

$$\frac{\partial \gamma}{\partial t} = 2f \cdot \Delta f \cdot \exp(-\frac{\delta \cdot v^*}{v_f}) \sinh(\frac{\tau \Omega}{2k_B T}) \exp(-\frac{\Delta G^m}{k_B T}) \quad (\text{Eq.1.18})$$

A des niveaux de contraintes faibles ($\tau \Omega \ll 2k_B T$, $2 \sinh(\tau \Omega / 2k_B T) \approx \tau \Omega / k_B T$) et pour une déformation homogène ($\Delta f = 1$), l'équation 1.18 conduit à un comportement visqueux de type Newtonien où la viscosité est exprimée par:

$$\eta = \frac{\tau}{(\partial \gamma / \partial t)} = \frac{k_B T}{f \cdot \Omega} \exp(\frac{\delta \cdot v^*}{v_f}) \exp(\frac{\Delta G^m}{k_B T}) = \eta_0 \exp(\frac{\delta \cdot v^*}{v_f}) \exp(\frac{\Delta G^m}{k_B T}) \quad (\text{Eq.1.19})$$

où $\eta_0 = k_B T / f \cdot \Omega$. Cette équation à la particularité d'introduire un terme d'activation ($\exp(\Delta G^m / k_B T)$) par rapport à l'expression de la viscosité introduite par Doolittle (Eq.1.5, section 1.2.3).

Le coefficient de diffusion est défini par: $D = (1/6) \Gamma \lambda^2$ où Γ est la fréquence de sauts atomique. Une même analyse que celle faite pour le processus d'écoulement donne une expression du coefficient de diffusion de la forme [Spa77]:

$$D = \frac{1}{6} \cdot f \cdot \lambda^2 \exp\left(-\frac{\delta \cdot v^*}{v_f}\right) \exp\left(-\frac{\Delta G^m}{k_B T}\right) \quad (\text{Eq.1.20})$$

Ainsi, l'équation de Stokes-Einstein aura la forme suivante:

$$D \cdot \eta = k_B T / 6(\Omega / \lambda^2) \quad (\text{Eq.1.21})$$

Spaepen a montré aussi qu'il est encore possible d'expliquer le phénomène d'adoucissement enregistré au niveau des bandes de glissement. Il associe ce phénomène à une compétition entre deux processus: le cisaillement qui conduit à un désordre local et création de volume libre (v_f) et la diffusion conduisant à un processus de relaxation et annihilation de v_f .

Création de volume libre

Du moment où il y a une diminution de la viscosité dans les bandes de glissement au cours de l'écoulement hétérogène, cela veut dire que le volume libre dans ces bandes doit augmenter selon l'équation 1.19. Spaepen propose un mécanisme de création de v_f piloté par une contrainte τ . Il est illustré dans la figure 1.17. À des contraintes suffisamment élevées, un atome de volume v^* peut être serré contre son voisinage immédiat (atomes) et prend une nouvelle position. Par conséquent, une quantité de volume libre supplémentaire va être créée (voir figure 1.17). L'énergie nécessaire pour serrer un atome de volume v^* dans un vide de volume $v < v^*$ peut être estimée par l'énergie élastique de distorsion nécessaire pour serrer une sphère de volume v^* dans un vide sphérique de volume v d'une matrice du même matériau [Esh56a]. Elle est estimée égale à:

$$\Delta G^e = (S/v) (v^* - v)^2 \quad (\text{Eq.1.20})$$

où $S = (2/3) \mu (1+\nu)/(1-\nu)$, μ est le module de cisaillement et ν est le coefficient de Poisson. Si un atome fait un saut à travers la barrière d'activation dans la direction de cisaillement, son énergie libre sera diminuée par le terme de dérivation $\tau\Omega$, mais elle est augmentée aussi par l'énergie de distorsion élastique ΔG^e . Le bilan de l'énergie libre pour la création de volume libre est donc:

$$\Delta G = \tau\Omega - (S/v) (v^* - v)^2 \quad (\text{Eq.1.21})$$

La quantité de volume libre créée par seconde est égale à: $\Delta^+ v_f = \int_{v_m}^{v^*} d(\Delta^+ v_f)$ où $d(\Delta^+ v_f)$ est la quantité de volume libre créée suite à un serrage d'un vide de volume entre v et $v+dv$, v_m correspond au vide minimal permettant l'insertion d'un atome (correspond à $\Delta G = 0$). $d(\Delta^+ v_f)$ est le produit de trois éléments: i) nombre de sites potentiels, ii) nombre de sauts nets par seconde dans la direction de la force dans ces sites et iii) quantité de volume libre créée par saut. Chaque élément est calculé dans la référence [Spa77] et l'expression finale du taux de création de volume libre est donnée par:

$$\Delta^+ v_f = f \cdot \frac{2kT}{S} \frac{\delta \cdot v^*}{v_f} \cdot \left[\cosh \left(\frac{\tau \Omega}{2k_B T} \right) - 1 \right] \exp \left(-\frac{\delta \cdot v^*}{v_f} \right) \cdot \exp \left(-\frac{\Delta G^m}{k_B T} \right) \quad (\text{Eq.1.22})$$

Annihilation de volume libre

En compétition avec la création de volume libre, un processus de relaxation pourrait avoir lieu. Il tend à annihiler le volume libre généré et restore le système à son état structural initial. Ce processus consiste en une série de sauts diffusifs que Spaepen l'estime d'un nombre de n_D , entre 1 et 10. Son estimation est basée sur des observations obtenues à partir du modèle dynamique bidimensionnel de sphères dures de Turnbull et Cormia [Tur60]. En effet, dans les amorphes, contrairement aux systèmes cristallins, les 'cavités' sont instables et peuvent être annihilées par un nombre limité de sauts diffusifs.

La quantité de volume libre annihilée par seconde est égale, toujours d'après Spaepen, à: $\Delta^- v_f = (\text{volume libre annihilé par saut}) \cdot (\text{nombre de sauts par seconde})$ et son expression finale est de la forme (les détails sont dans la référence [Spa77]):

$$\Delta^- v_f = \frac{v^*}{n_D} \cdot f \cdot \exp \left(-\frac{\delta \cdot v^*}{v_f} \right) \exp \left(-\frac{\Delta G^m}{k_B T} \right) \quad (\text{Eq.1.23})$$

Donc, le volume libre peut être créé par l'application d'une contrainte de cisaillement et annihilé par une série de sauts atomiques. La vitesse nette d'augmentation de volume libre est la différence entre 1.22 et 1.23 :

$$\frac{1}{v^*} \frac{\partial v_f}{\partial t} = f \cdot \exp \left[-\frac{\delta \cdot v^*}{v_f} - \frac{\Delta G^m}{k_B \cdot T} \right] \cdot \left\{ \frac{2\delta \cdot k_B \cdot T}{S \cdot v_f} \cdot \left(\cosh \frac{\tau \cdot \Omega}{2k_B \cdot T} - 1 \right) - \frac{1}{n_D} \right\} \quad (\text{Eq.1.24})$$

On note que le mécanisme d'écoulement tel qu'il est présenté par Spaepen est applicable pour un système monoatomique et n'inclut pas explicitement aucun effet chimique comme par exemple la nature de liaison métal-métal ou métal-métalloïde qui pourrait être incluse dans l'énergie ΔG^m .

1.5.4.2. Modèle de transformation de 'Zones de cisaillement' STZ

Argon dans son modèle suppose que l'unité fondamentale de la plasticité dans les matériaux amorphes est une petite région très fine constituée d'amas de 10-50 atomes, contenus dans une 'poche de volume libre', qui se réorganisent spontanément et d'une manière coopérative sous l'action d'une contrainte de cisaillement appliquée pour s'accommoder à la déformation imposée. Ce mécanisme crée une petite unité de plasticité généralement appelée 'zone de cisaillement'. Basé sur ce mécanisme, Argon [Arg79] dérive une expression de la déformation plastique de même forme que celle proposée par Spaepen, soit:

$$\frac{\partial \gamma}{\partial t} = \alpha \cdot \gamma_0 v_G \cdot \exp\left(-\beta \cdot A \frac{T_g}{T}\right) \sinh\left(\frac{\sigma}{\tau}\right) \left(\frac{T_g}{T}\right) \left(\frac{\tau}{\mu} \cdot A\right) \quad (\text{Eq. 1.25})$$

où $\beta = [\gamma_0(7-5\nu)]/30(1-\nu) + (\tau/\mu)$, $A = (\mu\gamma_0\Omega_f/(k_B T_g))$, σ est la contrainte appliquée, τ est la contrainte théorique de limite de cisaillement, α est une constante numérique (de l'ordre de l'unité) qui représente la fraction volumique des unités d'écoulement contribuant à la déformation plastique, v_G est la fréquence de vibration, γ_0 est la déformation locale produite par STZ de volume Ω_f , ν est le coefficient de Poisson et μ est le module de cisaillement. Un schéma bidimensionnel est donné dans la figure 1.18 [Arg79] qui montre comment une STZ peut s'adapter à un incrément de déformation en cisaillement. L'opération d'une STZ crée une distorsion localisée du matériau environnant et lorsque les STZ se multiplient sous contrainte et se connectent elles déclenchent la formation auto-catalytique de larges bandes de cisaillement. Ensuite, de petites cavités de taille nanométrique commencent à apparaître dans ces bandes et coalescent petit à petit pour former des fissures qui à leur tour se propagent et produisent la rupture du matériau. La théorie de STZ a montré une bonne capacité à décrire la déformation des verres métalliques. Récemment, Lund et Schuh [Sch03a, Lun03, 04] ont montré que cette théorie constitue un appui fort pour le critère de Mohr-Coulomb. En effet, en conduisant une simulation atomique sur une structure de $\text{Cu}_{50}\text{Zr}_{50}$ composée de quelques milliers d'atomes, ces auteurs montrent que la composante normale σ_n et tangentielle τ_T de la

contrainte appliquée sont liées par une équation du même type que celui de Mohr-Coulomb avec $\alpha=0,123$.

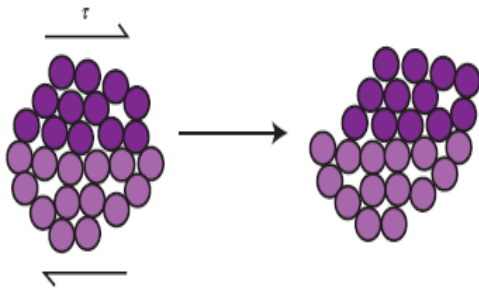


Figure 1. 18. Représentation bidimensionnelle d'une 'Transformation de Zone de Cisaillement' dans un matériau amorphe. Un déplacement d'une zone de cisaillement se produit sous l'effet d'une contrainte τ .

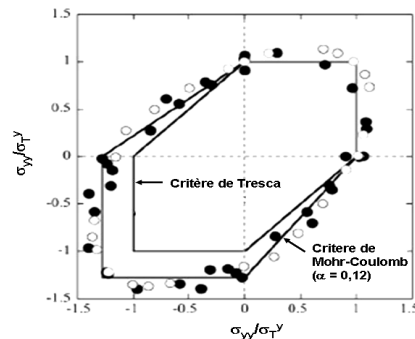


Figure.1. 19: simulation de la surface d'écoulement sous un état de contrainte plane ($\sigma_{zz}=0$) d'un (●) amorphe Cu-Zr et (○) un polymère obtenu à partir de l'analyse élémentaire de STZ. Les données obtenues à partir du critère de plasticité de Mohr-Coulomb ($\alpha=0,123$) et de Tresca sont encore présentées pour comparaison. σ_{xx} , σ_{yy} sont les contraintes principales à la limite d'écoulement, déduites à partir des essais mécaniques multiaxiaux simulés. Elles sont normalisées par la limite d'écoulement en traction pure, σ_T [Lun04].

Le plus intéressant dans ce travail est de pouvoir déduire l'asymétrie de comportement entre la traction et la compression ($\approx 25\%$). Ceci est bien visible dans la carte de surface biaxiale d'écoulement dans un état de contrainte plane, tirée de leurs travaux (figure 1. 19). L'excellent accord mutuel entre le critère de Mohr-Coulomb, la théorie de STZ et les données de simulation fournissent une bonne lucidité du processus dominé par la STZ et une base physique forte pour le critère de plasticité de Mohr-Coulomb dans les verres métalliques.

1.5.5. Déformation homogène à haute température: Domaine de fluage

À des températures élevées ($>0.8T_g$) et aux faibles vitesses de déformation, les verres métalliques peuvent être déformés d'une façon homogène. Ils montrent une quantité considérable de déformation non élastique sans présence de bandes de cisaillement. Ils présentent, suivant la température d'essai, un comportement visco élastoplastique ou visqueux de type Newtonien. La figure 1.20 (a) montre une évolution du comportement d'un alliage amorphe ZrTiCuNiBe avec la température d'essai. La vitesse de déformation utilisée dans ces essais est $10^{-1}s^{-1}$ [Lu J03].

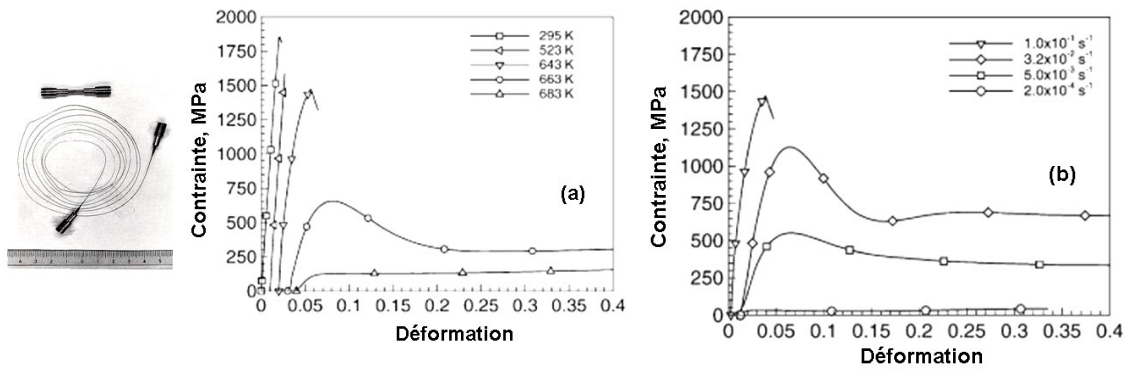


Fig. 1.20. (a) Variation du comportement en déformation avec la température d'essais pour un alliage métallique massif ZrTiCuNiBe, (b) effet de la vitesse de déformation à une température $T = 643 \text{ K}$ ($T_g = 623 \text{ °K}$) [Lu J03].

Dans le régime homogène, la limite élastique diminue et l'élongation augmente avec la température jusqu'à 800% [Chu03]. L'allure de la déformation homogène passe par un maximum de contrainte σ_{\max} suivi d'un régime d'écoulement stable à une contrainte σ_s . Ce phénomène de dépassement ou 'overshoot' est mesuré par la différence $\Delta\sigma = \sigma_{\max} - \sigma_s$. Inoue [Ino99] montre que $\Delta\sigma$ diminue pour une température d'essai élevée et pour une vitesse de déformation faible.

Effet de la vitesse de déformation.

L'effet le plus marquant dans le domaine de déformation homogène est celui de la vitesse de déformation, surtout dans la gamme de température du liquide surfondu. Plusieurs études montrent que, suivant la vitesse de déformation imposée, le comportement de déformation dans cette région peut être Newtonien visqueux ou non-Newtonien (voir figure 1.20 (b)). À des vitesses de déformation élevées, l'écoulement plastique devient non-Newtonien; c.-à-d $m \neq 1$ dans l'équation $d\varepsilon/dt = k\sigma^m$ où $d\varepsilon/dt$ est la vitesse de déformation, σ est la contrainte d'écoulement et k est une constante. La vitesse de déformation spécifique pour cette transition dépend de la température d'essai. Cette transition aura lieu à des vitesses de plus en plus faibles pour des températures plus réduites. Certains auteurs attribuent ce comportement non Newtonien à la formation de nanocristallites induite par déformation à haute température [Nie01, Blé04].

1.6. Composites à base de matrice métallique amorphe: BMG-Composite

Le comportement quasi-fragile en déformation des verres métalliques, impliquant également une baisse de ténacité, est la première barrière pour l'usage de BMG dans des applications porteuses. De plus, du moment où le mécanisme de déformation plastique dans les verres métalliques est décrit par la génération et la propagation des bandes de glissement, l'idée d'introduire une seconde phase affectant leur formation et leur propagation constitue une stratégie globale pour la ductilisation des verres métalliques. L'objectif est de délocaliser la déformation plastique d'un nombre limité de bandes de glissement vers un plus grand volume de matière de BMG et éviter l'adoucissement structural et la localisation de la déformation.

Dans cette optique, des études intensives sont focalisées sur la préparation des composites par dispersion des particules cristallines dans la matrice amorphe menant à l'émergence d'une série de composites à base de matrice amorphe, utilisant une variété de secondes phases [Hay00, Con98,99]. Deux types de composites sont à distinguer: ceux dits 'in-situ' dans lesquels la phase cristalline est introduite par dévitrification partielle [Joh96, Dog97]. La précipitation de phases métalliques dendritiques de différentes natures a été faite aussi par trempe contrôlée du liquide. La cristallisation partielle peut également être produite aussi par un recuit à partir de l'état amorphe [Fan00]. Les composites fabriqués en 'in-situ' ont l'avantage d'une microstructure fine de la phase cristalline mais celle-ci est sensible aux conditions de traitement et les phases formées restent spécifiques aux compositions particulières de l'alliage amorphe.

Dans le deuxième type de composites dit 'ex-situ' la phase de renforcement (fibres de tungstène et/ou d'acier, particules de W, WT, Ta ou de SiC) est physiquement ajoutée à l'alliage amorphisable avant la trempe. Cette méthode permet de choisir l'élément de renforcement convenable [Kat97]. Toutefois, la présence d'une deuxième phase cristalline dans le liquide à une température de traitement relativement élevée peut induire des processus de dissolution ou des réactions chimiques à l'interface solide/liquide. Ceci peut provoquer une légère modification de la composition qui, alternativement, peut détériorer la capacité de formation de verre (GFA). La microstructure des composites produite en 'ex-situ' n'est pas fine et la taille de particules ajoutées est relativement grande (de l'ordre de quelques μm).

Ces composites peuvent montrer une amélioration significative de la ductilité se traduisant par des déformations plastiques importantes. L'analyse de leurs comportements montre qu'ils dépendent de la méthode par laquelle ont été élaborés, soit d'un certain nombre de paramètres structuraux tel que la taille, la morphologie, la nature et la distribution des cristaux de seconde phase. En général, les cristaux présents dans l'alliage amorphe peuvent agir comme des sources pour la formation de bandes multiples de cisaillement et en même temps comme des obstacles à leur propagation. Certaines de ces secondes phases peuvent mener aussi à des effets imprévus et parfois néfastes sur d'autres propriétés mécaniques telles qu'une diminution de la limite élastique [Szu01], de la résistance à la fatigue [Rao94] et un changement du mode de rupture (fragilisation). A partir de là, une étude approfondie paraît nécessaire afin d'expliquer l'impact de chaque paramètre structural sur le comportement mécanique et le mécanisme de déformation plastique des composites à base de BMG. Ce sujet sera traité dans la dernière partie de notre travail expérimental.

Chapitre 2

Techniques Expérimentales

2.1. Introduction	39
2.2. Techniques d'élaboration	39
2.2.1. Injection de pré-alliage dans un moule de cuivre: élaboration de massifs	40
2.2.2. Injection du pré-alliage sur une roue en cuivre: élaboration de rubans	42
2.3. Techniques de caractérisation mécanique	43
2.3.1. Essai de compression	43
2.3.2. Essai de micro/nanoindentations statiques et instrumentées	43
2.4. Techniques de caractérisations structurales	45
2.4.1. Diffraction des rayons-X classique en réflexion	45
2.4.2. Diffraction-X en transmission par rayonnement synchrotron.	46
2.4.3. Microscopie électronique à balayage (MEB)	49
2.4.4. Microscopie électronique à transmission (TEM)	49
2.4.5. Microscopie à force atomique (AFM)	50

2.1. Introduction

Notre travail expérimental passe essentiellement par trois étapes. La première consiste à l'élaboration des verres métalliques de différentes compositions et sous différentes formes ainsi que leurs composites. Ensuite, nous sélectionnons et préparons des échantillons pour des caractérisations mécaniques in-situ et ex-situ moyennant plusieurs essais mécaniques complémentaires. Enfin, nous procédons par des analyses structurales moyennant des techniques de caractérisation structurale puissantes afin de déterminer la corrélation entre la microstructure (et son évolution) et le comportement mécanique macroscopique observé.

On se propose de présenter dans ce chapitre les différentes techniques expérimentales que nous avons utilisé pour chaque étape. Nous commençons par présenter les méthodes d'élaboration utilisées. Ensuite, nous abordons les différents types d'essais mécaniques entrepris. Enfin, nous introduisons les techniques de caractérisation structurale utilisées.

2.2. Techniques d'élaboration

La majorité de nos échantillons a été élaboré au sein de laboratoire de thermodynamique et physico-chimie métallurgique à Grenoble. Différentes compositions ont été préparées, à base Zr, Fe, Cu, Pd... Etc. Les méthodes d'élaboration des verres métalliques sont très diverses et font l'objet de plusieurs travaux (voir par exemple la thèse faite au sein du même équipe, [Uri02]). Sans les détailler, nous présentons brièvement les principales étapes ainsi que les équipements que nous avons utilisé.

Comme nous l'avons signalé dans le chapitre bibliographie, pour produire un verre métallique massif, l'alliage doit satisfaire plusieurs critères que nous rappelons brièvement; une forte viscosité de liquide en équilibre en conjonction avec un comportement 'fort' et un nombre élevé d'éléments dont les tailles atomiques et configurations électroniques sont différentes. Une fois la composition choisie selon ces critères, le processus d'élaboration commence par préparer l'alliage polyconstitué, celle-ci est l'étape la plus importante et détermine en grande partie la qualité du produit final. Nous commençons par choisir des éléments de haute pureté. L'élément principal de l'alliage (par exemple le Zr) pourrait être sujet d'un traitement spécifique de purification par exemple par des fusions multiples à haute température (> 2000°C) sous une atmosphère d'argon pur afin de dissoudre toutes sortes d'oxydes. Ensuite, l'ensemble d'éléments d'alliage est mélangé par fusion dans un creuset froid sous une

atmosphère d'argon pur ou sous vide secondaire ($\approx 10^{-6}$ Torr). Plusieurs cycles de fusion sont effectués pour assurer l'homogénéisation du liquide fondu. La fusion est réalisée par induction. Le système de chauffage est constitué d'un générateur de puissance, un coffret de condensateur et un inducteur. Le générateur est un CELES de 25kW de fréquence moyenne 20-80 kHz. Le coffret de condensateur permet de modifier les valeurs de capacité pour un meilleur couplage et une optimisation de la puissance du générateur. L'inducteur consiste en une spire en cuivre refroidie par une circulation interne d'eau. Le nombre de tours et le diamètre de la spire influent sur le couplage, en fonction des propriétés électriques de l'alliage à fondre.

Nous disposons aussi d'un appareil pour l'élaboration du pré-alliage par fusion à l'arc qui a l'avantage d'atteindre des températures élevées (jusqu'à 4000°C) permettant de fondre des éléments de hauts points de fusion. Les photos de la figure 2.1 montrent les deux dispositifs dans les quels est réalisée la pré-fusion (ou préparation) de nos alliages.

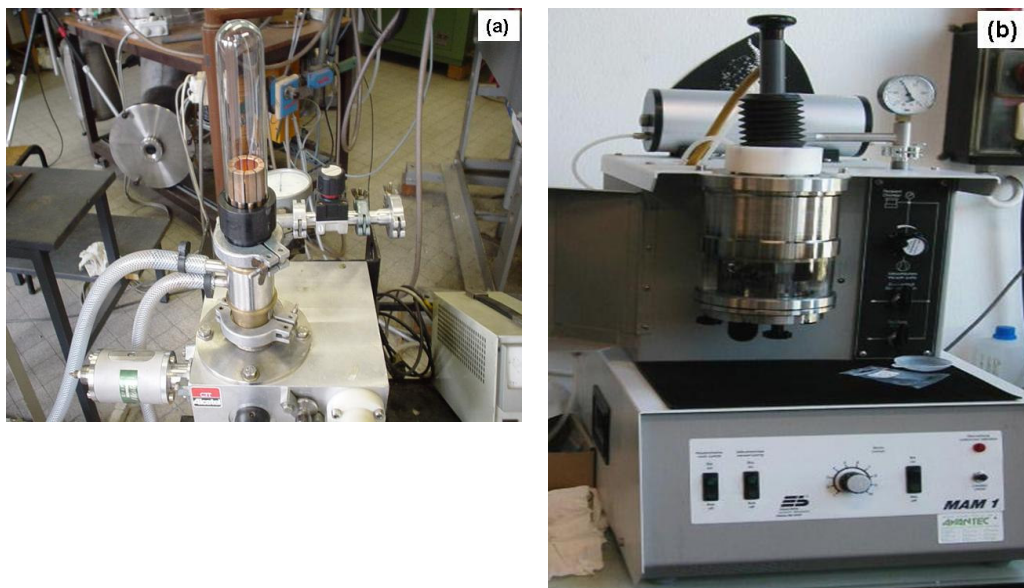


Fig.2.1. (a) Creuset froid et (b) chambre pour fusion à l'arc utilisés pour la préparation de l'alliage

2.2.1. Injection de pré-alliage dans un moule de cuivre: élaboration de massifs

Nous avons élaboré des verres métalliques massifs par la technique conventionnelle de coulée dans un moule de cuivre. Le liquide est injecté à l'aide d'une surpression de gaz d'éjection. Pour satisfaire la condition d'une vitesse de refroidissement critique de vitrification, le moule

pourrait être refroidi par une circulation d'eau ou d'azote liquide. Pour certains alliages (de forte GFA), la masse du moule de cuivre est suffisante pour refroidir rapidement le liquide par transfert thermique. La vitesse de refroidissement atteinte est de l'ordre de 100K/s. La pression d'éjection et la température du liquide (liée directement à la viscosité) à couler sont des paramètres essentiels dans le processus d'élaboration; par exemple une température élevée du liquide ($T \gg T_f$) permet un bon remplissage du moule par le métal liquide mais rend difficile l'évacuation rapide de la chaleur. Par contre, si la température de coulée est relativement basse ($\approx T_f$), le liquide devient trop visqueux pour se répartir dans tout le moule et assurer un bon contact thermique. Nous utilisons généralement une température de coulée de l'ordre de $T_f + 50$ à 100°C .

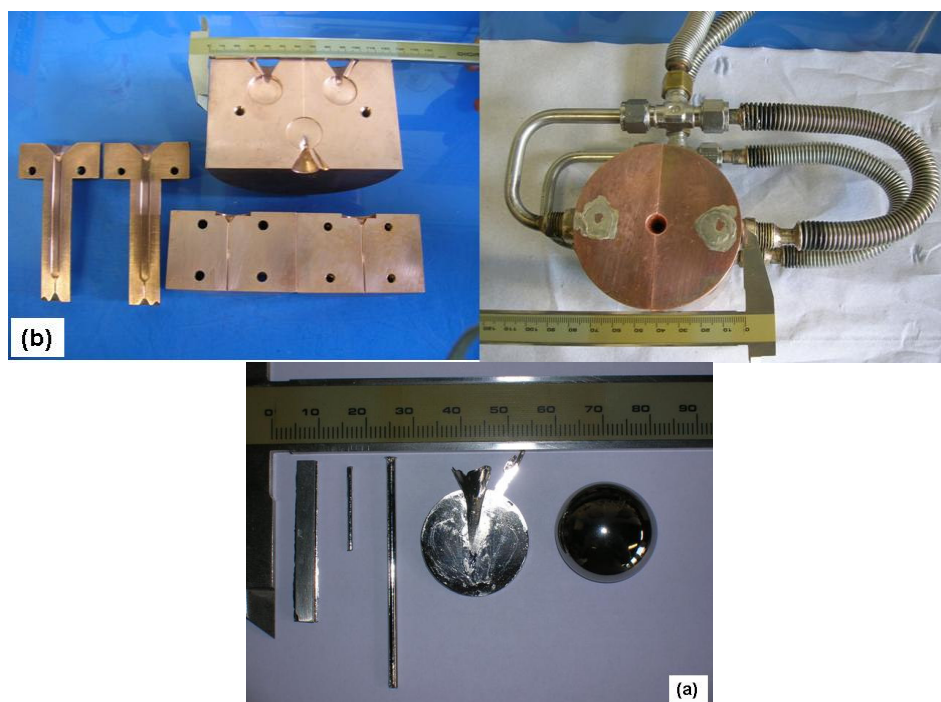


Fig. 2. 2. (a) échantillons de verres métalliques massifs sous formes d'aiguilles, cylindres, barres ou disques obtenus à partir du lingot de pré-fusion (présenté aussi dans 2(a)) par la coulée dans des moules de différentes formes de lingotières (b).

Nous avons utilisé différentes formes de lingotières pour produire des échantillons de verres métalliques massifs. Nous obtenons des échantillons en forme d'aiguilles, de cylindres, de disques, de plaques. Etc. La figure 2.2 présente des photos de lingotières utilisées dans notre laboratoire (fabriquées par A. Le Moulek, chef d'atelier de l'ENSEEG) et quelques produits de verres métalliques massifs obtenus.

2.2.2. Injection du pré-alliage sur une roue en cuivre: élaboration de rubans.

L'élaboration des rubans est effectuée en utilisant un procédé de jet libre (melt spinning). Il consiste à éjecter l'alliage fondu sur la surface externe d'une roue en cuivre tournant à grande vitesse. La vitesse de refroidissement atteinte par cette technique est de l'ordre de 10^5 à 10^6 K/s. L'alliage est fondu dans un creuset, puis éjecté à travers une buse de 0,3 à 1mm de diamètre avec une pression de 300 à 600 mbar (suivant la nature de l'alliage). Le jet liquide forme, au contact avec la surface de la roue, une couche rapidement solidifiée qui se détache en forme de ruban éjecté par force centrifuge comme le montre le schéma représentatif de la figure 2.3. Ce procédé d'usage très répandu permet d'obtenir des rubans d'épaisseur de l'ordre de 20 à 150 μm et de largeur de 1 à 2,5 mm. Toutefois, pour obtenir des rubans plus larges, nous avons utilisé la technique d'écoulement planaire (Plannar-flow casting) similaire au 'melt spinning'. Elle consiste à utiliser une buse de fonte rectangulaire de quelques dixièmes de mm d'épaisseur et de largeur pouvant atteindre 5mm. Dans ce cas, la distance buse-roue doit être faible (inférieure à 1mm) afin d'assurer une coulée continue et uniforme et d'éviter l'instabilité du jet liquide.

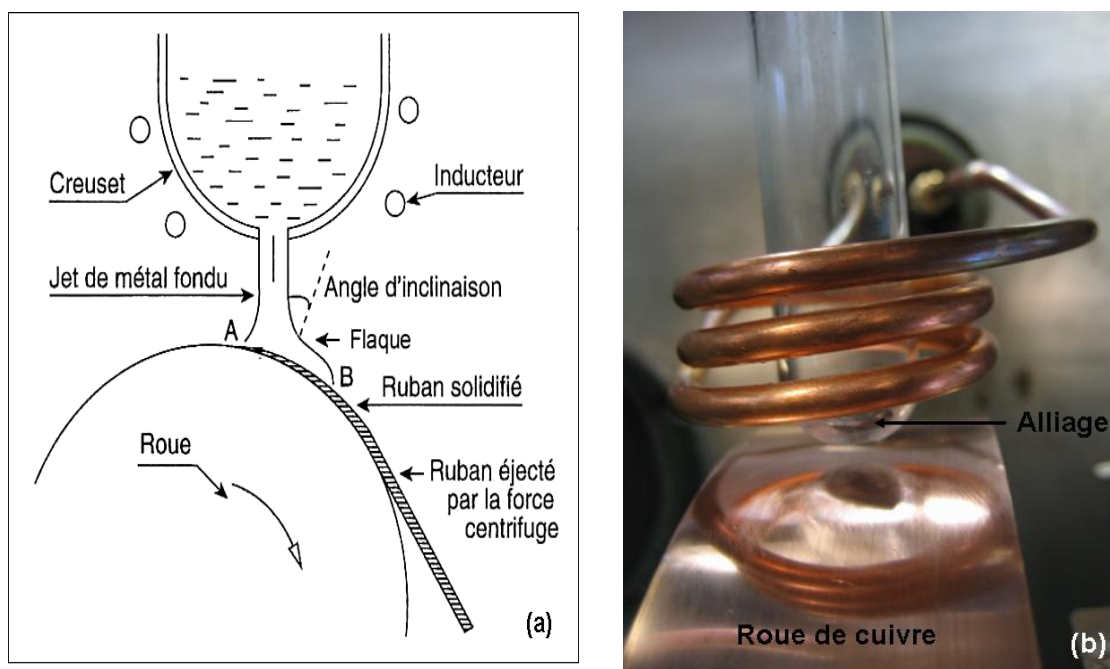


Fig.2.3. (a) Schéma de principe de la technique de melt-spinning; (b) photo du dispositif expérimental de formation de rubans.

Nous notons que l'optimisation des caractéristiques du ruban (ou du massif) passe par un compromis complexe entre plusieurs paramètres expérimentaux; température de l'alliage fondu, viscosité du métal liquide, surpression d'éjection, diamètre de la buse, distance buse-roue, l'angle d'inclinaison du jet, l'atmosphère de coulée, vitesse de rotation de la roue Etc...

2.3. Techniques de caractérisation mécanique

2.3.1. Essai de compression

Les essais de compression ont été réalisés à l'Université de Technologie de Darmstadt dans le cadre d'une collaboration avec le département de matériaux et sciences de la terre et du projet européen RTN- «Ductile BMG- Composite».

Nous obtenons une mesure de la courbe contrainte σ - déformation ε à l'ambiante à l'aide d'une machine hydraulique de type Schenck pilotée par un ordinateur, oeuvrant sous un chargement quasi-statique. La vitesse de déformation utilisée est de l'ordre de $8.10^{-4} s^{-1}$.

Des échantillons de verres métalliques et de BMG-composite, de formes cylindriques et rectangulaires, ont été découpés et préparés pour satisfaire la norme prédite pour les essais de compression conventionnels. La longueur de l'éprouvette est égale à deux fois son diamètre si elle est de forme cylindrique, deux fois sa diagonale si elle est de forme rectangulaire. Les faces sont soigneusement polies et parfaitement parallèles, particulièrement celles qui sont perpendiculaires à l'axe de la contrainte appliquée.

Les propriétés mécaniques telles que le module Young, la limite élastique, la contrainte à la rupture, la déformation élastique et plastique et la déformation à la rupture sont directement extraites de la courbe conventionnelle de compression après calibrage de la machine.

Nous notons que les essais de compression ont été privilégiés aux essais de traction à cause de leurs simplicités surtout au niveau de la préparation des éprouvettes.

2.3.2. Essais de micro/nanoindentations statiques et instrumentées.

Nous avons réalisé des essais d'indentations statiques pour accéder rapidement aux propriétés mécaniques de dureté. L'essai de dureté, réalisé sur une machine Shimadzu, est de type Vickers avec un indenteur en diamant de forme pyramidale.

Les essais d'indentations instrumentées ont été réalisés à l'Université de Technologie de Troyes suite à une collaboration avec le laboratoire LASMIS. Ces essais nous permettent de

déterminer diverses propriétés mécaniques sans avoir besoin d'un grand volume de matière. Ils sont très pratiques pour le cas de rubans ou de massifs dont les dimensions ne permettent pas l'usinage des éprouvettes pour des essais mécaniques macroscopiques. Son inconvénient réside dans le fait qu'on sollicite seulement un volume réduit du métal qui peut ne pas être représentatif du comportement global du matériau surtout si ce dernier présente une forte anisotropie. Ce problème ne se pose pas pour les verres métalliques à cause de leur isotropie et homogénéité structurale.

L'indentation instrumentée consiste à enregistrer à la fois la charge F et la profondeur h au cours du processus d'indentations (chargement et déchargement). Les données de F - h offrent, en les associant à des modélisations fines, la possibilité de remonter au comportement élasto-plastique du matériau sur une large gamme d'échelle (nano, micro et macro). La courbe typique de charge-déplacement obtenu après un cycle complet de chargement et déchargement est présentée schématiquement dans la figure 2.4.

Les deux propriétés fréquemment mesurées à partir de la courbe F - h sont le module Young E et la dureté H . Les méthodes de dépouillement de telles courbes sont nombreuses et bien abordées dans la littérature [Zen01, Oli92, Phar92]. La démarche classique consiste à exploiter la réponse de début de déchargement qui correspond à une relaxation élastique. On se contente traditionnellement d'une mesure de la raideur apparente S à partir de la courbe de déchargement et de la relier au module d'élasticité du matériau par un modèle de contact élastique.

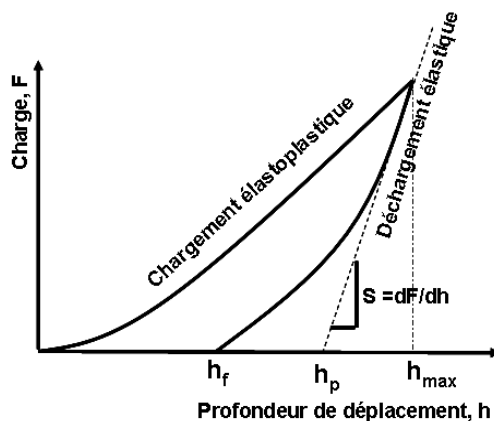


Fig. 2.4. Schéma d'un diagramme typique d'indentations instrumentées ; h_{max} est la profondeur maximale, h_p est l'extrapolation de la pente du retour élastique et h_f est la profondeur finale lorsque la charge est complètement relâchée.

Le modèle le plus utilisé est celui de Oliver et Pharr [Oli92] qui supposent que le début de décharge est de nature élastique et que durant ce chargement, la surface de contact entre l'indenteur et l'échantillon demeure constante. Ils dérivent une expression analytique simple reliant la pente S au module Young réduit E_r par l'équation:

$$S = dF/dh = (2 \cdot A^{1/2} \cdot E_r) / \pi^{1/2} \quad (\text{Eq.2.1})$$

où le module E_r est donné par:

$$1/E_r = [(1-\nu^2)/E]_{\text{échantillon}} + [(1-\nu^2)/E]_{\text{indenteur}} \quad (\text{Eq.2.2})$$

Dans l'équation 2.1, 'A' est l'aire projetée du contact indenteur-échantillon. Son expression dépend de la forme de l'indenteur ($A \approx 24,5h_p^2$ pour un indenteur Berkovich ou conique, $A \approx 2\pi Rh_p$ pour un indenteur sphérique de rayon R). ν est le coefficient de Poisson. Ainsi, le module Young peut être obtenu à partir de l'équation 2.1 et 2.2. De manière habituelle, on peut dériver aussi la dureté du matériau à partir du rapport F_{\max}/A où F_{\max} est la force maximale correspondante à une profondeur h_{\max} de l'indenteur.

Ceci étant, l'incertitude constatée sur l'aire projetée, A, et l'hypothèse d'une surface de contact constante non vérifiée dans divers matériaux mettent en question la linéarité de la réponse au début de déchargement. En conséquence, de nouveaux modèles dits 'énergétiques' émergent. Ils sont fondés sur la mesure de l'énergie fournie au chargement W_c (l'aire sous la courbe de chargement) et restituée au déchargement W_d (l'aire sous la courbe de déchargement) [Ler02].

Nous avons utilisé dans nos essais de microindentations un nanoindenteur XP/MTS avec un indenteur de pointe Berkovich. Il est équipé d'un système de mesure en continu de la rigidité CSM permettant de mesurer en continu la dureté et le module Young au cours de la déformation par indentations.

2.4. Techniques de caractérisations structurales

2.4.1. Diffraction des rayons-X classique en réflexion

Nous avons utilisé cette technique pour tester la structure de nos alliages brut d'élaboration. Le principe de diffraction, basé sur la loi de Bragg ($2d\sin\theta = n\lambda$) est bien décrit dans de nombreux ouvrages et ne sera pas repris ici. Seule les caractéristiques de nos appareillages seront décrites.

Les mesures de diffraction de rayons-X ont été réalisées sur un diffractomètre du Consortium des Moyens Technologiques Communs (CMTC). Le diffractomètre utilisé est un Siemens Kristalloflex D500 équipé d'une lampe de cuivre de 1200 W (source de rayons-X) associé à un monochromateur de germanium qui permet une sélection de la raie K_{α} de Cu ($\lambda_{Cu} = 1,5406 \text{ \AA}$). Le détecteur utilisé est de type Scintillateur équipé d'un cristal NaI. Le diffractomètre est utilisé dans une géométrie de réflexion $\theta/2\theta$ ou θ/θ comme le montre la figure 2.5.

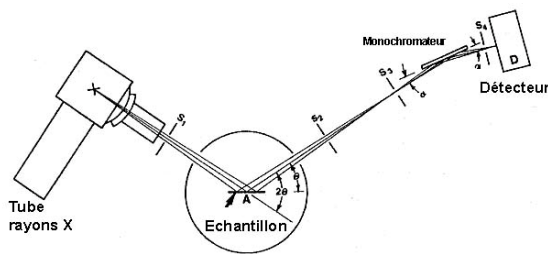


Fig.2.5. Schéma représentatif d'un diffractomètre classique.

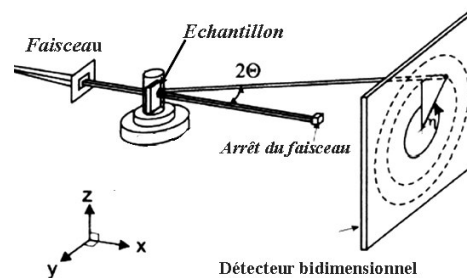


Fig. 2.6. Schéma général du dispositif de diffraction par transmission, modifié suivant les spécifications de chaque expérience.

On fixe le générateur de rayons-X et déplace le détecteur d'un angle 2θ correspond à l'angle θ du faisceau incident. Le balayage angulaire de 2θ de 20 à 100 est fait avec un pas de 0,04 degré et un temps de comptage de 4-6 secondes par pas. Nous avons également utilisé un autre diffractomètre en géométrie θ/θ , équipé d'une lampe de Fer ($\lambda = 1,9372 \text{ \AA}$) d'une puissance de 800W. Le choix du type de diffractomètre dépend de la composition de l'alliage à étudier afin de générer moins de fluorescence.

2.4.2. Diffraction-X en transmission par rayonnement synchrotron.

En traversant la matière, le faisceau de rayons-X perd une partie de son énergie par absorption et dispersion. Lorsqu'il traverse une épaisseur 'e' de la matière, l'intensité transmise de ce faisceau à travers cette épaisseur est donnée par l'équation [Bar66]:

$$I = I_0 \cdot \exp(-\mu e) \quad (\text{Eq.2.3})$$

où μ est le coefficient d'absorption linéaire, fonction de la longueur d'onde de la lumière.

Le calcul de demi-épaisseur correspondant à une diminution d'intensité de la moitié par rapport à l'intensité initiale donne:

$$e(0,5) = 0,69/\mu. \quad (\text{Eq.2.4})$$

Maintenant, si on utilise un diffractomètre Siemens fonctionnant avec un tube de cuivre et choisissons par exemple un métal comme le zirconium, l'épaisseur analysée par diffraction-X sera très faible (de l'ordre de 7,5 μm [Bar66]) et donc peut être insuffisante pour décrire la structure en profondeur de nos matériaux, surtout lorsqu'ils présentent une hétérogénéité de structure telle que la formation de couches superficielles (oxydes ou autres..).

Nous avons profité de la haute énergie du faisceau des lignes ID11 et ID15 de l'ESRF (European Synchrotron Radiation Facility) pour obtenir des spectres complets en transmission d'un échantillon d'épaisseur supérieure à 3 mm, dans un temps court (de 2 à 10s) et avec de bonnes statistiques. L'accès à ces dispositifs se fait dans le cadre des collaborations de longues durées de notre équipe avec le groupe 'Materials Science' de L'ESRF. Nous avons utilisé un faisceau d'énergie de 80 à 95 Kev, correspondant à une longueur d'onde de l'ordre de 0,13913 à 0,01307 \AA . Le monochromateur utilisé est un Silicium refroidi par l'azote liquide. Le faisceau utilisé a la forme d'un carré, de dimensions 200 μm x 200 μm et 100 μm x 100 μm (le minimum qu'on peut atteindre est 50 μm x 50 μm). Il est diffracté par l'échantillon selon la loi de Bragg avec la formation des cônes de diffraction, lesquels sont collectés sous forme d'anneaux de diffraction par un détecteur bidimensionnel, placé perpendiculairement au faisceau (une caméra CCD) et le faisceau non diffracté est bloqué par un dispositif d'arrêt de faisceau ou 'beam stop' (Figure 2.6). Après, des traitements informatiques sont effectués dont principalement:

- discrétisation du détecteur et attribution des coordonnées aux pixels du détecteur ;
- acquisition des images de diffraction enregistrées par la caméra;
- calibrage de positionnement: on utilise un échantillon de Si ou de Fe comme référence pour déterminer la distance exacte de l'échantillon par rapport au détecteur ;

- évaluation du bruit de fond (dû aux instruments) par une acquisition sans faisceau.

A la fin, on obtient un spectre de l'intensité diffractée dans l'espace des vecteurs d'onde 'q' tel que:

$$q = 4.\pi.\sin \theta/\lambda \quad (\text{Eq.2.5})$$

Des essais in-situ sous faisceau synchrotron ont été réalisés pour suivre en temps réel l'évolution de la structure de verres métalliques au cours de chauffage et de relaxation sur des échantillons avant et après déformation plastique.

2.4.2.1. Méthodes d'analyse de spectres de diffraction-X

Les spectres de diffractions obtenues sont riches en informations et leurs analyses et exploitations se relèvent d'une grande importance pour toutes études qualitatives et quantitatives de la taille des grains (échelle nanométrique) et de l'espacement interatomique etc. Les halos observés peuvent être exploités pour déterminer la structure à l'échelle atomique et l'arrangement de l'ordre local à l'aide de la fonction de distribution radiale correspondante.

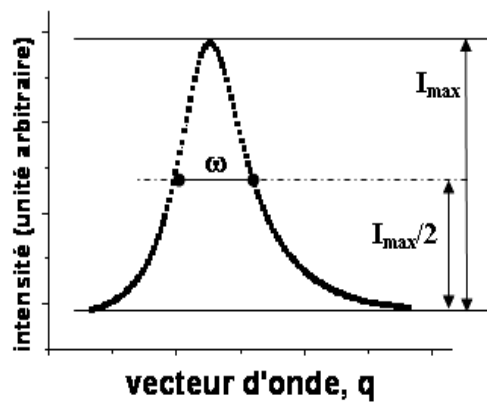


Fig. 2.7. Paramètres d'un spectre de diffraction de rayons-x

L'analyse des spectres de diffraction-X passe généralement par l'exploitation des paramètres suivants:

- formes et intensités des pics de Bragg ou des halos amorphes ;
- position angulaire ou vectorielle des pics ou des halos ;
- largeur à mi-hauteur ω ;
- intensité intégrale définie par l'aire du pic, $\int I(q) dq$;
- largeur intégrale du pic définie par: $\beta = (\int I(q) dq) / I_{\max}$, I_{\max} est l'intensité maximale du pic de diffraction. La figure 2.7 illustre les différents paramètres qui définissent le profil d'un pic de diffraction.

Généralement, le spectre de diffraction sera rapproché à une fonction qui s'ajuste bien à son profil. On distingue habituellement quatre fonctions les plus utilisées sont; Lorentz, Gauss, Voigt et Pseudo-voigt. On attribue la position d'un pic à la distance inter-réticulaire des plans réflecteurs pour les matériaux cristallins et à l'espacement atomique dans l'arrangement local (à courte distance) des structures amorphes. Cependant, sa forme (aire, élargissement) est liée à la taille du domaine cohérent (grains) et à la déformation élastique ou distorsion du réseau.

2.4.3. Microscopie électronique à balayage (MEB)

Nous avons employé cette technique pour examiner nos échantillons après déformation par compression, traction et microindentations. Nous avons utilisé un microscope de type LEO après avoir suivi une formation sur les modes d'utilisation de cet appareil au CMTC. Sans entrer dans les détails de cette technique, nous rappelons brièvement les différents types d'analyses.

L'interaction du faisceau d'électrons avec l'échantillon se caractérise par l'émission d'électron secondaires, rétrodiffusés et des rayons-X. Les électrons secondaires, résultant de l'interaction inélastique avec les atomes de la matière, sont de faible énergie ($\approx 5\text{eV}$) et sondent le matériau qu'en surface. Ainsi, leur exploitation donne des images topographiques de la surface de l'échantillon. Les électrons rétrodiffusés, provenant de l'interaction élastique beaucoup plus énergétiques (20Kev) et plus profondes, permettent l'analyse des contrastes chimiques et, par conséquence, la composition du matériau dans la zone sondée. Enfin, les rayons-X émises, caractéristiques de la structure électronique des éléments constitutifs, sont utilisés pour des micro-analyses.

Notre utilisation s'est limitée pratiquement au premier type d'analyse étant donné que nous nous intéressons plutôt à l'imagerie de la surface de déformation et de rupture de nos échantillons.

2.4.4. Microscopie électronique à transmission (MET)

Des études par MET ont été réalisées sur nos matériaux bruts d'élaboration ou après des sollicitations thermiques et/ou mécaniques. L'utilisation de cette technique est liée à l'échelle ultrafine d'analyse structurale. Des images en champ clair et sombre ont été prises pour obtenir une estimation de taille de nanocristaux dans nos composites ainsi que leurs évolutions. Nous avons utilisé un microscope de type JEOL 3010 disponible au CMTC à Grenoble. La tension d'accélération d'électron est de 300kV.

Des essais de déformation in-situ dans le MET ont été aussi réalisés sur le même microscope grâce à un dispositif de traction monté sur le porte-échantillon dont on présentera les détails dans le chapitre 5.

La préparation de nos échantillons pour MET passe par un polissage mécanique fin jusqu'à une épaisseur inférieure à 100 μ m, puis par un amincissement très fin par bombardement ionique en utilisant une machine PIPS 'Precision Ion Polishing System'. Les faisceaux d'ions œuvrent sous une tension de 4 kV, un courant de 1mA et un angle d'incidence de 6 à 8°.

Nos essais MET ont été effectués avec l'assistance précieuse du Dr. B. DOISNEAU et les enseignements du Professeur W.J. BOTTA de l'université de Sao Carlos de Brésil en année sabbatique à Grenoble.

2.4.5. Microscopie à force atomique (MFA)

Nous avons réalisé les analyses par MFA à l'Ecole Nationale d'Ingénieurs de Monastir (Tunisie) dans le cadre d'une collaboration avec le Laboratoire de Génie Mécanique (LGM).

Nous avons utilisé le microscope à force atomique pour obtenir une image topographique de la surface de nos échantillons et une analyse quantitative fine (à l'échelle μ m et nm) de la

distribution de bandes de glissement générées sur la surface de l'échantillon autour de l'empreinte après des essais mécaniques d'indentations.

Le microscope à force atomique Nanoscope III utilisé dans notre étude possède une résolution de 0.1nN en charge et 0.2 nm en déplacement. Son principe consiste à déplacer sur la surface de nos échantillons une pointe-sonde extrêmement fine fixée perpendiculairement à l'extrémité d'un minuscule bras de levier élastique. Tandis que la pointe décrit des lignes parallèles sur une petite zone de la surface, la force de contact pointe/surface mesurée par le biais de la déflexion du microlevier est gardée constante en ajustant en permanence la position verticale de l'échantillon au moyen d'une boucle d'asservissement. L'enregistrement des déplacements successifs de l'échantillon donne une cartographie de la surface explorée dont le relief est représentatif à la fois de la topographie et de certaines propriétés physiques de la surface.

Ainsi, l'élément essentiel de l'MFA est sa pointe (figure 2.8). Elle doit être particulièrement fine et sa composition chimique doit lui conférer des propriétés de dureté évidente.

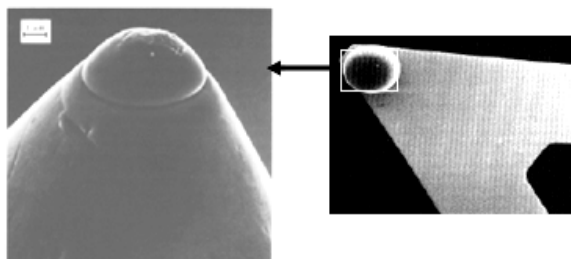


Fig.2.8. Une pointe nanométrique d'un MFA

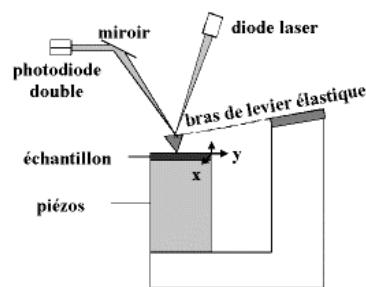


Fig.2.9. Schéma de principe de fonctionnement de l'MFA

Cette pointe est montée sur un microlevier qui doit remplir des conditions encore plus drastiques. En effet, il doit avoir à la fois une grande fréquence de résonance et une faible raideur.

Au cours de notre analyse, on a utilisé deux modes de détection; à pression variable où la pointe, mise en contact avec l'objet, va suivre les aspérités de l'objet en faisant fléchir le microlevier, et la détection à pression constante où la position du levier est asservie, par voie électronique, sur une valeur de référence correspondant généralement à une faible pression de la pointe sur l'objet. Le signal enregistré est alors la tension appliquée sur la céramique piézo-électrique contrôlant la distance suivant la direction Z. La figure 2.9 décrit le principe de fonctionnement de l'MFA. L'échantillon est porté par un ensemble de translateurs piézo-

électriques. Le microlevier est placé au voisinage de l'objet de telle sorte que la pointe soit en contact avec la surface (mode de contact) ou à quelques Angströms de cette dernière (mode attractif). Le balayage, à la différence de la plupart des microscopes optiques en champ proche, consiste à déplacer l'objet et non la sonde. Ceci est dû au fait que la position du microlevier doit être fixe par rapport au détecteur. Le balayage est piloté par un ordinateur.

Le détecteur, quant à lui, est une photodiode à quatre quadrants (pour la détection des déplacements latéraux et transversaux du microlevier) ou à deux quadrants (pour la détection des déplacements transversaux seulement).

Chapitre 3

Déformation hétérogène à basse température: Étude expérimentale

3.1. Introduction	52
3.2. Procédures expérimentales	52
3.2.1. Echantillons	52
3.2.2. Essais mécaniques	53
3.3. Résultats expérimentaux	54
3.3.1. Essais de compression	54
3.3.2. Essais de microindentations	55
3.4. Analyse MEB de la surface de rupture par compression	58
3.5. Analyse MFA de la surface de l’empreinte de microindentations	61
3.6. Analyse des résultats: Mécanisme de déformation plastique	64
3.7. Conclusion	71

3.1. Introduction

Dans ce chapitre, on se propose de développer une compréhension des mécanismes de déformation plastique dans les verres métalliques à travers une série d'essais mécaniques réalisés sur une variété d'alliages amorphes. Nous nous contentons d'examiner leurs réponses à des sollicitations mécaniques uniaxiales et multiaxiales. Ensuite, nous nous intéressons à l'étude et l'analyse des traces et/ou faciès de rupture afin de remonter à la chronologie de la déformation plastique. Nous essayons aussi de relier les faits expérimentaux observés macroscopiquement à la structure interne des verres métalliques pour proposer un mécanisme microscopique de déformation plastique basé sur le concept de 'volume libre, v_f '. Ce dernier sera utilisé comme un paramètre structural pour les verres métalliques.

En parallèle, nous présentons des résultats de résolution numérique des équations d'écoulement basées sur le concept de v_f pour expliquer le mécanisme élémentaire de déformation plastique dans les verres métalliques et évoquer l'impact de certains paramètres physiques tel que la température et la viscosité.

Nous commençons par une partie expérimentale où on présente des résultats d'essais mécaniques de compression, de microindentations statiques et instrumentées, suivi d'analyses fines par MFA et MEB des zones d'écoulement plastique.

3.2. Procédures expérimentales

3.2.1. Echantillons

Des essais mécaniques ont été réalisés sur des échantillons de verres métalliques à base de zirconium et de palladium ($Zr_{60}Ni_{10}Cu_{20}Al_{10}$, $Zr_{65}Ni_{10}Cu_{15}Al_{10}$, $Zr_{65}Ni_{10}Cu_{7.5}Al_{7.5}Pd_{10}$, $Zr_{55}Ti_5Al_{10}Cu_{20}Ni_{10}$ et $Pd_{40}Cu_{30}Ni_{10}P_{20}$). Le choix de ces alliages est basé essentiellement sur leur aptitude à la vitrification et leur stabilité thermique élevée ($\Delta T_x = T_x - T_g \approx 80$ à $100K$). Nous avons élaboré différents échantillons de verres métalliques, sous forme de rubans et de massifs. Pour les rubans, la vitesse de rotation de la roue sur laquelle est éjecté le métal liquide est de 12 à 27 m/s. Le ruban ainsi obtenu est d'épaisseur variant de 50 à 250 μm et de largeur allant de 2 à 4mm. Des barres massives (2mmx4mmx75mm) ont été également élaborées à partir des compositions mentionnées ci-dessus pour des essais de compression.

3.2.2. Essais mécaniques

Les propriétés mécaniques locales de nos échantillons amorphes ont été testées en utilisant la technique d'indentations à différentes échelles (micro et macro). Les essais de microindentations statiques ont été réalisés par un appareil Shimadzu de dureté microscopique. La gamme d'efforts que nous avons utilisé est de 0.5 à 5N, appliqués progressivement pendant une durée de 15s.

Les essais de microindentations instrumentées ont été effectués par un nanoindenteur XP/MTS équipé d'une option CSM permettant une mesure en continue de la rigidité et la dureté au cours du processus d'indentations. La fréquence de ces mesures est de 45 Hz. L'indenteur utilisé, en diamant, est de type Berkovich avec une pointe de rayon inférieur à 50 nm. Le système d'enregistrement charge-déplacement admet une résolution de 50 nN et 0,01 nm en force et en déplacement, respectivement. La courbe de charge-déplacement est enregistrée en imposant une vitesse de déplacement constante de l'ordre de 0,05 nm/s. Une moyenne de 5 à 6 essais est effectuée sur chaque échantillon dans les mêmes conditions afin de minimiser les artéfacts de mesure dus aux modes opératoires et/ou aux aspérités de surface de l'échantillon.

L'empreinte laissée par l'indenteur Vickers a ensuite été balayée par la pointe de l'MFA (microscope à force atomique, AFM en anglais). Le microscope à force atomique Nanoscope III utilisé admet une résolution de 0.1nN en charge et 0.2 nm en déplacement. Ce déplacement est effectué par un translateur piezo-électrique piloté par un ordinateur. La pointe utilisée, en nitrure de silicium, est d'un diamètre de 20 nm. Elle est fixée à l'extrémité d'un minuscule bras de levier élastique de dimension 200 μm et de raideur de l'ordre de 0.06 N/m. La force de contact pointe/surface de BMG est mesurée par le biais de la déflexion du microlevier. Elle est gardée constante en ajustant en permanence la position verticale de l'échantillon au moyen d'une boucle d'asservissement. L'enregistrement successif des déplacements de l'échantillon donne une cartographie de la surface explorée. Ces enregistrements ont été effectués à une vitesse de balayage de 2 Hz.

Les essais de compression ont été effectués sous une vitesse de déformation de 8.10^{-4} s^{-1} . Les éprouvettes de compression, de formes parallélépipédiques, sont toutes de dimensions telle que la longueur est égale deux fois la diagonale de la section rectangulaire. Après rupture, le faciès ainsi que la surface externe de l'échantillon sont examinés par le microscope électronique à balayage (MEB).

3.3. Résultats expérimentaux

3.3.1. Essais de compression

La figure 3.1 montre une sélection de courbes de compression σ - ε obtenues, respectivement, pour les alliages $\text{Pd}_{40}\text{Cu}_{30}\text{Ni}_{10}\text{P}_{20}$ et $\text{Zr}_{55}\text{Ti}_5\text{Al}_{10}\text{Cu}_{20}\text{Ni}_{10}$. Pour le premier, on observe un comportement principalement élastique 'fragile' ou la rupture se produit sans écoulement plastique appréciable. La limite élastique est à 1434 MPa et le module Young est de 99GPa. La rupture se produit après une déformation élastique de l'ordre de 2%. Ce comportement macroscopique 'fragile' est également vu dans plusieurs autres compositions amorphes à base de Fe, de Mg [Yos88].

Pour la composition $\text{Zr}_{55}\text{Ti}_5\text{Al}_{10}\text{Cu}_{20}\text{Ni}_{10}$, un comportement un peu différent est observé. La rupture peut se produire après une petite déformation plastique ($\approx 1,8\%$). Le comportement pour ce type de sollicitation se rapproche d'une forme *élasto-plastique parfait*. Un comportement similaire a été enregistré sur l'alliage $\text{Zr}_{57}\text{Ti}_5\text{Cu}_{20}\text{Ni}_8\text{Al}_{10}$ avec une vitesse de chargement de 10^{-4} s^{-1} où les auteurs rapportent une plasticité de 0.5–1.5% [El-D01]. Un zoom sur la partie plastique montre que celle-ci est caractérisée par un cycle de petites chutes brusques de contrainte suivies d'une recharge élastique donnant une image de dents de scie (figure 3.1 (b)). Cette oscillation est dans la gamme de 10 à 40 MPa.

En fait, Le comportement en dents de scie n'est pas unique aux verres métalliques. Dans les matériaux cristallins, on observe des faits semblables tel que celui de Portevin-LeChatelier, associé aux atmosphères dissoutes qui goupillent les dislocations [Die86]. L'écoulement en dent de scie dans les verres métalliques est liée à l'activation des bandes de cisaillement (on y reviendra plus tard dans ce chapitre). Ce phénomène a été étudié en détail par Kimura et Masumoto sur l'alliage Pd-Si-Cu par le biais des essais de compression [Kim83, 80a, 80b, 81a, 81b]. Ces auteurs ont corrélé chaque déplacement de dents de scie avec l'activité d'une bande de cisaillement sur la surface de l'échantillon. En changeant la vitesse de déformation, ils ont constaté qu'à partir d'une certaine vitesse de déformation, ce phénomène pourrait disparaître. Récemment, Greer et al [Gre04], Wright et al [Wri01], Golovin et al [Gol01] et Schuh et al [Sch03b] ont utilisé la technique de nanoindentations pour étudier en détail ce phénomène dans différents types de BMG. Ils ont constaté que la plasticité provoquée par l'effort progressif appliqué sur l'indenteur produit des fractions de petits segments discrets de déplacement ou "pop-in". De tels déplacements sont aussi vus lors de l'indentation des

matériaux cristallins où ils ont été attribués à la nucléation des dislocations au cours de la déformation plastique [Cor97, Bah98, Gou00, 01].

Toujours pour le cas de deuxième composition ($Zr_{55}Ti_5Al_{10}Cu_{20}Ni_{10}$), la déformation élastique, la limite élastique et le module Young sont respectivement 2%, 1631MPa, et 110GPa. Ces valeurs sont dans la gamme des caractéristiques mécaniques générales des verres métalliques à l'exception de quelques compositions qui présentent des résistances mécaniques spectaculaires allant jusqu'au 4-5 GPa, par exemples dans les alliages à base de Co [Ino03, 04a] et de Fe [Ino04b]. Tous nos verres métalliques testés se placent entre ces deux comportements cités ci-dessus.

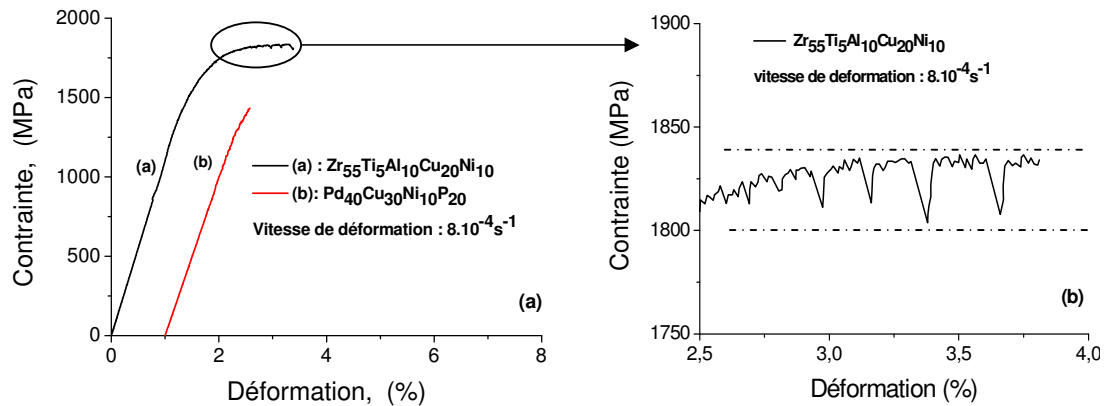


Fig. 3.1. (a) Courbes de contrainte-déformation obtenues suite à des essais de compression réalisés sur deux compositions de verres métalliques massifs. (b) Zoom sur la partie plastique montrant un comportement en dents de scie

3.3.2. Essais de microindentations

La figure 3.2 présente des données expérimentales d'essais de microindentations instrumentées, faits sur des rubans amorphes de l'alliage $Zr_{60}Ni_{10}Cu_{20}Al_{10}$, $Zr_{65}Ni_{10}Cu_{15}Al_{10}$ et $Zr_{65}Ni_{10}Cu_{7,5}Al_{7,5}Pd_{10}$. La courbe force-déplacement est obtenue en imposant une profondeur de pénétration de 2 μm . On note que toutes les compositions testées manifestent pratiquement une même hystérésis de chargement et de déchargement, indiquant un comportement élasto-plastique à peu près semblable. En effet, l'analyse du rapport entre l'énergie irréversible (ou de déformation plastique), W_{irr} , et l'énergie totale d'indentations, W_t , est de l'ordre de 0,634, 0,615 et 0,695 pour les alliages $Zr_{60}Ni_{10}Cu_{20}Al_{10}$, $Zr_{65}Ni_{10}Cu_{15}Al_{10}$ et $Zr_{65}Ni_{10}Cu_{7,5}Al_{7,5}Pd_{10}$, respectivement. Les énergies W_{irr} et W_t sont données par l'aire sous la courbe de chargement et de déchargement après un cycle complet d'indentations. Un zoom sur la partie de chargement élasto-plastique ne montre aucune évidence claire de la présence

de paliers ‘pop-in’, probablement parce que la gamme de profondeur parcourue pendant nos essais (2 μm) est trop élevée pour être sensible à la présence de ces paliers (de dimension de l’ordre de quelques nanomètres) [Gre04, Sch03b].

Les propriétés mécaniques locales sont obtenues par l’analyse de la courbe début de déchargement et la mesure de dimension de l’empreinte laissée par l’indenteur. Par souci de simplicité, nous avons appliqué la méthode d’analyse de Oliver et Pharr [Oli92, Phar92]. (voir section 2.3.2, chapitre 2). Elle est d’ailleurs incluse dans le programme d’acquisition et d’analyse du nanoindenteur XP/MTS utilisé.

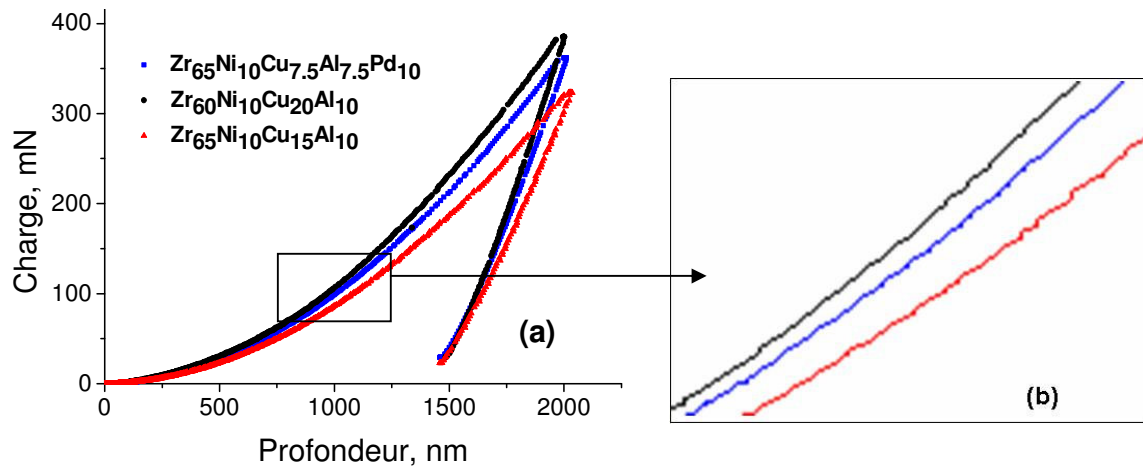


Fig.3.2. (a) Courbe de charge-déplacement obtenue par des essais de nanoindentations sur des rubans de verres métalliques. Une moyenne de 5 à 6 essais est réalisée pour chaque courbe. (b) zoom sur la partie de chargement élasto-plastique.

Les propriétés mécaniques (dureté H et rigidité E) ainsi obtenues sont sommairement : pour le verre $\text{Zr}_{60}\text{Ni}_{10}\text{Cu}_{20}\text{Al}_{10}$, $H \approx 5.3$ à 5.88 GPa et $E \approx 88.2$ à 94.2 GPa. Pour le verre $\text{Zr}_{65}\text{Ni}_{10}\text{Cu}_{15}\text{Al}_{10}$, $H \approx 4.7$ à 5.17 GPa et $E \approx 78.1$ à $80,6$ GPa. Enfin, pour le verre $\text{Zr}_{65}\text{Ni}_{10}\text{Cu}_{7.5}\text{Al}_{7.5}\text{Pd}_{10}$, $H \approx 5.77$ to 6.21 GPa et $E \approx 94.3$ à $102,6$ GPa. Les valeurs relativement élevées de la dureté et de rigidité enregistrées dans la dernière composition sont dues probablement à l’addition du Pd, élément ayant une rigidité relativement élevée et dont l’interaction avec le zirconium est fortement attractive.

Il est intéressant de noter que pour ces compositions, le rapport E/H est de l’ordre de 16 à 17, ce qui est cohérent avec les caractéristiques générales des verres métalliques, rapportées par exemple par Greer et al [Gre02] où ils présentent des rapports entre 14 et 17. D’autre part et selon Venkatesh et al [Van00], l’énergie dissipée durant l’indentation est liée aux grandeurs mécaniques par la relation:

$$W_{irr}/W_t = 1 - \alpha (H/E_r) \quad (\text{Eq.3.1})$$

où α est un facteur dépendant de la géométrie de l'indenteur et E_r est le module Young réduit. Pour un indenteur Berkovich, $\alpha = 4,687$ [Van00] et donc le rapport W_{irr}/W_t calculé à partir de cette relation est de 0,691, 0,695 et 0,682 pour les verres $Zr_{60}Ni_{10}Cu_0Al_{10}$, $Zr_{65}Ni_{10}Cu_{7,5}Al_{7,5}Pd_{10}$ et $Zr_{65}Ni_{10}Cu_{15}Al_{10}$ respectivement. Les valeurs calculées à partir de l'équation 3.1 sont proches de celles obtenues directement à partir de la courbe charge-déplacement rapportée sur la figure 3.2 et montrent encore un comportement élasto-plastique globalement similaire dans les trois échantillons.

Un premier examen de nos données mécaniques obtenues par microindentations montre que celles-ci sont de même ordre de grandeur que celles obtenues par nos essais de compression et par beaucoup d'autres essais macroscopiques publiés dans la littérature [Don88, He01, Liu98a]. Donc, il semble bien que les caractéristiques mécaniques locales correspondent aux celles du comportement global. Cette conclusion est cohérente avec l'isotropie et l'homogénéité chimique, spécifique aux verres métalliques.

Ceci étant, les résultats que nous avons obtenu à partir des mesures en continue des grandeurs mécaniques H et E montrent que leurs évolutions durant l'indentation peuvent être différentes selon la composition de l'alliage. La figure 3.3 présente l'enregistrement successif de la dureté et la rigidité au cours de l'indentation des différentes compositions de verres métalliques. Des données relatives à un verre de Silice sont aussi incluses pour comparaison. La mesure en continue de H et E se fait expérimentalement à travers de petites oscillations autour de chaque point de mesure lors de la pénétration de l'indenteur. On s'aperçoit qu'à partir d'une certaine profondeur h (≥ 200 nm) où le contact entre la pointe de l'indenteur et l'échantillon s'établi, le module Young commence à diminuer progressivement au fur et à mesure que la pointe s'enfonce dans le matériau. Bien que cette diminution soit constatée dans tous nos échantillons métalliques amorphes, sa tendance varie d'une composition à l'autre. Par exemple, la décroissance du module Young avec la pénétration de la pointe est beaucoup plus prononcée dans les alliages $Zr_{65}Ni_{10}Cu_{15}Al_{10}$, et $Zr_{65}Ni_{10}Cu_{15}Al_{10}$ que dans l'alliage $Zr_{65}Ni_{10}Cu_{7,5}Al_{7,5}Pd_{10}$. Par contre, cette diminution est quasiment absente dans le verre de Silice.

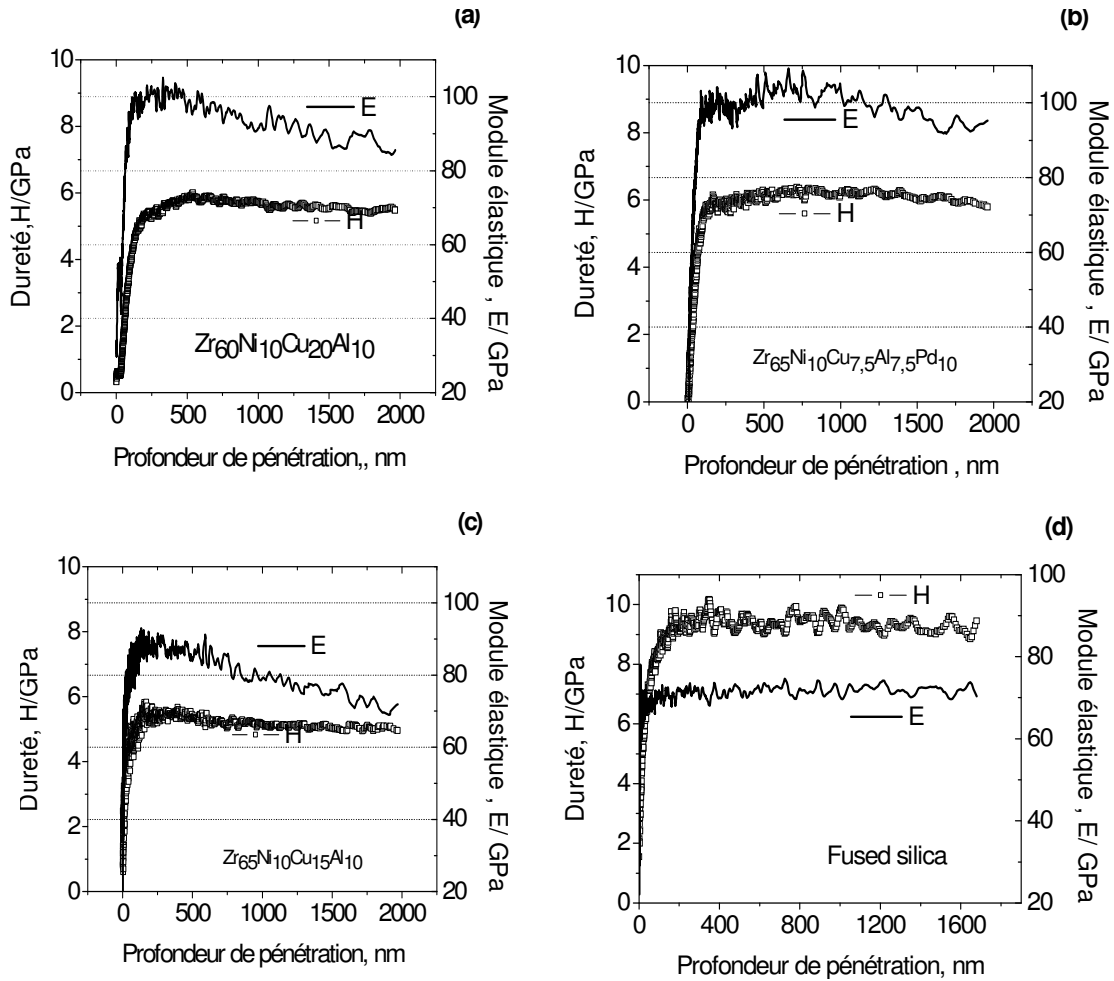


Fig. 3.3. Variation du module Young et de la dureté avec la profondeur de pénétration au cours de l'indentation des verres métalliques $Zr_{60}Ni_{10}Cu_{20}Al_{10}$, $Zr_{65}Ni_{10}Cu_{7,5}Al_{7,5}Pd_{10}$ et $Zr_{65}Ni_{10}Cu_{15}Al_{10}$ ainsi que pour le verre de Silice [Ben04].

Cette différence prouve encore une fois que l'addition d'une petite quantité d'éléments d'alliages tel que le Pd ou autres peut modifier sensiblement le comportement. Bien que la raison de cet adoucissement observé sous la pointe n'est pas claire, il est probablement dû à un réarrangement atomique local induit par la pression élevée appliquée sous la pointe de l'indenteur.

3.4. Analyse MEB de la surface de rupture en compression

La surface de rupture ainsi que la surface externe de nos éprouvettes sont examinées après rupture en compression par microscopie électronique à balayage (MEB), ces résultats sont présentés dans les figures 3.4 et 3.5. On constate que selon que le verre métallique soit 'purement fragile' ou présente peu de plasticité, celle-ci se répercute par une différence significative de leurs faciès de rupture et leurs surfaces externes après rupture. En effet, pour

le verre $Zr_{55}Ti_5Al_{10}Cu_{20}Ni_{10}$ qui supporte une plasticité de 1,78%, la figure 3.4(a) de sa surface externe montre que la rupture se produit après formation de nombreuses bandes de cisaillement fines. Cependant, de telles bandes sont quasiment absentes pour l'alliage $Pd_{40}Cu_{30}Ni_{10}P_{20}$ comme le montre la figure 3.4(c) et 3.4(d). Il paraît donc que le développement de la plasticité dans les alliages amorphes est lié au taux d'émission et de branchement des bandes de cisaillement, lui-même dépend de la composition de l'alliage. La figure 3.4(b) présente une image de fort grossissement d'une zone d'émission de bandes de glissement dans l'échantillon plus 'ductile' de l'alliage $Zr_{55}Ti_5Al_{10}Cu_{20}Ni_{10}$.

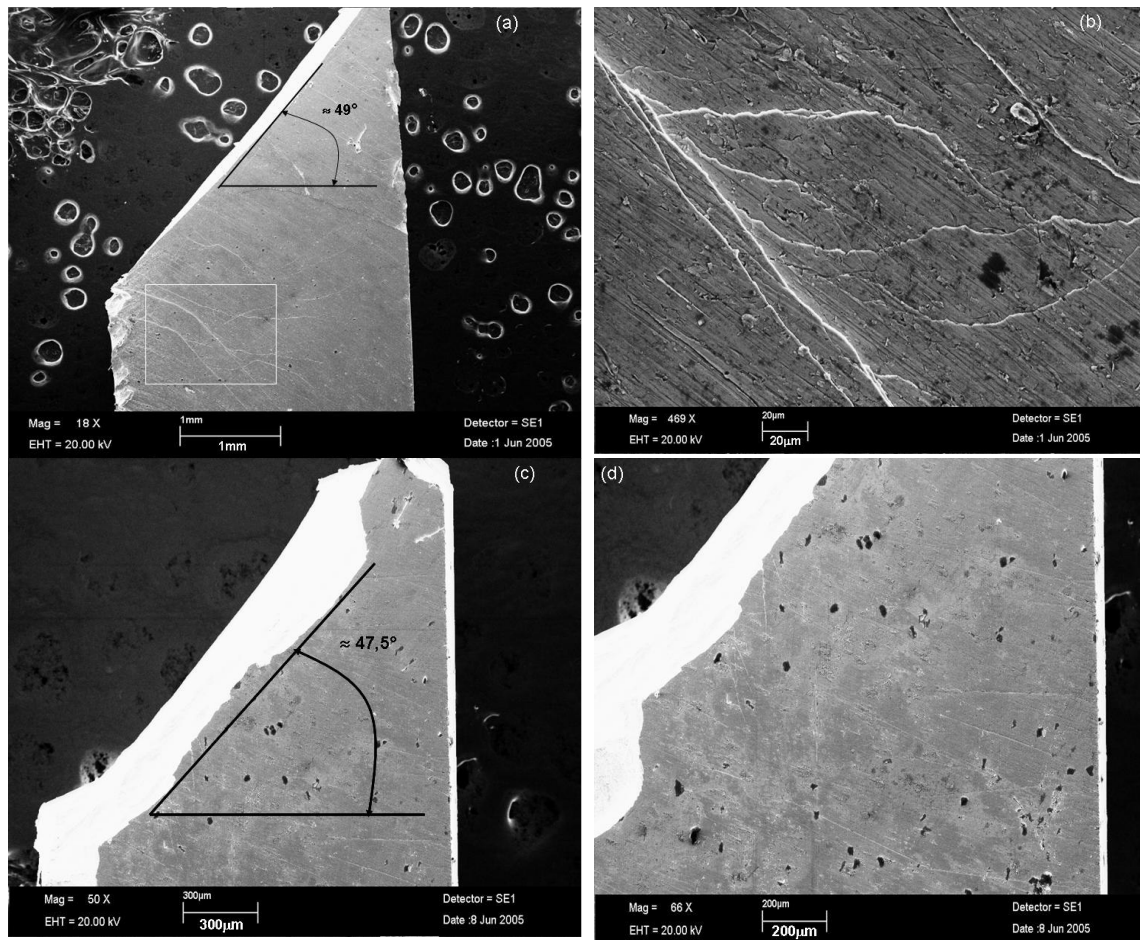


Fig.3.4. surface externe des éprouvettes après rupture par compression: (a) et (b) pour l'alliage $Zr_{55}Ti_5Al_{10}Cu_{20}Ni_{10}$, (c) et (d) pour l'alliage $Pd_{40}Cu_{30}Ni_{10}P_{20}$.

Par ailleurs, la figure 3.4 montre que la rupture dans les deux cas est inclinée d'un angle de 41-42,5° par rapport à l'axe principal de contrainte. Cette valeur est en accord avec celles rapportées dans la majorité de verres métalliques sollicités en compression [Don88, Zha03a, Muk02]. L'angle de rupture en compression, θ_c , rapporté ici est visiblement différent de

l'angle relatif au plus grand Facteur de Schmid pour lequel la plupart des réseaux cristallins cèdent au cours de la rupture par cisaillement.

L'examen de la surface de rupture du verre $Zr_{55}Ti_5Al_{10}Cu_{20}Ni_{10}$ montre une forte densité de 'veines' réparties sur la surface entière de la rupture et se prolongent selon la direction de la rupture (figure 3.5(a) et 3.5(b)). Un fort grossissement montre une configuration proche de micro-cavités entourées par une dispersion de gouttelettes fondues (voir flèches sur la figure 3.5(b)); image typique du faciès de rupture pour la majorité des verres métalliques. La formation de ces gouttelettes peut être liée à l'échauffement local dans les bandes de glissement [Lewandowski et Greer, sous presse].

Pour l'alliage $Pd_{40}Cu_{30}Ni_{10}P_{20}$ et comme le montre les figure 3.5(c) et 3.5 (d), ces veines sont beaucoup moins nombreuses et coexistent avec d'autres surfaces lisses montrant des étapes de rupture fragile.

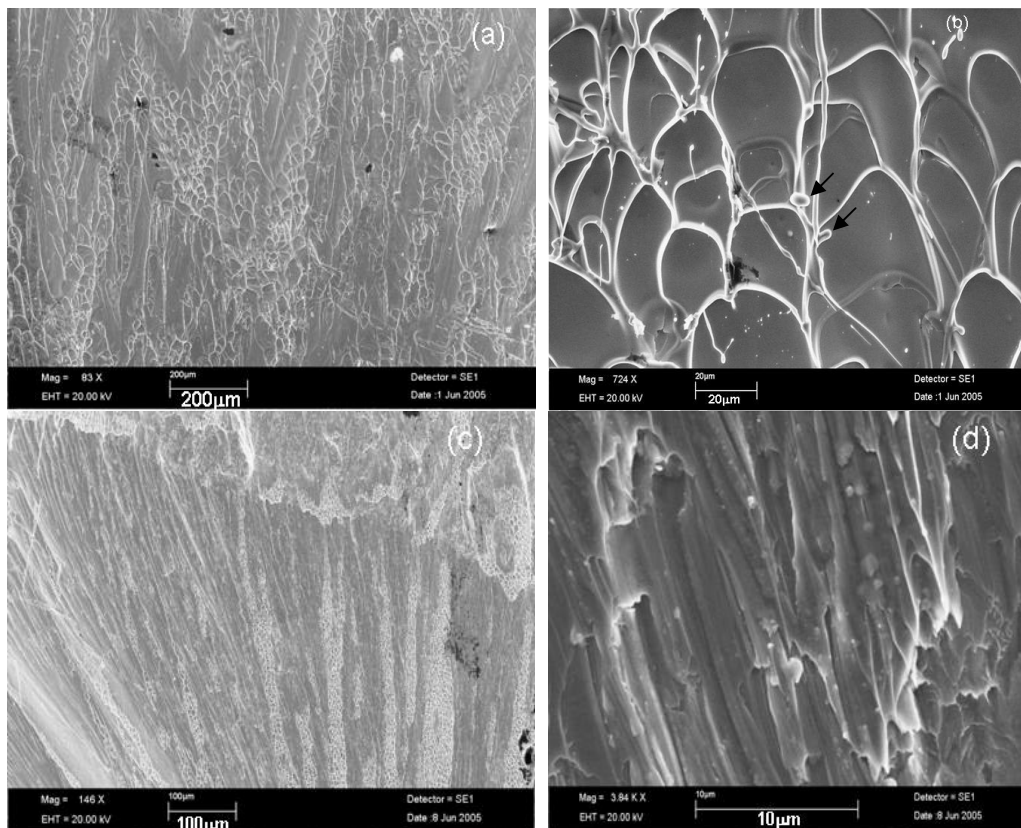


Fig.3.5. Faciès de rupture en compression. (a) et (b) pour l'alliage $Zr_{55}Ti_5Al_{10}Cu_{20}Ni_{10}$, (c) et (d) pour l'alliage $Pd_{40}Cu_{30}Ni_{10}P_{20}$.

3.5. Analyse MFA de la surface de l’empreinte de microindentations

Nous avons exploité les options de la microscopie à force atomique pour accéder aux détails fins de la morphologie de la matière refoulée à la surface de l’échantillon au cours des essais d’indentations. Cette technique nous fournit des renseignements concernant le mécanisme de déformation plastique suite à une sollicitation multiaxiale qui caractérise la nature de l’essai d’indentations.

La figure 3.6 illustre une image topographique prise par MFA pendant l’interaction entre la pointe de MFA et la surface déformée par microindentations (0.5N). Des configurations circulaires sont observées sur les bords de l’empreinte. De telles configurations sont présentes sur les deux faces de ruban de l’alliage amorphe $Zr_{60}Ni_{10}Cu_{20}Al_{10}$ (côté brillante et mâte) et pour toute la gamme d’effort, allant de 0.5 à 5N. La face mâte est celle solidifiée en contact direct avec la roue en cuivre lors de l’élaboration des rubans.

La figure 3.7 montre une image MFA de la surface indentée (2N) obtenue par l’enregistrement de l’effort latéral au cours du balayage de la pointe sur l’empreinte. Elle présente aussi des configurations circulaires non uniformes autour de l’empreinte, donnant l’image d’empilements ou ‘pile-up’, indiqués sur la figure par des flèches. Ces empilements sont constitués des couches de matières qui s’écoulent et se propagent de l’intérieur vers l’extérieur de l’empreinte. Bien qu’aucune différence significative du comportement ne soit relevée entre les faces brillantes et mêtes, on peut néanmoins repérer quelques cristaux sur la surface brillante (indiqué par des flèches sur la figure 3.6). La présence de ces cristaux sur la surface de l’amorphe $Zr_{60}Ni_{10}Cu_{20}Al_{10}$ est due probablement à des nucléations hétérogènes lors de l’élaboration de nos échantillons.

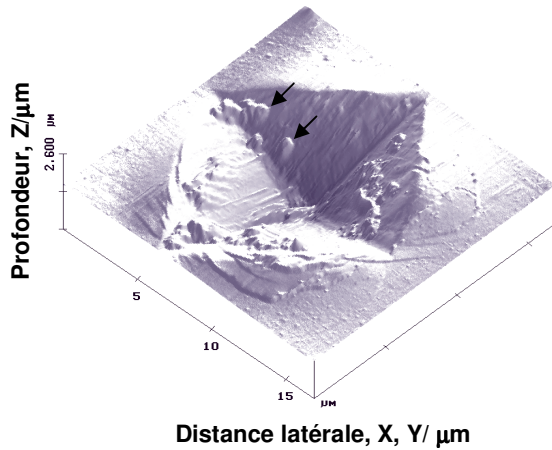


Fig.3.6. MFA. Image topographique ($17.5\mu\text{m} \times 17.5\mu\text{m}$) d'une surface d'un ruban de l'alliage $\text{Zr}_{60}\text{Ni}_{10}\text{Cu}_{20}\text{Al}_{10}$ (surface brillante) après microindentations (0.5 N , 15 s)

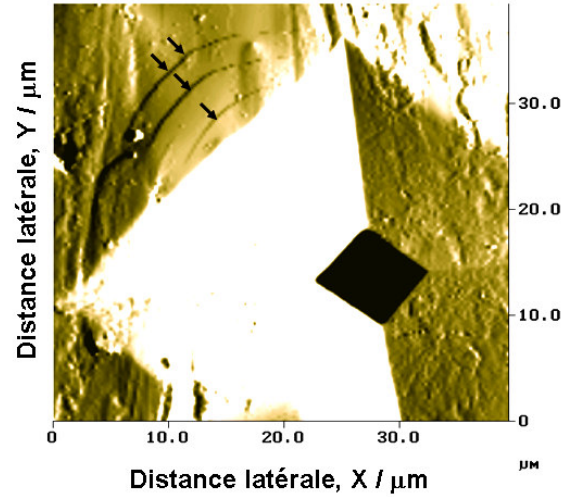


Fig. 3.7. MFA. Image d'effort latéral (mode de déflexion) d'une surface ($40\mu\text{m} \times 40\mu\text{m}$) d'un ruban de l'alliage $\text{Zr}_{60}\text{Ni}_{10}\text{Cu}_{20}\text{Al}_{10}$ (surface mate) après microindentations (2 N , 15 s).

Ensuite, Nous avons sélectionné une zone typique de ces empilements afin de mener une analyse quantitative fine sur leurs morphologies. La figure 3.8 présente une image prise par le biais de l'enregistrement de l'effort normal au cours d'un balayage de la pointe sur les couches observées autour de l'empreinte. Elle montre des marches de matière qui se propagent au fur et mesure que la force appliquée par l'indenteur augmente. Ces marches sont encore identifiées comme des bandes de glissement qui se forment et se propagent pour s'accommoder à l'état de contrainte multiaxiale imposé.

A ce stade de l'investigation, il nous a semblé intéressant de pousser l'analyse pour remonter à des détails quantitatifs sur ces bandes de glissement. L'idée était de profiter de l'option du nanoindenteur, en tant qu'un profilomètre, pour tracer le profil de propagation des bandes observées. Ainsi, les formes observées sur les figures 3.6 et 3.7 ont été parcourues par la pointe d'MFA pour repérer leurs traces. Nous montrons sur la figure 3.9 (a) un profil donnant les détails topographiques bidimensionnels des bandes de glissement. L'image correspondante à la section explorée par la pointe est présentée sur la figure 3.9 (b). D'après cette figure, l'aspect circulaire des bandes est caractérisé par un espacement quasiment irrégulier variant de 1 à $2.5\mu\text{m}$.

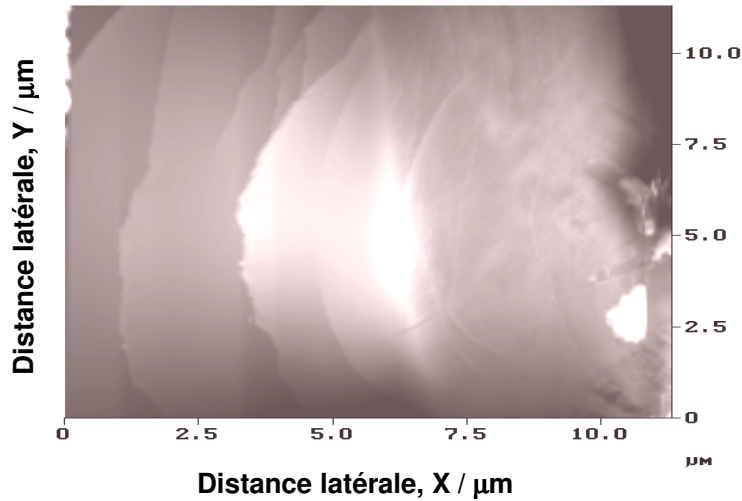


Fig. 3.8. MFA. Image d'effort normal (mode de déflexion: $12.5\mu\text{m} \times 12.5\mu\text{m}$). Des empilements observés autour d'une empreinte d'un ruban indenté de l'alliage amorphe $\text{Zr}_{60}\text{Ni}_{10}\text{Cu}_{20}\text{Al}_{10}$ (2N, 15s)

Maintenant, si on parcourt de la même façon l'axe vertical Z (voir la direction de balayage présenté par une double flèche sur la figure 3.9(a)), on peut capturer la reprise d'une bande individuelle comme le montre la figure 3.10(b). Cette figure présente des données topographiques obtenues en parcourant une marche de matière selon l'axe vertical Z. On constate sur cette figure que chaque marche est constituée en réalité d'un paquet de bandes nanométriques élémentaires émises, se traduisant par des déplacements discrets de quelques nm. C'est donc à partir d'un certain nombre de bandes émises très fines qu'une marche micrométrique se déclenche sous forme d'une bande principale de cisaillement. Ce mécanisme d'émission de bandes multiples est comparé avec le comportement élasto-plastique durant nos essais macroscopiques où on note une activation d'un certain nombre de bandes de cisaillement associée aux marches en dents de scie caractérisant la petite portion plastique de la courbe contrainte-déformation en compression (Figure 3.1 (b)).

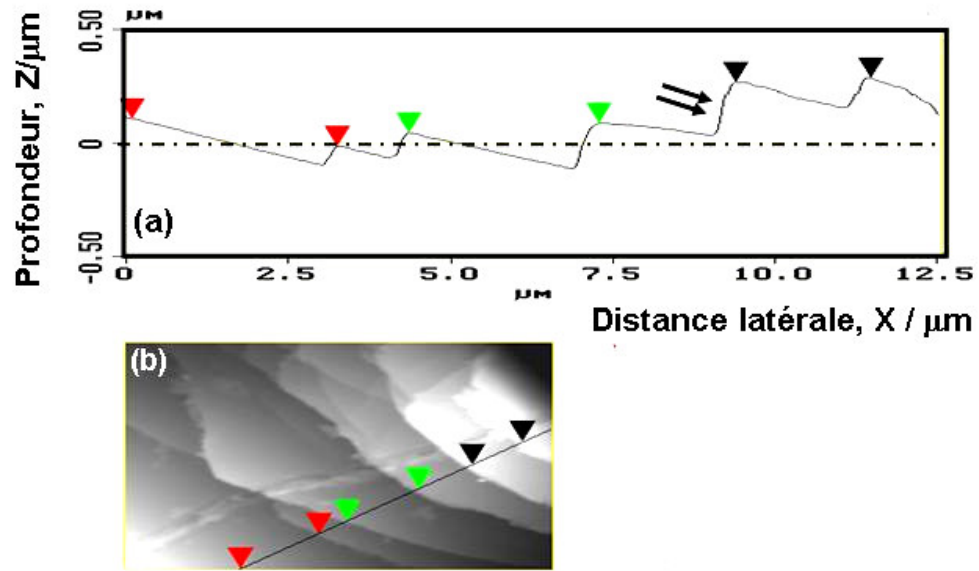


Fig. 3.9. (a) Analyse de section (profil) illustrant des données topographiques captées sur le bord de l'empreinte après microindentations ($Zr_{60}Ni_{10}Cu_{20}Al_{10}$, 5N), (b) surface explorée par le profilomètre de l'MFA

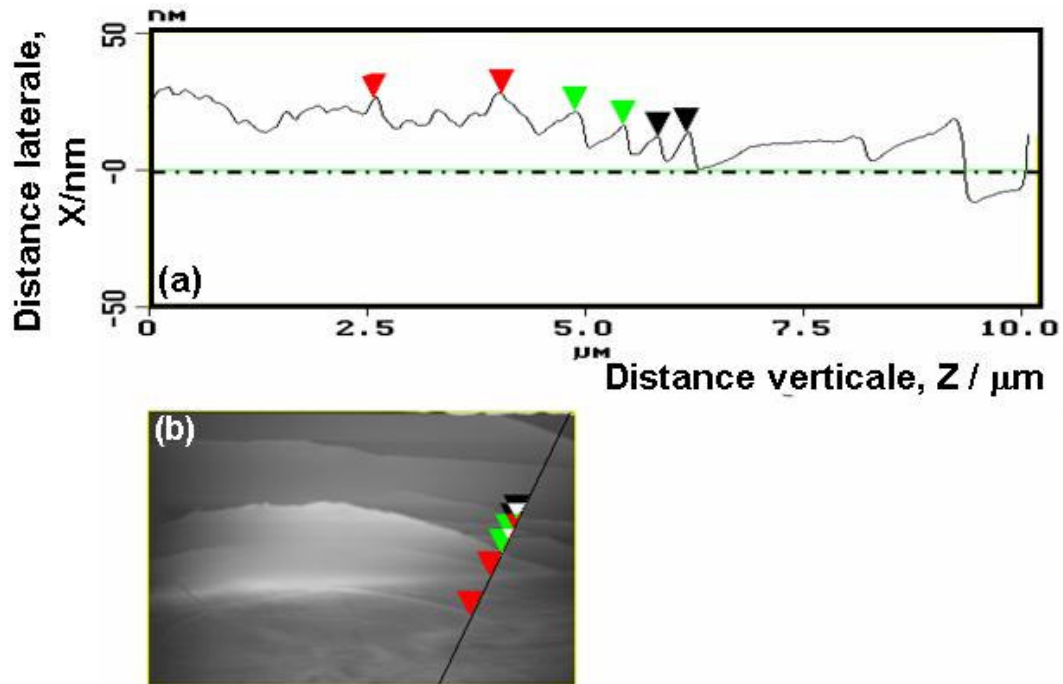


Fig. 3.10. (a). Analyse topographique par MFA obtenue par un balayage le long de l'axe Z (ligne noire) pour capturer des déplacements discrets (paquet de bandes) avant l'émission d'une bande individuelle au cours de déformation par indentations ($Zr_{60}Ni_{10}Cu_{20}Al_{10}$, 2N, 15s). (b). Section selon l'axe Z d'une bande individuelle.

3.6. Analyse des résultats: Mécanisme de déformation plastique

L'analyse de nos résultats repose essentiellement sur les faits expérimentaux observés dans nos essais mécaniques tout en s'appuyant sur d'autres résultats publiés.

D'après ce qu'on vient de décrire dans la partie expérimentale, deux types de comportement peuvent exister dans les verres métalliques à la température ambiante et sous le même état de contrainte appliquée. Le premier est de type 'purement fragile' où la rupture se produit sans écoulement plastique. Dans ce cas, très peu de bandes sont émises et rapidement une bande dominante traverse la coupe entière de l'échantillon et provoque la rupture comme le montre la figure 3.4(c) et 3.4(d). Ce comportement caractérise les verres métalliques dits 'intrinsèquement fragiles'. Le deuxième type de comportement observé est de type 'quasi-fragile' où la rupture se produit après quelques pourcents de déformation plastique associée d'une génération d'un nombre plus important de bandes de glissement.

Durant les microindentations, le comportement en déformation plastique est identifié à une réponse du verre métallique à un état de contrainte multiaxiale. L'existence des 'pile-up' autour de l'empreinte pourrait être corrélée avec la réponse macroscopique de contrainte-déformation au cours de nos essais de compression uniaxiale. Le profil montré dans la figure 3.9 (a) indique clairement la propagation des bandes de cisaillement, espacées de 1 à 2,5 μm . Cet espacement est de même ordre de grandeur que celui observé le long des bandes émises dans l'alliage amorphe Zr-Ti-Ni-Cu-Al (2 à 4 μm) sous compression uniaxiale [El-D01]. Récemment, les mêmes bandes de cisaillement multiples ont été observées autour d'une empreinte de microindentations instrumentées, effectuée sur l'alliage amorphe ZrTiCuNiBe avec un effort maximal de 10N [Vai01]. Cependant, dans ce même travail, la simulation numérique par élément fini n'a pas pu prédire la génération des couches multiples concentrées dans le 'pile-up' qui est supposée être une combinaison de phénomènes continus et discrets.

Le présent travail montre que la déformation plastique semble être très sensible au mécanisme de nucléation et de propagation des bandes de glissement et que le développement de la plasticité dans les alliages amorphes est lié au taux d'émission et de branchement des bandes de cisaillement. Ce comportement est prévu pour certaines géométries de sollicitation telle que en compression ou en flexion mais, dans d'autres géométries telle que en traction uniaxiale, la déformation est très instable et la rupture fragile se produit peu après le début de

l'écoulement plastique [Bru94, 96]. La raison de cette différence en comportement suivant le type de sollicitation et la composition de l'alliage n'est pas bien compris. Certains chercheurs associent cette variation à l'effet de la contrainte moyenne [Flo01b], d'autre à l'effet de la contrainte normale sur la limite d'écoulement, décrit par le critère de plasticité de Mohr-Coulomb [Vai01].

D'après nos essais mécaniques et si l'on suppose que la plasticité limitée enregistrée dans certaines compositions de verres métalliques est associée à l'émission de bandes multiples, plusieurs questions demeurent posées, dont le plus important: quel mécanisme peut soutenir ce phénomène? Si un modèle doit décrire le comportement mécanique des verres métalliques, il doit expliquer l'émission de quelques bandes multiples sans provoquer la rupture catastrophique, mais aussi expliquer pourquoi et comment la rupture se produit par la suite dans une bande principale.

On se propose à travers une résolution numérique, développée dans la suite, d'expliquer le processus d'apparition des bandes de cisaillement multiples dans une géométrie de sollicitation donnée. La concentration du volume libre dans les BMG est le paramètre structural qu'on va adopter dans notre résolution

Résolution numérique: conditions de création de bandes de cisaillement

En se basant sur la théorie de volume libre de Turnbull et Cohen [Tur61, 70], Steif et al [Ste82] ont dérivé une équation décrivant l'écoulement plastique homogène dans les verres métalliques sous une contrainte de cisaillement τ . Ils considèrent que le taux de déformation par cisaillement $\partial\gamma/\partial t$ est la somme d'un taux de déformation élastique $1/\mu$ ($\partial\tau/\partial t$) et un taux de déformation visqueux. Ce dernier est donné par Spaepen [Spa77] lors de ces travaux sur la modélisation microscopique de l'écoulement dans une unité de volume de verre métallique (voir Eq.1.18, section 1.5.4.1, chapitre 1). Par suite, la vitesse de déformation par cisaillement est donnée par [Ste82, Spa77]:

$$\frac{\partial\gamma}{\partial t} = \frac{1}{\mu} \frac{\partial\tau}{\partial t} + 2 \cdot f \cdot \exp \left[-\frac{\delta \cdot v^*}{v_f} - \frac{\Delta G^m}{k_B \cdot T} \right] \sinh \left(\frac{\tau \cdot \Omega}{2 \cdot k_B \cdot T} \right) \quad (\text{Eq.3.2})$$

où ΔG^m est l'énergie d'activation, Ω est le volume atomique, τ est la contrainte de cisaillement appliquée, k_B est la constante de Boltzman, T est la température absolue, α est un

facteur géométrique, f est la fréquence de vibration atomique, v_f est le volume libre moyen par atome et v^* est le volume libre critique ($\approx 0.8 \Omega$).

Pour pouvoir utiliser l'équation 3.2, nous supposons que dans les bandes de cisaillement le verre métallique se comporte d'une façon homogène. Cette hypothèse est vérifiée par des mesures de viscosité et de température à l'intérieur de ces bandes dont on en viendra plus tard dans cette section.

Par ailleurs et selon Speapen, le volume libre peut être créé par l'application d'une contrainte de cisaillement τ , il peut être aussi annihilé par une série de sauts atomiques diffusionnels. La vitesse de variation nette de volume libre est donnée par [Spe77] (voir section 1.5.4.1 du chapitre 1)

$$\frac{1}{v^*} \frac{\partial v_f}{\partial t} = f \cdot \exp \left[-\frac{\delta \cdot v^*}{v_f} - \frac{\Delta G^m}{k_B \cdot T} \right] \cdot \left\{ \frac{2\delta \cdot k_B \cdot T}{S \cdot v_f} \cdot \left(\cosh \frac{\tau \cdot \Omega}{2k_B \cdot T} - 1 \right) - \frac{1}{n_D} \right\} \quad (\text{Eq.3.3})$$

où ν est le coefficient de Poisson, μ est le module de cisaillement, n_D est le nombre de sauts atomiques nécessaires pour annihiler un volume critique v^* et $S = 2/3[\mu \cdot (1+\nu)/(1-\nu)]$. Les équations 3.2 et 3.3 peuvent être résolues numériquement afin de suivre l'évolution simultanée de la contrainte de cisaillement τ et le volume libre en fonction du temps (ou de déformation) dans une unité de volume de BMG soumise à un taux de cisaillement constant. Nous utilisons pour cette résolution les conditions initiales suivantes:

- i) $\tau(t=0) = 0$
- ii) $v_{fi}(t=0)/v^* \approx 0,008$ [Hua02, Yav82] (concentration de volume libre initiale).

v_{fi} est le volume libre avant l'application de la contrainte de cisaillement.

Les propriétés de l'alliage amorphe ($Zr_{60}Ni_{10}Cu_{20}Al_{10}$) utilisées dans cette résolution sont regroupées dans le tableau 3.1.

Table 3.1: Propriétés typiques de l'alliage amorphe $Zr_{60}Ni_{10}Cu_{20}Al_{10}$

Propriétés	Valeur
Module d'Young, E (GPa) [Ino99]	96
Coeff. de Poisson, ν [Flo01b]	0.36
Module de cisaillement, μ (GPa) [Ino99]	35.3
Module de compressibilité, B (GPa) [Flo01b]	114.3
Température de transition vitreuse, T_g (°K)	625
Volume atomique moyen, Ω (Å ³)	16.4
Énergie d'activation, ΔG^m (J) [Hua02]	10^{-19}
Fréquence de sauts atomique f (s ⁻¹) [Hua02]	10^{13}
facteur Geometrique, δ [Hua02]	0.15 – 1
Constante de Boltzman, k_B (J/°K)	$13.8 \cdot 10^{-24}$

La figure 3.11 (a) et 3.11 (b) décrivent respectivement l'évolution de la contrainte de cisaillement et la concentration de volume libre avec la déformation pour une vitesse de déformation constante de 0.02 s^{-1} et pour différentes valeurs de températures.

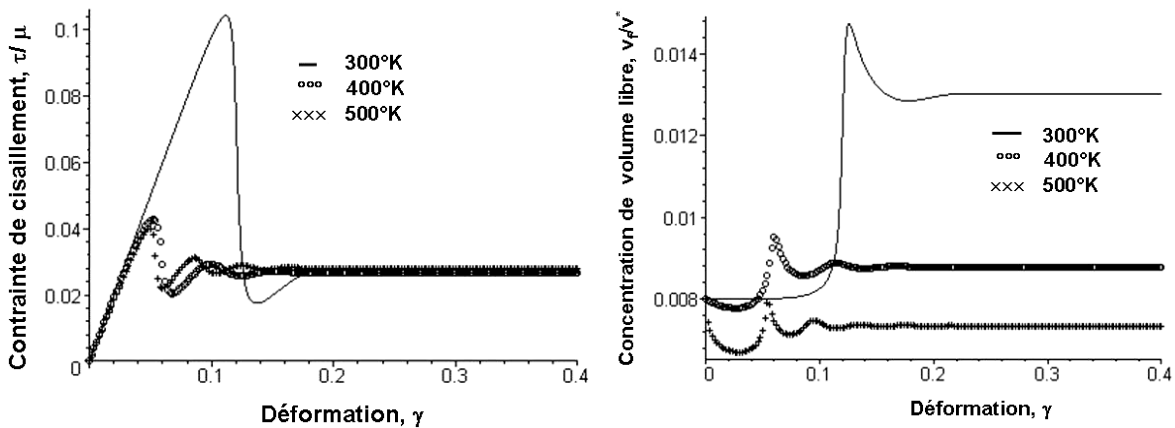


Fig. 3.11 (a). Réponse contrainte τ - déformation γ des verres métalliques lors de la création d'une bande de cisaillement pour différentes valeurs de températures

Figure 3.11 (b). Évolution du volume libre dans les verres métalliques lors de la création d'une bande de cisaillement pour différentes valeurs de températures

La résolution montre que (prenons par exemple la courbe relative à 300K), initialement, la contrainte de cisaillement augmente de manière élastique linéaire pour atteindre un maximum. Ce maximum correspond à une croissance rapide et dramatique de la concentration de volume libre local, v_f/v^* , comme le montre la figure 3.11 (b). Ensuite, la contrainte chute rapidement et un état stable en volume libre et en contrainte s'établit après une quantité de déformation donnée. Le maximum de contrainte atteint avant la chute est 4 à 5 fois supérieur au niveau de contrainte relatif à l'état stable. Nous notons que les résultats quantitatifs de la figure 3.11 (τ , γ) sont fortement sensibles aux paramètres de résolution utilisés tel que $\partial\gamma/\partial t$, v_{fi}/v^* , δ , μ .

[Ben02]. Cependant l'allure des courbes prend toujours la même forme que celle de la figure 3.11.

Ainsi, le mécanisme d'émission de bandes de cisaillement peut être expliqué qualitativement à partir du modèle de volume libre et en se basant sur la figure 3.11: lorsqu'un verre métallique est soumis à une contrainte de cisaillement, celle-ci favorise la création d'une quantité de volume libre dans de nombreuses régions de l'échantillon. A des niveaux de contraintes faibles, le volume libre ainsi créé peut facilement être annihilé par un ensemble de sauts atomiques surtout lorsque la température est élevée (où la diffusion est thermiquement activée). Cela explique le palier de volume libre jusqu'à ≈ 0.1 de déformation (figure 3.11 (b)). A la température ambiante et pour des niveaux de contraintes assez élevées, le processus de création l'emporte sur l'annihilation et la concentration de volume libre augmente légèrement. Du moment où une valeur critique de contrainte est atteinte notamment devant des défauts concentrateur de contrainte tel qu'une entaille ou autres..., la croissance de v_f devient très rapide facilitant la localisation de la déformation en bandes fines de cisaillement. La génération de ces bandes est associée à une chute significative de la contrainte comme la montre la figure 3.11 (a). Le même mécanisme pourrait se répéter dans d'autres zones qui atteignent une quantité de volume libre suffisante pour l'émission d'une nouvelle bande. Cela explique la génération, dans certains cas, des bandes multiples.

La genèse de bandes de cisaillement par croissance locale de volume libre peut expliquer en partie la chute de viscosité marquée dans ces bandes [Don81, Doo51]. En effet, en s'appuyant sur la relation de Doolittle reliant la viscosité au volume libre (Eq. 1.6, chapitre 1), on peut attribuer cette chute à la dépendance exponentielle en volume libre. De plus, l'hypothèse d'une augmentation de volume libre est exprimée intrinsèquement par le modèle d'Argon lorsqu'il suppose que l'unité fondamentale de la plasticité est une petite région très fine contenue dans une 'poche de volume libre'. Cette unité appelée zone de transformation de cisaillement 'Shear Transformation Zone, STZ' est susceptible d'être activée dans les sites où le volume libre est important.

A ce stade d'analyse, on peut expliquer la différence du comportement des verres métalliques sollicités dans les mêmes conditions (figure 3.1) par le fait que la variation de la composition de l'alliage ou l'ajout d'un tel élément peut sensiblement varier l'ordre à moyenne et/ou à

courte distance et agir sur la distribution de volume libre [Mir04, Yav05a]. Par suite, la nucléation et la distribution de bandes de cisaillement seront aussi fortement modifiées.

Maintenant, pour cadrer notre raisonnement basé en partie sur nos résultats numériques, nous proposons de soulever quelques limitations du modèle utilisé. Premièrement, ce modèle est appliqué pour un système monoatomique et n'inclut aucun effet chimique comme par exemple la nature des liaisons interatomiques [Mir04, Yav05a] dans un système polyconstitués ou les éléments sont de différentes natures et tailles et dont la complexité nécessiterait la simulation de la déformation par des techniques de dynamique moléculaire. Deuxièmement, ce modèle n'évoque pas le changement de certains paramètres physiques dans l'unité de déformation considéré (ou bande de cisaillement) tel que la destruction de l'ordre chimique et topologique, la chute de viscosité due surtout à l'augmentation rapide de la température locale d'autant plus que ces effets ont été clarifiés récemment. La chute de viscosité est due d'une part à la formation d'une quantité de volume libre en excès, qui fait diminuer alternativement la densité locale du verre métallique [Yav05, Haj04a] (développé dans le chapitre 4) et d'autre part à l'échauffement local. Le niveau atteint de température dans les bandes de cisaillement est sujet d'un débat actuel dans la littérature spécialisée. Les calculs numériques et quelques résultats expérimentaux suggèrent que celle-ci peut varier de quelques degrés à quelques milliers de degrés K [Flo99, Bru96, Che92]. La dispersion des résultats est due à la courte durée de chauffage dans ces bandes, rendant difficiles la mesure expérimentale. Récemment, Lewandowski et Greer [Lew, Sous presse] ont surmonté cette limitation et fourni une évidence expérimentale claire d'un échauffement dans la proximité des bandes de glissement avec de bonnes résolutions temporelles (30 ps). Leur expérience consiste à déposer une couche mince d'étain (Sn) de 50 nm d'épaisseur de façon homogène sur la surface d'un échantillon qui est ensuite soumis à une déformation plastique en flexion quatre points. Ils constatent que l'étain fond sur les marches superficielles des bandes de glissement. Ceci est bien visible par exemple sur la figure 3.12 tirée de leurs travaux. Leurs calculs, basés sur ces observations, conduisent à des valeurs de température de l'ordre de plusieurs milliers de degré K, qui ne sont toutefois données qu'en limite supérieure pour un chauffage quasi-adiabatique. Cette valeur élevée de température est due à la quantité importante de travail mécanique, estimée de 2 kJm^{-2} [Ben93], produite au cours du cisaillement et qui se transforme en chaleur dans les bandes de cisaillement formées.

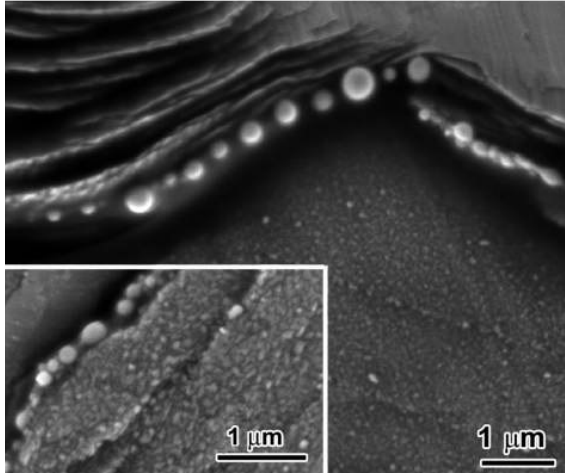


Fig. 3.12. Image MEB de la surface externe d'un échantillon de verre métallique massif soumis à une déformation plastique montrant des bulles d'étain en fusion dans la proximité des bandes de cisaillement, tirée des travaux de Lewandowski et Greer [Lew, sous presse]

En tenant compte de ces remarques, le modèle de Spaepen ainsi utilisé pour expliquer la génération des bandes de cisaillement semble être très approximatif et limité uniquement à la concentration locale de contrainte associée à une augmentation de volume libre. Une fois que la chute de la contrainte mène à l'échauffement local et l'adoucissement prend place, la configuration structurale ainsi que les propriétés physiques du matériau changent et le modèle ne prévoit pas ce nouveau comportement.

3.7. Conclusion

La déformation plastique des verres métalliques à basses températures est non homogène et fortement localisée dans des bandes de cisaillement. À l'intérieur de ces bandes, des changements structuraux se produisent et conduisent à un adoucissement local. Nous avons montré à partir des essais mécaniques que suivant la nature de l'alliage et le type de sollicitation appliquée, le comportement global peut sensiblement changer. Cela nous a conduit à évoquer l'effet de la structure dans les verres métalliques, particulièrement l'ordre local représenté par le volume libre.

Nous avons montré qu'une contrainte de cisaillement mène à des réarrangements atomiques, une croissance rapide de volume libre local et la nucléation des bandes de glissements. Bien que ceci est partiellement décrit par notre résolution numérique des équations d'écoulement basées sur le modèle de volume libre, une étude expérimentale permettant de mesurer le volume libre dans les verres métalliques avant et après déformation s'avère indispensable pour valider notre raisonnement. Cette étude sera l'objet du chapitre suivant.

Chapitre 4

Mesure de volume libre par diffraction de rayons-X

4.1. Introduction	72
4.2. Description de la méthode expérimentale	72
4.3. Résultats bruts de diffraction-X	74
4.4. Méthodes d'analyse des données de diffraction-X	76
4.4.1. Dilatation thermique	76
4.4.2. Effet de la relaxation structurale	77
4.4.3. Mesure de volume libre, de α_{th} et de T_g	79
4.5. Effet de la déformation et mesure de volume libre généré	85
4.5.1. Méthodes de déformation	86
4.5.2. Mesure de volume libre généré par déformation	87
4.6. Volume libre et nucléation de bandes de glissement	89
4.7. Cinétique de relaxation structurale mesurées par diffraction-X	91
4.8. Conclusion	92

4.1. Introduction

Nous avons évoqué au chapitre précédent l'hypothèse de volume libre (v_f) d'excès au cours de la déformation des verres métalliques. Cette hypothèse est fortement engagée pour expliquer la génération de bandes de glissement et ainsi la chute de viscosité à l'intérieure de ces bandes. Bien que la création de volume libre d'excès est cohérente avec les modèles microscopiques de déformation, aucune évidence expérimentale directe du changement de volume libre n'est encore donnée; celle-ci reste toujours une perspective à élucider.

Dans ce chapitre, on présente une démarche expérimentale permettant la mesure quantitative de volume libre dans les verres métalliques et la suivie de son évolution avec la déformation et la relaxation structurale. Nous montrons, par une acquisition précise in-situ des spectres de diffraction de rayons-X au cours d'un cycle de traitement thermique bien choisi, qu'on peut remonter à la mesure directe de volume libre d'excès dans la matrice amorphe. Nous constituons ensuite une première évidence expérimentale directe de la génération de volume libre par déformation plastique. Nous profitons aussi de ces mesures pour fournir des résultats quant à la dilatation thermique, la transition vitreuse et la relaxation structurale d'une variété de verres métalliques.

4.2. Description de la méthode expérimentale

La méthode consiste à l'acquisition in-situ de diffraction au cours de chauffage de l'échantillon de verre métallique de l'état vitreux jusqu'à une température située dans son domaine superplastique ($T_g + 20$ à 30 K), refroidir jusqu'à la température ambiante et puis chauffer de nouveau jusqu'à $T > T_g$. La vitesse de chauffage et de refroidissement demeure constante durant tout le cycle thermique. La figure 4.1 présente à titre d'exemple la courbe de température en fonction du temps lors d'un cycle complet de chauffage/refroidissement appliqué pour un échantillon de composition $Zr_{65}Ni_{10}Cu_{15}Al_{10}$ ($T_g \approx 650$ K). On désigne par 'up1' et 'up2', la première et la seconde montée en température et par 'Down', la descente en refroidissement. La vitesse de chauffage/refroidissement choisie est de 40 K/min pour se rapprocher à celle utilisée fréquemment pour des mesures de DSC ($0,6$ K/s).

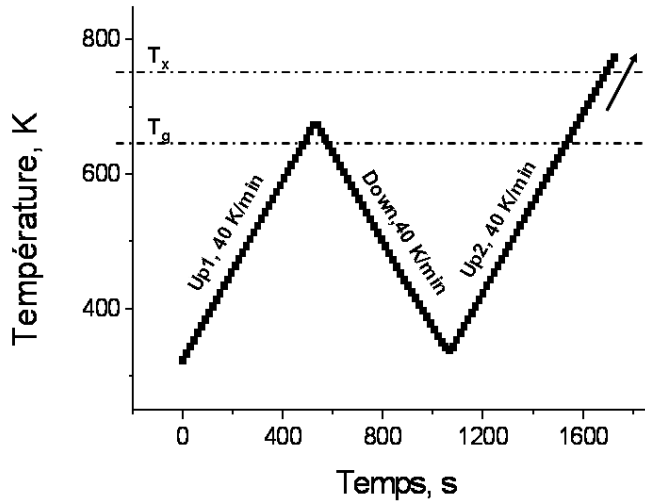


Fig.4.1. Cycle de chauffage /refroidissement sous faisceau de rayons synchrotron subi par un échantillon de verre métallique ($Zr_{65}Ni_{10}Cu_{15}Al_{10}$).

Les spectres de diffraction en transmission sont obtenus en utilisant les fortes énergies et intensités de lumière monochromatisées des lignes ID11 et ID15 de l'ESRF (European Synchrotron Radiation Facility).

Les échantillons de verres (en forme de rubans ou plaques) sont découpés en petits segments de longueur environ 10 à 20 mm et d'épaisseur de l'ordre de 1 mm. L'ensemble est placé dans un petit four type 'Linkam' placé entre le faisceau incident et le détecteur CCD de telle façon que le faisceau puisse traverser l'échantillon. La figure 4.2 montre un schéma de principe du dispositif de diffraction en transmission et une photo de notre montage expérimental.

Le faisceau sort d'un tube en direction de l'échantillon (à droite dans la photo, flèche 'X-ray'), il traverse l'échantillon et sera diffracté. Les anneaux de diffraction seront enregistrés par la caméra CCD (à gauche dans la photo 4.2 (b)) et le faisceau non diffracté sera arrêté par un obstacle (beam stop). Le temps d'acquisition et de traitement de données par spectre est de 2 à 20 secondes (dépend de l'équipement utilisé). D'une manière générale, l'étude en temps réel d'un phénomène se produisant dans un temps, τ_t , ne peut être effective que si le temps d'acquisition, τ_a , est inférieure à τ_t . La disponibilité de faisceaux des lumières synchrotron a réduit le temps d'acquisition par plusieurs ordres de grandeurs de 1000 s à (suivant le cas) $\tau_a \leq 1$ s à travers le métal massif et la condition $\tau_a \ll \tau_t$ est atteinte pour nos mesures.

Par ailleurs, les verres métalliques massifs ont souvent une gamme étendue de liquide surfondu $\Delta T = T_x - T_g$, ce qui facilite des mesures in-situ de diffraction-X dans la gamme de température de $T < T_g$ aux $T > T_g$ de façon continue et sans amorçage de la cristallisation.

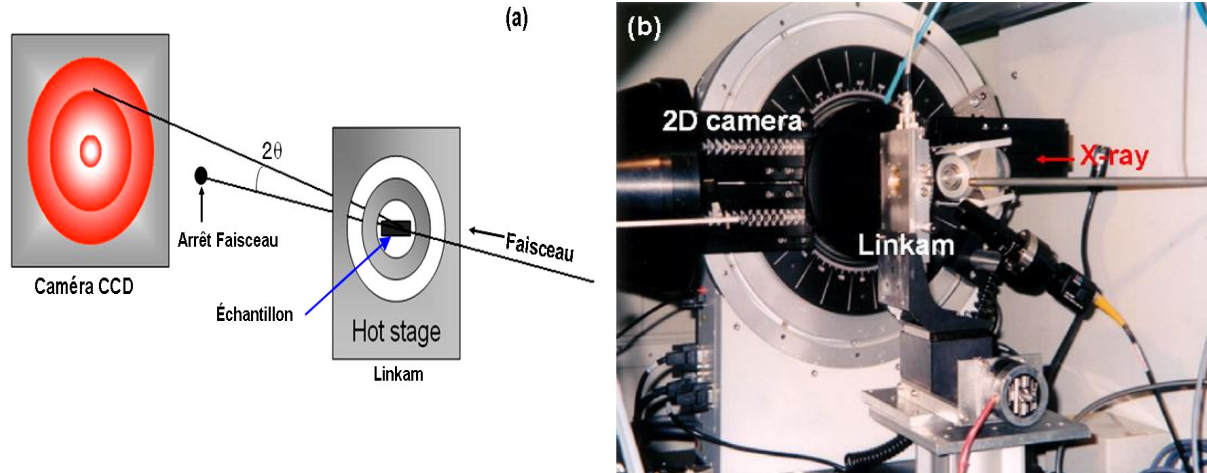


Fig.4.2. (a) schéma de principe du dispositif de diffraction en transmission, (b) photo du dispositif expérimental utilisé pour l'enregistrement in-situ du spectre de diffraction de rayons-X au cours du cycle de chauffage/refroidissement subi par l'échantillon de verres métalliques.

L'ensemble de notre dispositif expérimental est commandé par ordinateur à partir d'une salle séparée. Nous utilisons chaque fois un 'Software' (tournant dans un environnement UNIX) conçu par les responsables scientifiques à l'ESRF et qu'on peut le modifier suivant les spécificités de chaque expérience.

Nous avons réalisé ces essais sur un ensemble de verres métalliques à base de Zr, Pd et Cu. Nous avons profité aussi pour passer d'autres types de matériaux vitreux non métalliques tel que le Pyrex et l'oxyde de Bore, B_2O_3 . La composition commerciale spécifique du pyrex utilisé est: Silica 80, Anhydride d'oxyde de Bore 13, oxyde d'aluminium 2.25, oxyde de Fer 0.05, Sodium 3.5, Potassium 1.15 wt%). La pureté de B_2O_3 utilisé est de 99.9995 %.

4.3. Résultats bruts de diffraction-X

Typiquement, les résultats qu'on obtient sont une succession de spectres de diffraction de rayons-X en transmission obtenue par une acquisition continue au cours des cycles thermiques de chauffage et de refroidissement proposé ci-dessus (figure 4.1). Suivant le temps

d'acquisition utilisé et pour chaque cycle complet de traitement thermique, plus de 200 spectres sont enregistrés et traités chaque fois. La figure 4.3 présente une image détecteur typique de la diffraction d'un amorphe en transmission. L'intensité diffractée se présente sous forme d'anneaux concentriques comme en microscope électronique en transmission. L'intégration radiale de ces anneaux donne l'intensité diffractée, $I(Q)$, dans l'espace réciproque de vecteur d'onde, $Q (= 4\pi\sin\theta/\lambda)$.

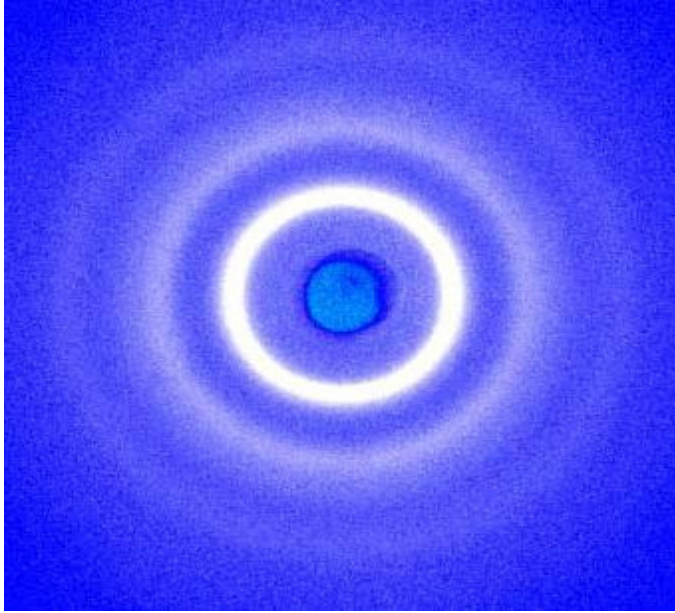


Fig.4.3. image diffractée (en transmission) d'un verre métallique montrant les anneaux de la structure amorphe.

Durant tout le cycle thermique proposé dans la figure 4.1 et après chaque temps d'acquisition, τ_a , on obtient un spectre de l'échantillon qui correspond à une température donnée. La figure 4.4 (a) présente un exemple typique des spectres de diffraction de rayons-X de l'alliage amorphe $Zr_{65}Ni_{10}Cu_{15}Al_{10}$ enregistrés à des températures différentes au cours du chauffage. Un zoom sur les premiers halos de diffraction est présenté dans la figure 4.4 (b). A quelques détails près, tous nos échantillons présentent typiquement des résultats bruts de même genre que la figure 4.4.

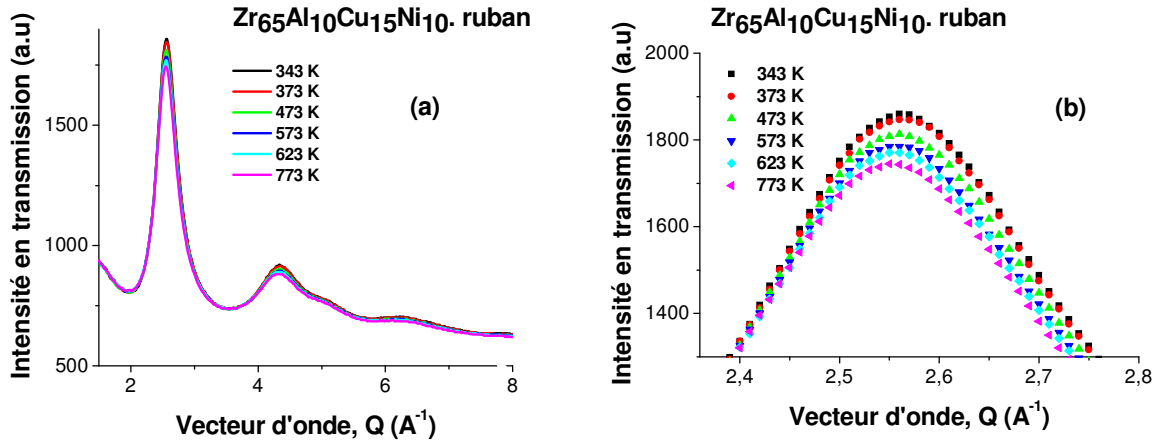


Fig. 4.4 (a) spectres de diffraction en transmission à différentes températures de l'alliage $Zr_{65}Ni_{10}Cu_{15}Al_{10}$ au cours de son chauffage, (b) variation de la position des maxima de premier halo avec la température.

Une première analyse des spectres de la figure 4.4 montre que le profil de diffraction change continuellement avec la température et plus particulièrement, la position du premier maximum d'intensité diffractée, Q_{\max} . Cette dernière se déplace vers des valeurs plus petites quand la température augmente. Ce constat sera analysé et exploité dans la suite de ce travail.

4.4. Méthodes d'analyse des données de diffraction-X

4.4.1. Dilatation thermique

Pour expliquer physiquement la dérive de la position du premier halo avec la température, on peut s'appuyer sur le schéma de la courbe classique de potentiel interatomique, présenté dans la figure 4.5.

Si l'on suppose qu'à 0 K, la distance interatomique d'équilibre est r_0 . L'apport d'une énergie thermique par chauffage fait osciller l'atome entre deux positions r_{\min} et r_{\max} délimitées par la courbe de potentiel interatomique correspond à la température T du système. Ainsi, la position moyenne r_{moy} sera plus grande que r_0 à cause de l'asymétrie de la courbe de potentiel interatomique [Var94]. La diffraction cohérente des matériaux vitreux forme une succession d'halos dans l'espace réciproque tel que le cas des pics de Bragg dans les matériaux cristallins [Gui64]. Les positions des halos d'amorphe et des pics de Bragg des cristaux dévient vers des valeurs faibles comme la montre la figure 4.4 à cause de la différence entre les branches répulsives et attractives du potentiel interatomique.

Dans les verres métalliques comme dans les cristaux et en absence d'un changement structural, en particulier de l'ordre chimique et topologique à courte distance (CSRO et TSRO), cette déviation est élastique et réversible correspondant à la dilatation et contraction thermique. Ceci est le cas à des températures bien inférieures à la température de transition vitreuse T_g où l'état vitreux est rigide, stable et la diffusion atomique est négligeable. La dilatation est ainsi isostructurale.

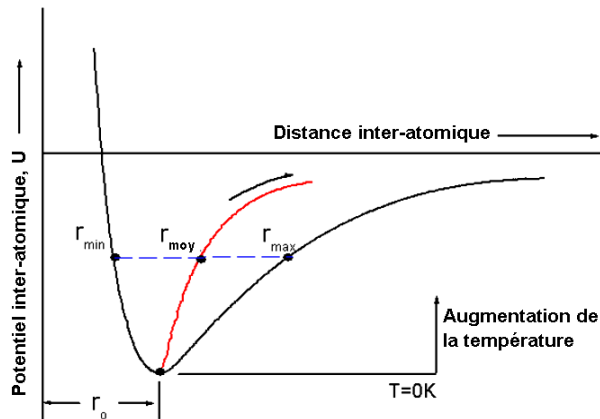


Fig.4.5. Schéma descriptif du potentiel interatomique et l'évolution de la distance interatomique due à la dilatation thermique.

Cependant, lorsque la température rapproche ou dépasse T_g , l'ordre chimique et topologique peut être affecté et la dilatation thermique peut être couplée avec d'autres phénomènes tel que la relaxation structurale (topologique) irréversible ou même une variation de l'ordre chimique. Ce cas de figure sera discuté dans la section suivante.

4.4.2. Effet de la relaxation structurale

À l'approche de la température T_g , une attention particulière doit être accordée à l'analyse des données de diffraction puisque des phénomènes irréversibles peuvent intervenir tel que la relaxation et le changement structural. En effet, si l'ordre chimique change, la symétrie structurale change et les déplacements des Q_{max} ne seront plus uniquement dus à la dilatation thermique. Il a donc fallu vérifier l'isostructuralité des verres métalliques massifs lors de la relaxation structurale.

En principe, les détails précis de l'évolution structurale avec la température sont déduits de la fonction de distribution radiale (RDF) calculée par la transformée de Fourier de la fonction de structure, déduite des données expérimentales de diffraction (voir équations 1.1, 1.2 et 1.3 du chapitre 1). Ce travail est largement investi par notre équipe et plus particulièrement par Dr.

N. Lupu [Yav05] dont nous reproduisons les principaux résultats. La figure 4.6 présente les courbes de $I(Q)$ et de $g(r)$ (fonction de distribution de Paires) à différentes températures inférieure et supérieure à T_g pour un verre métallique-type ($\text{Pd}_{40}\text{Cu}_{30}\text{Ni}_{10}\text{P}_{20}$).

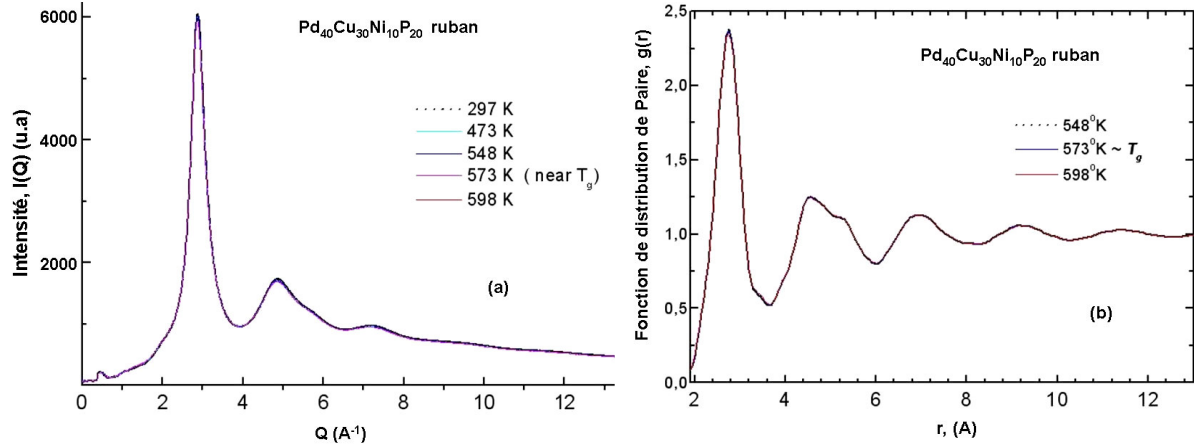


Fig.4.6. (a) spectres de diffraction en transmission à différentes températures de l'alliage $\text{Pd}_{40}\text{Cu}_{30}\text{Ni}_{10}\text{P}_{20}$, (b) fonctions de distribution de Paire (FDP) établies à des températures inférieures et supérieures à la transition vitreuse T_g du verre métallique $\text{Pd}_{40}\text{Cu}_{30}\text{Ni}_{10}\text{P}_{20}$ [Yav05].

Ces figures montrent que le passage d'une température inférieure à T_g à une température au dessus de T_g où le verre est complètement relaxé, ne change pratiquement pas la fonction de distribution de Paire (FDP). Cela signifie que l'ordre chimique aux $T > T_g$ est déjà bien développé et que la façon par laquelle les atomes sont assemblés dans la structure (l'ordre chimique et topologique à courte et à moyenne distance) reste inchangée avant et après T_g (même après relaxation structurale). Seulement, le contenu en volume libre peut faire la distinction entre l'état vitreux solide et l'état liquide surfondu. Ce résultat important, capital pour la suite d'analyse, est confirmé aussi par des modèles théoriques [Van90, Tur65] et par d'autres travaux expérimentaux abordant l'effet d'un traitement de recuit sur la RDF des verres métalliques de compositions simples, type métal-métal [Che83] et métal-métalloïde [Was79]. L'invariance des fonctions de distributions radiales au cours de la relaxation des BMG vient d'être confirmée récemment par l'équipe de Sordelet [Ott, soumis] (au synchrotron du laboratoire National d'Argonne, USA). Toutefois, la fonction de distribution radiale ne peut être elle-même employée pour obtenir la variation de volume ou la densité du

matériau étant donné que ces derniers constituent déjà ses paramètres d'entrés [voir Eq. 1.1, Eq.1.3].

Ainsi, nous suivrons, comme le cas des travaux antérieurs de notre équipe [Yav05, 04b, 04c], le raisonnement de Ehrenfest [Gui64]. La relation de Ehrenfest est obtenue de la formule de Debye pour $I(Q)$ et le carré du facteur de structure $F(Q)^2$ proportionnel à $(\sin Q.a)/Q.a$ pour une distance interatomique moyenne "a". La dérivée "Q.a" de $(\sin Q.a)/Q.a$ égale à zéro livre alors une succession de maxima dont le premier est à $Q_{\max} = 4\pi \sin \theta_m / \lambda = 1.23 (2\pi/a)$. C'est la dite 'relation d'Ehrenfest' qui livre la distance interatomique moyenne "a". La variation avec la température de $Q_{\max}(T)$ serait alors inversement proportionnelle à la distance interatomique moyenne "a". Il s'en suit que $(Q_{\max}(T))^3$ se mesurera avec le coefficient volumique de dilatation thermique de la structure, selon l'équation:

$$\{Q_{\max}(T^0) / Q_{\max}(T)\}^3 = \{V(T)/V(T^0)\} = \{1 + \alpha_{th}(T-T^0)\} \quad (\text{Eq. 4.1})$$

où α_{th} est le coefficient volumique de dilatation thermique aux $T < T_g$ (absence de relaxation structurale) et T^0 est une température de référence. α_{th} peut être déterminé à partir de la pente en température de $\{Q_{\max}(T^0)/Q_{\max}(T)\}^3$ ou à partir de la dérivée du volume atomique moyen réduit $(1/V(T^0))[\partial V(T)/\partial T]$.

Dans ce qui suit, nous proposons de montrer par des mesures précises du changements de Q_{\max} au cours du cycle de chauffage/refroidissement adopté et par l'application de l'équation 4.1, que l'on peut parvenir à la mesure directe du changement de volume libre dans l'échantillon amorphe ainsi que d'autres grandeurs physiques tel que α_{th} et T_g .

4.4.3. Mesure de volume libre, de α_{th} et de T_g

Les résultats bruts de diffraction de nos échantillons tel qu'ils sont présentés dans la figure 4.4 sont analysés en terme de variation de la position maximum du premier halo, Q_{\max} .

On commence par rapprocher chaque spectre à une fonction qui s'ajuste bien à son profil. Le choix est généralement pris entre une fonction de type Lorentz ou Gauss. Ensuite, la valeur de la position Q_{\max} est directement extraite de cette fonction puisqu'elle constitue déjà l'une de ses paramètres. Enfin, on calcul le rapport $Q_{\max}(T^0)/Q_{\max}(T)$ pour le spectre correspondant à chaque température.

La figure 4.7 présente la variation du volume spécifique réduit $V(T)/V(T^0)$ en fonction de la température pour le verre métallique massif $Pd_{40}Cu_{30}Ni_{10}P_{20}$ élaboré par trempe dans un moule de cuivre où la vitesse de trempe est faible. T^0 est la température de début de deuxième chauffage (up2). La particularité de cet alliage est que sa vitesse critique de vitrification massive est très basse (< 1 K/s).

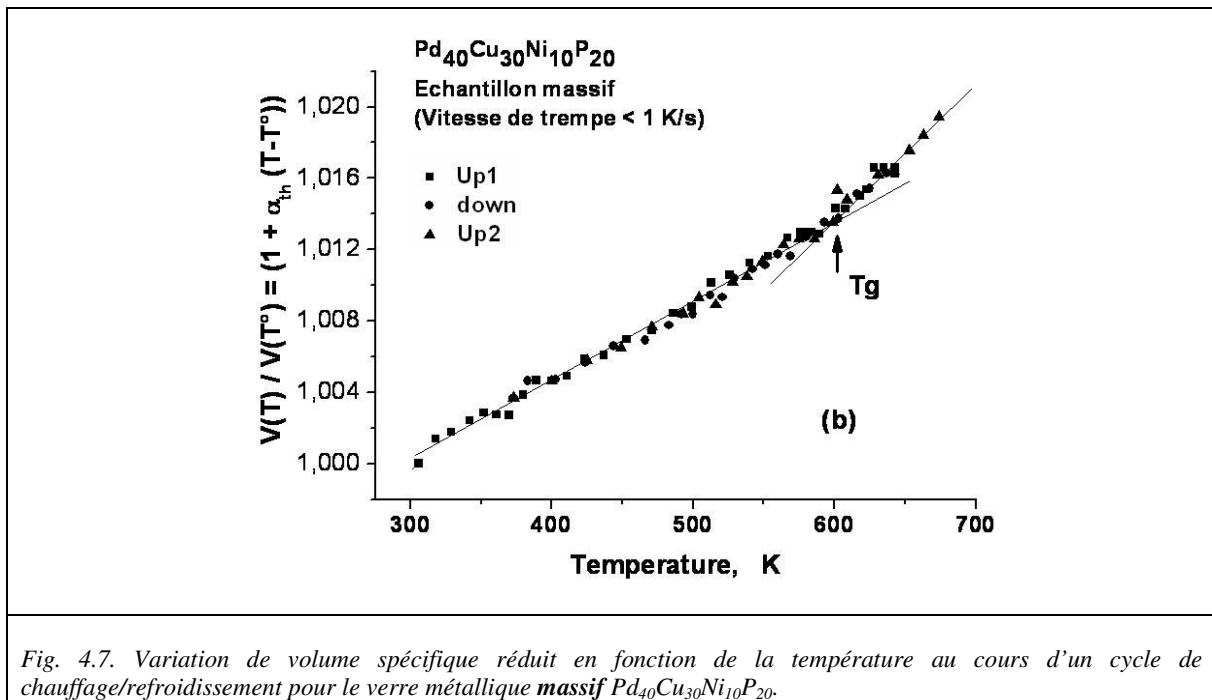


Fig. 4.7. Variation de volume spécifique réduit en fonction de la température au cours d'un cycle de chauffage/refroidissement pour le verre métallique massif $Pd_{40}Cu_{30}Ni_{10}P_{20}$.

L'analyse de cette courbe montre que le volume réduit augmente linéairement avec la température. La pente correspond au coefficient volumique de dilatation thermique, α_{th} . Le premier chauffage (up1), le refroidissement 'Down' et le début de second chauffage (up2) présentent des comportements semblables et leurs courbes de dilatation suivent les mêmes chemins linéaires avec la température. Au cours du second chauffage, on observe un changement brusque de la pente de la courbe linéaire se produisant à une température qui correspond à la transition vitreuse T_g du métal et le passage à l'état liquide surfondu.

Nous avons réalisé le même traitement de chauffage/refroidissement et des même mesures de $V(T)/V(T^0)$ sur des rubans amorphes obtenus par 'melt spinning' où la vitesse de trempe est

très élevée (10^5 à 10^6 K/s). Les résultats de ces mesures, pour différents types d'alliages, sont illustrés dans la figure 4.8.

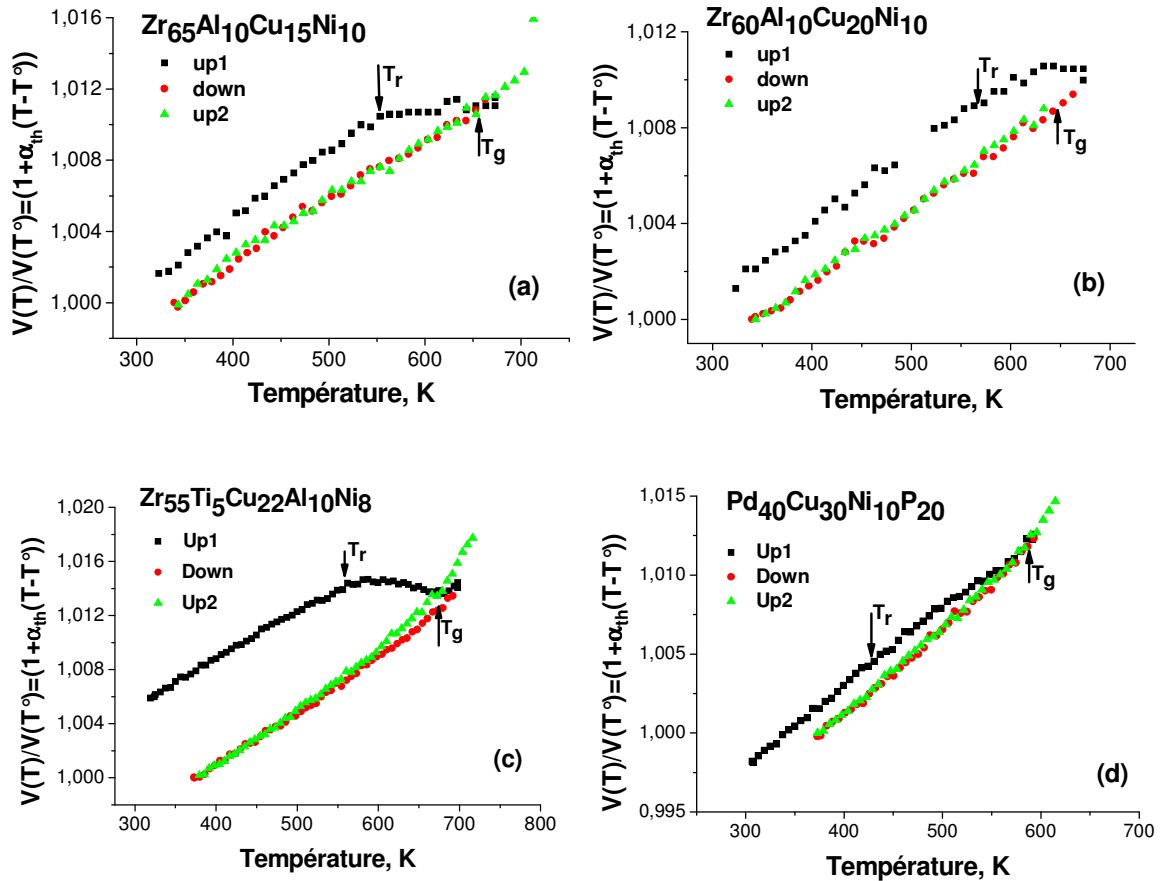


Fig. 4.8. Variation de volume spécifique réduit en fonction de la température au cours d'un cycle de chauffage/refroidissement pour une variété de verres métalliques préparés par solidification rapide (*rubans*).

L'analyse de ces courbes montre que pendant le premier chauffage et pour des températures relativement faibles, le volume réduit augmente linéairement avec la température. Cependant, à partir d'une certaine température T_r (température de début de relaxation $\approx T_g - 100K$) et à la différence du verre métallique massif (figure 4.7), la courbe s'écarte de sa linéarité indiquant le début de la relaxation structurale. Ce phénomène se traduit physiquement par un rejet de volume libre d'excès ΔV_f à la surface de l'échantillon. On parle du mécanisme d'annihilation de volume libre. Ainsi, le verre se transforme progressivement vers son état relaxé le plus stable à T_g et sa densité augmente par rapport à son état brut d'élaboration.

Le refroidissement 'Down', marqué par des valeurs plus faibles du rapport $V(T)/V(T^0)$, suit un chemin différent de celui du premier chauffage. Finalement, le second chauffage montre

également une dépendance linéaire de $V(T)/V(T^0)$ avec la température mais, à la différence de 'up1', cette linéarité s'étend même après T_r jusqu'à T_g . Cela indique que le verre est complètement relaxé au cours du premier chauffage. La pente du second chauffage 'up2' est la même que celle du premier chauffage 'up1'. Quelque 100 degrés après T_r , un changement brusque de pente se produit (comme en figure 4.7) à la température de transition vitreuse T_g du métal.

La différence de comportement entre l'échantillon massif (Fig. 4.7) et le ruban (Fig. 4.8) vient du fait qu'au cours de l'élaboration et pour de faibles vitesses de trempe, le verre métallique est suffisamment relaxé et la quantité de volume libre piégée est relativement faible. Cependant, pour les rubans où la vitesse de trempe est élevée, le matériau se trouve dans un état beaucoup moins stable et la quantité de volume libre piégée est plus importante. Un chauffage à une température $T_r < T_g$ peut entraîner la relaxation structurale et l'annihilation de volume libre d'excès comme le montre la figure 4.8. Cet effet, lié à l'histoire thermique de l'échantillon, peut éventuellement se répercuter sur les propriétés mécaniques des verres métalliques (on en reviendra plus tard dans ce chapitre).

Maintenant, pour déterminer le volume libre dégagé de l'échantillon (ou annihilé) par relaxation, il suffit d'exploiter la différence entre la courbe du premier et du second chauffage (voir figure 4.8). Quantitativement, le volume libre piégé dans l'échantillon au cours de son élaboration peut être calculé à l'aide de l'équation suivante:

$$\Delta V_f(T) = \{[V(T)/V(T^0)](up1) - [V(T)/V(T^0)](up2)\} / [V(T)/V(T^0)](up2) \quad (\text{Eq.4.2})$$

où $[V(T)/V(T^0)](up1)$ et $[V(T)/V(T^0)](up2)$ sont les volumes réduits à une température T pendant le premier et le second chauffage. Cette approche due à Yavari et al [Yav04a, 04b, 04c] étant depuis confirmé par les chercheurs de Laboratoire National d'Argonne aux USA [Ott, soumis]

Les caractéristiques physiques de nos échantillons de verres métalliques (α_{th} , T_g , T_r et ΔV_f), ainsi ressorties de notre méthode de rayons-X, sont récapitulées dans le tableau 4.1.

Tableau 4.1. α_{th} , T_r , T_g , et ΔV_f déterminés à partir de la méthode de diffraction-X

	α_{th} (K ¹)	T_r (K)	T_g (K)	ΔV_f (%)
Zr ₆₀ Ni ₁₀ Cu ₁₀ Al ₁₀ (ruban)	3,110 ⁵	553	653	0,231
Zr ₆₅ Ni ₁₀ Cu ₁₅ Al ₁₀ (ruban)	3,310 ⁵	553	653	0,234
Zr ₅₅ Ni ₈ Cu ₂₂ Al ₁₀ Ti ₅ (ruban)	3,56 10 ⁻⁵	560	672	0,75
Pd ₄₀ Cu ₃₀ Ni ₁₀ P ₂₀ (ruban)	5 10 ⁻⁵	425	590	0,2
Pd ₄₀ Cu ₃₀ Ni ₁₀ P ₂₀ (massif)	4,5 10 ⁻⁵	-	610	≈ 0

Les valeurs de α_{th} , T_g , T_r et ΔV_f rapportées par cette méthode sont proches de celles obtenues par d'autres méthodes plus connues telles que la DSC et la dilatométrie conventionnelle. On présente dans la figure 4.9 des diagrammes DSC des alliages Zr₆₀Ni₁₀Cu₁₀Al₁₀, Zr₆₅Ni₁₀Cu₁₅Al₁₀ et Pd₄₀Cu₃₀Ni₁₀P₂₀ montrant des températures de transition vitreuse très voisines de les notre (Tableau 4.1).

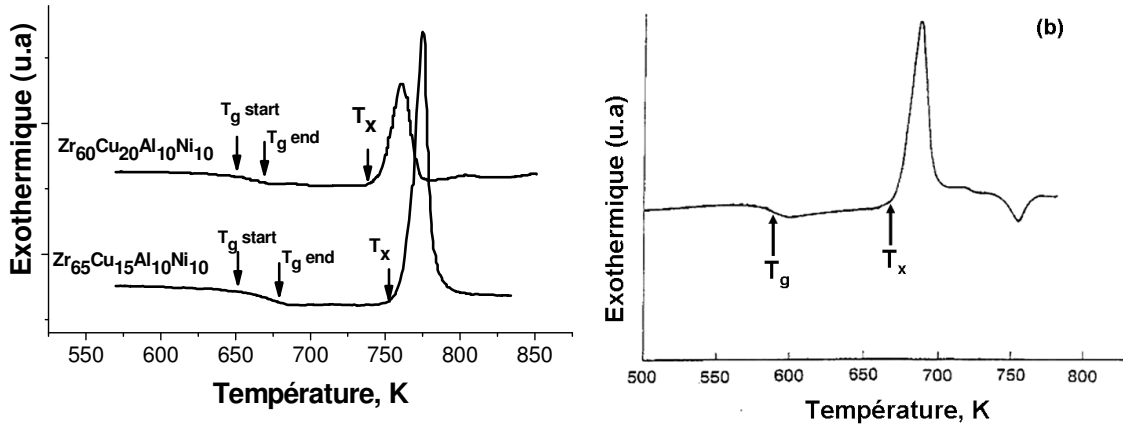


Fig.4.9. Diagrammes d'analyse thermique différentielle des alliages (a) $Zr_{60}Ni_{10}Cu_{10}Al_{10}$ et $Zr_{65}Ni_{10}Cu_{15}Al_{10}$, (b) $Pd_{40}Cu_{30}Ni_{10}P_{20}$ montrant les températures de transformation au cours d'un chauffage isentropique.

Des comportements très similaires à nos résultats de la figure 4.8 ont été également obtenus par des mesures de dilatométrie conventionnelle comme le montre la figure 4.10 [Sch97, Che78].

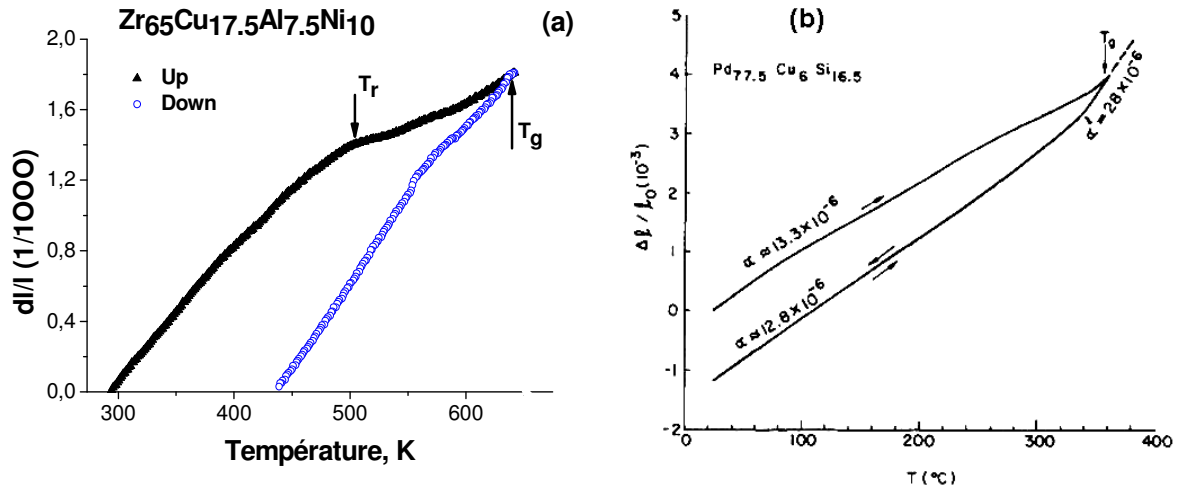


Fig.4.10. Mesures par dilatomètre de la variation relative de la longueur avec la température d'un ruban de l'alliage amorphe (a) $Zr_{65}Cu_{17.5}Al_{7.5}Ni_{10}$ et (b) $Pd_{77.5}Cu_6Si_{16.5}$ montrant la densification de ces alliages par transformation vers l'état relaxé [Sch97, Che78].

La différence de volume entre l'état vitreux, obtenu par solidification rapide, et l'état relaxé (par chauffage à $T > T_g$) est de l'ordre de 0,2 à 0,3 % (Tableau 4.1). Cette valeur correspond bien à la densification des rubans, mesurée par un dilatomètre [Che78], associée à la relaxation structurale par recuit thermique [Gre93]. Elle est aussi cohérente avec l'interprétation de la transition vitreuse en terme de volume libre [Van90] (voir section 1.2.3, chapitre 1)

Nous avons également mesuré la température de transition vitreuse par diffraction-X dans des verres de Pyrex et de B_2O_3 (Figure 4.11 (a) et 4.12 (a)). Leurs courbes DSC sont aussi présentées pour comparaison.

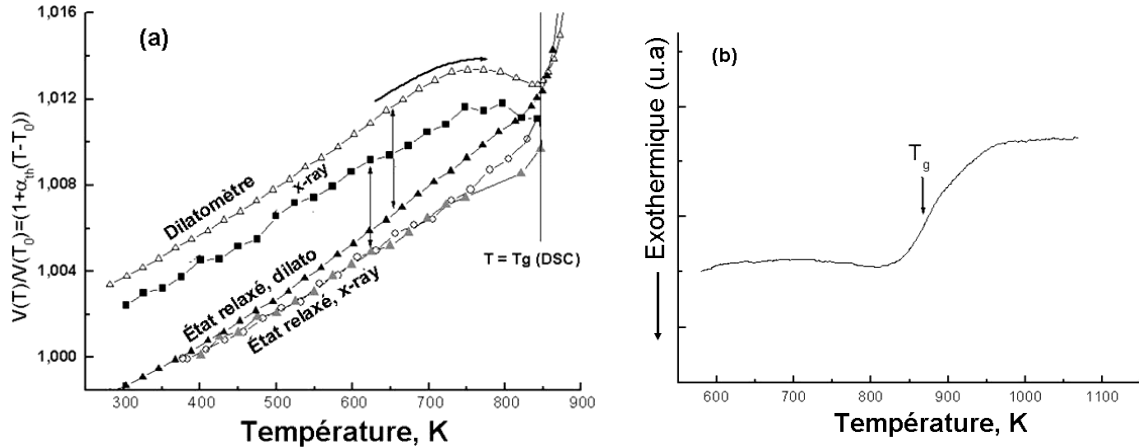


Fig.4.11. (a) courbe de $V(T)/V(T^0)$ fonction de la température au cours du cycle de chauffage/refroidissement de l'oxyde de pyrex (refroidi à l'air); des données similaires obtenues par dilatomètre conventionnel sont aussi incluses pour comparaison [Tur30]. (b) diagramme DSC de l'oxyde de pyrex montrant une température de transition identique à celle trouvée par la technique de diffraction de rayons-X.

Les températures de transition vitreuse T_g sont les mêmes que celles de DSC (Figure 4.11 (b) et 4.12 (b)). Cependant l'hypothèse isostructurale vérifiée par l'invariance des fonctions de distributions radiales au cours de la relaxation des BMG n'a pas été vérifiée pour ces verres d'oxydes et de ce fait nous ne pouvons à priori donner des valeurs de ΔV_f pour la relaxation de ces verres bien que dans le cas du Pyrex la comparaison avec les mesures dilatométriques semble favorable.

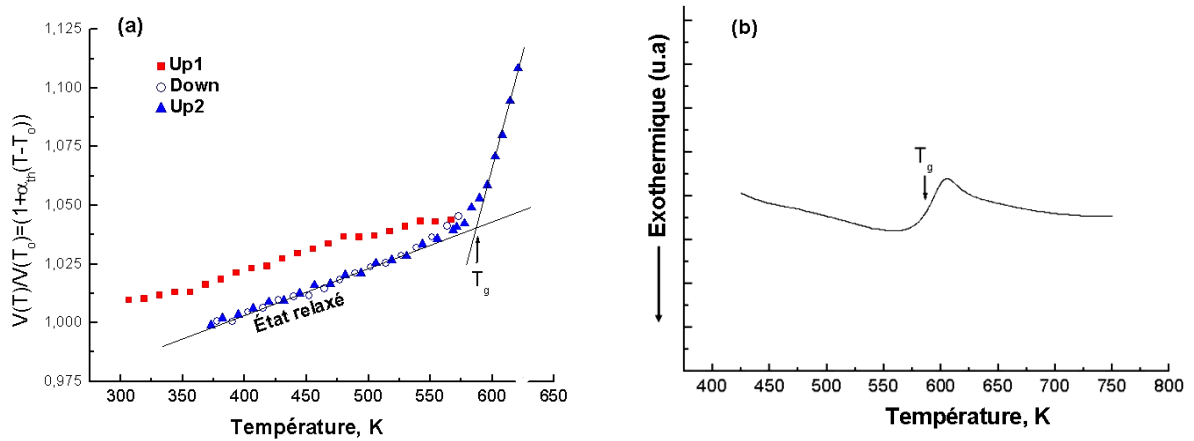


Fig.4.12. (a) courbe de $V(T)/V(T_0)$ fonction de la température au cours du cycle de chauffage/refroidissement de B_2O_3 . (b) diagramme DSC de B_2O_3 montrant une température de transition T_g identique à celle trouvée par la technique de diffraction de rayons-X.

4.5. Effet de la déformation et mesure de volume libre généré

Puisque notre technique de rayons-X pour mesurer le volume libre d'excès ΔV_f piégé lors de la trempe d'élaboration s'avère précise, nous avons étendu notre étude pour détecter les effets de la déformation plastique. Si cette dernière, associée à la génération des bandes de glissement, engendre une croissance locale de volume libre (détaillé dans la section 3.6 du chapitre 3), cette croissance doit normalement être détectable par notre méthode de diffraction-X. Cela suppose bien sur que la structure ne se relaxe pas complètement après déformation à la température ambiante. A partir de là, il s'agit de refaire les mêmes essais de dilatation-X, mais cette fois-ci sur des échantillons fortement déformés.

4.5.1. Méthodes de déformation

La déformation hétérogène ($T < T_g$) des verres métalliques est de nature à concentrer la totalité de la déformation plastique dans quelques bandes de cisaillement représentant une fraction de volume très faible de la matière sollicitée. Il n'est donc pas facile de détecter les effets de la déformation hétérogène par des mesures de diffraction.

Nous avons surmonté cette difficulté de deux manières: la première par une série d'indentations Brinell le long d'une longueur définie de ruban amorphe. La bille utilisée, en Acier dur, est de diamètre 1 à 2 mm. La deuxième se fait par un broyage mécanique doux en utilisant un Moulin vibrant de telle façon que l'échantillon soit sollicité mécaniquement à petits coups de bille en Acier dur. Le temps de broyage et l'amplitude de vibration sont choisis suivant la sévérité de déformation souhaitée. Le ruban, initialement d'épaisseur entre 30 et 50 μm est aminci par déformation plastique intense jusqu'à une épaisseur de 1 à 3 μm . Ceci correspond à une réduction d'épaisseur de plus de 90 % et une quasi-homogénéisation de la déformation à l'échelle macroscopique.

La figure 4.13 (a) présente une image optique d'un ruban de l'alliage $\text{Zr}_{60}\text{Ni}_{10}\text{Cu}_{10}\text{Al}_{10}$ déformé par indentations Brinell. Des zones de bandes de glissement émergentes sont bien visibles sur les bords de l'empreinte. Ces zones sont soigneusement sélectionnées, découpées

et soumis au même cycle thermique de la figure 4.1. La figure 4.13 (b) montre une image MEB des rubans obtenus après déformation par broyage mécanique pendant 2 heures.

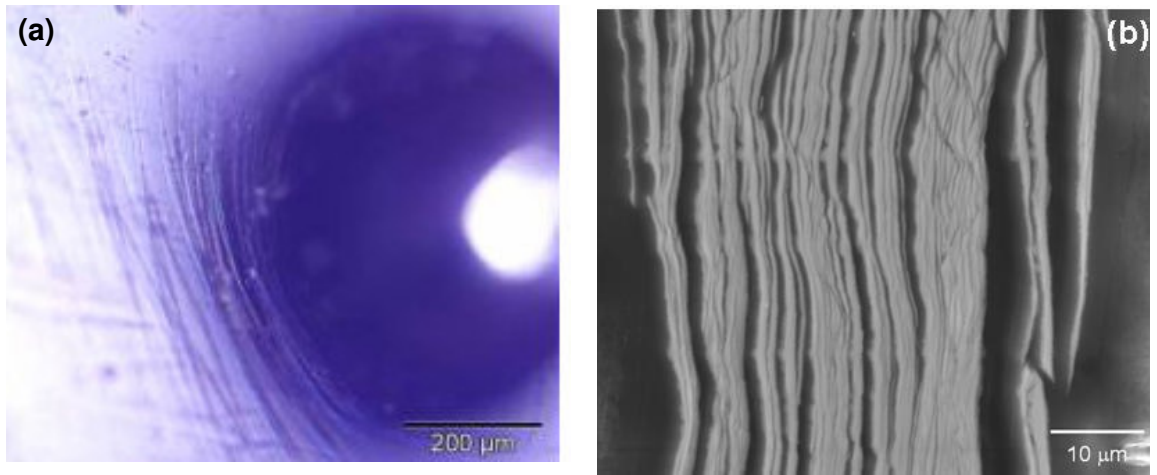


Fig.4.13. (a) image optique de la zone déformée par indentations Brinell montrant des 'Pile-up' autour de l'empreinte. (b) image MEB des rubans obtenus après déformation par broyage mécanique.

4.5.2. Mesure de volume libre généré par déformation

Le traitement thermique que subissent les échantillons vierges (non déformés) a été reproduit sur des échantillons déformés. La figure 4.14 montre les courbes du volume réduit $V(T)/V(T^0)$ fonction de la température durant le cycle de chauffage/refroidissement. Les résultats rapportés précédemment sur les mêmes échantillons non déformés sont repris pour comparaison.

En examinant les courbes de la figure 4.14, deux constatations importantes peuvent être soulevées. Premièrement, le changement de volume total dû à l'annihilation de volume libre d'excès est nettement supérieur dans les échantillons déformés comparés à ceux non déformés. Le tableau 4.2 présente une comparaison des valeurs de volume libre d'excès dans les deux états du même échantillon; déformé et vierge. Une croissance de volume libre de plus que 90% est enregistrée dans les échantillons déformés.

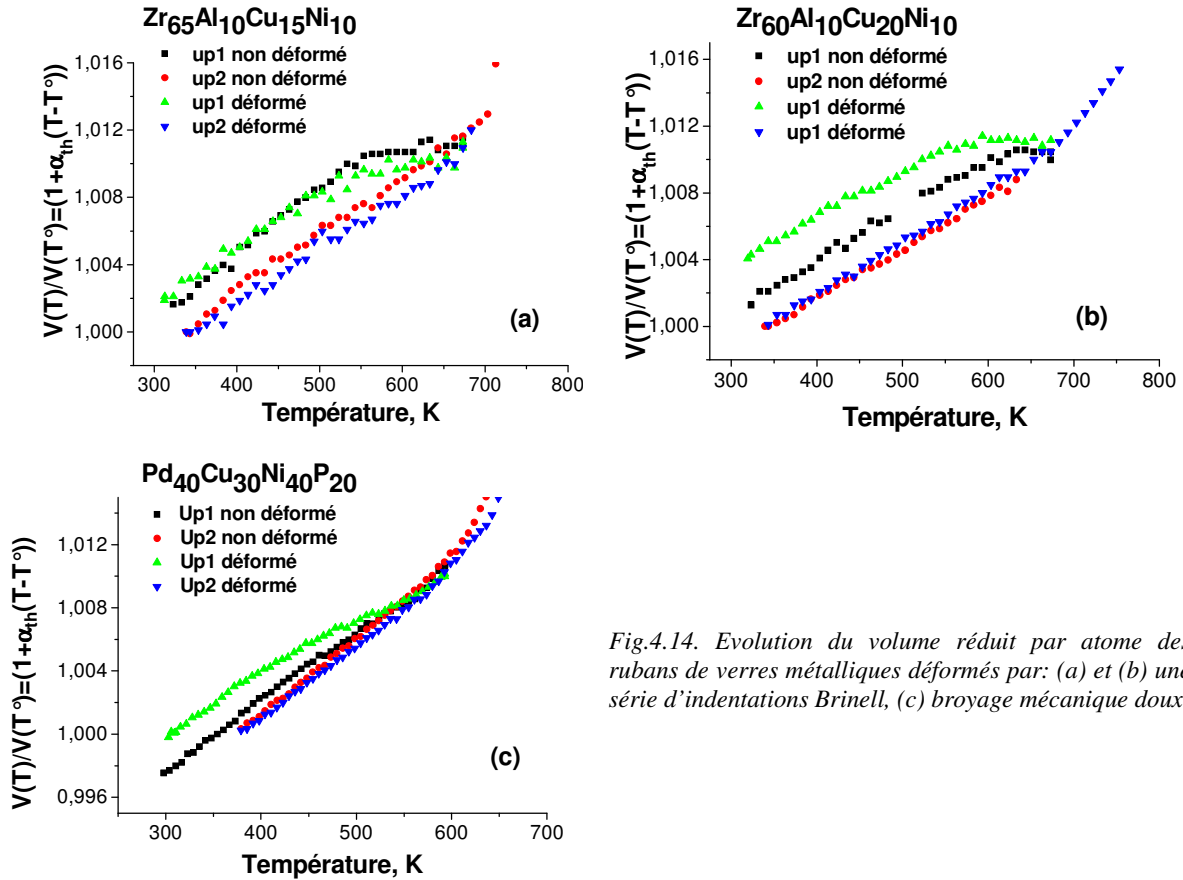


Fig.4.14. Evolution du volume réduit par atome des rubans de verres métalliques déformés par: (a) et (b) une série d'indentations Brinell, (c) broyage mécanique doux.

Pour le cas des échantillons déformés par indentations, et du moment où le volume libre d'excès est généré uniquement dans les bandes de glissement autour de l'empreinte et puisque le volume de matière irradié par le faisceau synchrotron ($100 \mu m \times 100 \mu m$) peut contenir aussi des parties de l'échantillon non déformés, le volume libre réellement généré dans les bandes de glissement est sensé être supérieure aux valeurs mesurées. Cela justifie par exemple la valeur 37%, relativement faible, mesurée dans l'alliage indenté $Zr_{65}Ni_{10}Cu_{15}Al_{10}$. Ce cas de figure se pose d'une autre façon pour les rubans déformés par broyage car la déformation est d'une part hétérogène et limitée dans les bandes de glissement et d'autre part, une partie du volume libre en forte sursaturation précipite en cavités nanométriques [Li02a, 02b] et ne sera pas détecté par diffraction-X. Les valeurs de ΔV_f données dans le Tableau 4.2 sont donc inférieures au volume libre généré dans les bandes de glissement au cours de leurs fonctionnement, ce qui est en accord avec les calculs numériques présentés dans les figures 3.11 (a) et (b).

Tableau. 4.2. Volume libre d'excès mesuré dans des échantillons de verres métalliques avant et après déformation.

	$\Delta V_f(\%)$	$\Delta V_f(\%)$	Variation relative
	Echantillon vierge	Echantillon déformé	(%)
$Zr_{60}Ni_{10}Cu_{20}Al_{10}$	0,231	0,442	91
$Zr_{65}Ni_{10}Cu_{15}Al_{10}$	0,234	0,321	37
$Pd_{40}Cu_{30}Ni_{10}P_{20}$	0,210	0,41	95

La deuxième remarque qu'on peut tirer des courbes présentées dans la figure 4.14 concerne la dilatation thermique et la relaxation structurale. Il semble bien que la déformation plastique ne change pas le comportement de dilatation thermique du moment où les échantillons déformés présentent une même pente en température. Par contre, en accordant plus d'attention sur le comportement de relaxation structurale, on remarque que les cinétiques évoluent différemment dans les échantillons déformés. Par exemple, le début de relaxation T_r a lieu à une température inférieure à 553 K au cours du premier chauffage des verres métalliques déformés $Zr_{65}Ni_{10}Cu_{15}Al_{10}$ et $Zr_{60}Ni_{10}Cu_{10}Al_{10}$. Ceci est raisonnable car les cinétiques de relaxation dépendent de la sursaturation du volume libre dans le matériau. Plus cette sursaturation est forte plus la relaxation est rapide. Notons également qu'après relaxation aux $T > T_g$, les comportements des verres déformés et non-déformés sont identiques.

La génération de volume libre dans les bandes de glissement ainsi mise en évidence est en accord avec des mesures indirectes par d'autres techniques. Des études faites à l'aide de la microscopie électronique en transmission en mode haute résolution (HRTEM) montrent la présence des cavités de tailles nanométriques à l'intérieur des bandes de cisaillement après déformation. Li et al [Li02a, 02b], par exemple, ont développé une analyse quantitative par HRTEM pour comparer la structure des bandes de cisaillement dans l'alliage amorphe $Zr_{57}Ti_5Cu_{20}Ni_8Al_{10}$ avec celle des régions non déformées du même alliage et ont identifié un grand nombre de cavités de l'ordre de 1-2 nm de diamètre dans les bandes de cisaillement. L'existence de tels vides a été repérée aussi par Donovan et Stobbs [Don81]. Ces auteurs pensent que si la contrainte de cisaillement appliquée crée du volume libre en excès dans la bande de cisaillement, cette dernière se relaxe par le biais d'une coalescence. Cette coalescence conduit à la formation de petits vides conformément à leurs observations.

Une technique employée aussi pour obtenir la distribution du vide dans les verres métalliques suite à une déformation est la spectroscopie d'annihilation des positrons (SAP). Des positrons, injectés dans le verre métallique, cherchent des régions de volume ouvert (vides) où ils deviennent emprisonnés jusqu'ils s'annihilent avec des électrons des atomes environnants.

L'analyse de la radiation résultante fournit des informations sur l'emplacement des volumes ouverts. Des études par PAS des verres métalliques à base Zr indiquent que suite à une déformation à température ambiante, le volume ouvert augmente [Flo01a, 02]. Néanmoins, Cette technique reste plutôt qualitative.

4.6. Volume libre et nucléation de bandes de glissement

Nous avons donc pu apporter une preuve expérimentale de la croissance de volume libre par déformation plastique. Ce résultat constitue un appui fort à l'hypothèse qui stipule que les bandes de glissement fonctionnent grâce à un volume libre d'excès mais peut-on générer aussi facilement des bandes de glissements dans l'échantillon si on annihile la quantité de volume libre préexistante (piégé par trempe d'élaboration)?

Pour clarifier ce point, nous avons réalisé une expérience simple. Son principe consiste à éliminer progressivement du volume libre de l'échantillon de verre métallique par le biais d'une série de recuits à des températures croissantes pendant une même durée. Ensuite, chaque échantillon est déformé par microindentations. La génération de bande de glissement est vérifiée par l'examen direct des contours de l'empreinte.

Nous avons réalisé des recuits sous vide (ou argon) sur un ruban amorphe de $Zr_{65}Ni_{10}Cu_{15}Al_{10}$, à des températures entre T_r et T_g ; 536, 630, 693 K pendant 20 mn. Ces températures sont relatives à la progression de la relaxation in-situ sous faisceau (section 4.4.3). Des essais Micro-Vickers ont été effectués avec une charge de 0,981 N. La figure 4.15 présente des images MEB de ces rubans indentés

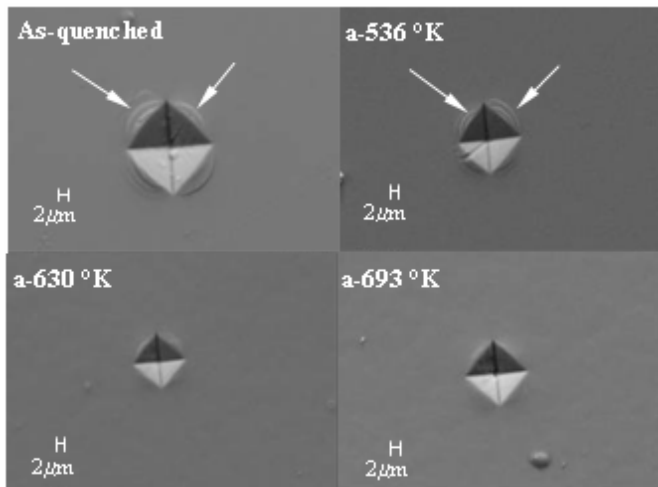


Fig.4.15. Image MEB d'un ruban amorphe de l'alliage $Zr_{65}Ni_{10}Cu_{15}Al_{10}$ recuit à différentes températures en dessous de T_g montrant des bandes de glissement autour de l'empreinte d'indentation et qui disparaissent progressivement avec l'ampleur de la relaxation structurale [Haj04].

L'indentation de l'échantillon brut de trempe et celui recuit à 536 indique clairement la présence des configurations circulaires (bandes de glissement) autour de l'empreinte. Cependant, de telles configurations sont moins évidentes dans l'échantillon recuit à 630 et 693 K (proche de T_g). De plus, la taille moyenne de l'empreinte diminue indiquant un durcissement par relaxation structurale et une augmentation de la viscosité, en accord avec l'élimination de volume libre d'excès. La mesure de dureté Vickers ($HV = 0,18.F/d^2$, d diagonale de l'empreinte en mm) donne une valeur de ≈ 520 MPa à l'état brut de trempe et recuit à 536K, plus que 770MPa à l'état recuit à 630 et 693K.

Cette expérience montre que la génération de bandes de glissement et la facilité de la déformation plastique sont fortement dépendantes de la quantité de volume libre v_f piégé par trempe et de l'ampleur de la relaxation structurale, en accord avec le mécanisme de germination de bandes de glissement décrit dans la section 3.6 du chapitre 3.

4.7. Cinétiques de la relaxation structurale mesurées par diffraction-X

La mesure de volume libre d'excès et son évolution avec la température dans les verres métalliques ouvrent une perspective pour étudier les cinétiques de relaxation structurale et les paramètres mis en jeu au cours de ce processus. En effet, comme nous l'avons montré expérimentalement, la relaxation structurale est le résultat d'un mécanisme de réarrangements

atomiques successifs menant à l'annihilation d'une quantité de volume libre d'excès par la surface ou par la germination de cavités nanométriques. Ainsi, les cinétiques de relaxation structurale peuvent se mesurer par la vitesse de réduction de volume libre, elle-même mesurée par diffraction-X.

La figure 4.16 montre l'évolution de volume libre d'excès ΔV_f (l'équation 4.2) en fonction de la température au cours de la relaxation isochrone, mesuré par diffraction-X dans des rubans de verres métalliques $Zr_{60}Ni_{10}Cu_{10}Al_{10}$ et $Zr_{65}Ni_{10}Cu_{15}Al_{10}$ avant et après déformation.

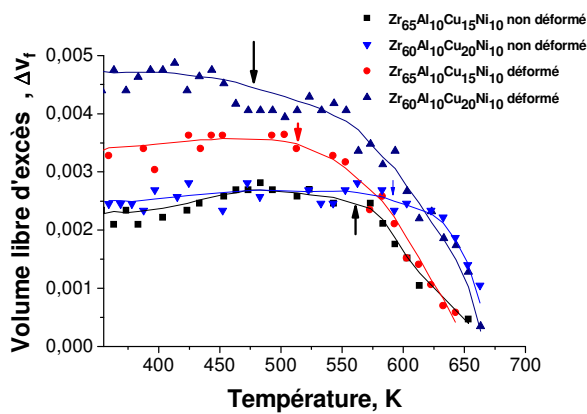


Fig.4.16. volume libre d'excès en fonction de la température au cours de la relaxation isochrone des rubans amorphes de l'alliage $Zr_{60}Ni_{10}Cu_{10}Al_{10}$ et $Zr_{65}Ni_{10}Cu_{15}Al_{10}$ avant et après déformation plastique.

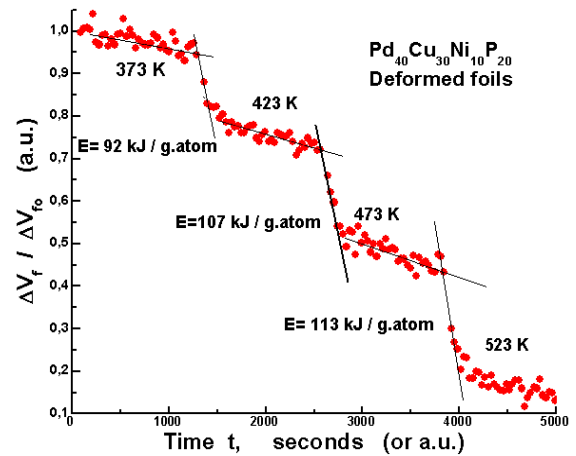


Fig.4.17. Variation de volume libre d'excès fonction du temps au cours de la relaxation isotherme à différentes températures de l'alliage $Pd_{40}Cu_{30}Ni_{10}P_{20}$; E est l'énergie d'activation calculée par la méthode de pente [Yav05].

Au début, lorsque la température est relativement faible, le volume libre demeure quasiment constant puisque la relaxation est encore cinétiquement bloquée. À partir d'une certaine température, T_r (marquée par des flèches dans la figure 4.16), la relaxation commence et le volume libre migre pour être annihilé. Les cinétiques de ce phénomène mesurent la relaxation structurale. Encore une fois, la figure 4.16 montre que initialement le volume libre dans les échantillons déformés est supérieur à celui dans les échantillons vierges et que la relaxation structurale évolue plus rapidement après déformation plastique et en présence d'un volume libre d'excès accru.

Yavari et al [Yav05] ont étudié aussi la relaxation isotherme par diffraction-X. L'expérience consiste à fixer des plateaux de températures et effectuer des enregistrements in-situ des spectres de diffraction-X de l'échantillon au cours du temps. Un exemple de ces mesures

faites sur l'alliage $\text{Pd}_{40}\text{Cu}_{30}\text{Ni}_{10}\text{P}_{20}$ est présenté dans la figure 4.17. Ces résultats montrent une augmentation de l'énergie d'activation E avec la température (comportement non-Arrhenius) révélant la nature 'fragile' ou Vogel-Fulcher des verres métalliques (voir section 1.2.2, chapitre 1)

4.9. Conclusion

En se basant sur une acquisition en continue de diffraction de rayons-X au cours de cycles de traitements thermiques appropriés, nous avons réussi à mesurer avec précision la quantité de volume libre d'excès dans les verres métalliques ainsi que d'autres propriétés physiques tel que le coefficient de dilatation thermique et la température de transition vitreuse T_g .

Nous avons établi expérimentalement une croissance de volume libre dans les zones de déformation plastique (les bandes de glissement) et démontré que les zones de volume libre constituent des sources de localisation de bandes de cisaillement. Plus on a de volume libre, plus la matrice amorphe est susceptible de générer des bandes de glissement et donc subir une déformation plastique.

La compréhension des mécanismes de formation et de propagation de bandes de glissement dans les verres métalliques est donc importante pour pouvoir développer des processus de synthèse permettant d'améliorer leur ductilité.

Chapitre 5

Ductilisation des Verres Métalliques: Composites à base de BMG

5.1. Introduction	93
5.2. Conception et méthode d'élaboration des composites à base de BMG	94
5.2.1. Méthodes de conception du composite	94
5.2.2. Elaboration de nanocomposites par recuit rapide sous faisceau synchrotron	95
5.3. Structures des composites obtenus	99
5.3.1. Spectres de diffraction	99
5.3.2. Analyse MET de la structure des nanocomposites	102
5.4. Caractérisation mécanique des nanocomposites: Essais de compression	103
5.4.1. Analyse MEB de la surface des échantillons	105
5.5. Caractérisation locale: Essais de traction in-situ dans un MET	107
5.5.1. Principe de l'essai	107
5.5.2. Résultats et analyses	108
5.6. Mécanisme de durcissement dans les bandes de cisaillement	113
5.6.1. Comportement rhéologique d'un milieu semi-solide: lois phénoménologiques	115
5.6.2. Comportement mécanique des bandes de glissement	117
5.7. Propagation des fissures et Ténacité	118
5.8. Conclusion	119

5.1. Introduction

Sauf à haute température T proche de T_g , le comportement mécanique des verres métalliques massifs (BMG) se caractérise par une déformation hétérogène et la localisation microscopique de la déformation dans les bandes de glissement. Ce problème, implique une faible ductilité macroscopique et faible ténacité, est le principal obstacle à l'usage des BMG comme matériaux de structure.

Le taux de déformation plastique (ductilité) peut être augmenté par la multiplication et le branchement (interactions) des bandes de cisaillement dans le volume de la matière. Par conséquence, l'idée d'introduire des objets affectant leur formation et leur propagation constitue une stratégie globale pour la ductilisation des verres métalliques. L'objectif est de catalyser la formation d'un grand nombre de bandes ou les déplacer. Ainsi, la déformation plastique sera distribuée d'une façon plus homogène dans le volume du BMG.

La conception d'une microstructure hétérogène par l'association de la matrice amorphe à des particules cristallines de seconde phase constitue une alternative et attire une attention particulière. Cela inclut, en revanche, plusieurs difficultés allant de l'étape de conception (choix de l'échelle de la microstructure du composite), à l'élaboration puis à l'interprétation des résultats.

Dans ce chapitre, nous présentons les résultats de notre démarche pour développer des nanocomposites ductiles à base de verres métalliques. Nous commençons par introduire notre méthode d'élaboration de ces composites. Ensuite, nous présentons des essais mécaniques macroscopiques et microscopiques in-situ ayant comme objectifs de déterminer les propriétés de nos composites et d'expliquer leurs comportements. Des résultats d'essais de compression et de traction in-situ sous MET seront présentés et commentés. Nous proposons, à la lumière des résultats obtenus, un nouveau mécanisme de délocalisation de déformation dans les verres métalliques basé sur la croissance des nanoparticules dans le champ de bandes de glissement.

5.2. Conception et méthode d'élaboration des composites à base de BMG

5.2.1. Méthodes de conception du composite

La méthode de conception de nos composites à matrice amorphe est basée en grande partie sur des réflexions liées au mécanisme de déformation plastique dans les verres métalliques monolithiques. En se basant sur nos données expérimentales (chapitres 3 et 4) et d'autres résultats publiés [Lew05, Ino05, Joh96], nous considérons qu'au moins deux conditions doivent être remplies pour produire un composite ductile. Premièrement, la matrice métallique amorphe sélectionnée doit être 'intrinsèquement' (microscopiquement) ductile. Ce critère est basé sur les grandeurs élastiques μ , B et ν [Lew05] fonctions de la composition. Un verre métallique dont le rapport μ/B (μ , module de cisaillement et, B module de compressibilité) est faible ($< 0,4$) pourrait servir de matrice d'un composite ductile [Lew05]. Les verres métalliques à base de Cu, Pt et ZrCu remplissent la condition d'une bonne ductilité 'intrinsèque'.

Deuxièmement, le volume libre est un facteur important dans le processus de génération de bandes de cisaillement multiples (chapitre 3, 4) et mesure un autre facteur contribuant à la ductilité de la matrice amorphe. Ainsi, lors de la conception et le choix de la méthode d'élaboration du composite, on doit veiller à ce que le volume libre demeure en quantité suffisante dans la matrice amorphe.

Pour récapituler, les critères de choix de la matrice amorphe pour la conception de composites à base de BMG sont: une matrice amorphe 'intrinsèquement ductile' en conjonction avec la présence d'une quantité suffisante de volume libre d'excès.

Des composites peuvent être de type dit 'in-situ' où la phase cristalline de seconde phase est générée par cristallisation partielle (dévitrification) de l'alliage liquide au cours de son élaboration. Dans ce cas, la composition et la vitesse de refroidissement sont les paramètres à ajuster pour obtenir une dispersion à l'échelle micrométrique d'une phase ductile dans la matrice amorphe. Un autre type de composite est dit 'ex-situ' où les particules de seconde phase sont introduites physiquement dans la composition du liquide amorphisable juste avant la trempe (plus de détails dans la section 1.6, chapitre 1). Les structures résultantes de ces deux types de composites ont des propriétés mécaniques qui dépendent des paramètres

structuraux tel que la nature, la morphologie, la taille et la distribution des phases formées [Cha03, 01].

Bien que de nombreuses conceptions aboutissent à des composites de bonnes ductilités, il n'y a pas eu d'étude systématique sur l'effet de chacun de ces paramètres structuraux sur le comportement mécanique. Ceci est sans doute dû à la difficulté, d'ordre technologique, de contrôler ces paramètres structuraux. Par exemple, il est difficile d'ajuster la vitesse de refroidissement lors de la vitrification partielle du liquide pour obtenir des cristaux de tailles et distributions voulues de façons reproductible. Le même problème se pose aussi pour le cas de la cristallisation partielle par recuit, par exemple dans un calorimètre DSC.

Pour remédier à ces problèmes d'ordre technique et en tenant compte des critères de choix discutées ci-dessus, nous avons développé une méthode d'élaboration des composites dans un faisceau de lumière synchrotron permettant de contrôler la taille et la fraction volumique des particules dans la matrice amorphe tout en conservant son caractère 'ductile'.

5.2.2. Elaboration de nanocomposites par recuit rapide sous faisceau synchrotron

a) Principe

Nous souhaitons générer, par cristallisation partielle, une dispersion de nanocristaux dans une matrice amorphe de telle sorte que la taille des nanoparticules soit inférieure à l'épaisseur d'une bande de cisaillement. Celle-ci est réalisée à travers un traitement thermique approprié permettant de contrôler en in-situ le processus de cristallisation.

Le traitement thermique consiste en un chauffage rapide jusqu'à la détection de la première germination cristalline par diffraction-X en transmission. Ensuite, le chauffage est interrompu et l'échantillon est refroidi rapidement. Le chauffage et le refroidissement de l'échantillon sont réalisés à l'aide d'un petit four 'Linkam' de haute précision (plaque chauffante) et de très faible inertie thermique. Tout le cycle thermique est effectué dans une atmosphère d'argon dynamique pour éviter l'oxydation et permettre le refroidissement rapide de l'échantillon.

Pour détecter à temps réel et avec précision le début de formation de très petites particules (germination), des spectres de diffraction en transmission de l'échantillon sont enregistrés tous les 3 secondes au cours du chauffage dans les faisceaux hautes énergies du groupe

‘Materials Science’ à l’ESRF de Grenoble. Nos essais d’élaboration ont été faits sur les lignes ID11 et ID15 avec une énergie de l’ordre de 90 keV correspondant à une longueur d’onde monochromatique de 0,0137 nm. La vitesse de chauffage et de refroidissement au cours de ces traitements est de 100 K/min.

La détection des nanoparticules formées lors de ce traitement se fait directement sur l’écran de la caméra par l’apparition d’anneaux de très faibles intensités sur l’écran. Pour pouvoir intervenir en temps adéquat et arrêter la transformation au niveau de sa première étape proche de la germination, il faut que l’acquisition des spectres de l’échantillon soit assez rapide, soit environ après chaque 2 à 5 secondes.

La figure 5.1 présente schématiquement les principales étapes de traitement d’élaboration de nanocomposites. Elle montre par le biais de quelques images représentatifs de la diffraction-X comment se déroule le processus de contrôle de la structure de l’échantillon partant de l’état amorphe jusqu’à l’apparition des premiers cristaux.

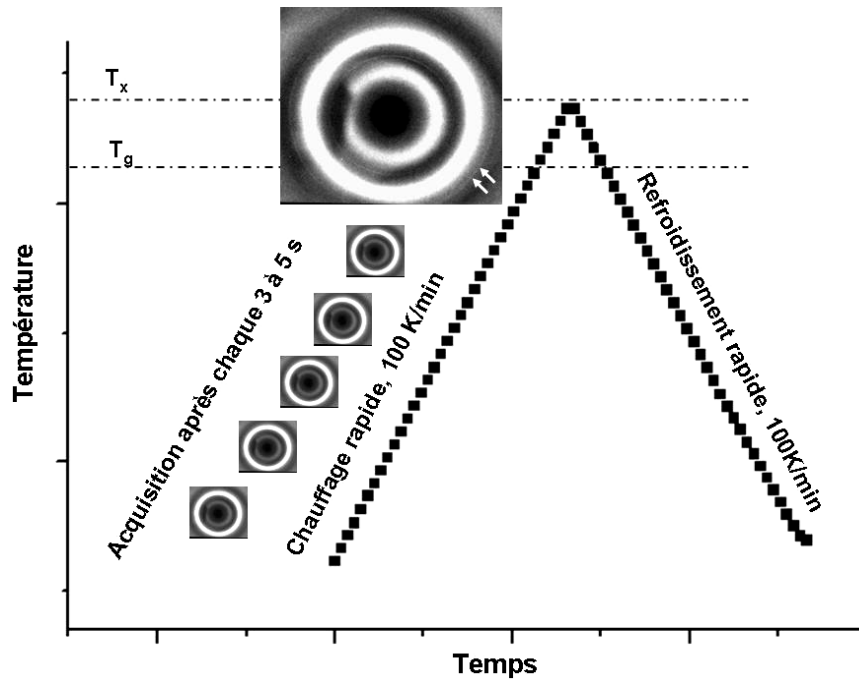


Fig. 5.1. Schéma de principe du traitement de recuit rapide sous faisceau synchrotron afin de produire des nanocomposites à base de matrice amorphe. Les flèches indiquent l'apparition des premiers nanocristaux sous forme d'anneaux continus très fins.

Le chauffage jusqu'au dessus de T_g , suivi d'un refroidissement rapide permet de conserver une quantité de volume libre dans la matrice amorphe en évitant son annihilation pendant un refroidissement plus lent. C'est comme si on réélaborait notre amorphe par trempe mais cette fois à partir de l'état liquide surfondu.

b) Echantillons

Nous avons réalisé ce traitement de recuit rapide sur un certain nombre de BMG choisis selon leur nature 'intrinsèquement' ductile et leur capacité de présenter des stades de cristallisation séparés (cristallisation primaire et secondaire). En fait, les alliages métalliques ne présentent pas tous ce comportement de cristallisation. La figure 5.2 montre un exemple de la courbe DSC de l'alliage $Zr_{52.5}Ti_5Al_{10}Cu_{17.9}Ni_{14.6}$ présentant deux stades de cristallisations séparées [Pek03, Bia02].

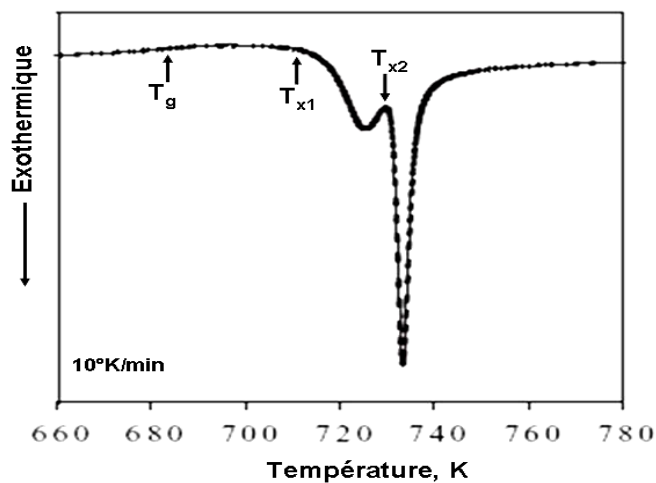
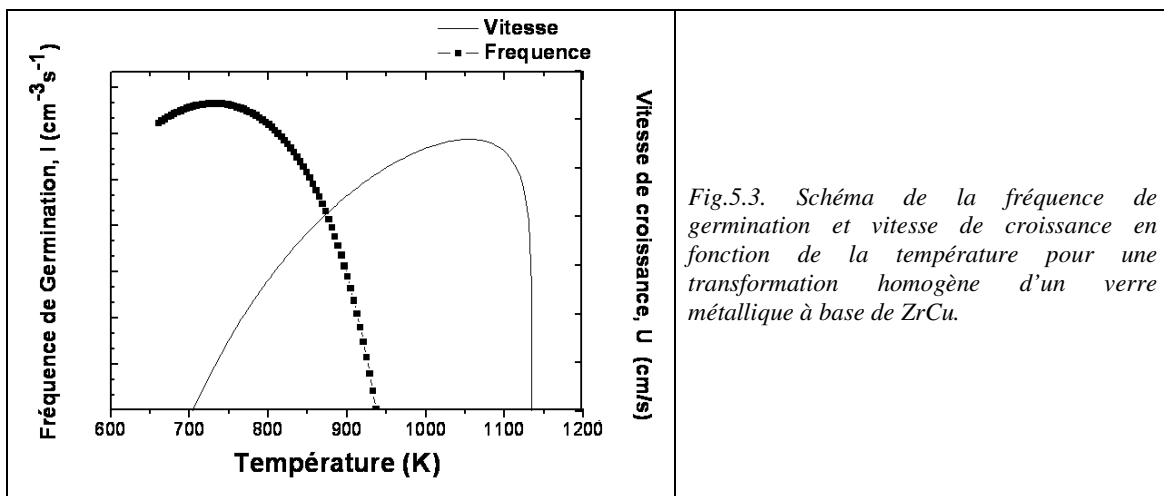


Fig.5.2. Courbe DSC de l'alliage métallique massif montrant une cristallisation en deux étapes [Pek03, Bia02].

Une cristallisation serait plus fine (nanocristallisation) lorsque les premiers germes forment autour d'eux un écran constitué d'éléments de grande taille atomique et de faible coefficient de diffusion. Cela peut se produire si les germes formés, de composition différente de la composition nominale de l'alliage, rejettent les atomes en excès à leurs interfaces. Si les atomes rejetés sont de grande taille, ils s'accumulent aux interfaces et bloquent la croissance des germes nucléants permettant ainsi la formation d'une dispersion fine de nanocristaux. C'est le cas par exemple pour l'alliage Cu-Zr. Dans ce couple, la diffusivité du cuivre est quelques 10^5 fois supérieure à celle de zirconium. Ceci peut faciliter le blocage de la croissance d'une dispersion à l'échelle nanométrique des cristaux riches en cuivre à cause du faible diffusivité du zirconium [Gre96]. Ce mécanisme a d'ailleurs été commercialisé pour

obtenir une dispersion de nanocristaux ferromagnétiques dans les matrices amorphes à base de Fer [Li99, Yav95].

D'autre part, comme nous l'avons évoqué dans le chapitre 1, la cristallisation dépend à la fois de la fréquence de germination, $I(T)$, et de la vitesse de croissance des cristaux, $U(T)$. Ces grandeurs sont décrites, pour une transformation homogène, par les équations 1.8 et 1.10 (voir chapitre 1). Pour un alliage à base de ZrCu, un calcul approximatif de la fréquence de germination $I(T)$ et la vitesse de croissance $U(T)$ donne une allure qui semble qualitativement à la figure 5.3.



On note, sur cette figure, qu'à faible surfusion, la vitesse de croissance cristalline est élevée et la fréquence de germination est quasi-nulle. Par contre, pour une haute surfusion, c'est la fréquence de germination qui devient prépondérante et la croissance cristalline qui est faible. La température correspondante au maximum de la fréquence de germination est éloignée de celle du maximum de la vitesse de croissance. Donc, du moment où notre traitement de nanocristallisation se fait à haute surfusion (entre 650 et 750K), la composition de l'alliage choisi doit permettre, dans ce domaine de température, une fréquence de germination élevée en conjonction avec une faible vitesse de croissance cristalline. En outre, l'élaboration de nanocomposites serait facile à mettre en oeuvre si les plages de température relatives à la germination et la croissance des cristaux sont bien éloignées. Dans ce cas, un temps d'acquisition de 2 à 5 secondes serait suffisant pour détecter le début de la germination des particules sans provoquer une croissance importante.

Nous avons utilisé deux familles d'alliages; à base de Zr et de Cu. Pour la première famille, nous avons élaboré une série de composites à partir des verres métalliques massifs de composition $Zr_{55}Ti_5Al_{10}Cu_{20}Ni_{10}$, $Zr_{55}Al_{10}Cu_{20}Ni_{10}Pd_5$ et $Zr_{55}Ti_5Al_{7.5}Cu_{22}Ni_8Ga_{2.5}$. Alors que pour la deuxième famille, les échantillons traités sont des rubans de composition $(Cu_{50}Zr_{50})_{98}Fe_{02}$ et $(Cu_{60}Zr_{40})_{98}Fe_{02}$. En fait, le choix des alliages à base de Cuivre est inspiré de nombreux travaux récents montrant que ce type d'alliages constitue un bon précurseur pour former des composites BMG-nanocristaux [Ino01,04,05, Xu04]. Dans l'alliage CuZr, l'addition d'une quantité faible de Fe, étant immiscible avec le Cu, a pour effet d'augmenter le taux de nucléation des cristallites au cours du chauffage par une germination hétérogène précédée de formation d'amas de Fer [Drb94].

5.3. Structures des composites obtenus

5.3.1. Spectres de diffraction

Les images de la figure 5.4 présentent des digrammes de diffraction des verres métalliques avant et après traitement de nanocristallisation sous faisceaux synchrotron. A gauche sont montrés les spectres des structures amorphes. Ils se caractérisent par des anneaux larges aux frontières non définies. A droite sont montrés les spectres du même alliage pris au moment où le chauffage est arrêté. On remarque la présence des anneaux très fins sur l'écran de la caméra (voir flèches), synonyme de formation homogène de petites particules dans la matrice amorphe. Dans la figure relative à l'alliage $Zr_{55}Al_{10}Cu_{20}Ni_{10}Pd_5$, le début de formation des nanocristaux se manifeste plutôt par l'apparition des frontières fines autour des halos amorphes (indiqué par des flèches).

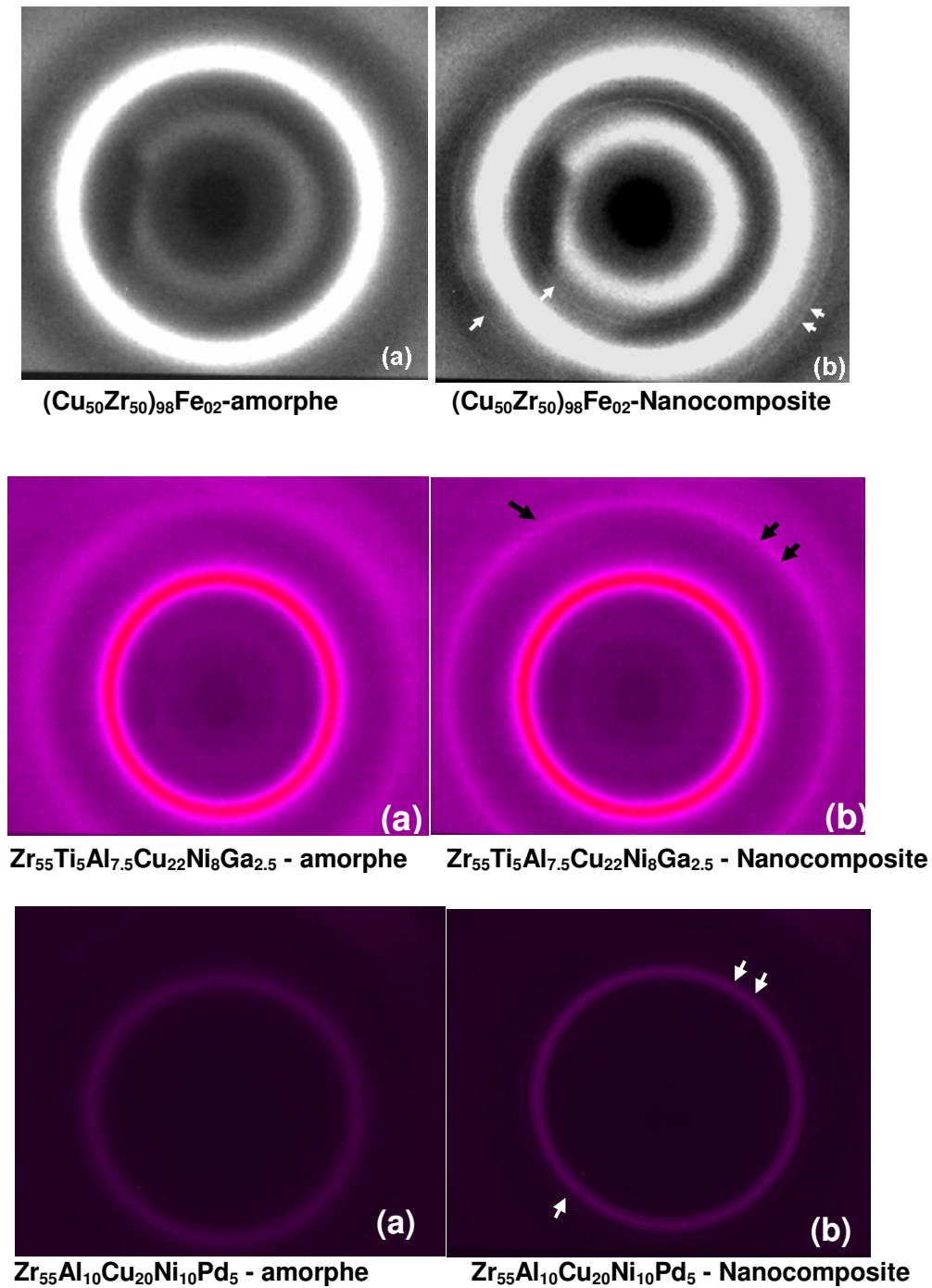


Fig.5.4. Diagrammes de diffraction des rayons-X des verres métalliques pris avant et après la formation de nanocristaux par la méthode de recuit rapide.

Il est important de noter que de telles nanoparticules sont tellement fines ($2r < 5$ nm) et homogènement distribuées que la technique de diffraction de rayons-X conventionnelle est incapable de les détecter car les pics relatifs à ces particules se trouvent bien noyés dans le bruit de fond ou envahis par le phénomène de fluorescence, quelques soit les précautions à

prendre. Seule la forte précision et la forte énergie des rayons synchrotron et la géométrie de diffraction en transmission permettent de détecter la formation d'un cluster de quelques centaines d'atomes dans la matrice amorphe.

La figure 5.5 présente les courbes de diffraction-X en transmission des verres métalliques avant et après traitement, correspondant aux diagrammes de la figure 5.4. Il est parfois difficile de distinguer la présence des nanocristaux directement sur ces courbes qui sont presque identiques avant et après nanocrystallisation. Néanmoins, on peut repérer, sur la figure 5.5 les signes de début de formation des cristaux (voir flèches) par identification avec les anneaux très fins de la figure 5.4. Il est donc plus pratique de suivre le processus de nanocrystallisation directement sur l'écran de la caméra que sur les courbes de diffraction-X correspondantes.

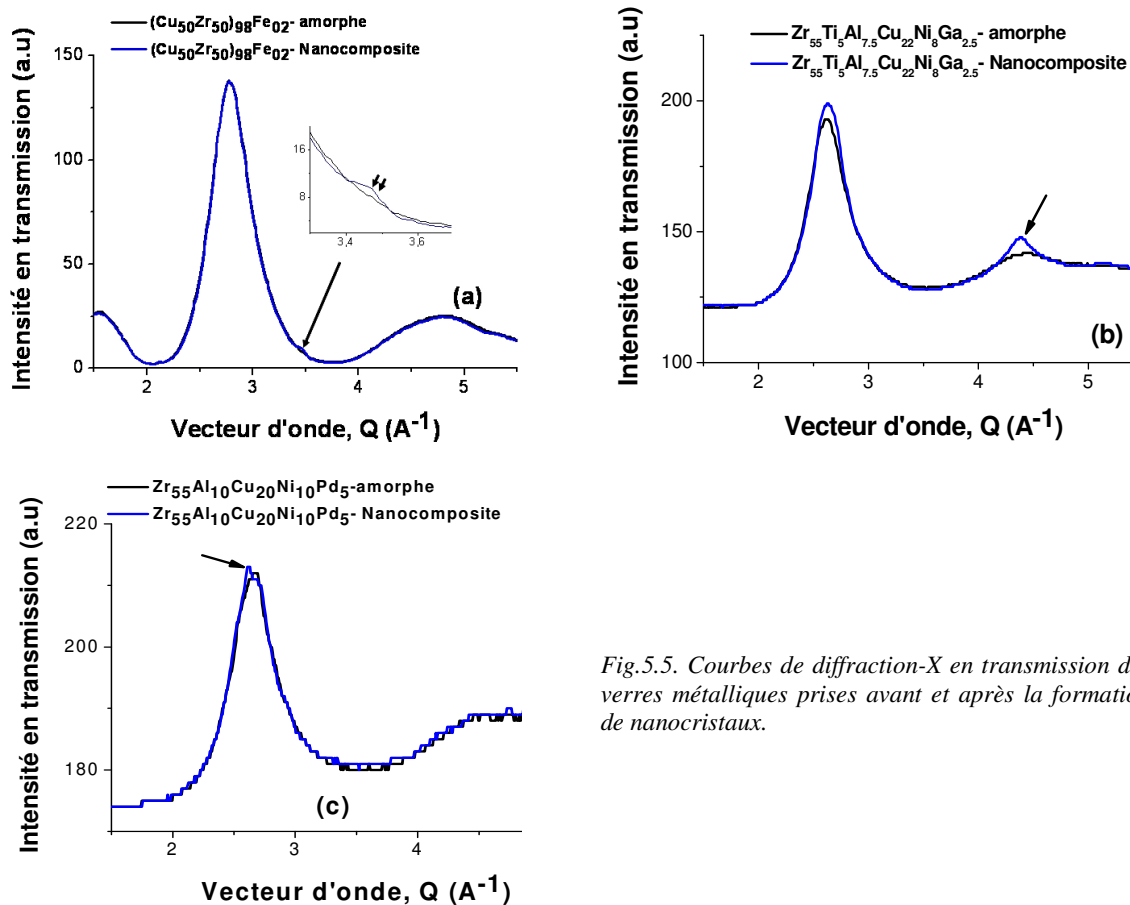


Fig.5.5. Courbes de diffraction-X en transmission des verres métalliques prises avant et après la formation de nanocristaux.

5.3.2. Analyse MET de la structure des nanocomposites

Les échantillons ainsi traités ont été préparés pour analyses MET. L'objectif est de déterminer les caractéristiques des structures formées par notre traitement de recuit rapide notamment, la taille, la morphologie et la distribution des nanoparticules dans la matrice amorphe. De plus, nous voulons vérifier la corrélation entre l'information venant de la diffraction par rayons synchrotron et celles des analyses MET.

Structure des composites BMG-nanoparticules

La figure 5.6 montre une sélection d'images MET en champ sombre des structures de nos composites élaborés par la méthode recuit rapide. On identifie clairement la présence des nanocristaux de taille entre 2 et 5nm, distribués de façon homogène dans le volume de l'échantillon.

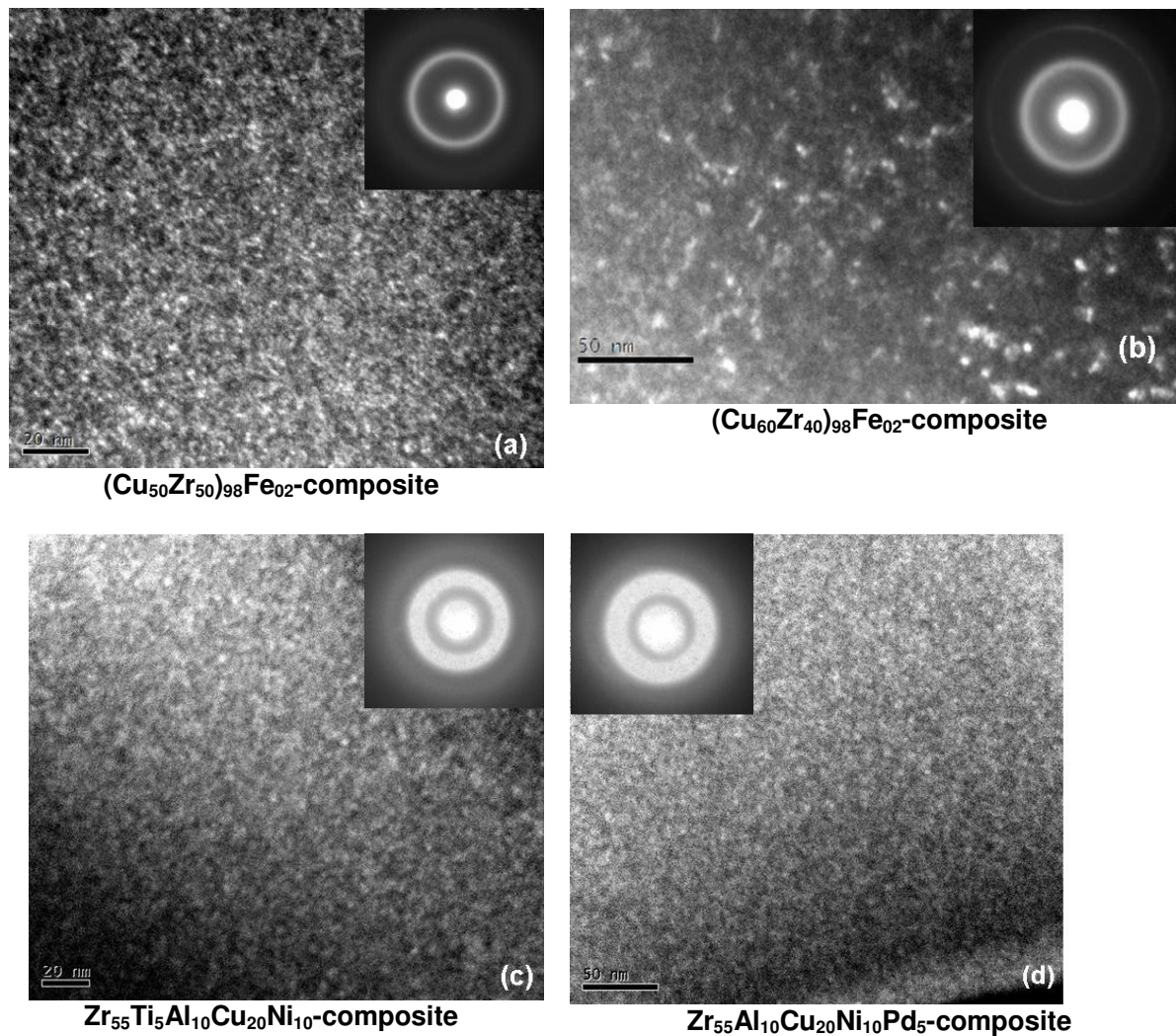


Fig.5.6. images MET en champs sombre d'une sélection de verres métalliques après traitement de nanocristallisation par recuit rapide: des dispersions homogènes de nanocristaux de taille 2-5 nm dans ces matrices métalliques amorphes.

Nous avons identifié la nature des nanocristaux formés à partir des résultats publiés sur la cristallisation de ces nuances d'alliage ou des nuances semblables. Pour les alliages $(\text{Cu}_{60}\text{Zr}_{40})_{98}\text{Fe}_{02}$ et $(\text{Cu}_{50}\text{Zr}_{50})_{98}\text{Fe}_{02}$, les particules formées sont principalement de type Cu_5Zr [Ino05] métastable avec une structure cubique complexe. Cependant, pour les alliages $\text{Zr}_{55}\text{Al}_{10}\text{Cu}_{20}\text{Ni}_{10}\text{Pd}_5$ et $\text{Zr}_{55}\text{Ti}_5\text{Al}_{10}\text{Cu}_{20}\text{Ni}_{10}$, se sont, respectivement, des phases métastables de type $\text{Zr}_2(\text{Cu},\text{Pd})$, Zr_3Al_2 [Fan99] et CuZr_2 , NiZr_2 [Eck01] qui se forment les premiers dans la matrice métallique amorphe.

A ce stade d'investigation, on n'a pas pu faire une comparaison évidente entre les spectres de diffraction d'électrons obtenus par MET et ceux obtenus par rayons synchrotron. En effet, dans les images MET de la figure 5.6, il n'est pas évident de distinguer les anneaux fins correspondants aux nanocristaux des anneaux larges relatifs à la structure amorphe. Cela est du probablement à l'énergie faible du faisceau MET et le manque de précision comparé au rayons synchrotron. Néanmoins, on peut repérer par exemple sur la figure 5.6 (b) des anneaux fins identiques à ceux rapporté dans la figure 5.4 (b) pour la composition $(\text{Cu}_{50}\text{Zr}_{50})_{98}\text{Fe}_{02}$.

5.4. Caractérisation mécanique des nanocomposites: Essais de compression

A fin de tester l'effet de la dispersion des cristaux de taille bien inférieure à 10 nm sur le comportement global des verres métalliques, nous avons réalisé une série d'essais de compression sur nos différentes compositions de BMG après nanocristallisation par recuit rapide à $T > T_g$. Les échantillons traités ont été découpés sous forme de parallélépipèdes $(a \times b \times l)$ avec un rapport l/d_{moy} de l'ordre de 2/1 où $d_{\text{moy}} = (a+b)/2$. Les 6 faces de l'échantillon ont été soigneusement polies pour assurer des surfaces parallèles. Une machine hydraulique de compression de type Schenck a été utilisée et la vitesse de déformation était de $8 \cdot 10^{-4} \text{s}^{-1}$.

La figure 5.7 présente des courbes de contrainte-déformation des nanocomposites à base de verres métalliques massifs $\text{Zr}_{55}\text{Ti}_5\text{Al}_{10}\text{Cu}_{20}\text{Ni}_{10}$, $\text{Zr}_{55}\text{Al}_{10}\text{Cu}_{20}\text{Ni}_{10}\text{Pd}_5$ et $\text{Zr}_{55}\text{Ti}_5\text{Al}_{7.5}\text{Cu}_{22}\text{Ni}_8\text{Ga}_{2.5}$ obtenus par traitement thermique de recuit rapide. Les courbes contrainte-déformation relatives à leurs états amorphes sont également présentées pour comparaison.

D'après ces résultats, l'effet des nanocristaux produits par notre méthode sur le comportement global du BMG est bien clair. La ductilité est nettement améliorée et la déformation atteint quelques 10% sans aucun effet appréciable d'érouissage mécanique. Le comportement prend une allure plutôt *élasto-plastique parfait*. Le manque de données relatives aux amorphes de composition $(\text{Cu}_{60}\text{Zr}_{40})_{98}\text{Fe}_{02}$ et $(\text{Cu}_{50}\text{Zr}_{50})_{98}\text{Fe}_{02}$ est dû au fait qu'ils n'étaient élaborés que sous forme de rubans. Cependant, nous retenons les résultats rapportés récemment par Inoue, Yavari et Greer [Ino05] sur le verre massif $\text{Cu}_{50}\text{Zr}_{50}$ où ils montrent une plasticité spectaculaire de l'ordre de 50% par la dispersion de nanoparticules de taille environ 5 nm au cours d'une vitrification partielle. Ce résultat, présenté aussi dans la figure 5.7(d), sera analysé en parallèle avec des résultats de caractérisations mécaniques locales faites sur nos rubans composites de l'alliage voisine $(\text{Cu}_{50}\text{Zr}_{50})_{98}\text{Fe}_{02}$.

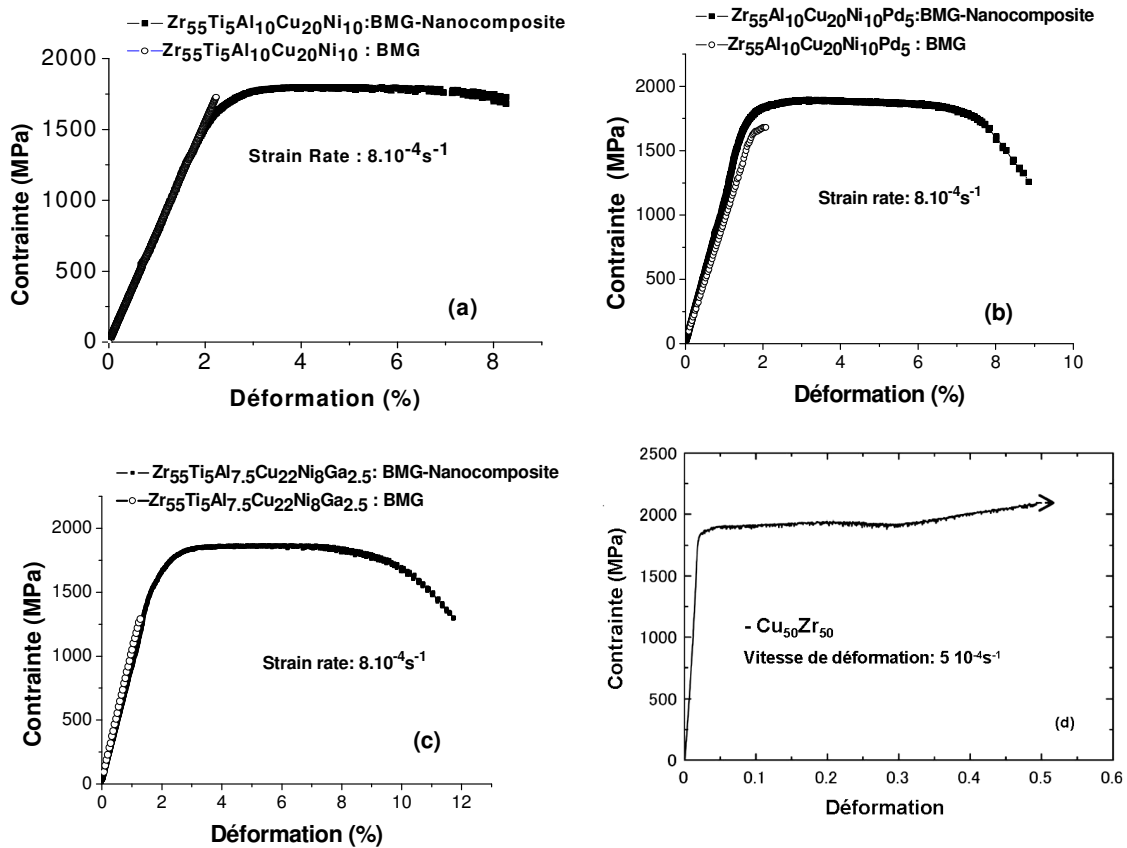


Fig.5.7. Courbes de contrainte-déformation obtenues suite à des essais de compression réalisés sur des composites formés par la dispersion homogène des nanocristaux dans des BMG. La courbe de compression du verre massif CuZr est tirée des travaux de Inoue, Yavari et Greer [Ino05].

Certains de nos échantillons BMG présentent un comportement fragile en compression malgré le traitement de nanocristallisation. Ceci est dû probablement d'une part à l'hétérogénéité

introduite dans certains échantillons au cours de l'élaboration et d'autre part aux conditions de traitement, parfois différentes, pour produire les composites. En outre, une petite variation des paramètres opératoires durant le traitement de recuit tel qu'une cristallisation excessive (gros cristaux) ou une oxydation de l'échantillon peut affecter d'une manière significative le comportement mécanique des composites. Il semble bien qu'au delà d'une certaine taille critique des particules, le composite devient fragile.

Le tableau 5.1 récapitule les principales caractéristiques mécaniques obtenues sur nos composites élaborés par la méthode de recuit rapide. Elles sont extraites directement des courbes contrainte-déformation de la figure 5.7.

Tableau 5.2: Caractéristiques mécaniques des composites BMG-nanocristaux préparés par recuit rapide (E: module Young, σ_y : limite élastique apparente, ϵ_y : déformation élastique, σ_{max} : contrainte maximale, ϵ_{max} : déformation à la contrainte maximale, σ_f : contrainte à la rupture, ϵ_f : déformation à la rupture).

Composites à base de BMG	E (GPa)	σ_y (MPa)	ϵ_y (%)	σ_{max} (MPa)	ϵ_{max} (%)	σ_f (MPa)	ϵ_f (%)
Zr ₅₅ Ti ₅ Al ₁₀ Cu ₂₀ Ni ₁₀	77.4	1646.5	2.33	1798.7	4.59	1728.9	8.23
Zr ₅₅ Al ₁₀ Cu ₂₀ Ni ₁₀ Pd ₅	110	1798.4	1.83	1895.6	3.19	1257.5	8.85
Zr ₅₅ Ti ₅ Al _{7.5} Cu ₂₂ Ni ₈ Ga ₂	90.8	1678.1	2.06	1867.4	6.33	1301.5	11.8

5

5.4.1. Analyse MEB de la surface des échantillons

Après rupture, les échantillons ont été analysés par microscopie électronique à balayage. La figure 5.8 présente des images MEB avec différents grossissements obtenues sur la surface externe du nanocomposite à base de Zr₅₅Ti₅Al₁₀Cu₂₀Ni₁₀ après rupture en compression. Nous avons des images semblables sur tous les composites de BMG-nanocristaux du tableau 5.1 après rupture.

L'étude de ces images révèle une densité élevée de bandes de cisaillement dispersées pratiquement dans tout le volume de l'échantillon. Ceci explique la plasticité élevée et les courbes contrainte-déformation de la figure 5.7. Les bandes s'interfèrent et se croisent pour donner l'image d'une série de ramifications et/ou de branchements. En plus des bandes de cisaillement primaires qui forment un angle d'approximativement 45° avec l'axe de compression, certaines bandes dites 'secondaires' apparaissent et forment un angle de 45° par rapport aux bandes primaires. L'espacement entre les bandes primaires est de l'ordre de 40

μm conformément à celui rapporté par Inoue et al [Ino05] sur le composite à base de $\text{Cu}_{50}\text{Zr}_{50}$.

Il paraît qu'à l'inverse de la matrice métallique amorphe où il est beaucoup plus facile pour le système de continuer la déformation sur des bandes de glissement préexistantes plutôt que d'en créer d'autres, dans les composites BMG-nanocristaux, un mécanisme de durcissement dans les bandes pourrait inverser la balance d'effort. Pour s'accommoder à la contrainte appliquée, il semble nécessaire de solliciter d'autres zones pour générer de nouvelles bandes de cisaillement dites 'secondaires'.

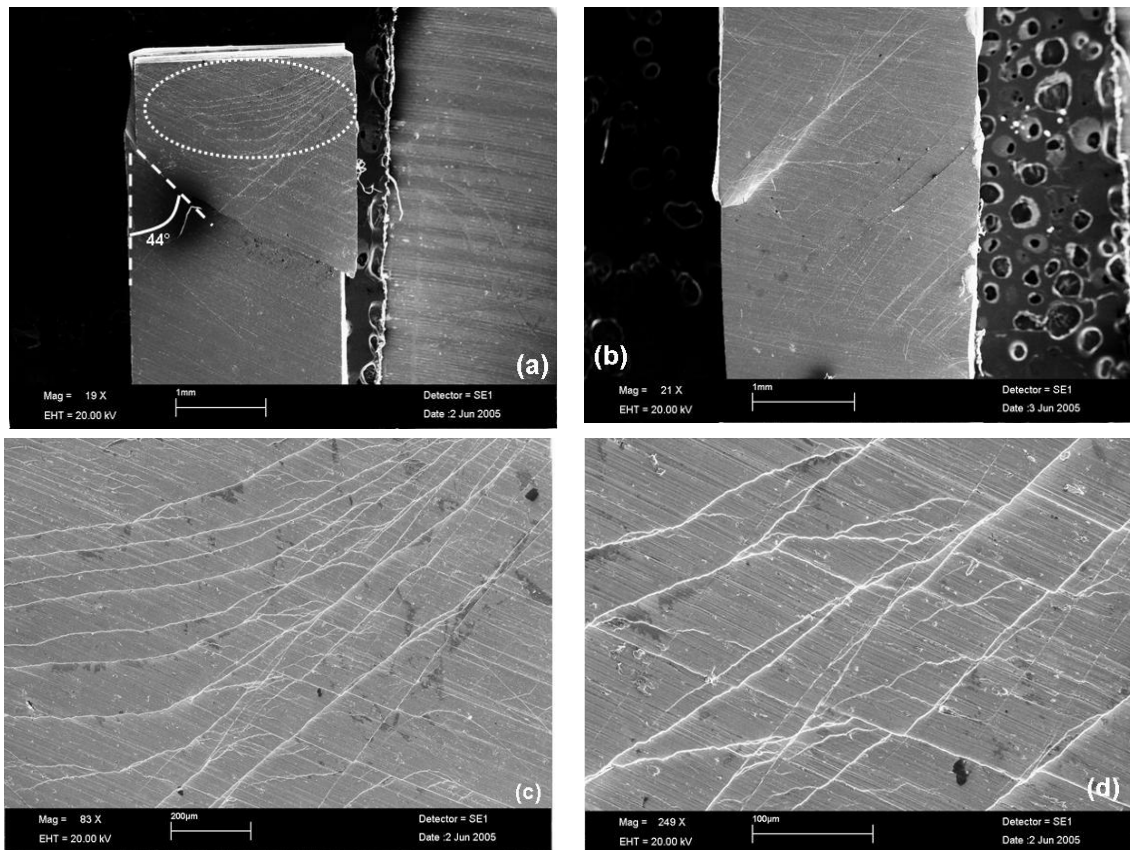


Fig. 5.8. Image MEB de la surface externe du composite à base de BMG $\text{Zr}_{55}\text{Ti}_5\text{Al}_{10}\text{Cu}_{20}\text{Ni}_{10}$ après rupture par compression. A la différence des verres métalliques monolithiques, une densité élevée de bandes de glissement apparaît pour exprimer une plasticité élevée.

Ce mécanisme de durcissement n'est pas claire et nécessite une caractérisation mécanique à une échelle plus fine d'une bande individuelle et son comportement vis-à-vis à des nanoparticules.

5.5. Caractérisation locale: Essais de traction in-situ dans un MET

La compréhension de l'effet marqué des nanocristaux sur le comportement mécanique de nos échantillons de verres métalliques massifs exige une analyse in-situ de la propagation des bandes de cisaillement dans les composites à base de verre métallique. Cette analyse fait appel à des techniques capables de suivre la progression d'une bande élémentaire et mettre en évidence son interaction avec les nanocristaux dispersés. Pour cela, nous avons choisi d'utiliser le microscope électronique à transmission MET.

5.5.1. Principe de l'essai

Nous avons réalisé des essais de déformation in-situ dans un MET du CMTC au LTPCM-INPG équipé d'un dispositif [figure 5.9 (a) et (b)] permettant d'appliquer progressivement une force de traction sur une éprouvette de forme et dimensions présentées schématiquement dans la figure 5.9 (c). La force maximale que l'on puisse atteindre par le dispositif de traction est de 15N.

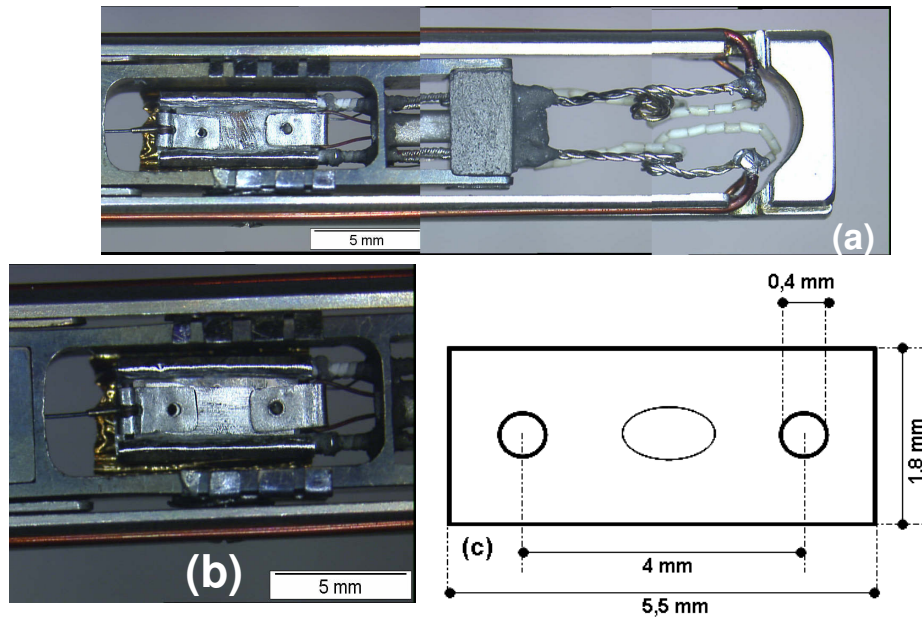


Fig.5.9. (a) et (b), dispositif de traction monté sur un porte échantillon MET à double inclinaison, (c) forme et dimension de l'éprouvette utilisée pour des essais de traction in-situ MET.

Pour ces essais, nous avons sélectionné les rubans de l'alliage $(\text{Cu}_{50}\text{Zr}_{50})_{98}\text{Fe}_{02}$ car il est plus facile de préparer une éprouvette (voir figure 5.9 (c)) à partir d'un ruban que d'un massif. De

plus, le mécanisme à l'origine de la ductilité des composites BMG-nanocristaux serait plus facile à mettre en évidence dans le composite (CuZr)-nanocristaux qui présente la plasticité la plus élevée rapportée jusqu'à présent (plus que 50%) [Figure 5.7(d)].

5.5.2. Résultats et analyses.

L'éprouvette du nanocomposite à matrice amorphe de (CuZr)-Fe_{0,2} est soumise à une force de traction, appliquée progressivement et par étape de quelques grammes. En parallèle, les zones transparentes de l'échantillon sont sondées par le faisceau MET pour détecter l'initiation des bandes de glissement et la progression de la déformation ainsi que la propagation des fissures résultantes. La figure 5.10 (a) montre l'image MET d'une bande de glissement élémentaire, formée au début de la déformation (quand la contrainte de tension atteint la limite élastique du composite CuZr-nanocristaux, de l'ordre de 1,8 GPa [Ino05], proche de celle des composites à base de Zr de la figure 5.7). Cette bande est extrêmement fine, d'épaisseur de l'ordre de 10 à 15 nm. Cette dimension est conforme aux résultats de simulation numérique de la déformation plastique des verres métalliques [Mae81]. La marche correspondante à la propagation de cette bande est bien visible à l'extrémité de l'échantillon (voir flèche, figure 5.10 (a)). En augmentant la force de traction, les bandes deviennent typiquement comme celui de la figure 5.10 (b). Non seulement ces bandes deviennent de plus en plus épaisses (environ de 50 à 100 nm), mais elles se propagent en forme de zigzag en changeant leurs directions après chaque 150 à 200 nm. La figure 5.10 (c) présente une longue propagation d'une bande de cisaillement suivant un trajectoire de forme zigzag. Une fissure apparaît à l'extrémité gauche de la figure 5.10 (c) et suit la propagation de la bande de cisaillement.

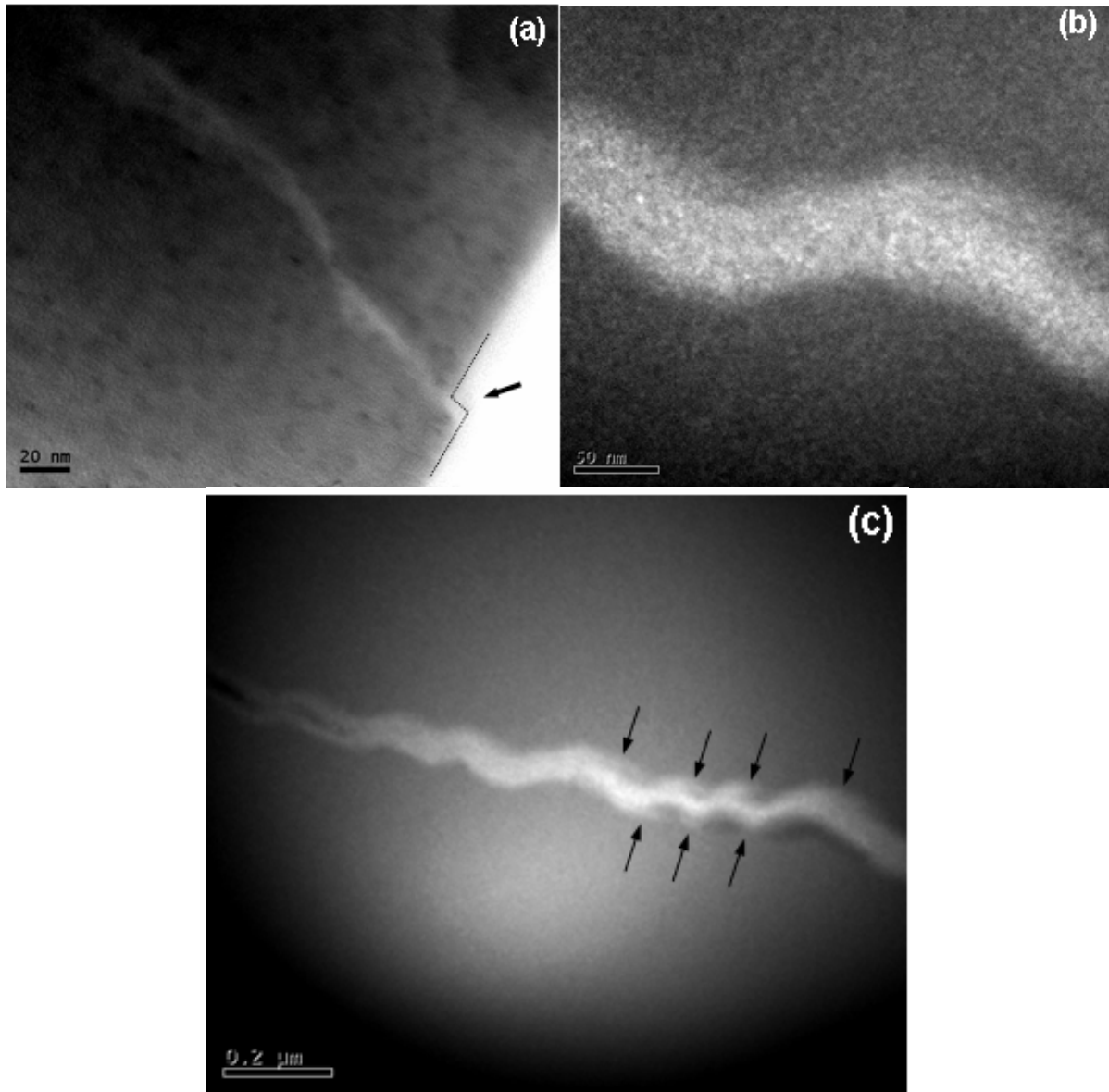
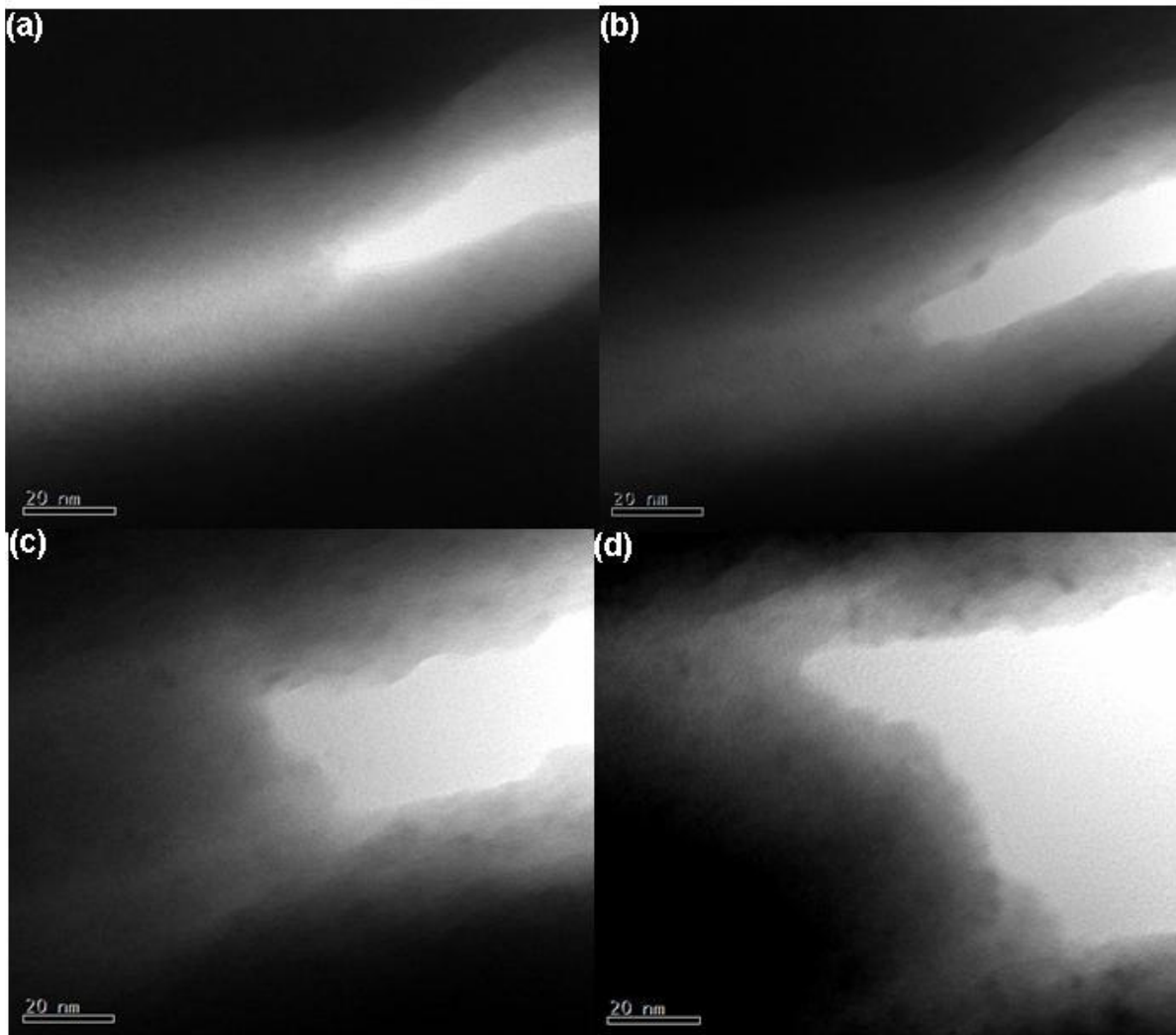


Fig.5.10. (a) image MET typique d'une bande de glissement d'épaisseur 10-15 nm formée au début de la déformation, (b) une bande plus épaisse de 50 à 100 nm se propage en forme de zigzag, (c) longue trajectoire d'une bande en zigzag suivi de la propagation d'une fissure.

La figure 5.11 (a à h) montre une séquence successive de propagation d'une telle fissure. Cette dernière, initialement de pointe de dimension environ 10 nm s'élargie progressivement pour devenir de largeur d'environ 20-50 nm en essayant de changer de direction pour détourner un certain blocage.



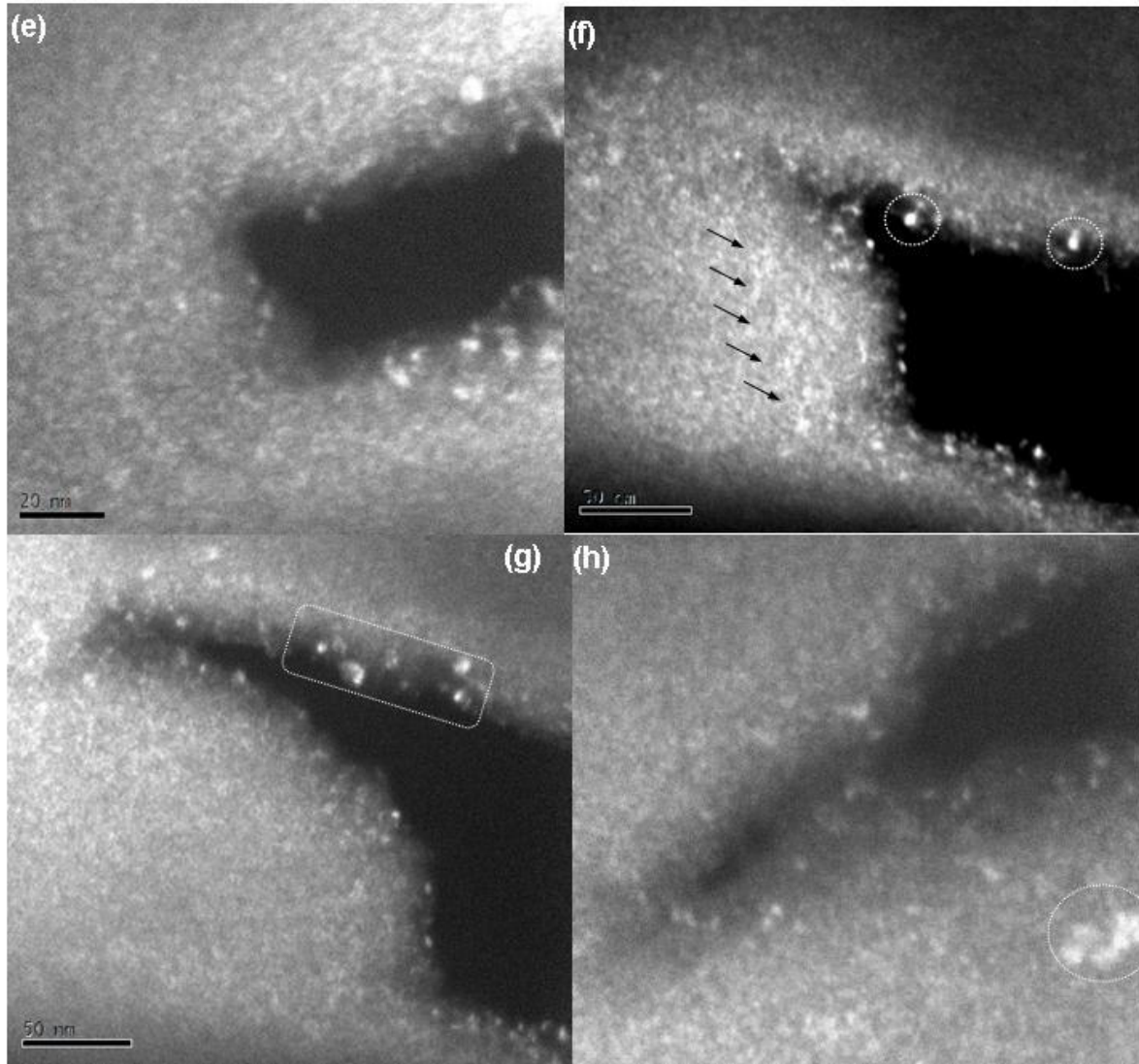


Fig.5.11 (a à h). Etapes successives de la propagation d'une fissure individuelle dans le composite $(\text{CuZr})\text{Fe}_{0,2}$ -nanocristaux montrant comment la fissure essaye d'éviter le blocage produit par une population de nanocristaux en phase de croissance.

Ce comportement, correspondant à une bonne ténacité du matériau, montre qu'un mécanisme de durcissement se développe au front de la fissure au fur et à mesure que la déformation augmente. L'image en champ sombre de la figure 5.11 (f) montre clairement comment la fissure s'élargit face à une zone de nanoparticules (montré par des flèches devant la fissure) plus grosses et plus denses que celles avant déformation (figure 5.6 (a)). La délimitation des bords de la fissure montre clairement que le matériau au bord supérieur de la fissure glisse à gauche au delà de la zone inférieure bloquée. Ceci peut être vu dans la figure 5.11 (f, g, h) en suivant les nanocristaux aux bords mobiles et immobiles de la fissure. Un ensemble de

nouveaux nanocristaux se développent sur le bord supérieur de glissement, marqués sur la figure 5.11 par des cercles et des carrés.

Les figures 5.12 (a) et 5.12 (b) présentent deux stades très proches de propagation d'une autre fissure (incrément de 1 à 2 grammes de force de traction). Elles montrent clairement qu'en plus de l'apparition de nouveaux nanocristaux, une même particule peut croître si elle se trouve dans un champ de bande de glissement pour atteindre une taille supérieure à 20 nm (marqué par un cercle dans la figure 5.12 (b)). La figure 5.12 (c) montre un troisième exemple de croissance des cristaux dans des bandes de glissement se développant devant une autre fissure.

La délocalisation de la déformation et l'élargissement de fissure ainsi observés durant nos expériences de traction in-situ en MET semblent directement liés à la croissance et peut être à la nucléation supplémentaire des nanocristaux dans les bandes de glissement durant la déformation plastique. Nous soulignons que la délocalisation de déformation et le phénomène d'éroussement de fissure sont caractéristiques des matériaux ductiles.

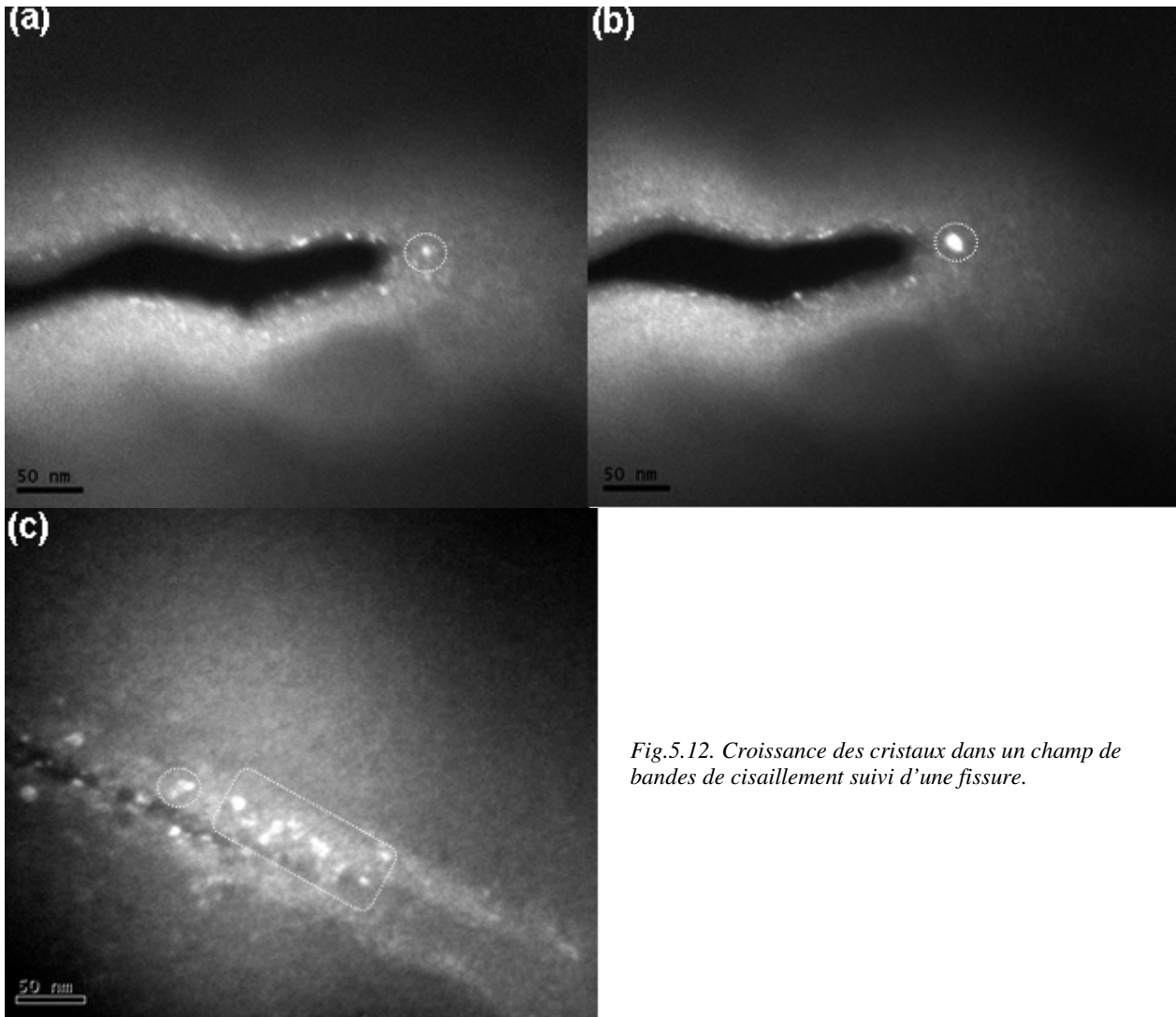


Fig.5.12. Croissance des cristaux dans un champ de bandes de cisaillement suivi d'une fissure.

5.6. Mécanisme de durcissement dans les bandes de cisaillement

La ductilité observée dans nos échantillons de verres métallique est associée non seulement à une dispersion homogène de nanocristaux dans la matrice amorphe y compris à l'intérieur des bandes de glissement, mais aussi à leur croissance durant la déformation. La figure 5.6 (a) montre la taille initiale de nanoparticules de l'ordre de 2 à 5 nm et la figure 5.10 (a) présente la bande de glissement la plus fine, d'épaisseur environ 10 à 15 nm. Donc, initialement une quantité de cristaux se trouve à l'intérieur des bandes de cisaillement lors du stade initial de leur formation. La figure 5.10 (c) montre comment une bande de glissement se propage en zigzag et son épaisseur augmente progressivement pour atteindre 50 à 100nm. Ces observations expriment un mécanisme de durcissement dans les bandes de glissement. Ce

mécanisme fait appel à la fois au comportement physique des bandes de glissement et l'effet de la croissance cristalline dans ces bandes.

Croissance des cristaux et évolution de la viscosité dans les bandes de glissement

La germination de cristaux dans les bandes de cisaillement a été observée dans les alliages à base d'Al [Che94, He95, Xu98] et quelque fois dans des alliages à base de Zr [Kim02]. Cependant, la croissance des nanocristaux préexistants n'a jamais été rapportée auparavant à l'exception du travail collaboratif de Inoue, Yavari et Greer [Ino05]. Nous associons ces transformations à l'effet combiné de la déformation, l'augmentation de la température et la chute de la viscosité à l'intérieur des bandes de glissement.

En effet, la croissance, dans les bandes de cisaillement, des nanocristaux initialement de 2 à 5 nm jusqu'à 20 nm exige une haute mobilité atomique à l'intérieur de ces bandes. Pour expliquer cette mobilité, nous pouvons considérer l'hypothèse d'une déformation localisée très intense à l'intérieur d'une bande de cisaillement (de 10^2 - $10^3\%$ [Che94]) qui peut induire des déplacements locaux d'une grande proportion des atomes sous l'effet de la contrainte appliquée. Ces déplacements atomiques peuvent contribuer à la croissance de nanocristaux préexistants. Par ailleurs, l'augmentation de la mobilité atomique due à la déformation intense et à la montée en température (due au dégagement en chaleur du travail mécanique) peut également faire en sorte que la germination et croissance puissent reprendre alors que macroscopiquement l'éprouvette est à la température ambiante. Par conséquent, la taille et la densité des nanocristaux peuvent augmenter conformément à nos observations expérimentales. La déformation par cisaillement intense dans les bandes de glissement peut également détruire les couches de diffusion formées autour des nanocristaux existants lors de leurs élaborations (voir section 5.2.2) facilitant ainsi leur croissance. Le phénomène de croissance des nanocristaux est bien visible dans les figures 5.11 et 5.12.

Comme nous l'avons montré dans le chapitre précédent, le cisaillement dans les verres métalliques crée de volume libre. Ceci en conjonction avec le chauffage local important mène la matière à se comporter comme un liquide surfondu avec une température réellement proche ou supérieure à T_g alors que globalement l'échantillon est à la température ambiante. Dans ces conditions, toutes particules se trouvant à l'intérieur des bandes sont susceptibles de croître à cause de la diffusion atomique relativement élevée, activée thermiquement et mécaniquement.

En récapitulant, les régions actives des bandes de cisaillement seront constituées alors de deux phases: la matrice de verre avec une viscosité faible et une température élevée, donc se comportant comme un liquide, et la phase solide constituée de nanocristaux en croissance.

Ainsi, l'étude du comportement d'une bande de glissement se propageant dans un composite BMG-nanocristaux revient à l'étude du comportement rhéologique d'un milieu semi-solide où la fraction volumique du solide change avec le temps. On se propose donc de rappeler brièvement les principaux éléments ainsi que les lois phénoménologiques mises en jeu dans l'écoulement des milieux semi-solides.

5.6.1. Comportement Rhéologique d'un milieu semi-solide: lois phénoménologiques.

Le comportement rhéologique des semi-solides est non-Newtonien, illustré par le fait qu'il n'y a pas de dépendance linéaire entre la vitesse de cisaillement et la contrainte de cisaillement auxquelles ces matériaux sont soumis. Cependant, à l'état stationnaire (sans croissance des solides), leur comportement est rhéofluidifiant; leur viscosité diminue lorsqu'ils sont soumis à un taux de cisaillement croissant. Ce phénomène, lié à l'interaction entre les particules solides, est très général et observé dans les solutions en suspension. Il se traduit qualitativement par une concurrence entre l'agrégation des particules et leurs désintégrations. A des faibles taux de cisaillement, les particules en suspension peuvent former des agrégats sous forme de petit 'clusters'. Ces derniers forment un réseau susceptible d'emprisonner une fraction du liquide porteur. Ainsi, la fraction de liquide emprisonné ne participera plus à l'écoulement et le milieu deviendra plus rigide. A des taux élevés de cisaillement, le mouvement des particules en suspension détruit les agrégats et casse les liaisons particule/particule. Le liquide emprisonné est libéré et donne une suspension plus dispersée. La viscosité diminue et le milieu se comporte plutôt comme un liquide. Le principe de ce phénomène est présenté schématiquement dans la figure 5.13 [Per00]. L'effet de la vitesse de cisaillement sur la viscosité, représenté par le comportement rhéofluidifiant, est généralement décrit par une loi de type puissance [Lax80] :

$$\eta = K (\partial\gamma/\partial t)^{n-1} \quad (\text{Eq.5.1})$$

où η est la viscosité, $\partial\gamma/\partial t$ est le taux de cisaillement et K et n sont des constante. n , inférieure à 1, est appelée 'sensibilité au taux de cisaillement'. Elle mesure le comportement

rhéofluidifiant des alliages métalliques à l'état semi-solide. Elle est fonction de la fraction volumique de solide.

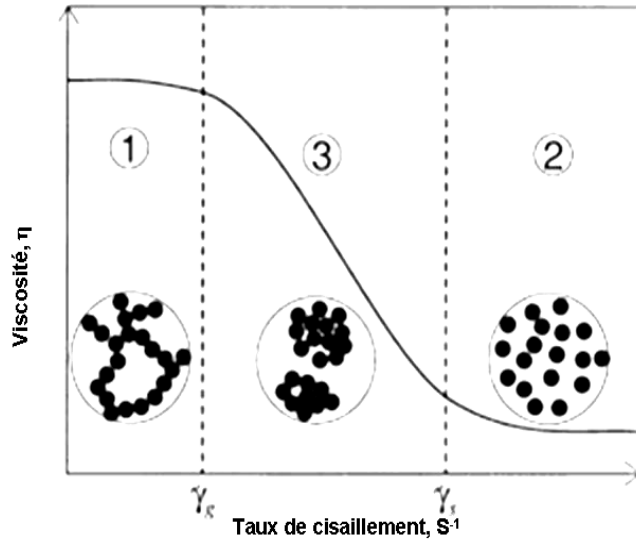


Fig.5.13. Illustration schématique de l'évolution de la viscosité d'un milieu semi-solide en fonction du taux de cisaillement. L'évolution de la structure de suspensions colloïdales correspondante est aussi représentée [Per00].

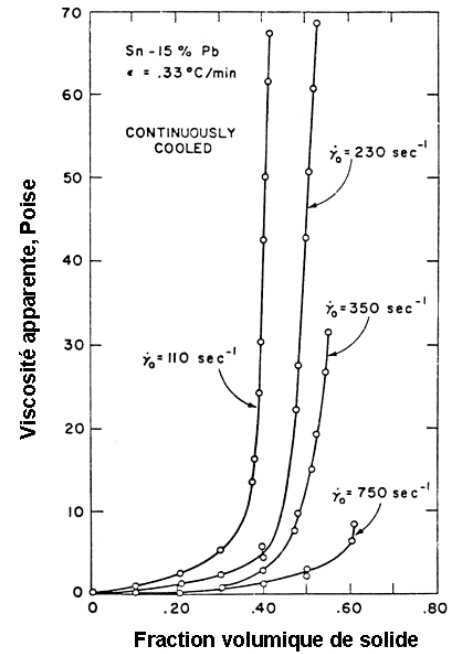


Fig.5.14. Viscosité apparente fonction de la fraction solide pour l'alliage semi-solide SnPb [Lax80].

Du moment où une portion du liquide pourrait ne pas être comptabilisé car étant piégée, Quemada [Que85, 98] introduit la notion de 'fraction effective de solide'. Cette notion sous-entend que la quantité de liquide emprisonné dans l'agrégat solide sera comptabilisée comme solide pour des taux de cisaillement faibles.

Einstein [Ein11], en 1911 fût le premier à traiter ce sujet. Il a montré que dans un milieu semi-solide où les solides sont de formes sphériques et non interactifs, la viscosité η est liée à la fraction de solide Φ_s par une loi de type:

$$\eta / \eta_0 = 1 + 2,5 \times \Phi_s \quad (\text{Eq. 5.2})$$

où η_0 est la viscosité du liquide porteur. Cette loi n'est valable que pour des faibles fractions volumiques de solide. Peu après, Krieger et al [Kri59, Woo70] ont montré que pour un taux de cisaillement élevé et des particules bien séparées, la viscosité peut être décrite par un modèle empirique de forme:

$$\eta/\eta_0 = (1-\Phi_s/\Phi_c)^{-2,5\Phi_c} \quad (\text{Eq.5.3})$$

où Φ_c est la fraction volumique de solide correspondant à un empilement compact des particules ($\approx 60\%$ volumique). Le modèle de Krieger et Dougherty [Kri59] prévoit une divergence de la viscosité lorsque Φ_s tend vers Φ_c . Ce modèle ne s'applique que pour des solides sphériques de même taille ne présentant pas d'interactions. Remplaçant dans l'équation 5.3 la fraction volumique Φ_s par la fraction effective Φ_{eff} introduite par Quemada [Que85], on obtient:

$$\eta/\eta_0 = (1-\Phi_{\text{eff}}/\Phi_c)^{-2,5\Phi_c} \quad (\text{Eq.5.4})$$

où Φ_{eff} est la fraction volumique réelle du solide Φ plus la partie du liquide piégé entre les agrégats de particules solides. Φ_{eff} tend vers Φ quand le taux de cisaillement augmente. La morphologie des particules solides est également très importante pour les détails de comportement des semi-solides mais ne change en rien la divergence éventuelle de la viscosité avec l'augmentation de la fraction solide, le comportement que nous retenons pour la matière dans ces bandes de glissement de nos nanocomposites. De nombreux travaux ont été faits pour évaluer Φ_{eff} et Φ_c dont ne nous présenterons pas les détails.

5.6.2. Comportement mécanique des bandes de glissement

Nous considérons pour une première simplification que le taux de cisaillement est suffisamment élevé dans les bandes de glissement pour que leur comportement rhéologique en soit indépendant. Dans ce cas, la loi que nous retenons pour décrire la variation de la viscosité en fonction de la fraction volumique du solide est celle de l'équation 5.3. Cette équation prévoit une divergence rapide de la viscosité avec l'augmentation de la fraction volumique du solide vers des valeurs quasi-infinies. Cette tendance est validée par plusieurs résultats expérimentaux et par des travaux de simulation numérique [Lax80, Che97, Qin01]. L'exemple donné dans la figure 5.14 est relatif à l'alliage semis-solide PbSn [Lax80].

Du moment où les nanoparticules se développent pendant le cisaillement, la fraction de solide augmente et la viscosité dans les bandes doit augmenter brusquement. Par conséquent, à l'inverse du cas des verres métalliques monolithiques, la déformation des nanocomposites à

base de BMG mène à la croissance des nanocristaux et à un durcissement dans la zone de cisaillement forçant la déformation locale de dévier vers des régions voisines non déformées où la fraction de solide est plus faible. Quand cette déviation angulaire devient grande (bien supérieure à 45° par rapport à l'axe de traction), un retour de chemin vers le plan de cisaillement maximal est favorisé et la trajectoire des bandes de glissement prend alors la forme de zigzag. Des tentatives échouées de propagation de cisaillement à des angles de déviation élevés sont visibles sur la figure 5.10 (c) (indiqué par des flèches)

5.7. Propagation des fissures et Ténacité

La croissance des nanocristaux lors de la déformation affecte également la propagation des fissures puisque ces dernières suivent derrière les bandes de cisaillement. Du moment où ces bandes changent de directions vers des zones voisines non déformées, la fissure subie le même effet ayant comme conséquence l'élargissement de sa pointe.

La figure 5.15 présente une image MET haute résolution d'une fissure qui se propage dans un nanocomposite à base de verre métallique CuZr-Fe_{0,5}. Elle montre une présence prédominante de nanocristaux au voisinage immédiat de la pointe de la fissure. Elle montre également comment une fissure, bloquée par ces nanocristaux (de tailles d'environ 10-15nm, voir sens du flèche), essaye de changer de direction pour traverser une zone encore amorphe (voir flèches doubles).

Il est connu que les pointes de fissures sont les lieux de concentration élevée de contrainte. En effet, lorsque la propagation de fissure se produit à une contrainte appliquée σ_{app} , la contrainte effective appliquée au niveau de la pointe du rayon R_{tip} est donnée par la relation [Kno73].

$$\sigma_{effective} (tip) = \sigma_{app} (a/R_{tip})^{1/2} \quad (Eq.5.5)$$

où 'a' est la longueur de la fissure.

Du moment où la pointe de la fissure est forcé de s'élargir pour échapper au blocage, la contrainte effective appliquée à la pointe chute. Par conséquent, la fissure s'é moussé menant à une augmentation de ténacité du matériau.

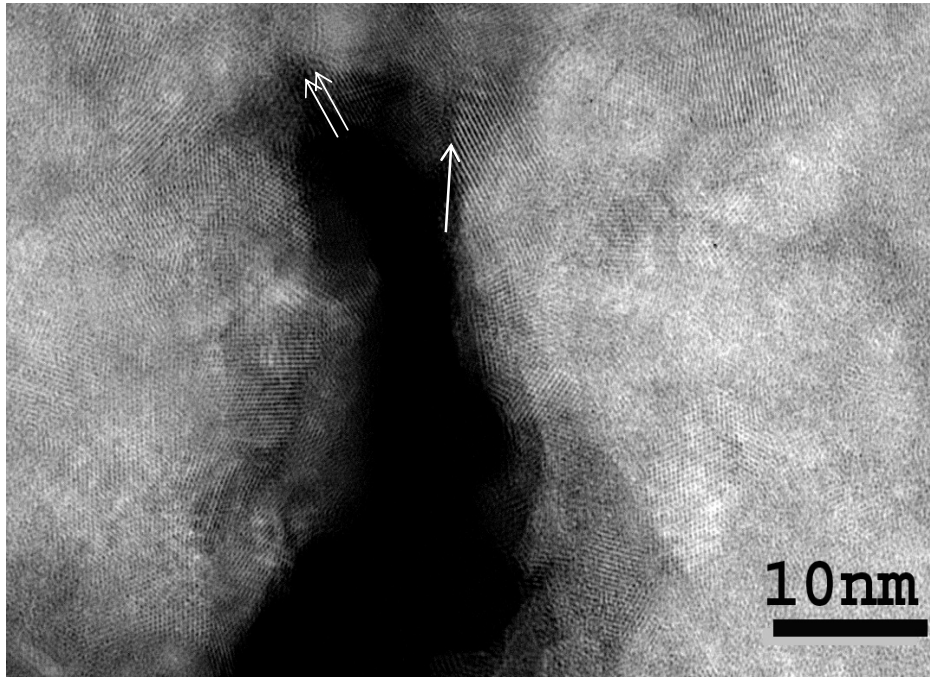


Fig.5.15. image MET de haute resolution montrant une fissure bloquée par des nanocristaux (flèche simple) et essaye de propager dans les zones encore amorphe (doubles flèches).

5.8. Conclusion

1- Nous avons établi que la génération d'une dispersion fine de nanocristaux dans les verres métalliques peut les rendre ductiles et conduire à une déformation plastique significative à température ambiante. Ces nanocristaux s'avèrent croître au cours du cisaillement dans la matière des bandes de glissement.

2- Le comportement du matériau dans les bandes de glissement actives contenant une dispersion de nanocristaux se rapproche à celui d'un milieu semi-solide où le verre métallique est à l'état liquide surfondu sous cisaillement et la dispersion de nanocristaux agit en tant que la composante solide dont la fraction volumique augmente durant le cisaillement. La croissance de la fraction volumique de la phase solide sous cisaillement mène alors à une forte croissance de la viscosité forçant une délocalisation de cisaillement vers les régions voisines non déformées où la fraction volumique des cristaux est plus faible. Ce comportement produit également un émoussement des fissures et une amélioration de la ténacité.

3- En général, la matière solide présente une corrélation inverse entre la dureté et la ductilité. Le mécanisme de délocalisation de cisaillement ainsi mis en évidence dans notre étude expérimentale est prévu pour améliorer la ductilité des composites à bases de verres

métalliques sans, toutefois, affecter leur limite de résistance. La résilience et la ténacité mécanique associées à une bonne ductilité sont susceptibles d'élargir le champ d'application des verres métalliques et les matériaux dérivés (composites) dans un futur proche.

Conclusion générale

Les travaux présentés dans cette thèse s'inscrivent dans le cadre général de l'étude du comportement mécanique des verres métalliques et l'effet de l'addition de dispersions de nanocristaux. L'objectif a été d'abord de comprendre le mécanisme de déformation plastique hétérogène des verres métalliques, un matériau quasi-fragile, et ensuite d'essayer d'améliorer la ductilité par la conception et l'élaboration de nouveaux composites à base de verres métalliques massifs (BMG). Pour atteindre ces objectifs, nous avons combiné plusieurs techniques de caractérisation mécanique et structurale afin de corrélérer les propriétés mécaniques macroscopiques à la configuration structurale microscopique induite.

Dans la première partie de la thèse, nous avons trouvé à travers des essais de compression que la déformation plastique des verres métalliques monolithiques à l'ambiante est globalement non homogène et que la rupture est quasi-fragile. En outre, nous avons observé que certaines compositions de verres métalliques massifs (par exemple à base de CuZr-) peuvent manifester une faible plasticité parfaite (de 0,5 à 2%) avant la rupture alors que pour d'autres compositions aucune plasticité n'est enregistrée avant la rupture. Nous notons que le comportement peut dépendre aussi de la nature de sollicitation (traction, compression, flexion, Etc.) où la composante normale de la contrainte et la contrainte moyenne peuvent avoir des effets capitaux. La portion plastique, si elle existe, prend généralement une configuration de dents de scie, constituée d'une oscillation de chargement et de déchargement dans une amplitude de ≈ 20 MPa. Ce comportement est associé à des activations successives de bandes de glissement. Dans le cas où la rupture est purement fragile, pratiquement une seule bande est formée et traverse rapidement la coupe entière de l'échantillon.

Par ailleurs, nous avons constaté qu'à l'inverse des matériaux cristallins où la déformation plastique méditée par le mouvement des dislocations et leurs interactions induisent l'écrouissage mécanique, dans les verres métalliques la déformation plastique est fortement localisée dans des bandes de glissement. A l'intérieur de ces bandes, des changements structuraux se produisent et conduisent à un adoucissement et échauffement local menant à la rupture macroscopique quasi-fragile. Nous avons mis en évidence à travers des essais mécaniques locaux par microindentations suivi d'analyses fines par microscopie à force atomique (MFA), que ces bandes se manifestent par des marches quasi irrégulières variant de

1 à 2,5 μm et que la génération de ces marches est supposée être une combinaison de phénomènes continus et discrets.

Cette étude nous a permis de conclure que la déformation plastique est très sensible au mécanisme de formation et de propagation des bandes de glissement et que le développement de la plasticité dans les alliages amorphes se mesure par le taux d'émission et de branchement des bandes de cisaillement. Nous nous sommes intéressés donc à l'étude de l'aspect physique des bandes de glissement et nous avons essayé d'expliquer le mécanisme de leur formation. Nous avons considéré dans cette étude le volume libre comme étant le paramètre structural clef des verres métalliques et montré par le biais des résolutions numériques des équations d'écoulement que, suite à une contrainte de cisaillement appliquée, un réarrangement atomique menant à une croissance rapide de volume libre local pourrait être le mécanisme élémentaire de nucléation et de distribution de bandes de glissements dans la matrice amorphe.

Dans la deuxième partie de notre travail, nous nous sommes intéressés à la mesure expérimentale de la distribution du volume libre dans les verres métalliques et son évolution avec la déformation et la relaxation structurale. En se basant sur une acquisition en continue de diffraction dans des faisceaux de lumières hautes énergies du synchrotron de Grenoble au cours de cycles de traitement thermique in-situ, nous avons réussi, pour la première fois, à mesurer avec précision la quantité de volume libre d'excès dans les verres métalliques ainsi que d'autres propriétés physiques telles que le coefficient de dilatation thermique, α_{th} et la température de transition vitreuse T_g . Les principaux résultats sortant de cette partie sont:

- les coefficients de dilatation thermique et la température de transitions vitreuses mesurés par notre méthode de diffraction de rayons-X sont en accord avec celles obtenues respectivement par les mesures de dilatométrie conventionnelle et de calorimétrie DSC ;
- le volume libre piégé dans la structure amorphe au cours de trempe par melt spinning est de l'ordre de 0,2% à 0,3%. Cette valeur, tirée de la densification des rubans associés à la relaxation structurale par recuit thermique, est en accord avec des mesures directes par dilatométrie;
- la déformation plastique génère quelques 90% de plus de volume libre dans la proximité des bandes de glissement. Cette valeur élevée et l'augmentation importante de la température due à la dissipation du travail mécanique expliquent la chute de la viscosité à l'intérieur des

bandes de glissement (et justifient en partie la structure en veine et la configuration de gouttelettes observées sur les faciès de rupture des verres métalliques).

Ainsi nous obtenons, pour la première fois par la méthode de diffraction, une évidence expérimentale directe de la croissance de volume libre dans les zones de déformation (les bandes de glissement) et une contribution originale à la compréhension de la formation de bandes de glissement. Nos observations confirment aussi que les zones de volume libre constituent des sources de nucléation de bandes de cisaillement telle que décrite par la théorie de transformation de 'Zone de cisaillement, STZ' introduite par Argon.

Nous avons utilisé aussi la diffraction de rayons-X pour obtenir des données fiables quand à la relaxation structurale des verres métalliques et montrer qu'il est possible de remonter aux cinétiques de relaxation structurale à travers des mesures de l'évolution de volume libre dans la structure amorphe. La progression de la relaxation et la densification de la structure se mesure directement par le taux quantifié d'annihilation de volume libre. L'énergie d'activation de telle relaxation est fonction de la température T et augmente sensiblement avec T , indiquant expérimentalement que les verres métalliques sont de catégorie fragile avec un comportement de type Vogel-Fulcher-Tamman. Nous avons examiné aussi l'effet de la déformation sur la dilatation thermique, la transition vitreuse et les cinétiques de relaxation structurale. Il semble que celle-ci n'affecte pas sensiblement la dilatation thermique ni la transition vitreuse. Par contre, la relaxation structurale s'avère évoluer plus rapidement après la déformation plastique. Cependant, toutes nos mesures confirment que le chauffage du verre métallique aux $T \geq T_g$ efface son histoire thermo-mécanique et que le comportement de ces verres après un tel traitement thermique est identique quelque soit la vitesse de trempé précédente et la déformation mécanique subie.

Nous nous sommes focalisés dans la troisième partie de la thèse sur les perspectives de ductilisation des verres métalliques massifs par la conception et l'élaboration de composites à bases de BMG. Nous avons montré qu'une bonne conception passe par un choix judicieux du verre métallique et aussi la façon par laquelle sont dispersés les nanocristaux. Premièrement, le verre métallique doit être de nature intrinsèquement ductile, étant sélectionné par exemple à l'aide de certaines grandeurs élastiques telles que le coefficient de Poisson ν , le module de cisaillement μ , et la compressibilité, B . Les alliages qui vérifient ces critères peuvent servir de matrice pour des composites de bonne ductilité; on note particulièrement ceux à base du

couple CuZr. Deuxièmement, la taille des nanocristaux introduites doit être inférieure à l'épaisseur de la bande de glissement élémentaire. Pour satisfaire ces deux conditions, nous avons mis au point une nouvelle méthode d'élaboration basée sur l'optimisation de la taille des nanocristaux dans le verre métallique tout en conservant les propriétés intrinsèques de cette dernière (ductilité, quantité de volume libre. Etc.). Cette méthode utilise l'acquisition in-situ de spectres de diffraction de rayons-X au cours de cyclages en température jusqu'aux $T > T_g$ afin d'obtenir une germination massive de nanocristaux et de figer la nanostructure correspondante.

Nous avons pu générer, grâce à cette technique, des dispersions fines de nanocristaux dans de nombreux verres métalliques. Les conséquences sur le comportement mécanique sont assez intéressantes et se traduisent par une amélioration significative de la ductilité du matériau ainsi conçu. La déformation plastique atteint plus que 10% sans aucun effet d'écrouissage mécanique et la limite élastique garde sa valeur initiale élevée. Nous pensons, toutefois, que la méthode peut encore être améliorée et permettre d'attendre des déformations à la rupture plus élevées.

A ce stade de travail, l'accès aux mécanismes microscopiques de la déformation s'est avéré nécessaire pour comprendre l'origine de la plasticité supplémentaire dans ce type de nanocomposites. Cela nous a mené à conduire des essais de traction in-situ en MET et de suivre l'évolution des bandes de cisaillement ainsi que leurs interactions avec les nanocristaux. Les principaux résultats tirés de ces études sont:

- les bandes de glissement, initialement d'épaisseur d'environ 10 à 15nm, deviennent de plus en plus épaisses (de 50 à 100 nm) et se propagent en zigzags en changeant de directions après environ chaque 150 à 200 nm;
- les fissures développées en amont de ces bandes, initialement de pointe de 10nm, commencent à s'élargir par émoussement jusqu'à plus de 40nm. Ensuite, elles essayent de changer de direction pour détourner une agglomération de nanoparticules de tailles de plus en plus grandes et de densité de plus en plus élevée.

Ces deux effets expriment un mécanisme de durcissement des bandes, plus particulièrement aux fronts des fissures, et une délocalisation de la déformation. Nous avons constaté que ces effets sont directement liés à la croissance des nanocristaux dans les bandes de glissement lors de la déformation.

A la lumière des observations sur les bandes de glissement dans les verres métalliques et ensuite dans leurs nanocomposites, nous avons proposé un mécanisme de délocalisation de déformation dans les composites BMG à dispersion fine de nanocristaux basé sur la croissance des nanoparticules dans le champ de bandes de glissement. Nous avons ainsi proposé l'idée de comparer le comportement de la matière dans ces bandes de glissement actives contenant une dispersion des nanocristaux à celui d'un milieu semi-solide où le verre métallique est dans un état de liquide surfondu sous cisaillement et la phase solide est constituée des nanocristaux dont la fraction volumique augmente durant le cisaillement. Le paramètre prépondérant est la viscosité globale du système. Nous avons montré que l'évolution de la viscosité lors de la croissance des nanocristaux dans les bandes de glissement (observée expérimentalement) explique bien l'augmentation de la ductilité et la ténacité de nos composites.

Nous avons ainsi trouvé un mécanisme de délocalisation du cisaillement pour améliorer la ductilité des verres métalliques sans, toute fois, affecter leur limite élastique. La résilience et la ténacité accrues en présence des nanocristaux sont susceptibles d'élargir le champ d'application des verres métalliques.

En perspective directe de ce travail, il nous paraît important de développer les points suivants:

- raffiner la dispersion des nanocristaux et généraliser la méthode en sélectionnant et testant d'autres compositions de verres métalliques massifs. On peut également mener une étude systématique de l'effet de la taille, la distribution et la nature des nanocristaux sur la plasticité des BMG. On peut à cet égard utiliser le chauffage par courant électrique pour introduire et contrôler la dispersion des nanocristaux.
- il est indispensable de vérifier l'effet de la dispersion des nanocristaux sur la ductilité en traction. Celle-ci est d'un intérêt capital étant donné que la ductilité se mesure en réalité par le taux de déformation sous la sollicitation la plus sévère, qui est en traction.
- il nous paraît également intéressant d'enrichir la compréhension des mécanismes de délocalisation de déformation ainsi proposés par une modélisation quantitative fine incluant d'autres paramètres physiques (température) et mécaniques (taux de cisaillement) dans la proximité des bandes de glissement.

Annexe

Déformation homogène: Application à la Gravure électromécanique

A.1. Introduction	A-1
A.2. Procédé de gravure électromécanique	A-1
A.3. Modélisation du procédé d'écriture électromécanique	A-3
A.3.1. Modélisation du problème thermique	A-3
A.3.2. Problème mécanique	A-7
A.3.3. Problème électrique	A-7
A.4. Couplage et prédiction du processus de gravure	A-8
A.5. Conclusion	A-8

A.1. Introduction

Dans ce travail, nous montrons qu'il est possible d'exploiter les propriétés intrinsèques des verres métalliques dans le domaine superplastique telle que leur écoulement visqueux Newtonien et leur forte résistivité électrique ($150\text{-}200\ \mu\Omega\text{cm}$) pour accomplir de la gravure (écriture) sur des plaques de BMG utilisant un procédé électromécanique. Ce procédé, breveté par l'INPG en an 2000 en collaboration avec l'université de Sao Carlos au Brésil, emploie le chauffage par effet Joule induit par le passage d'un courant électrique à travers une pointe en Tungstène (W) mise en contact direct avec la plaque de BMG. Nous montrons que plusieurs paramètres sont mis en jeu à fin de bien contrôler ce procédé ainsi que la qualité de la gravure obtenue.

Nous présentons dans ce travail aussi une première modélisation du procédé de micro-gravure électromécanique sur des plaques de BMG. Nous montrons que celle-ci fait appel à plusieurs aspects: thermique, électrique et mécanique. Le couplage de ces aspects nous a permis de cerner les principaux paramètres expérimentaux de ce procédé. Nous commençons par présenter le principe de micro-gravure électromécanique. Ensuite, nous donnons les principaux éléments de notre modèle et les résultats qui en découlent.

A.2. Procédé de gravure électromécanique

La figure A.1 présente un schéma de principe de la gravure électromécanique. Un courant électrique d'intensité I traverse une plaque de BMG à travers deux électrodes. Le premier, en dessus, est un stylo de Tungstène avec une pointe de forme conique fabriquée par le partenaire Brésilien du brevet INPG.

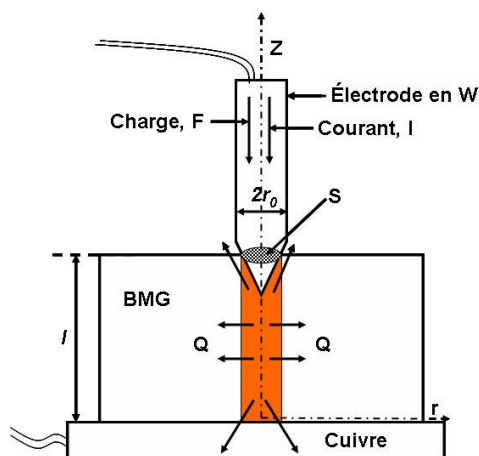


Fig.A.1. Schéma du principe d'écriture sur le BMG ainsi que la dissipation de chaleur mis en jeu

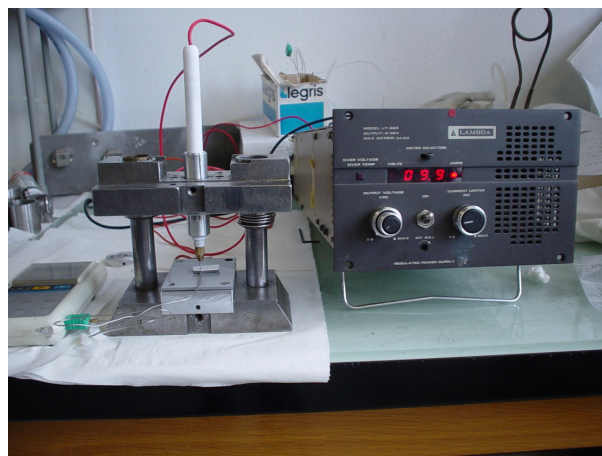


Fig.A.2. Dispositif expérimental de la micro-gravure sur une plaque de BMG

Le deuxième, en dessous, est un support en cuivre. Initialement, la pointe en W est mise en contact avec le BMG par l'intermédiaire d'une force verticale, F. Le courant passe dans l'électrode puis traverse la section S de contact entre la pointe et l'échantillon. Au bout d'un certain temps, le verre métallique s'échauffe par effet Joule à proximité de la pointe de l'électrode en W mais l'électrode elle-même ne le sera pas parce qu'elle est de faible résistivité électrique. En parallèle avec ce chauffage, une quantité de chaleur Q se dissipe latéralement dans la masse de BMG, dans l'électrode en W et dans le support en cuivre. Ainsi, pour un choix approprié du courant I, la température à l'intérieur de la section S atteint une valeur autour de T_g et le BMG devient superplastique et très peu résistant. Par conséquent et avec l'application d'une charge faible F, la pointe de W pénètre dans le BMG malgré la dissipation de chaleur, Q.

Par ailleurs, pendant la pénétration, la section S de contact point/BMG augmente, la puissance de chaleur par unité de volume $P = P_0/v$ ($P_0 = VI = RI^2 = \rho_e(l/S) I^2$, V est la tension du courant, ρ_e est la résistivité électrique du BMG) chute et la contrainte appliquée sur le matériau à travers la pointe diminue. Subséquemment, la température diminue et le BMG récupère petit à petit sa rigidité initiale. La pénétration s'arrête donc à une profondeur fixée par le choix du courant initial I, de la charge appliquée F et la forme de la pointe en W. La figure A.2 présente le prototype de micro-écriture électromécanique que nous avons réalisé dans notre laboratoire pour tester l'effet de chaque paramètre expérimental. Tous nos essais ont été effectués sur des plaques de verre métallique massif de l'alliage $Pd_{40}Cu_{30}Ni_{10}P_{20}$.

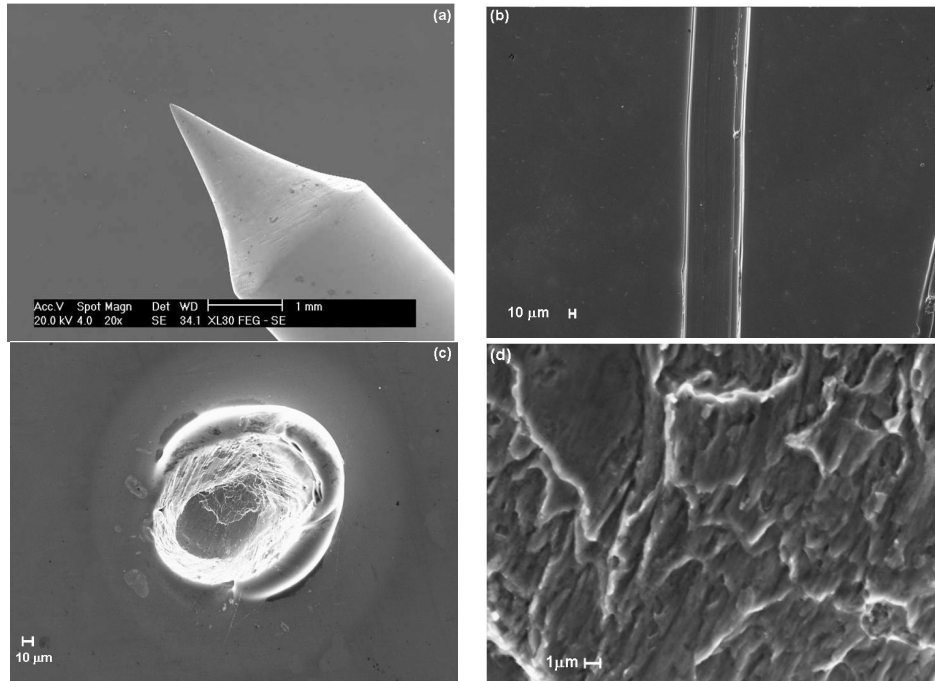


Fig.A.3. (a) Pointe en Tungstène utilisée pour la gravure sur la surface de BMG (b) trace micrométriques de la gravure sur la surface d'une plaque de Pd₄₀Cu₃₀Ni₁₀P₂₀ (c) empreinte d'une indentation à chaud sur une plaque de BMG ($F = 95$ g, $I = 15$ A). (d) fractographie de la surface après indentations à chaud

La figure A.3 (a à d) présentes diverses démonstrations de gravure électromécanique à chaud. La trace laissée par la pointe de W d'environ 40 μm (figure A.3 (b)) témoigne de la forte capacité de ce procédé d'entreprendre des gravures régulières et fines sur des plaques BMG. La figure A.3 (c) montre une image typique d'un écoulement visqueux de la matière au bord de l'empreinte d'indentations à température voisine de T_g . Cette configuration est différente de celle obtenue suite à l'indentation des BMG à température ambiante où un certain nombre de bandes de glissement émergent au bord de l'empreinte (chapitre 3)

A.3. Modélisation du procédé d'écriture électromécanique.

La modélisation du procédé électromécanique décrit ci-dessus passe par un couplage de trois effets étroitement dépendants: thermique, mécanique et électrique.

A.3.1. Modélisation du problème thermique

Le problème thermique consiste à appliquer un flux de chaleur constant dans un cylindre de rayon r_0 et de longueur l . Il est schématisé par la figure A.4

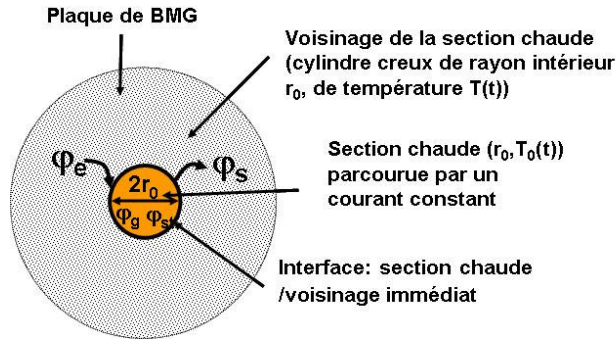


Fig. A.4. Schéma de la modélisation thermique de la micro-écriture par procédé électromécanique (vue de dessus de la figure A.1)

Nous considérons le système: section chaude/voisinage. L'application du premier principe de la thermodynamique sur ce système nous permet d'établir l'équation générale d'équilibre thermique, soit:

$$\varphi_e + \varphi_g = \varphi_s + \varphi_{st} \quad (\text{Eq. A.1})$$

Où φ_e est le flux de chaleur rentrant à la section chaude, φ_g est le flux de chaleur généré, φ_s est le flux de chaleur sortant et φ_{st} est le flux de chaleur stocké. Dans notre cas, il n'y a pas de flux de chaleur rentrant ($\varphi_e = 0$) et le flux de chaleur généré est produit uniquement par effet Joule. L'équation A.1 devient donc:

$$P_0 - \varphi_s = \varphi_{st} \quad (\text{Eq. A.2})$$

Où P_0 est la puissance électrique (en Watt) générée dans la section chaude S. On considère aussi que la dissipation de chaleur dans la masse de BMG et dans les électrodes se fait principalement par transfert thermique en conduction (le transfert par convection et/ou par radiation est négligeable) et que ce transfert se produit selon la direction radiale, r , et axiale, Z . L'équilibre thermique est alors donné par l'expression:

$$\frac{P_0}{\lambda} + \frac{\partial^2 T}{\partial^2 r} + \frac{1}{r} \frac{dT}{dr} + \frac{\partial^2 T}{\partial^2 Z} = \frac{1}{a} \cdot \frac{dT}{dt} \quad (\text{Eq. A.3})$$

Où λ et a sont, respectivement, la conductivité et la diffusivité thermique du BMG. La diffusivité thermique est liée à la masse volumique ρ et la chaleur spécifique 'c' par: $a = \lambda/(\rho.c)$.

Maintenant, pour donner une résolution simple de l'équation A.3, Nous pouvons adopter quelques hypothèses supplémentaire: i) la plaque de BMG est considérée comme un milieu semi-infini (pas de perturbation qui vient de l'environnement extérieure), ii) le transfert dans le voisinage immédiat de la section chaude est principalement radial (les pertes de chaleur axiales suivant Z sont négligeables).

Avec ces hypothèses, la modélisation de notre problème à l'aide du formalisme des quadripôles [Mai00, Jan02] permet d'écrire l'équation A.3 sous la forme globale suivante:

$$\begin{bmatrix} \theta_0 \\ \frac{P_0}{p} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 1 & \frac{1}{2\pi\lambda.lqr_0} \cdot \frac{I_0(q.r_0)}{I_1(q.r_0)} - \frac{1}{\rho.c\pi.r_0^2.l.p} \\ \rho.c\pi.r_0^2.l.p & \frac{q.r_0}{2} \cdot \frac{I_0(q.r_0)}{I_1(q.r_0)} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \theta \\ 2\pi\lambda.lqr_0 \cdot \frac{K_1(q.r_0)}{K_0(q.r_0)} \theta \end{bmatrix} \quad (\text{Eq.A.4})$$

Dans l'équation A.4, $q = (p/a)^{1/2}$, θ_0 est la transformée de Laplace de la différence $T_0(t) - T_0(t=0)$, $T_0(t)$ est la température dans la section chaude S de rayon r_0 , θ est la transformée de Laplace de la différence $T(t) - T(t=0)$, $T(t)$ est la température dans la voisinage de S (BMG), 'c' est la chaleur spécifique du BMG dans la zone chaude, p est la variable de Laplace, l est l'épaisseur de la plaque de BMG le long du quelle le courant traverse le chemin le plus court et I_0, I_1, K_0, K_1 sont les fonctions de Bessel

Le système d'équation établi dans A.4 peut être écrit simplement par la relation:

$$\theta_0 = \frac{P_0}{p} \frac{1 + \frac{A_0}{Z}}{B_0 + \frac{C_0}{Z}} \quad (\text{Eq. A.5})$$

$$\text{Où; } A_0 = \frac{1}{2\pi\lambda.lqr_0} \cdot \frac{I_0(q.r_0)}{I_1(q.r_0)} - \frac{1}{\rho.c\pi.r_0^2.l.p} \quad ; \quad B_0 = \rho.c\pi.r_0^2.l.p \quad ; \quad C_0 = \frac{q.r_0}{2} \cdot \frac{I_0(q.r_0)}{I_1(q.r_0)} \quad \text{et}$$

$$Z = \frac{K_0(q.r_0)}{2\pi\lambda.lqr_0.K_1(q.r_0)}.$$

Ainsi la transformée de Laplace inverse de θ_0 permet de déterminer l'évolution de la différence $T_0(t) - T_0(t=0)$ au cours du chauffage par effet Joule. Une telle transformation pourrait être difficile à le faire analytiquement. Cependant, Afin de donner un premier résultat de ce calcul, d'autres hypothèses simplificatrices peuvent être envisagées.

Si on considère que le rayon r_0 de la section chaude est très petit (hypothèse vérifiée) et si on extrapole les résultats aux temps longs (p et q tendent vers 0), on peut utiliser le développement limité des fonctions de Bessel au voisinage de Zéro, soit:

$I_0(q.r_0) \approx 1$, $I_1(q.r_0) \approx q.r_0/2$; $K_0(q.r_0) \approx -\ln(q.r_0)$; $K_1(q.r_0) \approx 1/q.r_0$; $A_0 = 0$; $B_0 = \rho.c.\pi.r_0^2.l.p$; $C_0 = 1$;
 $Z = -\ln(q.r_0)/2\pi.\lambda.l$. Par suite:

$$\theta_0 = \frac{P_0}{p} \frac{Z}{B_0 Z + 1} = \frac{P_0}{p} \frac{Z}{\rho.c.\pi.r_0^2.l.p. \frac{-\ln(q.r_0)}{2\pi\lambda.l} + 1} \quad (\text{Eq. A.6})$$

Or $.p.\ln(q.r_0) \rightarrow 0$, donc l'équation A.6 revient à:

$$\theta_0 = \frac{P_0}{p} Z = -\frac{P_0}{p} \frac{\ln(q.r_0)}{2\pi\lambda.l} = \frac{P_0}{p} \frac{\ln\left(\sqrt{\frac{p}{a}}.r_0\right)}{2\pi\lambda.l} \quad (\text{Eq. A.7})$$

Finalement, la transformée de Laplace inverse de θ_0 [Spi90] rapporte l'évolution de la température dans la section S chauffée par effet Joule. Celle-ci est régie par l'équation suivante:

$$T_0(t) - T_0(0) \approx \frac{P_0}{4\pi\lambda.l} \ln(t) + P_0 \cdot \left[\frac{\gamma}{4\pi\lambda.l} - \frac{\ln\left(\frac{r_0}{\sqrt{a}}\right)}{2\pi\lambda.l} \right] \quad (\text{Eq. A.8})$$

Où $\gamma = 0.57721$ est la constante d'Euler

La figure A.5 est une présentation de l'équation A.8 en utilisant les paramètres récapitulés dans le tableau A.1. Le calcul montre que la température dans la zone de contact entre la pointe en tungstène et le verre métallique augmente d'une façon logarithmique pour atteindre un état d'équilibre stationnaire. Cette tendance dépend de la puissance de chaleur P_0 , de la section S ($\pi.r_0^2$) et l'épaisseur, l de la plaque utilisée.

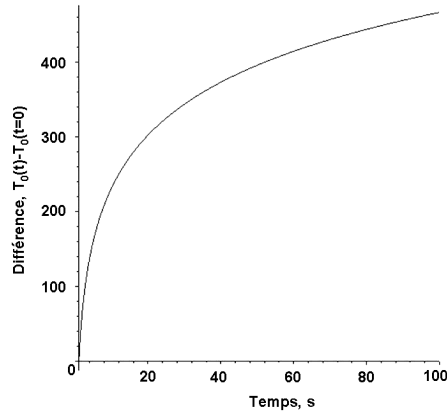


Fig. A.5. evolution de la température dans la section de contact S de rayon $r_0 = 5.10^{-4}m$ et une puissance électrique $P_0 \approx 3w$

Tableau A.3. Paramètres utilisés pour le calcul menant à la figure A.5.

Courant, I (A)	Conductivité électrique, ρ_e (Ωm)	Epaisseur, l (m)	Conductivité thermique, λ ($wm^{-1}C^{-1}$)	Masse Volumique, ρ (kg/m^3)	Diffusivité thermique, c ($JKg^{-1}C^{-1}$)
20	2×10^{-6}	3×10^{-3}	0.78	6830	840

A.3.2. Problème mécanique

En appliquant une force F sur l'électrode en W , la section de contact avec la plaque de BMG augmente progressivement durant la pénétration. Par conséquent, la contrainte appliquée, $\sigma = F/S = F/\pi r_0^2$ chute comme le montre la figure A.6.

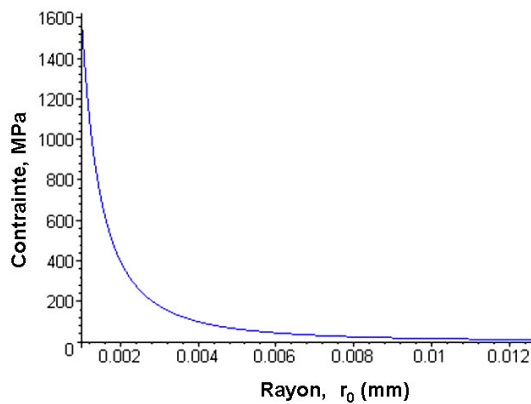


Fig. A.6. Evolution de la contrainte appliquée pendant la pénétration de la pointe en W pour un effort constant de 0,5g

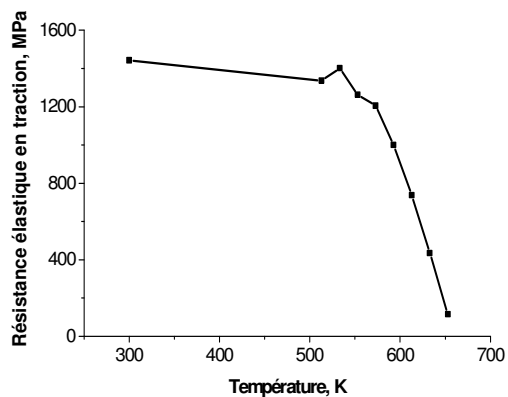


Fig. A.7. Résistance élastique en traction fonction de la température de l'alliage métallique massif $Zr_{65}Al_{10}Ni_{10}Cu_{15}$ [Ino98]

Par ailleurs, lorsque la température augmente dans le BMG, la déformation change du mode inhomogène vers le mode homogène où le matériau présente un comportement visqueux. Donc, pour évaluer la résistance de BMG à la pénétration de la pointe de W , il est nécessaire de connaître la dépendance de la résistance mécanique de BMG fonction de température au

cours du chauffage par effet Joule. Cette information peut être obtenue à partir des essais de traction ou compression à différentes températures. Un exemple de cette dépendance pour l'alliage métallique massif $Zr_{65}Al_{10}Ni_{10}Cu_{15}$ est présenté dans la figure A.7 [Ino98]

A.3.3. Problème électrique

Comme nous l'avons signalé au début, un courant constant I traverse la section S et induit une puissance de chaleur $P_0 = \rho_e(l/S) I^2$. Le paramètre clé dans ce processus est la puissance de chaleur par unité de volume $P = P_0/v$ ($v = l.S$). D'autre part, durant la pénétration de la pointe, la section de contact augmente et la puissance électrique dissipée chute avec le carré de la section S comme le montre la figure A.8. Ceci conduit à une réduction de l'effet Joule et à un refroidissement du BMG à proximité du cylindre Sx_l

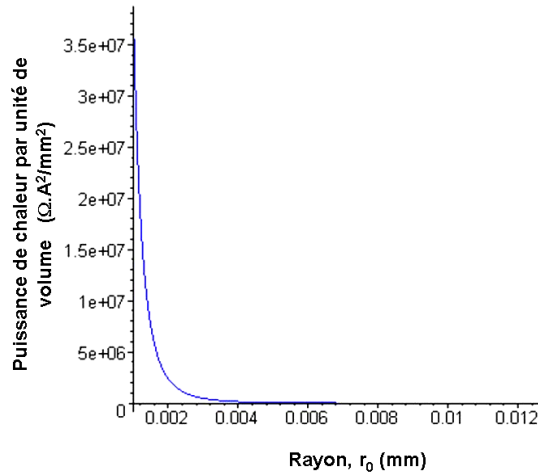


Fig. A.8. Evolution de la Puissance électrique durant la pénétration de la pointe en W dans les verres métalliques pour un courant constant $I = 0,5 A$.

A.4. Couplage et prédiction du processus de gravure

Dans le régime superplastique du verre métallique, la viscosité est le paramètre clé qui contrôle la vitesse de déformation et donc la rapidité de pénétration de la pointe de W dans la plaque chaude de BMG. Ce processus peut être contrôlé de la façon suivante: par le passage d'un courant constant I , la chaleur est directement générée dans la section de contact S et la température augmente graduellement avec le temps suivant la courbe de la figure A.5. Un choix judicieux des paramètres expérimentaux nous permet de se situer dans un état stationnaire autour de la température de transition vitreuse T_g . Le BMG devient superplastique et la pointe pénètre rapidement et la section évolue selon la relation: $r_0(t) = r_0(0) \cdot \exp(\dot{\epsilon} t/2)$ ($r_0(0)$ est le rayon initial du contact et $\dot{\epsilon}$ est la vitesse de déformation donnée par $\dot{\epsilon} = \sigma_{App}/\eta(T)$). La déformation ϵ peut être exprimée en fonction du rapport de sections S au

cours de pénétration de la pointe de W, soit: $\varepsilon = \ln(S/S_0)$ (S est la surface de contact à un instant donné et S_0 est sa valeur initiale). Dans le régime stationnaire, le déplacement de la pointe s'arrête à une profondeur de rayon $r_f(T) = r_0 + \Delta r$ telle que:

$$\sigma_{\text{BMG}}(T) \geq \sigma_{\text{App}}(r_f(T)) \quad (\text{Eq. A.9})$$

où $\sigma_{\text{BMG}}(T)$ est la résistance de BMG à la température T, donnée par exemple par la figure A.5 et $\sigma_{\text{App}}(r_f(T))$ est la contrainte appliquée par la pointe donnée par la figure A.6. Par ailleurs, la puissance de chaleur par unité de volume chute et on se retrouve avec un nouveau couple (P_0, r_0) qui définit l'état final de pénétration de la pointe dans le BMG.

A.5. Conclusion

Dans ce travail, nous avons proposé un modèle énergétique simple pour étudier le procédé de gravure électromécanique et déterminer les paramètres clés qui gouvernent l'évolution de la pénétration de la pointe en W fonction de la température et la charge appliquée. Nous avons montré que ce processus implique un couplage de l'effet thermique et mécanique pour un courant constant I et une charge F. Ce modèle peut être amélioré et exploité pour miniaturiser et automatiser la technologie de gravure submicronique sur la surface des verres métalliques massifs.

Références bibliographiques

A

- [Ang77] Angell C.A, Donnelly J, J. Chem. Phys. 67:4560: (1977).
- [Ang91] Angell C.A, J. Non-Cryst. Sol. 13:131: (1991).
- [Arg79] Argon A.S, Acta Mater. 27:47: (1979).
- [Ash06] Ashby M.F, Greer A.L, Scri Mater. 54: (2006).
- [Avr39] Avrami M, J. Chem. Phys. 7:1103: (1939).
- [Avr40] Avrami M, J. Chem. Phys. 8:212: (1940).
- [Avr41] Avrami M, J. Chem.Phys. 9:177: (1941).

B

- [Bah98] Bahr D.F, Kramer D.E, Gerberich W.W, Acta. Mater. 46:3605: (1998).
- [Bar75] Barker J.A, Hoare M.R, Finney J.L, Nature. 257:120: (1975).
- [Bar66] Barret C.S, Massalski T.B 'Structure of metals' McGraw-Hill, New York.57: (1966).
- [Ben02] Benameur T, Hajlaoui K, Yavari A.R, Inoue A, Rezgou B, Mater. Trans. JIM. 43:10: (2002)
- [Ben04] Benameur T, Hajlaoui K , Yavari A.R, Guelorget B, François M. J. Meta. Nano. Mater. 20:425: (2004).
- [Ben72] Bennett C.H, J. Appl. Phys. 43:2727: (1972).
- [Ben93] Bengus, V. Z. et al. Int. J. Rapid Solid. **8**, 21–31 (1993)
- [Ber60] Bernal J.D, Nature. 185:68: (1960).
- [Bia02] Bian. Z, Pan M, Zhang Y, Wang W.H, App. Phy. Lett. 81:4739: (2002).
- [Blé78] Blétry J, Naturforsch. 32a:327: (1978).
- [Blé04] Blétry M, thèse de doctorat, INPG (2004)
- [Bré97] Bréchet Y, Landru D, Journées Franco-Espagnoles des Nouveaux Matériaux. Grenoble 1997
- [Bru96] Bruck H.A, Rosakis A.J, Johnson W.L, J. Mater. Res. 11:503: (1996).
- [Bru94] Bruck H.A, Christman T, Rosakis A.J, Johnson W.L. Scri Meter. 30:429: (1994).
- [Brü92] Brüning R, Samwer K. Phys. Rev. B 46:318:(1992).
- [Buc56] Buckel W, Hilsch R, Z. Phys. 146:27: (1956).
- [Bus98] Busch R, Bakke E, Johnson W.L, Acta Mater. 46:4725: (1998).

C

- [Cha01] Champion Y, Guérin-Mailly S, Bonnentien J.L, Langlois P, Scripta. Mater 44 :1609 :(2001)
- [Cha03] Champion Y, Langlois C, Guérin-Mailly S, Langlois P, Bonnentien J.L et Hytch M.J, Science. 300 :310-311: (2003).
- [Che92] Chen H, thèse de Doctorat, Université de Virginia. (1992).
- [Che97] Chent C.P, Tsao C-Y.A, Acta mater. 45:1955: (1997).
- [Che94] Chen H, He Y, Shiflet G.J, Poon S.J, Nature. 367:541: (1994).
- [Che91] Chen H, He Y, Shiflet G.J, Poon S.J, Scr. Mater. 25:1421: (1991).
- [Che83] Chen H.S, Aust K.T, Waseda Y.J, Mater. Sci. Lett. 2:153: (1983).
- [Che76] Chen H.S, Appl. Phys. Lett. 29:328: (1976).
- [Che73] Chen H.S, Park B.K, Acta Metall. 21:395: (1973).
- [Che78] Chen H.S, J. Appl. Phys.49:3289: (1978).
- [Chu03] Chu. J.P, Chiang C.L, Mahalingam T, Nieh T.G, Scri. Mater. 49:435: (2003).
- [Coh61] Cohen M.H, Turnbull D, Nature. 189:131: (1961).
- [Coh59] Cohen M.H, Turnbul D, J. Chem. Phys. 31:1164: (1959).
- [Con98] Conner R.D, Dandliker R.B, Johnson W.L, Acta. Mater.46:6089 :(1998).
- [Con99] Conner R.D, Choi-Yim H, Johnson W.L, J. Mater. Res.14:3292:(1999).
- [Cor97] Corcoran S.G, Colton R.J, Lilleodden E.T, Gerberich W.W, Phys Rev B55:R16057; (1997).
- [Cou90] Courtney, T.H 'Mechanical Behaviour of Materials' (McGraw-Hill, New York): (1990).
- [Cro67] Cromer D.T, Mann J.B, J. Chem. Phys. 47:1892: (1967).
- [Cro70] Cromer D.T, Liberman D.L. J. Chem. Phys. 53:1891: (1970).

D

- [Dav75] Davis L.A, Kavesh S. J, Mater. Sci. 10:453: (1975).
- [Dav74] Davies H.A, Aucote J, Hull J.B, Scr. Mater. 8:1179 :(1974).

- [De-O02] De Oliveira M.F, Botta F.W.J, Kiminami C.S, Inoue A, Yavari A.R, App Phy Lett. 81:1606: (2002).
 [De-O01] De Olivera M, Botta W.J, Yavari A.R, J. Meta Nano. Mater.10:1: (2001).
 [Die86] Dieter G.E ‘Mechanical Metallurgy’. McGraw-Hill, New York, p.202: (1986).
 [Dog97] Doglione R, Spriano S, Battezzati L. Nanos. Mater. 8:447: (1997).
 [Don88] Donovan P.E. Mater. Sci. Eng. 98:487: (1988).
 [Don81] Donovan P.E, Stobbs W.M. Acta. Meter. 29:1419: (1981).
 [Doo51] Doolittle A.K, J. Appl. Phys. 22:1471: (1951).
 [Dub77] Dubois J.M, LeCaer G, Acta met, 25: 609: (1977).
 [Dub77] Dubois J.M, Gaskell PH, LeCaer G, Rapid Quenched Metals. 1:567: (1985).
 [Drb97] Drbohlay O et Yavari A.R, Acta. Mater.43:1799: (1994).

E

- [Eck01] Eckert J, Kühn U, Mattern N, Reger-Leonhard A, Heilmaier M, Scri mater. 44:1587: (2001).
 [Edi96] Ediger M.D, Angell C.A, Nagel S.R, J. Phys.Chem. 100:3200: (1996).
 [Ega84] Egami T, Waseda Y, J. Non-Cryst. Solids 64:114: (1984).
 [El-D01] El-Deiry P.A, Richard P.V, Nicholas B, Hufnagel T.C, Mat. Res. Soc. Symp. Proc. MRS: 644: (2001).
 [Eli90] Elliott S.R ‘Physics of Amorphous Materials’, Longman Scienti & Technical, Essex 74:(1990).
 [Ein11] Einstein A, Ann. Phys. 34:591:(1911).
 [Ert87] Erturk T, Argon A.S, J. Mater. Sci. 22:1365:(1987).
 [Esh56a] Eshelby J.D. ‘solid State Physics’. edited by F. Seitz and D. Turnbull) 3:115 :(1956).
 [Esh56b] Eshelby J.D, Pratt P.L, Acta Metall. 4:560 :(1956).

F

- [Fan00] Fan C, Li C, Inoue A, Haas V, Phys Rev B. 61 :R3761 : (2000).
 [Fan99] Fan C, Inoue A, Mater. Trans. JIM. 40:1376:(1999).
 [Flo02] Flores K.M, Suh D, Asoka-Kumar P, Sterne P.A, Howell R.H et al, J Mater.Res. 17:1153: (2002).
 [Flo01a] Flores K.M, Suh D, Howell R, Asoka-Kumar P, Sterne P.A et al. Mater Trans, JIM. 42:619:(2001).
 [Flo01b] Flores K.M, Dauskardt R.H, Acta mater. 49:2527: (2001).
 [Flo99] Flores. K.M, Dauskardt R.H, J. Mater. Res. 14:638: (1999).
 [Fin76] Finney J.L, Mater. Sci. Eng. 23:199: (1976).
 [Fox50] Fox T.G, Flory P.J. J. Appl. Phys. 21:581 :(1950).
 [Ful25] Fulcher G.H. J. Am. Ceram. 8:339: (1925).

G

- [Gee70] Gee G. Contemp. Phys. 11:313: (1970).
 [Gol01] Golovin Y.I, Ivolgin V.I, Khonik V.A, Kitagawa K, Tyurin A.I, Scri. Mater. 45:947: (2001).
 [Gou00] Gouldstone A, Koh H-J, Zeng K-Y, Giannakopoulos A.E, Suresh S. Acta. Mater. 48:2277: (2000).
 [Gou01] Gouldstone A, VanVliet K.J, Suresh S, Nature. 411:656: (2001).
 [Gre93] Greer. A.L ‘in Rapidly Solidified Alloys’, edited by H. H. Liebermann (Marcel Dekker, New York.), p. 269: (1993).
 [Gre96] Greer A.L, Defect Diffus. Forum.129–130: 163–180: (1996).
 [Gre02] Greer A.L, Walker I.T. Mater. Sci. Forum. 386:77: (2002).
 [Gre04] Greer A.L, Castellero A, Madge S.V, Walker I.T, Wilde J.R, Mater. Sci. Eng A. 375-377:759: (2004).
 [Gui64] Guinier A ‘Theorie et Technique de la Radiocristallographie’. Dunod: (1964).
 [Gün81] Güntherodt H.J, Beck H. ‘Topics in Applied Physics’. Glassy metals II’ Ed. Springer-Verlag NewYork: (1981).

H

- [Haj04a] Hajlaoui K, Benameur T, Vaughan G, Yavari A.R, Scr. Mater. 51:843: (2004).
 [Haj04b] Hajlaoui K, Benameur T, Yavari A.R, Botta F.W.J, Rezgui B, J. Meta. Nano. Mater. 20-21:89: (2004).
 [Hay00] Hays C.C, Kim C.P, Johnson W.L, Phys. Rev. Lett. 84:2901: (2000).
 [He01] He G, Lu J, Bian Z, Chen D.J, Chen G.L, Tu G.H et al. Mater.Trans, JIM. 42:356: (2001).
 [He95] He Y, Shiflet G.J, Poon S.J, Acta Mater. 43:83: (1995).
 [Hec78] Hecker S.S, Rohr D.L, Stein D.F, Metall.Trans A. 481: (1978).
 [Hei79] Heimendahl L.V, J. Phys. F: Metal Phys. 5:L141: (1979).

- [Hon69] Honeycombe R.W.K 'Plastic deformation of metals'. Cambr Univ. Press: (1969).
[Hu83] Hu H, Mackenzie J.D, J. Non-Cryst. Soli. 54: 241: (1983).
[Hua02] Huang. R, Suo Z, Prevost J.H, Nix W.D, J. Mech & Phys. of Sol. 50:1011: (2002).

I

- [Ich75] Ichikawa T, Physis. Status Soli a29:293: (1975).
[Ino95] Inoue A, Mater. Trans, JIM. 36:866 :(1995).
[Ino97] Inoue A, Mater. Sci. Eng A. 226:357: (1997).
[Ino98] Inoue A, Mater. Sci. Foundation 4: (1998).
[Ino98a] Inoue A, Zhang T, Takeuchi A, Mater. Sci. Forum. 855:269: (1998).
[Ino99] Inoue A, Mater. Sci. Foundations. 6:1:(1999).
[Ino01a] Inoue A, Zhang W, Zhang T, Kurosaka K, Acta Mater. 49: 2645: (2001).
[Ino01b] Inoue A, Zhang W, Zhang T, Kurosaka K, J. Mater. Res.16: 2836: (2001).
[Ino03] Inoue A, Shen B.L., Koshiba H, Kato H, Yavari A.R, **Nature Mater. 2:661: (2003).**
[Ino04a] Inoue A, Shen B.L, Koshiba H, Kato H, Yavari A.R, Acta Mater. 52:1631:(2004).
[Ino04b] Inoue A, Shen B.L, Chang C.T, Acta Mater. 52: 4093: (2004).
[Ino05] Inoue A, Zhang W, Tsurui T, Yavari A.R, Greer A.L, Philo. Mag. Lett. 85:221: (2005).

J

- [Jan02] Jannot. Y. 'Transfert Thermique':(2002).
[Joh39] Johnson W.A, Mehl R.F, Trans. Am. Inst. Min. Eng. 135:416: (1939).
[Joh96] Johnson W.L, Mater.Sci. Forum. 35:225: (1996).

K

- [Kat97] Kato H, Inoue A, Mater.Trans, JIM. 38:793: (1997).
[Kel67] Kelly A, Tyson W.R, Cottrell A.H, Philos. Mag. 15:567: (1967).
[Kim90] Kim Y.H, Inoue A, Masumoto T, Mater. Trans, JIM. 31:747: (1990).
[Kim02] Kim J.J, Choi Y, Suresh S, Argon A.S, Science. 295:654:(2002).
[Kim80a] Kimura H, Masumoto T, Acta Metall. 28:1663: (1980).
[Kim80b] Kimura H, Masumoto T, Acta Metall. 28:1677: (1980).
[Kim81a] Kimura H, Masumoto T, Phil Mag. A44:1005: (1981).
[Kim81b] Kimura H, Masumoto T, Phil Mag; A44:1021: (1981).
[Kim83] Kimura H, Masumoto T, Acta Metall, 31:231: (1983).
[Kle60] Klement W, Willens R.H, Duwez P, Nature. 187:869: (1960).
[Kno73] Knott J.F, Butterworth, London: (1973).
[Kri59] Krieger I.M, Dougherty T.J, Trans. Soc. Rheol. 3:137: (1959).
[Kui84] Kui H.W, Greer A.L, Turnbull D, Appl. Phys. Lett. 45:615:(1984).

L

- [Lax80] Laxamanan V, Flemings C, Met. Trans A, 11A:1927: (1980).
[Lea72] Leamy H.J, Chen H.S, Wang T.T, Metall. Trans. 3:699: (1972).
[LeC79] Le Caer G, Dubois J.M, J. Phys. E : Sc. Inst. 12 : 1083 : (1979)
[LeC78] LeCaer G, Malaman B, Roques B, J. Phys. F : Metal Phys. 8: 323: (1978).
[Leo99] Leonhard A, Heimaier M, Eckert J, Schultz L, Mat Res Soc SympProc.554: 137: (1999).
[Ler02] Leroy F-H, Passilly B, 12^{eme} journées Nationale sur les composites, Cachan, Nove:(2002).
[Lew01] Lewandowski J.J, Mater. Trans, JIM. 42: 633: (2001).
[Lew02] Lewandowski J.J, Lowhaphandu P, Philos Mag. A82: 3427:(2002).
[Lew05] Lewandowski J.J, Wang W.H, Greer A.L, Philo. Mag. Lett. 85:77:(2005).
[Lew06] Lewandowski J.J, Greer A.L, Nature Materials sous presse (2006).
[Liu98a] Liu C.T, Heatherly L, Easton D.S, Carmichael C.A et al. Metall Mater Trans A. 29:1811: (1998).
[Li02a] Li J, Wang Z, Hufnagel T.C, Phys. Rev. B. 65:144201: (2002).
[Li02b] Li J, Spaepen F, Hufnagel T.C, Phil. Mag. A. 82:13:2623: (2002).
[Li03] Li J, Gu X, Hufnagel T.C, Microsc Microanal. 9:509: (2003).
[Li99] Li J.S, Bian X.X, Acta Phys. Chim. Sinica 15:467: (1999).
[Lin97] Lin X.H, Johnson W.L, Rhim W.K, Mater Trans, 38:473: (1997).

- [Lôf00] Löffler J.F, Schroers J, Johnson W.L, Appl. Phys. Lett. 77:681:(2000).
[Low98] Lowhaphandu P, Lewandowski J.J, Scri. meter. 38:1811: (1998).
[Low99a] Lowhaphandu P, Montgomery S.L, Lewandowski J.J, Scrip meter. 41: (1999).
[Lu01] Lu J, He G, Bian Z, Chen D.J, Chen G, Tu G.H et al. Mater Trans, JIM. 42: 356: (2001).
[Lu J03] Lu J, Ravichandran G, Johnson W.L, Acta Mater. 51:3429: (2003).
[Lun03] Lund A.C, Schuh C.A, Acta Mater. 51:5399: (2003).
[Lun04] Lund A.C, Schuh C.A, Intermetallics 12:1159: (2004).

M

- [Mae81] Maeda K, Takeuchi S, Philos. Mag A. 44:643: (1981).
[Mai00] Maillet D, André A, Batsale J-C, Degiovanni A, Moyne C, 'thermal quadrupoles', John Wiley et Sons Ltd: (2000)
[Mir04] Mircale D.B, Nature Materials. 3:697: (2004).
[Mor54] Morey G.W. 'the properties of Glass' 2nd edn., Reinhold, New York: (1954).
[Moy76] Moynihan C. T et al. Ann. NY Acad. Sci. 279:15: (1976).
[Muk02] Mukai T, Nieh T.G, Kawamura Y, Inoue A, Higashi K, Intermetallics.10:1071: (2002).

N

- [Nie01] Nieh. T.G, Wadsworth J, Liu C.T, Ohkubo T, Hirotsu Y, Acta mater. 49:2887:(2001).

O

- [Oli92] Oliver W.C, Pharr G.M, J. Mater. Res. 7:1564: (1992).
[Ott, soumis] Ott R.T, Kramer M.J, Besser M.F, Sordelet D.J, Soumis (2006)

P

- [Pek03] Pekarskaya E, Löffler J.F, Johnson W.L, Acta Mater. 51:4045: (2003).
[Per00] Perez M, Barbe J-C, Neda Z, Brechet Y, Salvo L, Acta mater. 48:3773: (2000).
[Phar 92] Pharr G.M, Oliver W.C, Brotzen F.R, J. Mater. Res. 7:613: (1992).
[PoL72] Polk D.E, Acta Metal, 20:485: (1972).
[Pug50] Pugh S.F, Philos. Mag. 45:823: (1950).

Q

- [Qin01] Qin R.S, Fan Z, Mater Sci & Tech 17:1149: (2001).
[Que85] Quemada D, J. Méc. Th. Appl, 267: (1985).
[Que98] Quemada, D, Eur. Phys. J.AP1: 119: (1998).

R

- [Rao94] Rao K.T.V, Odette G.R, Ritchie R.O. Acta Mater. 42:893: (1994).
[Ram80] Ramachandrarao P, Metallkde. Z71:172: (1980).
[Ric74] Rice J.R, Thomson R. Philos. Mag. 29:73: (1974).

S

- [Sad73] Sadoc J.F, Dixmier J, Guinier A, J. of Non-Cryst. Soli. 12: (1973).
[Sad76] Sadoc J.F, Dixmier J, Mater. Sci. Eng. 23:187: (1976).
[Sal04] Salimon A.I, Ashby M.F., Bréchet Y, Greer A.L, Mater. Sci. Eng. A 375–377: 385: (2004).
[Sch03a] Schuh C.A, Lund A.C, nature materials. 2: (2003).
[Sch03b] Schuh C.A, Nieh T.G, Acta Mater. 51:87: (2003).
[Sch97] Schermeyer D, Neuhäuser H, Mater. Sci. Eng.A. 226:846: (1997).
[Schn96] Schneider S, Thiyagarajan .P, Johnson W.L, Appl. Phys.Lett. 68:493: (1996).
[Sch04] Schroers. J, Johnson W.L, Phys. Rev. Lett. 93:255506: (2004).
[Ser04a] Sergueeva A.V, Mara N.A, Kuntz J.D, Branagan D.J et al, Mater. Sci. Eng.A. 383:219: (2004).
[Ser04b] Sergueeva A.V, Mara N.A, Branagan D.J, Mukherjee A.K, Scri. Mater. 50:1303 : (2004).

- [Spa77] Spaepen F, *Acta Metall.* 25:407: (1977).
 [Spe76] Speapen F, Turnbull D. *Proc. RQM2*:205: (1976).
 [Spi90] Spiegel M.R ‘transformée de Laplace, cours et problème’, Schaum: (1990).
 [Ste82] Steif S, Spaepen F, Hutchinson J.W, *Acta Metall.* 30:447: (1982).
 [Sub02] Subhash G, Dowding R.J, Kecskes L.J, *Mater Sci Eng A.* 334: 33: (2002).
 [Suh03] Suh D, Dauskardt R.H, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* 754:249: (2003).
 [Sun05] Sun B.B, Wang Y.B, Wen J, Yang H, Sui M.L, Wang J.Q, Ma E, *Scri. Mater.* 53:805: (2005).
 [Szu01] Szuecs F, Kim C.P, Johnson W.L, *Acta mater.* 49:1507: (2001).

T

- [Tak91] Takeda S., Waseda Y., Kimura S. *Sci. Rep. Ritu.* 36: 1: (1991).
 [Tam26] Tamman V.G, Hesse H.Z, *Anorg. Allg. Chem.* 19:245: (1926).
 [Tel04] Telford M, *Mater Today.* 3:36: (2004).
 [Tur30] Turner W.E.S, Winks F, *J Soc Glass technol.* 14:84: (1930).
 [Tur56] Turnbull D ‘Solid State Physics’ vol 3 (New York: Academic) p 226: (1956).
 [Tur58] Turnbul .D, Cohen M.H, *J. Chem. Phys.* 29:1049: (1958).
 [Tur60] Turnbull D, Cormia R.L, *J. Appl. Phys.* 31:674: (1960).
 [Tur61] Turnbul D, Cohen M.H, *J. Chem. Phy.* 34:120: (1961).
 [Tur65] Turnbull D, ‘Liquids: Structure, Properties, Solid Interactions’, pp.6-24:, Ed:T.J. Hughel, Elsevier, Amsterdam: (1965).
 [Tur69] Turnbul D, *Contemp. Phys.* 10:473: (1969).
 [Tur70] Turnbul. D, Cohen M.H, *J. Chem. Phy.* 52: 3038: (1970).

U

- [Uri02] Uriarte J.L, These de doctorat, INPG Grenoble, (2002).

V

- [Vai01] Vaindyanathan R, Dao M, Ravichandran G, Suresh S, *Acta mater.* 49:3781: (2001).
 [Van00] Vankatesh T, Vleit K, Giannakopolous A, Suresh S, *Scr. Mater.* 42:833. (2000).
 [Van90] Van Den Buekel A, Sietsma J, *Acta. Mater.* 38:383: (1990).
 [Var94] Varshneya A.K, ‘Fundamental of Inorganic Glasses’.Academic Press, INC., Boston: (1994)
 [Vog22] Vogel H, *Phys. Z.* 22:645: (1922).

W

- [Wan04] Wang D, Li Y, Sun B.B, Sui M.L, Lu K, Ma E. *Appl Phys Lett.* 84:4029: (2004).
 [Was80] Waseda Y, ‘The Structure of Non-Crystalline Materials’. McGraw-Hill Inc: (1980).
 [Was79] Waseda Y, Egami T, *J. Mater. Sci.* 14:1249: (1979).
 [Wea71] Weaire D, Ashby M.F, Logan J, Weins M.J, *Acta Metal.*19:779: (1971).
 [Woo70] Woods M.E, Krieger I.M, *J. Colloids and Interface Sc.* 34:91:126: (1970).
 [Wri01] Wright W.J, Saha R, Nix W.D, *Mater Trans, JIM.* 42:642: (2001).

X

- [Xin01] Xing L-Q, Li Y, Ramesh K.T, Li J, Hufnagel T.C, *Phy. Rev B.* 64:180201: (2001).
 [Xu98] Xu J, Atzmon M, *Appl Phys Lett.* 73:1085: (1998).
 [Xu04] Xu D, Lohwongwatana B, Duan G, Johnson W.L, Garland C, *Acta Mater* 52:2621: (2004).

Y

- [Yav04a] Yavari A.R, De Oliveir M.F, Kiminami C.S, Inoue A, Botta F.W.J, *Mater Sci. Eng A.* 375:227:(2004).
 [Yav04b] Yavari A.R, Tonegaru M, Lupu N, Inoue A, Matsubara E, Vaughan G, et al. *Mater. Res. Symp. Proc.* 806:203–8: (2004).
 [Yav04c] Yavari A.R, Nikolov N, Nishiyama N, Zhang T, Inoue A et al G. *Mater. Sci. Eng A.* 375:709: (2004).
 [Yav05] Yavari A.R, Le Moulec, Inoue A, Nishiyama N, N. Lupu et al, *Acta Mater.* 53:1619: (2005).
 [Yav05a] Yavari A.R, *Nature Materials.* 4:104: (2005)

- [Yav83] Yavari A.R, Phys. Lett. 95A.165. (1983).
[Yav82] Yavari A.R, Hicter P, Deseré P, J. Chimie Physique. 79:579: (1982).
[Yav88] Yavari A.R, Acta Metall. 36:1863: (1988).
[Yav01] Yavari A.R, de Oliveira M.F, Botta F.W.J, MRS Symp.Proc. 644:L12.20: (2001).
[Yav95] Yavari A.R, Drbohlav O, Mater. Trans, JIM. 36:896:(1995).
[Yos88] Yoshizawa Y, Oguma S, Yamauchi K, J. Appl. Phys. 64:6044: (1988).

Z

- [Zha03] Zhang Z.F, Eckert J, Schultz L, Acta Mater 51:1167: (2003).
[Zen01] Zeng K, Chiu C-h, Acta mater. 49:3539; (2001).